Numéro National de Thèse : 2016LYSEN026

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON
opérée par
l'Ecole Normale Supérieure de Lyon

Ecole Doctorale N° 206
Ecole Doctorale de Chimie

Spécialité de doctorat : Chimie
Discipline : Chimie

Soutenue à huis clos le 05/10/2016, par :
Adrien LIOTTA

Contrôle et études de matériaux hybrides et plasmoniques pour des applications optiques

---

Devant le jury composé de :

CHADEYRON Geneviève, *Professeur des Universités à SIGMA Clermont* : Rapporteure
VELLUTINI Luc, *Maître de conférences HDR à l'Université de Bordeaux* : Rapporteur
ANDRAUD Chantal, *Directeur de recherche à l'ENS de Lyon* : Examinatrice
BREVET Pierre-François, *Professeur des Universités à l'Université Lyon 1* : Examinateur
PAROLA Stéphane, *Professeur des Universités à l'ENS de Lyon* : Directeur de thèse

TABLE DES MATIERES

REMERCIEMENTS 5
LISTE DES ABREVIATIONS 6
INTRODUCTION GENERALE 7
PARTIE I : NANOPARTICULES ET EFFET PLASMONIQUE 10
I. Rappels bibliographiques sur les nanoparticules métalliques 10
A. Résonance plasmon de surface 11
B. La synthèse de nanoparticules d'or 14
II. Synthèse de nanoparticules d'or au laboratoire 24
A. Nanoparticules sphériques 24
B. Nanoparticules anisotropes 32
III. Conclusion 50
PARTIE II : ETUDES FONDAMENTALES : INTERACTIONS NANOPARTICULES/CHROMOPHORES 51
I. Rappels bibliographiques sur les chromophores et leurs propriétés optiques 51
A. Qu'est-ce qu'un chromophore ? 51
B. Les propriétés luminescentes des chromophores : Fluorescence et Phosphorescence 53
C. Les propriétés luminescentes des chromophores : Différence entre phosphorescence et la fluorescence 55
D. Phénomènes nonlinéaires : absorption nonlinéaire 56
II. Les chromophores étudiés 58
A. Pour le visible 58
B. Pour l'infrarouge 60
III. Etudes des interactions Nanoparticules/Chromophores 64
A. Bibliographie 64
B. Contexte des études au laboratoire des interactions nanoparticules/chromophores 73
IV. Conclusion 97
PARTIE III : INTEGRATION DES NANOSTRUCTURES PLASMONIQUES DANS DES MATERIAUX HYBRIDES COMPOSITES 99
I. Contexte : la protection optique 99
A. Principe de la limitation optique 99
B. Introduction à l'optique non-linéaire 101
II. Synthèse et mise en forme des matériaux au laboratoire 103
A. Rappels bibliographiques 103
B. Synthèse des matériaux par procédé sol-gel au laboratoire 108
C. Intégration de chromophores et de nanoparticules d'or dans les matrices sol-gel 112
III. Propriétés optiques 130
A. Matériaux dopés au PE2 ou/et PE3 130
B. Matériaux dopés avec des nanoparticules d'or 132

C. Matériaux co-dopés PE2 / Nanoparticules d'or 135
IV. Perspectives 142
A. Pistes d'amélioration des composites pour l'ONL 142
B. Composites pour applications en « Random Lasing » 147
V. Conclusions 149
PARTIE IV : PARTIE EXPERIMENTALE ET MODES OPERATOIRES DETAILLES 150
I. Caractérisations : Appareils utilisés 150
II. Mode opératoire de la partie I 151
III. Mode opératoire de la partie II 154
IV. Mode opératoire de la partie III 155
CONCLUSION GENERALE 159
RÉFÉRENCES 163
ANNEXES 179

REMERCIEMENTS

Cette thèse a été réalisée au Laboratoire de Chimie de l'ENS dans l'équipe Matériaux Fonctionnels et Photonique, sous la tutelle du Professeur Stéphane Parola. Je le remercie tout particulièrement d'avoir été source de motivation, pour le soutien qu'il m'a apporté et pour le temps qu'il m'a consacré au long de ce travail. Je tiens aussi à remercier notre Directrice Chantal Andraud pour son aide et son soutien et qui permet un travail agréable au sein de son laboratoire. Merci enfin à Frédéric Lerouge pour sa disponibilité et ses très bons conseils mais aussi pour ses conseils en musculations. Merci à Frédéric Chaput pour son aide et d'avoir tout le matériel possible est inimaginable en étant toujours prêt à en faire profiter tout le monde pour que le travail puisse avancer.

Je tiens à remercier tout particulièrement mon ami et collègue Félix, avec qui j'ai fait tout mon parcours universitaire et j'espère que c'est loin d'être terminé, pour son soutien moral et son amitié. En parlant d'ami au laboratoire, merci à Mateusz d'avoir supporté nos longues discussions avec mon anglais approximatif sur tout et n'importe quoi que ce soit au laboratoire ou en dehors et j'espère que l'on ne se perdra pas de vu. Je tiens à remercier tout particulièrement Denis pour son aide au quotidien et pour toutes ces discussions de geek où je n'ai pas toujours tout compris. Merci à Damia pour sa bonne humeur au quotidien et le rab au resto U.

Merci également à Julien pour nos travaux en collaboration même si ce fut bref et pour le temps qu'il a consacré aux nombreuses analyses en microscopie. Je tiens à remercier Delphine, Yann, Olivier, Jean-Christophe et Simon pour leur travail sur les chromophores qui ont rendu ce travail possible. Merci à Noëlle et Patrice pour leur aide dans la compréhension de certaines propriétés physique et pour leurs études en microscopie. Merci à Sandrine pour l'aide lors de certaines analyses RMN et le temps qu'elle m'a consacré.

Je tiens à remercier tous les autres membres de l'équipe et du laboratoire, qui sont toujours abordables et agréables ce qui a rendu ce travail plus facile durant ces quatre ans.

De nombreuses personnes extérieures au laboratoire ont également apporté leur précieuse contribution notamment au niveau des incontournables caractérisations : merci donc au Professeur Mikael Lindgren de l'Université de Trondheim pour son aide et les analyses qu'il nous a permis d'effectuer sur nos matériaux. Merci à César Lopes, Hampus Lunden et leur équipe (FOI) pour les tests en limitations sans lesquels cette thèse ne serait pas la même. Merci aussi à Jaroslaw Mysliwiec et son équipe pour les travaux en collaboration pour la génération de laser aléatoire.

J'aimerais remercier maintenant tous mes proches, mes amis, mon équipe de Waterpolo, mes parents et surtout Fatime de m'avoir supporté, soutenu et surtout de m'avoir permis un peu de m'évader pendant ces quatre années.

Enfin, je remercie d'avance les membres du jury qui prendront le temps de juger ce travail, bonne lecture.

LISTE DES ABREVIATIONS

Noms de composés chimiques :

AA : Acide Ascorbique
APTES : 3-aminopropyltriéthoxysilane
CTAB : Bromure de cetyltriméthylammonium
CTAC : Chlorure de cetyltriméthylammonium
CY ou Cya : Cyanine
DEDMS : Diéthoxydiméthylsilane
DMSO : Diméthylsulfoxyde
DOM : Bromure de Domiphène
GLYDMO : (3-glycidoxypropyl)méthyldiméthoxysilane
GLYMO : (3-glycidoxypropyl)triméthoxysilane
HQL : 8-hydroxyquinoline
LY : Lucifer Yellow
MPDMS : (3-mercaptopropyl)-méthyl-diméthoxysilane
MTEOS : Méthyltriéthoxysilane
MyrBr : Bromure de Myristyltriméthylammonium
OTAB : Bromure d'Octadécyltriméthylammonium
PDD : Chlorure de poly(diallyldiméthylammonium)
PE1, PE2 et PE3 : Phénylacétylures de platine ($1 \leq n \leq 3$)
PEG : Polyéthylèneglycol
PMMA : Polyméthylméthacrylate
PSS : Poly (sodium 4-styrènesulfonate)
PtTFb : Complexe de platine avec ligands trifluorènes (voir partie III)
TEA : Triéthylamine
TEOS : Triéthoxysilane
TFb : Ligands trifluorènes (voir Partie III)
THF : Tétrahydrofurane C4H8O
TMG : Tétraméthylguanidine
TOAB : Tétraoctylammonium

Autres termes :

ADP : Absorption à deux photons (TPA en anglais)
AR : Rapport d'aspect (aspect ratio en anglais)
ASI : Absorption saturable inverse (RSA en anglais)
AuBP : Nanobipyramide d'or
AuNP : Nanoparticule d'or
CfC : Cubique faces Centrées
CpC : Couche par Couche (LbL en anglais : Layer by Layer)
DDA : Discrete Dipole Approximation
DLS : Diffusion dynamique de la lumière
DO : Absorbance (Densité Optique)
DRX : Diffraction des Rayons X
DTA : Absorption directe à l'état triplet
HRTEM : Microscope Electronique en Transmission à Haute Résolution
IR : Infrarouge
ISC : Couplage intersystème
LSPR : Résonnance plasmonique de surface longitudinale
MEB : Microscope Electronique à Balayage
MET : Microscope Electronique en Transmission
NIR : Proche Infrarouge
NP : Nanoparticule
OPA : Absorption à un photon
OPL : Limitation optique (*Optical Power Limiting*)
QY : Rendement quantique
RMN : Résonnance magnétique nucléaire
SAED : Selected Area Electron Diffraction
SERS : Spectroscopie d'exaltation de surface de Raman
SESA : Absorption à l'état singulet excité
SHG : Génération de seconde harmonique
SPR : Résonnance plasmon de surface
TC : Taux de condensation
TESA : Absorption à l'état triplet excité
UV : Ultra-Violet

INTRODUCTION GENERALE

Dans les applications technologiques actuelles, l'optique a un rôle important à jouer et c'est tout naturellement que les recherches portant sur ce sujet constituent un domaine très riche comptant énormément de publications. Les écrans qui rythment notre quotidien, sont un bon exemple d'appareils parmi tant d'autres ayant des systèmes optiques qui leur sont fondamentaux pour leur bon fonctionnement.

Dans toute cette large gamme d'études sur l'optique, une catégorie de recherche de pointe portant sur des nanostructures métalliques prend une place importante depuis quelques années. Si ces nano-objets intriguent tout particulièrement les scientifiques, c'est à cause de leurs propriétés fascinantes (optiques, magnétiques, électroniques et catalytiques). En effet, on s'est aperçu qu'un métal à l'échelle nanométrique présente généralement des propriétés intermédiaires entre le métal macroscopique et son équivalent moléculaire. Les paramètres faisant varier ces propriétés sont nombreux (la nature métal, la forme et la taille des nanoparticules) d'où leur fort potentiel dans de nombreux domaines pour servir de base à la synthèse de matériaux de pointes. On retrouve ces nanomatériaux métalliques sous diverses formes, les plus étudiés étant les nanosphères et les nanobâtonnets.

Dans tous les métaux étudiés, l'or s'est montré tout particulièrement intéressant pour la formation de nanoparticules. En effet, il possède à cet état nanométrique (i) une très bonne conductivité, (ii) des bandes d'absorption dans le visible, (iii) une bonne résistance à l'oxydation et le point le plus intéressant, (iv) une très bonne stabilité. Ces nanomatériaux sont utilisés dans des applications de grande envergure, tels que le stockage d'information, les systèmes de détection électronique et optique, le thérapeutique, les diagnostics, le photovoltaïque, la catalyse et surtout un domaine qui nous intéresse tout particulièrement, la photonique. Cette polyvalence des nanoparticules d'or est possible grâce à leur résonance plasmon de surface localisée ayant une grande flexibilité pouvant se traduire expérimentalement comme une modification du spectre d'absorption. Ce phénomène se produit quand les nanoparticules sont excitées par une source de lumière incidente avec une longueur d'onde plus importante que leur taille, elles expriment alors une réponse optique spécifique due à l'oscillation collective des électrons libres dans leur structure.

Ces matériaux plasmoniques sont donc parmi les systèmes les plus étudiés dans le champ des interactions lumière-matière. Leur association avec des entités organiques, en particulier des molécules avec des propriétés optiques, a été intensivement étudiée pour différents buts, tels que la stabilisation de nanostructures de métal ou les interactions métal-chromophore. En effet, la réponse optique spécifique de telles nanostructures métalliques donne lieu à des interactions inattendues avec des molécules optiquement actives. Les méthodes utilisées pour contrôler et comprendre les interactions dans ces systèmes hybrides font l'objet d'une course à la compréhension des mécanismes régissant ces phénomènes. En effet, actuellement il est connu que la résonance de surface plasmon localisée émanant des nanoparticules d'or fournit une exaltation importante du champ électromagnétique au voisinage de la surface métallique et des effets thermiques locaux et, dans certains cas, une diffusion importante de la lumière cependant peu d'explications de ces phénomènes sont présents dans la littérature.

Ces interactions entre un chromophore et une surface métallique peuvent être obtenues et contrôlées à travers différentes approches structurales pour la conception matérielle, typiquement soit sur la surface, sur les nanoparticules, dans les nanocoquilles ou associés dans un matériau composite, dépendant essentiellement du mode d'application. Dans tous les cas, l'impact de l'interaction sur les propriétés dépend fortement de la distance molécule-surface mais aussi sur les orientations respectives des dipôles. Expérimentalement, le contrôle de l'orientation du dipôle demeure compliqué et peu documenté alors qu'une grande quantité de travaux a été publié sur

différentes façons de contrôler la distance chromophore-nanoparticule et d'évaluer les propriétés photophysiques dans chaque cas. Le domaine des matériaux hybrides avec des propriétés optiques grandit de jour en jour avec de grandes découvertes dans les domaines de l'imagerie, de la détection, de la thérapie, de l'énergie et de bien d'autres applications. L'intérêt est principalement basé sur le fait que la lumière est une source naturelle d'énergie et est un problème environnemental critique qui est devenu crucial pour l'humanité. De plus, des systèmes optiques sont souvent liés à l'œil humain (changement de couleur, protection, caméra, etc.), ce qui en fait une grande préoccupation pour les êtres humains.

La préparation de matériaux solides façonnables est extrêmement importante pour la conception de dispositifs efficaces. En ce qui concerne les systèmes optiques, la plupart des matériaux prennent la forme de films fins ou de monolithes de masse. Dans les deux cas, l'utilisation de nanostructures plasmoniques a été étudiée dans différentes configurations, soit en les introduisant directement dans la matrice comme matériau composite ou en les déposant à la surface. Dans le cas de matériaux composites, deux approches peuvent être identifiées, soit une synthèse in situ de nanostructures métalliques dans la matrice en utilisant des réductions chimiques, thermiques ou photoinduites, soit en incorporant des dispersions colloïdales pendant la préparation de la matrice. La matrice peut être inorganique, sol-gel ou polymères. Pour des dispersions contrôlées ainsi que le co-dopage de molécules optiquement actives et de nanostructures plasmoniques, la stabilisation de suspensions colloïdales de nanoparticules de métal, et ensuite la dispersion dans une matrice solide, apparait être une bonne alternative.

Dans ce sens, au laboratoire depuis quelques années, nous avons mis au point des matrices monolithiques de type sol-gel. Le but est de mettre au point des matériaux monolithiques avec une grande qualité optique et avec un très bon contrôle de leurs structures. Ces matrices permettant l'incorporation facile de divers dopants, ce qui permet d'apporter une grande variété de propriétés supplémentaires aux matériaux finaux avec différentes applications possibles. Notamment au laboratoire, ces matériaux ont pour application principale la protection optique contre les lasers (limitation optique), que ce soit dans le domaine du visible ou de l'infrarouge. Les connaissances apportées dans la compréhension des interactions nanoparticules chromophores devraient donc nous amener à améliorer les performances de ces matériaux sol gel.

Les matériaux limiteurs optiques sont basés sur des propriétés d'optique non-linéaire permettant de fixer un seuil à l'intensité lumineuse transmise au travers d'un matériau. Ces matériaux possédant des propriétés de limitation trouvent donc de nombreuses applications dans le domaine de l'optique pour la protection contre les expositions aux lasers. Les lasers sont des sources lumineuses énergiquement très denses et peuvent délivrer un grand nombre de longueurs d'onde, ce qui implique des protections adaptées recouvrant un large domaine spectral. Leur utilisation civile mais aussi militaire rend encore plus pressant l'élaboration d'une solution face au problème de sécurité qu'ils constituent. Nous sommes donc face à un marché en plein essor, qui nous intéresse tout particulièrement.

Ce manuscrit se divisera en trois chapitres :

Dans le premier chapitre, nous développerons tout d'abord une partie bibliographique sur les nanoparticules d'or, leurs propriétés et les voies de synthèses connues. Puis, nous détaillerons les méthodes de synthèse mises en place au cours de cette thèse pour obtenir des nanoparticules de différentes tailles et formes (sphères, bipyramides et étoiles), afin d'avoir une large gamme couvrant le spectre visible et allant le plus loin possible dans l'infrarouge.

Le deuxième chapitre sera lui consacré, après une étude bibliographique sur les chromophores et les familles de chromophores utilisés dans ces travaux, à l'étude fondamentale des interactions nanoparticule-chromophore. Ces études auront pour but d'améliorer notre

compréhension de ces systèmes optiques très intéressants et de mettre au point des méthodes pour contrôler les paramètres régissant ces interactions tels la distance nanoparticules-chromophores, l'orientation du dipôle moléculaire par rapport à la surface métallique mais aussi l'impact du recouvrement spectral entre la bande d'absorption des nanoparticules et la bande d'émission des chromophores

Le troisième chapitre sera enfin consacré à l'intégration de nanostructures plasmoniques au sein de matériaux monolithiques hybrides luminescents et à leur optimisation pour la limitation optique après une brève étude bibliographique. Cette partie aura aussi pour but de comprendre le comportement exact des nanoparticules envers les chromophores en phase solide. Dans cette partie, seront aussi exposés quelques perspectives d'améliorations des matériaux et la perspective d'une nouvelle application pour ces systèmes (la génération aléatoire de laser).

PARTIE I : NANOPARTICULES ET EFFET PLASMONIQUE

I. Rappels bibliographiques sur les nanoparticules métalliques

Des nanostructures, donc de l'ordre de 10^{-9}m, intriguent tout particulièrement les scientifiques ces dernières années de par leurs propriétés fascinantes, ce sont les nanoparticules métalliques. En effet, la communauté scientifique s'est aperçue qu'un métal à l'état macroscopique ou moléculaire n'a pas du tout les mêmes propriétés que ce même métal à l'échelle nanométrique mais il a généralement un comportement intermédiaire entre ces deux états.

Les nanoparticules ne sont pas aussi récentes que l'on croit, même si l'intérêt pour ces objets n'a fait qu'augmenter au cours du 20ème siècle pour devenir un des sujets majeurs de la recherche actuelle. En effet, les nanoparticules métalliques étaient déjà utilisées par les Romains dans la fabrication de verre qui changeait de couleur selon l'éclairage, en transmission il apparaissait rouge et en réflexion il apparaissait vert [(1)]. Ils avaient déjà découvert que ces nanoobjets métalliques interagissent fortement avec la lumière et avec leur milieu environnant.

Ces propriétés sont variables selon le métal utilisé, la forme et la taille des nanoparticules ; ce qui en fait des objets ouvrant des perspectives dans plusieurs domaines. En effet, les nanoparticules, telles que les nanosphères, nanobâtonnets, nanocubes, nanoétoiles, etc., peuvent servir de base pour la synthèse de matériaux de pointe, de manière analogue à celle des atomes ou des molécules étant les constituants élémentaires de la matière. Les propriétés optiques, magnétiques, électroniques et catalytiques ont donc attiré une attention considérable dans la littérature. [(2 - 6)]

Un métal s'est montré tout particulièrement intéressant pour la formation de nanoparticules, il s'agit de l'or. En effet, il présente des propriétés très intéressantes : une très bonne conductivité, des bandes d'absorption dans le visible, une bonne résistance à l'oxydation et le point le plus intéressant, une très bonne stabilité. C'est donc en toute logique que les nanoparticules d'or ont reçu une attention tout particulière ces dernières années. Elles sont utilisées dans des applications de grande envergure, tels que la photonique, le stockage d'information, les systèmes de détection électronique et optique, le thérapeutique, les diagnostics, le photovoltaïque, et la catalyse. [(2-12)] De plus, l'or a une plus grande flexibilité de ses bandes de résonance plasmon. [(2)] Nous allons donc voir dans un premier temps les mécanismes qui rendent l'or si intéressant à étudier.

A. Résonance plasmon de surface

La modification des interactions avec la lumière pour des objets de taille si petite est due à la résonance plasmon. [13; 14] En effet, sous irradiation lumineuse, le champ électrique impose aux électrons de conduction une oscillation cohérente (Figure 1).

Ceci résulte d'une importante augmentation locale du champ électrique autour de la nanoparticule appelée résonance plasmon de surface. Celle-ci est dépendante de la nature du métal, ou plus précisément de sa constante diélectrique, de la taille et de la structure de l'objet, de la constante diélectrique du milieu environnant et des interactions inter-nanoparticules.

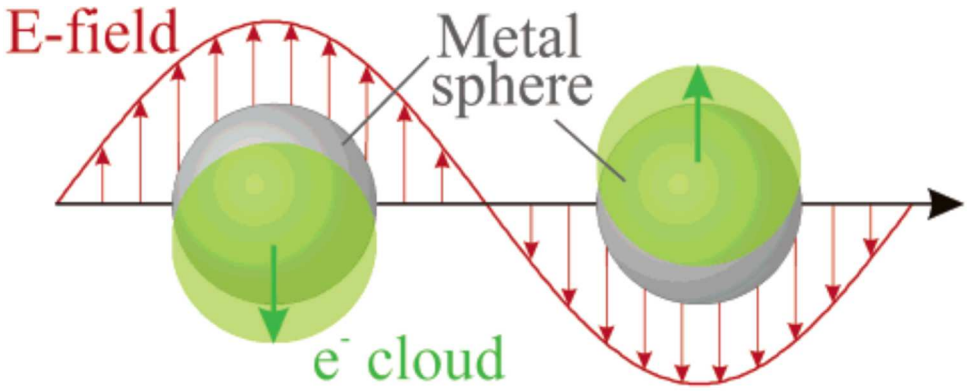


Figure 1: Schéma illustrant l'oscillation collective des électrons à l'origine du phénomène de résonance plasmon de surface.

Dans cette partie, sans entrer trop longuement dans le détail, nous allons donc introduire les plasmons de surface localisés et leurs propriétés.

Dans le cas d'un métal qui présente des dimensions très inférieures à la longueur d'onde incidente de la lumière, le nuage électronique résonant présente une symétrie différente. Pour une nanosphère métallique excitée par une onde électromagnétique incidente de longueur d'onde très supérieure à sa taille, les électrons oscillent en phase (Figure 1). Cela donne naissance à la résonance plasmon de surface localisée (LSPR pour « localized surface plasmon resonance »). Ce plasmon de surface localisé a la possibilité d'émettre en champ proche, agissant comme un oscillateur. Il se traduit par l'apparition d'une bande d'absorption spécifique dans le spectre d'absorption de la nanoparticule. En effet, la LSPR d'une nanoparticule métallique apparaît à une fréquence spécifique, dépendant essentiellement du métal, du milieu environnant, de la taille et la forme de la particule. Les métaux présentent une densité en électrons de conduction très élevée, induisant de fait une très forte intensité à l'oscillation et à la LSPR. Il s'agit actuellement de l'interaction lumière-matière la plus énergétique reportée. Nous allons détailler dans la partie suivante les paramètres physiques influençant les LSPR.

a. La taille des nanoparticules

La taille des particules métalliques présente une forte influence sur le spectre d'extinction (absorption + diffusion) de ces dernières. C'est le cas par exemple pour l'or, un des métaux les plus étudiés à ce jour. De façon générale, dans le cas de petites particules sphériques, de taille inférieure à 10 nm, donc de volume restreint, la diffusion due aux collisions entre les électrons et les parois de la particule domine. Elle gagne en importance lorsque le diamètre des particules est largement inférieur à la distance de parcours libre des électrons à l'intérieur du métal (qui est d'environ 38 nm dans le cas de l'or. [15] Ce phénomène a pour effet d'élargir le pic de résonance.

Pour une taille supérieure à 10 nm, la position et la largeur du pic du plasmon restent relativement constantes en fonction de la taille. Le pic d'extinction, relativement étroit et situé à 525 nm donne aux suspensions colloïdales d'or une couleur rouge vin caractéristique. La réponse optique des nanoparticules est décrite par le modèle de diffusion de Rayleigh [16] qui considère que tous les électrons libres de la particule oscillent en phase, résultant en un seul dipôle. Cette approximation quasi statique n'est valable que si le diamètre des particules reste inférieur au dixième de la longueur d'onde incidente (λ /10). Si la taille de la particule devient supérieure à λ /10, les électrons de conduction provenant de différentes zones de la particule ne sont plus soumis au même champ électrique local au temps t. Il en résulte un déphasage qui entraîne l'apparition de modes multipolaires supérieurs qui absorbent mais ne réémettent pas et dont la fréquence de résonance est différente de celle du dipôle. Ils contribuent à élargir et déplacer la résonance plasmon vers le rouge.

De façon générale, dans le cas de particules sphériques et pour un même métal, la modification de taille ne permet pas un fort déplacement de la bande plasmon. Dans le but de mieux contrôler le positionnement de la bande d'absorption dans les domaines du visible jusqu'au proche infra-rouge, il est nécessaire de prendre en compte la forme des nanostructures et leur rapport d'aspect.

b. La forme des nanoparticules

Le facteur le plus important si l'on considère le spectre d'extinction d'une particule est sa morphologie. Une modification de forme présente dans tous les cas un impact considérable sur le positionnement du plasmon et sur son intensité. Par exemple, une nanoparticule d'or présentant une forme allongée (typiquement les nanobâtonnets pour les plus répandues), le spectre d'extinction du plasmon se sépare en deux composantes. La fréquence de la première résonance reste semblable à celle d'une sphère de même diamètre et correspond à la petite dimension de la particule (transverse), alors que la seconde, plus intense, se déplace vers les basses fréquences correspondant à la grande dimension de la particule (longitudinale). La déformation du nuage électronique entraîne en effet la présence de deux polarisabilités effectives (P) différentes selon chaque axe de la particule (identifiés par A et B), approximées par l'équation de Gans [17]:

$$P_A = \frac{1-e^2}{e^2}\left[\frac{1}{2e}\, ln\left(\frac{1+e}{1-e}\right)\right]$$

$$P_B = \frac{1-P_A}{2}$$

e dépend du rapport des axes A et B selon la relation :

$$e = \sqrt{1-\left(\frac{B}{A}\right)^2}$$

Comme signalé plus tôt, la première bande, est attribuée au plasmon oscillant selon l'axe court (A), la seconde bande plus intense, correspond au plasmon oscillant selon l'axe long (B). La fréquence de la seconde bande d'absorption est obtenue l'aide de l'équation de Gans à partir du rapport des axes de la particule, qui est donc le paramètre majeur à prendre en compte expérimentalement. La figure 2 présente schématiquement l'impact de la forme des nanostructures sur la fréquence centrale de la bande LSPR.

Enfin, lorsque cela se présente (par exemple pour des structures de type pyramidales, cubique ou étoiles), les effets de pointes sont à considérer. Les pointes d'un objet soumis à un champ électrique,

concentrent naturellement les lignes de champ (antenne), générant par incidence un champ local particulièrement intense. Plus la taille est importante et les pointes sont fines (faible rayon de courbure) plus les effets de pointe sont intenses (en annexe, *Nanoscale*, 2015).

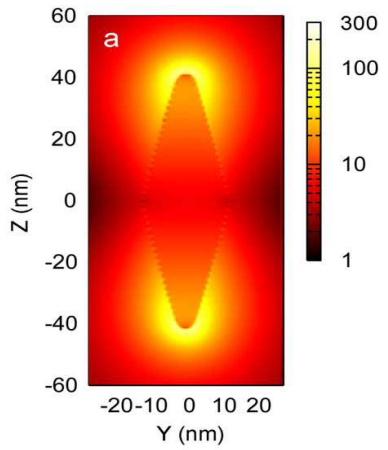


Figure 2 : Représentation des exaltations de champ d'une bipyramide d'or

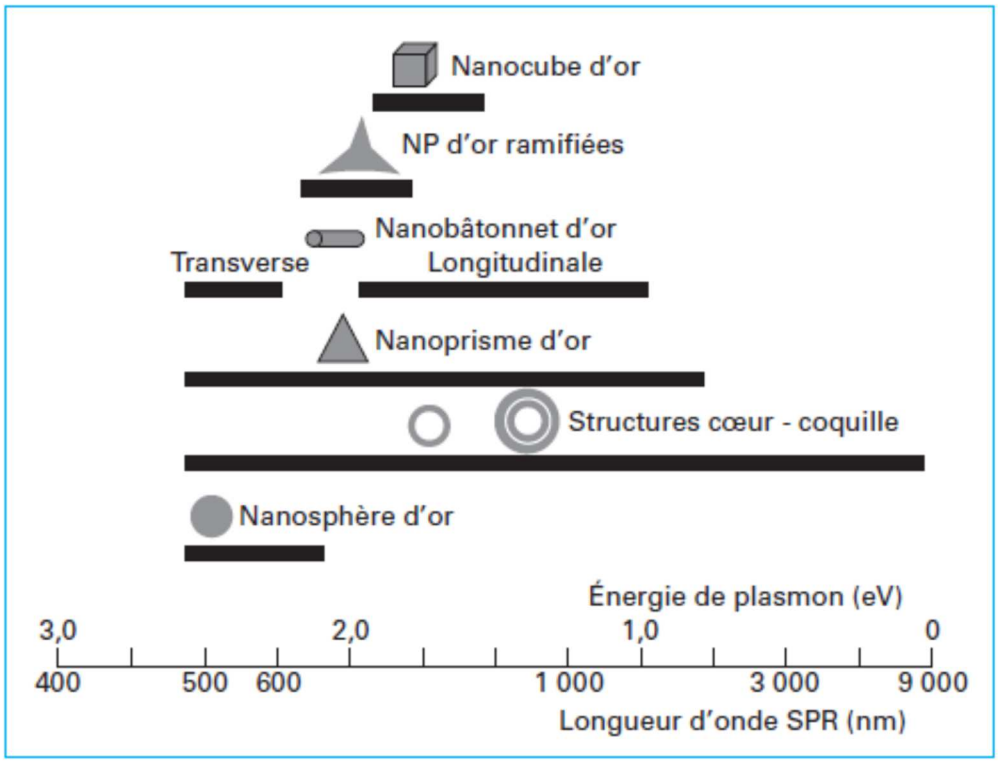


Figure 3 : Longueur d'onde centrale du plasmon de surface localisé pour différentes géométries des nanoparticules d'or [(18)]

c. *Le milieu environnant*

La constante diélectrique du milieu dans lequel les nanoparticules sont dispersées joue aussi un rôle non négligeable sur la fréquence de la LSPR. La polarisabilité des électrons de surface de la particule est particulièrement affectée par la polarisabilité du milieu dans lequel elle est dispersée. Une matrice qui possède un indice de réfraction supérieur à celui du vide contribue à diminuer la charge nette à la surface d'une nanoparticule. Cette diminution induit une réduction de la force de rappel de l'oscillateur, entraînant ainsi un déplacement de la fréquence de résonance.

d. Couplages interparticulaires

Deux nanoparticules métalliques qui se trouvent à faible distance voient leurs modes plasmoniques entrer en interaction. Cela conduit à de nouveaux modes « couplés » dont la fréquence et l'intensité sont modifiées par rapport à la nanoparticule isolée. Ce couplage plasmonique affecte donc de façon importante le spectre d'extinction dans le cas de particules très rapprochées (agrégats notamment). (19; 20)

B. La synthèse de nanoparticules d'or

Comme précisé précédemment, les propriétés des particules d'or vont être régies principalement par la taille et la forme des nanostructures. Il est alors nécessaire de bien connaître le cahier des charges afin d'orienter correctement le mode de synthèse. Il est nécessaire de définir le positionnement des LSPR et le milieu de dispersion, les éventuelles nécessités de post-fonctionnalisation de surface.

On peut distinguer globalement deux grandes familles de voies de synthèse pour l'or, une méthode physique de type « top-down » et une méthode chimique de type « bottom-up » via l'utilisation de précurseur moléculaire (Figure 4).

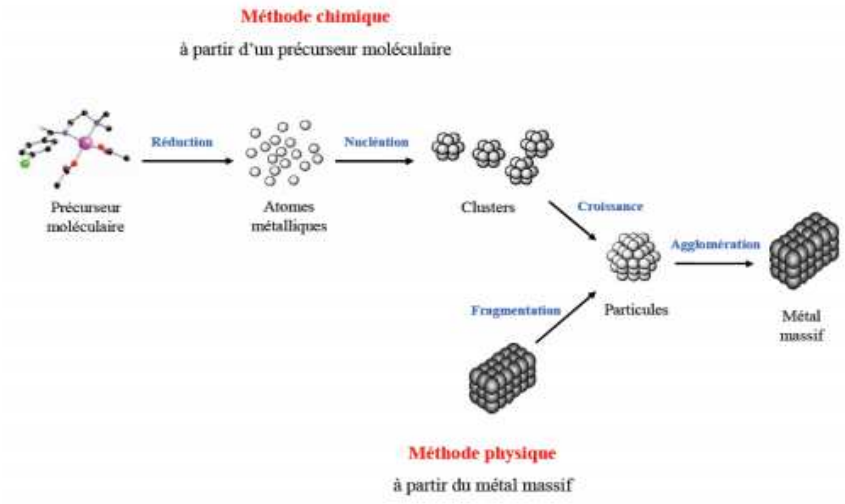


Figure 4 : Les deux voies de synthèse possible de nanoparticules

La voie « top-down » ne sera pas détaillé ici mais consiste à transformer le métal massif ou un oxyde en nanoparticules par réduction de taille (ex. la mécanosynthèse (21) ou la lithographie (22; 23). Cette méthode permet l'obtention de quantités importantes de particules mais avec un contrôle très faible de la taille à l'échelle nanométrique et de la morphologie.

La voie chimique « bottom-up » met en œuvre des processus combinés de nucléation/croissance à partir de précurseurs moléculaires et atomes isolés. Le contrôle de l'assemblage et le positionnement des atomes, des molécules ou des particules permet de réaliser des nanostructures classiques ou complexes. De façon générale, la voie « bottom-up» présente un mécanisme à plusieurs séquences successives, la réduction, la nucléation, la croissance et selon les cas l'agglomération. D'un point de vue de la chimie, un sel métallique peut être réduit pour former des atomes métalliques qui interagissent en solution avec d'autres ions, atomes ou clusters afin de former des structures par assemblage stable tridimensionnel, c'est l'étape de nucléation. La nucléation, est un phénomène cinétique. L'étape de croissance est, elle, influencée par la présence d'agents moléculaires stabilisants dont le but est souvent d'éviter l'agglomération des particules plus couramment appelé agrégation.

Les voies chimiques principales pour la synthèse de nanostructures en suspension sont :

- la réduction chimique [24] ou électrochimique [25; 26] de sels métalliques,
- la décomposition thermique [27], photochimique [28-30] ou sonochimique [31], ou de complexe organométalliques [32; 33]
- la condensation de vapeurs métalliques [34]

Parmi ces méthodes, la plus répandue pour la synthèse de nanostructures métalliques reste la réduction chimique à partir de sels métalliques [24]. Cette méthode nécessite l'utilisation d'un agent réducteur, les principaux étant le borohydrure de sodium, les citrates, certains alcools (polyols), ou les gaz réducteurs (H_2, CO).

La synthèse des nanoparticules est aussi fortement affectée par le type d'agent stabilisant utilisé. La stabilité des objets formés en solution est régie par une ensemble de forces, notamment la résultante des l'addition des forces attractives (Van der Waals) et des forces répulsives (électrostatiques, stériques) qui sont fonction de l'état de surface des particules. Les forces attractives entrainent l'agrégation des particules, souvent irréversible, si elles ne sont pas compensées. La stabilisation intervient alors, par le biais de modifications de surface (charges, encombrement stérique). Globalement la stabilisation peut se faire par :

- la répulsion électrostatique (anions ou cations adsorbés sur la surface),
- la répulsion stérique via des systèmes moléculaires encombrés (ex. des polymères greffés sur la surface)
- la combinaison des deux [35; 36] (Tableau 1).

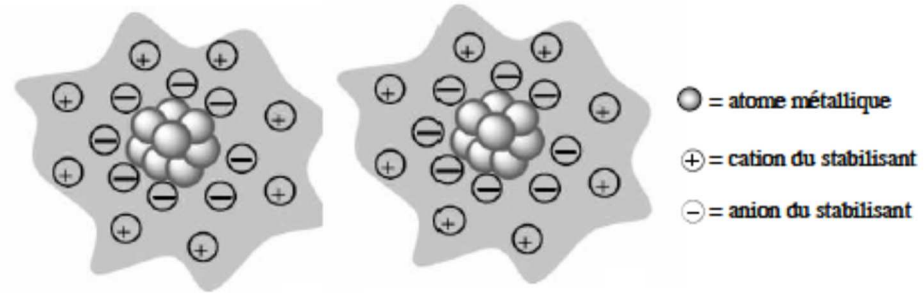
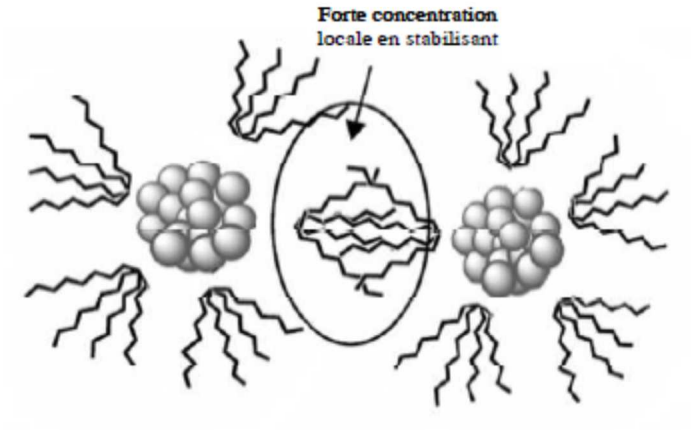
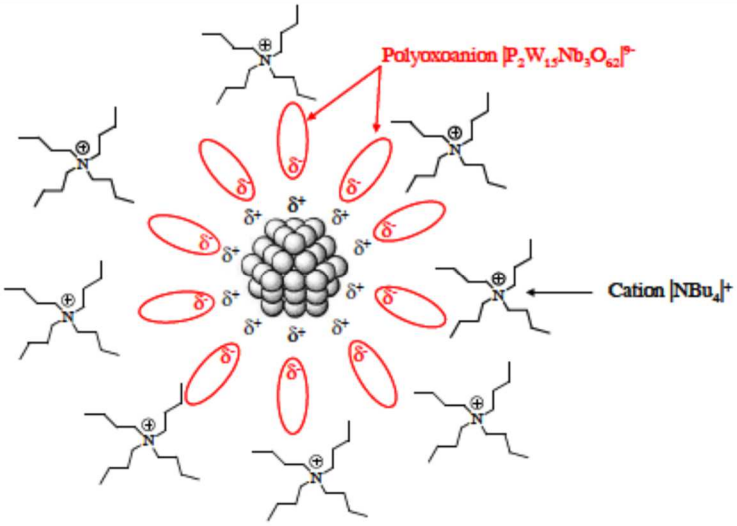
Type de stabilisation de nanoparticules	***Agents stabilisants***	***Schéma***
Electrostatique	*Sels ou liquide ioniques*	
Stérique	*Polymères*	
Electrostérique	*Surfactants ioniques ou tensioactifs*	

Tableau 1 : Les trois types de stabilisation des nanoparticules [36-38]

Nous venons de passer en revue toutes les approches connues à ce jour pour obtenir des nanoparticules d'or. Nous allons voir maintenant plus précisément ce qui en est de l'état de l'art pour les formes spécifiques qui vont nous intéresser par la suite (sphères, bipyramides et étoiles).

1. Synthèse de nanosphères d'or

a. *Méthode de Turkevich-Frens*

La forme de nanoparticules d'or la plus étudiée est la sphère en raison de la facilité de synthèse. Michaël Faraday a proposé les premiers travaux scientifiques concernant des suspensions colloïdales d'or, dès 1857 [39]. Elles étaient obtenues par réduction du chlorure d'or par du phosphore blanc. Une approche dérivée est classiquement utilisée de nos jours, sur la base des travaux de J. Turkevich en 1951 [40] et plus tard de G. Frens en 1973. [41] Les précurseurs de départ classiques sont l'acide chloroaurique ($HAuCl_4$) ou le tetrachloroaurate de potassium ($KAuCl_4$) avec le métal au degré d'oxydation +III. Un réducteur est utilisé pour réduire le métal au degré d'oxydation 0. Un agent stabilisant est utilisé afin d'éviter l'agrégation et la précipitation irréversible. La taille des particules peut être à ce stade contrôlée grâce à la quantité d'agent stabilisant, plus elle est élevée, plus les nanoparticules seront de taille réduite. La méthode spécifique développée par Turkevich-Frens, le même réactif (citrate de sodium) joue le rôle d'agent réducteur et d'agent stabilisant (Figure 5) permettant une modulation fine du diamètre des particules entre 10 et 100 nm.

Des adaptations en utilisant de nouveaux agents réducteurs, tel que le borohydrure de sodium ($NaBH_4$) peuvent être entreprises. Concernant les agents stabilisants sur les surfaces, les possibilités sont très nombreuses, par exemple il a été proposé l'utilisation de polymères (polyvinyle alcool ou acide polyacrylique), de dérivés supportant des fonctions soufrées (thiols), des ligands de type triphénylphosphine, des tensioactifs (bromure ou chlorure de cétyltriméthylammonium, dodécylsulfate de sodium), des dendrimères et la liste sera probablement étendue dans le futur.

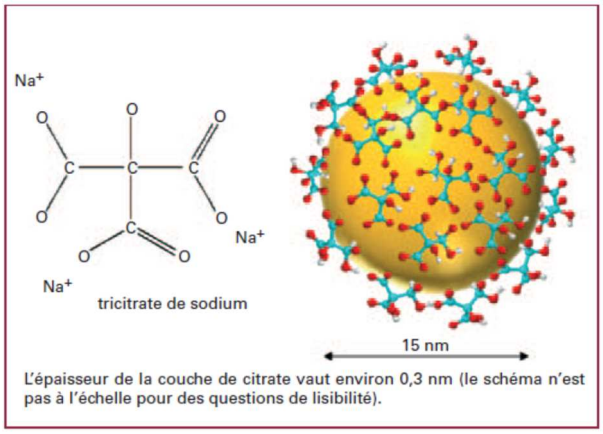
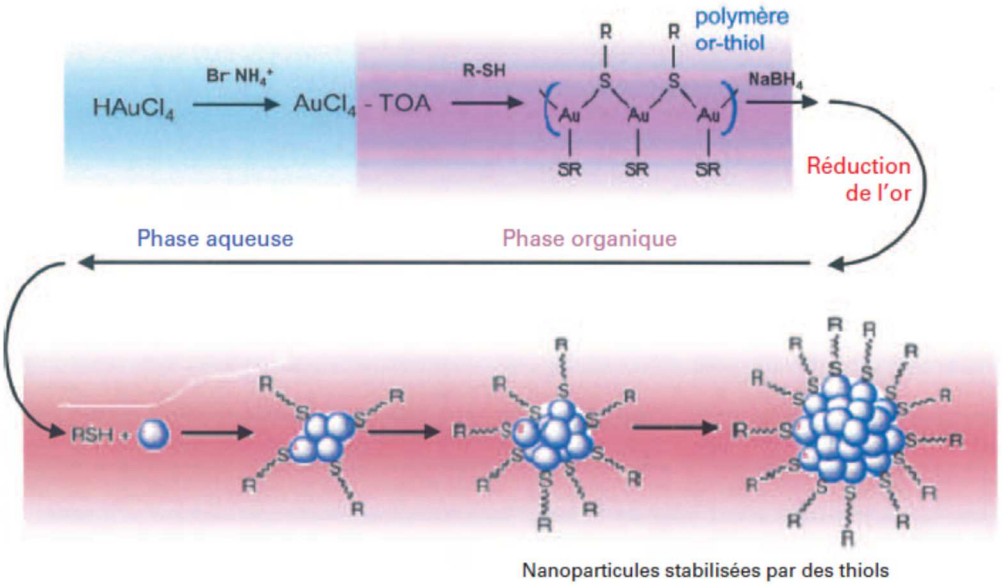


Figure 5 : Molécule de tricitrate de sodium servant à stabiliser les NP d'or et une NP d'or de 15 nm de diamètre entourée de sa couche de surfactant [42].

b. *Synthèse de nanoparticules en phase organique par réduction d'un sel d'or : Méthode dite de Brust*

M. Brust et D.J. Schiffrin ont mis au point une synthèse d'agrégats d'or enveloppés par une monocouche organique (Monolayer Protected Clusters MPC). [43] L'idée est d'utiliser des ligands organisés en couche moléculaire fortement liés à la surface par liaison covalente pour stabiliser les particules d'or et empêcher leur agrégation La synthèse se fait via le transfert du précurseur d'or de la phase aqueuse initiale vers une phase organique par le biais de l'agent de transfert de phase (le bromure de tétraoctylammonium (TOAB). Un dérivé organique supportant une fonction thiol (-SH) est utilisé pour stabiliser l'objet pendant sa formation. Un fort réducteur est utilisé lors de cette méthode, tel que $NaBH_4$ (borohydrure de sodium) pour induire la réduction et la croissance du cœur métallique.

Il est possible de contrôler la taille des particules en maitrisant les conditions de synthèse (Figure 6) [44]. Une étape de purification reste cependant nécessaire pour optimiser la monodispersité.



La synthèse commence par un transfert des chlorures d'or d'une solution aqueuse vers une phase organique au moyen du tetraoctylammonium (TOA). Il en résulte un polymère contenant des ions or qui sont ensuite réduits par $NaBH_4$ pour donner des nanoparticules. Celles-ci sont stabilisés par des thiols (R-SH).

Figure 6 : Schéma de la mise en œuvre de la synthèse de Brust [44]

c. La « seed mediated method » (Croissance à partir de germes)

Il est possible de contrôler la croissance de nanoparticules à partir de petits germes cristallins [45] en utilisant par exemple l'hydroxylamine comme réducteur. Jana et Murphy [46] ont développé une approche un peu plus efficace utilisant des germes d'or de 3-4 nm obtenus dans une premier temps par réduction d'$HAuCl_4$ par du $NaBH_4$ en présence de citrate de sodium. Les germes formés peuvent subir une série de cycles de croissance en présence de tensioactif (CTAB) et d'acide ascorbique comme réducteur (Figure 7). Cela permet une croissance contrôlée anisotrope orientant la croissance vers la formation de bâtonnets possédant un rapport d'aspect (AR = longueur/largeur) pouvant atteindre 20. Le rendement reste très faible (4 %). Des améliorations en jouant sur les conditions de pH [47] et le contrôle de la croissance des germes [48] permettent une amélioration des rendements (jusqu'à 90 %) et des AR (jusqu'à 25). Un procédé [49; 50] opérant en milieu mixte CTAB/OTAB (bromure d'octadécyltriméthylammonium) gélifié permet la synthèse de bâtonnets possédant des AR de l'ordre de 50 avec une grande pureté. La grande sensibilité des germes et les impuretés présentes dans les tensioactifs entrainent des problèmes de reproductibilité fréquents. [51-53]

Le principal avantage de cette méthode est qu'elle permet la formation de sphères mais aussi de nombreuses formes anisotropes comme les bâtonnets, les bipyramides comme nous allons le démontrer par la suite.

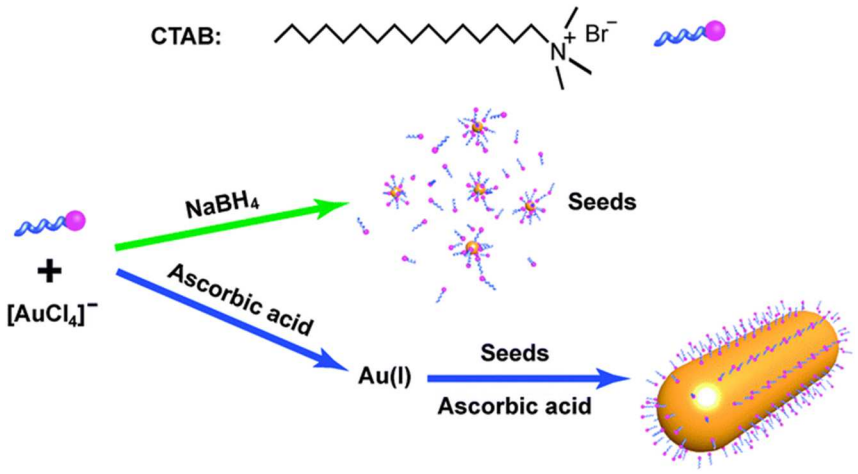


Figure 7 : Schéma de la mise en œuvre de la synthèse de la « seed mediated method » [54]

2. Synthèse de bipyramides d'or

Les premières observations de nanobipyramides remontent au début des années 2000 où elles étaient mentionnées comme des bâtonnets atypiques [55] ou comme impureté lors des synthèses de bâtonnets [56]. Malgré un nombre croissant de publications sur ces nanostructures anisotropes, il faut noter que le rendement de synthèse reste généralement très moyen (50 % en général, 80 % dans les meilleurs cas [57; 58]) mais surtout que la pureté reste très moyenne. Il est souvent difficile de séparer nanobipyramides et nanosphères.

Ces nanostructures bipyramidales à base pentagonale légèrement déformée possèdent trois propriétés spécifiques qui en font leur fort intérêt :

- des pointes très fines, permettant des effets de pointes particulièrement intenses [59]
- une résonance plasmon ajustable jusqu'à l'infrarouge en fonction de l'AR et de la troncature des pointes [57]
- une finesse inégalée de la bande plasmon (largeur de l'ordre de 50 nm à mi-hauteur pour des bandes de résonance plasmon aux environs de 800 nm) et donc une résonance très aiguë [58]

Les conditions de synthèse des bipyramides sont variables dans la littérature à part sur l'utilisation d'acide ascorbique comme réducteur et la présence d'argent indispensable (Tableau 2).

Groupe	*Conditions des germes*	*Milieu de croissance*	*Rendement max.*
Jana et al. [55]	$NaBH_4$/Citrate de sodium 4h avant utilisation	CTAB 80mM acétone 2 % cyclohexane 2,5 % $AgNO_3$/Acide ascorbique	50-60 %
Liu et al. [56]	$NaBH_4$/ Citrate de sodium 2h avant utilisation	CTAB 100mM $AgNO_3$/Acide ascorbique	30-50 %
Geitner et al. [59]	$NaBH_4$/CTAB 200mM Stocké une nuit à 30°C	CTAB 400mM $AgNO_3$/Acide ascorbique frais	30-50 %
Kou et al [58].	$NaBH_4$/ Citrate de sodium 2h avant utilisation	CTAB 100mM $AgNO_3$/Acide ascorbique	60-70 %
Navarro et al. [57]	$NaBH_4$/CTAB 100mM 7 jours de murissement	CTAB 100mM $AgNO_3$/Hydroquinone	70-80 %

Tableau 2 : Récapitulatif des différents procédés existants pour la réalisation de bipyramides d'or.

Les « rendements » sont souvent sujets à caution sur ces systèmes complexes, mais d'après les spectres d'absorption mesurés en solution, il semble que les approches de Kou *et al.* et Navarro *et al.* soient les plus efficaces. Dans ces travaux, il apparaît que les germes sont généralement réalisés en milieu CTAB après vieillissement, ou en milieu citrate de sodium. Il faut noter que les germes d'or polycristallins obtenus par réduction en présence de citrate de sodium [56], qui se trouvent être pentamaclés, semblent préférables. Cela semble cohérent avec la forme des bipyramides et leur caractère polycristallin. Le vieillissement des germes CTAB tend aussi à rendre les germes polycristallins.

Les paramètres clé qui sont généralement utilisés dans le but de caractériser correctement ces nanoobjets complexes sont :

- la longueur pointe à pointe (L)
- la largeur à la base de l'objet (l)
- le rapport donnant l'AR (L/l)
- le rayon de courbure de la pointe, ou l'angle formé par la pointe (troncature).

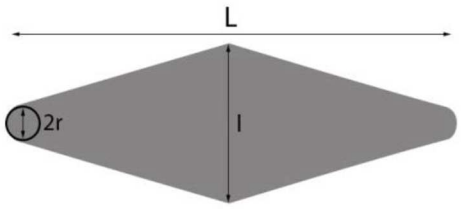


Figure 8 : Schéma d'une bipyramide d'or idéalisée.

Le critère clé pour définir la position de la bande plasmon est que la bande plasmon varie en fonction de l'AR mais surtout en fonction de la troncature et ces deux paramètres sont intimement dépendants. Des longueurs d'ondes de l'ordre de 1200 nm ont été atteintes pour la bande plasmon longitudinale. On peut noter que Jana et al., lors de leur synthèse des bipyramides, avaient réussi par inadvertance à atteindre environ 1500 nm mais avec un rendement très faible et une grande polydispersité [55].

Pourquoi la présence d'ions Ag^+ est-elle indispensable ?

L'explication du mécanisme de croissance des bipyramides (Figure 9) reste délicate. La forme de l'objet semble enroulée autour de l'axe [60]. Une croissance en escalier peut être observée en association avec la présence de nanostructuration de type « marches » sur les faces [56; 60]. Ces marches, thermodynamiquement instables, peuvent être stabilisées par la présence d'argent qui se dépose séquentiellement durant leur formation. Cela expliquerait l'importance de la présence de l'argent pour contrôler cette croissance.

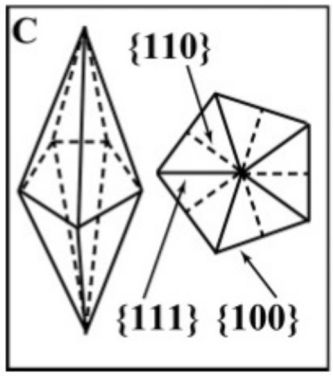


Figure 9 : Structure d'une bipyramide selon Liu et al. [56]

Tran *et al.* [61] ont rapporté une forme pentagonale parfaite sur les pointes de bipyramides (Figure 10). Ces résultats sont en accord avec ceux de notre équipe préalablement rapportés [57].

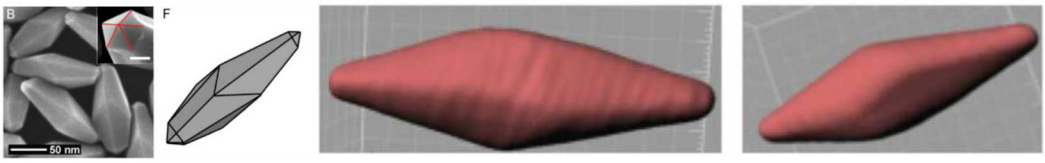


Figure 10 : A gauche, clichés MEB de bipyramides obtenues par Tran et al. et le schéma de leur structure. L'encart dans le cliché MEB montre la pointe pentagonale des particules. A droite, clichés de bipyramides obtenus par tomographie électronique reproduits de Navarro et al. [57]

La croissance se ferait donc préférentiellement au niveau des joints de grains où l'argent permettrait une accentuation du phénomène en imposant la réduction sur les faces. La zone située à l'interconnexion des joints de grains qui est la zone la plus réactive, devient la zone de croissance la plus rapide. La conséquence est la formation des deux pointes.

L'argent permet en conséquence la formation de particules anisotropes car les ions viennent bloquer sélectivement les plans cristallins dans certaines directions spécifiques. La croissance de la particule ne peut alors se faire que dans une direction spatiale. Les ions argent s'avèrent donc indispensables dans la synthèse de ces nanoparticules, mais aussi dans la synthèse d'étoile que nous détaillerons plus tard.

3. Synthèse d'étoiles d'or

Au début des années 2000, une nouvelle forme non conventionnelle commence à intéresser les chercheurs : les étoiles. Il est déjà connu que l'allongement de nanosphères d'or en bâtonnets décale la bande plasmon vers une longueur d'onde proportionnelle à leur rapport d'aspect. C'est ce qu'ont pu observer Hao *et al* en 2004 [62] en mettant au point des nanoparticules d'or qu'ils ont appelé « multipods » qui s'apparentent à une étoile à trois pointes (Figure 11). Pour arriver à ce résultat, ils

ont travaillé en une étape à température ambiante, ce qui n'est pas courant lorsque l'on utilise du citrate de sodium comme réducteur. Cependant, ils se sont aperçus qu'en utilisant du peroxyde d'hydrogène couplé au citrate de sodium cela devenait possible. Leurs particules devaient alors être conservées au réfrigérateur du fait de leur faible stabilité et ce, malgré l'utilisation de bis(p-sulfonatophenyl) phenylphophine dihydrate dipotassium comme agent tensioactif. Comme on peut le voir sur la Figure 11, le rendement en « multipods » était très faible mais suffisant pour qu'ils puissent observer un changement de la couleur du rouge, la couleur typique des sphères, vers la couleur bleue. En spectroscopie UV-Visible, ils ont alors pu observer un signal très intense vers 700 nm.

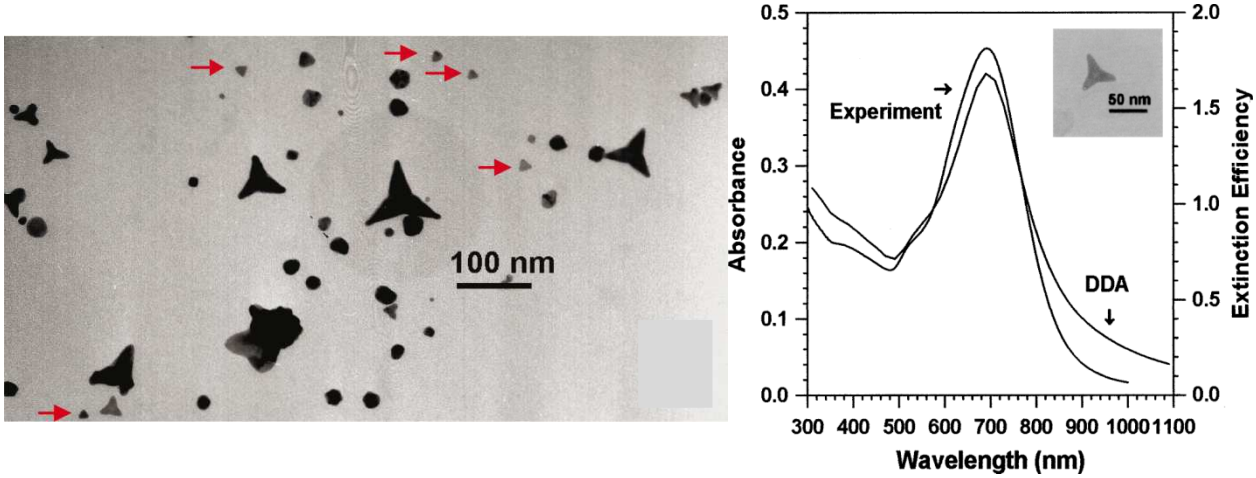


Figure 11 : A gauche: photo MET des multipods d'or. A droite : Le spectre UV visible [62].

En 2006, Nehl *et al.* [63] ont obtenu des étoiles avec plus de pointes (Figure 12) en utilisant la « seed mediated method » qui consiste à faire de la croissance d'or sur des germes sphériques. Ils ont utilisé des germes commerciaux qui ont été préparés avec du Cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) comme tensioactif et de l'acide ascorbique comme réducteur en présence d'ion argent. Sur ces germes, ils ont fait de la croissance en milieu CTAB en utilisant comme réducteur le borohydrate de sodium en présence d'ion argent et de soude. Les ions argent ont le même rôle dans toutes les synthèses de particules anisotropes et servent à faire croître l'or sur les germes en bloquant préférentiellement certains plans cristallins. La soude, quant à elle, augmente la vitesse de réduction de l'or. Comme on peut le voir sur la Figure 12, ils ont donc obtenu de belles étoiles avec de nombreuses pointes mais avec un rendement très faible de 9%. On voit aussi sur le spectre UV-visible que contrairement aux « multipods », il y a deux bandes distinctes à 590 nm représentant la résonance plasmon transversale du cœur des étoiles (alors que pour les « multipods » on n'observe qu'un artefact vers 550 nm) et un pic centré à 780nm représentant la résonance plasmon longitudinale entre deux pointes. On peut observer que pour des objets du même ordre de grandeur que les « multipods » vu précédemment, on a gagné en longueur d'onde du fait du plus grand nombre de pointes.

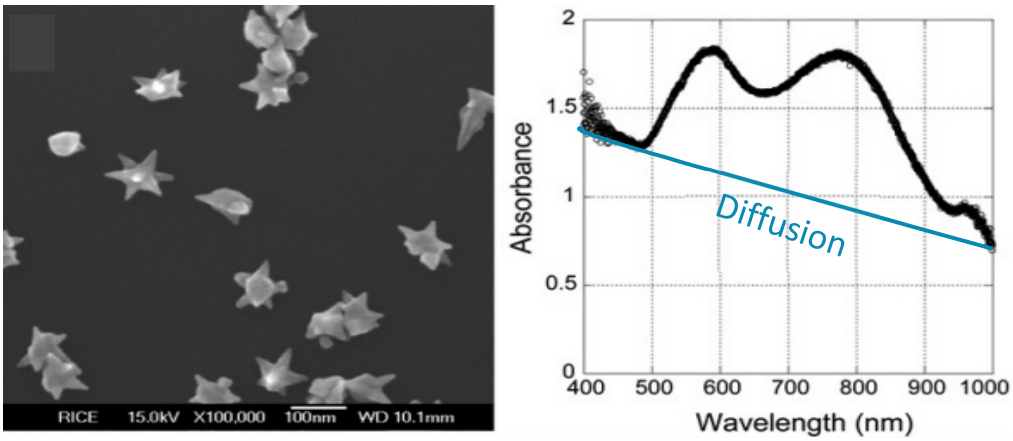


Figure 12 : A gauche: photo MET des étoiles d'or. A droite : Le spectre UV visible. [63]

En s'inspirant de ces travaux, l'équipe du laboratoire [64] a mis au point une synthèse d'étoile permettant d'en obtenir avec beaucoup plus de pointes et avec un bien meilleur rendement qui approche les 100% (Figure 13). Ces étoiles sont environ de 130nm donc seulement 30nm de plus que les précédentes mais le nombre de pointes est décuplé ainsi que la finesse des pointes engendrant un shift du plasmon principal de pratiquement 100nm. Il est très difficile de comparer le ratio entre les bandes plasmons de ces étoiles et des précédentes à cause de la diffusion qui décale totalement la ligne de base surtout des étoiles de Nehl *et al*. [63] où il y a une forte participation des 91% d'impuretés. Pour arriver à ce résultat, ils ont utilisé également la « seed mediated method » en utilisant des germes de 13nm synthétisés au laboratoire avec comme réducteur mais aussi stabilisant du citrate de sodium. Ils ont ensuite fonctionnalisé avec du bromure de Domiphen car le citrate n'est pas un très bon stabilisant. Puis ils ont effectué l'étape de croissance en utilisant comme tensioactif du bromure de Myristyl (Myr Br) et comme réducteur de l'acide ascorbique en présence d'ion argent mais aussi d'acide bromique.

Les ions bromures ont sensiblement le même effet que les ions argent [65] pour conduire à une croissance anisotrope. Cet ajout de d'acide bromique et le changement de tensioactifs ont permis d'obtenir des étoiles avec un très bon rendement et avec beaucoup de pointes qui permettent d'approcher le proche infrarouge.

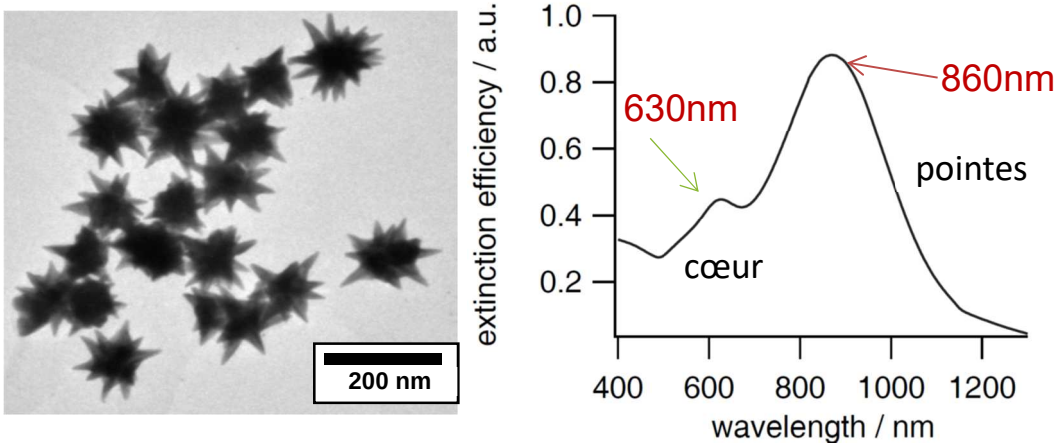


Figure 13 : A gauche: photo MET de nano-étoiles d'or. A droite : Le spectre UV visible correspondant [64]

Nous avons utilisé cette « seed mediated method » afin de synthétiser nos nanoparticules.

II. Synthèse de nanoparticules d'or au laboratoire

A. Nanoparticules sphériques

Méthode de Turkevich : Sphère de 13nm-Citrate

Dans la partie I nous avons vu que la méthode la plus utilisée de par sa simplicité et sa reproductibilité est la méthode Turkevich [40]. Elle permet de travailler rapidement dans l'eau et d'obtenir des nanoparticules de diamètre allant de 10 à 80 nm.

Le sel d'or $HAuCl_4$ est réduit généralement entre 60 et 100°C par du citrate de sodium dans de l'eau pure. Le citrate, comme dit précédemment, joue le rôle à la fois de réducteur et de stabilisant. Pour faire varier la taille des particules, Frens [41], en s'appuyant sur les travaux de Turkevich, a montré qu'il suffit de faire varier le rapport entre la quantité de citrate et l'or (Tableau 3). Un des principaux avantages des ligands citrates est la facilité à l'échanger avec d'autres stabilisants ce qui permet de les utiliser dans de nombreuses applications en les fonctionnalisant avec le bon ligand.

Quantité de matière d'or (mol)	Quantité de matière de citrate (mol)	Rapport Citrate / or	Diamètre des Nps (nm)
1,27E-05	3,40E-05	2,7	16
1,27E-05	2,55E-05	2,0	24,5
1,27E-05	1,70E-05	1,3	41
1,27E-05	1,02E-05	0,8	71,5
1,27E-05	7,14E-06	0,6	97,5
1,27E-05	5,44E-06	0,4	147

Tableau 3 : Evolution de la taille des sphères en fonction du rapport citrate/or [41]

Cet échange de ligand assez simple montre aussi le principal défaut de cette méthode. En effet, le groupement citrate ne faisant pas de fortes liaisons avec l'or, les nanoparticules ne sont pas très stables. Cette méthode requiert d'être très attentif à la propreté de la verrerie et des solutions de précurseurs et malgré tout on peut apercevoir très souvent des dépôts d'or métallique au fond du ballon utilisé pour la synthèse. De même, pendant l'échange de ligands il n'est pas rare que les particules précipitent de façon irréversible lorsque les paramètres ne sont pas optimaux (température, agitation plus ou moins vigoureuse). Il est aussi difficile de conserver, au-delà d'une taille de 30 nm, une bonne monodispersité, la nucléation devenant plus lente et la stabilisation plus faible quand on augmente la quantité d'or par rapport à la quantité de citrate.

Nous avons utilisé cette méthode pour faire des nanoparticules sphériques de 13nm, en accord avec les travaux précédents au laboratoire par J.R.G Navarro et al. [64] Pour faire des particules de cette taille nous avons donc dû augmenter le rapport citrate/or (Tableau 4) conformément aux travaux de Frens.

Quantité de matière d'or (mol)	Quantité de matière de citrate (mol)	Rapport Citrate / or	Diamètre des NPs (nm)
2,85E-05	8,50E-05	3,0	13

Tableau 4 : Rapport citrate/or utilisé pour obtenir des sphères de 13nm

La taille des nanoparticules a ensuite été vérifiée grâce aux images de microscopie électronique à transmission (MET) avec une incertitude de ±2nm (Figure 14).

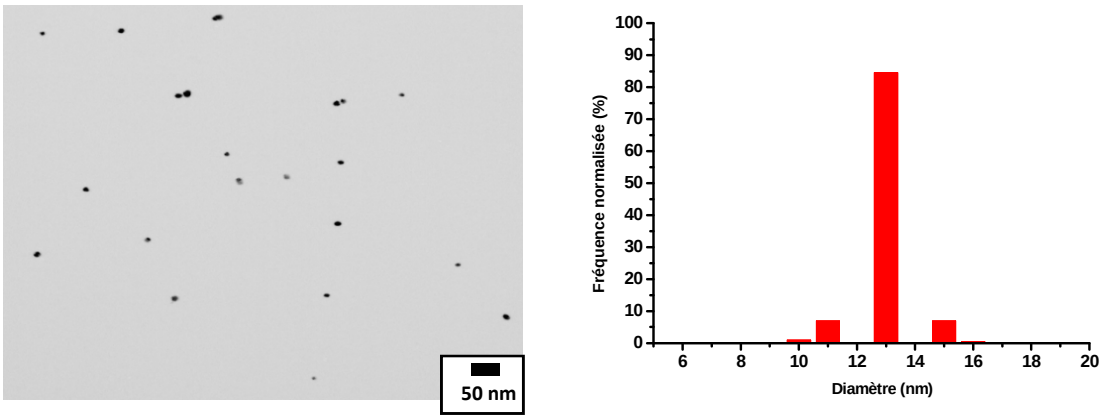


Figure 14 : A gauche: Image de Microscopie Electronique en Transmission (MET) des sphères de 13nm-Citrate / A droite: distribution en taille nanoparticules. La distribution étant estimée sur 300 objets.

L'absorption caractéristique des nanoparticules de cette taille est à 520 nm en accord avec les travaux de J.R.G Navarro [64] comme on l'observe sur la Figure 15 où l'on voit le spectre UV-Visible de ces sphères après synthèse représenté par la courbe rouge. Les nanoparticules sont très souvent purifiées par centrifugation avant d'être fonctionnalisées avec d'autres molécules pour éliminer le surplus de stabilisant resté en solution, ici le citrate. Mais comme nous l'avons vu précédemment, ces nanoparticules ne sont pas très stables et doivent leur stabilité en partie à cet excès de citrate. Après avoir essayé de les re-disperser une première fois dans l'eau pure, nous avons pu observer une bande plasmon au-delà de 600nm, ce qui confirme qu'il y a eu agrégation. En effet, le changement de couleur du rouge vers le bleu nous poussait déjà à tirer cette conclusion.

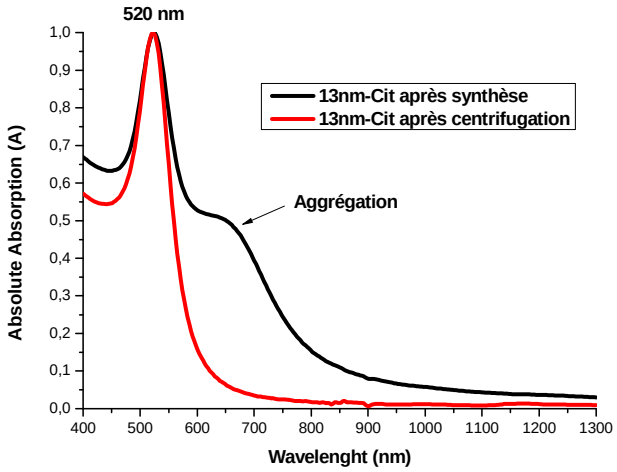


Figure 15 : Spectres UV-Visible de sphère de 13nm-citrate

Pour calculer les concentrations de ces particules nous sommes partis du coefficient d'absorption des particules (ε_{par}=2.4x10^{8}.mol^{-1}.L.cm^{-1}) mesuré sur particules uniques à 520nm en microscopie et en utilisant la loi de Beer-Lambert :

$$\mathbf{C = A/ (\varepsilon_{par} * l)}$$

où

- **A** : absorbance
- **ε** : le coefficient d'absorption molaire en L.mol^{-1}.cm^{-1}
- **l** : la largeur de cuve en cm
- **C** : la concentration de la solution en mol/L

Cette méthode permet donc d'obtenir des nanoparticules extrêmement monodisperses pour la taille désirée. Cependant, elle nécessite une fonctionnalisation imminente après synthèse en raison de la faible stabilité des nanoparticules dans le temps. Un autre problème rencontré avec cette méthode est qu'elle ne permet pas de travailler rapidement. En effet, il faut compter plus de 30 minutes par synthèse sachant que sa sensibilité n'assure pas un taux de réussite de 100% mais nécessite de lancer deux ou trois synthèses pour en obtenir une utilisable.

Croissance à partir de germe

(en annexe, *J. Mater. Chem. C*, 2015)

Nous avons dans un second temps mis au point une synthèse se basant sur la croissance sur germe pour essayer d'obtenir des sphères de tailles différentes en ne changeant qu'un seul paramètre : la quantité de germe. C'est une méthode rapide pour obtenir des nanoparticules de tailles différentes sans avoir à lancer à chaque fois une synthèse en ballon comme avec la méthode Turkevitch.

En bref, les germes sont préparés en utilisant comme réducteur du borohydrate de sodium stabilisé à la soude car il est relativement instable. En effet, même dans l'eau glacée il se décompose rapidement [66]. Nous avons fait varier la concentration d'un essai à l'autre. 400µL du réducteur sont ajoutés rapidement sous vive agitation dans une solution composée de 32mL de chlorure de cetyltrimethylammonium (CTAC 66mM), de 320 µL de $HAuCl_4$ à 25mM et de 296µL de HNO_3 à 0,25mM. La solution qui est à l'origine jaune (couleur d'une solution d'or au degré d'oxydation +III) devient jaune pâle (couleur typique de l'or réduit au degré d'oxydation +I), puis vire quasi immédiatement au rouge qui est la couleur caractéristique des sphères d'or et plus précisément au rouge orangé car nos germes sont de petites tailles (Figure 16). Après 1 minute d'agitation celle-ci est arrêtée puis la solution est chauffée entre 50min et 1h à 80°C au bain marie ; il s'agit de l'étape de vieillissement des germes pendant laquelle les germes grossissent et prennent une couleur un peu plus rouge.

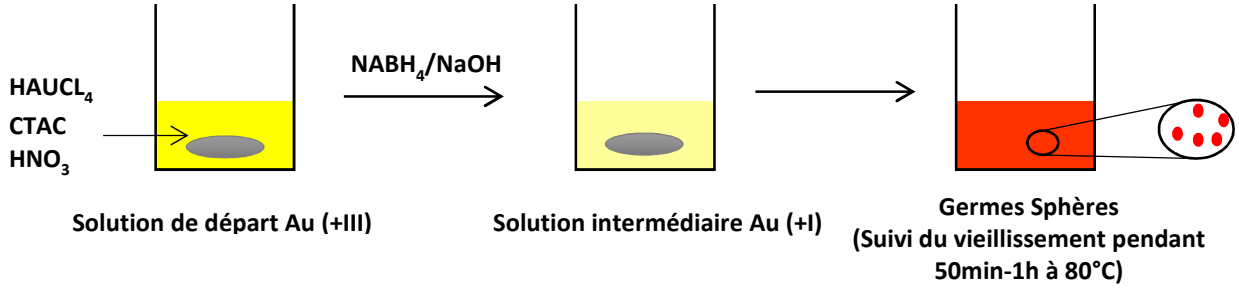


Figure 16 : Synthèse des germes pour la synthèse de sphère

La synthèse de ces germes paraît simple mais beaucoup de paramètres sont essentiels pour la bonne reproductibilité de cette méthode. En effet, la moindre variation peut influencer la taille et la polydispersité de nos germes : l'ajout lent ou rapide du $NaBH_4$, la concentration en CTAC, la vitesse d'agitation, la température de la solution, la quantité et la nature de l'acide ajouté et le vieillissement de la solution. Nous reviendrons sur certains de ces paramètres dans la partie synthèse des bipyramides car les changements influencent de manière plus significative la synthèse des particules anisotropes que celle des sphères.

A partir de ces germes, nous allons procéder à la croissance de nanoparticules sphériques c'est-à-dire que de l'or réduit est ajouté et va venir se greffer sur les petites nanoparticules pour former des nanoparticules plus grosses. En bref, on ajoute 600µL de CTAC et 200µL d'$HAuCL_4$ dans 19,4mL d'eau pure puis cette solution est amenée à 60°C au bain marie sous agitation pendant 15min. La couleur de la solution ne doit pas évoluer pendant cette mise en température. En effet, si la solution est laissée trop longtemps à cette température, on observe un changement de couleur vers le jaune pâle. En fait, l'or est dans ce cas réduit thermiquement au degré d'oxydation +I conduisant à de la germination parasite et donc à des solutions plus polydisperses. Si la solution a bien gardé la bonne teinte jaune, on y ajoute, toujours au bain marie à 60°C sous très vive agitation, 150µL de 8-hydroxyquinoline (HQL) à 0,4M dans le tétrahydrofurane (THF) qui est le réducteur. Puis afin d'éviter les la germination parasite, on ajoute au bout de 10 secondes la quantité de germe désirée selon la taille que l'on veut obtenir. Il suffit après ces deux ajouts de retirer la solution qui doit être devenue rouge et de la laisser refroidir à température ambiante (Figure 17).

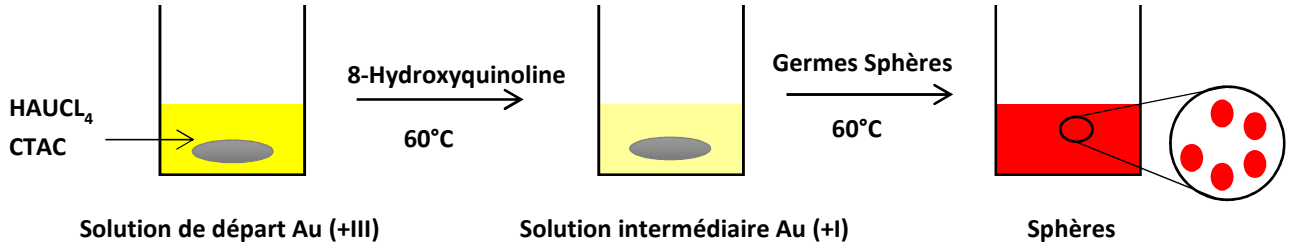


Figure 17 : Synthèse des sphères par la méthode de croissance sur germes

Le réducteur utilisé n'est donc pas le plus commun. En effet, dans la littérature nous sommes plus souvent confrontés à l'acide ascorbique, au borohydrure de sodium ou encore au citrate de sodium comme vu précédemment. Cependant, nous nous sommes aperçus que les propriétés de chélation de la 8-hydroxyquinoline (HQL) envers les métaux et la présence de ses fonctions phénol en fait un bon réducteur, doux mais très efficace, avec l'or permettant un meilleur contrôle de l'étape de réduction contrairement aux réducteurs dit forts.

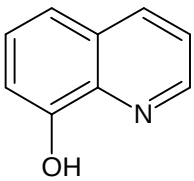


Figure 18 : 8-hydroxyquinoline (HQL)

Influence de la variation de la quantité de germes

Nous allons voir maintenant plus en détail l'influence de la quantité de germe en s'appuyant sur quelques analyses telles que la spectroscopie UV-Visible qui nous donne des informations sur la pureté et l'absorption de nos solutions. Puis grâce à des analyses en diffusion dynamique de la lumière (« Dynamic Light Scattering » DLS) et en imagerie MET nous allons voir l'évolution de la taille de nos nanoparticules.

Nous avons travaillé ici avec 5 volumes de germes différents. La Figure 19 montre les différentes solutions obtenues.

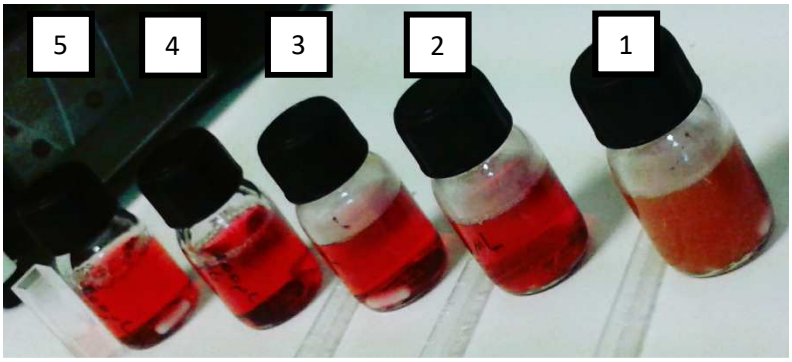


Figure 19 : Solution de nanoparticules sphériques préparées avec différentes quantités de germes respectivement 5, 25, 50, 100 et 200µL

En observant les solutions, on peut déjà avoir une idée de la taille des nanoparticules obtenues. En effet, plus il y a de germes plus les solutions sont translucides. Ceci est tout à fait en accord avec les résultats attendus, en effet, plus on met de germes plus l'or réduit a de sites pour se fixer donc les particules seront plus nombreuses et plus petites. Au contraire, pour que les particules soient grosses il ne faut que très peu de germe. On observe aussi une augmentation de la diffusion des nanoparticules plus on diminue la quantité de germes ce qui est le cas de la solution 1 qui présente une forte opacité.

En analysant ces solutions en spectroscopie UV-Visible, nous avons pu vérifier cette tendance d'augmentation de la diffusion en diminuant la quantité de germe (Par souci de clarté, seuls quatre spectres d'absorption sont présentés Figure 20). Si l'on compare la courbe de la solution 1 aux autres, on observe clairement une participation plus importante de la diffusion. C'est en regardant les queues de bandes, vers 650nm pour les solutions 2, 4 et 5 et vers 750nm pour la solution 1, que l'on voit qu'elles sont plus nettes pour les solutions 2, 4 et 5 alors que celle de la solution 1 traine sur une centaine de nanomètre donnant une bande d'absorption plus large que pour les trois autres. Le deuxième point observé ici est que plus il y a de germes plus le plasmon se décale vers le bleu. En effet, plus on a de petites particules plus leurs bandes plasmons sont situées vers 500nm. A l'inverse, elles se décaleront vers 600nm lorsque les particules sont plus grosses.

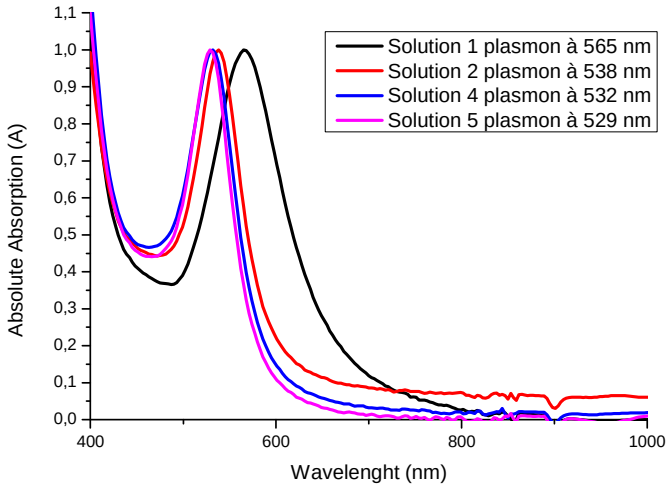


Figure 20 : Spectre UV-Visible des solutions des nanoparticules sphériques préparées avec différentes quantités de germe

Nous avons ensuite étudié ces particules en DLS pour évaluer l'évolution de leur taille (Tableau 5) en fonction de la quantité de germes. Bien que cette méthode soit moins précise que la MET, elle est plus accessible en routine et rapide. Elle prend en compte la couche électrostatique autour des particules constituées par les surfactants qui s'arrangent en bicouches (Figure 21). En effet, la solubilisation dans l'eau implique la formation de cette bicouche de manière à présenter vers le solvant des groupements hydrophiles. Cette solution présente l'avantage de laisser la surface plus accessible et/ou plus facilement modifiable, ce que nous verrons par la suite dans la partie fonctionnalisation. La DLS nous permet facilement de comparer les tailles de nos particules.

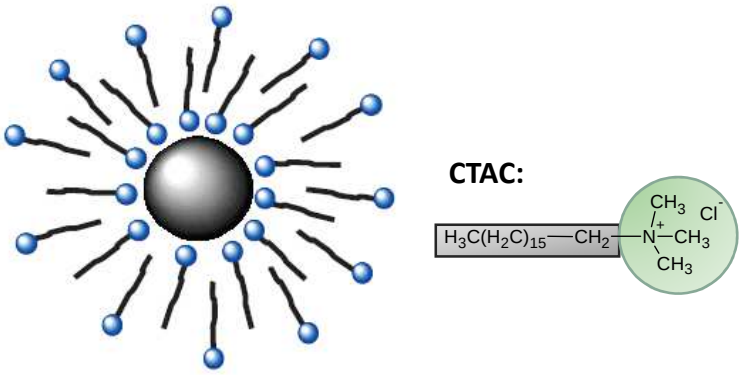


Figure 21: Arrangement du CTAC autour d'une nanoparticule sphérique avec en bleu la partie hydrophile et en noir la partie hydrophobe

On voit dans le tableau récapitulatif des résultats en DLS que pour toutes les quantités de germes, on a un très bon indice de polydispersité inférieur à 0,1. On constate également que plus on met de germe plus le diamètre de nos particules diminue en accord avec nos hypothèses précédentes.

Volume de germe (µl)	Indice de polydispersité (PDI)	Diamètre (nm)
200	0.072	45,6
100	0.054	48,5
50	0.042	58.5
25	0.069	69.3
5	0.094	108,2

Tableau 5 : Indice de polydispersité et tailles des différentes sphères mesurées en DLS

Pour connaitre la morphologie exacte et la taille réelle de nos particules, et en l'occurrence du cœur métallique, nous les avons observées en MET. Nous avons pu voir que nos particules ne sont pas parfaitement sphériques mais ressemblent plus à des hexagones qui ont le même comportement que les sphères au vu de leur résonance plasmon. Nous avons pris l'exemple des sphères « 100µl » et des sphères « 5µl » (Figure 22). Chaque taille a été moyennée en prenant en compte 100 nanoparticules et nous avons obtenu une taille de 42nm pour les « 100 µl » et de 103nm pour les « 5 µl » soit respectivement 3nm et 5nm de moins qu'en DLS.

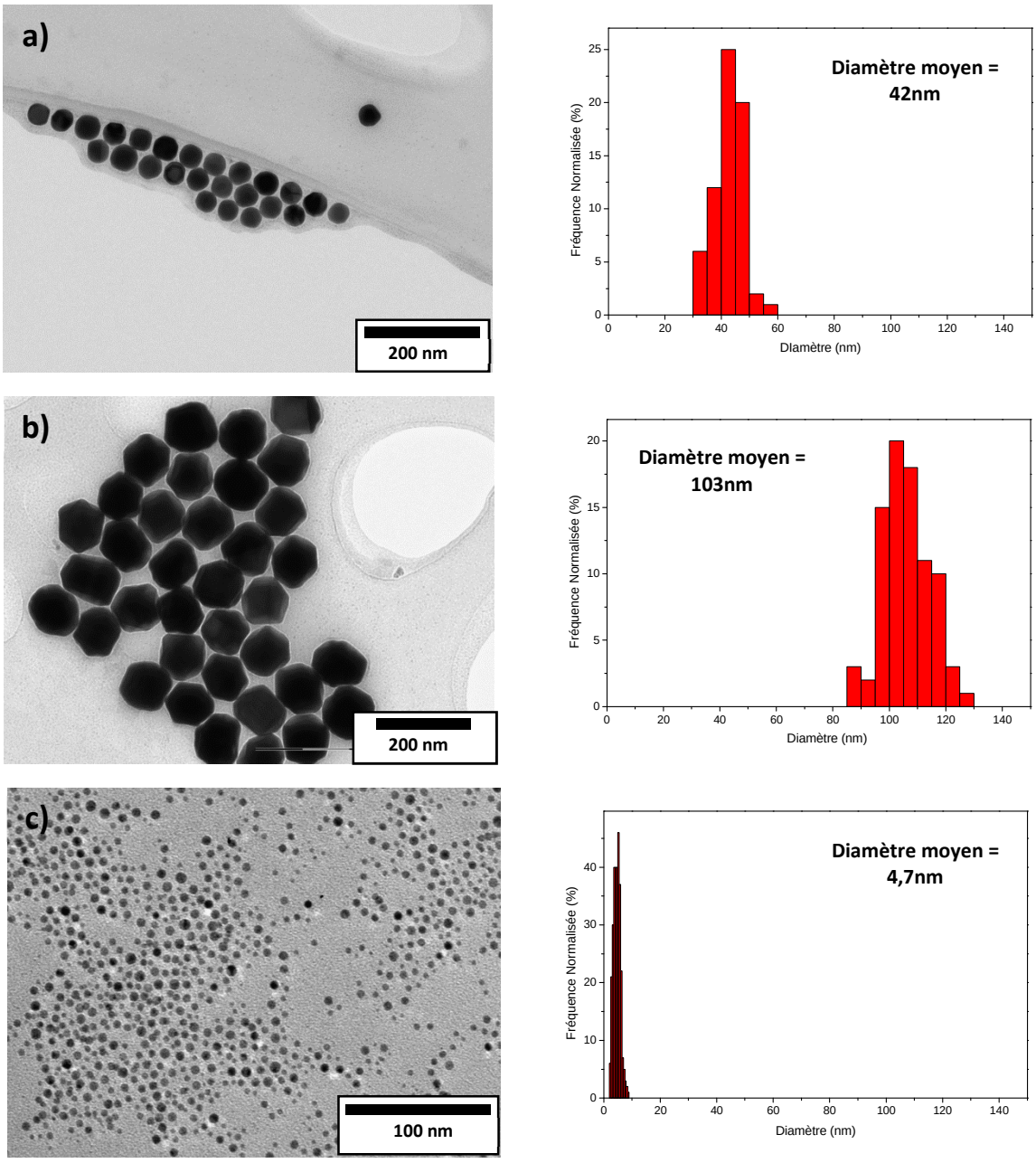


Figure 22 : A gauche : Image de Microscopie Electronique en Transmission (MET) des sphères avec a) 100µl de germes ; b) 5µl de germes ; c) germes de départ / A droite : leur distribution en taille respectives. La distribution étant estimée sur minimum 100 objets.

Cette méthode de synthèse de sphère par croissance sur germe ne permet pas d'obtenir des nanoparticules aussi pures qu'avec la méthode Turkevich, comme on le voit sur les graphiques de distribution en taille, mais nous permet, à partir de germes très purs de 4,7 nm, de synthétiser rapidement une large gamme de sphère de tailles différentes (de 40 à 110 nm de diamètre) couvrant le spectre UV-Visible de 500 à 600nm.

Nous avons pu voir dans la littérature que les sphères ne permettent pas d'atteindre des longueurs d'onde plus élevées, mais nous allons voir maintenant que les nanoparticules anisotropes, elles, le permettent aisément.

B. Nanoparticules anisotropes

Les formes anisotropes deviennent extrêmement intéressantes car elles présentent plusieurs fréquences de résonance en fonction de la polarisation (longitudinale, transversale), l'exemple le plus étudié car le plus simple étant les nanobâtonnets. [2; 67] La résonance longitudinale, beaucoup plus intense que la transversale, est située à des longueurs d'ondes supérieures permettant d'atteindre le proche infrarouge (NIR). [68] Plus récemment, les structures pointues telles que le nanoétoiles et bipyramides se sont avérées plus intéressantes car le champ généré à leurs extrémités est plus fort par rapport aux nanobâtonnets. [57; 58; 69]

1. Nanobipyramides d'or

Les formes bipyramidales sont extrêmement intéressantes car elles présentent des bandes plasmon très étroites. Les bipyramides ont d'abord été obtenues comme sous-produits et/ou considérées comme des nanobâtonnets atypiques. [55; 56] Malgré de nombreuses publications, aucune étude ne montre la préparation de ces objets possédant des bandes plasmons longitudinales supérieures à 1300 nm avec un bon rendement. [58; 70] Dans la plupart des cas, les rendements de synthèse sont faibles, dû à la présence d'impuretés de formes différentes. La pureté finale pouvant être améliorée après plusieurs étapes de purification [70]. Récemment, Zhou *et al.* ont rapporté une méthode pour la synthèse de bipyramides avec un bon rendement et une bonne pureté, mais avec une distribution polydisperse des nano-objets. [71] Le contrôle précis de la préparation de ces objets avec une grande pureté reste donc un grand défi. Nous avons poursuivi les travaux initiés au laboratoire pour mettre au point une synthèse de bipyramides d'or, permettant à la fois de contrôler leur forme, leur taille et leur troncature donc de contrôler précisément la position de la bande de résonance plasmon longitudinale afin d'atteindre une large gamme de longueur d'onde s'étendant jusque l'infrarouge.

Cette synthèse de nanobipyramides a été réalisée via la même approche que pour les sphères. Cette synthèse par croissance sur germe est toujours divisée en deux étapes principales : la synthèse des germes qui est l'étape clé vers la mise au point de la forme et de la taille des nanoparticules finales suivie de l'étape de croissance anisotrope des nanoparticules sur ces germes. Il est important de noter que la qualité (rendement, forme) des nanobipyramides finales dépend fortement de la morphologie des germes, comme indiqué par Guyot-Sionnest *et al*. Lorsque les germes sont monocristallins le procédé conduit à des nanobâtonnets, dans le cas où ils sont polycristallins, on obtient des bipyramides. [56] Avec cette méthode, l'étape de préparation des germes est la plus sensible et la moins reproductible, donc la plus critique, pouvant conduire à une mauvaise reproductibilité de l'ensemble du procédé. Des paramètres de synthèse tels que la vitesse d'ajout de l'agent réducteur ($NaBH_4$), la température de la solution de sel d'or pendant cette addition, le pH de la solution et la pureté des réactifs sont fondamentaux. Le type de tensioactif utilisé pour la préparation des germes est également très important. Il est connu que le CTAB (bromure de cétyltriméthylammonium), est un bon agent stabilisant des nanoparticules d'or et que l'effet du contre-ion sur la morphologie des particules est non négligeable. [56; 72] La plupart du temps, deux types de germes sont décrits dans la littérature : les germes CTAB ou citrate. [55-59; 73] Au cours de cette thèse, nous avons utilisé le CTAC (chlorure de cétyltriméthylammonium) comme agent stabilisant, car il est plus réactif en raison de sa plus faible affinité avec la surface de l'or. Enfin, pour améliorer la méthode de synthèse, nous avons ajouté une étape facile, mais critique, consistant en un vieillissement rapide des germes d'or à 85 ° C. Cette étape augmente la polycristallinité et la taille des germes (Figure 23).

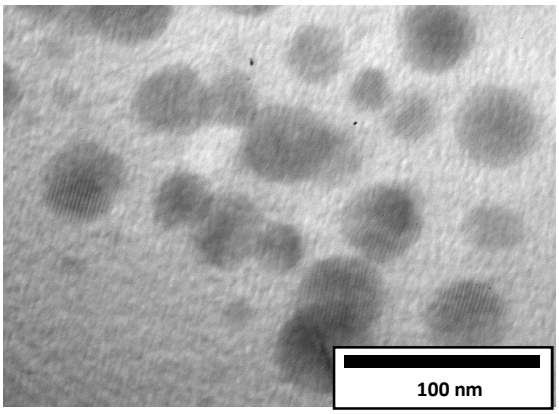


Figure 23 : Image HRTEM montrant la polycristallinité des germes traités 1h à 85°C.

La deuxième étape du procédé consiste en la croissance des bipyramides par une réduction de sel d'or en présence des germes, d'un sel d'argent, d'un agent réducteur (HQL) et d'agents tensioactifs. Cette méthode permet de synthétiser une large gamme de bipyramides avec différents aspects ratio, i.e., une variation de leur longueur et de leur diamètre donc de leur forme, nous donnant la possibilité de régler leurs propriétés optiques c'est-à-dire leurs bandes de résonance plasmon, dans un large éventail de longueur d'onde de 600 nm à 1850 nm. Chacune des morphologies dépend fortement de la nature du tensioactif utilisé pour l'étape de croissance. Lorsque le CTAB a été utilisé, nous avons obtenu des bipyramides d'une longueur de 40 à 180 nm avec des aspects ratios compris entre 2 et 5 (Figure 24 gauche). Dans le cas d'un mélange de CTAB/CTAC, nous avons obtenu des bipyramides allongées avec des longueurs comprises entre 130 à 300 nm avec un rapport d'aspect plus élevé de 6 à 14 (Figure 24 droite).

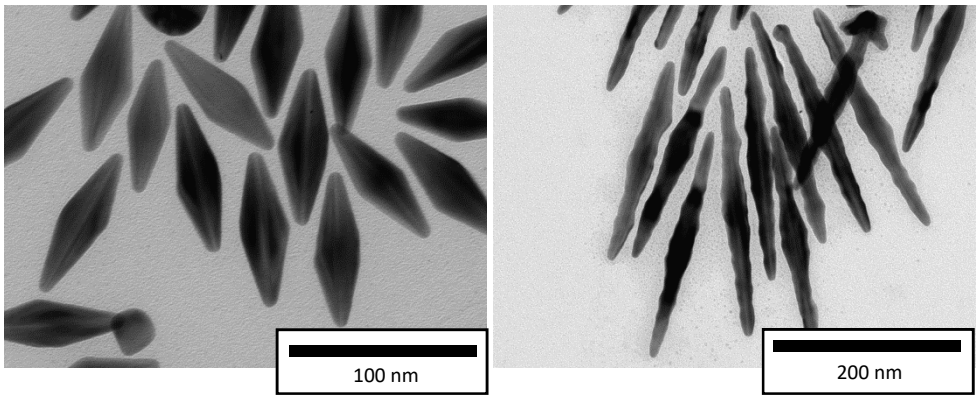


Figure 24 : Images MET montrant des exemples de bipyramides préparées avec du CTAB (à gauche) et un mélange de CTAB/CTAC (à droite).

Les bipyramides préparées avec le CTAB montrent des formes de type diamant régulier avec des bords droits. Dans le cas des bipyramides allongées, les images MET ont confirmé qu'elles sont plus longues avec des dimensions de 15-20 nm en largeur et 180-250 nm de longueur, mais leurs bords sont irréguliers. En utilisant le CTAB, nous sommes en mesure de contrôler la taille des bipyramides en faisant varier soit la concentration en agent tensio-actif soit la quantité de germes ajoutée à la solution de croissance. Ainsi, un contrôle précis de la longueur d'onde de résonance plasmon entre 500 et 1000 nm est possible. Nous obtenons des résonances fines dans le proche infrarouge, représentant la résonance plasmon de surface longitudinale, qui se décale vers le bleu quand on augmente la concentration en CTAB de 35 mM à 50 mM (Figure 25 gauche). La modification de la quantité de germe à une concentration CTAB de 45 mM conduit à des résultats plus significatifs en termes de déplacement de la longueur d'onde et donc de variation de forme des nanoparticules (Figure 25 droite).

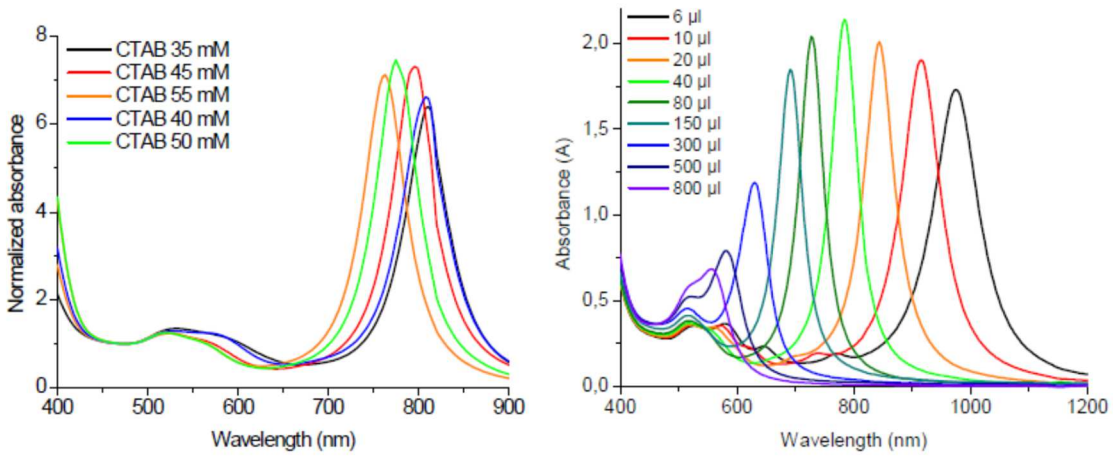


Figure 25 : Spectre d'absorption des synthèses de bipyramides CTAB à gauche : avec variation de la quantité de CTAB (quantité de germe= 40µL) / à droite : avec une variation de la quantité de germe (CTAB=45mM)

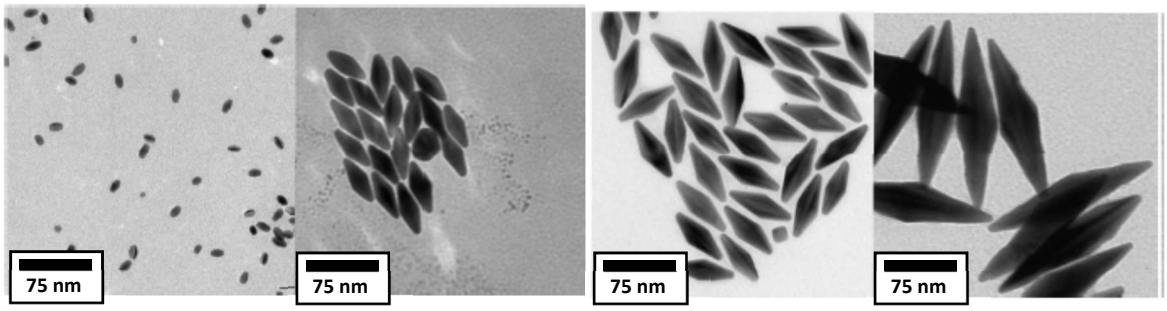


Figure 26 : Images MET de bipyramides CTAB avec respectivement 800, 80, 40 et 6 µL de germes

Un fait intéressant est que lorsqu'on utilise une grande quantité de germes (Figure 26) avec 800 µL de germes), on obtient de petites structures en forme de grains de riz présentant une résonance de plasmon de surface longitudinale inférieure à 600 nm. Bien que la structure bipyramidale soit encore observable, on ne voit tout de même pas de cotés bien distinct. A l'inverse, dans les cas où il n'y a pas une grande quantité de germe, la bande plasmon de résonance s'est clairement déplacée vers le proche infrarouge avec des résonances intenses dans la gamme 800 à 1000 nm, ce qui se traduit sur la forme des particules par un allongement avec formation de pointes plus distinctes et un grossissement de celle-ci.

Bien que cette méthode permette d'atteindre le proche infrarouge, elle est encore limitée en ce qui concerne le décalage vers des longueurs d'ondes plus élevées. Ce phénomène peut être attribué à la forte interaction de l'or avec les ions bromure du CTAB, ce qui peut ralentir la réduction et entraver la croissance des bipyramides par re-dissolution partielle des pointes d'or instable. [59] Pour surmonter ce problème, le CTAC a été utilisé pour limiter la concentration de bromure tout en maintenant une haute concentration de tensioactif. Ainsi, en utilisant un mélange de CTAB et de CTAC, nous avons été en mesure d'augmenter la croissance de nos nanostructures d'or donnant des bipyramides que l'on appelle bipyramides allongées. Dans le cas d'une concentration de tensioactif faible, similaire au processus des bipyramides CTAB, le rendement de bipyramides allongées était beaucoup plus faible. Nous l'avons optimisé en augmentant fortement la concentration totale du mélange CTAB / CTAC. Les images MEB confirmant ce rendement très élevé avec comme seules impuretés observées quelques nanosphères (Figure 27).

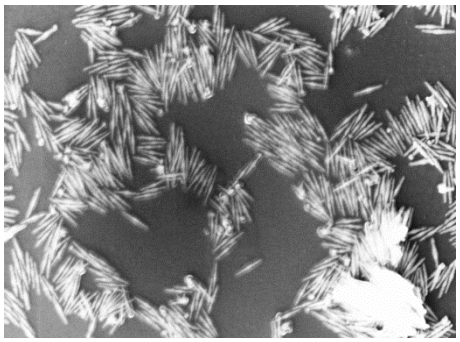


Figure 27 : Image Microscopie électronique à balayage (MEB) de nanobipyramides allongées montrant l'homogénéité et le bon rendement des particules.

Quel que soit le rapport CTAC/CTAB, l'aspect global des structures est le même, avec des objets allongés présentant des formes de javelots avec des bouts pointus (estimés à 2-4 nm) et des bases larges en leur centre (Figure 29). Ces systèmes sont très différents des bipyramides classiques. Quand on observe leurs bords, on peut constater qu'ils sont irréguliers. Des bipyramides avec des surfaces rugueuses de ce type ont déjà été observées sur particule unique au microscope.[74] Pour une même quantité de CTAC, nous avons pu développer de tels systèmes allant de 150 nm pour les plus grandes quantités de CTAB à 300 nm lorsque la quantité de CTAB a été abaissée.

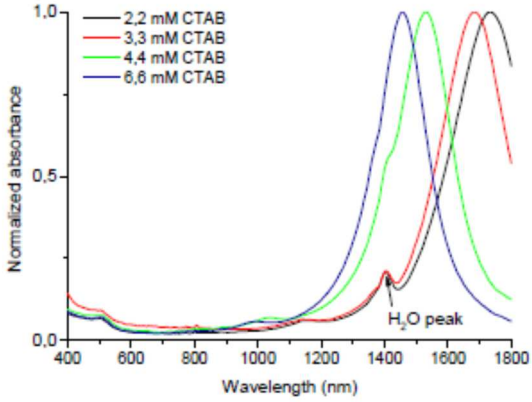


Figure 28 : Spectre d'absorption des bipyramides allongées avec un variation de la quantité de CTAB (Concentration en CTAC constante à 140 mM).

Les nanobipyramides allongées obtenues avec ces mélanges CTAC / CTAB ont une résonance plasmon dans la gamme 1400-1800 nm (Figure 28). La bande observée est très intense et fine avec un décalage vers le rouge lorsque la quantité de CTAB diminue, ce qui est confirmé par les observations en MET (Figure 29). D'autres signaux sont également observés avec de petites intensités dans la gamme 800-1200 nm probablement dû à des résonances quadripolaires et octupolaires. Enfin, la bande à 500 nm de chaque échantillon correspond à la base de l'objet.

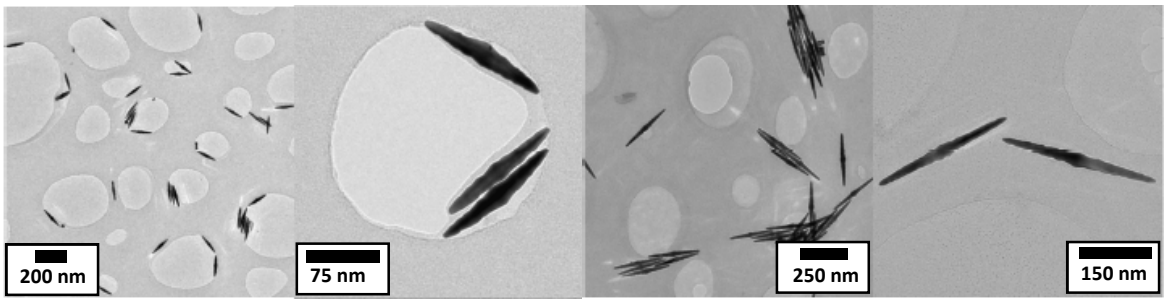


Figure 29 : MET sur bipyramides allongées préparées avec un mélange CTAB/CTAC (8 mM CTAB, 140 mM CTAC, 65 µL HQL) (les deux photos de gauche), bipyramides allongées préparées avec un mélange CTAB/CTAC (2,2 mM CTAB, 140 mM CTAC, 65 µL HQL) (les deux photos de droite)

Le rôle de l'agent réducteur sur la méthode a également été étudié (en annexe, *Nanoscale*, 2015, + Supporting Information). Nous avons constaté que la pureté optique était beaucoup plus élevée avec l'HQL qu'avec l'acide ascorbique et que la concentration en surfactant peut être réduite de plus de 8 fois. Ceci s'explique par le fait que l'HQL est réducteur faible ce qui limite la formation de sphères. Les tests effectués avec d'autres réducteurs, comme le 2-naphtol et 2-méthyl-8-hydroxyquinoléine prouvent que le noyau de quinoléine est très important pour la pureté des nanoparticules, par le ralentissement de la réduction

Les structures des bipyramides (Figure 30 haut) et des bipyramides allongées (Figure 30 bas) ont été analysées en « Selected Area Electron Diffraction » (SAED) et en HRTEM. On observe que ces nanoparticules sont à la fois cristallines avec une structure CFC et avec les paramètres de maille standard. Un fait intéressant est que quel que soit le procédé utilisé et malgré les différences entre les deux architectures, la structure est la même.

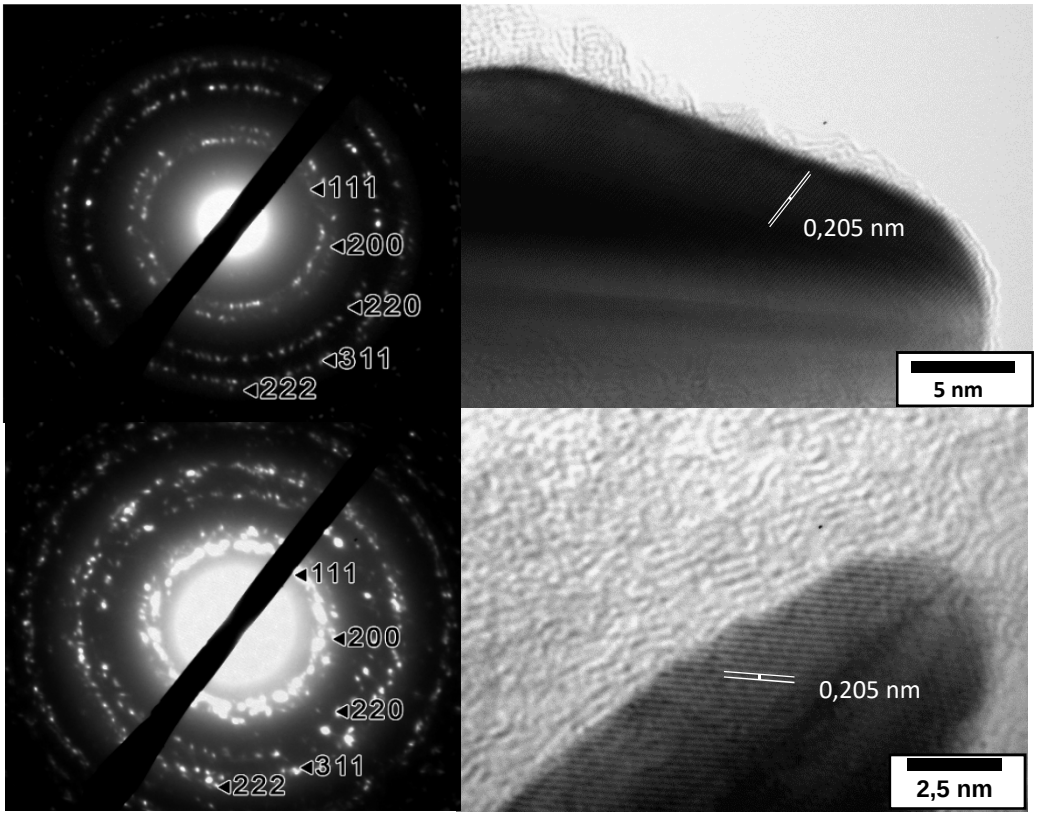


Figure 30 : HRTEM et SAED d'une pointe de bipyramide normale (en haut) et de bipyramides allongées (en bas)

Ces résultats ont été confirmés par une étude en diffraction des rayons X (DRX) sur une couche de nanoparticules obtenue par dépôt d'une solution concentrée sur un substrat suivi de l'évaporation du solvant (Figure 31). Les diffractogrammes montrent un signal très intense selon le plan 111 par rapport aux autres. Habituellement, pour une particule d'or isotrope à structure CFC, le rapport entre l'intensité du plan 111 de diffraction et les autres plans est de l'ordre de 2 pour 200, 3-4 pour 220 et de 10-15 pour 311 à 222. Ici, les diffractions des autres pics sont trois fois plus faibles en intensité et deux fois plus large à mi-hauteur (FWHD). Ce résultat met en évidence clairement la croissance anisotrope de ces deux types de particules le long d'une direction préférentielle, en général le plan 100. Si nous comparons les diffractogrammes des bipyramides normales et des bipyramides allongées, la similitude est surprenante. Normalement, on suppose que plusieurs objets anisotropes montrent une plus grande différence d'intensité entre les pics. La seule différence est que l'asymétrie des pics 220 et 311 est plus prononcée. Nous pouvons supposer que la structure particulière des particules allongées en dents de scie est responsable de ce comportement. Ces résultats suggèrent qu'on a la même configuration pour ces systèmes avec une structure penta-maclé. Les formes pointues sont dues à l'apparition de différentes phases le long de l'axe longitudinal conduisant aux pointes. La principale différence entre les bipyramides normales et les allongées est donc leur méthode de synthèse.

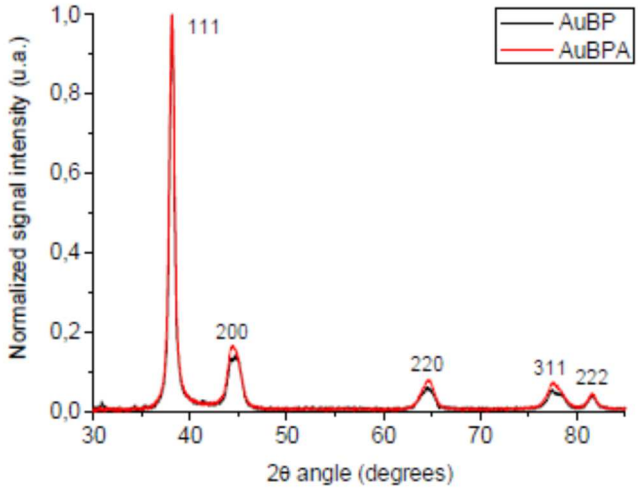


Figure 31 : Diagramme de diffraction des rayons X des bipyramides normales and allongées après dépôt d'une solution concentrée sur substrat

Explication du mécanisme de croissance

Parmi les nombreux paramètres qui influent sur la structure finale, la structure des germes est la plus déterminante. Il a déjà été montré que les germes multi-maclés conduisent généralement à des bipyramides présentant une structure pentamaclés. [59] En se basant sur nos résultats, nous pouvons supposer que pendant le vieillissement, les germes stabilisés au CTAC passent d'une forme monocristalline à polycristalline avec une structure pentamaclée dû à une maturation thermodynamique.

Les ions argent sont essentiels à la croissance anisotrope. En effet aucune bipyramide n'a été observée sans ions Ag^+ avec l'utilisation de CTAC ou CTAB. [55] Le mécanisme de croissance des germes assistés à l'argent(I) n'est pas encore bien compris, mais trois hypothèses principales peuvent être trouvées dans la littérature : un dépôt d'argent, [55] un dépôt de bromure d'argent sur la surface d'or [75] ou une interaction avec le complexe d'argent CTAB. [76] Dans tous les cas, la croissance est bloquée sur les plans Au {110} et conduit à une croissance le long de l'axe de maclage des germes sur les plans Au {100}. D'autre part, les anions Br^- sont connus pour s'adsorber essentiellement sur les plans Au {100}, ce qui ralentit la croissance sur ces plans. Par conséquent, le rapport d'aspect de la particule peut être contrôlé par l'équilibre entre ces deux phénomènes et la croissance sélective le

long de l'axe {110} (Figure 32). Ainsi, une plus faible concentration d'ions de brome permettrait d'améliorer le rapport d'aspect des bipyramides, mais si le mécanisme est basé sur un complexe argent(I)-CTAB ou un dépôt d'halogénure d'argent sur les faces, une quantité de brome minimal ou une concentration halogénure est nécessaire pour obtenir ces bipyramides à haut rendement. Les nanoparticules allongées avec un rapport d'aspect élevé peuvent être obtenues de manière sélective en augmentant la concentration de tensioactif et en remplaçant la plupart du CTAB par du CTAC. Un contrôle minutieux du rapport Br^-/Cl^-, permet de régler le rapport d'aspect et conduit à une forte variation de la résonance plasmon longitudinale (décalé jusqu'à 1 000 nm par rapport à des bipyramides normales) sans faire varier la quantité de germes d'or [55]. Ce résultat montre également l'importance du rapport d'aspect et de la troncature des particules.

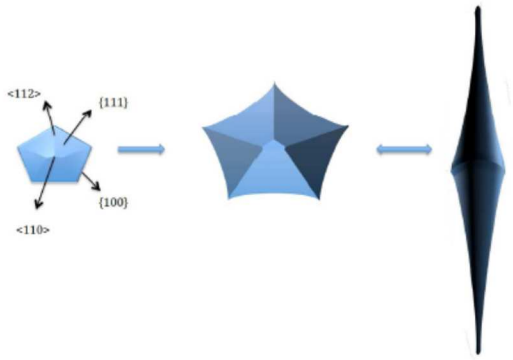


Figure 32 : Illustration du mécanisme de croissance basé sur des germes décaèdrique cristallin (à gauche), avec une croissance idéale le long de l'axe {110} (Vue de dessus). Expérimentalement, la croissance semble donner des morphologies plus lisses (smoother) avec des bases pentagonales déformées (à droite).

Contrôle de la troncature

Il est bien établi que la résonance plasmon de surface longitudinale varie avec le rapport d'aspect des nanoparticules anisotropes. Dans notre cas, les bipyramides se comportent de la même manière que les nanobâtonnets : plus le rapport d'aspect est élevé, plus la résonance plasmon longitudinale l'est aussi. Dans le cas des bipyramides allongées, la résonance plasmon longitudinale est beaucoup plus sensible au rapport d'aspect. En fait, la troncature et le rapport d'aspect sont reliés, puisque la troncature réduit le rapport d'aspect. En faisant varier la troncature des bipyramides d'or, il est donc possible de jouer sur la résonance plasmon longitudinale. En fait, la plupart des synthèses de bipyramides dans la littérature jouent sur la modification de cette résonance plasmon longitudinale en fonction des différences de troncature, ou en d'autres termes, de la netteté des pointes. Dans notre cas, le contrôle précis de la troncature des bipyramides a été réalisé en utilisant une plus faible concentration en agent réducteur (Figure 33). Des exemples d'images MET de deux types de nanobipyramides tronqués sont présentés ci-dessous.

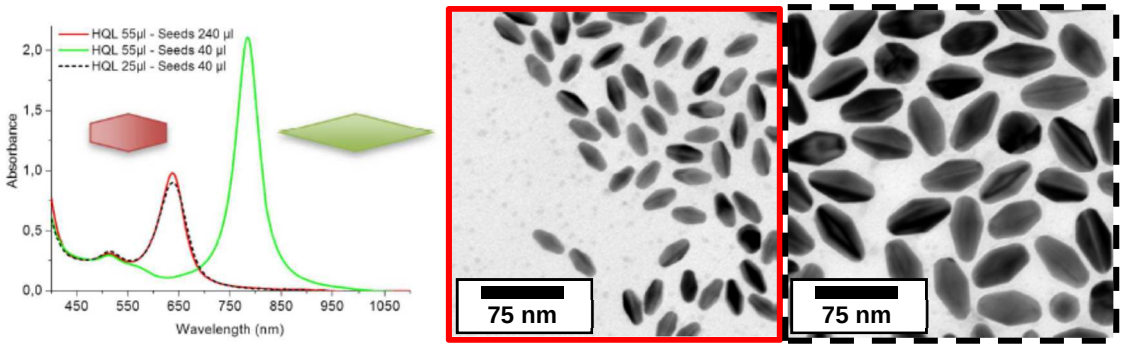


Figure 33 : Résonance plasmon longitudinale de bipyramides tronquées obtenues avec 55 µl HQL + 240 µl de germes (rouge) par rapport à de petites bipyramides tronquées obtenues avec 25 µl HQL + 40 µl de germes (pointillés noirs) et à des bipyramides normales obtenues avec 55 µl HQL + 40 µl de germes (vert) / Images MET correspondantes de bipyramides tronquées obtenues avec 55µl HQL + 240µl de germes (à gauche) et 30µl HQL + 40µl de germes (à droite).

Il peut être intéressant de séparer ces deux paramètres, et une façon de le faire, est de calculer le rapport d'aspect "idéal" de la particule non tronquée. La troncature peut être facilement calculée en utilisant le rapport du diamètre de la pointe par rapport au diamètre central de la bipyramide. Montré Figure 34, il est le rapport entre la longueur totale de l'objet non-tronquée et le diamètre central, qui est le même pour une bipyramide tronquée et idéale. Puisque la longueur de l'objet idéal peut être déduit des diamètres des pointes et du centre, et de la longueur des bipyramides tronquées, il est donc facile de calculer ce « rapport d'aspect idéal ». Ceci revient au même d'utiliser l'angle des pointes [59; 77] mais il peut être difficile à mesurer sur les bipyramides allongées en raison de leur forme ondulée. En utilisant le rapport d'aspect "idéal" et la troncature, il est possible, par exemple, de déceler des problèmes au cours d'une synthèse. Ces résultats peuvent être corrélés au calcul théorique basé sur la géométrie en forme de bi-cône.

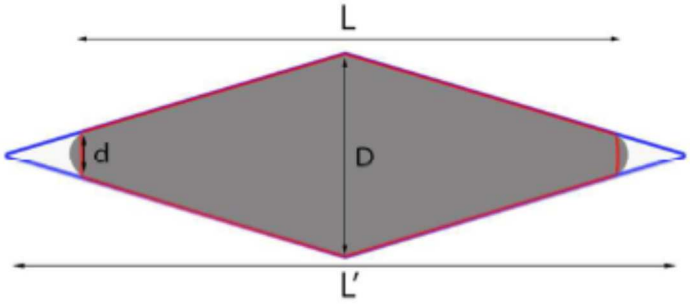


*Figure 34 : Illustration d'une bipyramide tronquée : une bipyramide tronquée (en gris) comparée à un objet idéal non tronqué (en bleu). L étant la distance de pointe à pointe d'une bipyramide tronquée et L' celle de la non tronquée. D est le diamètre central des bipyramides et d celui des pointes. L' peut être calculée en utilisant L'=L*D/(D-d)*

Afin d'analyser ces données optiques expérimentales, et obtenir des informations supplémentaires, nous avons calculé des spectres théoriques avec la « Discrete Dipole Approximation » (DDA) avec la collaboration du Dr Jean Lermé de l'Institut Lumière Matière de Lyon (en annexe, *Nanoscale*, 2015).

Les paramètres de la longueur de la géométrie "bicône" tronqué (Figure 34), qui est, L (longueur générale), D (diamètre de la base circulaire) et d (diamètre des deux sommets circulaires), ont été déduite à partir d'images MET (valeurs moyennées sur plusieurs particules) et ont été répertoriées dans le Tableau 6.

Germe (µL)	HQL (µL)	LSPR (nm)	L (nm) « MET »	D (nm) « MET »	d (nm) « MET »	L' (nm) = L*D/(D-d)	Rapport d'aspect « MET »	Rapport d'aspect « Idéal »	Troncature (%)
240	55	640	31 ,5	14	5,25	50,4	2.25	3.6	38
40	55	775	93,5	34	8	122,3	2.75	3.6	24
40	25	640	61,4	34	17	122,8	1,8	3.6	50

Tableau 6 : Résumé des différents paramètres des bipyramides de la Figure 33 (surfactant CTAB)

En analysant les résultats répertoriés dans le tableau ci-dessus, on s'aperçoit tout d'abord qu'il est très difficile d'obtenir des nanobipyramides avec un rapport d'aspect idéal. En effet, comme dit précédemment, les pointes ont tendance à s'oxyder immédiatement lors de la synthèse. Une façon de limiter ce phénomène est de rajouter pendant la croissance de nos particules une quantité supplémentaire de réducteur (HQL), ce que nous faisons pour les nanobipyramides allongées réalisées dans un mélange de CTAB/CTAC. Cependant, même pour ces objets, le rapport d'aspect idéal n'est pas atteint et il est très difficile de descendre en dessous de 15% de troncature.

Il est cependant intéressant de remarquer que nous avons un bon contrôle de cette troncature en jouant sur la quantité de HQL comme le montre l'obtention des nanobipyramides à 640 nm avec 25 µL de HQL. Ces particules ont en effet été obtenues avec la même quantité de germes (40 µL) que celle à 775 nm, mais une diminution de 30 µL de HQL nous a permis de diminuer de 135 nm la LSPR. Ces particules ont donc une LSPR équivalente aux particules réalisées avec 240 µL de germe et 55 µL de HQL mais gardent un volume plus important vu qu'elles conservent un diamètre plus important comme le montrent les photos MET de la Figure 33. Nous avons donc grâce à cette voie de synthèse la possibilité de contrôler quasi parfaitement la forme de nos objets pour décaler la LSPR comme nous le désirons, il nous suffit de faire varier la quantité de réducteur.

En conclusion, nous pouvons dire que nous avons de bonnes connaissances dans la synthèse de ces nanoparticules anisotropes qui présentent une résonance plasmon de surface spécifique avec deux contributions, à savoir transversales et longitudinales. C'est grâce à leurs structures en pointes que le champ électromagnétique localisé au niveau des pointes est intense. Elles sont donc d'un grand intérêt dans une large gamme d'applications optiques. Nous avons été en mesure de développer une voie de synthèse permettant un contrôle de leur rapport d'aspect en passant par un contrôle de leur troncature, ce qui nous a permis d'obtenir des particules pouvant recouvrir le visible et le proche IR. Nous sommes même allés encore en plus loin en mettant au point des nanoobjets sans précédent, les nanobipyramides allongées, qui nous permettent avec leur rapport d'aspect élevé d'atteindre des LSPR jamais obtenues dans la littérature, de l'ordre de 1850 nm. Ceci nous ouvre des perspectives importantes pour des applications dans les longueurs d'onde de l'IR. Cette étude sur la synthèse des nanobipyramides nous a permis de publier dans le journal *Nanoscale* en 2013.

2. Nanoétoiles d'or

Au vu des résultats obtenus pour les nanobipyramides d'or dont nous avons pu faire varier la bande de résonance plasmon de 500 à 1850 nm pour couvrir l'entièreté du spectre visible et une bonne partie de l'infrarouge, nous avons donc voulu transposer ces résultats sur d'autres objets composés de pointes : les étoiles. En effet, ces objets sont de très bons candidats pour avoir des effets de pointes plus importants que les nanobipyramides vu le nombre supérieur de pointes. Pour cela nous sommes partis de la méthode mise au point au laboratoire pour synthétiser nos étoiles (en annexe, *Langmuir*, 2013).

Cette méthode, développée brièvement dans la partie bibliographique des synthèses des étoiles, utilise comme pour les bipyramides la méthode de croissance par germination assistée et dont la synthèse des germes de 13nm-citrate a été décrite dans la partie « Méthode de Turkevich : Sphère de 13nm-Citrate ». Dans cette partie, nous avons abordé le manque de stabilité des nanoparticules stabilisées au citrate et qu'elles devaient être fonctionnalisées immédiatement après synthèse pour être conservées. C'est ce que nous faisons en fonctionnalisant immédiatement les germes au bromure de domiphène qui va remplacer les citrates autour des particules sans empêcher la croissance de nos nanoétoiles tout en stabilisant ces germes pour quelques mois. Les groupes phénoxyéthyle du bromure de domiphène peuvent induire un encombrement stérique sur la surface des nanoparticules d'or, ce qui pourrait créer un manque de fonctionnalisation (par exemple, formation de couches de protection auto-assemblées inhomogènes), contrairement à la fonctionnalisation traditionnelle au CTAB (Figure 35). On voit bien sur cette figure que la bande vers 1000 nm, qui correspond à la résonance plasmon des pointes est beaucoup plus intense avec les 13 nm-Dom qu'avec les 13 nm-CTAB ou bien qu'avec les 13nm-MyrBr (au bromure de myristyle) ce qui signifie que les pointes sont plus prononcées et donc les étoiles mieux définies.

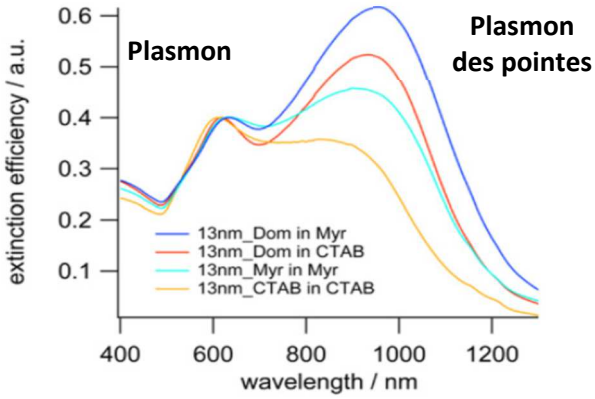


Figure 35 : Spectres d'extinction des étoiles d'or synthétisées avec différents germes dans différentes solutions de croissances

Pour cela il suffit d'ajouter une solution de bromure de domiphène à 0,2 M sous vive agitation puis de laisser la fonctionnalisation se faire à température ambiante et l'abri de la lumière pendant 48h. Ensuite il faut retirer le surplus de domiphène qui n'est pas greffé aux particules et qui peut gêner lors de la croissance des étoiles. Cette étape est réalisée par centrifugation qui est rendue possible car nos germes sont plus stables grâce à ce surfactant. Il suffit de re-disperser nos germes fonctionnalisés dans de l'eau pure et de les conserver à l'abri de la lumière. Cette solution est stable et peut être conservée plusieurs mois. L'important lors de cette étape d'échange de stabilisant est que la bande plasmon de nos germes ne change pas de forme ce qui signifie que la fonctionnalisation s'est bien passée. Elle subit un déplacement tout de même d'une dizaine de nanomètres vers le rouge dû au changement d'environnement de la particule mais ne subit aucun changement lors de la centrifugation (Figure 36).

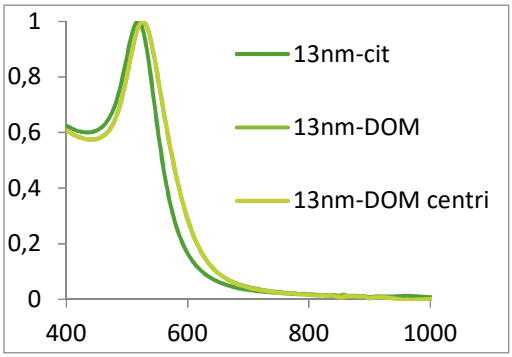


Figure 36 : Spectres UV-Visible des différentes étapes de l'échange de ligands des germes pour faire les étoiles

C'est à partir de ces germes que l'on fait croître nos étoiles d'or. Pour cela nous utilisons toujours, comme précurseur d'or, l'$HAuCl_4$ (0,46 mM) que l'on ajoute dans une solution de surfactant, ici du bromure de myristyle (MyrBr ; 25 mM), ce qui conduit à un virage de la couleur de la solution d'or du jaune à l'orange qui est due à la complexation des ions Au +III par les micelles de myristyle. Puis on ajoute du nitrate d'argent ($AgNO_3$; 0,17 mM) toujours pour la croissance anisotrope de nos particules mais cette fois on ajoute aussi de l'acide bromhydrique (HBr ; 3,7 mM) qui contribue aussi à cet effet. D'un point de vue mécanique, le nitrate d'argent réagit avec l'excès d'ions bromure pour former $AgBr_2$ (65), puis $AgBr_2$ est complexé avec les micelles de myristyle. Enfin, on utilise comme réducteur, l'acide ascorbique (AA ; 0,75 mM), qui est un réducteur fort très utilisé dans la synthèse de nanoparticules. A l'ajout de ce réducteur la solution perd sa couleur orange du fait de la réduction des ions Au +III à Au +I. Les concentrations précisées dans ce paragraphe correspondent aux concentrations dans la solution de synthèse.

A cette solution, que nous appelons la solution de croissance, sont finalement ajoutés nos germes (0,25 mL) stabilisés au domiphène, quasi simultanément avec le réducteur pour éviter une germination parasite de nanoparticules, vu le fort caractère réducteur de l'acide ascorbique. Les germes 13 nm d'or se diffusent lentement dans la solution de croissance et le complexe d'argent est sélectivement adsorbé sur le plan cristallin (110) des germes d'or,[78; 79] ce qui permet la croissance anisotrope des étoiles d'or par un procédé d'échange et de réduction galvanique. Cette solution est ensuite agitée pendant 20 secondes puis on laisse croitre les particules tranquillement pendant une douzaine d'heure à l'abri de la lumière à température ambiante. Durant cette étape de croissance la solution qui était proche de l'incolore avant l'ajout de germe devient bleu gris avec des reflets verts en transmission. A noter que si la solution devient opaque et rouge en diffusion, la synthèse ne s'est pas bien déroulée : soit en raison d'erreurs de manipulations surtout si l'ajout des germes a été fait trop lentement après celui du réducteur, soit pour un problème de concentration des solutions qui vont faire varier assez facilement les particules obtenues.

Cette synthèse étant très proche de celle des nanobipyramides, puisqu'elle utilise la même méthode, nous allons nous attarder uniquement sur deux paramètres non négligeables : le surfactant et l'ajout d'acide bromhydrique.

Le surfactant, le bromure de myristyle bien qu'étant très proche du CTAB, ne comporte en effet qu'un CH_2 de moins dans sa queue hydrophobe mais ne conduit pas aux mêmes objets. Il s'est avéré le meilleur candidat par l'expérience, en effet sur la Figure 37, on voit bien que dans un milieu MyrBr la résonance plasmon des pointes des étoiles est beaucoup plus intense.

L'autre point important est de connaitre l'utilité de l'acide bromhydrique en plus nitrate d'argent pour la croissance anisotrope. En fait, l'ajout d'HBr est plus lié à la concentration en agent tensioactif. En effet, pour des concentrations supérieures à 100mM en MyrBr, la suspension de nanoparticules

n'est pas stable et qu'elle précipite. Fait intéressant, plus la concentration en myristyle est faible, meilleurs sont les rendements et les polydispersités. Pour obtenir de bons résultats, il faut donc diminuer la quantité de MyrBr ce qui engendre la diminution des ions Br^- essentiels à la synthèse de ces particules anisotropes, d'où l'utilisation de HBr.

L'effet de l'addition d'ions bromure d'appoint provenant d'une autre source a déjà été rapporté par Garg et al. [65]. Dans ce cas précis, l'addition d'une quantité supplémentaire de HBr combinée au tensioactif leur a permis d'augmenter le rapport entre la bande d'absorption du cœur et la bande des pointes. Les images MET ont en effet révélé par la suite que les pointes sont plus prononcées lorsque HBr est présent en solution. Le comptage statistique de ces objets (sur plus de 500 objets) enregistrées sur les images MET a révélé des nanoétoiles très monodisperses (avec un rendement de 100%), avec une taille moyenne de pointe à pointe de 130 $\pm$ 10nm et d'un noyau sphérique de 60 $\pm$ 7 nm (Figure 37). Le nombre de pointes étant estimé à 10 $\pm$ 3, par cœur d'or.

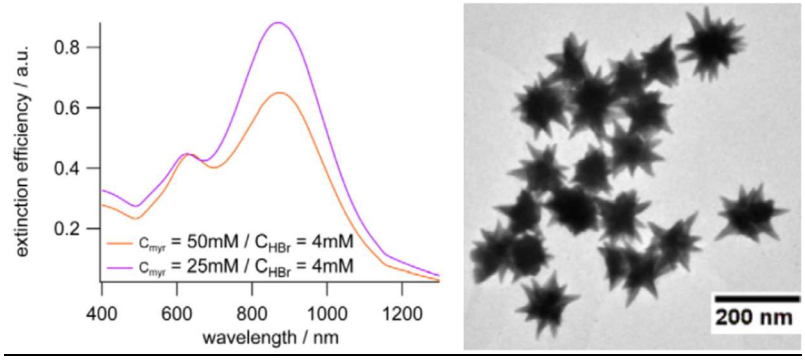


Figure 37 : (A gauche) Spectres d'extinctions d'étoiles d'or synthétisées avec différentes concentrations de surfactant en présence de HBr / (A droite) Photo MET des nanoétoiles avec 25mM de MyrBr et 4mM de HBr

Nous sommes partis de ces travaux pour mettre au point plusieurs tailles de nanoétoiles pouvant recouvrir une large partie du spectre UV-Visible et du proche infrarouge. La première voie qui nous a semblé la plus évidente était de remettre de l'or en solution en fin de synthèse pour faire croitre les pointes (Figure 38). En effet, comme on a pu le voir pour les bipyramides, quand les pointes s'allongent et qu'on augmente le ratio longueur sur diamètre, on décale la résonance plasmon longitudinale vers l'infrarouge. On parlera ici de ratio longueur de pointe à pointe sur diamètre du cœur des étoiles.

Nous avons adapté le mode opératoire développé au laboratoire en rajoutant des volumes de sel d'or différents en fin de réaction, donc après l'obtention de nos étoiles, qui théoriquement auraient dû se fixer sur les pointes pour engendrer un allongement de ces dernières. Cependant comme on peut le voir sur la Figure 38, plus on a rajouté d'or plus nos particules sont devenues sphériques. En effet, l'or ajouté au lieu de venir se fixer sur les pointes est venu se fixer entre les pointes ce qui a provoqué une croissance du cœur d'où l'obtention de la forme sphérique. Nous expliquons ce phénomène par le manque d'agents, que sont le nitrate d'argent et l'acide bromhydrique, permettant une croissance préférentielle des pointes.

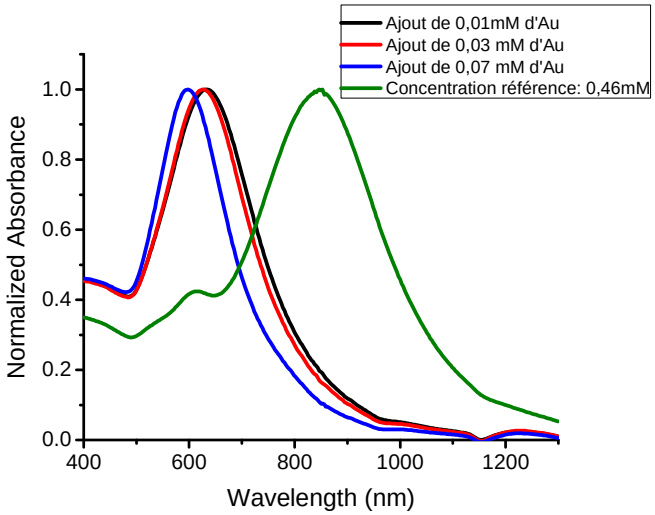


Figure 38 : Spectres UV-Visible de tentative de croissance des pointes par ajout d'or en fin de réaction.

Nous avons donc dû par la suite trouver une autre voie et nous nous sommes demandé s'il était possible de faire de la re-croissance des pointes sur nos étoiles de base. Le but étant de remettre ces étoiles dans une solution de croissance en présence d'or qui viendrait se greffer sur les pointes préférentiellement donc de se servir de nos étoiles de base comme germes, nous les appellerons les germes étoiles pour plus de clarté. La solution de croissance, bien qu'étant constituée des mêmes composés, a demandé quelques améliorations surtout concernant la quantité de HBr et de réducteur ajouté pour une bonne croissance de nos étoiles.

Pour les premiers essais de cette méthode de re-croissance des pointes nous avons fait varié la quantité d'or introduite dans la solution en conservant le même volume de travail en compensant l'ajout d'or par l'ajout d'eau. Nous sommes partis arbitrairement sur une concentration de germe de 0,006nM correspondant à un volume de 0,5 mL pour ces premiers essais. Pour calculer cette concentration en germe étoile nous avons utilisé le coefficient d'extinction calculé sur particule unique ($\varepsilon_{\text{germe étoile à 528nm}}$=1,79.$10^{-10}$$M^{-1}$.$cm^{-1}$) et en utilisant la loi de Beer-Lambert grâce au spectre UV-Visible. L'utilisation de nos germes étoiles demandent bien évidement une purification avant utilisation pour éliminer les surplus de réactifs en solution qui pourrait bloquer la re-croissance désiré. Cette purification est réalisée par centrifugation et re-dispersion dans l'eau pure.

La méthode de départ utilisé est donc : on ajoute une quantité variable d'$HAuCl_4$ pour en avoir dans la solution finale entre 0,19mM et 0,01mM, le volume étant amené à 8,75 mL par ajout d'eau pure pour conserver ce volume constant. Pour compléter cette solution de croissance nous ajoutons un volume de 1,25 mL de MyrBr (25 mM) pour avoir un volume de 10mL que nous laissons agiter sous vive agitation pendant 10 minutes. Puis on ajoute rapidement le nitrate d'argent (0.041 mM) et l'acide bromique (2,6mM) suivi du réducteur, l'acide ascorbique (0,29mM) toujours sous agitation. Les concentrations de ces trois derniers réactifs ont été choisies par rapport à des tests rapides préliminaires et nous verrons par la suite leur optimisation. A cette solution de croissance sont ajoutés, immédiatement après le réducteur, nos germes étoiles (0,006nM).

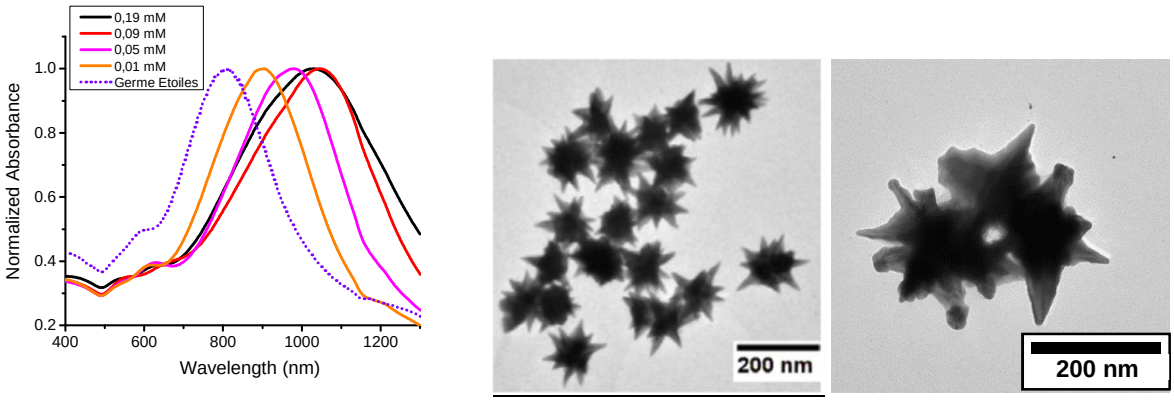


Figure 39 : Spectre UV-Visible de la variation de quantité d'or pour la re-croissance de pointes. Photos MET de nos germes étoiles au milieu et de la solution de re-croissance avec 0,09mM d'Au à droite.

On voit sur la Figure 39 que plus on ajoute d'or, pour les essais avec 0,1 mM à 0,09 mM en $HAuCl_4$, plus la bande plasmon des pointes de nos étoiles se déplace, comme attendu, vers l'infrarouge. On atteint un maximum pour la solution à 0,09 mM qui a une absorption de 1044nm soit un déplacement de près de 250nm par rapport à nos étoiles germes de départ. La solution réalisée avec 0,19 mM en Au quant à elle perd légèrement en longueur d'onde et se voit apparaitre un épaulement vers 800 nm dû à une mauvaise croissance engendrée surement par un surplus d'or. Nous avons donc, pour la suite de nos essais, décidé de travailler avec une concentration en Au de 0,09 mM. Cependant on observe un élargissement conséquent de cette bande plasmon à 1044nm, en effet pour nos étoiles germes elle n'est que de 200nm de large à mi-hauteur tandis que pour la solution de croissance à 0,09 mM en Au, elle atteint les 340nm. En regardant l'évolution de cette largeur de bande en fonction du volume d'or utilisé, on voit que plus on a mis d'or plus la bande s'est élargie. Ce phénomène est dû à un manque d'agent permettant la direction préférentielle de la croissance de l'or. Nous nous sommes donc penchés sur l'optimisation de la quantité en HBr puis en $AgNO_3$. La solution à 0,09mM a donc été passée en MET et nous a confirmé que nous avons bien une augmentation significative de la taille pointes mais de manière inhomogène, d'où l'élargissement de la bande plasmon des pointes. On a pu observer aussi une augmentation de la taille du cœur caractérisée par le déplacement de la bande plasmon de cœur de 590 nm pour les étoiles germes à 660 nm les étoiles à 0,09mM sur les spectres UV-visible. Un autre point intéressant est l'augmentation du ratio entre la bande plasmon des pointes et celle du cœur qui est pour nos étoiles germes d'environ 2 et qui est en moyenne pour toutes les solutions de cet essai de 2,5. Malgré l'augmentation du cœur nous avons donc bien une croissance plus importante au niveau des pointes, on devrait donc en optimisant la quantité d'HBr et d'$AgNO_3$ régler ce problème de croissance préférentielle sur les pointes (Figure 40).

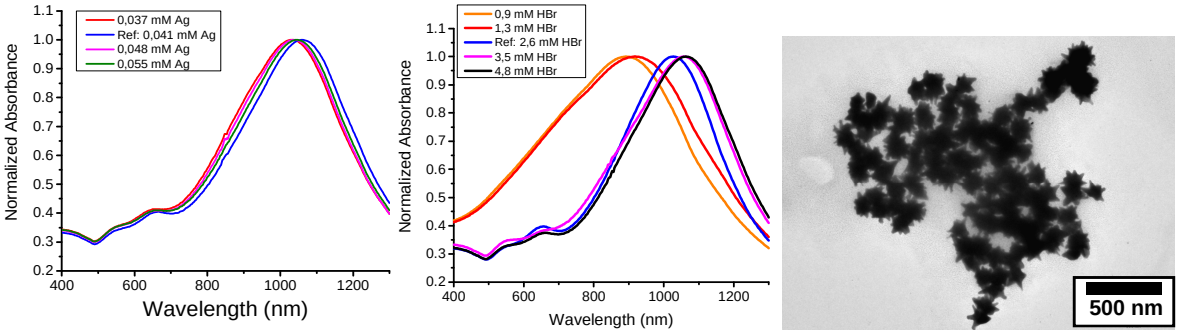


Figure 40 : Spectre UV-Visible de la variation de quantité d'HBr au milieu et d'$AgNO_3$ à gauche pour la re-croissance de pointes. Photo MET des étoiles après optimisation des agents permettant la croissance préférentielle des pointes (0,041 mM d'$AgNO_3$ et 4,8 mM d'HBr).

A cet effet, nous avons tout d'abord fait varier la concentration présente en $AgNO_3$ de 0,037 à 0,056 mM mais on peut voir que cette variation n'a pas eu d'impact sur la forme finale de nos étoiles. En effet en regardant les spectres UV-visible on ne voit que très peu de différence entre ces 4 solutions. La solution référence avec 0,041 mM semble être tout de même la meilleur de par sa bande de résonance plasmon des pointes. Nous avons donc continué ce travail avec cette quantité d'argent. La variation de la quantité d'HBr par contre a montré de tous autres résultats. En faisant varier les concentrations présentes en solution de re-croissance de 0,9 mM à 4,8 mM, on a pu voir comme prévu que si on diminue cette quantité on tend plus vers la formation de sphère, car l'or réduit croit sur toutes les surfaces des germes étoiles induisant un grossissement du cœur trop important. A l'inverse quand on a augmenté la quantité de HBr par rapport à notre solution référence on a réussi à décaler notre bande plasmon des pointes vers le rouge environ de 50 nm. On peut voir que pour la meilleure solution réalisée avec 4,8 mM d'HBr, on a aussi une augmentation du ratio pointe/cœur qui atteint 2,9. Cependant cette optimisation n'a pas permis d'éliminer totalement le phénomène d'élargissement de la bande plasmon des pointes qui voit tout de même sa largeur à mi hauteur diminué à 300 nm et tendre donc dans le bon sens. En passant la solution obtenue avec 0,041 mM d'$AgNO_3$ et 4,8 mM d'HBr en observation au MET nous nous attendions donc à trouver des étoiles avec des pointes mieux formées mais avec une augmentation de la taille globale des particules plus importante. Comme on peut le voir sur la photo MET (Figure 41), c'est ce que nous avons pu confirmer. Cependant, nous avons encore des problèmes de croissance homogène des pointes ce qui peut être dû à une réduction trop rapide du sel d'or. Une augmentation de la quantité d'HBr supérieure à 4,8 mM n'a en effet rien changé et nous avons continué notre travail avec les quantités utilisées pour synthétiser la solution précédente. Nous avons enfin essayé d'optimiser la quantité de réducteur pour essayer de mieux contrôler la re-croissance des pointes de nos étoiles d'or (Figure 41). Nous avons fait varier la quantité d'acide ascorbique pour cet essai de 0,15 à 0,72 mM. On peut voir tout d'abord qu'en mettant trop de réducteur (0,72 mM) on obtient des sphères qui sont surement dues à de la germination parasite et non à de la transformation d'étoile en sphère. En effet l'Au étant réduit trop vite, il doit former de nouvelles particules avant même de pouvoir entrer en contact avec les germes étoiles. Par contre lorsqu'on a diminué légèrement la quantité de 0,29 mM (référence) à 0,22 mM, on a pu voir une amélioration de la bande d'absorption des pointes avec un très léger décalage vers le rouge et un léger gain de ratio pointe/cœur. C'est cette solution que nous avons observée en MET (Figure 41). On peut voir que des étoiles plus grosses ont été obtenues avec de plus grandes pointes homogènes. En diminuant trop la quantité de réducteur, solution à 0,15 mM, on voit sur le spectre UV-visible un épaulement apparaitre. Quand la réduction est trop lente, de l'or réduit après l'insertion des germes étoiles doit venir se fixer aléatoirement entre les pointes et le cœur conduisant ainsi à la disparition de la bande d'absorption du cœur. Ces objets doivent être des étoiles avec un gros cœur et de plus petites pointes. Le travail autour du réducteur est toujours important dans la synthèse de nanoparticule d'or que ce soit dans son choix ou son utilisation. Il faut en mettre assez pour réduire tout le sel d'or sans arriver à de la formation de particule parasite.

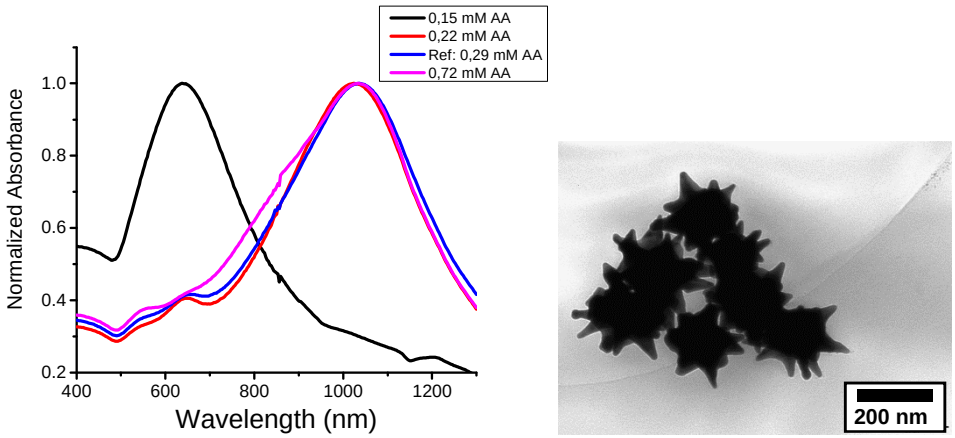


Figure 41 : Spectre UV-Visible de la variation de quantité d'acide ascorbique (AA) pour la recroissance de pointes. Photo MET des étoiles après optimisation du réducteur [AA]=0,22 mM

Après toutes ces améliorations nous avons pu tester la synthèse de différentes tailles de nanoétoiles. Pour cela nous avons juste eu à faire varier la quantité de germes introduite lors de cette re-croissance de pointes. Nous sommes donc partis en nous inspirant de la synthèse des différentes bipyramides qui nous a montré que moins on mettait de germes plus on obtenait des nanoparticules de grande taille, ce qui est finalement logique étant donné que l'on a la même quantité d'or dans la solution de croissance et que cet or réduit a moins de site pour se fixer. Nous avons donc essayé quatre quantités différentes de germes. Après une nuit de repos à l'abri de la lumière, nous avons réalisé des analyses en spectroscopie UV-Visible (Figure 42).

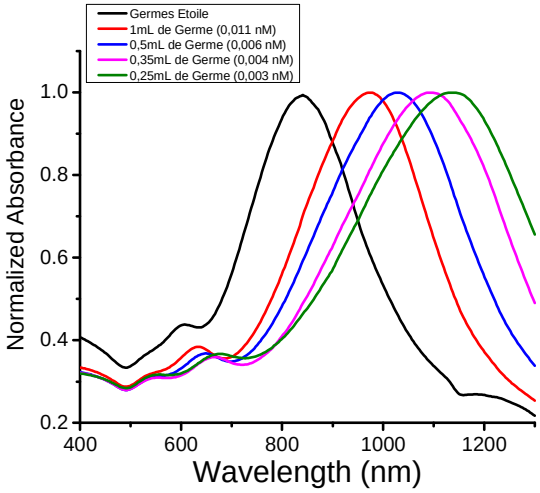


Figure 42 : Spectre UV-Visible des étoiles après recroissance avec différentes quantités de germes étoiles.

Nous pouvons voir sur ces spectres que nous avons bien une évolution semblable aux bipyramides. Moins il y a de germes, plus la résonance plasmon de nos étoiles se décale vers le rouge. Par contre, le fait que la bande plasmon de cœur se décale aussi, nous montre que le cœur a dû aussi grossir lors de cette re-croissance. Cela parait logique car on travaille à quantité d'or constante et que l'on réduit la quantité de site lui permettant de croitre. Cependant on ne perd pas en ratio pointe/cœur, ce qui est à mon avis le plus important et montre bien une croissance préférentielle des pointes au détriment du cœur.

Cette méthode nous a donc permis de faire varier aisément nos étoiles pour couvrir le spectre de 800 nm pour les étoiles germes jusqu'à pratiquement 1200 nm pour les étoiles faites avec 0,25mL de germes étoiles. Cependant on remarque que plus on se décale vers le rouge plus la bande de résonance plasmon des pointes est large. Elle reste à une largeur à mi hauteur de 300 nm pour les étoiles avec 0,25mL de germe qui sont les étoiles les plus grosses. Les tentatives d'aller plus loin en longueur d'onde ne donnant que des particules instables se dégradant rapidement, ils ne sont pas présentés ici. Pour pouvoir aller plus loin dans l'infrarouge, il faudrait probablement modifier la méthode comme pour les bipyramides où nous avons pu atteindre les 2000 nm en changeant le contre d'ion du tensioactif et en optimisant la solution de croissance. Nous avons observé toutes ces particules en MET (Figure 43).

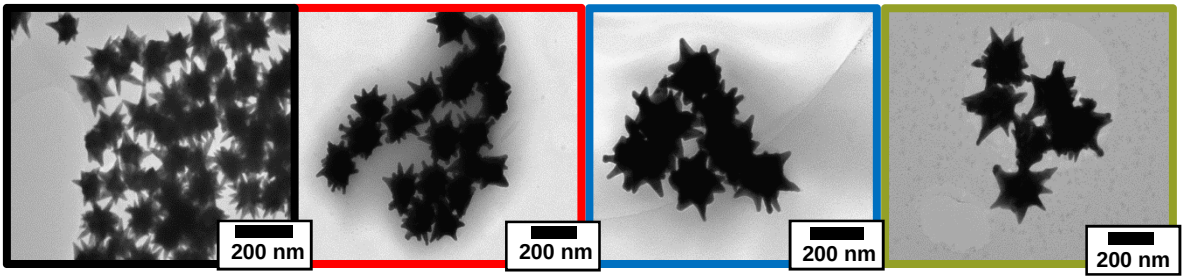


Figure 43 : Image MET des étoiles utilisées comme germes en noir, et des étoiles après recroissance obtenues avec 1mL (en rouge), 0,5mL (en bleu) et 0,2mL (en vert) de germes étoiles.

On observe aisément sur ces clichés MET que la taille des particules évolue bien dans le sens que l'on espérait. En effet, moins il y a de germes utilisés plus les particules sont grosses. Cependant, on voit aussi que plus elles sont grosses plus elles sont déformées et présentent des pointes qui sont, certes, généralement plus longues mais aussi de plus en plus inhomogènes. Cela peut expliquer l'élargissement de la bande plasmon des pointes en même temps que son décalage vers le rouge. On remarque aussi que les pointes ne sont pas parfaitement pointues, cela peut être dû soit au séchage lors des dépôts sur les grilles préparées pour prendre les photos MET soit à une oxydation rapide des pointes. Cet effet de pointes au bout arrondi est d'autant plus présent que les particules sont grosses. Nous avions déjà remarqué en spectroscopie UV-Visible que très vite la bande plasmon subissait un décalage vers le bleu ce qui pourrait être expliqué par cet arrondissement des pointes par oxydation. Sur ces photos MET nous avons donc fait une étude statistique de taille de pointe à pointe et du cœur (Tableau 7). Ces mesures ont été réalisées sur une centaine de particules et l'on peut voir que moins il y a de germes plus l'incertitude sur les tailles est grande, ce qui engendre une difficulté à trouver une évolution cohérente. On peut ajouter aussi la difficulté à trouver des particules libres pouvant être mesurées facilement vu que ces particules ont une forte tendance à s'agréger lors du séchage sur grille de préparation. De plus, pour le comptage du nombre de pointes, nous ne nous sommes basés que sur les pointes sur le plan de la photo, mais ces particules ont aussi des pointes perpendiculaires au plan que l'on a dû négliger. Toutes ces mesures ont donc été faites au mieux pour avoir des valeurs comparables.

L'évolution des tailles de pointes à pointes est cohérente même si cette augmentation n'est pas proportionnelle aux quantités de germes utilisés. En effet, celles synthétisées avec 1 mL de germe font 200 nm soit une augmentation de 70 nm par rapport aux germes étoiles utilisés. Par conséquent, en mettant deux fois moins de germes on pourrait s'attendre à une augmentation de 140 nm, ce qui n'est pas le cas vu que les étoiles préparées avec 0,5 mL ne font que 243 nm soit seulement 110 nm de plus que les étoiles germes. Ceci est encore plus flagrant avec les étoiles faites avec 0,25 mL qui sont très proches en taille des 0,5 mL.

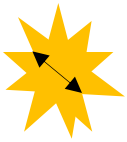
Etoile	 (nm)	 (nm)	 (nm)	Nombre de pointes
Germe	130 (± 10)	60 (± 7)	70 (± 17)	10 (± 3)
1 mL	200 (± 15)	109 (± 8)	91 (± 23)	10 (± 2)
0,5 mL	243 (± 18)	138 (± 16)	105 (± 34)	10 (± 2)
0,250 mL	261 (± 21)	149 (± 15)	112 (± 36)	10 (± 2)

Tableau 7 : Etude de taille des étoiles à partir des photos MET et nombre de pointes moyen

Cette évolution non proportionnelle à la quantité de germes peut être expliquée par l'augmentation parallèle du cœur de la particule. En effet, malgré un nombre important d'essai pour trouver une formulation permettant de ne faire qu'une croissance sélective des pointes, on peut voir dans le Tableau 7 que le cœur tend aussi à grossir avec la même évolution que la taille de pointes à pointes ce qui est conforme à notre hypothèse émise lors de l'analyse des spectres UV-Visible. Cependant la taille des pointes est bien de plus en plus élevée moins on met de germe, mais avec des incertitudes de plus en plus élevées pouvant atteindre pour les étoiles préparées avec 0,25 mL de germe 36 nm ce qui confirme l'élargissement logique des bandes plasmons des pointes en Spectroscopie UV-Visible (Figure 43).

Puis, nous avons analysé l'évolution du nombre de pointes lors de ces re-croissances pour vérifier qu'il n'y ait pas de variation due à l'apparition de nouvelles pointes, mais on peut voir dans le tableau que cette valeur reste constante à 10 pointes ± 2.

En fin de compte, nous avons trouvé une méthode innovante permettant de faire grossir quasi spécifiquement les pointes de nos étoiles. Cela nous permet de faire des étoiles pouvant couvrir le spectre de 800 à 1200 nm pour avoir un plus large choix de particules pour nos travaux ultérieurs. Cependant cette méthode garde un certain nombre d'inconvénients dont un élargissement des bandes plasmons, ce qui peut être un problème pour certaines applications qui exigent que l'absorption soit spécifique à une longueur d'onde. Dans ce cas, on préfèrera partir sur des bipyramides présentant des bandes plasmons fines et intenses. Cette méthode demande donc à être encore améliorée ; par exemple, en testant d'autres réducteurs plus doux que l'acide ascorbique, pour une croissance plus spécifique des pointes, ou un changement de tensioactif. On a pu voir précédemment, lors de la synthèse des étoiles germes, l'importance de ce dernier, ou pour les bipyramides l'obtention des bipyramides allongées en changeant le CTAB par du CTAC (à noter que des essais avec du Chlorure de Myristyle ont été menés et se sont révélés non concluants). En améliorant cette formulation, nous pourrions surement atteindre de plus haute longueur d'onde comme avec les bipyramides allongées.

III. Conclusion

Dans cette partie, nous avons donc présenté toutes les nanoparticules que nous avons soit mises au point soit améliorées tout en présentant leurs propriétés physiques qui nous seront utiles par la suite. Les synthèses faites au laboratoire utilisent toutes la croissance sur germe qui est une méthode versatile et rapide pour obtenir une large gamme de tailles différentes de nanoparticules monodisperses.

Nous avons ainsi à notre disposition une méthode de synthèse de sphères qui nous permet de couvrir le spectre de 500 à 600 nm en ne faisant varier qu'un seul paramètre, la quantité de germes, et qui nous permet d'obtenir des particules de tailles variant de 5 à plus de 100 nm tout en gardant une bonne monodispersité. La résonance plasmon de surface de ces objets étant faible au vu de leur forme sphérique, elles nous serviront surtout de références pour la suite de nos travaux.

Nous avons travaillé par la suite sur des objets à la résonance plasmon plus intéressante de par leurs effets de pointes. Les bipyramides se sont avérées d'excellents candidats pour atteindre des longueurs d'onde supérieures à 600 nm. Pour cela, nous avons amélioré les protocoles déjà mis en place au laboratoire. Nous avons actuellement 2 protocoles novateurs de synthèse de bipyramides nous permettant de travailler à des longueurs d'onde comprise entre 500 nm et 2000 nm tout en gardant une bonne intensité et finesse des bandes d'absorption. Pour cela nous avons développé un procédé permettant de faire des bipyramides dites normales couvrant le spectre de 500 à 1000 nm, et un autre, dont le principal changement concerne le tensioactif, permettant d'obtenir des objets très innovants, les bipyramides allongées. Ces dernières permettent d'atteindre des longueurs d'ondes comprises entre 1000 nm et 2000 nm. Ces travaux ont fait l'objet d'une publication dans le journal *Nanoscale* (en annexe).

D'autres objets nous ont intéressé par la suite en raison de leurs effets de pointes : les étoiles qui ont des pointes plus nombreuses que les bipyramides et qui sont donc de bons candidats. Pour ces nanoétoiles, nous nous sommes inspirés de travaux précédents de l'équipe, qui a mis au point un procédé pour une taille et nous l'avons adapté afin d'obtenir plusieurs tailles et ainsi pouvoir travailler à plusieurs longueurs d'ondes sur le modèle des bipyramides. A ces fins, nous avons développé une méthode originale qui ne consiste pas à changer la quantité de germe sphérique ajoutée dans la solution de croissance, mais à partir de petites étoiles pour les faire grossir, nous avons appelé cela la méthode de re-croissance de pointes. Elle nous a permis d'obtenir des étoiles avec une résonance plasmon comprise entre 800 et 1200 nm. Bien que cette méthode puisse être améliorée, elle devrait être publiée prochainement en raison de ces résultats novateurs et l'intérêt porté pour ce type d'objet dans la recherche actuelle.

Nous avons donc une multitude de nanoparticules à notre disposition qui vont nous permettre, dans la suite de cette thèse, d'avoir de nombreux de points de comparaison et de choix selon les études ciblées. De plus, ces nanoparticules (bipyramides et étoiles) nous ont permis d'ouvrir les travaux à de nombreuses collaborations car ce sont des objets insolites.

PARTIE II : ETUDES FONDAMENTALES : INTERACTIONS NANOPARTICULES/CHROMOPHORES

Il est connu que le fort champ électromagnétique créé par la résonance plasmon de surface peut influencer les propriétés photophysiques de molécules qui se situent à la proximité des surfaces d'or : par exemple, il peut y avoir « quenching » ou exaltation de leur fluorescence. De nombreuses études théoriques, et quelques études expérimentales, montrent qu'en optimisant la distance entre les chromophores et les nanoparticules d'or, il serait possible d'améliorer de manière significative la performance photophysique de molécules. [80] Un autre paramètre qui a été observé plus récemment est l'orientation des molécules par rapport à la surface de l'or. En effet, on peut avoir un « quenching » des propriétés photophysiques si, par exemple, la molécule est parallèle à la nanoparticule ou bien une exaltation si elle est perpendiculaire à celle-ci pour des interactions à courte distance [81]. Le troisième paramètre qui régit les interactions nanoparticules-chromophores est le recouvrement possible des énergies des molécules et des nanoparticules [82]. Dans ce chapitre, nous allons détailler le choix des molécules utilisées, puis nous verrons les bases des différentes interactions molécules/plasmons pour pouvoir mieux les comprendre et les maitriser dans les applications qui intéressent le laboratoire.

I. Rappels bibliographiques sur les chromophores et leurs propriétés optiques

A. Qu'est-ce qu'un chromophore ?

Les matières colorées sont connues depuis la préhistoire. Dans les exemples les plus marquants on peut citer les Égyptiens, qui furent les premiers à préparer des colorants pour teindre des tissus ou colorer des poteries et préparer des fards, ou qu'au Moyen-âge on commençait déjà à extraire un colorant bleu, l'indigo, de feuilles et de tiges d'une espèce d'indigotier. Jusqu'en 1856, les colorants utilisés étaient d'origine naturelle, extraits du monde végétal, minéral ou animal. Dans les exemples de colorants obtenus à partir de végétaux, on peut citer : la garance pour le rouge vif et le carthame pour le jaune vif ou le rouge aussi appelé rouge carthame ou rouge végétal. A partir d'animaux, on peut obtenir le kermès qui est fabriqué avec des œufs de cochenilles et qui donne une couleur rouge intense. Après la découverte de la mauvéine par Perkin en 1856, c'est l'essor des colorants synthétiques**.** Les chimistes parviennent à synthétiser des espèces chimiques jusqu'alors extraites de végétaux ou d'animaux. Les matières colorantes naturelles sont remplacées par des produits de synthèse dont le coût de revient est moins élevé. En 1880, les travaux de Baeyer aboutissent à la synthèse en laboratoire de l'Indigo puis la firme allemande B.A.S.F. développe le procédé industriel en 1897.

Il existe deux types de matières colorées :

- Les pigments qui sont des substances finement divisées et insolubles dans le milieu qui les contient. En effet, ils sont en suspension dans un liquide ou en dispersion dans un solide.
- Les colorants qui eux sont des substances qui sont solubles dans le milieu qu'ils colorent.

Au cours de cette thèse, nous allons travailler en solution et dans des milieux solides, les colorants sont donc plus intéressants pour nous. Nous devrons travailler avec des solutions homogènes. Il existe plusieurs facteurs pouvant influencer un colorant :

Le pH du milieu : nombreux colorants, synthétiques ou naturels, ont une couleur qui dépend du pH du milieu dans lequel ils sont en solution. Leurs molécules possèdent généralement plusieurs groupes – OH, c'est le cas des polyphénols. Un grand nombre de ces espèces sont utilisées comme

indicateurs colorés de pH (par exemple : le bleu de bromothymol (B.B.T), l'hélianthine et la phénolphtaléine).

	3,1		4,4
Hélianthine	rouge	Zone de Virage orange	Jaune
	6,0		7,6
B.B.T	jaune	Zone de Virage vert	Bleu
	8,2		10
Phénolphtaléine	Incolore	Zone de virage Rose très pâle	Rose fuchsia

Tableau 8 : Evolution de la couleur d'un colorant selon le pH de son milieu [83]

La nature du milieu

La couleur d'un colorant dépend de la nature du solvant dans lequel il est solubilisé. Par exemple le diiode qui en solution aqueuse est jaune-orangé et qui dans l'heptane est violet (Figure 44 gauche). Dans le cas d'une teinture, c'est la nature du support ou de la fibre du textile utilisé qui va influencer la couleur finale du tissu (Figure 44 droite).

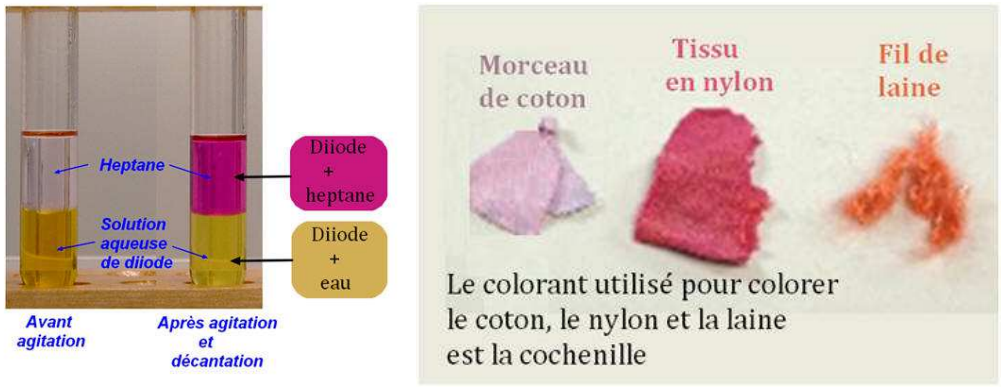


Figure 44 : Coloration du diiode en solution aqueuse et heptane (à gauche) et coloration sur différents tissus de la cochenille (à droite). [83]

Les autres facteurs pouvant influencer la coloration :

- Le dioxygène de l'air peut modifier les groupes caractéristiques et changer ainsi la couleur du matériau.
- Une irradiation lumineuse peut modifier la couleur des espèces photochromes utilisées pour certaines lunettes.
- Certaines espèces ont une couleur qui est sensible à une variation de température et à une variation d'humidité.
- La couleur d'un pigment peut changer par chauffage

Composition d'une molécule de colorant

Ce sont des molécules organiques possédant un système conjugué d'au moins sept doubles liaisons, ceci en l'absence de groupe caractéristique. La couleur perçue correspond à la couleur complémentaire de la (ou des) radiation(s) absorbée(s). De façon générale, la longueur d'onde de la lumière absorbée augmente lorsque le nombre de doubles liaisons conjuguées augmente. Ces groupes de doubles liaisons conjugués qui permettent l'absorption de la lumière dans le domaine du visible, de l'ultra-violet et plus rarement dans l'infrarouge sont appelés des groupes chromophores (Figure 45).

– C = C – C = C – C = C	– C = N –	– N = N –	– C = C – C = O

Figure 45 : Exemple de groupes chromophores [83]

La présence de substituants peut aussi modifier la longueur d'onde d'absorption, il s'agit des groupes auxochromes (Figure 46).

– NH_2	– OH	– Br	– O – CH_3

Figure 46 : Exemple de groupes auxochromes [83]

Le déplacement de l'absorption vers les plus grandes longueurs d'onde dans le domaine visible est dû notamment à la présence de groupes auxochromes couplés avec des groupes chromophores.

En résumé, dans une molécule organique colorée, les groupes responsables de la couleur sont les groupes chromophores et les groupes pouvant modifier la longueur d'onde d'absorption des chromophores sont appelés les groupes auxochromes.

B. Les propriétés luminescentes des chromophores : Fluorescence et Phosphorescence

La fluorescence, comme la phosphorescence, consiste en la désexcitation d'une molécule. La molécule est amenée à cet état excité par absorption de lumière. Pour réintégrer un niveau d'énergie normal, la molécule a plusieurs options : elle peut soit perdre de l'énergie par échange avec le milieu (effet joule ou par chocs) ou bien émettre un ou plusieurs photons (lumière), c'est cette dernière possibilité qui caractérise les deux phénomènes que nous allons étudier. D'autre part, ces deux phénomènes suivent une même loi de décroissance semblable à celle de la décroissance radioactive ou encore de la décharge d'un condensateur. Ces lois de décroissance sont exponentielles et se caractérisent par cette formule :

$$N(t) = N(0) \times e^{-t/\tau}$$

N(t) : nombre de photons émis entre t et t+1s
N(0) : Nombre de photons émis pendant la première seconde
τ : constante de temps de désexcitation (avec 5τ durée de vie de l'état excité)

Par ailleurs, une autre formule intervient, il s'agit de la formule reliant une variation d'énergie provoquée ici par un rayonnement lumineux à la fréquence de ce rayonnement :

$$\Delta E = h\nu$$

ΔE : Différence d'énergie entre deux niveaux énergétiques de la particule (J)
h : Constante de Planck (h=6,61.10^{-34} J.s)
ν : Fréquence du rayonnement (Hz)

Il convient aussi de mettre en évidence une caractéristique commune à la fluorescence et à la phosphorescence : le spectre d'émission se trouve décalé par rapport au spectre d'absorption. On appelle ce phénomène le « déplacement de Stokes ». Il résulte d'abord du fait qu'il existe une partie de l'énergie réémise qui disparaît par chocs moléculaires. D'autre part, cette perte d'énergie peut être aussi due au fait que la molécule peut se désexciter sous forme non radiative en passant par un état d'énergie inférieure avant de retourner à l'état fondamental, il s'agit de conversions internes comme les rotations ou vibrations de la molécule.

Par exemple, soit :

- E_0 l'état énergétique fondamentale d'une molécule (stable)
- E_1 un état énergétique supérieur représentant le niveau S_1
- E_2 un état énergétique encore supérieure représentant le niveau S_2

Supposons que cette molécule possédant l'énergie initiale E_0 soit excitée et atteigne un niveau énergétique E_2. Elle peut « retomber » directement de E_2 vers E_0 mais peut aussi passer par E_1. De cette transition énergétique résulte une énergie dissipée sous forme non radiative, c'est la conversion interne. L'œil humain ne distingue pas ces transitions intermédiaires mais l'énergie est tout de même dissipée, il s'agit d'une étape de relaxation. Donc pour revenir à l'état fondamental E_0, la molécule peut cette fois-ci émettre des photons dans la lumière visible pour passer d'E_1 à E_0. Sauf que comme une partie de l'énergie a déjà été dissipée, on aura alors d'E_1 à E_0 une énergie moins importante donc une longueur d'onde plus longue, il y a donc un décalage de spectre vers la lumière visible entre le spectre incident et le spectre d'émission (Figure 47).

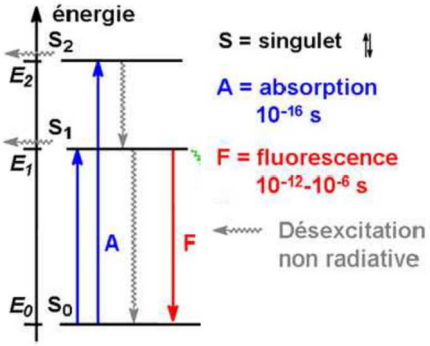


Figure 47 : Diagramme de Jablonski

En effet, l'énergie absorbée $E_2 - E_0$ doit être réémise en quantité égale pour retourner à l'état fondamental (E_0). Or on a $E_2 - E_1$ (si la molécule passe par E_1) qui représente l'énergie dissipée de manière non radiative. On a donc sans considérer de transfert énergétique vers d'autres molécules (chocs), l'énergie de l'émission fluorescente :

$$E_1 - E_0 = (E_2 - E_0) - (E_2 - E_1) \Leftrightarrow h\nu_{émis} = h\nu_{absorbé} - h\nu_{interne}$$

$$\Leftrightarrow h\frac{c}{\lambda_{émis}} = h\frac{c}{\lambda_{absorbé}} - h\frac{c}{\lambda_{interne}} \Leftrightarrow \lambda_{émis} > \lambda_{absorbé}$$

Remarque : Quoi qu'il en soit il y a toujours décalage entre spectre absorbé et spectre réémis vers des longueurs d'ondes plus longues car si la dissipation non radiative ne se fait pas par une conversion interne (passage par E_1), il y a quand même des chocs intermoléculaires qui dissipent l'énergie en plus de l'émission de photons. Le déplacement de Stokes est donc universel pour la fluorescence et la phosphorescence.

C. Les propriétés luminescentes des chromophores : Différence entre phosphorescence et la fluorescence

De la même manière que pour la fluorescence, la molécule phosphorescente absorbe l'énergie lumineuse mais elle va se désexciter en un temps relativement plus long que pour la fluorescence, ce qui s'accompagne à notre échelle par une réémission de lumière qui persiste après la désexcitation (Figure 48). Nous allons voir que les différences entre la fluorescence et la phosphorescence sont plus subtiles. On peut supposer que la différence réside uniquement dans les durées d'émission or certaines phosphorescences courtes rejoignent en durée de désexcitation certains fluorescences longues. Cela est dû à un phénomène de physique quantique qui « interdit » le passage direct de l'état excité à l'état fondamental comme pour la fluorescence. La désexcitation passe donc par un état triplet qui a la particularité de durer un temps observable par l'œil humain (de quelques microsecondes à plusieurs heures contre du quasi instantané à la microseconde pour la fluorescence). Ce transfert intersystème entraîne effectivement des durées de désexcitation plus longues car la durée de vie à cet état intermédiaire (triplet 1) est supérieure à la durée de vie de l'état de désexcitation « normal » (singulet 1 ou 2) : l'état triplet 1 est dit « métastable ». Ainsi, la durée de vie de cet état métastable étant plus ou moins longue, on observe des phosphorescences relativement longues allant de quelques microsecondes à plusieurs heures.

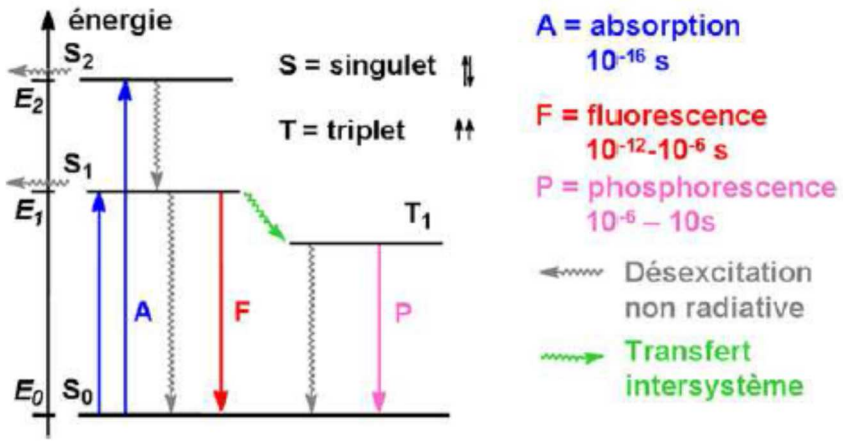


Figure 48 : Diagramme de Jablonski

D. Phénomènes nonlinéaires : absorption nonlinéaire

Les phénomènes d'absorption nonlinéaire sont utilisés dans de nombreuses applications telles que l'imagerie biologique, la microfabrication ou encore la limitation optique (protection contre les lasers) qui fait l'objet d'une partie de ce travail et que nous décrirons dans la partie 3 de ce manuscrit. On trouve globalement deux types de mécanismes.

1. L'absorption à deux photons (ADP)

L'absorption à deux photons se caractérise par l'absorption de deux photons (souvent de même énergie) en simultané par la molécule. Bien que ce processus fût prédit en 1931 par Maria Göppert-Mayer [84], il n'a pu être observé et caractérisé qu'à partir de l'apparition des lasers dans les années 1960 [85; 86].

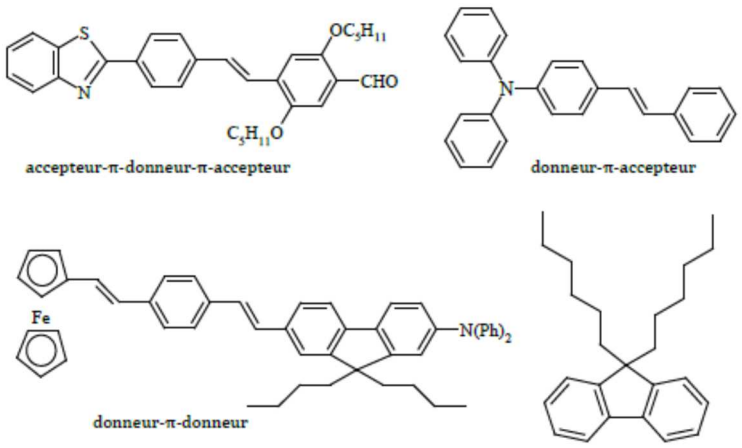


Figure 49 : Exemple de molécules réalisées typiques d'applications en ADP.

Ce phénomène est à l'origine de nombreuses applications comme l'imagerie de fluorescence [87], la microscopie tridimensionnelle [88], les lasers à conversion de fréquence [89] et bien sûr la limitation optique [90]. Le fait qu'il nécessite deux photons a pour principal avantage de permettre une grande transparence du matériau en régime linéaire. On peut donc avoir des matériaux très transparents à basse énergie, mais devenant quasiment opaque pour des énergies très élevées. Les molécules utilisées en ADP, sont généralement de deux types : soit des polymères conjugués, soit des molécules organiques ayant un squelette conjugué permettant une bonne délocalisation des électrons π entre des groupements donneurs ou accepteurs d'électrons (Figure 49) [91-97].

2. L'absorption saturable inverse (ASI) [98].

L'ASI repose sur l'absorption intense des niveaux excités d'une molécule (Figure 50). Pour l'observer, il faut que les niveaux d'énergie excités aient une absorption plus forte que l'état fondamental.

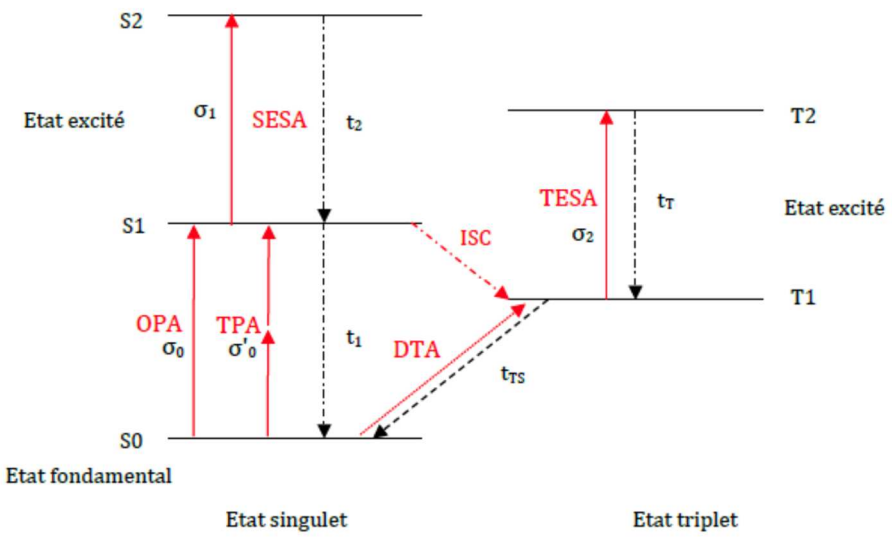


Figure 50 : Diagramme de Jablonski à 5 niveaux d'énergies. Représentation des états singulets S0, S1 et S2 et des états triplets T1 et T2, des temps de vie des niveaux singulets t_1 et t_2 et des niveaux triplets t_T et t_{TS} et des sections efficaces d'absorption des niveaux d'énergie σ_0, σ'_0 , σ_1, σ_2 et σ_T. X

Sous un faible flux de photons, la molécule absorbe dans son état fondamental. Quand le flux de photons devient très intense (typiquement un laser), ses états excités vont être plus peuplés que l'état fondamental. Dans ces conditions, les niveaux excités se mettent à absorber. Or, comme l'absorption des états excités est plus forte que celle de l'état fondamental, alors l'absorption globale de la molécule devient plus importante (régime non-linéaire). Pour être efficace il faut que la différence d'absorption entre niveau excité et niveau fondamental soit la plus grande possible. A noter que dans certains cas, l'ADP peut servir de mécanisme initiateur à l'ASI en peuplant les états excités. Ces systèmes s'activent instantanément, ce qui les rend très efficaces face aux lasers. Toutefois, la faible couverture spectrale et la forte coloration des molécules rendent leur utilisation compliquée. Les molécules présentant le phénomène d'ASI sont typiquement des fullerènes et ses dérivés, des molécules aromatiques à structures cycliques telles que les phtalocyanines, naphtalocyanines, ou porphyrines, et enfin des molécules aromatiques présentant des radicaux appelés polarons (Figure 51). La présence d'atomes métalliques complexés dans ces structures type phytalocyanines, renforce également les performances de ces dernières [99-104].

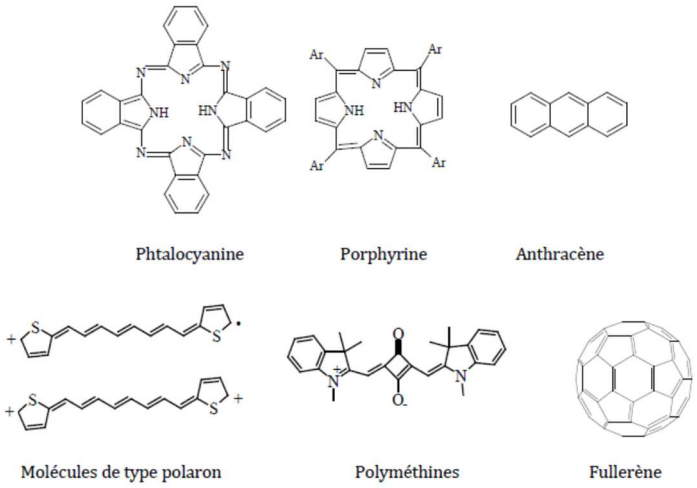


Figure 51 : Exemple de molécules présentant le phénomène d'ASI.

II. Les chromophores étudiés

Dans le cadre de cette thèse, nous avons étudié deux types de chromophores : des chromophores ayant des propriétés d'absorption nonlinéaire dans le domaine du visible (ici, les complexes de platine et les oligofluorènes) et d'autres agissant dans le domaine de l'infrarouge (les cyanines).

A. Pour le visible

1. Les complexes de platines : les phénylacétylures de platine

De nombreux chromophores pour la limitation optique ont été développés depuis les années 1960. Parmi eux, les dérivés organométalliques du platine constituent une famille intéressante [105; 106]. Les atomes de platines au cœur de ces chromophores offrent des possibilités de couplages spin-orbites efficaces et facilitent les croisements inter-systèmes. De ce fait, les états triplets sont favorisés, offrant des durées de vie plus élevées que les états singulets. Ils permettent ainsi d'améliorer les propriétés nonlinéaires pour des impulsions lasers longues [107] (supérieures à la nanoseconde). Face à des impulsions lasers de longue durée, on observe un effet de saturation qui réduit l'efficacité des limiteurs optiques. L'utilisation de molécules absorbant à l'état triplet permet de tempérer ce problème.

Nous nous sommes plus précisément intéressés aux acétylures de platines et plus précisément les phénylacétylures de platines (Figure 52). Ces composés ont des propriétés de limitation optique moyennes mais sont en revanche très stables du fait de leur structure chimique et très peu absorbants dans le visible en régime linéaire. Ils sont synthétisables aisément à l'échelle du gramme contrairement à bien d'autres composés. Ils sont donc prometteurs pour réaliser des dispositifs.

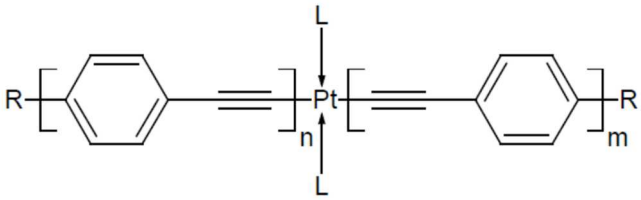


Figure 52 : Structure générale des phénylacétylénures de platine.

Dans la structure générale des acétylures de platine (Figure 52), L désigne des ligands, généralement de type phosphine et R désigne les groupements terminaux, typiquement -H, -OH ou des groupements améliorant la solubilité comme t-Bu_3. Les composés synthétisés peuvent être symétriques ou asymétriques au niveau des longueurs ou des types de chaînes n et m. Les composés asymétriques possèdent des propriétés intermédiaires à celle des composés symétriques équivalents [108]. Ces chaînes fortement conjuguées permettent d'ajuster les propriétés du chromophore : plus elles sont longues, plus la délocalisation des électrons sera forte et plus le chromophore sera efficace pour des longueurs d'onde élevées. En revanche, le chromophore absorbe de plus en plus dans le visible et sa solubilité décroît avec la longueur de chaine. Ceci limite généralement la longueur des chaînes n et m à 3 unités. Nous avons utilisé des dérivés particuliers de cette classe de chromophores (Figure 53).

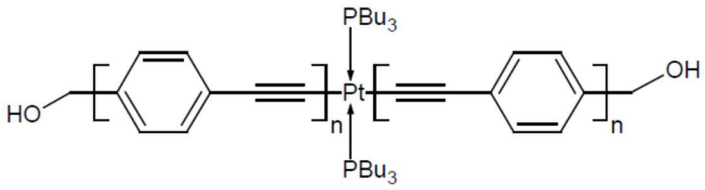


Figure 53 : Structure générale des phénylacétylures de platine utilisés (2 ≤ n ≤ 3)

La présence de groupements alcool terminaux sur la molécule de départ permet la formation de liaisons hydrogènes, qui sont certes préjudiciables pour la solubilité du composé en solvant organique, mais utiles au sein d'une matrice sol-gel. Ces dérivés ont été fortement étudiés par nos partenaires l'AFRL (Air Force Research Laboratory) et FOI (Swedish Defence Research Agencies) et permettent d'avoir un recul nécessaire sur les performances et la viabilité de telles molécules en limitation optique. Nous utiliserons essentiellement les composés symétriques avec n= 2 et 3 au sein de notre étude, nommés respectivement **PE2** et **PE3** (Figure 54)**.** Le composé pour n=1 (**PE1**) est très peu efficace en limitation comme l'a montré la thèse précédente au laboratoire, il a donc été abandonné.

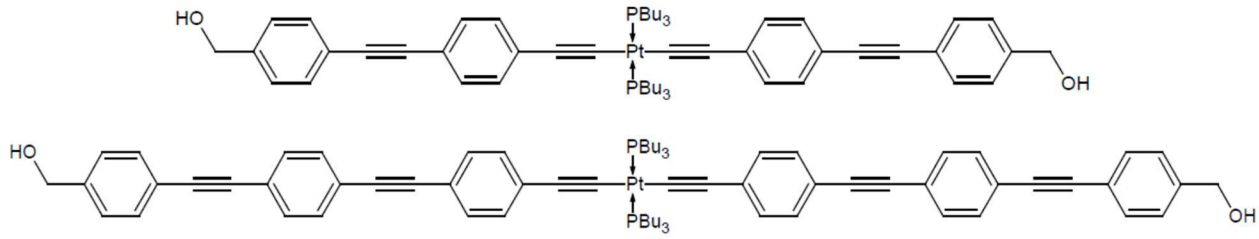


Figure 54 : Structure des deux principaux dérivés de platine étudiés : PE2 et PE3 respectivement en haut et en bas.

2. Les oligofluorènes

Les dérivés du fluorène, dont la structure est représentée par la Figure 55, sont des matériaux très étudiés en raison de leur émission bleue claire et leur capacité à moduler leur couleur d'émission par une substitution des carbones en C2 et/ou C7 ou par leur association sous la forme d'oligomères. La possibilité de substituer le carbone C9 par des chaînes alkyles permet d'obtenir des molécules ou des oligomères solubles donc plus faciles à purifier et favorable à l'intégration dans les dispositifs par « voie humide ».

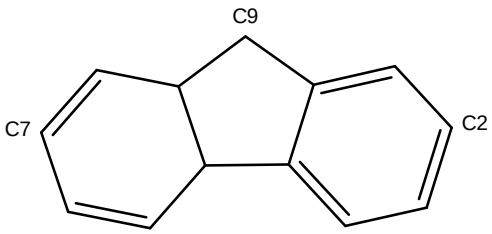


Figure 55 : Structure de la molécule de fluorène et numérotation des carbones C2, C7 et C9

Les polymères et oligomères de ces fluorènes ont été utilisés comme matériaux actifs dans divers types de dispositifs optoélectroniques organiques, notamment comme diodes organiques émettrices de lumière [109; 110] et comme cellules photovoltaïques organiques [111]. Récemment, leur utilisation comme agents de détection et d'imagerie a émergé comme second domaine d'application [112]. Les propriétés optiques et électroniques de ces matériaux à base de fluorène dépendant fortement à la fois de leur structure chimique et de leur organisation supramoléculaire [113; 114].

Ces oligomères de fluorène en partant du dimère, absorbent dans l'UV et émettent dans la région du bleu lorsqu'ils sont excités à leur maximum d'absorption. Un rétrécissement de la bande électronique interdite [115; 116] et, par conséquent, des déplacements vers le rouge de l'absorption et de l'émission de fluorescence sont observés avec l'augmentation de la longueur de la conjugaison [117-121] (Figure 56). Les propriétés spectrales de ces oligomères se stabilisent lorsque l'on atteint un oligomère de 12 unités pour l'absorption, mais seulement de six unités pour l'émission [117], indiquant des différences distinctes des géométries aux états fondamentaux et excités [122; 123].

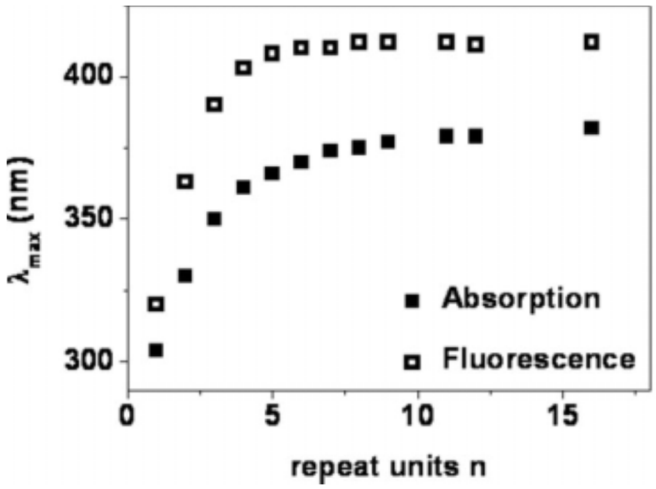


Figure 56 : Maximum d'absorption et d'émission de fluorescence d'oligofluorène en fonction de leur nombre de motifs fluorènes. [120]

B. Pour l'infrarouge

Nous avons vu précédemment que la limitation optique dans le visible avait été l'objet de nombreux travaux durant les 20 dernières années. Toutefois, le proche infrarouge (NIR) et particulièrement la gamme de longueur d'onde du domaine des télécommunications (1400 - 1600 nm), n'a pas été réellement regardée, bien que les lasers IR soient très problématiques. En effet, il est capital de disposer de protections efficaces pour de nombreux capteurs et appareils électroniques, qui sont soit basés sur ces bandes spectrales, soit qui les perçoivent de par leur conception. Il y a un marché important et une nécessité pour la mise au point de protections dans le NIR.

Une des raisons qui explique le peu de molécules mises au point est la difficulté de produire des architectures de chromophores possédant des propriétés de limitation au-delà de 1000 nm et encore plus au-delà de 1300 nm. Si l'on part du même principe que pour le visible, il est nécessaire d'élaborer des systèmes très conjugués avec des électrons délocalisés sur de longues distances. Des systèmes à base de graphène [124], de nanotubes de carbone [125] et de fullerène [126; 127] ont été rapportés dans la littérature, efficaces vers 1300 nm pour la plupart. Parmi les molécules les plus efficaces, se trouvent les oligoporphyrines [128; 129], les polymétalloporphyrines de plomb [130] ou les cyanines [131]. L'équipe de Chantal Andraud du laboratoire de chimie de l'ENS a synthétisé de nombreuses molécules très efficaces pour la limitation optique notamment pour l'IR, tel que des heptaméthines de type cyanine efficaces dans la fenêtre 1300-1600 nm (Figure 57).

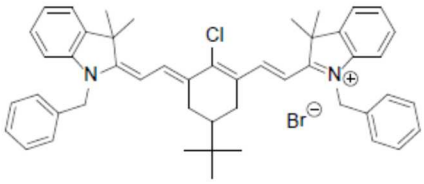


Figure 57 : Exemple de cyanine utilisée pour la limitation dans le NIR.

Plus récemment, cette même équipe a mis au point des azabodipy destinées à la limitation dans le NIR, dérivés de molécules de type bodipy (borodipyrrométhène) (Figure 58).

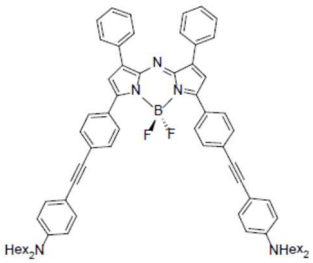
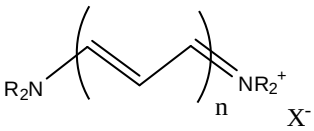


Figure 58 : Exemple d'azabodipy utilisé pour la limitation dans le NIR

Au cours de la thèse nous nous sommes intéressés aux deux familles que sont les azabodipy et les cyanines. Seule cette dernière sera présentée ici car les travaux obtenus sur les azabodipy n'ont pas permis d'extraire de résultats convaincants en raison de leur trop forte sensibilité notamment au pH.

Les cyanines

Les polyméthines constituent une classe de colorants possédant le motif —(CH=CH—)$_n$. Les polyméthines cyanés, également appelées cyanines, contiennent un atome d'azote à chaque extrémité de la chaine polyméthine, un des atomes d'azote étant chargé positivement, il constitue donc un centre électroattracteur alors que l'autre azote est un centre électrodonneur. Il en résulte un effet donneur accepteur (Figure 59). Les groupes d'atomes qui diffèrent d'un polyméthine à l'autre influent sur la charge électrique portée par le colorant, et donc sur ses propriétés. Le polyméthine cyané est cationique, et donc associée à un contre-anion.



$X^- = Br^-, I^-, ClO_4^-$

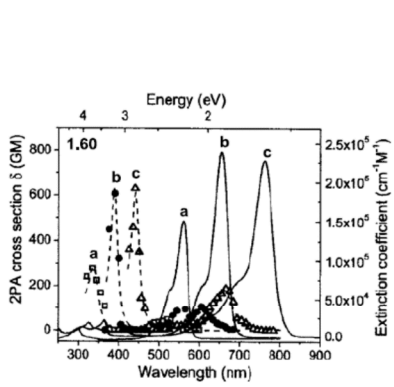
Figure 59 : Formule de la famille des cyanines

Les propriétés ONL du troisième ordre de polyméthines bisdioxaborines ont été décrites en 2006 par Marder, Perry et coll. pour des applications en traitement tout optique de signal [132-134]. La partie Im(χ (3)) de l'hyperpolarisabilité cubique, directement reliée à l'ADP, a été déterminée comme non-négligeable entre 1,30 et 1,55 µm. L'ADP de polyméthines cyanines a par la suite été systématiquement évaluée par Van Stryland *et al.* en 2007 (Figure 60) [135].

Les structures cyanines sont spécifiquement caractérisées par deux bandes d'absorption sous excitation biphotonique. La première, faiblement permise, est superposable à l'épaulement vibronique de la transition $S_0 \rightarrow S_1$, c'est-à-dire l'épaulement de la bande d'absorption linéaire de plus basse énergie. Son intensité relativement faible est attribuée à une ADP vibroniquement permise

accédant à un état qui devrait être interdit à deux photons. En d'autres termes : la transition cyanine n'est pas autorisée à deux photons et l'ADP faible observée à basse énergie n'est due qu'aux vibrations de la structure [136; 137]. La seconde bande d'ADP est caractérisée par une section efficace plus élevée et est fortement déplacée dans le bleu, par comparaison à la première bande (Figure 60). L'intensité de cette transition interdite à un photon mais permise à deux photons dépend du moment dipolaire de transition [137]. Ce dernier est faible dans le cas d'une polyméthine cyanine classique (< 4 D) mais devient élevé dans le cas des polyméthines squaraines (> 16 D). Il peut ainsi conduire à une forte ADP [138].

Dans le cas de la triméthine CY1a (Figure 60), les deux bandes d'ADP présentent une section efficace de 50 GM et 280 GM, respectivement à 1030 et 664 nm. Dans la même série, l'ADP de la bande de plus basse énergie double pour la pentaméthine CY1b et quadruple pour heptaméthine CY1c, cette dernière affichant 200 GM à 1310 nm. Le maximum d'ADP est déplacé de 140 nm vers le rouge pour chaque unité éthylène supplémentaire. Cette augmentation peut être expliquée par le fait que plus le pont conjugué est long, plus les phénomènes de vibration sont favorisés. Au cours de cette étude, l'ADP la plus élevée est obtenue pour l'heptaméthine CY2c, avec 600 GM à 1330 nm.



CY1a n = 1, R = Et, X = $CH_3C_6H_4SO_3^-$
1ere bande : σ_{ADP} = 50 GM à 1030 nm (fs-TPEF)
2nde bande : σ_{ADP} = 280 GM à 664 nm (fs-Z-scan)

CY2a n = 1, R = Me, X = BF_4^-
1ere bande : σ_{ADP} = 10 GM à 980 nm (fs-TPEF)
2nde bande : σ_{ADP} = 470 GM à 710 nm (fs-Z-scan)

CY1b n = 2, R = Me, X = $CH_3C_6H_4SO_3^-$
1ere bande : σ_{ADP} = 100 GM à 1170 nm (fs-TPEF)
2nde bande : σ_{ADP} = 600 GM à 770 nm (fs-Z-scan)

CY2b n = 2, R = C_3H_7, X = I^-
1ere bande : σ_{ADP} = 140 GM à 1180 nm (fs-TPEF)
2nde bande : σ_{ADP} = 720 GM à 780 nm (fs-Z-scan)

CY1c n = 3, R = Me, X = I^-
1ere bande : σ_{ADP} = 200 GM à 1310 nm (fs-TPEF)
2nde bande : σ_{ADP} = 880 GM à 880 nm (fs-Z-scan)

CY2c n = 3, R = C_6H_5, X = ClO_4^-
1ere bande : σ_{ADP} = 600 GM à 1330 nm (fs-TPEF)
2nde bande : σ_{ADP} = 2550 GM à 906 nm (fs-Z-scan)

CY3
1ere bande : σ_{ADP} = 55 GM à 1160 nm (fs-TPEF)
2nde bande : σ_{ADP} = 700 GM à 780 nm (fs-Z-scan)

CY4
1ere bande : σ_{ADP} = 60 GM à 1340 nm (fs-TPEF)
2nde bande : σ_{ADP} = 1200 GM à 920 nm (fs-Z-scan)

CY5
1ere bande : σ_{ADP} = 600 GM à 1480 nm (fs-TPEF)
2nde bande : σ_{ADP} = 2550 GM à 1040 nm (fs-Z-scan)

Figure 60 : Propriétés d'ADP de cyanines et spectres d'absorption linéaire (trait plein) et biphotonique (tirets) de la série CY1 dans l'éthanol.

Les résultats sur les pentaméthines CY1b et CY3 montrent que la rigidification du pont conjugué entraîne un déplacement vers le bleu de l'ADP accompagné d'une réduction de la section efficace. Ce résultat s'explique par la réduction des phénomènes de vibrations, en raison de la rigidification du pont conjugué. Les heptaméthines CY2c et CY4 présentent le même comportement, avec une section efficace de 600 GM pour le composé non rigidifié et 60 GM pour le dérivé rigidifié. La nonaméthine CY5 affiche elle une section efficace de 600 GM à près de 1500 nm. L'équipe de Chantal Andraud du laboratoire de chimie de l'ENS a développé en 2007 une famille particulière d'heptaméthines rigidifiées pour des applications en limitation optique [131]. Les molécules CY6, CY7, CY8 et CY9 présentées en Figure 61 affichent de bonnes sections efficaces à 1500 nm. L'heptaméthine dissymétrique CY8 est particulièrement intéressante car elle possède une ADP large bande (1200 - 1700 nm) avec une valeur de 792 GM à 1445 nm. Le composé CY9 présente une structure particulièrement originale [139]. Les extrémités à caractère accepteur et la charge anionique délocalisée lui permettent de présenter une ADP de 890 GM vers 1600 nm.

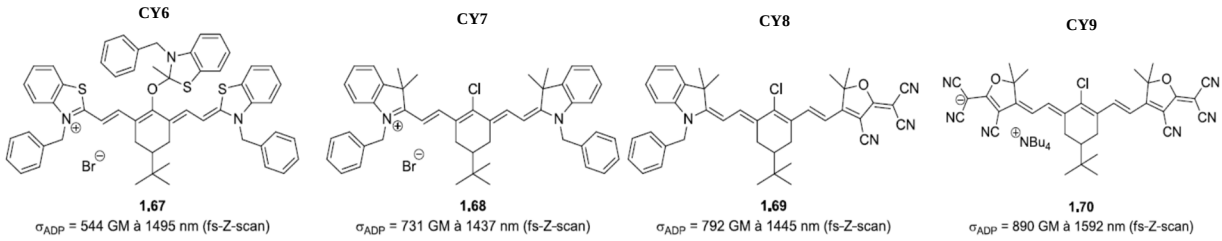


Figure 61 : Exemple de cyanine synthétisées par l'équipe de Chantal Andraud au laboratoire

Maintenant que nous avons présenté les chromophores principaux qui seront utilisés au cours de cette thèse et leurs propriétés optiques, nous allons présenter les études que nous avons menées sur le contrôle et la compréhension des interactions entre ces chromophores et des nanostructures d'or.

III. Etudes des interactions Nanoparticules/Chromophores

Les matériaux plasmoniques sont parmi les systèmes les plus étudiés dans le champ des interactions lumière-matière et de nombreux articles et revues sont centrés sur ce sujet depuis une dizaine d'années [4 ; 7 ; 12 ; 140-153]. L'association de nanostructures plasmoniques avec des entités organiques, en particulier des molécules avec des propriétés optiques, a été intensivement étudiée pour différents buts, tels que la stabilisation de nanostructures de métal ou les interactions métal-chromophore. En effet, la réponse optique spécifique de telles nanostructures métalliques donne lieu à des interactions inattendues avec des molécules optiquement actives. Les méthodes utilisées pour contrôler ces interactions dans les systèmes hybrides sont passées en revue dans cette partie ainsi que l'impact des réponses optiques par rapport aux prédictions théoriques.

Quand les nanoparticules, qui possèdent une concentration suffisamment importante de porteur libre dans leur structure (typiquement des métaux nobles ou des semi-conducteurs), sont excitées par une source de lumière incidente avec une longueur d'onde plus importante que leur taille, elles expriment une réponse optique spécifique due à l'oscillation collective des électrons libres dans leur structure [8 ; 17; 154-161]. Ce phénomène est communément appelé la résonance de surface plasmon localisée (LSPR) et peut être facilement observé expérimentalement comme une modification du spectre d'absorption. Il fournit également une exaltation importante du champ électromagnétique au voisinage de la surface métallique et des effets thermiques locaux et, dans certains cas, une diffusion importante de la lumière. Les nanostructures à base d'or sont les plus rapportées, avec celles à base d'argent, en raison de leur facilité d'accès en termes de synthèse et de polyvalence de structure et de stabilité. Les bandes d'absorption relatives aux LSPR dépendent essentiellement du métal, des taille et forme des particules, des effets potentiels de collaboration entre les particules et de l'indice de réfraction du milieu environnant [4; 8; 47; 57; 75 ; 149; 157; 162-166]. D. Portehault et ses collègues ont démontré récemment l'impact du transfert de charge du ligand vers la particule sur la position de la résonance plasmon en utilisant une approche originale par ellipsométrie spectroscopique [167]. Dans le champ de l'optique, ces nanoobjets sont extrêmement intéressants puisqu'ils offrent, sous excitation par la lumière, une façon d'affecter fortement les réponses optiques des nanostructures métalliques (avec des résonances plasmon ajustable du visible à l'infrarouge) et de systèmes optiques en interaction proche avec les surfaces métalliques (tels que les chromophores ou les semi-conducteurs). Le contrôle de ces interactions dans des systèmes hybrides a été un domaine important des contributions scientifiques des dix dernières années. Les premiers rapports importants concernaient l'amélioration de la sensibilité pour la détection moléculaire en utilisant la spectroscopie de Raman. Une grande quantité de travaux a été initié relativement à la spectroscopie d'exaltation de surface de Raman (SERS) dans le domaine de la détection avec contrôle des interactions de la surface métallique avec diverses entités moléculaire. De telles interactions plasmon-molécule ou plasmon-particule ouvrent un large champ de recherches relatives à l'exaltation de la luminescence et des propriétés d'absorption ainsi que des propriétés optiques non linéaires pour des applications dans l'imagerie médicale, la thérapie photodynamique, l'éclairage, les LED, les cellules solaires, les capteurs, la photocatalyse.

A. Bibliographie

Les interactions entre un chromophore et une surface métallique peuvent être obtenues et contrôlées à travers différentes approches structurales pour la conception matérielle, typiquement soit sur la surface, sur les nanoparticules, dans les nanocoquilles ou associés dans un matériau composite, dépendant essentiellement sur le mode d'application (Figure 62).Dans tous les cas, l'impact de l'interaction sur les propriétés dépend fortement de la distance molécule-surface mais aussi sur les orientations respectives des dipôles. Des rapports théoriques ont montré que la réponse optique du chromophore peut être fortement affectée par la présence d'un champ

électromagnétique exalté local (fourni soit par des particules seuls soit par des dimères, agrégats…), en particulier l'émission, dépendant de la distance, des orientations des dipôles et des recouvrements spectraux entre la bande LSPR et la bande d'émission [81; 153; 166; 168; 169]. Expérimentalement, le contrôle de l'orientation du dipôle demeure compliqué et peu documenté alors qu'une grande quantité de travaux a été publié sur différentes façons de contrôler la distance chromophore-nanoparticule et d'évaluer les propriétés photophysiques dans chaque cas. Les différentes stratégies sont souvent corrélées avec des approches de modélisation [153]. La partie suivante rapporte ainsi les stratégies communes utilisées pour combiner l'effet plasmonique avec des réponses optiques des molécules (émission, absorption, réponses non linéaires) basées essentiellement sur le contrôle de la distance entre les systèmes.

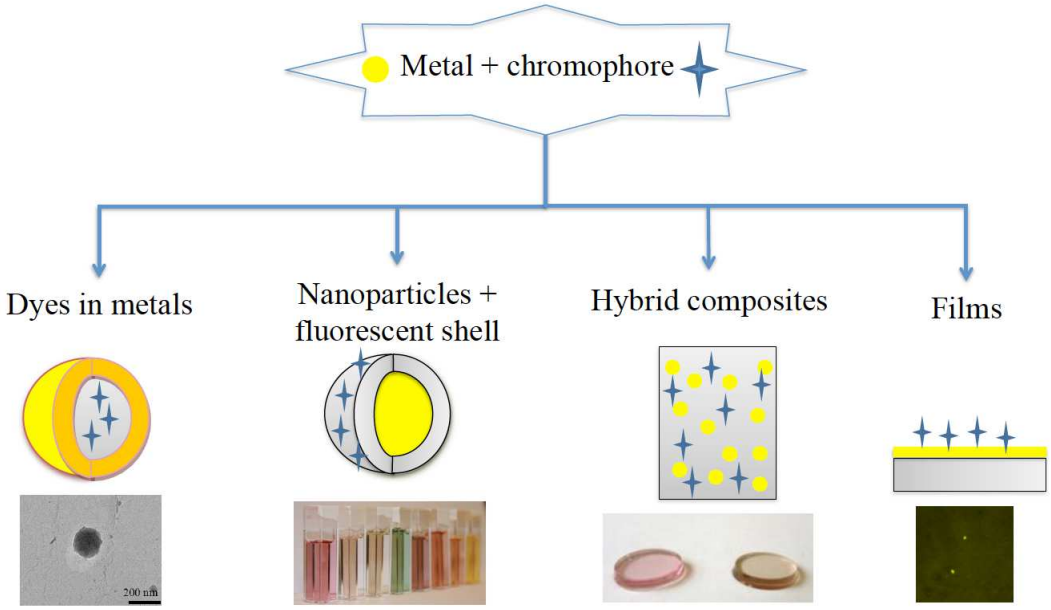


Figure 62 : Principales stratégies utilisées pour contrôler les interactions entre les chromophores et nanoparticules de métal, respectivement de gauche à droite : L'incorporation de colorants dans les nanocoquilles, modification de surface des nanoparticules avec des colorants, co-dopage en matrice solide (polymère ou sol-gel) et films minces multicouches. Les deux premières approches sur les systèmes colloïdaux sont souvent proposées pour l'imagerie biomédicale ou la thérapie et des composites / films pour la conception de dispositifs optiques (filtres optiques, photovoltaïque, capteurs, etc.).

1. Fonctionnalisation de surface des nanoparticules de métal

La fonctionnalisation des surfaces métalliques demeure la manière la plus simple d'induire des interactions entre les deux systèmes puisque la chimie de surface est bien contrôlée sur les métaux. La synthèse des noyaux métalliques est très bien documentée. Il est important de noter que la chimie et les mécanismes de croissances des nanostructures métalliques sont aujourd'hui bien maîtrisés. Ce qui permet un contrôle précis des tailles et morphologies (sphères, bâtonnets, cubes, étoiles, bipyramides…) et ainsi un réglage précis de la bande SPR du visible à l'infrarouge [143; 148; 162; 170]. La surface des nanostructures dépend de la voie de synthèse. Les particules sont généralement stabilisées grâce à la présence d'un ligand organique (citrate) ou de surfactants (CTAB) à leur surface. Le remplacement total ou partiel des molécules stabilisantes peut se faire par des réactions

d'échange de ligand avec des systèmes fonctionnels porteur de groupement thiol ou acide thioctique [7]. Ces groupes possèdent une forte affinité avec la surface du métal et assure une fixation efficace. L'utilisation d'interactions électrostatiques (avec des polyélectrolytes) permet aussi la modification de surface [7]. J-Y Chen *et al.* ont utilisé des interactions directes entre une phtalocyanine d'aluminium sulfoné et des nanobâtonnets ou des nanocubes d'or pour exalter sa fluorescence [171]. Les nanobâtonnets ont montré une exaltation limitée de la fluorescence en raison du recouvrement entre la bande SPR et la bande d'émission du chromophore. L'utilisation de nanocubes, qui combinent une bande SPR plus intense que les sphères et pas de recouvrement, a brillamment mené vers une meilleure exaltation de l'émission. Les nanocubes d'or ont été utilisés pour de l'imagerie de fluorescence de cellules cancéreuses en utilisant une excitation biphotonique dans le proche infrarouge. (Figure 63)

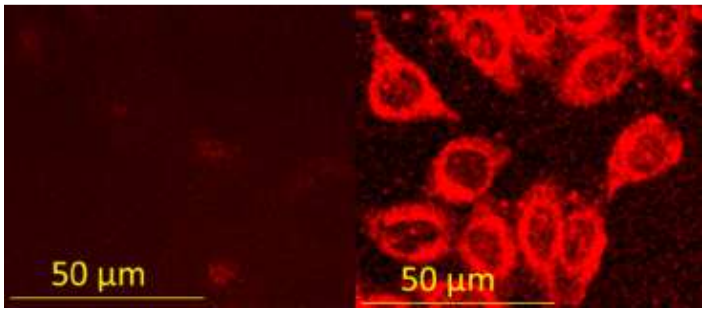


Figure 63 : Imagerie de fluorescence à deux photons de lignes de cellules cancéreuses à l'aide de phtalocyanine d'aluminium pur (à gauche) et de phtalocyanine d'aluminium combinés à des nanocubes d'or (à droite) (EXC. 800 nm laser / fs). [171]

Les chromophores porteurs d'un groupement thiol s'attachent facilement à la surface du métal. De nombreux exemples sont présents dans la littérature. Russel et ses collègues ont utilisé des nanoparticules d'or modifiées par des phtalocyanines de zinc et plus tard par des anticorps pour obtenir de la génération d'oxygène singulet efficace et de la thérapie photodynamique de cellules cancéreuses (Figure 64) [172; 173]. Dans ce cas, la distance entre les chromophores et la surface est déterminée par la chaine C11 entre le cœur de la particule et les groupements thiol ou les disulfures.

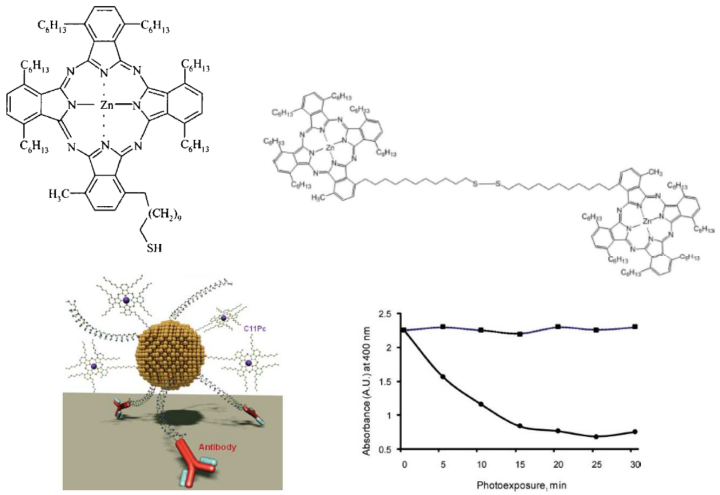


Figure 64 : Deux structures de photosensibilisants à base de phtalocyanine (en haut) et la préparation du conjugué avec Au-NPs (en bas à gauche). En bas à droite montre la génération d'oxygène singulet comme en témoigne la diminution dans le spectre de l'acide disodique 9,10-anthracenedipropionic (ADPA) sonde (points) par rapport à l'échantillon témoin sans le photosensibilisant (carrés). [172; 173]

Puisque la distance chromophore-particule est un paramètre crucial dans le contrôle des transferts de charge ou d'énergie entre les deux systèmes, plusieurs stratégies d'espacement ont été étudiées. Le contrôle de la distance peut être réalisé en utilisant des espaceurs moléculaires tels que des oligomères entre le groupe d'ancrage thiol et les chromophores. La synthèse de blocs de copolymères portant des chromophores le long des chaines a été proposé et a montré un contrôle efficace de la distance en altérant la structure du polymère, la répulsion électrostatique et l'encombrement stérique entre les chaines, ce qui a contribué à la structuration linéaire des polymères [80; 174]. Par exemple, un copolymère fonctionnalisé avec du Lucifer Yellow (LY) a permis la préparation de nanostructures hybrides d'or luminescentes en manipulant l'arrangement structurel du polymère à la surface de la particule. Il a été montré que la taille de la particule, et ainsi l'angle de courbure, impacte l'organisation de surface et la structure du polymère d'une structure en champignon à une structure étendue (Figure 65) [80]. Ceci a été confirmé par des mesures de l'intensité de fluorescence en fonction de la taille moyenne des particules. Les nanostructures optimisées ont été brillamment utilisées pour de l'imagerie cellulaires et de la thérapie photodynamique de cellules cancéreuses en utilisant un copolymère similaire avec un dérivé de dibromobenzène comme photosensibilisant [80]. Point intéressant, il a été montré que l'utilisation de cœur d'or anisotropes, tels que des bipyramides, permettait l'exaltation de la fluorescence de polymère luminescent similaire alors que cela n'a pas été observé dans le cas de nanoparticules sphériques [174].

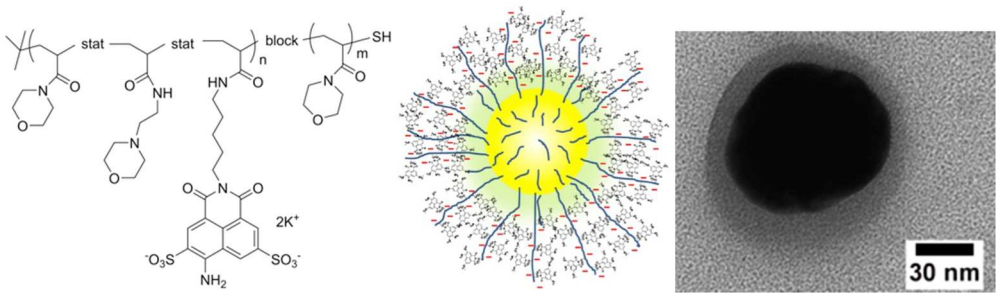


Figure 65 : Structure du copolymère à deux blocs fonctionnalisé avec des colorants et LY nanoparticules d'or hybrides portant les polymères luminescents [80]

Les distances d'interactions peuvent aussi être réglées en utilisant des espaceurs chargés tels que des polyélectrolytes pour la modification de surface des nanoparticules par la méthode d'auto-assemblage Couche par Couche (CpC) stabilisés par interactions électrostatiques (Figure 66) [67; 175; 176]. Cette méthode a été initialement introduite pour immobiliser des particules à leurs surfaces ou pour la biocomptabilisation à des fins de bioimagerie. C.J. Murphy et ses collègues ont montré que l'utilisation de cette méthode sur des nanobâtonnets permettait une amélioration de la section efficace de l'absorption à deux photons d'un chromophore organique (AF348-3A) à proximité de la surface avec une diminution en allant de 3 à 12 nm de la surface [67].

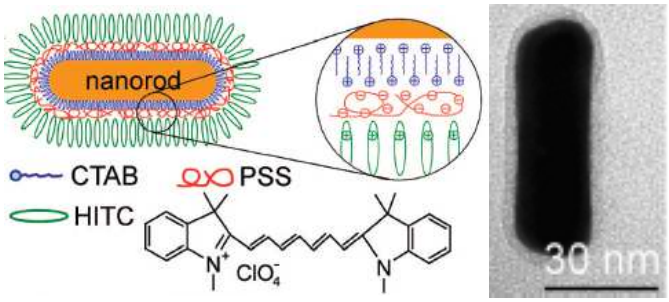


Figure 66 : Dépôts alternés de polyélectrolytes afin de contrôler l'épaisseur de la coque sur nanobâtonnets d'or. Adapté de la référence [175]. Les colorants ont été déposés sur la couche externe en utilisant des interactions électrostatiques.

Halas *et al.* ont utilisé de la sérum-albumine humaine comme espaceur d'environ 8nm entre des fluorophores du proche infrarouge (IR800] et des nanocoquilles ou nanobâtonnets d'or, attachés à la surface par des interactions électrostatiques ([177]). Ils ont été en mesure d'observer d'importantes augmentations du rendement quantique (QY) comparé à des chromophores isolés. Les nanocoquilles semblaient être plus efficaces pour l'exaltation de l'émission (40 fois l'exaltation, 86%QY). Ceci est principalement attribué à leur important cross section de la diffusion à la longueur d'onde d'émission des chromophores comparé aux nanobâtonnets. L'utilisation d'ADN est aussi une alternative intéressante pour contrôler les réponses optiques de nanosystèmes hybrides. Par exemple, l'ADN avec terminaison thiol peut facilement se fixer sur la surface du métal, l'ADN a également été utilisé pour contrôler le couplage plasmon entre des agrégats de nanoparticules d'or et la luminescence induite à deux photons du métal, et peut multiplier par 265 l'exaltation dans le meilleur cas (distance de 2 nm pour des agrégats de 41 nm) et être utilisé pour la détection de séquences ADN [178]. Willner et ses collègues ont utilisé des pinces fines d'ADN modifiées avec une nanoparticule d'or de 10 nm et un fluorophore (Cy3) pour construire une fermeture commutable et s'ouvrant avec une exaltation de la fluorescence contrôlée ou un quenching dépendant de l'état [179].

L'utilisation de nanostructures cœur-coquille avec un cœur de métal et une coquille à base de silice fait partie des stratégies les plus étudiées. Cela permet également le contrôle de l'espacement entre les chromophores et la surface métallique [180-190]. Le chromophore peut soit être directement incorporé dans la coquille de silice pendant la synthèse ou post-greffé à la surface de la silice. M.A. Noginov a utilisé cette configuration pour générer des structure cœur-coquille fonctionnalisées à la surface par un fluorophore vert Oregon 488 encapsulé dans la coquille de silice extérieure [191]. Cette structure, avec un cœur d'or sphérique de 14 nm de diamètre et une coquille de silice de 15 nm d'épaisseur, a permis la démonstration d'un nanolaser dans la gamme du visible [191]. Murphy et ses collègues ont montré qu'il était possible de régler précisément la distance et d'effectuer du greffage de surface en utilisant des réactions de chimie click (Figure 67) [183]. Ils ont observé une exaltation de la fluorescence d'un chromophore IR (800CW DBCO) dans leurs systèmes avec des hotspots (exaltation fois 10) dans l'intervalle 14-22 nm dans l'épaisseur de la coquille de silice et des maximums des bandes SPR à 750-800nm recouvrant le spectre d'émission du chromophore. Le mécanisme principal est un couplage fort entre le chromophore et le métal et quasiment aucune contribution des effets de diffusion n'ont été observés quand l'épaisseur de la coquille diminuait.

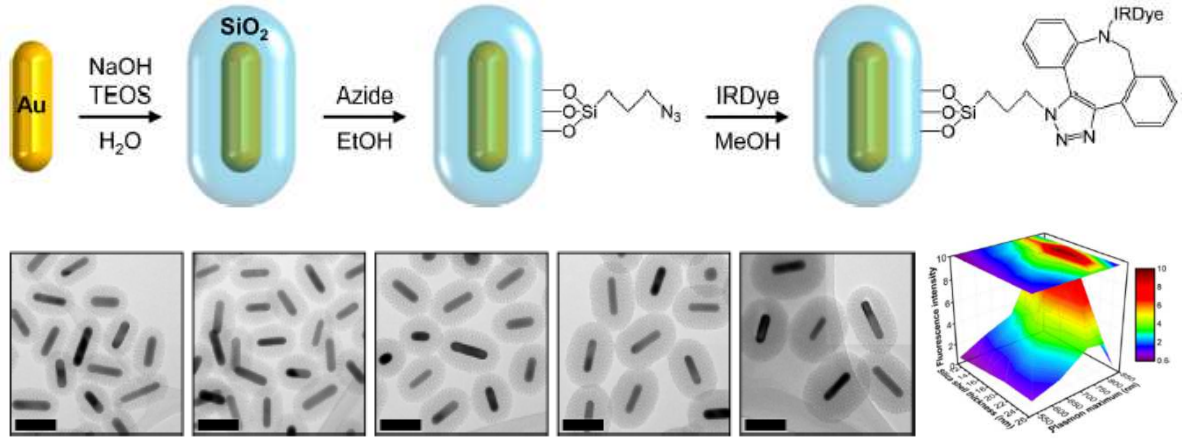


Figure 67 : Stratégie de Murphy et al. en utilisant la chimie clic de surface sur la couche de silice pour lier le chromophore et contrôler la distance à la surface métallique (en haut).[183]. Les images MET montrent l'augmentation de l'épaisseur de la coquille de silice sur un type de nanobâtonnets (en bas à gauche). Le contour 3D à deux vitesses de l'intensité des émissions par rapport à la fois l'épaisseur de l'enveloppe et la bande SPR montre la fluorescence de points chauds dans la meilleure configuration (en bas à droite).

Une stratégie similaire mais suivant une voie chimique différente est d'assurer le greffage par des liens amide, en faisant, par exemple, réagir un amine NH2 portée par la silice et un groupe acide carboxylique (Figure 68) [181; 182]. Xu et al. ont rapporté une exaltation de la fluorescence biphotonique maximum de 11,8 à une distance de 20 nm en raison de l'amplification du champ électrique.

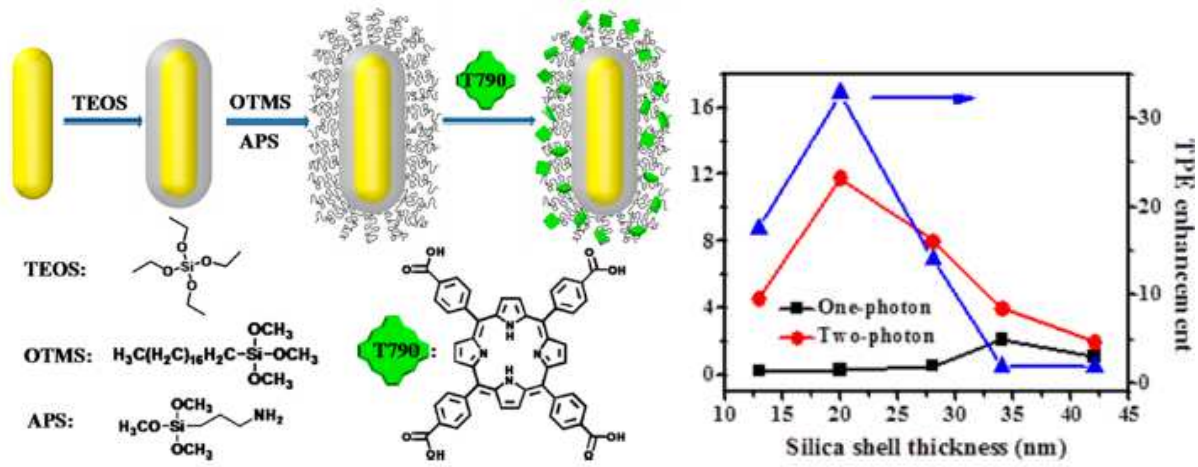


Figure 68 : Synthèse d'une coquille de silice dopée au photosensibilisant sur nanobâtonnets d'or (à gauche) [182] *et facteurs d'amélioration de la fluorescence d'excitation à deux photons par rapport à l'épaisseur de la coque de silice.*

En conclusion, l'utilisation de nanoparticules métalliques hybrides fluorescentes dans différentes configurations a montré les nombreux avantages pour différentes applications. Ces stratégies permettent généralement une capacité de chargement en chromophore élevée, une bonne stabilité, une exaltation de la fluorescence en utilisant, entre autres, les effets SPR et la diffusion du métal.

2. Encapsulation de chromophores dans les métaux

L'encapsulation de chromophores dans le métal peut être une façon d'obtenir un couplage fort entre les molécules et la surface métallique et d'étudier des interactions inhabituelles. De plus, cela permettrait d'obtenir une méthode pour protéger efficacement les chromophores organiques contre le photoblanchiment. Dans ce sens, l'utilisation de nanocoquilles peut être une voie pour construire des structures cœur-coquille piégeant les chromophores dans le cœur. Les structures cœur-coquille et les nanosphères creuses ont toutes deux été rapportées dans la littérature puisqu'elles sont supposées montrer des résonances optiques spécifiques, en particulier dans le proche infrarouge [192-194]. De plus, les nanocoquilles ont montré une capacité importante à produire des effets photothermiques et ont, par conséquent, été utilisées efficacement dans la thérapie photothermique des cancers ou le soudage au laser des tissus [195-200]. Ainsi, plusieurs stratégies chimiques ont été adaptées pour construire de telles nanostructures [192; 194; 196; 201-203]. En utilisant les voies chimiques proposées, il a été possible d'introduire des entités organiques à l'intérieur du cœur des nanoparticules et d'étudier les propriétés, et en particulier les réponses optiques, dans le milieu confiné. Par exemple, de la Rhodamine 610 a été incluse dans des nanosphères d'or creuses (Figure 69) [166; 204]. Ce confinement a montré une diminution importante de la durée de vie d'émission de 1,7 ns dans l'eau à moins de 150 ps dans la coquille avec une amélioration importante de la photostabilité des chromophores. L'objet apparaissait également légèrement plus brillant que le fluorophore pur [166].

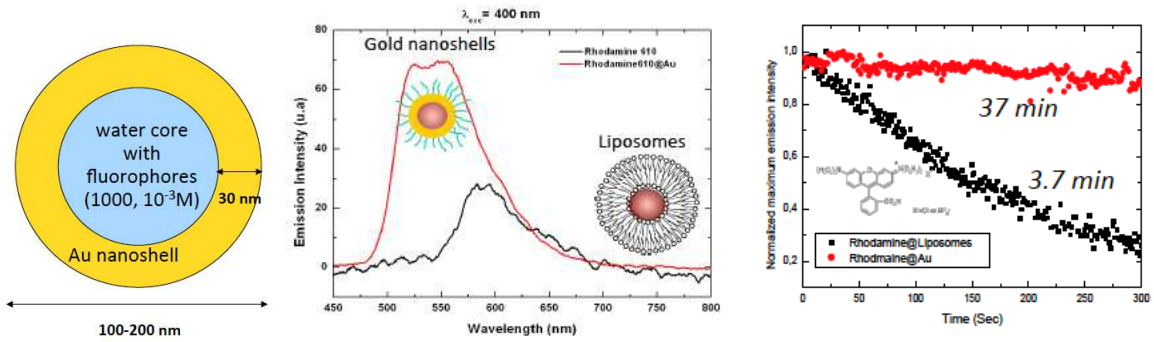


Figure 69 : Structure nanocoquille d'or hybride luminescent (à gauche), le spectre d'émission des nanocoquilles hybrides et des liposomes avec la même concentration de fluorophore dans le noyau (au milieu), la fluorescence de l'hybride et le fluorophore libre (à droite). [166].

Récemment, un couplage fort exciton-plasmon a été démontré dans un cœur de silice dopé avec une Rhodamine entouré d'une coquille d'or avec une configuration similaire [205]. Le cœur de silice dopé avec une coquille d'or a aussi été utilisé pour réaliser de la SERS à l'intérieur des nanocoquilles et à un montré une exaltation très importante en raison de l'effet de cavité qui concentre la radiation électromagnétique [206]. Des nanovesicules construites à partir d'un auto-assemblage de nanoparticules d'or sphériques primaires portant des ligands semi-fluorés peuvent être utilisées pour encapsuler des chromophores ou des médicaments [207]. Les molécules encapsulées peuvent alors être relarguées efficacement après une excitation au laser et une conversion photothermique de l'énergie électromagnétique du laser.

D. Avnir et ses collègues ont introduit des moyens originaux de piéger des chromophores moléculaires dans différents métaux (Ag, Au, Cu, Fe) [208-216]. En effet, ils génèrent les nanoparticules de métal en présence de l'invité moléculaire et induisent des nano-agrégations pour piéger les invités (Figure 70). Ils ont aussi développé un procédé de déposition autocatalytique pour développer des films hybrides d'agrégats de métal piégeant les invités moléculaires [215]. De telles structures peuvent mener à des films hybrides plutôt homogènes avec des propriétés très intéressantes telles que la réponse exaltée de Raman. Ils ont aussi été en mesure de récupérer une partie de l'émission de la Rhodamine [215]. De tels systèmes optiques sont des matériaux hybrides prometteurs pour de la détection améliorée et des capteurs à haute sensibilité.

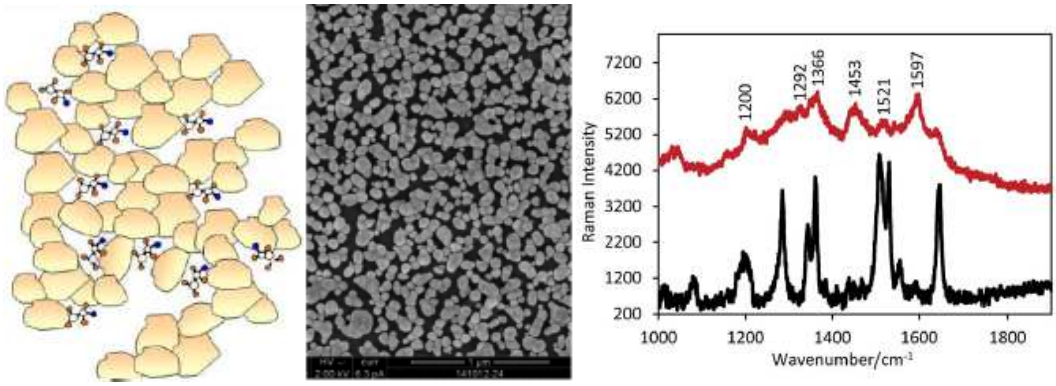


Figure 70 : Structure suggérée des métaux dopés moléculairement [216] *(gauche). photo MEB d'un film d'or dopé par la rhodamine B (milieu). Spectre de l'exaltation de Raman de la rhodamine B dans les agrégats d'or (en rouge) par rapport au spectre de la poudre pure de rhodamine B (noir) (droite).* [215]

3. Matériaux composites et films fins

La préparation de matériaux solides façonnables est extrêmement importante pour la conception de dispositifs efficaces. En ce qui concerne les systèmes optiques, la plupart des matériaux prennent la forme de films fins ou de monolithes de masse. Dans les deux cas, l'utilisation de nanostructures plasmoniques a été étudiée dans différentes configurations, soit en introduisant directement dans la matrice comme matériau composite ou en déposant à la surface. Dans le cas de matériaux composites, deux approches peuvent être identifiées, soit une synthèse in situ de nanostructures métalliques dans la matrice en utilisant des réductions chimiques, thermiques ou photoinduites, soit en incorporant des dispersions colloïdales pendant la préparation de la matrice. La matrice peut être inorganique [217-220], sol-gel [221-227] ou polymères [228-231]. En ce qui concerne la croissance in situ, les principaux inconvénients sont les limitations en termes de contrôle de la forme des particules, qui sont souvent sphériques ou des structures filaires ainsi que l'homogénéité des tailles et de la dispersion. Le contrôle de la croissance utilisant le laser et en particulier la fabrication induite à deux photons est limitée en résolution à des tailles de l'ordre du micromètre. Dans ce sens, la stabilisation de suspensions colloïdales de nanoparticules de métal, et ensuite la dispersion dans une matrice solide, apparait être une bonne alternative pour des dispersions contrôlées et aussi le co-dopage de molécules optiquement actives et des nanostructures plasmoniques. Par exemple, un récent travail s'est concentré sur l'introduction de nanostructures plasmoniques dans le domaine de l'optique non linéaire pour permettre soir soit de l'absorption non linéaire soit une exaltation des propriétés non linéaires des chromophores. Les premiers travaux ont rapporté l'utilisation de nanoparticules d'or précipitées dans le verre [217; 218], les polymères [232; 233] ou comme suspension colloïdales et agrégats [234; 235]. Ils montrent une réponse d'absorption non linéaire essentiellement due à la résonance de surface plasmon et RSA ou à des procédés de diffusion non linéaire. En ce qui concerne la possibilité d'utiliser des systèmes hybrides dopés avec des nanoparticules métalliques pour l'amélioration des réponses optiques, des composites utilisant des polymères luminescents pour la dispersion du métal ont jusqu'alors principalement été étudiés. Par exemple, N. J. Halas et ses collègues ont rapporté l'utilisation de nanoparticules cœur-coquille silice-or incorporées dans des polymères luminescents semi-conducteurs pour induire un « quenching » de l'exciton triplet du polymère, qui, par conséquent, réduit la capacité de transfert de l'oxygène (formation d'oxygène singulet) et ainsi diminue la photooxydation et augmente la durée de vie active du polymère [236]. De la même manière, des nanoparticules cœur-coquille silice-or ont été incorporées dans la couche émettrice d'une LED pour augmenter l'efficacité lumineuse [237].

Des systèmes multicouches peuvent être une manière de contrôler les interactions entre les nanoparticules de métal et les polymères luminescents [230; 238-240]. M. Mitsuishi et al. ont utilisé une approche polymère hybride, en combinant des nanoassemblages de nanofeuilles de polymères grâce à la technologie Langmuir-Blodgett et introduit des couches de nanoparticules de métal [238; 239]. La partie couche de polymère incluait des chromophores (pour la luminescence ou l'optique non linéaire), et la distance aux nanoparticules sur les films ou entre deux films était contrôlée par la longueur et l'épaisseur des polymères. Ces chercheurs ont été en mesure de démontrer la SHG et l'exaltation de la luminescence sur des films ultra fins et sans support (Figure 71). L'exaltation de la SHG était dominée par le couplage dipôle LSPR et contrôlée par échelle nanomètre [238].

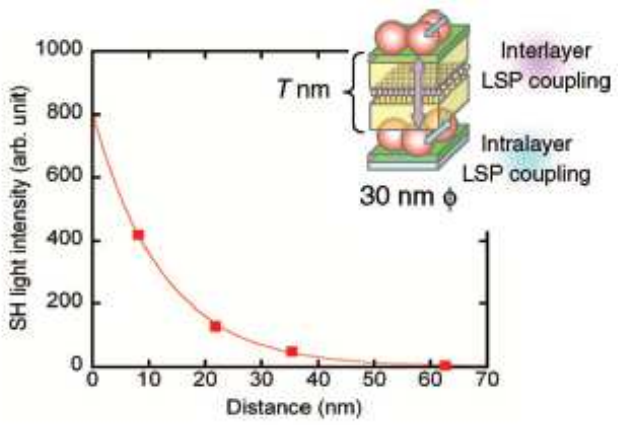


Figure 71 : L'impact de la distance entre les couches de nanoparticules entourant la couche polymère SHG dans la configuration hybride de la deuxième réponse harmonique. [(238)]

La diffusion des nanoparticules peut être efficacement utilisée pour exalter l'absorption des dispositifs, en particulier dans le domaine du photovoltaïque [(241)]. De futures applications de l'interaction polymère-AuNP dans des cellules solaires sont donc extrêmement prometteuses et peuvent être utilisées, par exemple, pour augmenter drastiquement l'absorption de la lumière de dispositif organique photovoltaïque grâce à l'exaltation du champ local [(242; 243)]. En effet, dans le travail de J.L.Wu *et al.* l'effet de diffusion des nanoparticules d'or augmente le chemin optique dans la couche améliorant l'absorption. De plus, le taux de génération d'excitons a été amélioré par la présence de LSPR, qui réduit la recombinaison et, ainsi, la perte d'exciton [(242)].

Tous les systèmes rapportés tendent à montrer que le contrôle des propriétés optiques de chromophore en utilisant les interactions plasmoniques n'est pas banal et que chaque cas est spécifique dans l'interprétation de la réponse optique. L'optimisation de structures hybrides nécessite de prendre en considération une approche multiparamètres et surtout les mécanismes d'absorption/émission moléculaires. En particulier, de récents résultats montrent que des innovations intéressantes peuvent être attendues dans le futur, avec par exemple des effets courtes ou longues distances, qui n'ont pas tous été considérés expérimentalement à ce jour.

Le domaine des matériaux hybrides avec des propriétés optiques grandit de jour en jour avec de grandes découvertes dans les domaines de l'imagerie, de la détection, de la thérapie, de l'énergie et de bien d'autres applications. L'intérêt est principalement basé sur le fait que la lumière est une source naturelle d'énergie et est un problème environnemental critique qui est devenu crucial pour l'humanité. De plus, des systèmes optiques sont souvent liés à l'œil humain (changement de couleur, protection, caméra, etc.), ce qui en fait une grande préoccupation pour les êtres humains. Le grand intérêt des chercheurs dans le développement de dispositifs activés par la lumière, générant de la lumière ou modulant le signal optique est donc une conséquence logique et est boosté par les développements technologiques et la mise en œuvre du savoir scientifique. Cette étude bibliographique montre clairement le haut niveau de contrôle atteint par les scientifiques dans les aspects architecturaux des systèmes hybrides, en particulier dans la maîtrise des interactions entre les entités organiques et leurs homologues inorganiques. Par conséquent, ceci implique un réglage précise des réponses optiques des matériaux, une efficacité améliorée et la possibilité de les intégrer dans des dispositifs opérationnels tels que les LED pour les écrans ou l'éclairage, la photovoltaïque pour la conversion énergétique, les filtres optiques pour les caméras ou la détection optique pour les entités biologiques. Encore plus intéressant pour l'avenir, l'utilisation de systèmes organiques et inorganiques optiquement actifs demande à être explorée et, par exemple, le couplage contrôlé entre la plasmonique et la luminescence ouvre un champ d'opportunités dans le domaine des systèmes optiques.

Enfin, les matériaux hybrides ne sont pas seulement un domaine réservé aux chimistes mais est devenu un fort nœud d'interactions entre différentes communautés scientifiques, chimistes, physiciens, radiologistes, biochimistes, théoriciens, informaticiens, et bien d'autres, en particulier en ce qui concerne l'optique. D'importantes découvertes en termes de développement peuvent être attendues dans les années à venir.

B. Contexte des études au laboratoire des interactions nanoparticules/chromophores

Nous venons de voir l'importance du contrôle des interactions entre les nanoparticules d'or et les molécules organiques luminescentes. Ces nanoparticules peuvent être utilisées pour régler la réponse optique de ces chromophores à travers les interactions avec leur champ électromagnétique locale. Les paramètres qui régissent ces interactions nanoparticules chromophores sont la distance métal-chromophore [244; 245], l'orientation du dipôle moléculaire par rapport à la surface métallique [81], et le chevauchement des spectres (absorption-émission) du métal et des chromophores [82].

Au cours de cette thèse, nous avons voulu étudier les trois paramètres régissant les interactions nanoparticule-chromophore que sont : la distance, l'orientation et le recouvrement spectral (Figure 72). Ces études ont été rendues possibles par la grande variété de méthodes de synthèse de nanoparticules d'or mises au point au laboratoire avant et pendant cette thèse. En effet, nous avons vu dans le chapitre 1 que nous avons à notre disposition une large gamme de nanoparticules d'or pouvant recouvrir le spectre du visible à l'infrarouge avec une grande quantité de formes différentes. Nous avons fait des études pour des milieux environnants, des nanoparticules très différentes et sous différentes formes. Nous avons mené toutes ces études en solution pour essayer de mieux comprendre le comportement de ces nanoparticules d'or en présence de chromophores dans ces différents milieux environnants et avant de transposer nos connaissances vers des milieux solides.

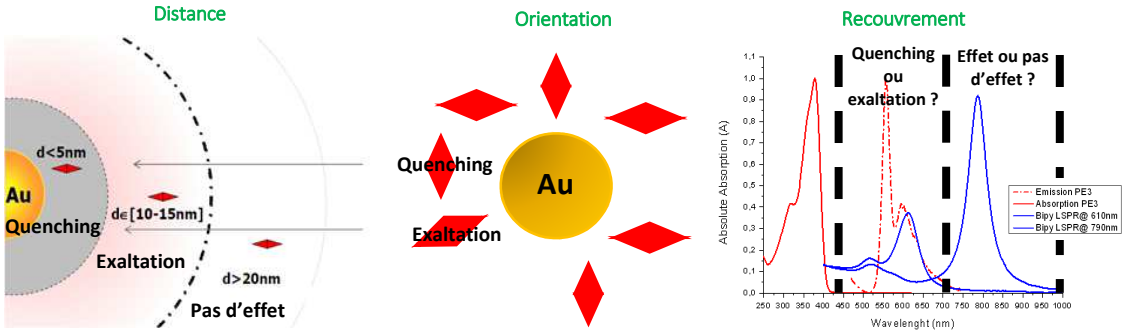


Figure 72 : A droite : schéma représentant l'effet de la distance nanoparticules-chromophores / Au milieu : schéma représentant l'effet de l'orientation des chromophores par rapport à la nanoparticule / A gauche : graphe représentant deux spectres d'absorption de bipyramide d'or différentes en fonction de l'absorption et de l'émission du chromophore PE3 pour illustrer l'effet du recouvrement spectral. (Les losanges rouges représentant les chromophores)

1. Distance nanoparticule-chromophore et recouvrement spectral : étude de la fluorescence

Pour étudier l'effet de la distance entre les chromophores et les nanoparticules d'or, nous proposons d'utiliser une approche d'autoassemblage couche par couche (plus fréquemment appelé « Layer-by-Layer » LbL) [67 ; 244-248]. En effet, nous avons déposé électrostatiquement des couches de polyélectrolytes sur les surfaces de nanoétoiles d'or à l'aide de cette méthode [249-251]. Nous avons choisi de travailler avec les étoiles d'or car leurs multiples pointes (Antennes) leur confèrent un fort potentiel d'interactions avec les chromophores via des champs très forts, associé à l'originalité de l'objet. Les nanoétoiles or, comme expliqué dans le chapitre 1, ont été synthétisées en utilisant le procédé de croissance sur germes [64]. Le spectre UV-visible et l'image MET correspondant aux particules utilisées sont représentés Figure 73. Les photos révèlent que les nanoétoiles d'or sont plutôt uniformes avec une distance de pointe à pointe de 130 ± 10 nm, un noyau d'or de 60 nm ± 7 nm, et un nombre de pointes de 10 ± 3 par structure d'or. Le spectre d'extinction révèle deux bandes distinctes. La première bande à 612 nm est attribuée à l'oscillation collective des électrons de l'axe court des nanoétoiles, correspondant à la réponse du cœur. La deuxième bande à 808 nm correspond à l'oscillation des électrons le long de l'axe de pointe à pointe. Cette bande d'extinction dans la région proche infrarouge dépend du nombre de pointes ramifiées sur le noyau d'or, ce qui explique le petit élargissement de la bande.

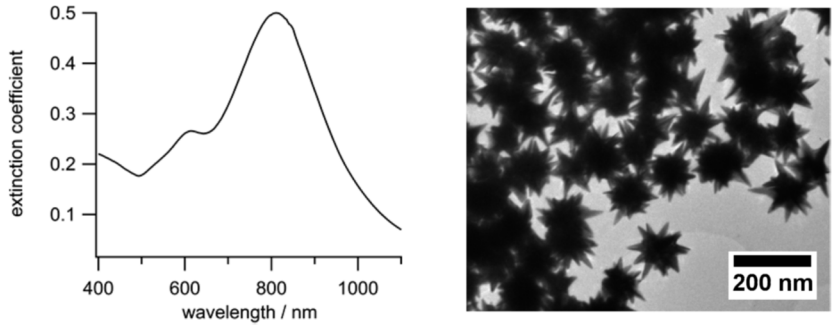


Figure 73 : Spectre UV-Visible (à gauche) et Image MET (à droite) de la suspension d'or utilisée

Les couches de polyélectrolytes ont été déposées électrostatiquement sur les nanoétoiles en utilisant la méthode d'autoassemblage couche par couche. Une approche couche par couche similaire a déjà été utilisée sur des nanobâtonnets [249; 251] mais dans le cas des étoiles, les objets ont nécessité une optimisation plus avancée pour les modifications de surface et les interactions avec les chromophores. Les nanoétoiles d'or initiales sont stabilisées en suspension colloïdale par une couche de bromure de myristyle (MyrBr), qui est chargé positivement et que l'on nommera la couche 0. La première couche de polyélectrolyte (couche 1) a été déposée sur le MyrBr stabilisant les nanoétoiles d'or, en utilisant un polyélectrolyte chargé négativement, le poly (sodium 4-styrenesulfonate) (PSS). Par la suite, un polyélectrolyte cationique, le poly (diallyldimethylammonium chloride)) (PDD), a été déposé sur la surface anionique pour obtenir la couche 2. Ce processus a été répété jusqu'à obtenir des nanoétoiles d'or enrobées avec jusqu'à 11 couches de polyélectrolytes (Figure 74). Plus le nombre de dépôts augmente, plus la coquille de polymères devient épaisse, permettant ainsi un contrôle de la distance chromophore/particule, le chromophore étant finalement déposé sur l'ultime couche externe. L'adsorption alternativement des polyélectrolytes chargés a été contrôlée en utilisant la spectroscopie UV-visible et des mesures du potentiel zêta.

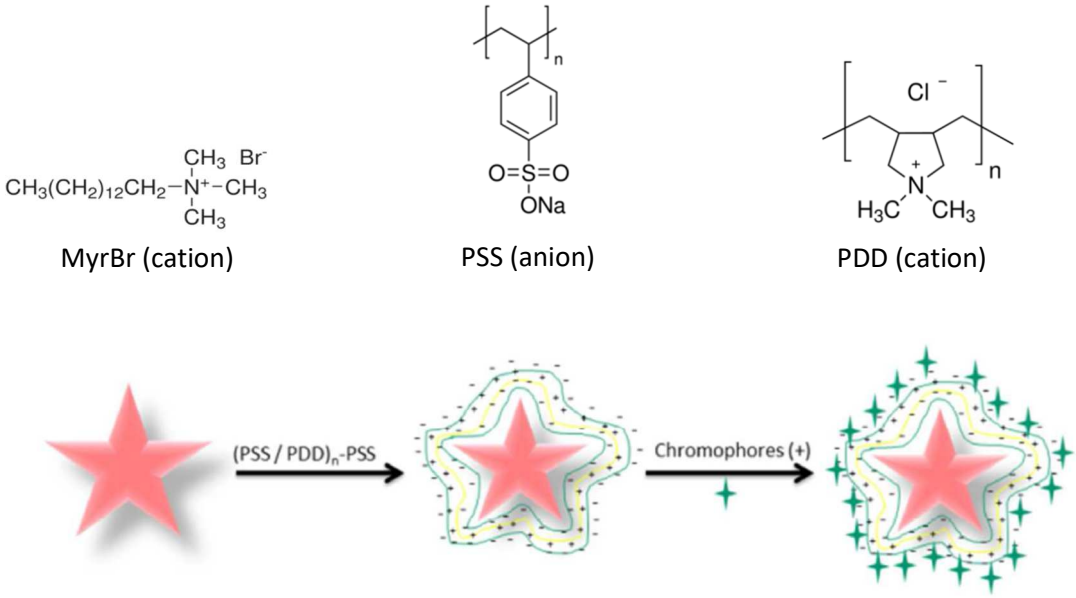


Figure 74 : Polyélectrolytes PSS et PDD utilisés et adsorbés sur la couche de surfactant Myr Br de nos nanoparticules d'or et schéma du résultat attendu.

Il est maintenant bien établi que la position et la morphologie de la bande de plasmon de surface dépend fortement de la forme des nanoparticules, de leur taille et de leur milieu environnant (constante diélectrique) [252-255]. Ainsi, il est attendu que la présence de la couche de polyélectrolytes sur les nanoétoiles d'or déplace la bande de résonance de plasmon. La courte bande à 632 nm n'a pas été affectée par le revêtement de polyélectrolytes et des changements n'ont été observés que pour la bande de pointe à pointe. Fait intéressant, la première couche déposée [n = 1, nanoétoile-$(PSS\text{-}PDD)_0(PSS)_1$] montre un décalage vers le bleu pour le maximum d'absorption de 808 à 793 nm (Figure 75 à gauche). Ce décalage vers le bleu n'a été observé que pour la première couche. Un effet similaire avait été précédemment rapporté par notre équipe lors de l'utilisation d'un ligand thiol avec une terminaison PEG [64] (le méthoxy-PEG 2000 thiol) [64].

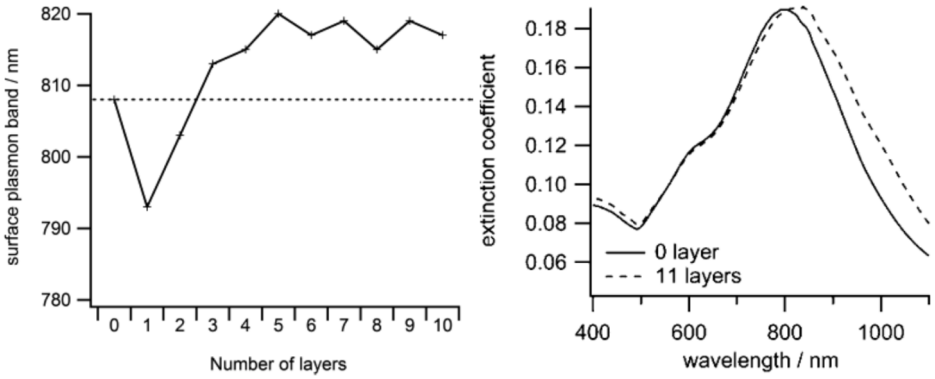


Figure 75 : A gauche, position de la bande de résonance plasmon des nano étoiles d'or stabilisées avec les polyélectrolytes en fonction du nombre de couches de polyélectrolytes. A droite, Spectre UV-visible de ces nanoparticules d'or stabilisé avec 0 et 11 couches de polyélectrolytes montrant le déplacement vers le rouge de la bande plasmon.

Généralement, la bande plasmon de surface est décalée vers le rouge quand le milieu environnant des nanoparticules d'or est modifié, en particulier avec des groupements organiques [256; 257] (par exemple, en changeant l'indice de réfraction autour des nanoparticules). Ce décalage vers le rouge peut être attribué à un transfert d'électrons des particules vers la couche environnante, ici les

polyélectrolytes. De manière réversible, la bande plasmon peut être décalée vers le bleu quand un transfert d'électrons se produit dans le sens inverse donc de la couche environnante vers la surface métallique [258-260]. Dans notre cas, le plasmon subit un décalage vers le rouge, tandis que le nombre de dépôt de polyélectrolytes augmente (n > 1), jusqu'à la stabilisation autour de 818 nm après 5 couches (n = 5). Dans les autres cas, avec n $\geqslant$ 5, l'épaisseur de la coque de polymère était probablement trop grande pour envisager une interaction directe avec la surface d'or (trop longue distance pour un transfert d'électrons). Cette hypothèse est confirmée par les valeurs expérimentales (Bande plasmon après 5 couches : 821 ± 2 nm). La Figure 75 (à droite) est une comparaison des spectres UV-visible de la suspension initiale stabilisée avec une couche de bromure de myristyl (n = 0) et de la suspension finale après 11 couches de polymères déposés sur les nanoparticules [nanoétoile-$(PSS\text{-}PDD)_5(PSS)_1$]. Par souci de clarté et de comparaison, toutes les suspensions ne sont pas représentées sur le spectre UV-visible. Le procédé d'adsorption des polyélectrolytes (n=1 à n=11) sur les nanoétoiles d'or n'a pas déstabilisé les objets finaux. En effet, l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption dans la région du proche infra-rouge aurait été observée dans le cas d'une agrégation [261; 262]. Les suspensions de nanoétoiles d'or (n=1 à n=11) sont restées stables, même après plus de 2 mois. La présence de la multicouche de polyélectrolytes a également été confirmée par la mesure du potentiel zêta (Figure 76).

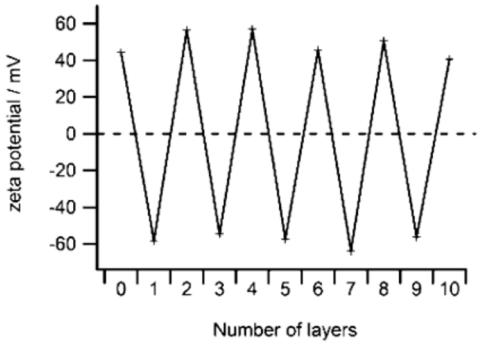


Figure 76 : Potentiel zeta des nano étoiles d'or stabilisées avec les polyélectrolytes et fonction de la couche de polyélectrolytes déposés

Les nanoétoiles initiales (stabilisées avec une couche de bromure de myristyle, couche 0) montrent un potentiel zêta de 44,2 mV, qui est en accord avec une étude précédente sur des nanobâtonnets d'or stabilisés avec du CTAB [263]. La charge, comme on le voit sur la Figure 76, est alternativement inversée, ce qui confirme la bonne adsorption alternée des couches de polyélectrolyte, et le potentiel zêta oscille ainsi entre environ -58 et 58 mV.

Les épaisseurs des enveloppes de polymères ont été estimées en utilisant la microscopie électronique à transmission (TEM) sur des échantillons secs (Figure 77). L'épaisseur moyenne de la coquille de couches polyélectrolytes adsorbées sur les nanoétoiles d'or varie de 4 à 15 nm, en fonction du nombre de couches adsorbées (Tableau 9). L'estimation de l'épaisseur de la couche de polymères (évalué sur plus de 10 objets à chaque fois) a été difficile puisque la répartition autour des nanoétoiles d'or n'est pas aussi homogène que dans le cas de nanoparticules sphériques [246; 264]. Après quelques étapes de purification, les pointes des nanoétoiles d'or ont été atteintes en raison de leur grande sensibilité à l'oxydation induisant une dissolution partielle des atomes d'or des pointes.

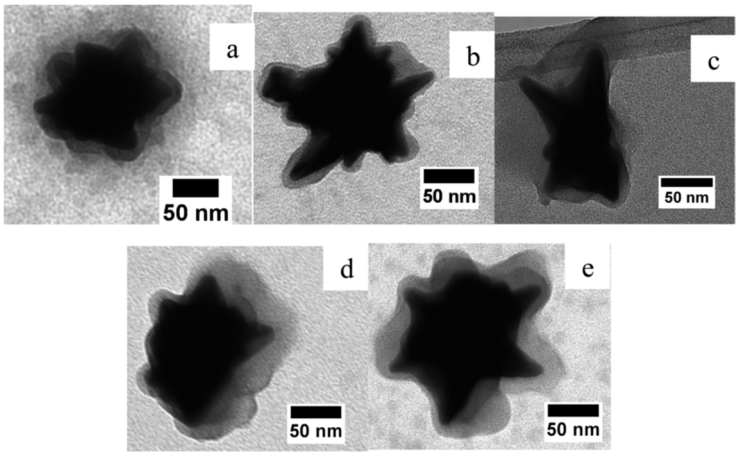


Figure 77 : Image MET des nano étoiles d'or stabilisées par (a) 3, (b) 5, (c) 7, (d) 9, and (e) 11 couches de polyélectrolytes. Les polymères ont été colorés avec du RuO_4 pour révéler l'épaisseur de la couche.

layer numbers	polymer thickness	zeta potential (mV)	SPB (nm)
1	4.5 ± 1 nm	−58.3	793
3	7 ± 2 nm	−54.6	813
5	8 ± 2 nm	−57.5	820
7	10 ± 3 nm	−63.9	819
9	13.5 ± 4 nm	−56.4	819
11	15 ± 6 nm	−57.4	823

Tableau 9 : Propriétés physiques des nano étoiles en suspension après adsorption des polyélectrolytes

Des chromophores cationiques luminescents (rhodamine B, Atto 590 et 610 Atto) (Figure 78) ont été ensuite déposés sur la couche de polyélectrolyte anionique externe. La spectroscopie de fluorescence a été étudiée à la fois en suspension et au niveau des objets uniques. Au meilleur de notre connaissance, le seul système de noyau-coquille avec nanoétoile d'or a été réalisé avec une coquille de silice [265]. Notre travail est donc le premier exemple de modification de surface en utilisant des polyélectrolyte sur des nanoétoiles d'or et nous a permis de publier l'article dans le journal *Langmuir* (en annexe)**.**

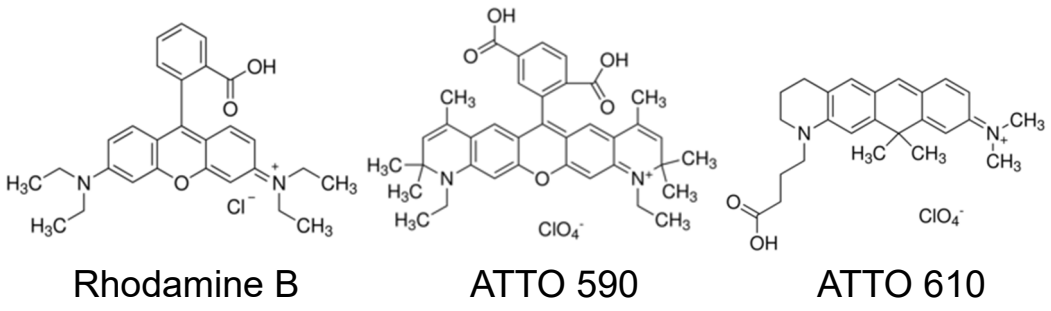


Figure 78 : Chromophores cationiques déposés sur la dernière couche de polyélectrolyte anionique

Les nanoétoiles d'or hybrides ont leur ultime couche de polyélectrolyte externe constituée de PSS (couche anionique). Les chromophores cationiques ont donc ensuite été déposés de manière sélective juste par interactions électrostatiques avec les polyélectrolytes anioniques de la couche externe de l'enveloppe Au-étoile $(PSS\ PDD)_x\ (PSS)_y$. Ces interactions électrostatiques entre chromophores et polyélectrolytes permettent d'avoir des liaisons de surface fortes et de préparer

des nanoparticules d'or fluorescentes stables [266-268]. L'influence du chevauchement spectral (absorption-émission) du chromophore avec la bande d'extinction des étoiles, ainsi que les distances chromophore-particule, ont été étudiés. Les spectres de luminescence des nanoparticules hybrides sont présentés sur la Figure 79. L'aire sous la courbe d'émission a été assimilée à la luminosité des sondes fluorescentes (rhodamine B, Atto 590, et Atto 610) adsorbées sur les nanoétoiles d'or hybrides.

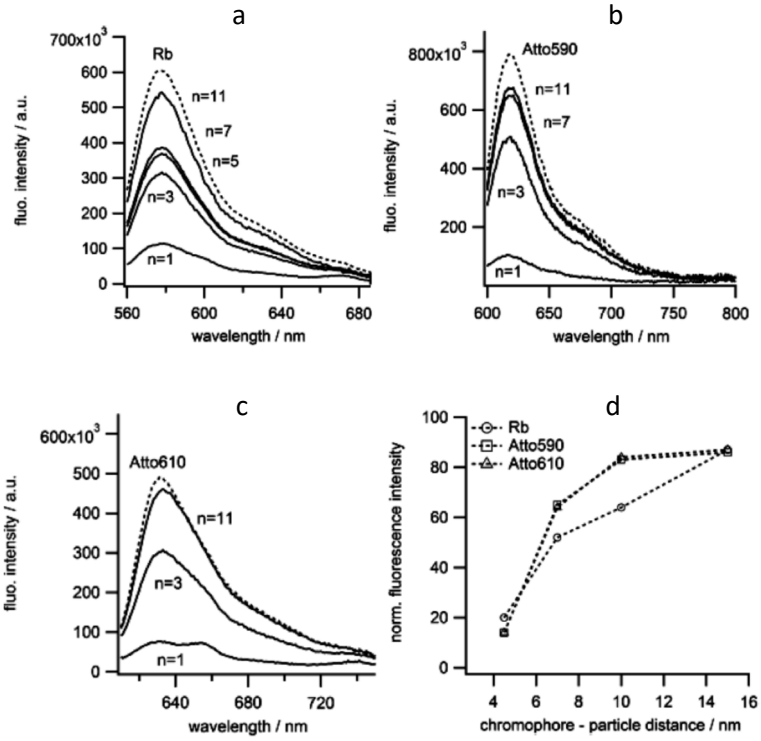


Figure 79 : Spectre d'émission des nanoétoiles d'or hybrides stabilisées avec plusieurs couches de polyélectrolytes avec de la Rhodamine B (a), de l'Atto590 (b), et de l'Atto610 (c). « n » correspondant au nombre de couches de polyélectrolytes. Les chromophores étant déposés sur l'ultime couche de polyélectrolyte PSS. Le graphe (d) représente l'intensité de fluorescence normalisée en fonction des distances chromophore-particules estimées

Pour toutes les mesures, les nanoétoiles d'or et les concentrations en chromophores fluorescents sont restées les mêmes pour tous les échantillons. Les concentrations ont été déterminées à partir de leurs coefficients d'extinction respectifs. Dans chaque échantillon étudié, le nombre de molécules luminescentes par particule a été estimé à 670. La distance entre les nanoparticules et les chromophores, contrôlée par le nombre de couches de polyélectrolytes déposées, a directement affecté les propriétés photophysiques des chromophores, comme le montre la Figure 79. La signature optique des chromophores, dans chaque cas, a été fortement diminuée (l'intensité de fluorescence relative $\approx$ 16%) à de courtes distances des particules (4,5 nm/couche). Il est, cependant, extrêmement intéressant de noter que les intensités de fluorescence ont été presque totalement récupérées avec une distance minimale de 10 nm (n = 7). Pour l'Atto 590 et l'Atto 610 la fluorescence a été moins diminuée que pour la rhodamine B à partir de 7 nm de distance avec la particule. Les propriétés photophysiques des chromophores sont présentées dans la Figure 80. Comme les bandes d'absorption et d'émission des chromophores se trouvent dans les longueurs d'onde du rouge, le chevauchement avec la bande d'extinction du cœur des étoiles était plus prononcé. Pour obtenir l'intensité de fluorescence optimale, les bandes d'absorption et d'émission (de la sonde) et la bande d'extinction (des particules anisotropes) doivent se chevaucher partiellement (Figure 79 et Figure 80).

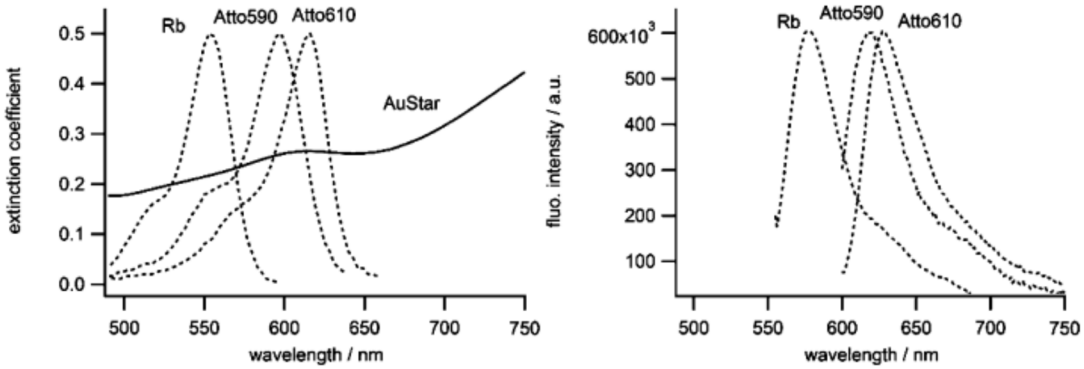


Figure 80 : Spectre d'absorption (à gauche) et d'émission (à droite) de la Rhodamine B, Atto590 et Atto610. Pour plus de clarté les spectres sont normalisés et on a zoomé sur la partie intéressante du spectre d'extinction des étoiles stabilisées avec les polyélectrolytes.

Nous avons aussi fait une étude sur particule unique, en utilisant un microscope confocal. Les particules en suspension Au-étoile $(PSS\text{-}PDD)_0$ $(PSS)_1$ et Au-étoile $(PSS\text{-}PDD)_5$ $(PSS)_1$, contenant de la rhodamine B adsorbée, ont été déposées dans une lame de microscope de type Lab-tek (« lab-tek chambered coverglass ») et laissées au repos pendant une heure (processus de sédimentation). Les images de fluorescence résultantes sont présentées Figure 81. Pour les étoiles n'ayant qu'une couche de polyélectrolytes, les points luminescents (la rhodamine B sur les nanoétoiles d'or) ont été difficiles à détecter, même en utilisant un rapport signal sur bruit faible. Ceci confirme les résultats précédents en solution, dans lequel la sonde luminescente est totalement diminuée à proximité de la surface métallique (distance : 4,5 nm). Lorsque l'épaisseur de polyélectrolytes est de 15 nm (n = 11), cette fois l'intensité de fluorescence a été facilement récupérée avec un très bon rapport signal:bruit.

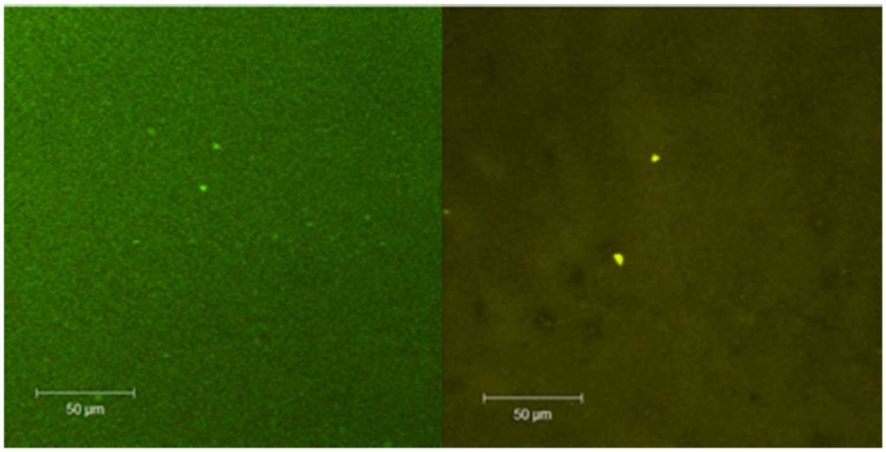


Figure 81 : Images de fluorescence sur particule unique obtenues pour la rhodamine B adsorbé sur Au-étoile $(PSS\text{-}PDD)_0$ $(PSS)_1$ (à gauche) et Au-étoile $(PSS\text{-}PDD)_5$ $(PSS)_1$ (à droite).

En conclusion, nous pouvons dire que la distance (de 4,5nm à 15nm) entre les nanoparticules et les chromophores, comme prévu, a directement affecté les propriétés photophysiques des chromophores. En effet, à proximité de la surface métallique, l'émission optique des chromophores a été fortement diminuée. Nous avons obtenu des informations très intéressantes grâce à ce travail. Tout d'abord nous avons mis en évidence que les intensités de fluorescence de nos chromophores ont presque été récupérées entièrement à une distance d'environ 10 nm de nos étoiles d'or. Cette étude nous a également apporté des informations sur l'importance du recouvrement spectral entre chromophore et nanoparticule. En effet, nous avons vu que le chevauchement entre les bandes d'extinction des chromophores et des nanoparticules est un paramètre important pour le contrôle de

l'émission des nanoobjets finaux. La fluorescence des chromophores est moins diminuée lorsque sa bande d'absorption et sa bande d'émission recouvrent partiellement la bande d'extinction des particules anisotropes. En outre, contrairement aux nanosphères d'or, les nanoétoiles d'or absorbent la lumière partout dans les longueurs d'onde du visible ce qui en fait des candidats idéaux pour de telles études sur ces effets de dépendance spectrale. Dans notre cas, l'Atto 610 était moins diminuée. Conformément à Chen *et al.* [269], l'intensité de fluorescence est plus forte lorsque le pic de la résonance plasmon de surface est positionné entre la bande d'absorption et d'émission du chromophore. Cela a été confirmé par les résultats expérimentaux. Une telle approche est prometteuse pour la préparation de nanosondes fortement luminescentes pour des applications en imagerie biomédicale et de détection par exemple. Toutefois, il est important de noter que la forme particulière des étoiles peut occasionner un « quenching » des chromophores greffés entre les pointes des nanoétoiles. En effet, pour une distance où les chromophores greffés sur les pointes sont hors de la zone de « quenching », les chromophores situés entre les pointes, eux, sont à l'intérieur de cette zone (Figure 82). Nous émettons donc l'hypothèse que les résultats donnés ici sont donc, en réalité, une moyenne entre les chromophores « quenchés » (entre les pointes) et des chromophores exaltés car entièrement à l'extérieur de la nanoparticule.

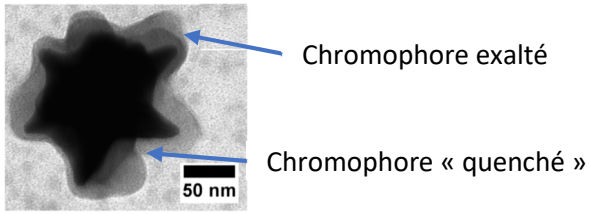


Figure 82 : Hypothèse de l'impact de la forme étoilée sur le « quenching »/exaltation des chromophores à une même distance

Nous venons de voir une étude de l'impact de la distance et du recouvrement spectral sur des chromophores ayant des propriétés de fluorescence. Nous allons voir maintenant une étude de ces paramètres pour des chromophores ayant des propriétés de phosphorescence (Etat triplet).

2. Distance nanoparticule-chromophore et recouvrement spectral : étude de la phosphorescence

Nous avons mis en place une seconde étude en solution afin d'élargir nos connaissances sur l'effet de la distance entre chromophores et nanoparticules et sur l'effet du recouvrement des bandes d'absorption et d'émission d'un chromophore avec la bande d'extinction des nanoparticules. Nous avons décidé de travailler avec les complexes de platines PE2 et PE3 pour étudier l'effet, cette fois, sur la phosphorescence de ces chromophores et l'impact sur l'état triplet. La phosphorescence ayant un mécanisme plus lent que la fluorescence, due à son passage par un état triplet lors de la désexcitation de l'électron excité. Il est intéressant de voir l'effet de nos nanoparticules sur ce phénomène physique. PE2 et PE3 ont respectivement leurs bandes d'absorption à 354 et 378 nm et une émission de phosphorescence à 527 et 556 nm (Figure 83). Pour que notre étude soit optimale, nous avons dû choisir des nanoparticules d'or dont la résonnance plasmon se comprenait entre ces valeurs d'absorption et d'émission donc entre 354 et 556 nm. Nous arrivons à synthétiser au laboratoire des nanobipyramides entre 500 et 550 nm mais leurs pointes ne sont pratiquement pas formées. Ne pouvant pas étudier ce phénomène de pointe dans cette zone du spectre, nous avons donc décidé d'utiliser des sphères d'or. Ces sphères d'or ont été synthétisées avec la méthode de croissance sur germe avec comme surfactant du CTAC. Avec cette méthode, nous pouvons obtenir des sphères ayant une résonance plasmon allant de 500 à 600 nm plus leur taille augmente. Pour cette étude, nous nous sommes arrêtés sur des sphères de 45nm (Figure 84) qui ont une bande

d'absorption à 526 nm. Ce qui va nous permettre d'étudier la différence entre un recouvrement de la bande plasmon qui est entre les bandes d'émission et d'absorption du chromophore (PE3) et lorsqu'elle chevauche parfaitement la bande d'émission d'un chromophore (PE2) (Figure 83).

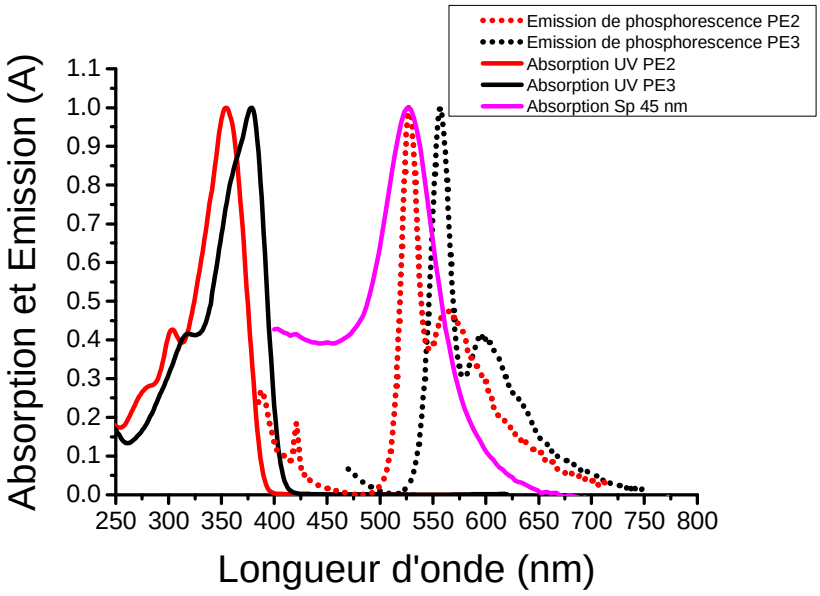


Figure 83 : Spectres d'absorption et d'émission normalisés des complexes de platine PE2 et PE3 et spectre d'absorption des sphères d'or de 45nm

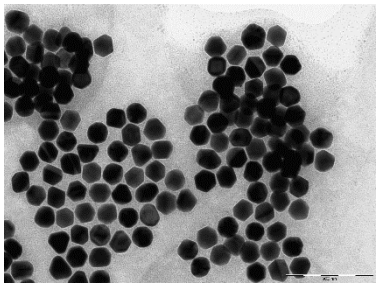


Figure 84 : Image MET Sphère 45 nm

Pour pouvoir effectuer cette étude nous avons dû changer nos particules de solvant. En effet, les chromophores PE2 et PE3 ne sont pas solubles dans l'eau, nous les utilisons la plupart du temps dans le tétrahydrofurane (THF). Pour pouvoir faire passer nos particules dans le THF, et afin qu'elles restent stables, nous avons fonctionnalisé nos particules avec un polymère siliconé original synthétisé par notre équipe et qui vient se fixer sur la surface de l'or grâce à sa fonction thiol (Figure 85).

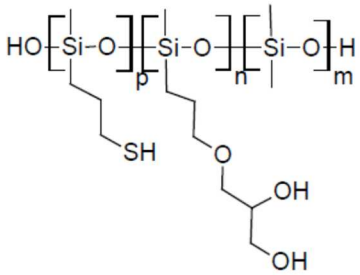


Figure 85 : Polymère utilisé pour extraire nos particules dans le THF

Le détail expérimental de la synthèse du silicone et de la fonctionnalisation des particules est décrit dans le chapitre 3. Brièvement, il nous suffit de mettre une quantité en excès de ce polymère, soluble dans le THF, dans nos solutions de particules qui ont été en amont purifiées une fois par centrifugation et redispersées dans de l'eau pure afin d'éliminer le surplus de CTAC dans le but de permettre à notre polymère de venir se fixer plus facilement. Puis cette solution est laissée à l'étuve une nuit à 45°C. Le lendemain nous n'avons plus qu'à ajouter la même quantité de THF que d'eau dans nos solutions, pour garder la même concentration connue en nanoparticules. Une fonctionnalisation réussie se voit immédiatement car après agitation deux phases doivent se créer, une phase organique contenant nos particules et une phase aqueuse translucide qu'il nous suffit de retirer. On voit sur la Figure 86 les spectres d'absorption de ces sphères d'or dans l'eau et dans le THF. La différence de spectre n'est pas due à une agrégation mais au fait que la diffusion de nos particules dans le THF est moins importante. De plus, elles absorbent légèrement dans tout le visible et l'infrarouge dans ce nouveau solvant. Il faut aussi noter la conservation de la finesse et de la longueur d'onde d'absorption de la bande plasmon. L'extraction des particules est un alors un succès.

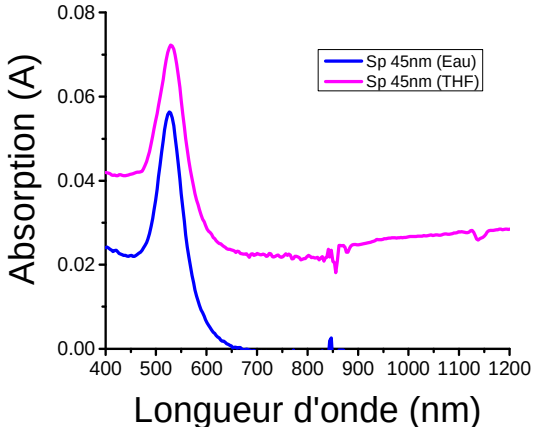


Figure 86 : Spectres d'absorptions des sphères 45 nm dans l'eau et le THF à la même concentration

Avant de réaliser cette étude, nous avons du régler un autre problème. La phosphorescence de nos chromophores est « quenchée » par l'oxygène présent dans la solution de THF et dans ces conditions, seul le pic de fluorescence de nos chromophores est observable (courbe en noir Figure 87, fluorescence à 406 nm pour PE3). Nous avons donc dû retirer avant chaque mesure le maximum d'oxygène de nos solutions en le remplaçant par de l'argon pendant 5 min.

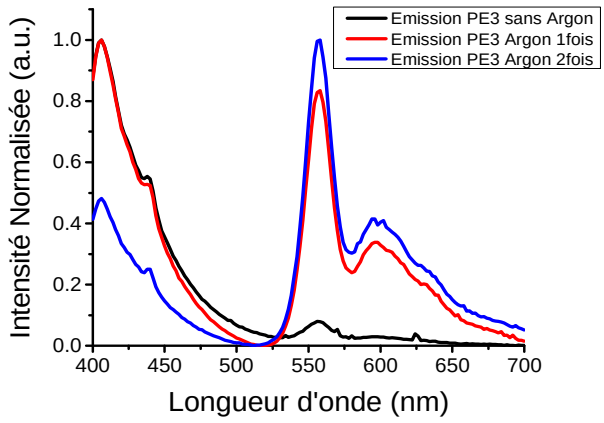


Figure 87 : Spectres d'émission montrant le gain du signal de phosphorescence par rapport à la fluorescence plus on retire d'oxygène de nos solutions.

Une fois tous ces problèmes réglés, nous avons pu commencer notre étude qui consiste à rajouter progressivement nos sphères d'or dans une solution de chromophore puis de mesurer l'intensité de phosphorescence de celle-ci. Sur la Figure 88, nous pouvons voir l'évolution des ajouts de nanoparticules suivi par spectroscopie UV-Visible. L'augmentation du pic d'absorption respectivement à 354nm et 378nm de PE2 et de PE3 n'est due qu'à la diffusion des nanoparticules ajoutées progressivement et non à un changement de concentration vu les petits volumes de sphère ajoutés (Volumes total après les différents ajouts des sphères 45 nm à 0,2nM en or : 10, 30, 60, 100, 150 et 250 µL) dans les solutions de chromophores de 3,5 mL.

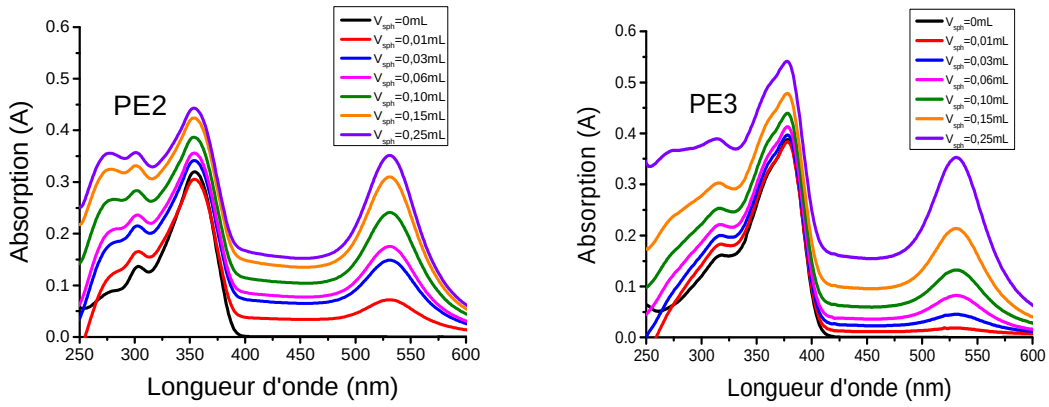


Figure 88 : Suivi de l'évolution des ajouts de sphères d'or dans nos solutions de PE2 (à droite) et de PE3 (à gauche)

Après chaque ajout, les solutions ont été désoxygénées par traitement à l'argon et nous avons pris le spectre d'émission de phosphorescence de celles-ci (Figure 89) avec les mêmes réglages du fluorimètre.

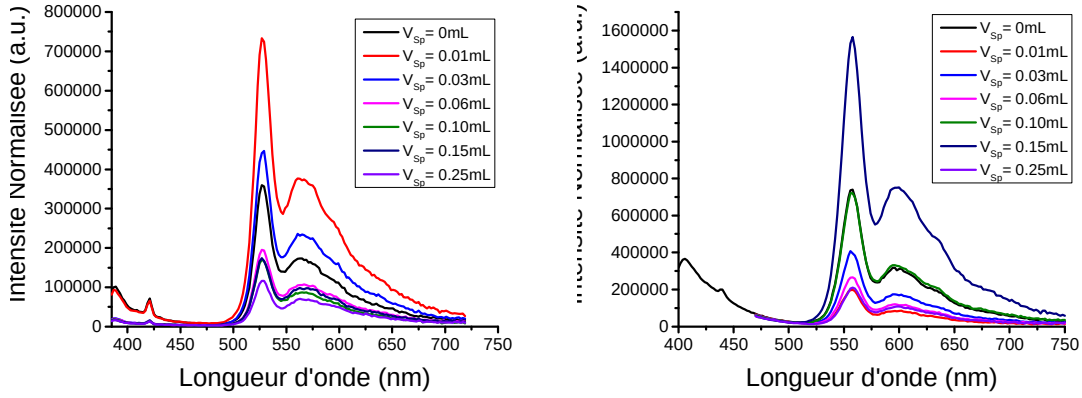


Figure 89 : Spectres d'émission de phosphorescence des solutions de PE2 (à gauche) et de PE3 (à droite) après l'ajout progressif des sphères 45nm.

Comme nous pouvons le voir sur ces spectres, nous avons eu des résultats très intéressants pour PE2 (Figure 89 à gauche) où le pic de phosphorescence de la solution sans nanoparticules en noir est autour de 350000. On peut voir que le premier ajout de nanoparticules de 10µl conduit à une exaltation de plus du double de l'intensité de phosphorescence (750000). Puis, plus on ajoute de nanoparticules plus cette forte intensité décroit jusqu'à être diminuée à 100000 pour un volume total de 600µl après le dernier ajout de 250µl. Cette tendance confirme l'importance de la distance nanoparticule-chromophore dans ce genre de système (Tableau 10). En effet lors de l'ajout 1, les nanoparticules sont à approximativement 17,7µm l'une de l'autre ce qui doit être proche de la

distance optimale des chromophores ce qui explique cette forte exaltation, mais plus l'ajout fut important par la suite plus des particules se sont retrouvées très proches des complexes de platine laissant place à une atténuation de la phosphorescence plus importante que son exaltation (après le dernier ajout la distance entre les sphères n'était plus que de 4,8 µm).

Nombre d'ajout	Volume Nps ajouté (mL)	Volume total (mL)	C_{PE2} (V_{total}) (mM)	Nombre de molécule de PE2	C_{Sph} (V_{total}) (pM)	Nombre de Sphère	Distance entre Nanoparticule (µm)
0	0	3,50	3,84		0	0	
1	0,01	3,51	3,83		0,6	$1{,}20.10^{9}$	17,7
2	0,03	3,54	3,79		2,2	$4{,}82.10^{9}$	11,2
3	0,06	3,60	3,73	$8{,}09.10^{18}$	5,5	$12{,}0.10^{9}$	8,3
4	0,10	3,70	3,63		10,8	$24{,}1.10^{9}$	6,6
5	0,15	3,80	3,49		18,1	$42{,}2.10^{9}$	5,6
6	0,25	4,10	3,28		29,3	$72{,}3.10^{9}$	4,8

Tableau 10 : Détails des paramètres de cette étude conduisant à la distance nanoparticule/chromophore

Pour PE3, nous n'avons pas retrouvé cette tendance. En effet, les ajouts 1, 2, 3 et 6 conduisent à une atténuation de la phosphorescence de manière aléatoire tandis que l'ajout 4 nous donne le même résultat que la solution sans particule et l'ajout 5, correspondant à 150µl, donne une exaltation de plus du double en intensité. Ces résultats ne sont donc pas exploitables et ne nous permettent donc pas de conclure sur l'effet du recouvrement de la bande d'absorption des sphères d'or avec la bande d'émission des chromophores. On peut surement expliquer ces mauvais résultats pas la complexité de ces manipulations, comme on peut le voir sur la Figure 89, pour PE2 nous avons réussi à annihiler la fluorescence se trouvant autour de 400nm par l'étape de dégazage tandis que pour PE3 nous ne nous sommes acquittés que d'une partie (pic de fluorescence vers 400nm).

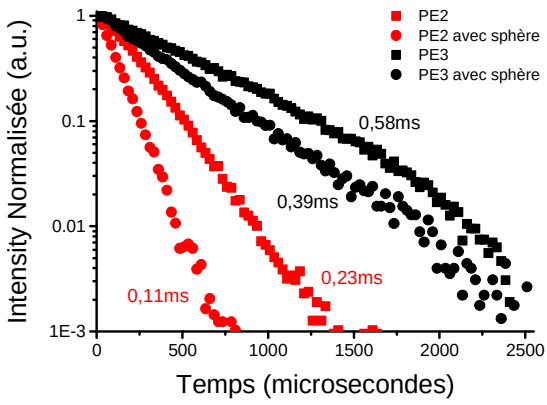


Figure 90 : Durée de vie de PE2 et PE3 seul ($C_{PE2\text{-}PE3}$=3,84mM) et en présence de Sph 45nm ($C_{PE2\text{-}PE3}$=3,58mM/ (C_{Sph_45nm}= 13,3pM)

Nous avons regardé ensuite l'effet de ces nanoparticules sur la durée de vie de phosphorescence de nos chromophores. Sur la Figure 90, nous pouvons voir la comparaison entre les spectres de durée de vie des solutions de chromophores seuls et en présence des mêmes sphères d'or de 45nm à une concentration de 13,3pM. Ces résultats montrent que les nanoparticules d'or induisent une diminution de cette durée de vie d'état excité avec un effet plus conséquent sur PE2 qui perd près de 50% de son temps de vie de phosphorescence alors que PE3 ne voit le sien diminuer que de 30%. Le recouvrement plus important de la bande d'absorption des nanoparticules et de la bande d'émission de phosphorescence des chromophores pourrait expliquer cette différence. Une explication a peut-être déjà été amenée par Chris D. Geddes et Joseph R. Lakowicz dans leur article de 2002 [270] dans lequel ils expliquent que les nanoparticules d'or induisent une excitation plus importante des électrons, ce qui permet d'augmenter l'intensité de fluorescence ou de phosphorescence. Cependant en contrepartie ces nanoparticules auraient tendance à faire diminuer les durées de vie de ces phénomènes physiques cherchant à récupérer cette énergie émanant des chromophores et qu'ils nomment Γ_m (Figure 91).

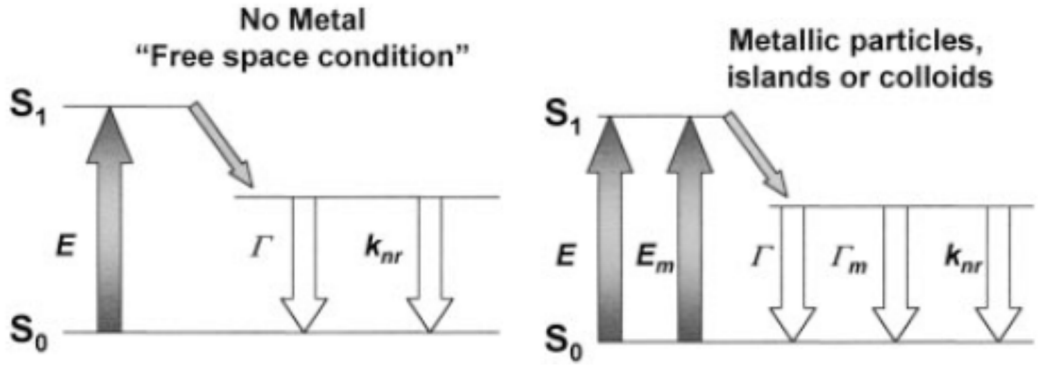


Figure 91 : Diagramme de Jablonski en condition normale et en présence de nanoparticules métalliques : E (excitation), E_m (exaltation de l'excitation du métal), Γ (perte d'énergie radiative propre à la molécule), Γ_m (perte d'énergie radiative induite par le métal), k_{nr} (perte d'énergie non-radiative) [270]

Cette étude nous a donc confirmé l'importance de la distance nanoparticule/chromophore qui reste le paramètre le plus important pour mettre au point les systèmes les plus performants possibles. Cette méthode pourrait être utilisée à l'avenir pour avoir une idée de la quantité de particules à mettre en présence de différents chromophores avant de les insérer dans des systèmes plus complexes. Cependant, nous avons vu que dans d'autres cas le photoblanchiment est un frein pour obtenir des résultats fiables à 100% donc ce protocole ne pourra s'appliquer que dans certaines conditions qui passent outre ce phénomène. Ces résultats sont tout de même concluants et nous ont donné un ordre d'idée des distances nanoparticule-chromophore à respecter pour avoir une exaltation de nos systèmes. Ils nous ont aussi montré que les particules métalliques étaient à l'origine d'une diminution de la durée de vie de nos états excités, ce qui est une bonne chose car plus les molécules ont une phosphorescence rapide et plus elles peuvent être réexcitées rapidement dans un régime non saturé, ce qui est en accord avec l'application pour la limitation optique.

3. Etude de l'orientation : Greffage direct des chromophores sur nanoparticules d'or

Une alternative à cet effet de distance entre nanoparticules et chromophores sans devoir passer par l'empilement de polymères pour contrôler cette distance serait de greffer directement les chromophores sur les nanoparticules d'or. En effet, le greffage perpendiculaire des chromophores sur les particules à tendance à exalter leurs propriétés physiques tandis que le greffage direct parallèle conduit à une altération de ces mêmes propriétés (Figure 92). On note bien sur ces travaux de modélisation que la réponse optique du fluorophore s'inverse en fonction de l'orientation du dipôle. Cet effet, qui peut être comparé aux agrégats J, montre une forte exaltation en couplage très fort lors d'orientation perpendiculaire à la surface alors que le quenching est fort sur une orientation parallèle. Lorsqu'on s'éloigne de la surface la tendance s'inverse et l'émission chute dans le cas de l'orientation perpendiculaire alors qu'elle augmente en orientation parallèle.

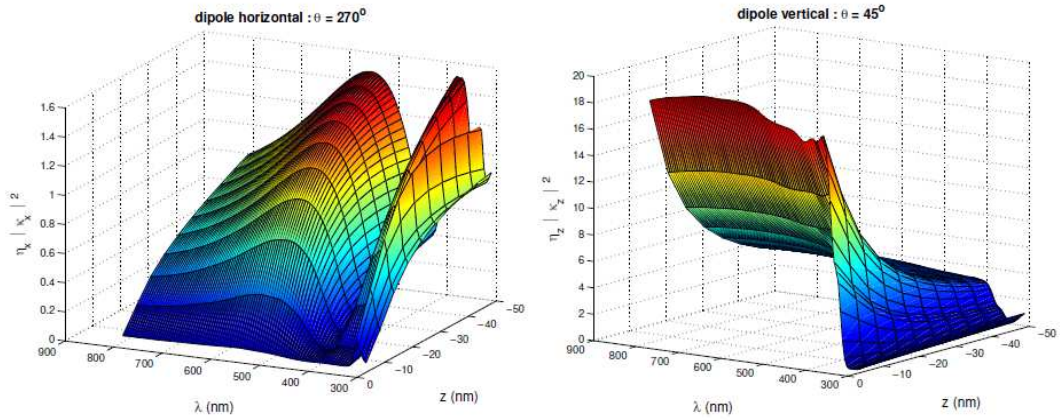


Figure 92 : Spectre 3D montrant l'influence de l'orientation du chromophore directement lié à des nanoparticules d'or [81; 271]

Dans le but de vérifier ces hypothèses, nous avons donc entrepris de greffer quelques chromophores en couplage fort sur nos nanoparticules d'or bipyramidales et étoilées (Figure 93).

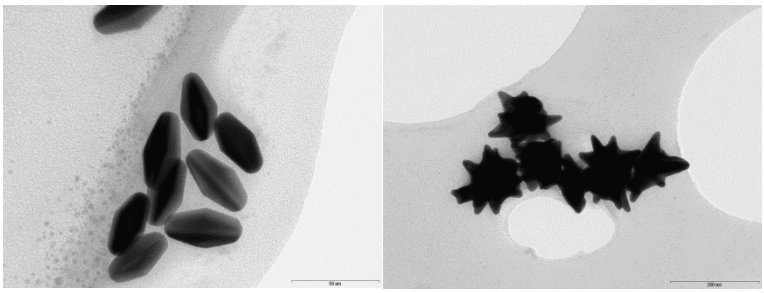


Figure 93 : Image MET des formes de AuNPs utilisées pendant cette étude

Le problème récurrent que l'on a rencontré pour le greffage direct sur les surfaces d'or est de se défaire de la double couche de tensioactif CTAC (pour les sphères), CTAB (pour les bipyramides) et MyrBr (pour les étoiles). Pour cela il faut trouver des groupements qui ont une forte affinité avec la surface chargée négativement des particules d'or. Le groupement présentant la plus forte affinité pour l'or est le groupement thiol (-SH). Cependant, il n'est pas facile de trouver des chromophores porteurs de cette terminaison. De plus, ce groupement ne devrait se situer qu'à une extrémité de ces molécules pour que le greffage se fasse perpendiculairement (Figure 94). Ces deux conditions réunies rendent ce travail très intéressant de par sa complexité.

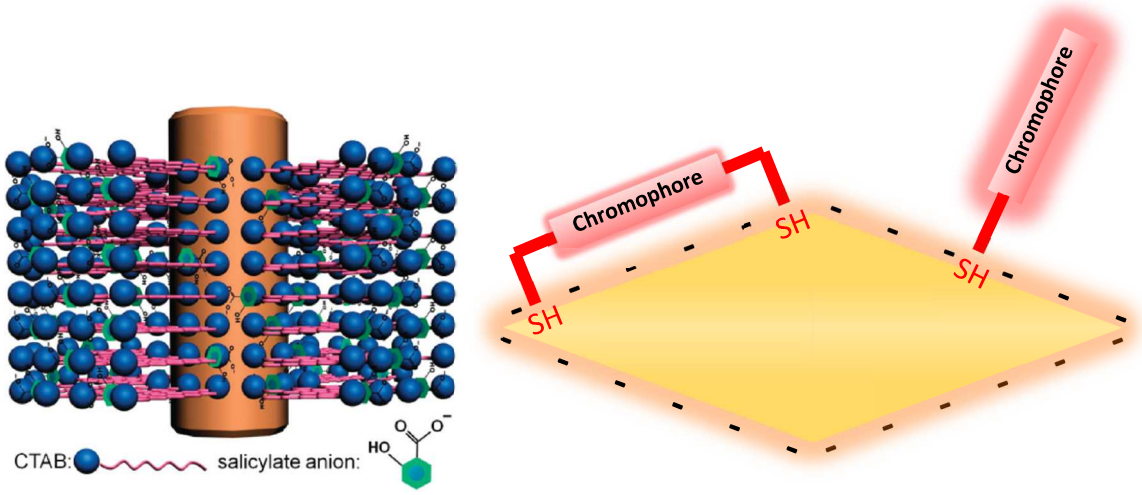


Figure 94 : Schéma de la bicouche de tensioactif autour de l'or à gauche et schéma des possibles liaisons entre des chromophores et des bipyramides d'or

Les autres possibilités pour greffer directement des molécules sur l'or sont d'utiliser des groupements comportant un azote comme des amines primaires ou des dérivés de pyrroles, des groupements acides carboxylique et des aldéhydes [272]. Cependant ces groupements n'ont pas la même affinité que les thiols avec l'or et doivent être utilisés dans des conditions vraiment particulières. Il n'est d'ailleurs pas certain qu'ils suffisent à faire partir la bicouche de tensioactif. Dans un premier temps nous avons donc essayé de trouver un chromophore pouvant s'insérer entre les tensioactifs. Cette méthode permettrait par encombrement stérique de forcer les molécules à être perpendiculaires à la surface de l'or. Par exemple, le laboratoire développe depuis plusieurs années des chromophores particuliers dont la structure permet une insertion dans des membranes biologiques pour en faire l'imagerie (C. Andraud, Y. Bretonnière). Nous allons donc discuter de l'utilisation d'un chromophore membranaire modèle pour insertion dans la bicouche de tensioactif positionnée à la surface des particules, dont la structure peut être assimilée à une membrane.

Greffage assisté par la couche de tensioactif pour fluorophore fonctionnalisé par un sucre

Pour cette étude, nous sommes partis sur un sucre appelé le SR97 synthétisé par le Dr Sébastien Redon et le Dr Y. Bretonnière dans l'équipe de Chantal Andraud (Figure 95 gauche). Ce chromophore est à la fois hydrophile grâce à sa chaine de groupements caractéristiques des sucres et à la fois hydrophobe grâce à sa chaine de triazole finissant par deux groupements cyanures. Son côté hydrophile va donc nous permettre de travailler dans l'eau, qui est le solvant pour ces manipulations, et surtout de maintenir une partie du chromophore loin de la particule permettant ainsi son insertion dans la bicouche de tensioactif de manière perpendiculaire pour avoir l'exaltation désirée. Sa partie hydrophobe grâce à ses deux groupements cyanures va avoir une forte affinité avec la bicouche chargée positivement, et de part ce caractère hydrophobe va chercher à y entrer pour avoir un contact minimum avec le solvant, comme pour le principe de la formation de micelle (Figure 95 droite). En effet, ce chromophore n'a pas le potentiel pour venir se fixer à la surface d'or ni de remplacer la bicouche de tensioactif, et cette stratégie va s'avérer être une bonne alternative au greffage direct.

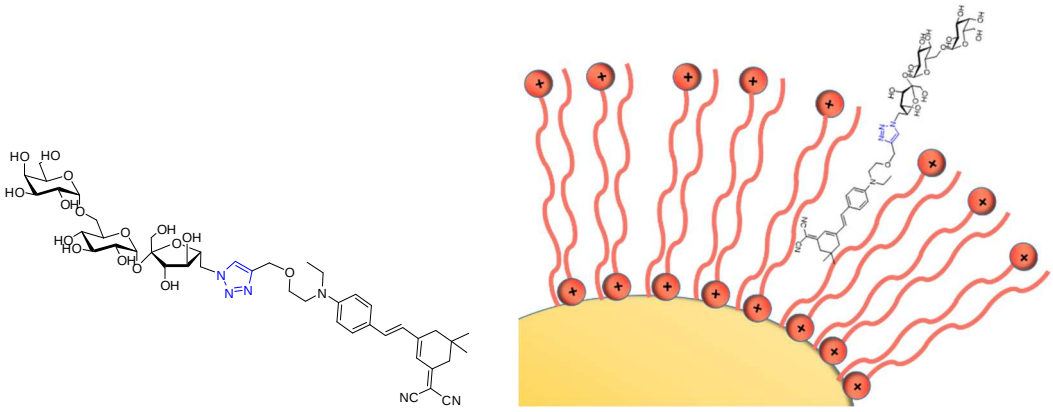


Figure 95 : Formule développé du chromophore SR97 (à gauche) et Schéma de l'insertion dans la bicouche de tensioactif (à droite)

Les premiers essais ont été fait dans des labteks et ont été observés sous microscope confoncal. L'objectif est d'exciter à une certaine longueur d'onde la solution insérée dans le labtek et de regarder la réponse que l'on obtient sur le plan du fond de cette petite cuve. En effet, le principe est d'insérer une solution de nanoparticule à 0,75 mM [Au^0] dans le labtek, d'attendre quelques minutes que les premières nanoparticules sédimentent naturellement, puis d'exciter à une certaine longueur d'onde et de voir l'émission de fluorescence sur, autour et loin des particules pour voir si elles exaltent bien ce chromophore dans ces conditions. Cette expérience est réalisée en même temps, dans un second trou du labtek avec un mélange des mêmes nanoparticules d'or et de SR97 à une DO de 0,5. La première excitation a été faite à un photon à 514nm, longueur d'onde d'excitation du chromophore (508nm) et avec des nanoétoiles de base qui ont une bande de résonnance plasmon de cœur à 600nm et une de pointe à 850nm (Figure 96). Toutes les nanoparticules utilisées dans cette étude ont bien évidement été purifiées en centrifugation pour éliminer le surplus de tensioactifs.

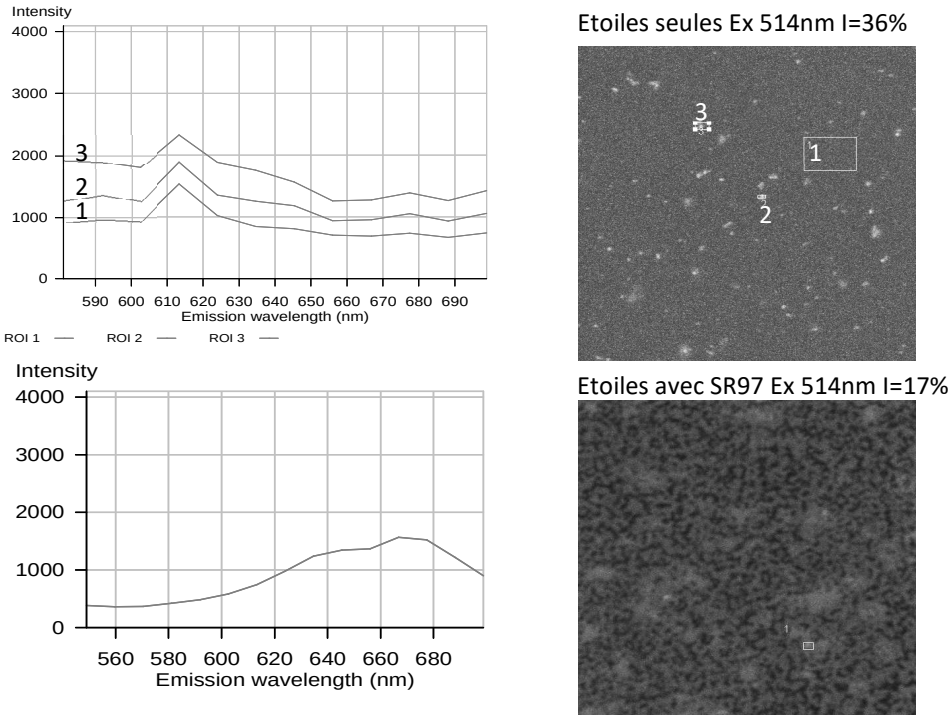


Figure 96 : Spectre d'émission de fluorescence et image au microscope confocal pour une excitation à 1 photon à 514nm de nano étoiles seuls (en haut) et d'un mélange nanoétoiles/SR97 (en bas)

On voit tout d'abord, sur la première image au microscope des étoiles seules, que nous avons de nombreux points lumineux qui correspondent à nos nanoparticules sédimentées. Ces points, au vu de l'échelle sont beaucoup trop gros, vu qu'ils sont de l'ordre du micromètre et représentent donc des agrégats. Ces agrégats sont surement dus à une agrégation lors de la préparation de l'échantillon. On voit donc très logiquement que c'est autour de ces agrégats que l'émission de fluorescence de nos nanoparticules vers 615nm est la plus forte et que plus cet agrégat est gros plus l'émission est augmentée comme le montre les mesures 1 à 3.

Sur le même essai mais cette fois en présence de SR97, nous n'avons rien pu voir au microscope à cette longueur d'onde d'excitation en raison du trop fort bruit de fond. Cependant nous avons pu relever que l'émission du fond donc du SR97 se situe vers 670nm. Pour éviter ce bruit de fond, nous avons donc excité cette solution à deux photons à 790nm (Figure 97), longueur d'onde très proche du maximum d'excitation de la nanoparticule.

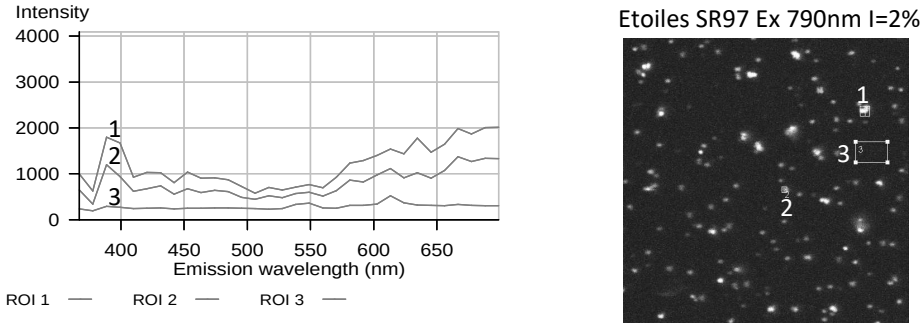


Figure 97 : Spectre d'émission de fluorescence et image au microscope confocal pour une excitation à 2 photons à 790nm d'un mélange nanoétoiles/SR97.

Nous avons donc pu retrouver à cette excitation nos nanoparticules au microscope. Et nous avons ainsi pu faire à nouveau les mesures dans les trois zones différentes, pour nous apercevoir que plus on est proche d'un gros agrégat plus l'émission caractéristique à 670 nm augmente et que l'on atteint les valeurs maximums pour les mesures sur les agrégats. Ces résultats sont encourageants et confirment que l'on peut avoir de l'exaltation de l'émission des chromophores au contact de nanoparticules. On voit sur ce spectre que la bande d'émission à 670nm continue après 700 nm, ce phénomène est juste dû à la queue de bande des résidus d'excitation à 790nm. Un autre point intéressant est la bande qui apparait à 400 nm et qui correspondrait à de la génération de seconde harmonique (SHG) de nos nanoparticules anisotropes. Nous avons réalisé dans les mêmes conditions ces mesures avec des bipyramides avec une LSPR@780nm pour lesquelles nous avons eu les mêmes résultats (Figure 98).

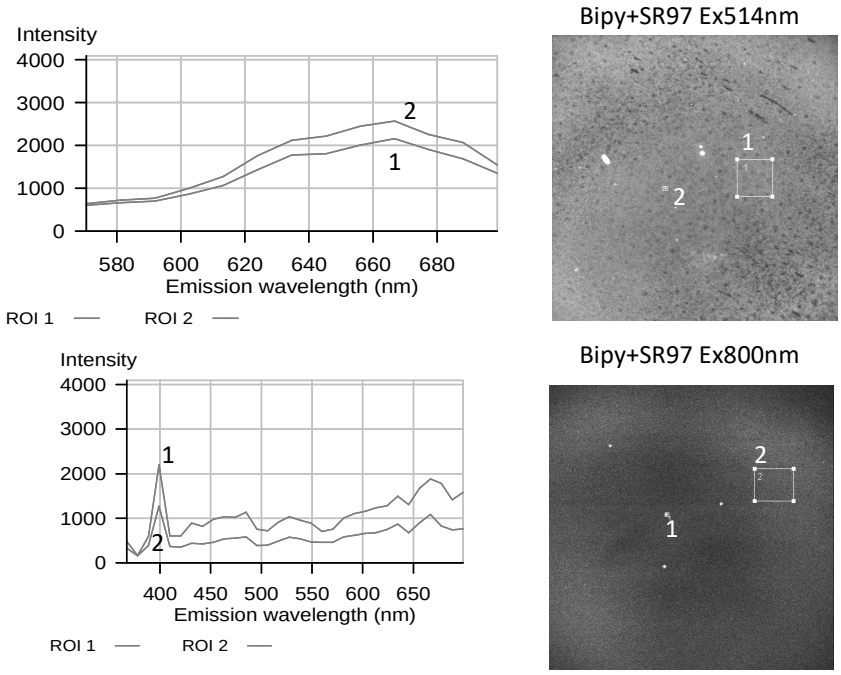


Figure 98 : Spectre d'émission de fluorescence et image au microscope confocal pour un mélange nanobipyramides/SR97 pour une excitation à 1 photon à 514nm (en haut) et pour une excitation de 2 photons à 800nm (en bas)

Nous avons donc pu grâce à cette étude montrer que l'exaltation de l'émission d'un chromophore est possible à proximité des particules. Cette stratégie est donc bonne pour mettre en contact perpendiculaire direct des chromophores de ce type. Cependant ces analyses au microscope confocal ont montré leurs limites, car elles ne permettent de travailler que sur les rares agrégats précipitant au fond du labtek et qui ne sont pas forcément représentatifs de l'ensemble de la solution. Il faudrait étendre cette étude pour pouvoir travailler sur des particules uniques, ce qui permettrait de quantifier cet effet d'exaltation. De plus, les SR97 ne sont pas greffés directement sur la surface de la nanoparticule et ne permettent donc pas de pouvoir éliminer le surplus qui reste libre en solution. En effet, éliminer cet excédent pourrait nous permettre de quantifier le nombre de chromophores greffés par particule et ainsi de pouvoir quantifier l'effet d'exaltation de ces métaux d'or vers les chromophores. Un greffage direct, qui substituerait la bicouche de tensioactif où le chromophore serait intimement lié aux nanoparticules, ou un greffage avec de fortes interactions électrostatiques avec la bicouche de tensio-actif ouvrirait d'excellentes perspectives dans pratiquement tous les domaines de l'optique.

Greffage direct sur des nanoparticules d'or par le Lucifer Yellow (LY)

Pour évaluer ce greffage direct sur nos nanoparticules nous avons décidé de travailler avec un chromophore modèle ayant une terminaison amine qui a une bonne affinité avec les surfaces d'or. Et pour cela, nous avons utilisé du Lucifer Yellow (Figure 99). Ce chromophore a une excitation maximale de fluorescence à 428nm et une émission à 536nm.

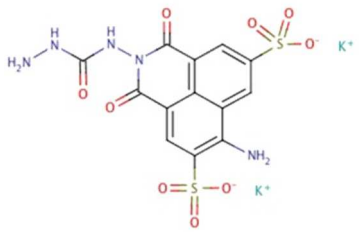


Figure 99 : Formule développé du Lucifer Yellow (LY)

Tous ces essais ont été réalisés avec les mêmes nanobipyramides que précédemment celles citées, c'est-à-dire avec une LSPR@780nm, stabilisées par du CTAB. Bien évidemment, ces particules ont été au préalable purifiées par centrifugation pour éliminer le surplus de CTAB. Nous avons essayé plusieurs méthodes pour greffer ces chromophores sur nos surfaces d'or avec des concentrations pour les bipyramides (0,75mM [Au^0] et le LY (DO= 0,5) constantes :

- Mélange direct avec ou sans agitation à Température ambiante
- Mélange laissé une nuit avec ou sans agitation à T°C ambiante et à l'étuve à 45°C

Le mélange laissé une nuit avec agitation à 45°C a donné les meilleurs résultats que je vais vous présenter maintenant.

Le principe de cette étude est de faire un mélange LY-Bipyramides que nous passons ensuite en centrifugation, où nous séparons le surnageant et le culot (sachant qu'il reste toujours quelques gouttes au fond du tube de centrifugation pour être certain de garder nos particules intactes), le culot est bien évidement ramené au même volume qu'avant centrifugation par ajout d'eau pure. Ensuite nous ajoutons une solution de cyanure qui est un agent qui détruit les nanoparticules d'or. Toutes ces étapes ont été faites parallèlement avec le mélange LY/Bipyramides mais aussi avec une solution de LY à la même concentration mais à volume identique pour avoir une référence. Ces étapes ont été suivies par émission de fluorescence à une excitation de 428nm avec des fentes réglées à 2 (Figure 100).

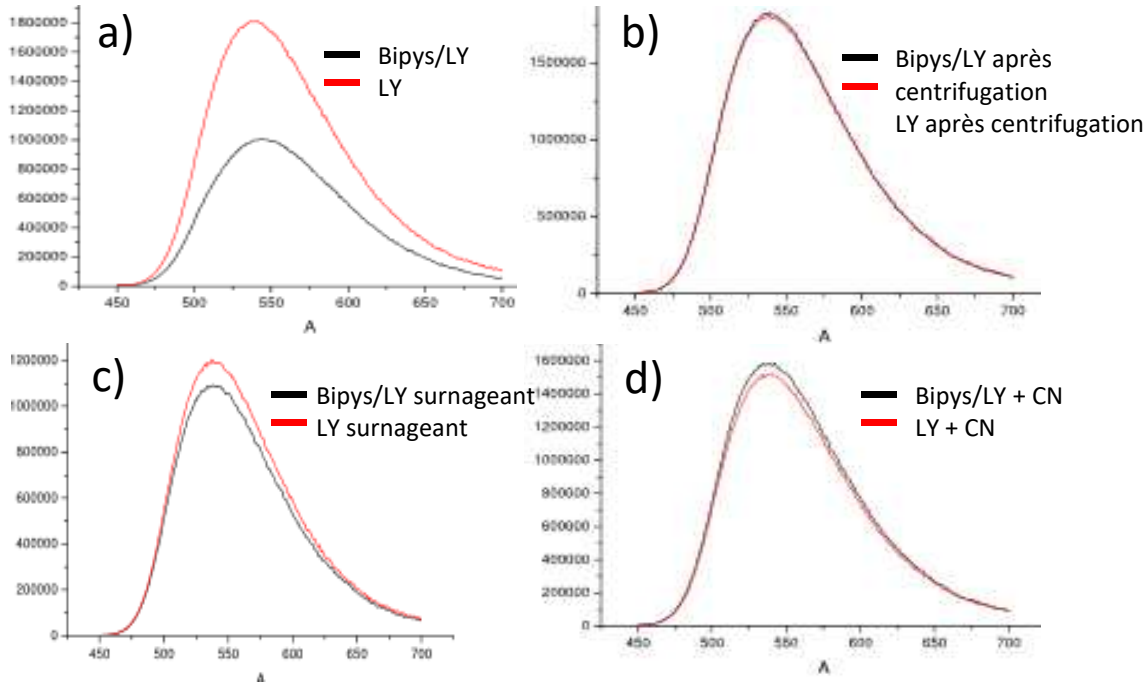


Figure 100 : Spectre d'Emission de fluorescence à une excitation de 428nm à toutes les étapes de ces tentatives de greffage du LY sur des bipyramides LSPR@780nm.

Le spectre a) de la Figure 100, qui correspond au mélange avant centrifugation montre qu'en présence des bipyramides la fluorescence du LY est quenchée de pratiquement 50%. Nous nous trouvons donc dans ce cas, soit avec un greffage direct mais avec un moment dipolaire parallèle, ce qui est difficile à croire au vu de la morphologie du chromophore qui pourrait se fixer par l'amine ou voir par les deux groupements sulfonâtes sur la bicouche de tensioactif mais dans tous les cas son moment dipolaire resterait perpendiculaire à la surface de l'or. Soit nous nous trouvons dans un cas où le greffage direct ne s'est pas fait et il y a tellement de nanoparticules que la probabilité, qu'une grosse quantité de chromophores soit dans la zone de quenching c'est-à-dire à une distance entre 5 et 10 nm, est grande. Le spectre b) correspond aux solutions après centrifugation et redispersion dans l'eau pure sachant que 100 µL ont été laissés au fond du tube que ce soit pour le mélange bipyramide/LY ou la solution de LY seul. La redispersion s'est très bien passée pour les nanoparticules qui ont le même spectre UV qu'avant centrifugation, ce qui veut dire qu'il n'y a pas de présence d'agrégat ni de pertes de nanoparticules lors de cette purification. On voit sur le spectre d'émission de fluorescence que la réponse des deux solutions est exactement la même. En regardant le spectre c) qui représente les solutions après centrifugation du surnageant donc de l'excès de LY qui théoriquement n'est pas greffé et qui n'est pas dans les 100 µL correspondant au culot, on voit que l'on a une perte supérieure d'environ 10% pour le mélange de bipyramides/LY soit 10% qui ont précipité avec nos nanoparticules est qui serait donc greffé. Cependant si on revient sur le spectre b), étant donné que la réponse est la même pour les deux solutions, cela voudrait dire que ces 10% sont « quenchés » et donc que le greffage ne serait pas avec un moment dipolaire parallèle à la nanoparticule. Cela est difficile à expliquer. Une autre option est qu'il y a un équilibre entre les chromophores en solution dans la zone de « quenching » des nanoparticules correspondant environ à 10% et les 10% greffés qui seraient eux exaltés. Le spectre d) représente les solutions après ajout d'un sel de cyanure qui permet de dissoudre sélectivement la partie métallique des nanoparticules et donc qui ne laisse que la réponse des LY restant en solution. On retrouve environ les 10% (plus exactement 7% sur ce spectre) en plus sur le spectre du mélange bipyramides/LY, ce qui confirme le greffage de ces chromophores.

Nous avons montré dans ce travail qu'il a été possible de faire du greffage direct sur nos nanoparticules, il est cependant extrêmement compliqué de vérifier si ce chromophore se fixe intiment sur notre surface d'or ou par interactions électrostatiques sur la bicouche de tensioactif. Dans les cas où ce chromophore se fixerait par l'amine et substituerait la bicouche de CTAB, une redispersion des particules après centrifugation nous parait compliqué car il est difficile d'expliquer comment le LY pourrait stabiliser ces objets. C'est pour cela que notre équipe opte pour l'option de liaisons intimes électrostatiques avec la bicouche de tensioactif (Figure 101).

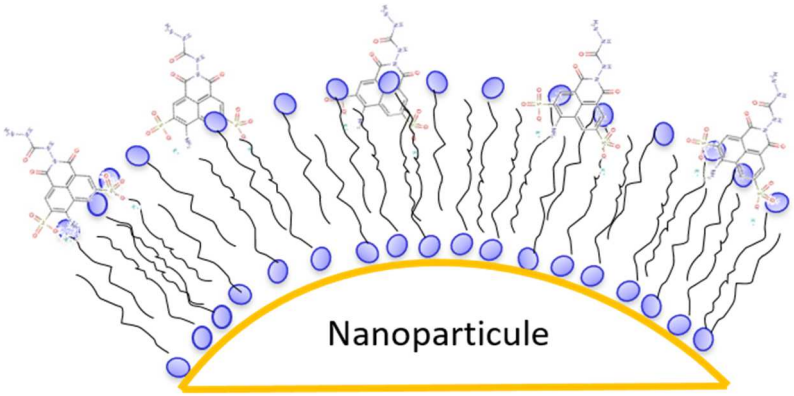
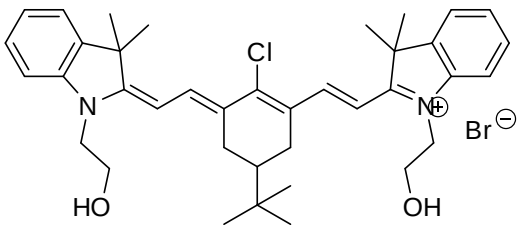


Figure 101 : Schéma des interactions possibles entre LY et nanoparticule d'or

Un autre point difficile à expliquer est que ces deux modes de liaison conduiraient à un greffage perpendiculaire du LY, c'est-à-dire à une exaltation de ces propriétés de fluorescence ce qui n'est pas le cas dans cette étude. Cependant ces résultats sont faussés par le LY restant dans le culot du tube de centrifugation, il serait donc intéressant de trouver à la suite de cette thèse une méthode pour ne garder après purification que le LY greffé sur les nanoparticules. Cette étude permettrait aussi de pouvoir quantifier le nombre de chromophores greffés. Ce succès de greffage nous a conduit a essayer de faire de même pour des chromophores pour l'IR.

Greffage direct de cyanines sur des nanoparticules d'or

Pour cet essai, nous avons utilisé une cyanine avec des groupements hydroxy OH (Figure 102). Le but est, dans un premier temps, de définir si ces groupements sont de bons candidats pour un greffage sur nos nanoparticules. De toutes les cyanines à notre disposition au laboratoire, il s'agit de la plus prometteuse car leur groupement hydroxy est le groupement terminal avec la plus forte probabilité de fixation sur la surface de l'or. Si ce greffage se fait, ce sera par le OH sur la surface de l'or et non par interaction électrostatique sur la bicouche du tensioactif comme pour le travail précédent sur LY. De plus, cette cyanine est soluble dans l'eau, ce qui rend ce travail possible avec nos nanoparticules d'or.



Chemical Formula: $C_{38}H_{48}BrClN_2O_2$
Molecular Weight: 680,1569

Figure 102 : Formule développée de la cyanine utilisée pour ce travail

Le principe de cette expérimentation est de faire des mélanges de nanoparticules, ici des bipyramides CTAB avec une LSPR@600nm, avec les cyanines. Nous avons choisi des petites bipyramides pour que leur plasmon ne se confonde pas avec la belle absorption des cyanines OH qui ont un maximum d'absorption à 790nm. Comme vous l'aurez compris, cette fois nous allons suivre ces tentatives de greffages en absorption UV-visible. Contrairement aux chromophores utilisés précédemment (LY et SR97), où une étude poussée en fluorescence ou des tests par centrifugation étaient nécessaire pour déterminer la viabilité nos essais, ici cette simple et rapide analyse suffit. En effet, les cyanines sont des molécules à transfert de charge et il est important de noter que ces types de molécules peuvent exister sous plusieurs formes électroniques différentes (Figure 103). [273; 274]. Leurs structures électroniques dépendent majoritairement de la nature des groupements donneurs et accepteurs. Si ces groupements donneurs et accepteurs viennent se fixer, par exemple, sur notre surface d'or ou forment n'importe quelle liaison, la charge ne se délocalisera plus aussi librement et le spectre UV de la molécule va être amené à fortement être modifié. Lorsque cette charge ne se délocalise plus, ce ne sont plus des cyanines mais plus que des polyméthines.

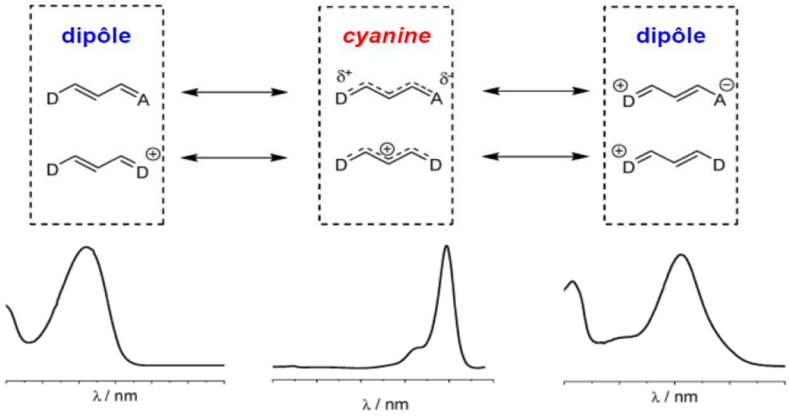


Figure 103 : Différentes formes résonantes des polyméthines et allure des spectres d'absorption.

La première tentative de greffage a été réalisée avec une solution de cyanine à 0,02mM et une solution de bipyramide à 0,38mM. Nous avons utilisé un volume de 2,5 mL de la solution de cyanine (2mL d'eau et 500µL de DMSO) à laquelle nous avons ajouté à chaque fois différents volumes de particules. Les essais ont été fait dans des cuves de 3 mL en quartz et les résultats sont présentés Figure 104.

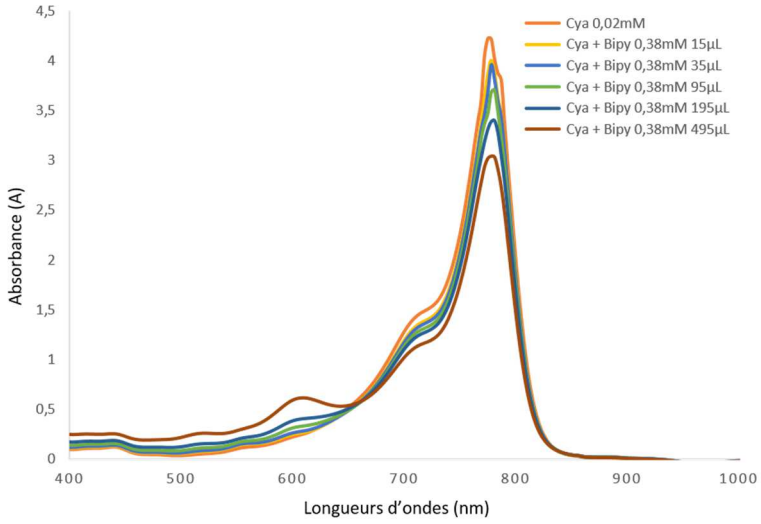


Figure 104 : Spectres d'absorption d'ajout de bipyramides dans une solution de cyanine

On observe que, plus on ajoute de nanoparticules, plus leur LSPR augmente à 600nm mais rien ne change pour la forme de la bande d'absorption de la cyanine à 790nm. La seule modification rencontrée ici est la diminution de l'intensité de cette bande due à la dilution plus importante à mesure de l'ajout de solution particules. Nous nous sommes dit que nous n'avions peut-être pas eu la bonne approche car en mettant trop peu de particules par rapport aux cyanines, le spectre des cyanines greffés pourrait être caché sous la grosse intensité des cyanines libres. Nous avons donc réalisé l'expérience inverse, dans un volume de 2,5 mL de bipyramides à 0,038mM nous avons ajouté différents volumes de cyanines à 0,1mM et les résultats sont présentés Figure 105.

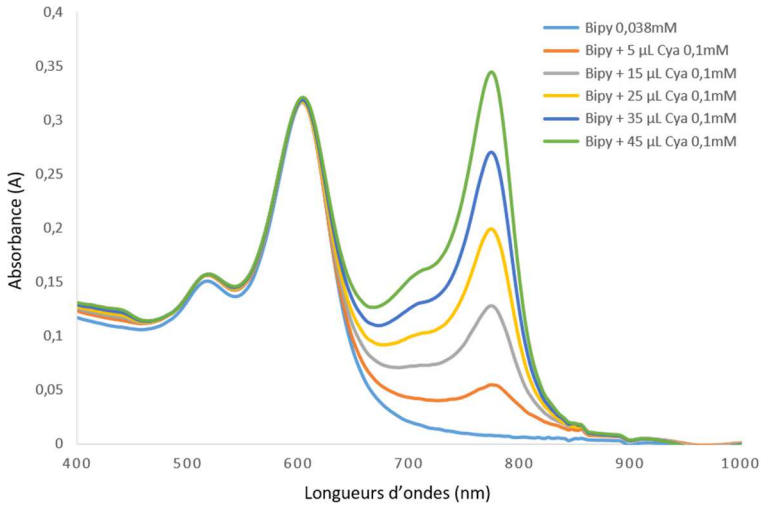


Figure 105 : Spectres d'absorption d'ajout de cyanine dans une solution de bipyramides

On voit que, même en ajoutant une petite quantité de cyanines dans nos bipyramides, on garde la bande à 790nm intacte. Nous nous sommes dit ensuite que nous n'avions peut-être pas laissé assez de temps pour que le greffage soit effectif. Nous avons donc préparé deux solutions avec les deux méthodes précédentes que nous avons laissées sous agitation toute une nuit à température ambiante (Figure 106).

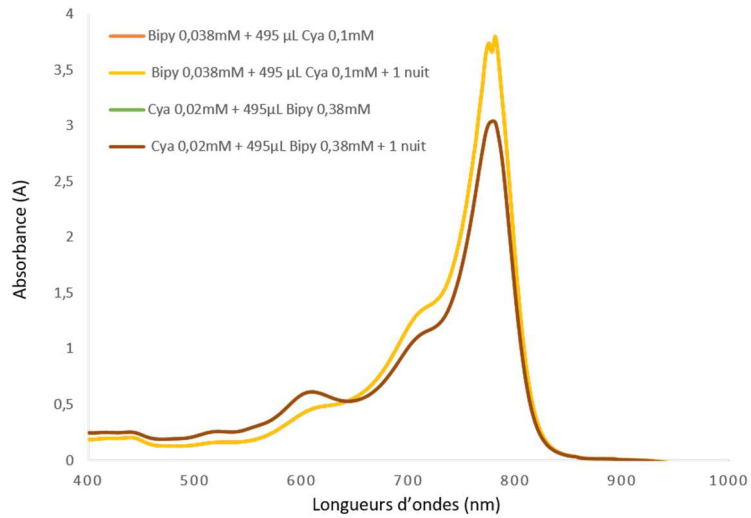


Figure 106 : Comparaison des spectres d'absorption des mélanges de cyanine et de bipyramides d'or après une nuit à T°C ambiante.

On voit sur ces spectres que les solutions au bout d'une nuit n'ont pas changés et les spectres se superposent parfaitement. Nous n'avons pas fait plus d'essai pour ces molécules car même si cette fonctionnalisation aurait demandé plus d'une nuit, un changement partiel sur les spectres au bout de ce temps aurait dû avoir lieu et un travail en montant la température à 45°C n'est pas envisageable car ces molécules se décomposent à cette température.

Ces tentatives de fonctionnalisation de nos bipyramides d'or avec les cyanines les plus prometteuses de par leur solubilité dans l'eau et leurs groupements OH terminaux n'ont pas abouti. Le greffage par interaction électrostatique sur la bicouche de CTAB ou de CTAC n'étant pas possible car les cyanines sont chargés positivement, le greffage direct sur la surface de l'or par substitution de cette bicouche reste une solution envisageable à l'avenir. Cependant pour que ce greffage soit possible avec ce type de molécule une modification des cyanines en mettant des groupements terminaux thiols semble être nécessaire. Le problème est que ces molécules sont très sensibles aux acides et aux bases ce qui rend leur manipulation difficile et, à ce jour, aucune voie n'est connue pour substituer leurs groupements terminaux par des thiols. Cependant, l'équipe du laboratoire (C. Andraud) qui synthétise ces molécules travaille dans ce sens. Ce travail de fonctionnalisation de nanoparticules d'or pourra donc être poursuivi une fois leur travail abouti. Pour ces molécules aux bonnes propriétés pour l'infrarouge, la voie avec espaceurs interposés comme vu dans notre travail avec les polyélectrolytes autour des étoiles reste une possibilité mais cette couche devra être assez longue pour s'affranchir des 5-10nm de « quenching » à proximité des surfaces métalliques.

Outre ces expérimentations non fructueuses sur le greffage direct des cyanines, nous avons pu voir dans cette partie que nous avons incorporé avec succès un sucre (SR97) entre la bicouche de tensioactif de nos bipyramides (CTAB) et nos nanoétoiles (MyrBr). Nous avons pu voir en microscopie de fluorescence une exaltation autour des particules et surtout autour des agrégats de particules qui nous a confirmé qu'il n'y a pas de quenching à proximité des nanoparticules avec un moment dipolaire perpendiculaire à la surface de l'or. Le problème est que ce greffage par incorporation dans la bicouche ne permet pas d'extraire ces particules entourées de chromophores du milieu de fonctionnalisation car aucune liaison, que ce soit électrostatique ou covalente, ne se forme. A cet effet, nous avons, dans un second temps, fonctionnalisé nos nanobipyramides avec succès avec du LY qui est venu se fixer par interaction électrostatique forte avec la bicouche de tensio-actif de la particule ce qui permet une purification plus facile de ces objets. Cependant, la purification par centrifugation a montré ses limites et les résultats en fluorescence n'ont pas pu être parfaitement analysé. Il faudrait à la suite de ce travail trouver une solution pour analyser ces particules greffées, soit en trouvant une meilleure méthode de purification pour s'affranchir totalement des chromophores restants en solution, soit en travaillant sur particule unique et non sur des agrégats qui ne permettent pas une évaluation de la quantité de chromophores autour des particules.

Ces travaux ont tout de même démontré que notre équipe avance sur l'étude et la compréhension du greffage direct de nanoparticules, ce qui permettrait un meilleur contrôle de l'exaltation des chromophores par le métal et qui ouvrirait de nombreuses perspectives.

IV. Conclusion

Dans ce travail, nous avions pour but d'étudier l'effet de ce fort champ électromagnétique créé par la résonance plasmon de surface de nos nanoparticules d'or sur les propriétés photophysiques des chromophores qui se situent dans leur milieu environnant. Nous avons donc étudié les trois paramètres qui régissent ces interactions nanoparticule-chromophore : la distance, l'orientation et le recouvrement spectral. Ces études ont été rendues possibles par la grande variété de nanoparticules d'or et de chromophores, pour le visible et l'infrarouge, à notre disposition au laboratoire. Toutes ces études ont été menées en solution pour essayer de mieux comprendre le comportement de ces chromophores en présence de nanoparticules d'or avant de développer ces systèmes vers des milieux solides dans le prochain chapitre.

Le premier paramètre étudié dans ce chapitre a été la distance. Nous avons proposé une approche couche par couche, où nous avons déposé électrostatiquement des couches de polyélectrolytes sur la surface de nos nanoétoiles d'or. Ensuite, sur ces différentes couches de polyélectrolyte, différents chromophores ont été déposés à leur tour et nous avons fait une étude en suivant leurs émissions de fluorescence. Cette étude nous a permis de déterminer que, de 4,5 à 15nm, nos différents chromophores étaient bien affectés par le champ de nos étoiles d'or et que jusqu'à 10nm cette fluorescence était « quenchée ». Cette étude, nous a amené aussi des précisions sur l'effet du chevauchement spectral entre les bandes d'extinction des chromophores et des nanoparticules. En effet, nous avons pu voir que la fluorescence des chromophores est moins diminuée lorsque sa bande d'absorption et sa bande d'émission recouvrent la bande d'extinction des particules anisotropes d'or. Ce travail nous a permis, entre autres, de publier un article dans le journal Langmuir (en annexe).

Afin d'élargir nos connaissances sur ces effets de distance et de recouvrement des bandes d'absorption et d'émission d'un chromophore avec la bande d'extinction des nanoparticules, nous avons travaillé, dans une seconde étude en solution, sur des complexes de platines PE2 et PE3 pour étudier cette fois l'évolution de leur phosphorescence. Ces résultats nous ont apporté des précisions en ce qui concerne les distances nanoparticule/chromophore à respecter pour avoir une exaltation de nos systèmes. Cette méthode pourrait être utilisée à l'avenir pour avoir une idée de la quantité de particules à mettre en présence de différents chromophores avant de les insérer dans des systèmes plus complexes (Matériaux composites). Ils nous ont aussi montré que les particules métalliques étaient à l'origine d'une diminution de la durée de vie de nos états excités, ce qui est une bonne chose car plus les molécules ont une phosphorescence rapide et plus elles peuvent être réexcitées rapidement, ce qui est en accord avec une application qui nous intéresse tout particulièrement : la limitation optique, qui sera développée dans le chapitre suivant.

Dans une troisième partie nous avons essayé de développer une alternative connue dans la littérature à cet effet de distance entre nanoparticules et chromophores qui consiste à greffer les chromophores directement sur les nanoparticules d'or. En effet, le greffage perpendiculaire des chromophores sur les particules à tendance à exalter leurs propriétés physiques contrairement au greffage direct parallèle qui conduit à un « quenching » de ces mêmes propriétés. Dans cette partie nous avons mis en place deux systèmes différents et montrant des résultats prometteurs. Le premier consistant à incorporer un sucre entre la bicouche de tensioactif de bipyramides (CTAB) et d'étoiles (MyrBr) d'or qui nous a confirmé en microscopie de fluorescence qu'à proximité des particules une exaltation est possible. Dans cette approche, le chromophore ne forme aucune liaison intime avec la nanoparticule ce qui limite la versatilité de ces objets. Dans une deuxième approche, nous avons donc développé une méthode pour fixer électrostatiquement du Lucifer Yellow intimement avec le tensio-actif stabilisant nos bipyramides. Cependant, le mode de purification par centrifugation a montré ces limites et les résultats en spectroscopie de fluorescence n'ont pas pu être parfaitement analysé. Nous avons essayé par la suite de greffer directement des cyanines directement sur les

particules de manière covalente pour avoir une troisième approche mais ces résultats se sont montrés infructueux.

Nous avons donc pu voir, dans cette partie, que l'étude des interactions nanoparticules/chromophores est un domaine très large et complexe qui demande énormément de travail avant d'avoir des résultats concluants. De plus, toutes ces manipulations permettent souvent de n'en sortir que des hypothèses. Cependant, nous avons réussi à notre niveau à étudier les trois paramètres régissant ces interactions : la distance, l'orientation et le recouvrement spectral. Toutes ces études nous permettent d'un peu mieux comprendre jour après jour comment contrôler ces systèmes pour pouvoir transposer ce savoir-faire vers des applications réelles comme la limitation optique.

PARTIE III : INTEGRATION DES NANOSTRUCTURES PLASMONIQUES DANS DES MATERIAUX HYBRIDES COMPOSITES

I. Contexte : la protection optique

Toutes ces études d'interactions entre nanoparticules et chromophores ont pour but premier, comme vu précédemment, la compréhension des différents mécanismes mis en jeu au niveau des réponses optiques. Il nous est apparu très intéressant de regarder ce type d'interaction au sein de matériaux composites transparents dont le laboratoire maitrise l'élaboration par des méthodes spécifiques. Nous nous sommes donc attardés à essayer d'utiliser les matériaux hybrides mis au point au laboratoire depuis quelques années et d'y introduire nos nanostructures. Le but ultime est de mettre au point des matériaux monolithiques avec une grande qualité optique et avec un très bon contrôle de leurs structures et des interactions entre systèmes invités (particules/molécules). Ces matrices permettent en effet l'incorporation de divers dopants, ce qui donne la possibilité d'apporter une grande variété de propriétés supplémentaires aux matériaux finaux avec différentes applications possibles. Notamment, le laboratoire a travaillé par le passé avec des composés ayant des propriétés optiques non-linéaires [(275)] pour permettre de faire de la protection optique contre les lasers (appelé aussi limitation optique), que ce soit dans le domaine du visible qui a été déjà très étudié ou de l'infrarouge qui n'est qu'en début d'étude. Nous avons donc, au cours de cette thèse, avec nos nouvelles connaissances, essayé d'améliorer les matériaux servant pour le domaine du visible puis de mettre au point ceux pour le domaine de l'infrarouge. Dans un second temps, nous avons aussi exploré quelques perspectives d'améliorations telles que le collage de matériaux neutres autour des matériaux dopés (assemblages composites) pour augmenter leur durée de vie, la qualité optique, la qualité de focalisation. Dans un deuxième temps nous avons essayé de contrôler l'orientation des nanoparticules d'or anisotropes dans nos matériaux, dans le but d'améliorer leurs propriétés optiques. Nous avons aussi étendu l'application de ces monolithes composites à la génération de lasers aléatoires plus connu sous le nom anglais de « Random Lasing ». Mais avant de présenter tous les matériaux étudiés pendant ces travaux, il est d'abord nécessaire d'introduire quelques notions de base sur ces domaines.

A. Principe de la limitation optique

L'œil humain et les capteurs optiques sont en général très sensibles et peuvent être facilement endommagés par les sources lumineuses de forte intensité. Les dispositifs d'observation, de surveillances deviennent alors vulnérables, au même titre que l'homme. Il est donc nécessaire de se protéger face à ce type de rayonnement. Parmi les sources les plus intenses se trouvent les lasers. Ces derniers ont été découverts dans les années 60 [(276)] et sont de plus en plus utilisés, autant dans les domaines civils que militaires. De fait ils sont devenus de nos jours très facilement accessibles à faible coût.

Ces dernières années, le nombre d'incidents n'a cessé de croître (Figure 107). En mars 2008, un avion a failli s'écraser à Sydney, le pilote ayant été victime d'une attaque laser exécutée à plusieurs kilomètres de distance. D'autres avions furent attaqués également les jours suivants [(277)]. Plus récemment, un français a été écroué pour avoir visé avec un laser un hélicoptère de police aux Etats-Unis, preuve que la dangerosité des lasers est prise au sérieux.

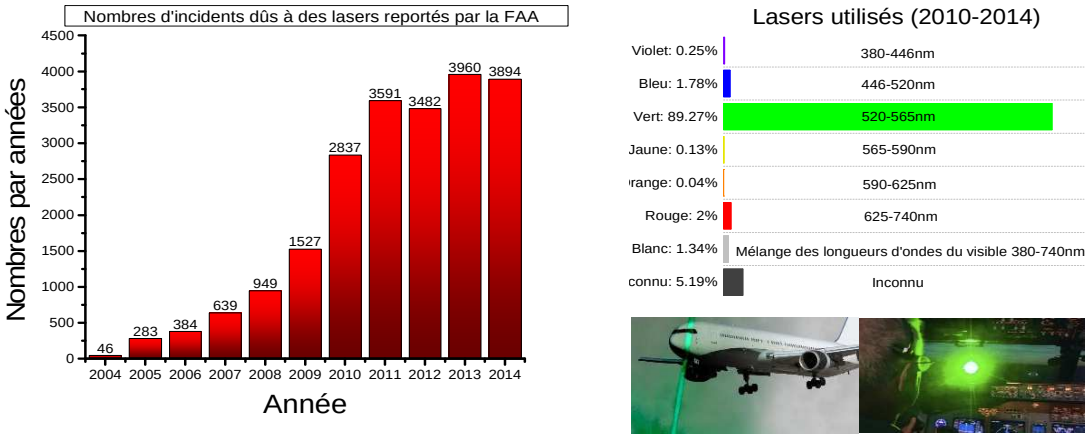


Figure 107 : Nombre d'incidents lasers recensés chaque année par la FAA (Federal Aviation Administration) aux Etats-Unis et type de laser utilisés.

Si de simples protections comme des lunettes peuvent suffire pour protéger de rayonnements tels que ceux du soleil, face aux lasers, peu de protections efficaces existent. On peut naturellement citer les filtres et les lunettes de protection spéciales (Figure 108) qui absorbent à certaines longueurs d'onde fixes. Mais ce type de protection est inefficace face aux lasers accordables dont la longueur d'onde d'émission peut grandement varier. De plus, leur coloration est intense conduisant à une perte notable d'informations, et de ce fait la vision du porteur est amoindrie ce qui peut s'avérer préjudiciable.



Figure 108 : Lunettes de protection laser efficaces pour une longueur d'onde précise

Les systèmes électroniques qui protègent les capteurs contre les lasers ont également une faiblesse : le temps de réaction. En effet, les impulsions laser peuvent descendre jusqu'à l'ordre de la femtoseconde, ce qui est bien trop rapide pour un système électronique [278]. L'utilisation de systèmes photochromiques ou électrochromiques s'avère également peu efficace pour les mêmes raisons.

Les matériaux ayant des propriétés optiques non-linéaires deviennent alors une alternative crédible, du fait de leurs potentialités en limitation optique. Contrairement aux systèmes précédents ils peuvent :

- s'activer avec une vitesse compatible avec les lasers pulsés
- couvrir de grandes plages de longueur d'onde (plusieurs centaines de nanomètres).
- être quasiment transparents en régime linéaire
- avoir des seuils de dommages élevés

Au sein de ces matériaux, l'absorption croît en même temps que l'énergie du rayonnement auquel le matériau est soumis. Il s'agit d'un phénomène d'absorption non-linéaire. A partir d'un certain seuil énergétique, le rayonnement transmis par le matériau voit son intensité devenir constante, quelle que soit celle du rayonnement incident (Figure 109).

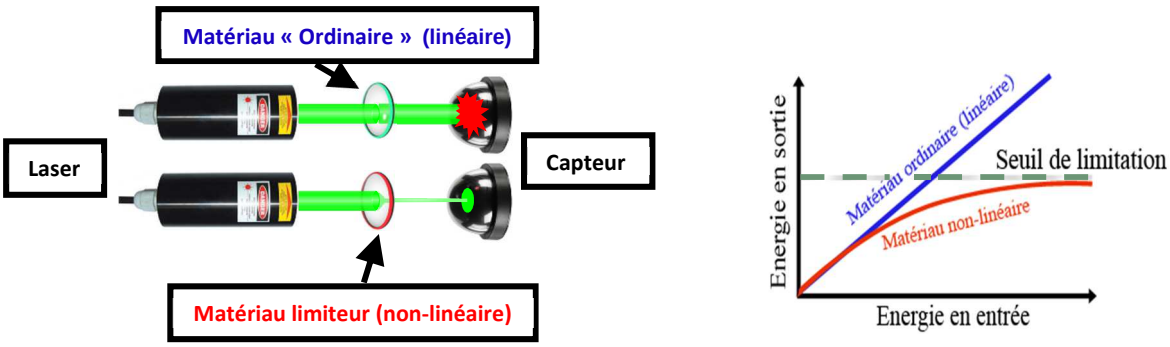


Figure 109 : Représentation schématique du phénomène de limitation optique

Les propriétés idéales correspondant au cahier des charges d'un dispositif de limitation optique idéal ont été résumées par Justus [279], Miles [280] et Miller [281]:

- une réduction de 10^4 à 10^5 de l'intensité du rayonnement incident
- une large couverture spectrale, idéalement sur tout le visible pour la protection des yeux
- une bonne transmission pour les rayonnements de faible énergie afin de ne pas altérer la vision (ou le signal du capteur)
- réponse et régénération rapide du matériau face au signal
- de préférence solide plutôt que liquide (plus facile d'utilisation)

Par ailleurs, l'American National Standards Institute définit la puissance maximale d'un rayonnement à 0.5 µJ/cm^2 pour les impulsions inférieures à 17 µs.

Pour comprendre les bases fondamentales derrières ces processus, il faut rappeler quelques notions d'optique non-linéaire.

B. Introduction à l'optique non-linéaire

L'optique non-linéaire est un domaine récent qui a connu ses balbutiements en 1961, peu de temps après la création des premiers lasers [276], quand il a été observé qu'un cristal de quartz pouvait doubler la fréquence incidente de ces derniers [282]. Il s'agit de du phénomène de génération de seconde harmonique. L'observation des phénomènes d'optique non-linéaire nécessite des rayonnements extrêmement puissants et cohérents, dont la puissance doit être suffisante face aux interactions électrons-noyaux (champs électriques de l'ordre de 5.10^{11} V/m), que seuls les lasers sont à même de fournir [283]. Il a donc fallu attendre la découverte des lasers avant de voir l'arrivée de l'optique non-linéaire.

Depuis cette période, l'optique non linéaire a connu un grand essor, appliqué et surtout fondamental. Elle permet d'avoir de meilleures compréhensions de certains phénomènes dans le domaine de la physique fondamentale : étude des réactions élémentaires entre atomes, molécules, ions, surfaces et photons, également connus sous le nom d'interaction laser-matière. Les mécanismes sont si bien maîtrisés qu'aujourd'hui des dispositifs non-linéaires équipent de nombreux appareils industriels. Les effets non-linéaires permettent également d'étudier les processus physiques et chimiques au niveau atomique, moléculaire ou macroscopique et permettent de faire des recherches sur de nombreux matériaux organiques et inorganiques.

La lumière est assimilée à une onde électromagnétique sinusoïdale qui se propage. Elle peut être représentée comme la superposition d'un champ électrique E et d'un champ magnétique B variables. Lorsqu'une onde lumineuse se propage à travers un milieu, le champ électrique exerce une force sur les électrons des atomes en leur imprimant une oscillation forcée et son champ de polarisation P varie. Si le champ appliqué n'est pas trop important, comme dans le cas des sources lumineuses conventionnelles, alors l'amplitude de la polarisation induite est directement proportionnelle à l'amplitude du champ électrique appliqué. Ceci entre dans la catégorie de l'optique linéaire classique, bien décrite par les phénomènes d'absorption et de réfraction. On a donc : $P = P_0 + \chi_{(1)}E$ où P_0 est la polarisation permanente du matériau, P la polarisation macroscopique totale, $\chi_{(1)}$ la susceptibilité du premier ordre et E le champ électrique. Si le champ électrique prend des valeurs très élevées, comme c'est le cas avec les lasers impulsionnels, la polarisation induite n'est plus directement proportionnelle au champ appliqué. Elle dépend alors également des puissances supérieures du champ électrique et des termes supplémentaires apparaissent dans l'équation globale de polarisation, responsables d'effets non-linéaires du second ou même du troisième ordre [279; 281] ; On a donc : $P = P_0 + \chi_{(1)}E + \chi_{(2)}E^2 + \chi_{(3)}E^3 + ...$ où P_0 est la polarisation permanente du matériau, P la polarisation induite, $\chi_{(1)}$, $\chi_{(2)}$ et $\chi_{(3)}$ les susceptibilités du premier, deuxième et troisième ordre. La réponse du moment dipolaire au niveau d'une molécule soumise à ce champ électrique sera donc $\mu = \mu_0 + \alpha E + \beta E^2 + \gamma E^3 + ...$ où μ est le moment dipolaire induit de la molécule, $\mu_{(0)}$ le moment dipolaire permanent, α la polarisabilité et β et γ les hyperpolarisabilités du premier et deuxième ordre.

Le terme β donne naissance aux phénomènes du second ordre telle la génération de seconde harmonique [282], la conversion de fréquence [89] ou l'effets Pockels [284] qui permet de modifier l'indice de réfraction d'un matériau par action d'un champ électrique.

Le terme γ est responsable des phénomènes du troisième ordre comme la génération de troisième harmonique [285], la diffusion Raman, la diffusion Stokes et surtout l'absorption non-linéaire, dans laquelle deux principaux phénomènes se dégagent :

- L'ADP, ou absorption à deux photons qui permet notamment les phénomènes de luminescence multiphotonique comme la fluorescence à deux photons (TPEF) très utile en microscopie [87; 88].
- La RSA, ou absorption saturable inverse, qui est un phénomène d'absorption à l'état excité.

Ces deux phénomènes sont à la base du phénomène de limitation optique (OPL) et sont donc des éléments clés pour comprendre comment elle se produit. D'autres phénomènes comme la réfraction non-linéaire pour les semi-conducteurs ou la diffusion non-linéaire pour les nanoparticules [286] peuvent également être mis à contribution. Toutefois les performances et l'adaptabilité de ces systèmes sont limitées.

II. Synthèse et mise en forme des matériaux au laboratoire

A. Rappels bibliographiques

1. Etat de l'art des matériaux existants utilisés en limitation optique

Tout d'abord faisons un état de l'art de l'existant dans le domaine des matériaux utilisés en limitation optique. Les publications sur les matériaux solides pour la limitation optique sont relativement limitées. En effet, la grande majorité des travaux se concentrent sur la limitation optique de systèmes moléculaires ou colloïdaux en milieu liquide en raison de la difficulté à intégrer et stabiliser les systèmes moléculaires dans des matériaux massifs avec des concentrations suffisantes.

On peut toutefois mentionner quelques travaux réalisés essentiellement en milieu polymère organique et en milieu inorganique de type sol-gel :

- Des nanoparticules d'argent dispersées dans une matrice de PMMA [287].
- Des films PMMA contenant des polymères à base de thiophènes [288] et des colorants organiques efficaces en limitation comme la Rhodamine 6G [289].
- Des films PMMA utilisant des nanotubes de carbone [125]. Les performances sont bien meilleures en solutions, du fait des mécanismes mis en jeu pour les nanotubes de carbone.
- Des xérogels et des matériaux polymères de type époxy contenant des dérivés de thiophènes : le BBTDOT efficace aux environ de 600 nm [290]. Dans ce cas les matrices sol-gel se sont avérées plus efficaces que les matrices époxy.
- Des films et matériaux sol-gel dopés avec des phtalocyanines notamment des phtalocyanines possédant des centres métalliques [291-294].
- Des films et matériaux massifs dopés fullerènes avec des propriétés de limitation plutôt bonnes dans le visibles, mais insuffisantes pour une protection efficace de l'œil humain [295-297]. L'utilisation de fullerènes fonctionnalisés par des groupements alcoxysilanes (matériaux hybrides de classe II) a été nécessaire pour monter en concentration. Il a notamment été montré sur des films épais [298], que la qualité de dispersion des chromophores, qui joue un rôle crucial dans la conservation des propriétés d'OPL, peut être contrôlée en modifiant uniquement la synthèse du sol utilisé.
- Des nanocristaux de stilbène 3 dans des matrices sol-gel, cette approche a montré des propriétés intéressantes en limitation autour de 600 nm mais dont l'efficacité chute rapidement dès que l'on retourne vers l'UV [299; 300].
- Enfin, les travaux antérieurs réalisés au laboratoire sur des matériaux sol-gel monolithiques de classe II à 120mM utilisant des acétylures de platine [301]. A titre comparatif, des matériaux en PMMA de classe I utilisant les mêmes chromophores (non fonctionnalisés) ont également été obtenus par nos partenaires [302], mais la concentration atteinte était bien plus faible (50mM) et une coloration orange due à l'altération des chromophores par l'amorceur de polymérisation a été constatée.

On remarque que ces travaux se répartissent globalement en deux catégories : les matériaux massifs dopés et les films dopés. L'inconvénient des films est leur faible épaisseur rendant délicate voire impossible leur utilisation dans certaines conditions. En effet, l'épaisseur des films réalisés est souvent trop faible pour permettre une focalisation adéquate en conditions réelles d'utilisation. Les matériaux massifs sont par conséquent cruciaux, même si la réalisation de films épais peut éventuellement être une solution. De même, comme mentionné précédemment, les systèmes basés sur le PMMA ont comme inconvénient conséquent d'être peu résistant thermiquement et la matrice souffre fortement lors des irradiations laser.

Au final, de tous les systèmes présentés ci-dessus, aucun système ne satisfait les seuils de limitation imposés pour la protection efficace de l'œil humain. Mais les systèmes de type fullerènes, phtalocyanines et les acétylures de platine sont les plus prometteurs en termes d'applicabilité, d'efficacité et de propriétés. Il reste toutefois un inconvénient majeur aux deux premiers systèmes, qui est leur forte absorbance en régime linéaire du fait du mécanisme d'ASI.

La méthode ressortant de cette étude bibliographique avec les meilleurs résultats est la méthode sol-gel. Il me semble donc indispensable, avant de passer à la réalisation de nos matériaux au laboratoire, d'introduire les généralités de cette méthode d'élaboration de matériaux à basse température.

2. Généralités sur le procédé sol-gel

La synthèse de céramiques par voie sol-gel est généralement effectuée à partir d'alcoxydes de formule $M(OR)_m$ ou $R'_nM(OR)_m$ où M est le plus souvent un métal (typiquement Al, Ti, Zr, V…), ou le silicium (dans notre cas) et R ainsi que R' des groupements organiques de type alkyle C_nH_{2n+1} par exemple pour les cas les plus simples, mais qui peuvent aussi être des systèmes fonctionnels [303-305]. La chaîne R' est généralement conservée tout au long du procédé car liée au métal par une liaison non hydrolysable, et se retrouve alors intégrée au sein du matériau final. Il devient alors possible d'intégrer des fonctionnalités sur la chaîne R', par exemple une fonction amine, époxy, ou un groupement fluorescent afin d'apporter de nouvelles propriétés au monomère et par conséquent au matériau final [298 ; 306; 307].

Au niveau des précurseurs, on peut également utiliser des ligands intégrants d'autres groupements organiques comme les carboxylates [308; 309] ou des groupements chélatants [310; 311] comme les dérivés B-dicarbonylés (acetylacétonates, acétoacetates, etc.) ou les polyols, des dérivés aminés [312] ou tout simplement des halogénures [313] (chlorure par exemple) ou des hydrures [314]. Il est même possible d'utiliser plusieurs groupements différents au sein d'un même monomère afin de pouvoir jouer sur leurs réactivités respectives. Ces groupements sont le plus souvent éliminés dans le procédé lors de l'étape d'hydrolyse, mais leur rôle reste néanmoins important [311]. Un avantage considérable de cette méthode d'élaboration réside dans le fait que les précurseurs sont souvent liquides ou solides solubles dans les solvants usuels, rendant également possible les mélanges pour réaliser des matériaux multimétalliques. Il faut toutefois se méfier des différences de réactivité entre les différents monomères pouvant conduire à des ségrégations et des hétérogénéités dans le matériau final. On peut rapidement réaliser que les possibilités en termes de procédé deviennent quasiment infinies, et l'utilisation finale va définir quel(s) groupement(s) et quels monomères seront choisis.

Les réactions principales mises en jeu lors du procédé sol-gel pour l'élaboration des matériaux sont des réactions d'hydrolyse-condensation. Elles sont provoquées en mettant les précurseurs en présence d'eau et parfois associée à la présence d'un catalyseur. Ces deux étapes ne sont donc jamais parfaitement séparées, mais elles peuvent être contrôlées sélectivement, notamment par l'ajustement du pH du milieu. Dans un premier temps, les groupements alcoxo (-OR) sont hydrolysés, partiellement ou totalement selon les conditions, en groupements -OH. Prenons le tétraéthoxysilane (TEOS) comme exemple, dans le cas d'une hydrolyse totale (Figure 110). Les 4 groupement –OEt sont substitués par 4 –OH. Dans le cas particulier du silicium, cette réaction nécessite une catalyse en raison de la faible réactivité du précurseur (due à l'électronégativité du silicium). Le catalyseur peut être acide, basique ou nucléophile. Le type de catalyseur oriente fortement le type de réticulation induite lors de l'hydrolyse-condensation. La compétition entre hydrolyse et condensation conditionne en fait l'équilibre entre le grossissement de particules denses et leur agrégation. Cette compétition est contrôlable chimiquement par le pH. Un pH acide (inférieur à 4) va favoriser les réactions d'hydrolyse et la formation d'espèces constituées de longues chaines peu ramifiées. A

l'inverse, un pH plus basique (entre 4 et 10) va privilégier les réactions de condensation et la formation de particules denses.



Figure 110 : Schéma réactionnel de l'hydrolyse du tétraéthoxysilane.

Au cours de la réaction d'hydrolyse, il y a libération d'éthanol et formation de groupements silanols, qui pourront ensuite condenser entre eux. Il s'agit alors de la réaction de condensation appelée l'oxolation (Figure 111). Cette dernière libère alors une mole d'eau.

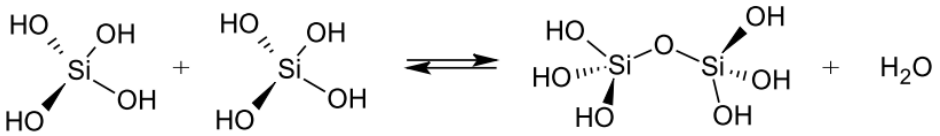


Figure 111 : Schéma réactionnel de la condensation de deux groupements silanols : réaction d'oxolation.

On peut noter que la condensation peut se faire également par réaction d'un alcoxyde avec le monomère hydrolysé. C'est la réaction d'alkoxolation (Figure 112).

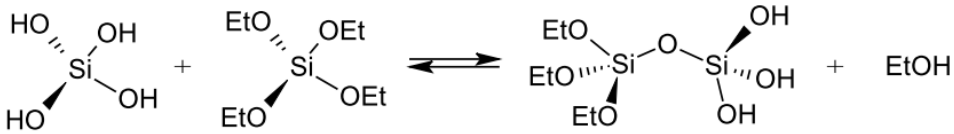


Figure 112 : Schéma réactionnel de la réaction d'alkoxolation.

L'avancement des réactions de condensation se traduit par la formation d'amas oligomériques plus ou moins ramifiés en suspension dans le solvant de synthèse, que l'on qualifie de sol. On peut alors ajouter à ce sol d'éventuels chromophores ou nanoparticules, qui donneront des propriétés supplémentaires au matériau composite final. C'est l'approche que nous développerons ultérieurement dans le manuscrit.

Par la suite, les oligomères vont interagir entre eux et se ramifier de plus en plus, occupant une fraction volumique croissante. La viscosité devient progressivement importante et le liquide se fige. Il s'agit alors de la transition sol-gel. Cette étape est appelée la gélification, elle est plus ou moins rapide selon la réactivité du sol. Elle peut être contrôlée par ajout d'un agent réticulant qui peut être acide, basique ou neutre et qui va agir comme catalyseur pour accélérer cette étape. Ce gel est ensuite séché pour donner le matériau final, qui peut être un monolithe dense (xérogel) ou poreux (aérogel), un film si le sol avait été appliqué sur une surface, ou même une poudre (Figure 113).

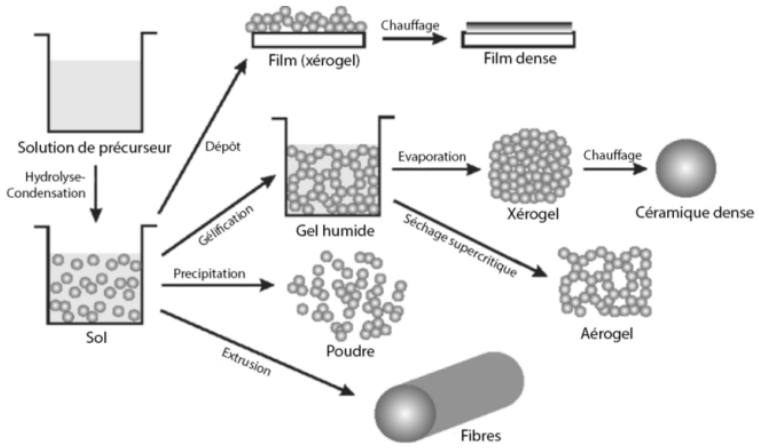


Figure 113 : Schéma des différentes possibilités offertes par le procédé sol-gel [315].

La texture des matériaux obtenus par cette voie dépend intimement de la nature exacte du monomère utilisé mais aussi des conditions de préparation du sol et de séchage. De nombreux paramètres (pH, température, etc.) peuvent être modifiés pour dessiner le matériau cible. Par exemple, l'ajout de bases ou d'acides influence la cinétique de gélification, l'utilisation de solvants spécifiques ou de tensioactifs peuvent permettre de contrôler la porosité [316-318]. Il est à noter qu'il existe des procédés sol-gel non-hydrolytiques [319; 320], reposant souvent sur la réactivité des groupements portés par le métal entre eux. Toutefois ces procédés sont peu applicables dans la préparation de matériaux monolithiques dopés, les conditions étant bien moins douces, et la réactivité des groupements en présence les rendant souvent incompatibles avec l'utilisation de nombreux chromophores organiques.

Dans le procédé sol-gel, le silicium a pour avantage sa faible réactivité qui permet un contrôle aisé des étapes d'hydrolyse et de condensation [303]. Les alcoxydes de silicium sont stables grâce au faible rayon ionique du silicium (0,26 nm), son électronégativité modérée et à la saturation de sa coordinance qui est de 4. Les métaux de transition, par exemple le titane, forment des alcoxydes dont la réactivité est de plusieurs ordres de grandeur supérieure [311] à cause d'un rayon ionique plus élevé (0,61 nm pour le titane), d'une électronégativité plus faible et d'une coordinance souvent insaturée (généralement 6 pour le titane). Par conséquent leur utilisation se fait d'une toute autre manière, en privilégiant par exemple des groupements chélatants satisfaisant leur coordinance et le travail sous atmosphère contrôlée. Le silicium est donc le plus couramment utilisé à cause de sa facilité de mise en œuvre, son coût, mais aussi à cause des bonnes propriétés optiques du matériau final obtenu, la silice, dans le cas des tétraalcoxysilanes.

Maintenant que la notion de sol-gel a été introduite, abordons l'importance du taux de dopage des matériaux pour nos applications.

3. Taux d'insertion et classe de matériaux et interaction chromophore-matrice

Le taux de dopage des xérogels à base d'oxyde de silicium obtenus par voie sol-gel est depuis toujours le principal problème rencontré dans la synthèse de matériaux pour l'OPL. En effet, les propriétés d'OPL dépendent de la concentration en dopant : plus elle est élevée plus le seuil de limitation est bas [289]. Ce paramètre se trouve être le principal enjeu de l'élaboration d'un matériau, sachant que les molécules doivent être parfaitement dispersées et isolées (pour éviter la diffusion de lumière liée aux agrégats et l'éventuelle annihilation intermoléculaire), qui plus est dans une matrice souvent peu compatible.

Nous cherchons donc à atteindre les concentrations les plus élevées possibles. Il n'est pas rare que les concentrations maximales réalisables soient de l'ordre de quelques µM ou du mM. Au-dessus de ces dernières, de nombreux défauts apparaissent : formation de craquelures, bulles, opacité du xérogel, et surtout l'agrégation ou interaction des dopants entre eux à plus ou moins grande échelle, entraînant une baisse voire une perte complète des propriétés optiques des molécules [301]. Or les concentrations visées sont généralement de l'ordre de quelques dizaines voire centaines de mM surtout dans le cas des systèmes basés sur l'absorption à deux photons (ADP).

Il est important de rappeler que les xérogels hybrides obtenus peuvent être classés en deux types [321] (Figure 114) :

- Classe I, où les dopants sont simplement dispersés dans la matrice, avec éventuellement des liaisons faibles matrice-dopant.
- Classe II, où les dopants sont liés de manière covalente à la matrice

Les hybrides de classe I sont en théorie les plus faciles à réaliser : il n'est pas nécessaire de fonctionnaliser les molécules. Néanmoins, ils sont plus prompts à former des défauts à concentration élevée, les molécules ayant tendance à se regrouper entre elles lors du séchage du matériau puisqu'elles ne sont pas liées de manière covalente à la matrice. Un manque d'affinité des molécules avec la matrice peut amplifier ce phénomène.

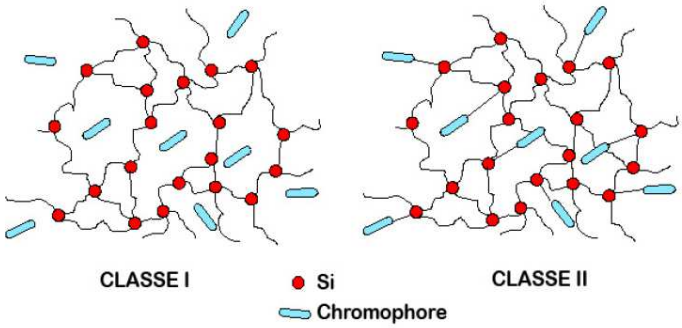


Figure 114 : Représentation schématique des hybrides de classe I et II.

Les hybrides de classe II sont plus laborieux à réaliser, la molécule devant être fonctionnalisée avec des groupements lui permettant de se lier à la matrice (typiquement des groupements – $Si(OR)_x$). Ils ont été développés dans l'objectif de compatibiliser les deux parties organique et inorganique. Dans ce cas, la mobilité des molécules de dopants est limitée et une meilleure homogénéité dans le matériau est attendue. Les hybrides de classe II permettent en général d'atteindre des concentrations en dopants plus élevées. Souvent, les hybrides de classe II sont préférables aux hybrides de classe I pour des concentrations élevées, car il est plus facile d'obtenir des matériaux de qualité optique correcte par cette approche. Dans le cas particulier de la génération de seconde harmonique (SHG) en optique non-linéaire, cela permet par exemple de mieux stabiliser l'orientation du systèmes moléculaires, permettant ainsi de briser la symétrie du matériau, condition requise pour une génération de signal SHG. Toutefois le principal inconvénient de la méthode par greffage covalent est que la fonctionnalisation des dopants est parfois difficile à réaliser. Une autre difficulté est la différence de réactivité lors de l'hydrolyse entre les différents précurseur, l'alcoxyde du réseau et l'acoxyde fonctionnel, pouvant entrainer des ségrégations à l'échelle moléculaire.

En revanche, les hybrides de classe II n'ont pas que des avantages. Du fait de la rigidification des structures pouvant gêner les délocalisations électroniques et des liaisons covalentes avec la matrice, les propriétés en limitation optique peuvent potentiellement être altérées par rapport aux hybrides de classe I. Un autre problème est la conservation des chromophores fonctionnalisés qui nécessite un stockage et une manipulation sous atmosphère contrôlée.

B. Synthèse des matériaux par procédé sol-gel au laboratoire

Le procédé sol-gel utilisé pour préparer nos matériaux a été optimisé par le Dr Denis Château lors de la thèse précédente au sein de l'équipe (2013). Je vais donc commencer par vous exposer la démarche pour finir sur la méthode ayant permis d'obtenir les matériaux monolithiques au cours de cette thèse.

La synthèse de ces matériaux doit respecter de nombreux critères :

- Les matériaux visés in fine doivent être fortement dopés, donc les chromophores doivent être très solubles dans le sol. Les chromophores utilisés dans le cadre de cette thèse ne sont solubles que dans le dichlorométhane, le THF et les solvants apparentés.
- La porosité des matériaux finaux doit être la plus faible possible. L'oxygène induisant de nombreux effets comme le photobleaching et des effets de « quenching » qui sont préjudiciables pour les chromophores.
- La transparence des matrices doit être excellente, avec un minimum de diffusion dans le matériau, les applications visées étant des applications optiques poussées.
- Les chromophores doivent être stables et conserver leurs propriétés dans le matériau. Par conséquent, il faut travailler au bon pH mais aussi avoir des additifs au cas par cas tout en prévoyant un procédé polyvalent.
- Les propriétés mécaniques doivent être très bonnes et permettre un usinage et polissage optique.
- Les matériaux doivent être stables sous flux laser.
- Enfin, le procédé doit être le plus reproductible possible afin d'envisager la préparation de nombreux matériaux y compris à l'échelle industrielle.

La méthode de synthèse se déroule de la façon suivante :

L'alcoxyde de silicium, typiquement le MTEOS, est hydrolysé avec un rapport eau/précurseur d'hydrolyse initialement de 20, à pH=3,8 (HCl) durant une nuit. A noter qu'au bout d'une heure, le mélange hétérogène de départ devient homogène grâce à la formation d'alcool. L'alcool formé est alors évaporé sous vide et le volume réduit au volume d'alcoxyde de départ. Il ne reste donc plus que l'eau et les oligomères silicatés. Le sol obtenu, est vieilli plusieurs jours entre 2 et 4°C jusqu'à séparation de phase complète entre les oligomères et l'eau. La phase aqueuse est éliminée, et les oligomères sont redispersés dans l'éther, afin d'éliminer l'eau résiduelle. L'éther est évaporé sous vide et remplacé avec le solvant désiré, dans notre cas le THF. L'extrait sec du sol est alors ajusté à 30 % massique puis le sol est filtré et stocké. On obtient alors un sol stable plusieurs années à -24°C qui peut être facilement utilisé pour réaliser des monolithes. C'est la richesse de ce protocole, qui vient de la possibilité d'éliminer le milieu de synthèse de départ en grande partie, de changer complètement le solvant et ainsi de se débarrasser au maximum du catalyseur tout en minimisant la quantité d'eau présente dans le sol final. Les sols obtenus sont caractérisables par RMN ^{29}Si (Figure 115). Les spectres montrent qu'il n'y a aucun silicium non-hydrolysé mais aussi aucun silicium de type T^0 (monomère ne possédant pas de ponts siloxanes), mais uniquement des T^1, T^2 et T^3 (1, 2 et 3 ponts siloxanes respectivement).

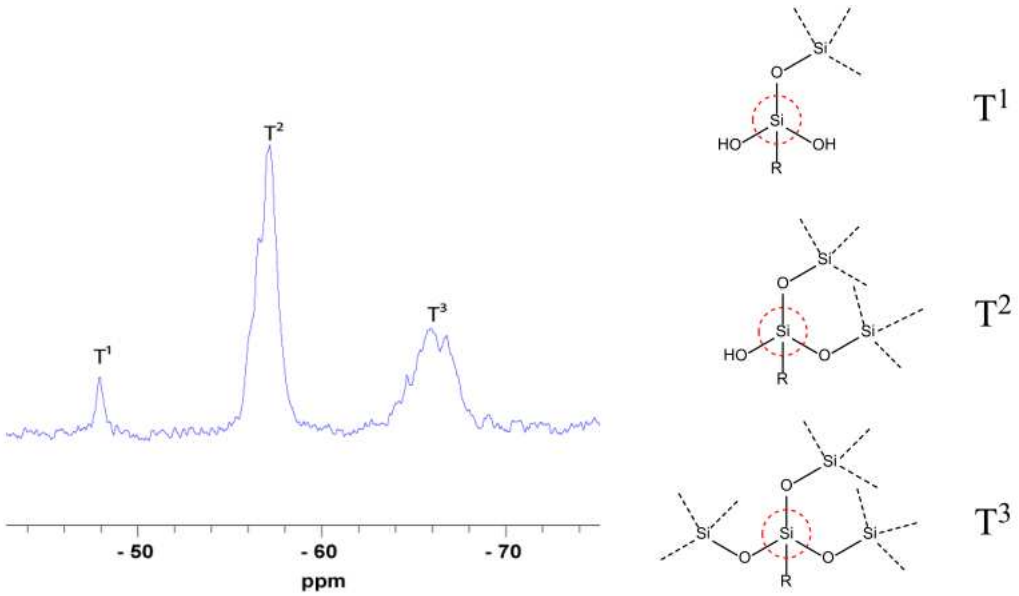


Figure 115 : Spectre RMN ^{29}Si du sol obtenu par le procédé de départ et schéma des trois différents types de silicium en présence (R=CH_3 dans ce cas). Aire relative des différentes populations : $\%T^1$ =5 %, $\%T^2$=55 %, $\%T^3$ =40 %.

Les déplacements chimiques des pics T^1, T^2 et T^3 correspondent bien à ceux trouvés dans la littérature : -48 ppm, -57 ppm et -66 ppm respectivement. On peut également voir que pour les T^2 et T^3, il semble y avoir plusieurs pics sous-jacents. Ceci est dû à l'environnement des atomes de silicium qui n'est pas exactement identique d'un atome à l'autre en fonction de leur position dans les chaînes.

A partir de ces informations on peut calculer le taux de condensation du sol, qui correspond au rapport du nombre de liaisons siloxanes formées sur le nombre de liaisons formables par hydrolyse-condensation (c'est à dire le nombre de groupes OH libres). Compte tenu que, dans le cas du MTEOS, le silicium peut au maximum former trois liaisons, le méthyle n'étant pas hydrolysable, et que tous les groupements alcoxo ont été hydrolysés, le taux de condensation TC devient :

$$TC = \frac{1}{3} * \%T^1 + \frac{2}{3} * \%T^2 + \%T^3 = 78\%$$

$\%T^1$, $\%T^2$ et $\%T^3$ étant les pourcentages relatifs (en aire) des différentes espèces.

On a donc un sol totalement hydrolysé et fortement condensé à l'issue de cette synthèse qui possède toutefois plusieurs défauts :

- Le temps d'obtention du sol est long (compter une semaine ordinairement) en raison de la phase de murissement à 2°C.
- Le taux de condensation est aux environs de 75 % ce qui indique que beaucoup d'eau est générée lors de la formation du gel.
- Le pH de 3,8 et surtout les traces d'acide chlorhydrique présentes dans le sol peuvent être gênantes dans certains cas. Il faudra donc parfois neutraliser l'acide par ajout d'une base compatible avec le sol.
- Il est impossible d'utiliser des silanes hydrophiles polaires par ce procédé.

L'incompatibilité avec les silanes hydrophiles vient du fait que la clé du procédé réside dans le changement de caractère hydrophile/hydrophobe du silane en fonction de son rapport d'hydrolyse et de son taux de condensation. Dans le cas du MTEOS, le groupement méthyl est hydrophobe, ainsi que les groupements éthoxy. Le silane est donc hydrophobe initialement, ce qui explique le milieu

biphasique de départ. Lors de l'hydrolyse, les éthoxy sont remplacés par des hydroxy. Le silane devient globalement hydrophile et donc soluble dans l'eau. Au fur et à mesure que le sol se condense durant l'étape de murissement, les hydroxy sont remplacés par des pont siloxanes, moins hydrophiles. L'hydrophilie va donc diminuer au fur et à mesure que le taux de condensation augmente, jusqu'à ce que le silane redevienne hydrophobe, le groupement méthyle étant toujours présent. Il se produit alors une démixtion. Il devient facile de comprendre que si le silane est hydrophile, il est très difficile de le séparer de la phase aqueuse, ce qui complique le procédé. Il fut donc important d'étudier l'influence du taux de condensation sur le matériau final, celui-ci définissant la quantité d'eau générée dans le matériau, source potentielle de problèmes. De plus, si le taux de condensation est trop faible, il est très délicat d'éliminer l'eau du sol, celui-ci restant hydrophile. Compte tenu de la lenteur et du problème de reproductibilité au niveau de l'étape de vieillissement à 2°C qui était observé au laboratoire, une amélioration a été apportée au procédé (Thèse D. Château). Les paramètres suivants ont été étudiés :

- Le rapport d'hydrolyse et l'acidité de l'eau
- Les températures de synthèse
- Les opérations effectuées lors du traitement des sols
- La nature du monomère de départ

A noter que la pureté des solvants utilisés est primordiale. Dans notre cas, nous utilisons du THF pour préparer le sol. Il est nécessaire de le distiller en amont ou d'utiliser du THF non stabilisé, les stabilisants nuisant à la pureté optique des xérogels. Après optimisation de tous ces paramètres, les diverses méthodes de préparation des sols mis au point, dans un souci de clarté et à des fins de comparaison, ont été regroupées dans un tableau (Tableau 11). 5 critères de comparaison sont retenus :

- La compatibilité du procédé avec des silanes partiellement hydrophiles.
- Les taux de condensation (TC) moyens obtenus, révélateurs de la structure et de la quantité d'eau relarguée par le sol lors de la gélification.
- Les temps de gel moyens en présence de 3-aminopropyltriéthoxysilane : APTES (base, agent réticulant), indicatifs de la réactivité des sols.
- La possibilité de gélifier rapidement par ajout de triméthoxysilane, qui permet l'utilisation des sols avec des chromophores sensibles : gélification en milieu neutre.
- Les éventuels problèmes rencontrés.

Procédé de synthèse du sol	Compatibilité silanes hydrophiles	TC (%)	Temps de gel	Gélification neutre (Si-H) possible	Problèmes rencontrés
Procédé initial r=20, T=RT, pH=3,8 (HCl) 6 à 10 jours de traitement	Non	75-80 %	<2min	Non	Procédé lent. Traces d'eau.
Chauffage simple r=8-14, T=85-115°C pH=3-4 (HCl)	Partielle	80-83 %	≈3-8 min	Non	Particules solides.
Chauffage + Distillation r=8-14, T=85-115°C pH=3-4 (HCl)	Partielle	82-88 %	≈5-10 min	Non	Particules solides Reproductibilité
Voie acide citrique r=8-14, T=RT-45°C 10-20g/l ACit	Partielle	85-90 %	≈15 min	Oui	

Tableau 11 : Tableau récapitulatif des méthodes de préparation et de leurs effets sur les sols.

Au final, la méthode utilisant l'acide citrique comme catalyseur est la plus pratique car elle est adaptée pour différents silanes et différentes méthodes de gélification. De plus, elle est facile à mettre en œuvre et assez rapide. C'est évidement cette méthode que nous avons choisi d'utiliser dans cette thèse car son seul point négatif est le léger manque de réactivité des sols, qui limite la vitesse de gélification. A noter que compte tenu de l'instabilité en milieu acide de tous les chromophores utilisés, l'utilisation de conditions acides pour l'étape de gélification n'a pas été étudiée car n'est pas viable.

La méthode de synthèse retenue pendant cette thèse se déroule donc de la façon suivante :

L'alcoxyde de silicium, typiquement le MTEOS, est hydrolysé avec un rapport eau/précurseur d'hydrolyse de 11, en présence d'acide citrique (AC) durant une nuit à 45°C. A noter qu'en début de réaction il y a une démixtion avec l'eau car le MTEOS est hydrophobe. Puis le mélange devient opaque quand l'émulsion fine se forme, ce phénomène est dû à la production d'éthanol qui solubilise le sol. En fin de réaction d'hydrolyse, le mélange devient limpide car le MTEOS est entièrement hydrolysé et devient hydrophile. L'étape d'hydrolyse est assez rapide (environ 1h), le reste de la nuit correspond à l'étape de condensation du sol. L'alcool formé est alors évaporé sous vide et le volume est réduit au volume d'alcoxyde de départ. Il ne reste donc plus que l'eau et le sol. Le sol est immédiatement extrait dans l'éther. Puis la phase aqueuse contenant l'acide citrique est éliminée. La phase éthérée est ensuite lavée 3 à 4 fois à l'eau jusqu'à pH 4-4,5 pour éliminer un maximum d'acide citrique est ainsi empêché d'atteindre la fin de la condensation qui conduirait au gel. L'éther est évaporé sous vide et remplacé avec le solvant désiré, dans notre cas le plus souvent du THF en excès. Enfin une partie du THF est évaporé pour éliminer des résidus d'eau pouvant être piégée dans le sol pour éviter tout problème lors de la gélification. En effet, l'eau rend les matériaux opaques et donc inutilisables. L'extrait sec du sol est alors ajusté autour des 30 % massique puis le sol est filtré pour pouvoir l'utiliser pour nos applications en optique. Il est ensuite stocké au congélateur et peut être conservé plusieurs années. Pour obtenir nos matériaux sol-gel il suffit d'ajouter l'agent réticulant à température ambiante et d'attendre l'obtention du gel entre 10 et 15 min. Il suffit par la suite de faire évaporer le THF à l'étuve à 45°C pendant un minimum de 3 jours.

Avant de passer à l'intégration des différentes molécules dans ces matrices, il me semble important de développer notre méthode pour déterminer le volume des matériaux finaux. Ce volume nous permet de calculer la concentration finale en molécules dopantes dans nos matériaux. Pour ce faire, nous faisons un matériau dit blanc qui sera notre référence. Ce matériau grâce à sa masse et la densité connu de notre matrice nous donne notre volume :

Exemple : Deux blancs faits avec le même sol : l'échantillon 1 (M1) avec 800 µL et l'échantillon 2 (M2) avec 900 µL.

Après synérèse : M1= 0,32g et M2= 0,36g et grâce à la densité de 1,21 on obtient les volumes pour nos matériaux : M1 ≈ 260 µL et M2 ≈ 300 µL.

A noter que seule la quantité de sol introduite dans le matériau doit changer son volume final. L'ajout de solvant va changer la forme du matériau mais pas son volume. Plus il y aura de solvant, plus le matériau sera épais au détriment de son diamètre et moins il y aura de solvant à évacuer lors du séchage, plus le matériau sera fin avec un diamètre plus conséquent.

Cette méthode nous a permis de faire des sols rapidement en grande quantité avec une très bonne stabilité. Il nous faut maintenant décrire la méthode d'incorporation des différents chromophores dans nos matériaux.

C. Intégration de chromophores et de nanoparticules d'or dans les matrices sol-gel

Les matrices sol-gel étant en partie maitrisées et optimisées, nous avons pu nous attarder dans cette thèse sur la mise au point de nombreux matériaux dopés avec différents chromophores et avec différentes nanoparticules, pour étudier un maximum de combinaisons. Le but est d'essayer de comprendre l'effet des nanoparticules sur les propriétés optiques des chromophores, et plus précisément sur leurs propriétés en limitation optique. Cette étude poussée devrait nous permettre d'augmenter l'efficacité des matériaux pour idéalement avancer vers un produit commercialisable.

Dans nos systèmes, les matrices ne sont que le support, ce sont les chromophores qui ont les propriétés de limitation optique. Le procédé a été optimisé au laboratoire en prenant en compte de nombreux paramètres :

- Les propriétés mécaniques doivent être adaptées à l'usinage (polissage).
- Les propriétés optiques du matériau et sa stabilité dans le temps doivent être excellentes avec la plus grande transparence possible en régime linéaire.
- Les propriétés des chromophores doivent être conservées lors de l'insertion dans notre matrice.

Ces paramètres ont été réglés durant la thèse précédente pour l'insertion des acétylures de platine (PE1, PE2 et PE3). Cependant, nous avons cherché à étendre cette méthode de dopage à plus de chromophores. Nous nous sommes intéressés tout d'abord aux trifluorènes, puis à un complexe de platine avec deux ligands trifluorène qui devrait tirer partie des bonnes propriétés respectives des complexes de platine et des oligofluorènes (Figure 116).

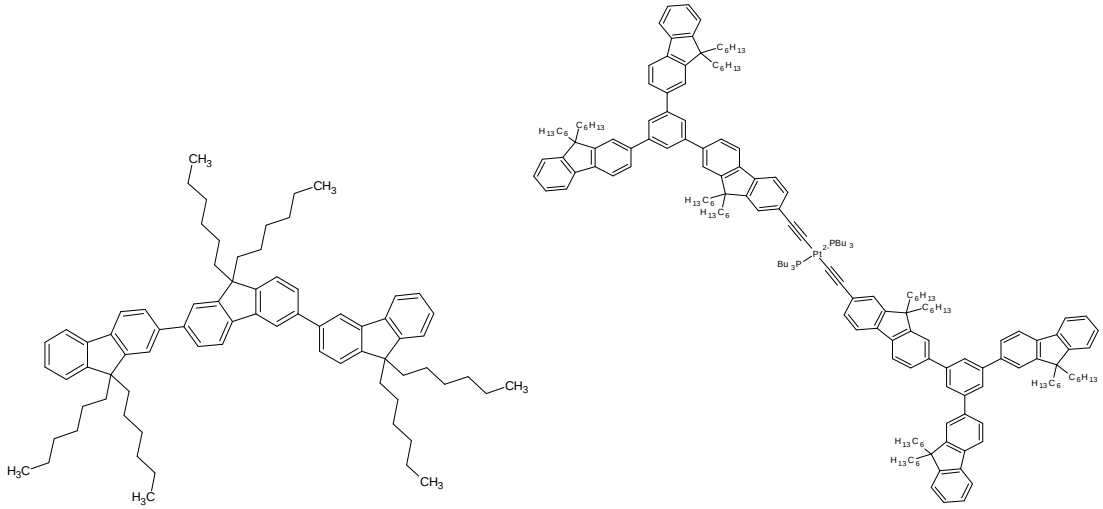


Figure 116 : Formules développés du trifluorène étudié (à gauche) et du complexe de platine avec deux ligands trifluorène étudié (à droite)

Dans un second temps, nous avons mis en place un procédé pour insérer nos nanoparticules d'or dans nos matrices, ce qui nous a permis d'observer si les particules elles-mêmes ont des propriétés en limitation optique. Le but final étant de co-doper nos matériaux avec chromophore et nanoparticule pour pouvoir profiter de l'exaltation supposée de ces objets métalliques sur les propriétés de limitation de nos chromophores. L'étude sur les nanoparticules seules nous a permis de déterminer si l'amélioration des propriétés est due à un effet indépendant des nanoparticules ou à une exaltation comme supposé. L'étude en matrice de PE2 avec nanoparticules et l'étude des nanoparticules seules en matrice ont fait l'objet de deux publications, respectivement dans le journal *Advanced Functional Materials* (en annexe) et dans le journal *Journal of Materials Chemistry* (en annexe).

1. Chromophores pour le domaine de longueur d'ondes du visible

En premier lieu, nous décrirons l'élaboration des matériaux dopés en acétylures de platine pour expliquer la méthode et pour pouvoir comparer les matériaux avec et sans nanoparticules par la suite. Puis nous nous développerons le cas de deux nouveaux chromophores étudiés pour la partie proche infrarouge du spectre de la lumière.

a. Matériaux incorporant les acétylures de platine : PE2 et PE3

Les caractéristiques de cette famille de composés ont été exposées dans le chapitre II.

Les propriétés des chromophores sont très importantes pour la réalisation des matériaux. Les composés PE2 et PE3 sont très solubles (>100 g/L) dans les éthers cycliques (dioxane, THF et ses dérivés) et moyennement solubles dans l'acétone, l'éther, les amines et les solvants chlorés. Le THF est donc idéal du fait de sa forte volatilité (ce qui facilite l'étape de séchage des matériaux) et il s'agit également du solvant utilisé pour faire nos sols.

Un autre paramètre à prendre en compte lors de l'ajout dans les matrices est leur stabilité chimique. En effet, ils présentent des incompatibilités connues avec les acides forts. Il a été observé une décomposition des phosphines notamment avec formation d'oxydes de phosphine et apparition d'une coloration orange intense réduisant la transmission des matériaux [301]. En revanche, ils sont très stables en présence d'amine et en présence d'eau. La gélification à l'APTES sera donc préférée car elle est rapide et l'APTES s'insère dans le réseau de la matrice grâce à son groupement silane (Figure 117).

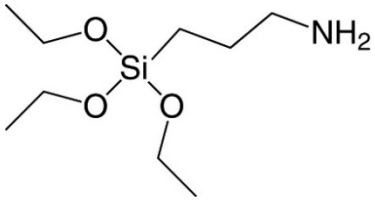


Figure 117 : Formule développé de l'APTES

La méthode utilisée ici et décrite précédemment permet l'obtention de matériaux de classe I avec des concentration pouvant atteindre 400 mM en PE2.

La procédure utilisée dans les cas de l'insertion de ces chromophores est la même que pour les matériaux purs sans dopant, en revanche avant d'ajouter l'agent réticulant (APTES) nous introduisons la quantité désirée de chromophores (Figure 118).

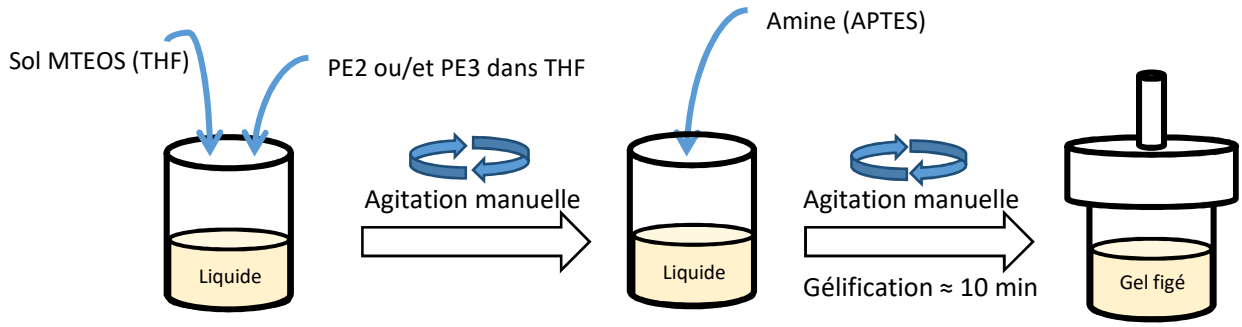


Figure 118 : Schéma de préparation des matériaux dopés (1er partie)

Les matériaux sont préparés dans des pots en téflon pour éviter tout problème d'adhérence, ils sont aussi munis d'un bouchon avec cheminée d'évaporation. Les chromophores sont solubilisés dans un minimum de THF, et ajoutés dans un sol de MTEOS. La solution est agitée à la main jusqu'à ce que le mélange soit homogène. L'APTES est ensuite ajouté et, après une agitation rapide, le sol évolue vers le gel en veillant à fermer le pot pour qu'aucune poussière ne tombe dans le sol. Pendant cette étape, il ne faut surtout pas brusquer le pot car cela aurait pour conséquence d'obtenir des matériaux penchés si le point de gélification est atteint à ce moment là. Pour vérifier sans danger si l'on a atteint ce point, il suffit de pencher très légèrement le pot, si le liquide est figé on l'a atteint.

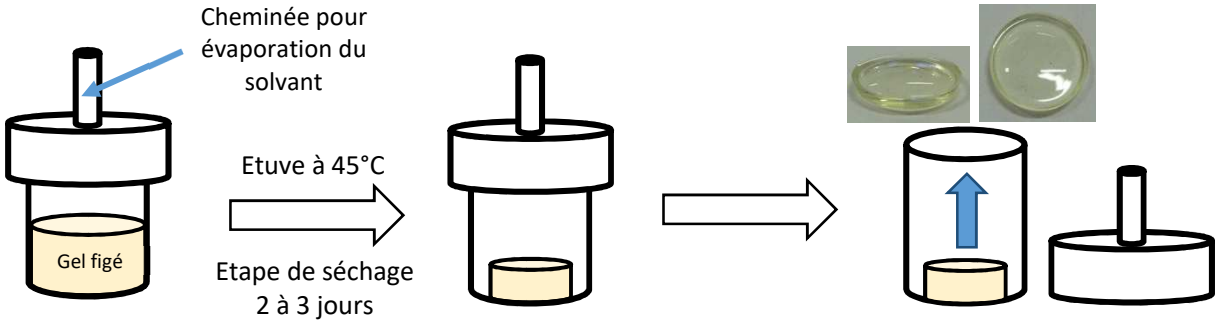


Figure 119 : Schéma de préparation des matériaux dopés (2ème partie)

Le pot fermé est ensuite mis à l'étuve à 45°C pendant deux ou trois jours (Figure 119). C'est par la cheminée, dont est muni le bouchon, que va s'évaporer le solvant (THF). Nous avons mis au point ces bouchons pour éviter tout problème en gardant une évaporation constante durant cette étape de séchage car lorsque le solvant s'évapore trop ou pas assez vite, les matériaux obtenus sont soit fissurés soit totalement cassés. Lors de cette étape de séchage les matériaux se contractent, ils présentent un retrait isotrope très rapide et très prononcé. En effet, le retrait se fait en majeure partie dans les premières heures du séchage, le matériau perdant diamétralement plus d'un mm/heure au tout début. Au bout de trois jours, la synérèse est terminée et on obtient notre matériau final (Figure 120). Grace à cette méthode, nous pouvons faire des matériaux dopés en PE2 allant jusqu'à 400 mM et en PE3 allant jusqu'à 50 mM (le PE3 étant bien moins soluble que son homologue à deux phényles).



Figure 120 : Matériaux dopés PE2 polis avec des concentrations allant de 0,1 mM pour le plus incolore à 400 mM pour le plus coloré.

La qualité de dispersion est évaluée par une analyse calorimétrique différentielle (DSC) sur un morceau de matériau dopé. L'absence de pic de fusion démontre la qualité de la dispersion et l'absence d'agrégat. Les indices de réfraction des matériaux sont mesurés par ellipsométrie spectroscopique. Ces indices se sont avérés homogènes vers 1,43±0,01 (qui est l'indice de la matrice seul) à 500nm sauf pour le matériau dopé à 400 mM qui a un indice à 1,45±0.01.

La spectroscopie UV-visible (Figure 121) a été utilisée au cours de cette thèse pour évaluer la bonne insertion des molécules introduites dans nos matériaux.

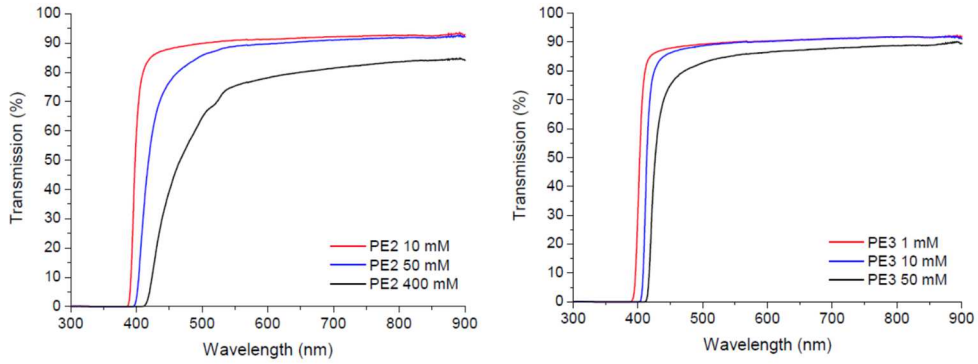


Figure 121 : Les spectres d'absorption des matériaux dopés PE2 et PE3

Ces spectres d'absorption ont une transmittance très élevée dans le domaine du visible entre 450-700 nm. A haute concentration, elle est impactée seulement de 400 à 450 nm, ce qui explique la coloration légèrement jaune du matériau.

Grâce à notre méthode d'élaboration, il a été possible de préparer des matériaux dopés jusqu'à 400mM en PE2 et 50 mM en PE3. Nous avons aussi réalisé des matériaux avec 400 mM de PE2 et 100 mM de PE3 dont les propriétés seront détaillées dans la partie « mesures optique non-linéaire ». Ces systèmes, de par leur transparence et leur homogénéité, sont de très bons candidats pour des études en optique. Cependant, bien que cette méthode soit simple et efficace, nous allons voir par la suite qu'elle ne s'adapte pas à tous les types de chromophores.

b. *Matériaux incorporant les trifluorènes*

Nous avons utilisé des trifluorènes qui s'avèrent être de bons candidats pour des études en optique non-linéaire dans le visible, de par leurs propriétés d'absorption à deux photons [322]. Nous avons tout d'abord débuté cette étude avec un oligofluorène simple, le trifluorène. Les oligomères de fluorènes voient leurs propriétés d'absorption et d'émission en fluorescence augmenter avec leur nombre d'unités (Figure 122). Nous avons choisi de travailler avec le trimère car il combine de très bonnes propriétés et une très bonne solubilité. En effet, comme pour les phénylacétylures de platine, plus la molécule est grosse plus elle perd en solubilité. Il nous a donc paru évident de commencer avec une molécule très soluble dans le THF qui est le solvant de base utilisé pour la synthèse de nos matériaux hybrides. On peut voir qu'après 5 unités de fluorène, on atteint un seuil pour la fluorescence. Il sera donc intéressant, si nous obtenons des résultats concluant avec le trimère, de tester ce pentafluorène avant de passer à des molécules supramoléculaires, dans une étude ultérieure à cette thèse.

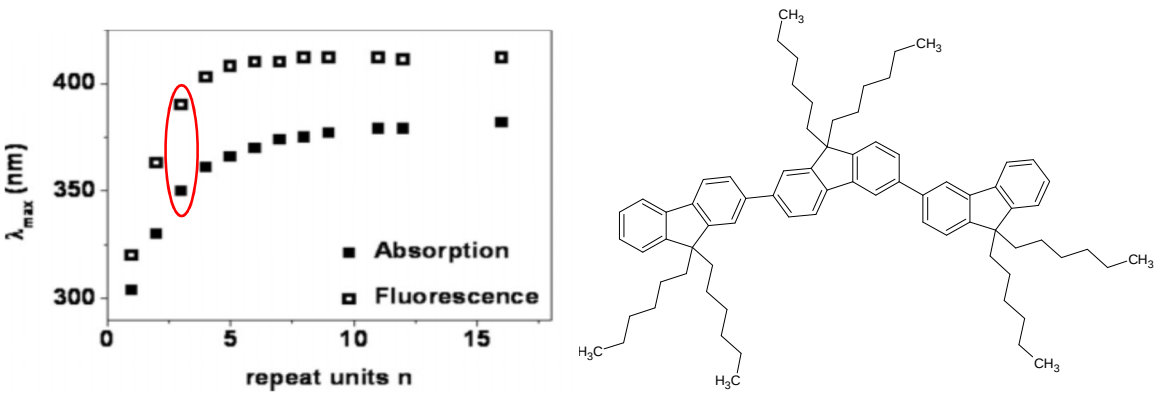


Figure 122 : Maximum d'absorption et d'émission de fluorescence d'oligofluorène en fonction de leur nombre de motifs fluorènes (à gauche) et formule développée du trifluorène (à droite).

Nous avons donc entrepris d'insérer ces molécules dans nos matrices de silice et, pour cela, nous avons utilisé la même méthode que pour PE2 et PE3. En effet, ces molécules s'y prêtent bien car elles sont stables vis-à-vis des bases, et nous avons vu précédemment que la gélification en milieu basique est la plus efficace car elle est rapide et l'APTES (le gélifiant) s'intègre parfaitement à notre matrice. De par leur très bonne solubilité, nous avons pu solubiliser directement ces chromophores dans le sol de MTEOS. Je rappelle que pour les phénylacétylures de platine, nous les solubilisions dans un minimum de THF puis nous ajoutions le sol, ce volume supplémentaire de solvant n'est pas à prendre en compte lors du calcul de la concentration de nos matériaux mais va impacter sur la forme des matériaux finaux.



Figure 123 : Matériaux dopés en trifluorène, à gauche 1mM et à droite 10mM (Image à gauche) et transparence du matériau à 10 mM (image de droite).

Les matériaux obtenus montrent une très bonne transparence (Figure 123) et les spectres d'absorption UV-Visible correspondent à l'absorption du chromophore dont la structure est préservée (Figure 124).

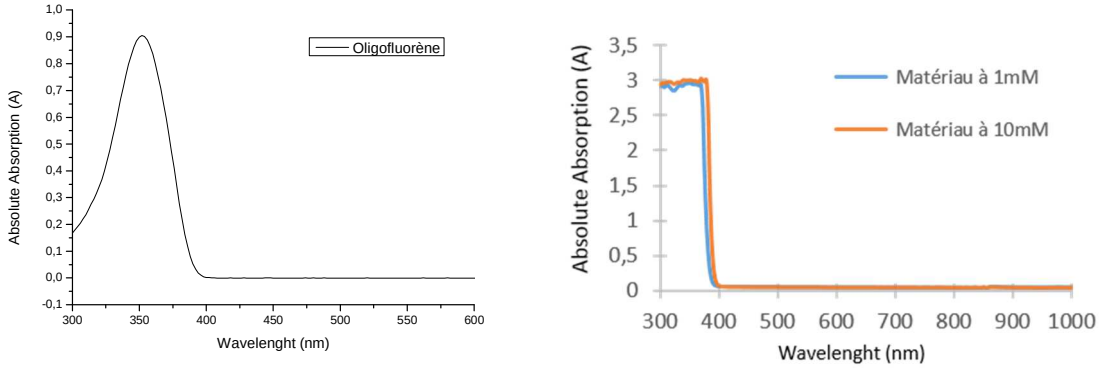


Figure 124 : Spectre d'absorption du trifluorène en solution (à gauche) et dans nos matrices (à droite)

Ces spectres montrent en effet la bande d'absorption vers 350 nm des trifluorènes. Nous observons aussi que ces matériaux ont bien une très bonne transparence car ils n'absorbent pas du tout dans le visible.

Cas particulier de l'incorporation du complexe de platine avec ligands trifluorènes

Suite aux bons résultats d'intégration dans nos matériaux, nous avons entrepris de travailler avec un complexe de platine ayant des ligands trifluorènes. Cela nous permet de profiter à la fois des propriétés des trifluorènes et de la stabilisation de l'état triplet engendré par le platine. Ce complexe (PtTFb) a été synthétisé en collaboration avec Jean-Christophe Mulatier au laboratoire.

Cette synthèse consiste en une substitution nucléophile des chlores par ce ligand TFb qui va venir se fixer sur le platine par leur groupement alcyne (Figure 125). Nous travaillons dans de la triéthylamine (Et_3N) donc, pour cette étape, nous devons travailler sous atmosphère inerte (argon). Nous utilisons comme catalyseur l'iodure de cuivre (CuI). La réaction est suivie par chromatographie sur couche

mince (CCM) et au bout d'environ 1h cette réaction de substitution est terminée. Après évaporation de la Et_3N et solubilisation dans l'eau afin d'éliminer les chlorohydrates de triéthylamine ($Et_3NH^+Cl^-$), il nous suffit de faire une extraction de nos chromophores à l'éther. Après évaporation de l'éther, nos produits sont cristallisés dans de l'éther de pétrole. Au bout d'une nuit au congélateur, nous obtenons une poudre jaune avec un rendement de 82%. Nous appelons ce composé le PtTFb.

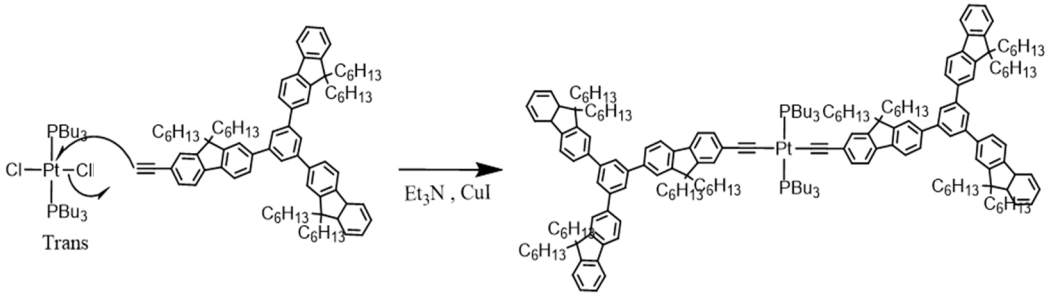


Figure 125 : Stratégies de synthèse du complexe de platine PtTFb

Le complexe a été caractérisé par spectroscopie infrarouge, en RMN du proton et en RMN du phosphore (Figures 126, 127, 128).

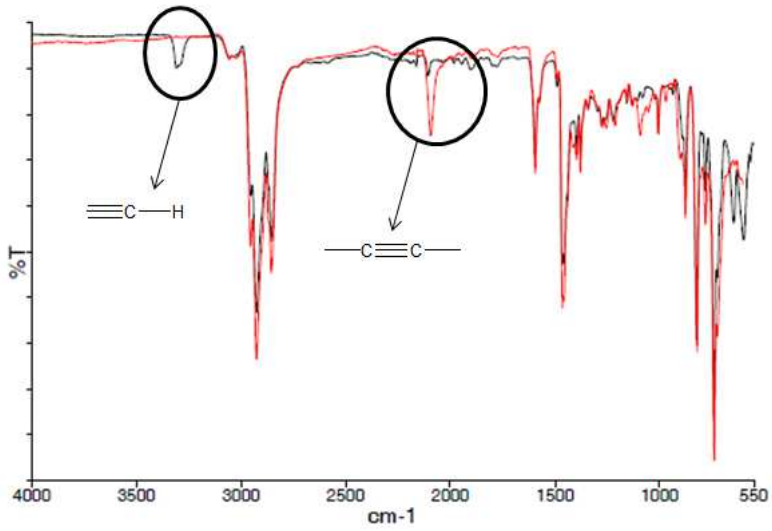


Figure 126 : Spectre Infrarouge du ligand (en noir) et de PtTFb (en rouge)

Les spectres infrarouges nous ont confirmé que nous avons perdu notre alcyne vrai caractéristique du ligand (3400 cm^{-1}), tout en conservant la vibration de la liaison C-C caractéristique des alcynes (2100 cm^{-1}). De plus, cette bande des alcynes est plus intense lorsque l'alcyne n'est pas vrai, donc ces spectres nous amènent la double confirmation de la perte de notre alcyne vrai. Le reste des spectres étant similaires, nous avons pu conclure que le ligand est bien conservé dans sa forme initiale.

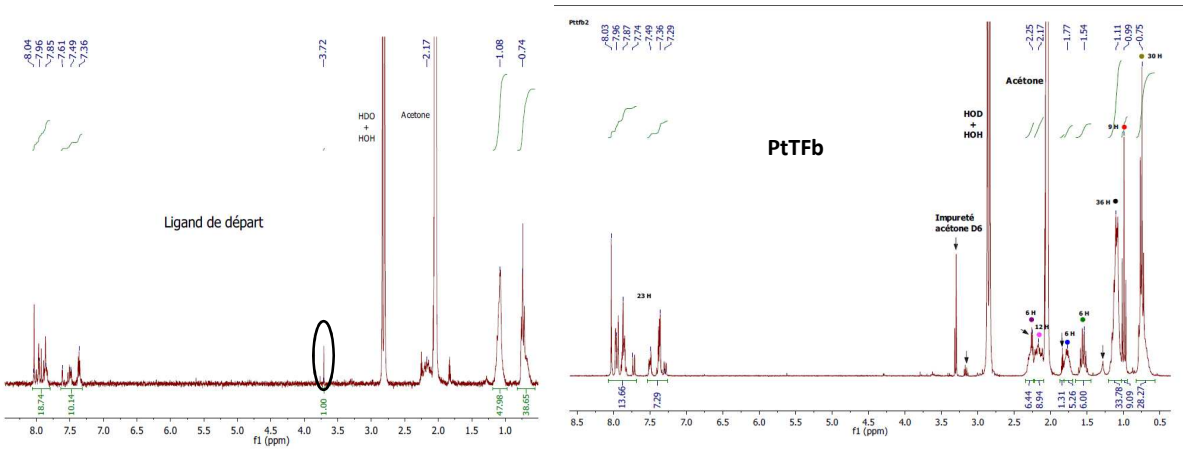


Figure 127 : Spectre RMN ^{1}H du ligand (à gauche) et de PtTFb (à droite)

Les spectres de RMN nous montrent la perte de l'alcyne vrai (pic vers 3,75 ppm). De plus, le déplacement et le changement de forme des pics correspondant aux aromatiques vers 7,5-8 ppm nous montrent bien un changement d'environnement des protons aromatiques dû à l'effet de platine. On retrouve cet effet sur les protons aliphatiques des groupements fluorène vers 0,5 et 1 ppm. On voit aussi sur ce spectre du complexe l'apparition des pics des phosphines entre 1,5 et 2 ppm. Les pics entre 3,5 et 3,0 ppm nous ont perturbé pas mal de temps, mais nous nous sommes aperçus au final qu'il s'agissait d'impuretés de l'acétone deutérée utilisée pour faire ce deuxième spectre. Après intégration et analyse complète du spectre du complexe obtenu, nous pouvons affirmer que nous avons bien notre composé. Nous avons confirmé ce résultat en RMN du phosphore où nous n'avons qu'un pic vers 4 ppm confirmant que nous avons bien un seul composé. Nous aurions plusieurs pics en cas d'impureté tel que le composé cis.

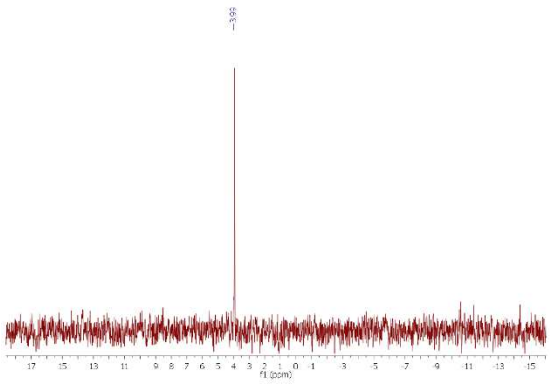


Figure 128 : Spectre RMN P du PtTFb

Une fois notre complexe obtenu, nous avons pu l'insérer dans nos matrices. Comme pour le trifluorène vu précédemment, nous avons utilisé la même méthode que pour PE2 et PE3. Cependant nous sommes revenus à une étape de solubilisation dans un minimum THF (environ une goutte) avant d'ajouter le sol, pour s'assurer que le mélange soit bien homogène lors de l'ajout de l'APTES. Nous avons obtenu rapidement un matériau de très bonne qualité optique ce qui montre que nous pouvons travailler avec ce chromophore en utilisant notre méthode (Figure 129).

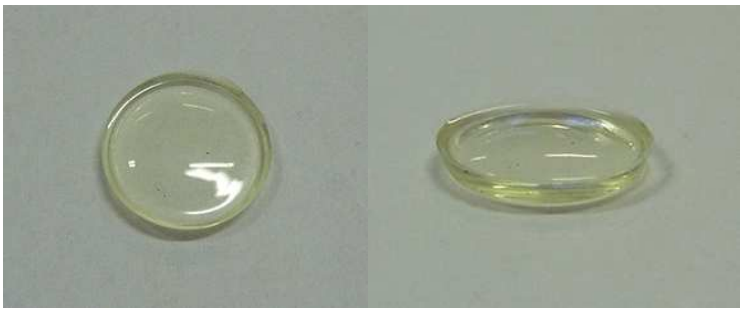


Figure 129 : Photos d'un matériau dopé en PtTFb à une concentration de 10mM

Pour vérifier ce dopage, nous avons par la suite étudié les spectres UV-Visible du ligand seul, du complexe PtTFb et du matériau dopé à 10 mM en PtTFb (Figure 130).

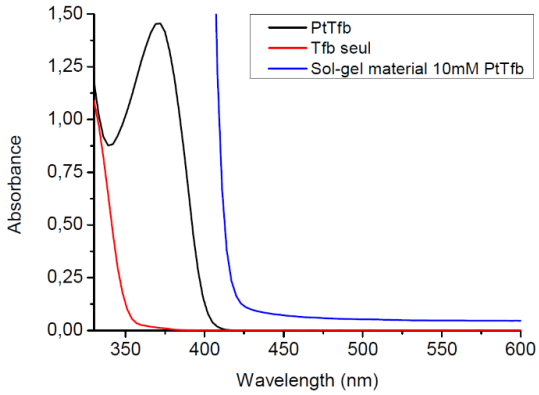


Figure 130 : Spectres UV-visible du ligand (TFb seul), du complexe (PtTFb) en solution dans le THF et du matériau dopé à 10 mM en PtTFb

Nous pouvons voir sur ces spectres le déplacement de la bande d'absorption du ligand qui se trouve avant 350 nm et jusqu'à 375 nm lorsqu'il est complexé sur le platine. Cependant, ce qui nous intéresse tout particulièrement est que notre nouveau chromophore a bien été conservé lors de l'insertion dans nos matériaux, au vu de sa bande d'absorption qui se trouve au même endroit que celle de son homologue en solution dans le THF. On ne voit que le début de cette bande d'absorption car à 10 mM en chromophore, nous sommes largement au-dessus du seuil de saturation de notre spectrophotomètre UV-Visible. Cependant, ce test préliminaire nous permet de dire que ce nouveau complexe est un bon candidat pour notre projet.

Nous avons donc pu voir que la méthode mise en place pour doper nos monolithes hybrides en chromophore a pu être transposé sans difficulté majeure à cette famille de chromophore que sont les fluorènes et le dérivé complexe du platine. Il faudra, après cette thèse, continuer l'étude de ces composés qui devraient être de bons candidats pour faire de la limitation optique. En effet, je n'ai malheureusement pas de résultats sur leurs propriétés optique non-linéaire à vous proposer à ce stade du projet, nos partenaires n'ayant pas eu le temps de les caractériser. Cependant, une étude a pu être menée sur des matériaux co-dopés en bipyramides d'or et en trifluorène et le résultat vous sera présenté dans le chapitre suivant.

Pour tous ces chromophores, qui sont de bons candidats pour la limitation optique dans le visible, notre méthode fonctionne. Il nous reste maintenant à voir, comment nous insérons les différentes nanoparticules à notre disposition dans nos matrices, sachant qu'elles sont solubles dans l'eau et que nous travaillons dans le THF pour la synthèse de nos matériaux.

2. Intégration des nanoparticules dans les monolithes : matériaux composites

La modification de surface des nanoparticules métalliques a longtemps été étudiée dans le but de soit contribuer à la stabilité des colloïdes soit d'atteindre de nouvelles fonctionnalités telles que la fluorescence ou la reconnaissance moléculaire. L'incorporation de nanoparticules métalliques dans du verre transparent [217; 218] ou des polymères [232; 233] a également été étudiée mais reste compliquée du fait de l'instabilité des particules pendant le procédé de préparation, et de la difficulté à contrôler la forme et la taille des nanoparticules. La croissance in situ de nanoparticules métalliques dans des matrices de verre peut être réalisée par différents procédés tels que la croissance chimique, thermique ou induite par laser mais se limite aujourd'hui aux particules sphériques ou filaires et généralement avec une faible homogénéité [217; 231]. L'utilisation de polymères pour la stabilisation colloïdale a déjà été décrite dans le cas de nanoparticules métalliques, et en particulier pour des nanoparticules d'or. Ainsi, de nombreux systèmes ont été étudiés tels que le polyéthylèneglycol thiolé (PEG-SH) [323-326], les polyélectrolytes [67 ; 247; 249], les polyélectrolytes combinés avec des coques de silice et l'hydrophobisation utilisant de l'octadecyltriméthoxysilane [327], de l'acide mercaptosuccinique suivi par TOAB [328] ou du mercaptopropyltriméthoxysilane suivi par l'hydrophobisation par de l'octadecyltriméthoxysilane [329]. Malgré le grand nombre d'études, les systèmes obtenus sont soit compliqués à réaliser soit ne proposent pas la stabilité recherchée dans des solvants organiques ce qui permettrait leur utilisation dans des procédés sol-gel.

Nous proposons une approche originale, qui implique la modification de surface de nanoparticules métalliques de différentes formes et tailles en utilisant un polymère fonctionnel de silicone fonctionnalisé par des groupement de type thiol -SH. Nous avons publié un article relatant la synthèse et l'optimisation de ce polymère de silicone et la modification de surface des nanostructures d'or (en annexe, *J. Sol-Gel Sci. Technol.,* 2016).

a. Fonctionnalisation : mise au point de polymères siliconés

La conception et la synthèse des polymères à base de silicone ont été étudiées dans le but d'une part de stabiliser les nanoparticules d'or dans une large gamme de solvants et, d'autre part afin de surmonter l'instabilité des nanoparticules d'or dans un milieu sol-gel pendant la formation de matériaux monolithiques transparents. Typiquement, les matériaux composites transparents à base de silice sont préparés en utilisation des sols à base de MTEOS dilués dans du tetrahydrofurane (THF) tels que décrits précédemment [301; 330; 331].

Nous avons utilisé des nanoparticules avec différentes géométries, anisotrope dans le cas des bipyramides et isotrope pour les sphères. Les deux systèmes sont préparés dans un milieu surfactant cationique, ce qui rend difficile la stabilisation dans des solvants organiques tels que le THF. Une manière efficace de stabiliser les nanoparticules d'or dans un milieu sol-gel est de couvrir la surface des particules avec une coque de silice. Malheureusement, la synthèse est difficile à contrôler (homogénéité de la couche de silice) et chronophage, et la forme des particules peut être altérée pendant le procédé de formation de la couche [183; 327]. Nous avons décidé de développer une nouvelle série de polymères à base de silicone, qui apporteront une forte affinité des particules ainsi fonctionnalisées pour le milieu sol-gel par l'intermédiaire de groupes thiol, assurant ainsi un greffage efficace.

La préparation de ces polymères linéaires peut être réalisée en mélangeant différents monomères d'alcoxysilanes qui peuvent être hydrolysés sélectivement ensemble ou séparément dans le but d'obtenir les oligomères désirés. Il est important de noter que pour cette étude, la longueur des polymères n'a pas besoin d'être parfaitement contrôlée pour améliorer la stabilité des particules.

Puisque les nanoparticules d'or sont synthétisées dans une solution aqueuse, les polymères doivent être compatibles avec un tel milieu afin d'assurer un greffage efficace. Les premières tentatives de fonctionnalisation des nanoparticules d'or dans l'eau avec des polymères à base de 3-mercaptopropylsilane et de diethoxydimethylsilane (DEDMS) ont été un échec, principalement, en raison de la mauvaise compatibilité entre le polymère et la dispersion des nanoparticules d'or dans l'eau. A cet effet, un epoxysilane, (3-glycidoxypropyl)methyldimethoxysilane (GLYDMO), a été ajouté pour augmenter l'hydrophilie de ce polymère et, par conséquent, améliorer l'homogénéité du mélange. La préparation du polymère P1 est décrite dans la Figure 131.

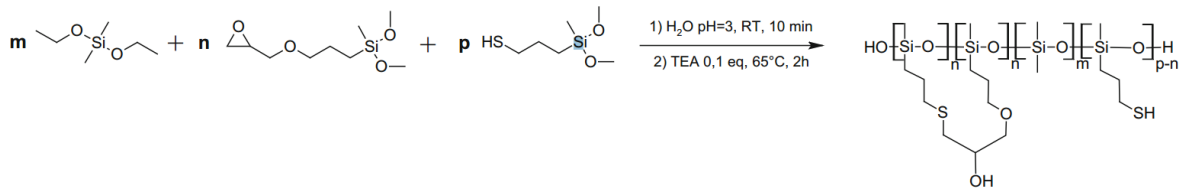


Figure 131 : Synthèse du polymère P1

Malheureusement, en dépit de sa bonne compatibilité avec les particules en solution, P1 a conduit à une dispersion, montrant ainsi une faible stabilité, en particulier dans le THF, après quelques jours de stockage. De plus, la réactivité envers la surface du métal a parfois été trop lente (en particulier avec les nanosphères). Nous en avons conclu que pour surmonter ce manque de réactivité et afin d'améliorer la stabilité dans le temps, nous avons besoin d'un plus grand nombre d'unités de thiol ainsi que des fonctions hydroxyles le long de la chaine polymère. En effet, des couplages entre les unités mercaptopropyle et époxy ont eu lieu pendant la réaction menant à une faible quantité de thiols disponibles pour le greffage sur les nanoparticules. Nous avons alors conçu un système dérivé de P1, avec plusieurs changements importants. En amont de l'insertion dans le polymère, l'epoxysilane a réagi avec du 2-thioéthanol afin d'éviter le couplage sur le (3-mercaptopropyl)-methyl-dimethoxysilane (MPDMS) pendant la synthèse. En utilisant cette approche, plus de thiols sont disponibles pour les unités de mercaptopropyle, l'hydrophilie est importante et les groupes beta-hydroxysulfure sont toujours présents. Le précurseur GLYDMO a été remplacé par du 3-glycidoxypropyl)trimethoxysilane (GLYMO) dans le but de compenser la perte de réticulation époxy/thiol. Le (3-mercaptopropyl)-methyl-dimethoxysilane (MPDMS) a été hydrolysé seul, afin de favoriser la formation de blocs d'oligo-mercaptopropylsilicone à l'intérieur des chaines de polymères finales. Enfin, la triéthylamine (TEA) a été remplacée par de la tetraméthylguanidine (TMG). Nous avons utilisé moins d'eau, ce qui a rendu le contrôle de la longueur de la chaîne plus facile. Le polymère P2 est ainsi obtenu en deux étapes (Figure 132).

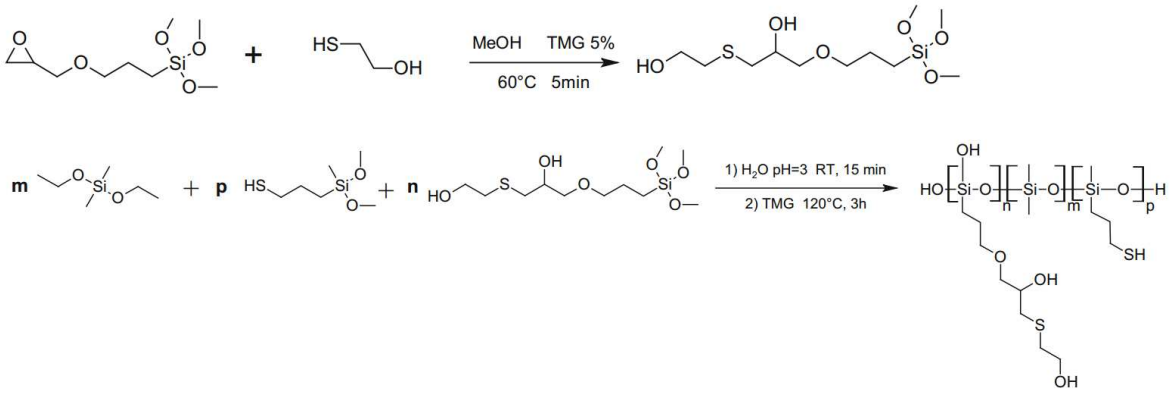


Figure 132 : Synthèse du polymère P2

Ce polymère montre une meilleure réactivité avec les nanoparticules d'or, ce qui a réduit le temps de fonctionnalisation et augmenté considérablement la stabilité des dispersions dans le milieu final. La réactivité et l'efficacité de stabilisation du nouveau polymère P2 ont été évalués sur plusieurs types de nanoparticules métalliques avec différentes géométries telles que des bipyramides et des sphères d'or. Un greffage efficace a été mis en évidence sur des particules anisotropes par microscopie électronique. La Figure 133 montre l'épaisseur de la couche de polymère couvrant les bipyramides d'or de différentes longueurs.

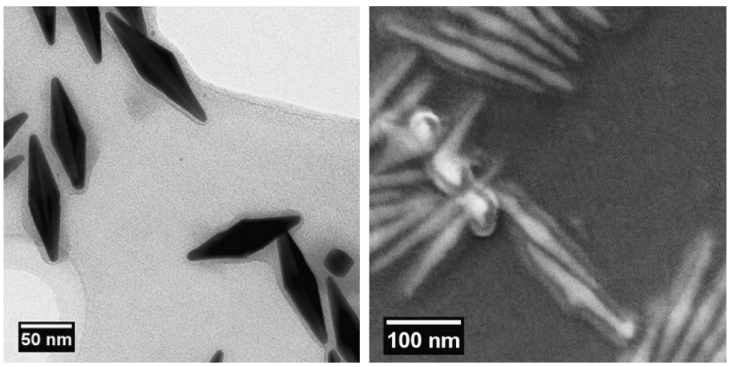


Figure 133 : Gauche photo MET de bipyramides récemment fonctionnalisées au P2. 1 mM de $NiNO_3$ a été introduit dans la solution pour augmenter le contraste du polymère. Les particules étaient en contact avec le polymère pendant une nuit avant la purification par centrifugation. / Droite image MEB d'une dispersion dans l'eau de nanobipyramides fonctionnalisées datant de 6 mois montrant la croissance importante de l'épaisseur de la coque de polymères

La condensation entre les groupes silanol le long de P2 peut augmenter à la fois la longueur de la chaine du polymère et l'augmentation de la densité de la coque entourant les nanoparticules. Par conséquent, l'épaisseur de la coque peut être contrôlé en faisant varier le temps de réaction entre les nanoparticules et le polymère. La Figure 133 montre l'impact du temps de réaction sur l'épaisseur de la coque finale.

b. Extraction des particules d'or en milieu organique et insertion dans le matériau

L'efficacité du greffage de surface a aussi été mise en évidence grâce à la bonne extraction des particules de l'eau vers le THF (Figure 134).

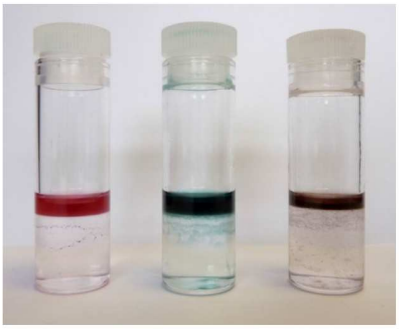


Figure 134 : Extraction efficace de la phase aqueuse (en bas) vers le THF (en haut) de nanosphères d'or de 40nm de diamètre (à gauche), de bipyramides d'or de 40x23nm (au milieu) et de bipyramides d'or de 85x26nm (à droite) utilisant P2

Les colloïdes métalliques dans le mélange eau/surfactant ont été incubés avec soit P1 soit P2 pendant différentes durées. Du THF a ensuite été ajouté, suivi d'une petite quantité de diéthyléther menant ainsi à deux phases différentes. La phase organique a été rapidement séparée de l'eau et est devenue de la même couleur que la précédente suspension de particules. De plus, le mélange surfactant/eau est devenu incolore prouvant que toutes les particules fonctionnalisées ont été extraites de la phase aqueuse vers la phase organique. La meilleure réactivité de P2 par rapport à P1 a été mise en évidence par le temps d'incubation plus rapide, quelques minutes pour P2 contre quelques heures pour P1. La phase de THF a été facilement récupérée, concentrée par évaporation et stockée. Une telle suspension peut être utilisée directement pour préparer des matériaux sol-gel contenant des nanoparticules d'or (Figure 135).

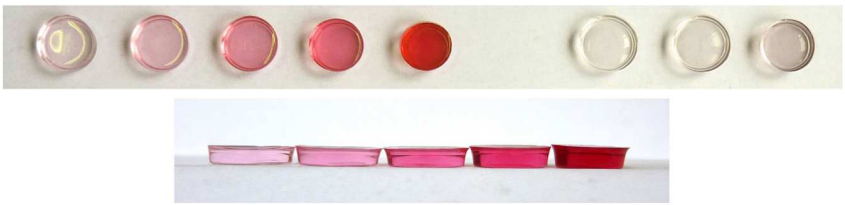


Figure 135 : Exemples de dispersion de nanosphères de 45nm (en haut à gauche, concentrations de gauche à droite 0,03, 0,03, 0,13, 0,25, 0,5 mM de Au^0) and de bipyramides (en haut à droite, concentrations de gauche à droite 0,06, 0,13, 0,25 mM de Au^0) à différentes concentrations dans des matériaux sol-gel à base de silice. En bas, vue latérale des matériaux avec nanoparticules d'or. Le diamètre des xerogels préparés est de 1mm.

Le ratio entre les différents monomères pendant la synthèse du polymère est une façon de contrôler la réactivité et la compatibilité du polymère avec le solvant organique. Le nombre d'unités époxy ouvertes (n) contrôle principalement la polarité et la réticulation du polymère. Pour l'extraction au THF, les polymères avec une faible polarité (avec $0,05<n<0,08$ et $p=0,1$) sont meilleurs, malgré qu'ils soient moins solubles dans l'eau. Quand les particules sont redispersées dans l'éthanol, après centrifugation, un polymère avec $n=p=0,1$ donne de meilleurs résultats. Par conséquent, on peut facilement ajuster le comportement et la compatibilité avec le solvant des particules finales en changeant la quantité d'unités de réticulation polaire dans le squelette du polymère. La caractérisation spectroscopique des particules modifiées n'a montré aucun élargissement, mais seulement un léger décalage de la bande d'absorption au moment de l'extraction de l'eau vers le THF, en particulier pour les bipyramides pour lesquelles la bande de résonance longitudinale est la plus affectée (Figure 136). Le décalage le plus important est observé pour les bipyramides allongées. Un tel comportement, attribué à leur caractère très pointu, a déjà été décrit dans notre travail sur les bipyramides (en annexe, *Nanoscale, 2015*). De la même manière, lors du transfert dans des matériaux sol-gel à base de silice, aucun élargissement de la bande d'absorption n'a été observé, ce qui démontre la qualité et l'homogénéité de la dispersion en phase solide. Ce travail nous a permis de rédiger un article sur les matériaux dopés en nanoparticules pour lesquels nous avons étudié les propriétés optiques (en annexe, *J. Mater. Chem. C*, 2015).

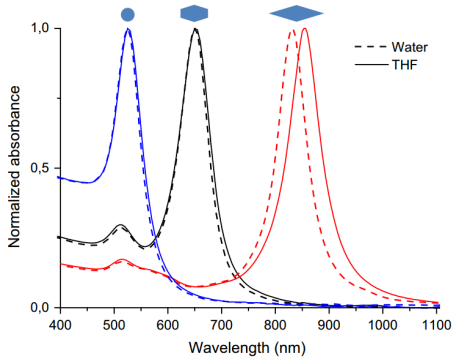


Figure 136 : Spectre UV-visible de différentes nanoparticules d'or dans l'eau (en pointillés) et dans le THF (en trait plein) après extraction dans ce solvant avec le polymère P2. Les particules utilisées sont respectivement des nanosphères d'or de 45nm, des bipyramides de 40x23nm et des bipyramides de 105x30nm de gauche à droite

En conclusion, nous avons été en mesure de concevoir un nouveau polymère à base de silicone, ce qui a permis une fonctionnalisation de surface facile et efficace de nanoparticules métalliques de tailles et formes différentes. Cette modification de surface a permis une importante stabilisation des nanoobjets en suspension et, en outre, a permis leur transfert dans des solvants organiques tel que le THF pour d'autres utilisations. Une telle approche est extrêmement pratique pour la préparation de très fine couche de silicone à la surface de n'importe quel nanoobjet métallique et permet même un bon contrôle de l'épaisseur avec un procédé facile. Comme démontré par notre équipe, cette stratégie nous permet de préparer, par exemple, des monolithes à partir du procédé sol-gel ou des films avec l'insertion de nanostructures métalliques de tailles et formes contrôlées avec une dispersion bien homogène. Ceci ouvre la voie vers des matériaux hybrides plasmoniques pour des études fondamentales sur la compréhension des transferts de charge et d'énergie et pour des dispositifs permettant l'amélioration des réponses optiques dans des capteurs, des filtres optiques ou des technologies d'imagerie. Cette fonctionnalisation des nanoparticules avec les polymères précédemment cités permet un dopage efficace de nos matrices sol-gel en nanoparticules d'or, en utilisant la même méthode que celle utilisée avec les chromophores. Il suffit donc d'insérer nos nanoparticules avec l'ajout de l'agent gélifiant.

Nous avons donc réalisé plusieurs matériaux avec différentes formes de nanoparticules, des sphères 23 et 45nm de diamètre et des bipyramides avec des LSPR à 633, 683 et 762nm (Figure 137).

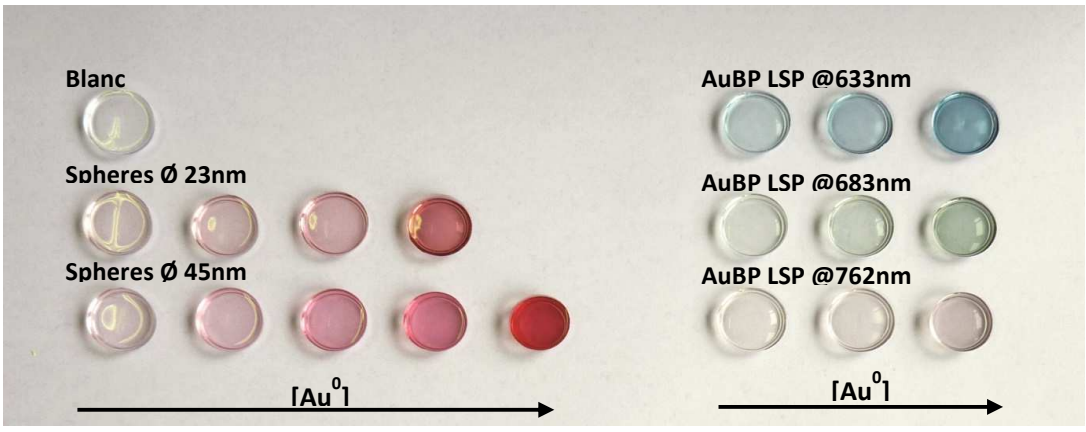


Figure 137 : (à gauche) Matériaux dopés avec des sphères d'or de 23 et 45nm respectivement à des concentrations, de gauche à droite, de 0,125 ; 0,25 ; 0,50 ; 1 mM [Au^0] et 0,031 ; 0,063 ; 0,125 ; 0,25 ; 0,50 mM [Au^0] / (à droite) Matériaux dopés avec des bipyramides d'or à des concentrations, de gauche à droite, de 0,063 ; 0,125 ; 0,25 mM [Au^0]

Les spectres de transmission UV-Visible des matrices MTEOS dopées montrent des bandes d'absorption du plasmon bien définies, ce qui indique une bonne conservation des nanoparticules au cours du procédé de dopage (Figure 138). Comme attendu, on retrouve bien les deux bandes d'absorption des bipyramides, celle caractéristique de l'absorption transverse (508 et 522 nm) et le la bande intense caractéristique de l'absorption longitudinale (633, 683 et 762 nm).

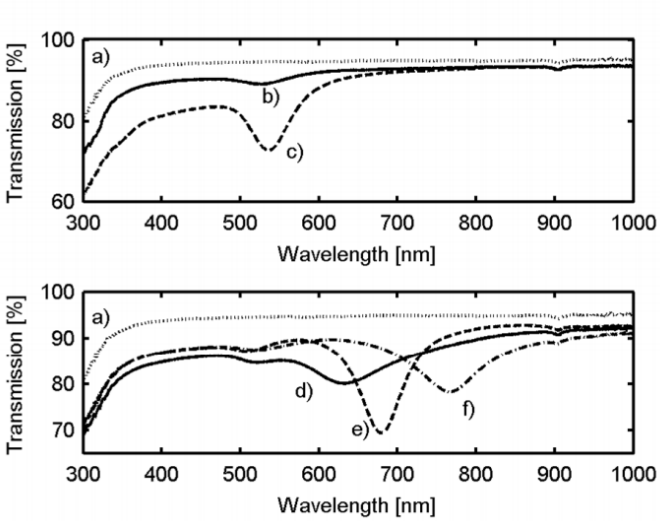


Figure 138 : Spectre de transmission des matériaux dopés en AuNP à une concentration de 0,125Mm [Au^0]. a) référence d'un matériau non dopé, b) sphères de 23nm, c) sphères de 45nm, d) bipyramides à SPR 633nm, e) bipyramides à SPR 683 nm et f) bipyramides à SPR 762nm

Comme montré à la Figure 139, une augmentation de la concentration en AuNP ne montre aucun décalage des longueurs d'onde des pics de résonance plasmon pour les sphères et les bipyramides. D'un autre côté, il a été rapporté que les dispersions de AuNPs dans des liquides organiques montraient un couplage SPR menant à un décalage vers le rouge de l'absorbance dû à la proximité des particules quasi agrégées [332]. Dans les solides mentionnées ici, rien n'indique un décalage vers le rouge à mesure que les concentrations augmentent. Cela prouve qu'il n'y a pas de couplage SPR dans les matériaux. Le seul décalage vers le rouge observé est attribué aux effets de taille. L'absence de couplage SPR permet donc de montrer que l'on peut doper fortement nos matrices en particules sans agrégation.

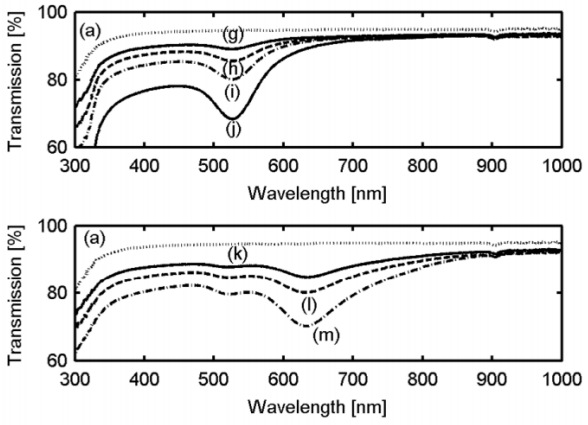


Figure 139 : Spectre de transmission des matériaux dopés en AuNP sphères de 23nm à différentes concentrations [Au^0]. g) 0,125mM, h) 0,25mM, i) 0,50mM, j) 1mM, et AuNP bipyramides de SPR 633nm k) 0,063mM, l) 0,125mM, m) 0,25mM. a) référence d'un matériau non dopé

De la même manière que pour le dopage unique, nous avons été en mesure de co-doper nos matrices sol-gel en nanoparticules et en chromophores pour le visible (PE2, PE3) (Cf Annexe article Adv. Funct. Mater. 2016). Pareillement, Il suffit de combiner l'insertion des chromophores et des particules avant gélification. Nous avons donc pu obtenir une large gamme de matériaux co-dopés (Figure 140).

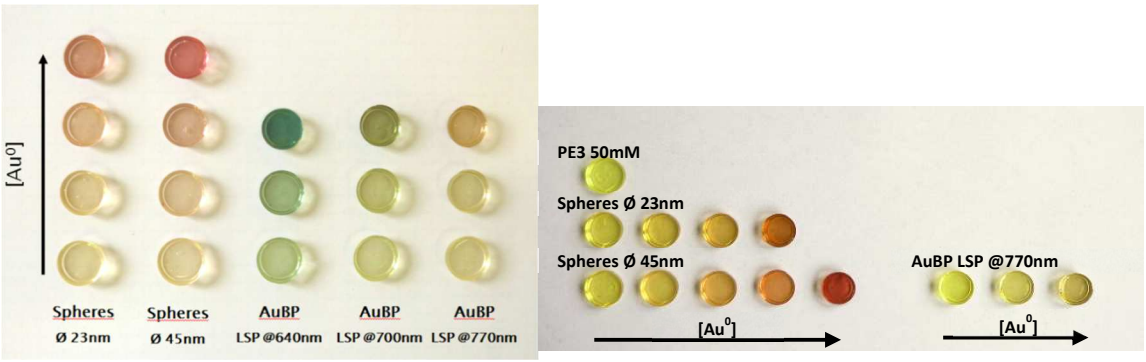


Figure 140 : (à gauche) Matériaux co-dopés avec 50mM de PE2 / (à droite) Matériaux co-dopés avec 50mM de PE3. Pour les deux photos, l'évolution des concentrations est la même, i.e., pour les sphères de 23nm de 0,125 ; 0,25 ; 0,50 ; 1 mM [Au^0] ; pour les sphères de 45nm 0,031 (manquant pour PE2) ; 0,063 ; 0,125 ; 0,25 ; 0,50 mM [Au^0] et pour les bipyramides 0,063 ; 0,125 ; 0,25 mM [Au^0]

Comme dans le cas des matrices dopées seulement avec des nanoparticules, les spectres de transmission UV-Visible des matrices MTEOS co-dopées montrent des pics d'absorption plasmon bien définis, indiquant une bonne distribution des nanoparticules (Figure 141 pour PE3 et Figure 142 pour PE2). L'absence de décalage vers le rouge, lorsque la concentration de nanoparticules d'or augmente, indique que l'effet de couplage LSPR des particules est négligeable. Cependant, un décalage vers le bleu de la longueur d'onde plasmon, comparé aux nanoparticules en solution, a été observé, comme dans le cas des matériaux dopés uniquement avec des nanoparticules d'or. Le décalage vers le bleu peut être expliqué par le changement de propriétés du milieu environnant. Tous les données et paramètres concernant les matériaux sont donnés dans le Tableau 12.

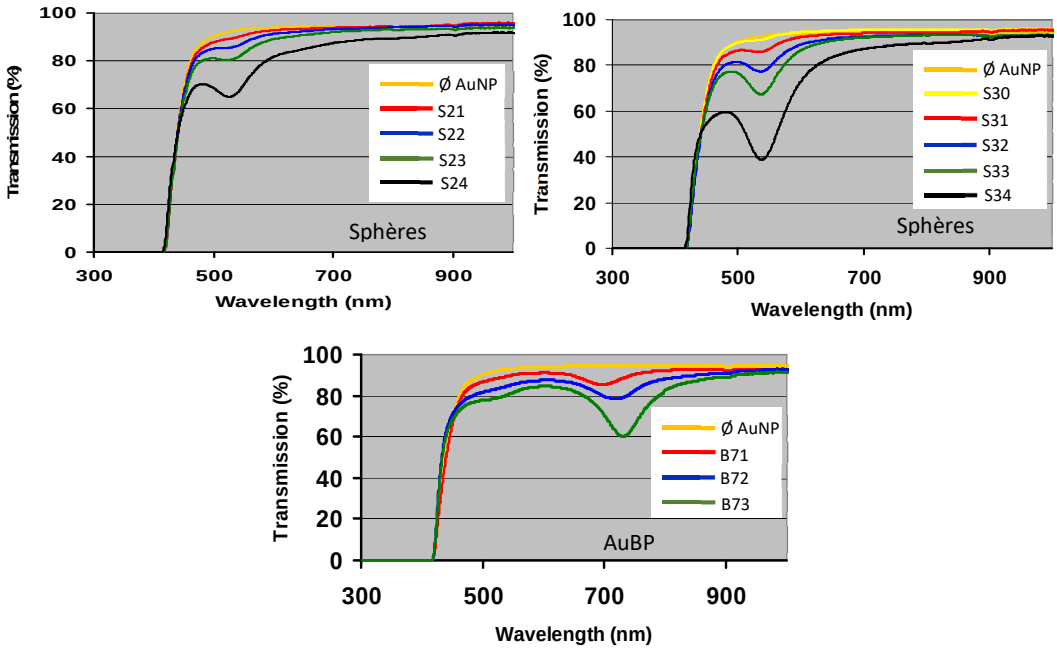


Figure 141 : Spectres de transmission UV-Vis des matériaux co-dopés en PE3 à 50mM et en NPs

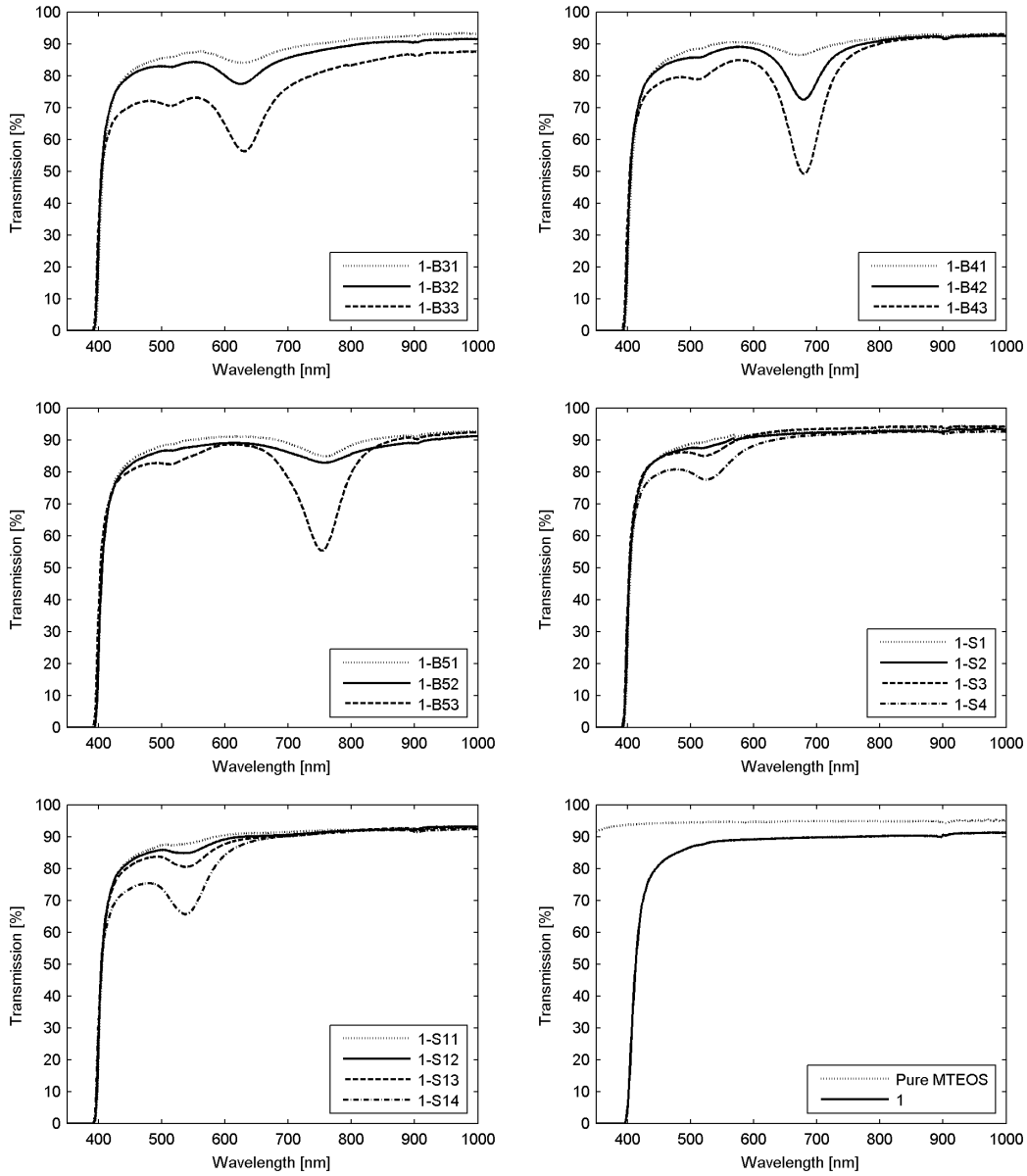


Figure 142 : Spectres de transmission UV-Visible des matériaux co-dopés en PE2 (1 sur les spectres correspond à 50mM en PE2) et nanoparticules citées dans le Tableau 12

Forme	Dimensions (nm)	Référence PE2 / PE3	[Au^0] (mM)	[AuNP] (nM)	Distance inter-particules (µm)
Nanosphères	23 nm diamètre	S1 / S21	0,125	0,06	3,0
		S2 / S22	0,25	0,125	2,3
		S3 /S23	0,5	0,25	1,9
		S4 /S24	1	0,5	1,5
	45 nm diamètre	Ø / S30	0,03	0,006	6,3
		S11 / S31	0,06	0,0125	5,0
		S12 / S32	0,125	0,026	4,0
		S13 / S33	0,25	0,052	3,2
		S14 / S34	0,5	0,1	2,6
Nanobipyramides LSP@640 nm	36 nm longueur 16 nm diamètre 6 nm diamètre des pointes	B31 / Ø	0,06	0,29	1,8
		B32 / Ø	0,125	0,58	1,4
		B33 / Ø	0,25	1,15	1,1
Nanobipyramides LSP@700 nm	50 nm longueur 21 nm diamètre 8 nm diamètre des pointes	B41 / Ø	0,06	0,12	2,4
		B42 / Ø	0,125	0,24	1,9
		B43 / Ø	0,25	0,48	1,5
Nanobipyramides LSP@770 nm	78 nm longueur 28 nm diamètre 8 nm diamètre des pointes	B51 / B71	0,06	0,048	3,3
		B52 / B72	0,125	0,097	2,6
		B53 / B73	0,25	0,19	2,1

Tableau 12 : Paramètres des matériaux co-dopés à 50mM en chromophore et en nanoparticules

Nous avons aussi réalisé ce travail de co-dopage avec le trifluorène (10mM), en présence de AuBP@788nm à différentes concentrations allant jusqu'à 5mM en Au^0. En analysant les spectres d'absorption (Figure 143), nous observons une bonne transmission dans le visible jusqu'à une concentration de 1mM qui est la concentration maximale réalisée pour ceux dopé en PE2 et PE3. Pour le dernier effectué avec 5mM, la LSPR fine et intense des bipyramides est conservée, ce qui montre un dopage efficace sans agrégation (l'épaulement vers 800 nm étant un artefact que l'on retrouve sur tous les spectres). De plus sur la photo (Figure 143) nous voyons que ce matériau dopé à 5mM présente une très bonne transparence.

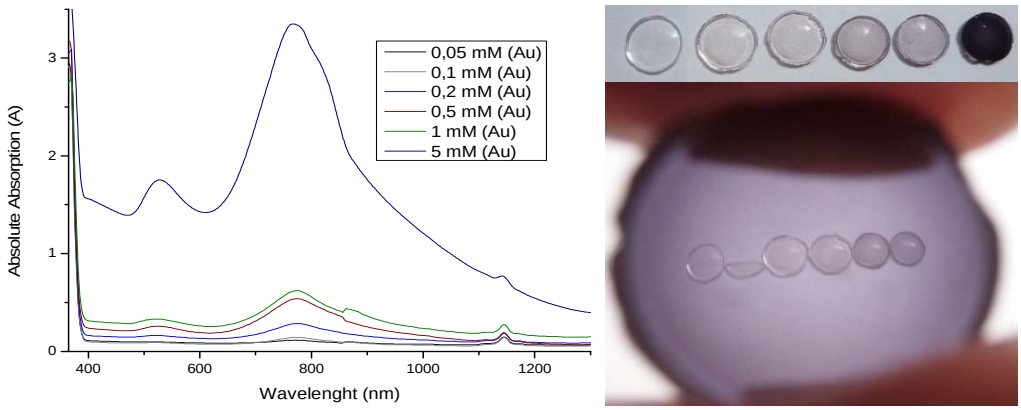


Figure 143 : Spectre UV-Visible de matériaux dopés avec 10mM en trifluorène et des AuBP@788nm avec une concentration variant de 0 ,05 à 5mM [Au^0] (à gauche) et photos de ces matériaux avec test de transparence de celui dopé à 5mM en AuBP

Nous allons maintenant voir les mesures en limitation optique de toute cette gamme de matériaux, dopés en chromophores pour le visible, en nanoparticules, ou co-dopés avec PE2 et ces nanoparticules. Les mesures sur les derniers matériaux présentés co-dopés avec le trifluorène ne pourront pas être présentées ici car elles n'ont pas encore été effectuées par nos partenaires suédois.

III. Propriétés optiques

L'objectif final de ces matériaux est leur utilisation en limitation optique. Les mesures ont été réalisées en collaboration avec l'institut de Recherche Militaire Suédois (FOI) sur un banc de limitation normalisé OTAN (f/5) équipé d'un laser impulsionnel Nd:Yag doublé en fréquence émettant à 532 nm avec des impulsions de 5 ns (Figure 144). Des essais ont été également réalisés à 550 et 600 nm en utilisant les mêmes paramètres. Pour pouvoir réaliser ces mesures en limitation, les verres sont coupés avec une scie de précision Buehler Isomet 1000 et sont été polis avec un équipement Struers pour atteindre l'épaisseur désirée à ± 0,05mm.

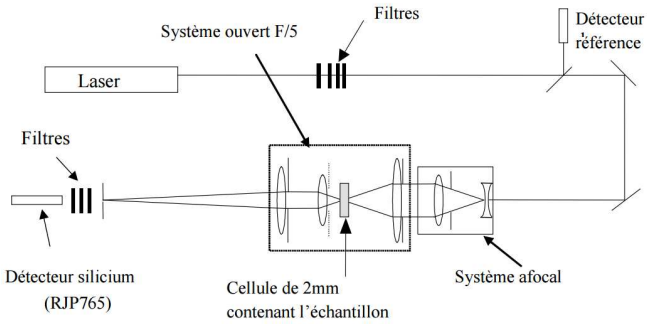


Figure 144 : Schéma du banc expérimental utilisé pour la limitation optique

A. Matériaux dopés au PE2 ou/et PE3

Les premières études de limitation ont été réalisées sur des matériaux dopés avec un seul chromophore, dans des gammes de concentrations allant de 10 à 400 mM pour le PE2 et de 10 à 50 mM pour le PE3. Les résultats présentés ici seront ceux obtenus à 532 nm (longueur d'onde référence pour la limitation optique dans le visible) et 600 nm qui permet d'avoir une idée de la fenêtre de protection offerte par les chromophores. Il est important de souligner que pour les longueurs d'ondes inférieures à 532 nm, l'efficacité des chromophores augmente fortement [301] du fait de la proximité des bandes d'absorption (360 nm) et par conséquent, les mesures à 532 nm et 600 nm sont les plus adaptées pour refléter l'efficacité réelle des chromophores.

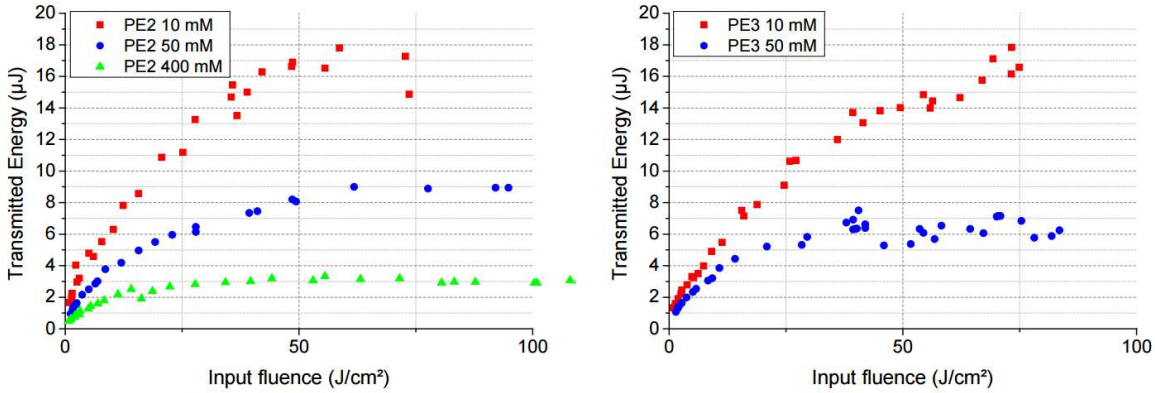


Figure 145 : Mesures de limitation optique à 532 nm réalisés sur les matériaux dopés au PE2 et PE3 à différentes concentrations.

Les résultats obtenus à 532 nm dans le cas du PE2 et du PE3 (Figure 145) montrent l'apparition d'un seuil de limitation clair à partir des échantillons à 50 mM (9 µJ pour PE2 et 7 µJ pour PE3). Ce seuil descend en dessous de 3,5 µJ pour l'échantillon de PE2 à 400mM. Ceci confirme l'importance de la

montée en concentration sur les performances. A cette longueur d'onde, le PE2 et le PE3 ont une efficacité similaire, avec cependant des performances légèrement meilleures pour les matériaux au PE3.

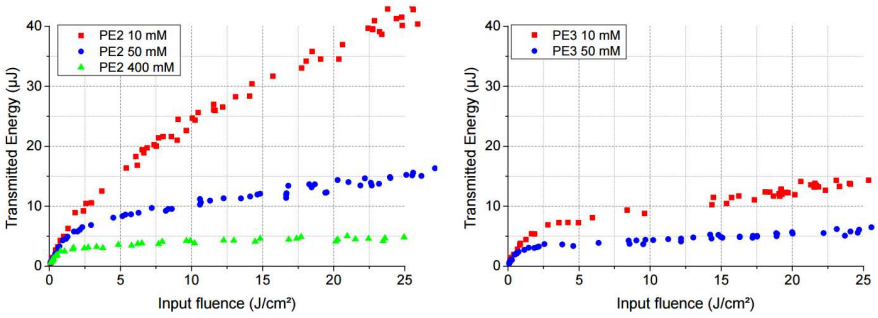


Figure 146 : Mesures de limitation optique à 600 nm réalisés sur les matériaux dopés au PE2 et PE3 à différentes concentrations.

A 600 nm (Figure 146), l'écart entre les deux chromophores et l'influence de la concentration s'amplifient de manière significative. A cette longueur d'onde, le PE2 perd en efficacité avec une augmentation des seuils de limitations pour les matériaux à 50 et 400 mM d'environ 50 %. Le PE3 conserve les mêmes performances qu'à 532 nm sans élévation des seuils de limitation. Notons que les seuils de dommages des différents matériaux n'ont pas été atteints lors des analyses, ce qui montre la résistance de ces systèmes. En conclusion, le chromophore PE3 s'avère bien plus efficace pour assurer les performances pour des longueurs d'onde proches de l'infrarouge, ce qui s'explique par la structure du chromophore, plus conjugué et offrant une meilleure couverture spectrale. Malheureusement, la faible solubilité du PE3 dans les solvants organiques limite les concentrations atteignables aux environs de 100mM. L'approche pour réaliser des matériaux plus performants a donc été de combiner PE2 et PE3 au sein d'une même matrice.

Matériaux dopés avec des mélanges PE2/PE3

Les matériaux les plus concentrés que nous sommes parvenus à réaliser contiennent 400 mM de PE2 et 100 mM de PE3. Dans ces conditions, les matériaux sont plus concentrés en chromophores que ne le serait une solution de THF saturée en PE2 et PE3 à température ambiante. On obtient ainsi des matériaux ayant une transmission correcte dans le visible et une bonne neutralité chromatique.

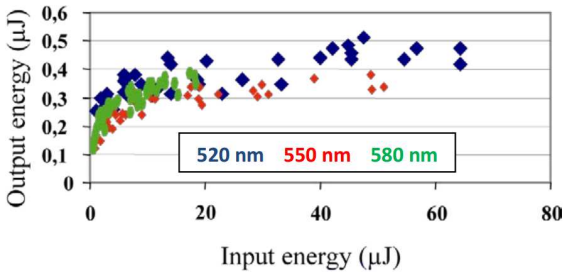


Figure 147 : Résultats en limitation obtenus pour les matériaux dopés PE2 400mM et PE3 100mM

Les essais en limitation sur ces matériaux se sont avérés excellents, avec des seuils de limitations dans le visible en deçà de 1 µJ et même de 0,5 µJ pour une longueur d'onde inférieure à 580 nm (Figure 147). Ces matériaux ont également pu être testés en conditions réelles d'utilisation, et ont passé les tests de protection avec succès, le test consistant à protéger des impacts laser, un capteur de caméra ayant une résistance proche de l'œil humain. Les seuils de dommages observés sont largement supérieurs à 100 J/cm2 en accord avec les normes pour ce type de matériaux. Ces résultats sont donc extrêmement concluants et prometteurs pour l'utilisation de tels matériaux.

B. Matériaux dopés avec des nanoparticules d'or

Nous avons donc ensuite préparé des matériaux hybrides à base de silice dopés avec des nanoparticules d'or de différentes tailles en suivant notre procédé sol-gel adapté utilisant du MTEOS. Les verres ont été coupés et polis pour atteindre une épaisseur de 1 ± 0,05mm. Les nanoparticules utilisées comme agent dopant sont des sphères (23 et 45 nm de diamètre) et des bipyramides (36, 50 et 78 nm de longueur) comme vu précédemment dans la partie synthèse des matériaux (Tableau 13). Cette étude a fait l'objet d'une publication dans *Journal of Materials Chemistry C* (en annexe).

AuNP	Reference	[Au^0] (mM)	Volume de particules fonctionnalisées ajoutées	[AuNP] calculée dans le matériau final	Taille/dimensions (D, L et diamètre des pointes en nm)
Sphères 23 nm SPR@530nm	AuNP-S1	0.125	75µl	0.06 nM	23 nm de diamètre (DLS)
	AuNP-S2	0.25	150µl	0.13 nM	
	AuNP-S3	0.50	300µl	0.25 nM	
	AuNP-S4	1.00	600µl	0.5 nM	
Sphères 45 nm SPR@535nm	AuNP-S10	0.031	18.8µl	0.006 nM	45 nm de diamètre (DLS)
	AuNP-S11	0.063	37.5µl	0.013 nM	
	AuNP-S12	0.125	75µl	0.026 nM	
	AuNP-S13	0.25	150µl	0.052 nM	
	AuNP-S14	0.50	300µl	0.1 nM	
Bipyramides SPR@633 et 522nm	AuNP-B31	0.063	75µl	0.29 nM	16 ± 2 ; 36 ± 2 ; 6 ± 1 AR = 2.25
	AuNP-B32	0.125	150µl	0.58 nM	
	AuNP-B33	0.25	300µl	1.15 nM	
Bipyramides SPR@684 et 508nm	AuNP-B41	0.063	75µl	0.12 nM	21 ± 2 ; 50 ± 2 ; 8 ± 1 AR = 2.38
	AuNP-B42	0.125	150µl	0.24 nM	
	AuNP-B43	0.25	300µl	0.48 nM	
Bipyramides SPR@762 et 522nm	AuNP-B51	0.063	75µl	0.048 nM	28 ± 3 ; 78 ± 2 ; 8 ± 1 AR = 2.79
	AuNP-B52	0.125	150µl	0.097 nM	
	AuNP-B53	0.25	300µl	0.19 nM	

Tableau 13 : Nanoparticules d'or utilisées pour ces études en limitation optique en matrice sol-gel

Comme vu précédemment, les nanoparticules d'or ont été fonctionnalisées avec un polymère de silicone permettant leur compatibilité avec le milieu sol-gel. Nous rappelons que l'absorption de la résonance plasmon de surface (SPR) est une manifestation des électrons libres dans la bande de conduction de la nanoparticule, qui oscillent collectivement lors de l'interaction avec la radiation optique. L'absorption SPR, phénomène lié aux nanoparticules, permet, par conséquent, d'obtenir de la limitation optique plus efficace. Les nanoparticules d'or ont ainsi été largement étudiées à cet effet [217; 286; 333-343].

Les nanoparticules d'or dispersées dans un solvant organique agissent comme des limiteurs optiques car ce sont des centres de diffusion de la lumière [334; 344]. Pour des pulsations laser de l'ordre de la nanoseconde, à 532 nm, les nanoparticules d'or montrent une réponse en limitation optique qui dépend de leur taille et de leur forme (phénomènes de diffusion), avec une meilleure efficacité pour les grosses particules, jusqu'à une certaine taille [286; 331; 335-337; 343]. La réponse en limitation optique pour des Nps dispersées dans des liquides diminue à mesure que la longueur d'onde augmente [334]. Les nanoparticules ainsi dispersées dans les liquides ne sont pas utilisables dans des applications en condition réelle. En effet, les particules ont tendance à s'agréger et/ou à précipiter [333]. C'est pour cela que des matériaux stables à l'état solide ont été développés pour des applications en condition réelle. Les solides montrent un seuil de dommage au laser plus faible. Cependant, les unités optiques non linéaires sont moins efficaces lorsqu'elles sont dispersées dans des matrices solides, telles que SiO_2 et polymethylmethacrylate (PMMA), que dans des liquides [345; 301]. Les études de limitation des matériaux solides sont rares et ne sont apparues que récemment dans la littérature. Les films fins, en ce qui concerne les dispersions et les pulsations nanosecondes, montrent également que le mécanisme principal de limitation est la diffusion.

La forme poreuse des nanofibres de silice peut orienter les AuNPs non sphériques [346]. Nous avons trouvé donc qu'il serait intéressant de déterminer si les pores présents dans les gels de silice peuvent agir de manière similaire dans les monolithes préparés ici, même s'il a été démontré que seuls des micropores étaient présents dans de telles matrices [331]. Pour cette étude, nous avons utilisé un ellipsomètre de matrice de Muller, qui est sensible aux particules plasmoniques anisotropes ordonnées, ou partiellement ordonnées. Pour une explication détaillée des phénomènes physiques, nous vous renvoyons vers l'article en annexe. Grâce à ces mesures, il est évident qu'il y a une tendance claire vers une orientation préférentielle de l'axe long des plus petites bipyramides dans le plan parallèle aux deux surfaces du verre. Les bipyramides avec les plus petits aspects ratio semblent avoir une orientation plus ordonnée que celle avec un gros rapport d'aspect. Toutefois, au sein de ce plan, l'orientation des nanoparticules est aléatoire. Nous suggérons que cette orientation peut être due aux forces et au flux du solvant pendant le séchage de la matrice et au procédé d'évaporation du solvant. Les plus petites particules sont plus mobiles et tendent à s'orienter plus rapidement. La cinétique rapide du procédé d'évaporation/contraction permet aux plus petites particules de s'orienter complétement et de générer une forte anisotropie dans le matériau, alors que les plus grosses particules ne s'orientent que partiellement et génèrent une plus petite anisotropie.

Après ces résultats très intéressant sur l'orientation des nanoparticules dans les matériaux, les mesures de limitations ont été effectué. Ces mesures de limitation utilisant un laser de 532nm montrent une relation entre l'énergie de sortie (Q_e) et l'énergie d'entrée (Φ) (Figure 148) :

$$Q_e \approx \eta\sqrt{\Phi}$$

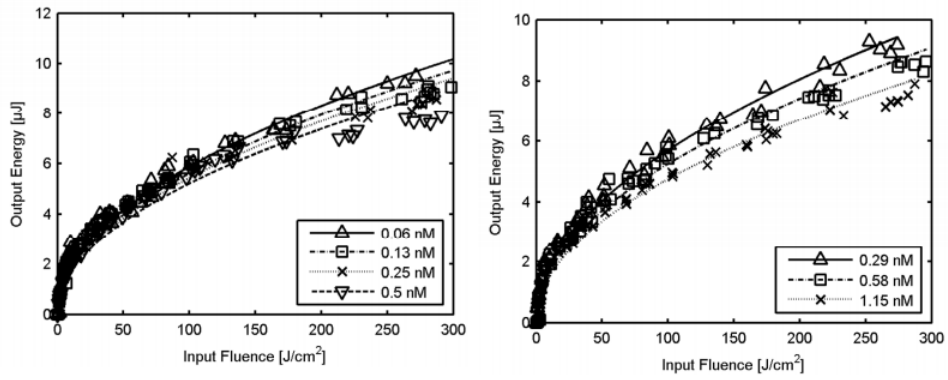


Figure 148 : Mesures de limitation optique à 532nm pour des matériaux dopés avec à droite : AuNP-S1 – AuNP-S4 et à gauche : AuNP-B31 – AuNP-B33

De fortes concentrations de AuNPs n'ont pas montré de changement substantiel de l'OPL à 532nm sauf pour les AuNPS-S14. Cet échantillon a une bien plus forte absorption linéaire à 532nm que les autres AuNPs. La transmission linéaire à 532nm pour tous les matériaux est représentée dans la Figure 149. La plus grande variation de transmission pour les matériaux dopés avec AuNP-S10 – AuNP-S14 est due au fait que la bande de résonance plasmon des plus petites nanoparticules est décalée vers le bleu.

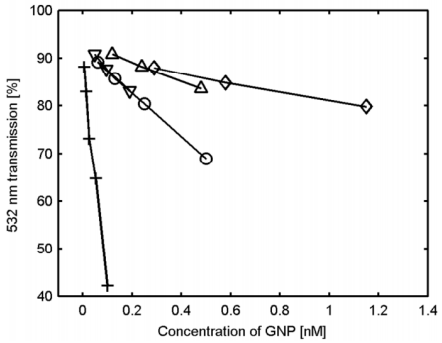


Figure 149 : Spectre de transmission linéaire à 532nm à partir du spectre de transmission UV-Vis : AuNP-S1-AuNP-S4(o), AuNP-S10-AuNP-S14(+), AuNP-B31-AuNP-B33(◊), AuNP-B41-AuNP-B43 (△), AuNP-B51 – AuB53 (▽).

Dans le but d'étudier l'origine de l'effet non linéaire, des mesures de limitation optique ont également été réalisées avec une sphère d'intégration. Les résultats des matériaux non dopé et dopés sont donnés à la Figure 150. La légère déviation de la transmission linéaire comparée aux mesures de limitation optique sans sphère d'intégration nous indique que la diffusion est la cause principale de l'effet de limitation dans ces solides, comme c'est le cas pour les dispersions dans les liquides [334; 344]. Si l'absorption non linéaire était la cause principale de l'effet limitant, les mesures de la sphère d'intégration auraient montré des résultats similaires aux mesures de limitation standards sans sphère d'intégration.

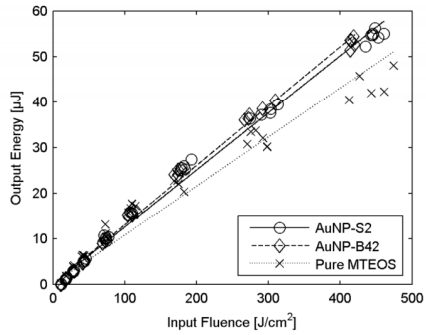


Figure 150 : Mesures OPL faites avec une sphère d'intégration sur les AuNP-S2, AuNP-B42 et des matrices MTEOS pures

Des résultats précédemment rapportés ont montré que l'effet de limitation optique, pour des AuNPs en dispersion liquide, diminuait lorsque la longueur d'onde augmentait [334]. Pour les matériaux solides présentés ici, les mesures de limitation optique utilisant un laser à 600nm montrent une relation linéaire entre l'énergie d'entrée (Φ) et l'énergie de sortie (Q_e) telle que $Q_e \approx \alpha\Phi$, où α est un paramètre d'ajustement. En d'autres termes, aucun pouvoir de limitation optique n'a été observé à 600nm pour les énergies d'entrée testées (Figure 151).

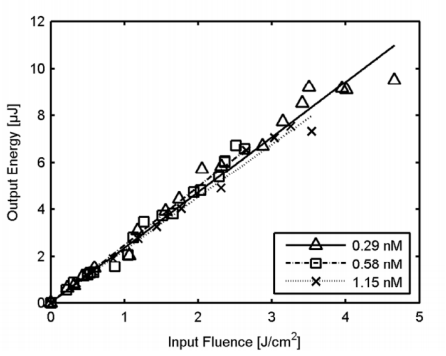


Figure 151 : Mesures OPL à 600nm pour AuNP-B31 – AuNP-B33

Contrairement à ce qui a été rapporté pour les AuNPs en dispersion liquide, la taille et la forme des AuNPs dans la silice ne semblent pas jouer un rôle significatif dans l'effet OPL [286; 335-337; 343 ; 345].

En résumé, grâce aux mesures d'ellipsométrie, nous avons constaté que les AuNPs bipyramidales de petite taille ont une orientation préférentielle dans la matrice MTEOS. Ces matériaux montrent une limitation optique modérée à 532nm, qui ne dépend pas de manière cruciale de la taille ou de la forme des AuNPs. L'orientation des bipyramides n'affecte pas non plus l'OPL. La réponse en limitation optique, dans ces solides, est principalement due à la diffusion, ce qui a été confirmé par les mesures avec sphère d'intégration. A des longueurs d'onde plus élevées, 600nm, aucun effet OPL n'a été observé.

Nous allons voir par la suite que bien que ces nanoparticules n'aient pas de pouvoir intrinsèque limiteur optique, elles ont cependant un pouvoir d'exaltation des propriétés des chromophores utilisés pour le visible.

C. Matériaux co-dopés PE2 / Nanoparticules d'or

Afin d'améliorer les propriétés d'optique non linéaire, nous avons combiné, dans la même matrice, à la fois des nanostructures plasmoniques et des chromophores organiques non linéaires. Cette étude a fait aussi l'objet d'une publication dans le journal *Advanced Functional Materials,* 2016 (en annexe). Comme vu précédemment, l'interaction entre nanoparticules et chromophores est devenue un bon moyen de contrôler et modifier les effets optiques [4; 64; 67 ; 166; 168; 169; 174; 175 ; 182 ; 183; 347]. Il existe deux méthodes ; la première consiste à soit lier ou adsorber le chromophore sur la nanoparticule pour une interaction intra moléculaire, mais comme abordé au chapitre II, le contrôle de cette liaison est compliqué car elle demande souvent une modification du chromophore et ces molécules sont, pour la plupart, relativement instables. Il est donc plus intéressant d'abord un deuxième mode sans liaison pour une interaction intermoléculaire, qui permet de travailler avec la plupart de ces molécules. Les effets optiques observées trouvent leur origine dans l'exaltation de l'intensité du champ électrique créé par l'absorption SPR [8 ; 159; 168; 347]. Le décalage de la bande plasmon disparaît à des distances plus longues entre la nanoparticule et le chromophore [175]. Que ce soit à une distance très courte ou plus éloignée, les nanoparticules ont montré des propriétés d'amélioration de l'efficacité de certaines applications telles que les cellules photovoltaïques [348-352], la photorefractivité [353], la transition Freedericksz [354], le spin crossover [355], l'absorption non linéaire [356-359] et la diffusion de surface de l'exaltation Raman (SERS) [360].

Nous avons donc étudié l'interaction entre des nanoparticules d'or et un chromophore à base d'acétylure de platine. Nous avons déjà vu que les acétylures de platine montrent une large bande d'absorption en optique non linéaire, avec un mécanisme dépendant de la longueur d'onde ; l'absorption d'un photon de l'état stable singulet vers l'état triplet via un croisement intersystème

(ISC) rapide est prédominant pour des longueurs d'onde inférieures à 500nm, une absorption directe de l'état stable singulet vers l'état triplet pour la gamme ≈500-570nm [302; 331 ; 361], et une absorption à deux photons (ADP) avec ISC rapide vers l'état triplet pour la gamme ≈540-700nm [362; 363]. La littérature suggère que, dans le cas de mélanges liquides ou de films fins, l'interaction entre les chromophores organiques et les AuNPs conduit à une exaltation de l'absorption à deux ou trois photons [67; 364].

Dans de tels systèmes chromophore-nanoparticule, il est maintenant bien établi que le contrôle de la distance chromophore-nanoparticule et l'orientation du dipôle du chromophore à la surface des nanoparticules est crucial pour obtenir un couplage correct entre la résonance plasmon et le chromophore (en particulier les propriétés de relaxation de l'état excité photo-activé) mais ce contrôle reste difficile. Les chromophores doivent être à une distance optimale comprise entre 10 et 20nm pour une exaltation idéale [81 ;365]. A de plus courtes distances, l'émission est systématiquement « quenchée » du fait du transfert d'énergie vers la surface de la nanoparticule. A de plus longues distances, aucun effet n'a été observé. Différentes méthodes permettent de contrôler la distance chromophore-nanoparticule, à savoir l'utilisation d'espaceurs polyélectrolyte ou polymère, de structures de type cœur-coquille, ou de films fins multicouches. La possibilité d'observer une forte exaltation des populations à l'état excité dans les systèmes organométalliques à spin élevé avec des AuNPs demeure un challenge important. Le chromophore acétylure de platine utilisé est connu pour avoir des états triplet sensibles à la présence d'oxygène [366; 367]. Nos matériaux permettent de limiter cette sensibilité à l'oxygène ainsi que le contrôle de cette distance chromophore-particule sans liaison. Bien qu'une telle méthode n'ait pas encore été rapportée, nous avons réussi la préparation de matériaux hybrides optiques avec une co-dispersion homogène des chromophores et des nanostructures plasmoniques. L'idée est d'utiliser l'effet SPR pour induire une exaltation du champ local qui interagit avec les états excités des chromophores. C'est pour cela que nous avons donc réalisé ces matériaux avec différentes formes, tailles et concentrations de AuNPs co-dopés avec des acétylures de platine qui sont répertoriés dans le Tableau 12. Nous allons voir maintenant les résultats obtenus en limitation optique pour ces composites co-dopés avec le chromophore PE2, malheureusement les résultats avec PE3 ne pourront être présentés ici car ils n'ont pas été encore testés. Les mesures de l'absorption non linéaire ont été réalisées à 532 et 600nm. Les mesures à 600nm ont montré une amélioration pour les matériaux dopés avec les plus petites concentrations en AuNPs. Les améliorations de l'absorption non linéaire avec les bipyramides LSPR@640nm sont donnés Figure 152 (les résultats pour les autres formes sont donnés dans le *Supporting Information* de l'article paru dans *Advanced Functional Materials* 2016 donné en annexe).

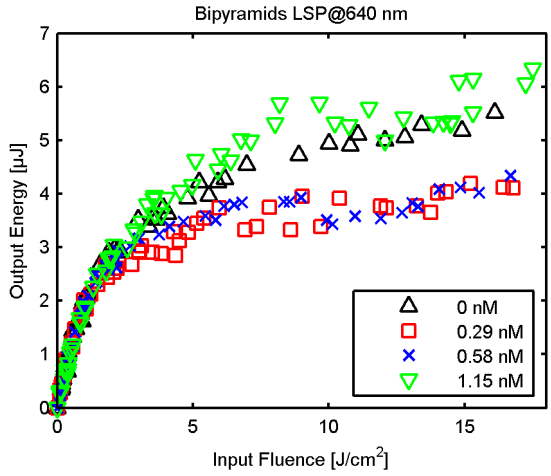


Figure 152 : Spectre d'absorption non linéaire à 600 nm pour le matériau co-dopé avec 50 mM de PE2 et des bipyramides un LSPR@ 640 nm

Dans le but d'étudier la relation entre la concentration d'AuNPs et la performance en absorption non linéaire, l'énergie de sortie moyenne sur l'énergie d'entrée de 10 J/cm^2 a été normalisée pour la transmission linéaire à 600nm. Un schéma de l'énergie de sortie normalisée par rapport à la concentration en AuNPs montre que l'absorption non linéaire est améliorée pour les plus faibles concentrations en AuNPs (Figure 153). En d'autres termes, nous pouvons constater, grâce à cette série de mesures, qu'une grande distance moyenne entre les particules, de quelques micromètres, est optimale pour l'absorption non linéaire.

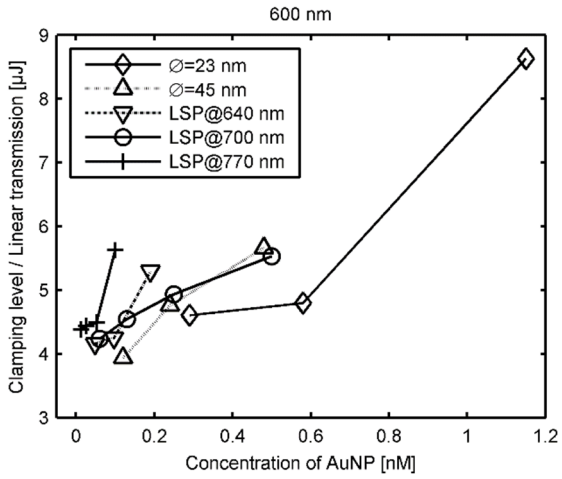


Figure 153 : Transmission linéaire normalisée à 600nm en fonction de la concentration en AuNPs pour des sphères et des bipyramides de différentes tailles.

Puisque les acétylures de platine montrent une absorption à deux photons dans la gamme ≈540-700nm [362; 363], l'exaltation prévue [67; 364] peut expliquer l'amélioration de l'absorption à cette longueur d'onde. Cependant, le résultat pour les plus faibles concentrations est inattendu. En particulier, si l'on prend en compte la faible, voire inexistante, absorption non linéaire à 600nm des matériaux dopés uniquement avec des AuNPs (en annexe, *J. Mater. Chem. C*, 2015). Cette très faible concentration en AuNPs requise pour l'amélioration de l'absorption non linéaire est difficile à expliquer. Les résultats de l'absorption non linéaire à 532nm avec des bipyramides LSP@640nm sont donnés Figure 154. (les résultats pour les autres formes sont donnés dans le *Supporting Information* de l'article paru dans *Advanced Functional Materials* 2016 donné en annexe).

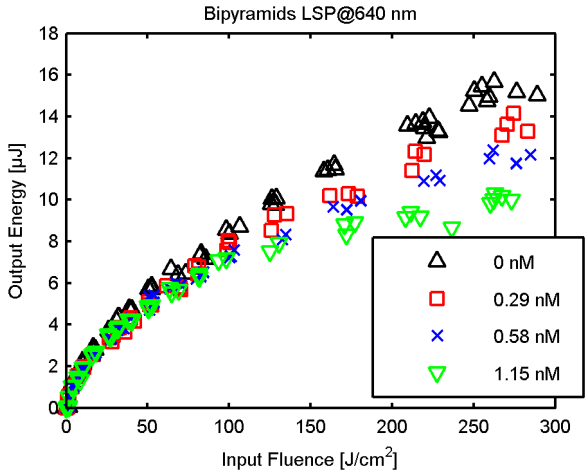


Figure 154 : Spectre d'absorption non linéaire à 532 nm pour le matériau co-dopé avec 50 mM de PE2 et des bipyramides un LSP @ 640 nm

Aucune tendance similaire à celle trouvée pour les mesures à 600nm n'a été mise en évidence pour les mesures à 532nm (Figure 155).

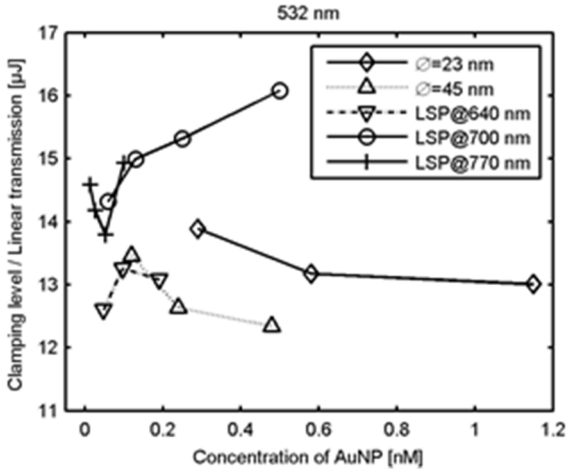


Figure 155 : Transmission linéaire normalisée à 532nm en fonction de la concentration en AuNPs pour des sphères et des bipyramides de différentes tailles.

L'amélioration apparente de l'absorption non linéaire pour de plus grandes concentrations en AuNPs est majoritairement due à une augmentation de l'absorption linéaire. L'absence d'amélioration de l'absorption non linéaire pour une excitation à 532nm était prévisible puisque cette longueur d'onde est en dehors de la zone d'absorption à deux photons des acétylures de platine [362; 363]. Comparé à l'absorption non linéaire à 532nm des matériaux MTEOS dopés uniquement avec des AuNPs, les matériaux co-dopés montrent une absorption non linéaire plus faible. S'il on tient compte du fait que les matériaux co-dopés avec de faibles concentrations d'AuNPs montrent des résultats comparables aux matériaux dopés uniquement avec des chromophores, on pourrait conclure que les chromophores affectent la diffusion non linéaire des AuNPs dans les matériaux MTEOS rapportés précédemment (en annexe, *J. Mater. Chem. C*, 2013).

Afin d'expliquer ce phénomène, des spectres de luminescence en réflexion ont été réalisés avec ces solides. La Figure 156 montre que l'émission de phosphorescence caractéristique de PE2 à 525nm est dominée par sa fluorescence autour de 410nm. Les mesures de durée de vie ont prouvé que l'émission à 525nm était due à la phosphorescence avec un temps de désexcitation d'environ 1µs. Donc, la phosphorescence est fortement « quenchée » par l'oxygène dans les pores du matériau, comme l'a déjà démontré notre équipe [331]. Sans tenir compte des erreurs expérimentales, il n'y a pas de différence systématique dans les spectres d'émission et les temps de désexcitation de la phosphorescence des matériaux testés. Par conséquent, le mécanisme à l'origine du « quenching » des chromophores par les nanoparticules dans la solution de THF, vu dans le chapitre II, n'est pas responsable de l'absence d'amélioration de l'absorption non linéaire pour des concentrations élevées en AuNPs dans le matériau.

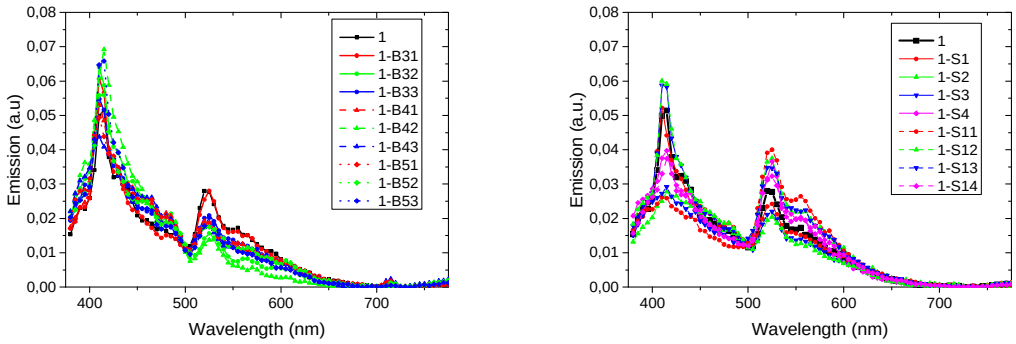


Figure 156 : Spectres de luminescence des matériaux obtenus en réflexion. La longueur d'onde d'excitation est de 360nm. Les spectres ont été normalisés sur l'aire total du spectre d'émission.

Afin d'expliquer ce phénomène, un modèle numérique de la dynamique des populations a été établi. Le comportement de base peut être expliqué de manière qualitative comme un équilibre entre l'exaltation de l'absorption à deux photons et l'absorption linéaire avant le point focal. Une méthode similaire a été utilisée par Fisher et al. [368] afin d'étudier les dynamiques des niveaux de population du champ exalté par la diffusion de la lumière des nanoparticules. La méthode a été appliquée à un procédé à deux photons agissant sur un modèle de population moins complexe sur un point localisé dans le matériau. Aussi, aucun changement dans les probabilités de transition n'a été inclus dans ce modèle. Si l'on considère que l'exaltation est maximale, le facteur d'exaltation de champ linéaire (rapport des intensités de champ), η, peut être exprimé ainsi :

$$\eta = \left| 1 + 2\frac{a^3}{r^3}\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_m}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m} \right|^2$$

Où a est le rayon de la nanoparticule, ε_1 la constante diélectrique de la nanoparticule d'or sphérique, ε_m la constante diélectrique du milieu environnant et r la distance entre le chromophore et le centre de la particule [369].

Le coefficient d'absorption à deux photons peut être exprimé ainsi :

$$\beta = \eta^2 \beta_0$$

Où β_0 est le coefficient d'absorption standard à deux photons définis par :

$$\frac{\delta I}{\delta z} = \beta_0 I^2$$

En raison de la dépendance au carré du facteur d'exaltation du champ, nous obtenons une exaltation appropriée à des distances plus grandes que prévue dans le cas linéaire. L'exaltation du champ à deux photons est significative et dépasse la plage attendue de 5 à 10nm pour le quenching [81; 365]. (Figure 157)

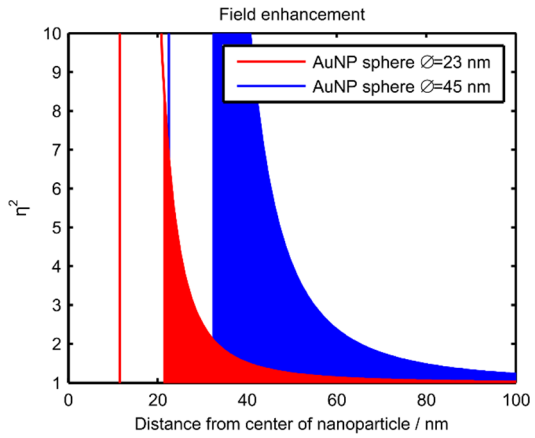


Figure 157 : Facteur d'exaltation du champ à deux photons estimé à une longueur d'onde d'excitation de 600nm. Les lignes verticales représentent la surface de la nanoparticule. Les zones colorées indiquent la distance où le quenching entre les AuNPs et le chromophore est suffisamment faible pour être négligé.

L'absorption du milieu environnant a été présumé faible, avec $\varepsilon_m = 1{,}43^2$ depuis l'indice de réfraction mesuré dans le matériau dopé avec seulement PE2. La constante diélectrique de l'or à 600nm a été fixée à ε_1=-8,44-1,41i [370; 371]. A r=100nm, les sphères de 45nm de diamètre montrent une exaltation pertinente de 22%. La dynamique de population de chromophores similaires à PE2 a déjà été modelisée par un système à cinq niveaux ; les niveaux singulets S_0, S_1 et S_N et les niveaux triplets T_1 et T_N. Dans ce modèle, les temps de relaxation de S_N et T_N sont présumés être suffisamment rapides pour que les impacts de ces niveaux soient négligeables. La section transversale linéaire de S_0 vers S_1 est fixée à 0,2$M^{-1}cm^{-1}$ alors que la section transversale linéaire de T_1 vers T_N est fixé à 42000$M^{-1}cm^{-1}$ conformément aux mesures spectrales de chromophores similaires [106]. Le coefficient à deux photons entre S_0 et S_1, β_0, est fixé à 290 GM [363]. Le temps de relaxation de l'état triplet est fixé à 42µs [106], alors que le temps de transfert singulet-triplet est fixé à 300ps [363]. En étudiant numériquement la dynamique de population pendant un pulse laser de 5ns à 10J/cm² pour différentes exaltations de champ à deux photons, η^2, il est possible de calculer $\alpha(\eta^2,t)$ à un temps t. Le facteur d'amélioration de l'absorption comparé au cas non exalté peut être exprimé ainsi :

$$\gamma\left(\eta^2,t\right)=\frac{\alpha\left(\eta^2,t\right)}{\alpha(1,t)}$$

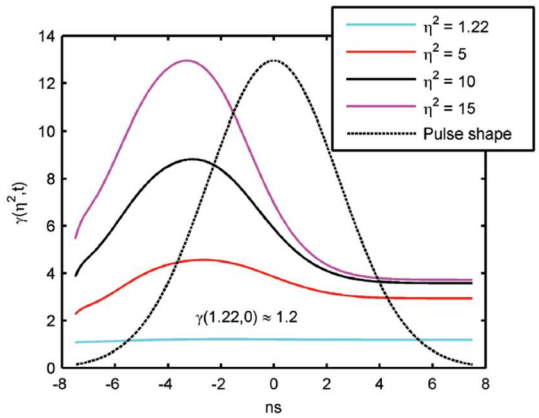


Figure 158 : Amélioration du facteur d'absorption pendant une impulsion laser de 5ns (courbe en pointillés) pour deux facteurs d'exaltation de champ à deux photons (η^2) correspondant aux exaltations de champ pertinentes dérivées de la Figure 157.

La Figure 158 montre que l'exaltation de champs à longue distance (η^2) permet aussi une amélioration de l'absorption à deux photons. De plus, à proximité des nanoparticules le coefficient β plus important permet un transfert plus rapide de S_1 vers T_1 au moment du maximum du pulse. L'amélioration de l'absorption non linéaire est donc dû aux nanoparticules qui agissent comme des antennes canalisant le champ dans des régions de plus haute intensité et par conséquent facilitent l'absorption à deux photons. La modélisation de l'effet de « quenching » par l'oxygène en baissant le temps de relaxation de l'état triplet à 1µs n'impacte pas le résultat de manière remarquable. L'absence d'exaltation pour des concentrations élevées de AuNPS peut être expliqué par l'absorption linéaire avant le point focal qui interfère avec l'absorption non linéaire à deux photons. Le facteur de transmission des AuNPs avant le point focal (le centre du matériau) peut être estimé ainsi :

$$T_{\mathrm{AuNP}} = \sqrt{\frac{T}{T_0}}$$

Où T est le facteur de transmission du matériau et T_0 est le facteur de transmission du matériau de référence. Le coefficient d'absorption à deux photons devient alors :

$$\beta = \eta^2 T_{\mathrm{AuNP}}^2 \beta_0$$

En choisissant que T_0 soit le facteur de transmission du matériau avec la plus faible concentration en AuNPs pour chaque forme de nanoparticules T_{AuNP} peut être estimé pour chaque matériau. Pour les plus fortes concentrations en AuNPs de chaque série, T^2_{AuNP} varie entre 0,97 et 0,76. Compte tenu de la faible concentration en volume des AuNPs, ces valeurs plus petites de T^2_{AuNP} pourraient finalement avoir un impact plus important sur β que les valeurs plus élevées de η^2. Pour calculer les prédictions quantitatives, le modèle doit être étendu d'un modèle à point unique à un modèle spatial, permettant la dynamique des états peuplés le long du trajet du faisceau. Les effets détaillés de η^2 par rapport à la position de AuNPs à proximité devraient également être modélisés avec un modèle plus élaboré.

En conclusion, l'étude des propriétés d'optique non linéaire a montré que l'absorption non linéaire pouvait être améliorée, mais seulement à des faibles concentrations en AuNPs. Les meilleurs résultats, affectant tout le matériau, ont été obtenus pour des distances inter particules moyennes de 2-5 microns. Un modèle qualitatif a démontré que l'amélioration de l'absorption non linéaire est due à une exaltation du champ local de l'absorption à deux photons des populations S_1 vers T_1 du chromophore. Cependant, l'exaltation du champ semble être contrée par l'absorption linéaire avant le point focal pour des concentrations élevées en AuNPs.

IV. Perspectives

Nous venons de voir dans la partie précédente que nous avons mis en place au laboratoire une méthode pour obtenir des matériaux sol-gel dopés en chromophores et nanoparticules efficaces en limitation optique non linéaire. Outre l'optimisation des concentrations en nanoparticules et en chromophores, d'autres améliorations peuvent ou doivent être amenées à ces produits avant que leur commercialisation soit possible. C'est ce que nous allons voir dans un premier temps dans ce sous chapitre, puis nous verrons pour finir un travail que nous avons réalisé avec des physiciens polonais pour exporter notre connaissance en matière d'interactions nanoparticules/chromophores vers une nouvelle application qu'est le « random lasing ».

A. Pistes d'amélioration des composites pour l'ONL

Nous avons pensé au laboratoire à deux pistes d'amélioration. Tout d'abord, nous nous sommes dit que nos matériaux, pour les applications de protection visées, ont besoin d'être protégés en surface, pour éviter une détérioration mécanique trop rapide qui conduirait à devoir les changer souvent. Pour que ces matériaux puissent avoir une longue durée de vie, nous avons pensé à les insérer entre deux matériaux vierges assemblés par collage. Cette approche présente plusieurs avantages, la stabilisation du système et la possibilité d'améliorer la qualité de focalisation au sein du matériau. Une autre piste d'amélioration qui nous a traversé l'esprit, est d'essayer d'orienter les nanoparticules anisotropes à l'intérieur de nos matrices pour essayer de profiter au maximum des effets d'absorption de surface plasmon longitudinale, qui nous intéressent tout particulièrement.

1. Réalisation d'assemblages par collage

La réalisation d'assemblage est importante dans le but d'une commercialisation future, pour des raisons pratiques et surtout de coût. Il est intéressant de réaliser ces assemblages de matériaux en piégeant un matériau dopé entre deux matériaux non dopés. Ainsi, la focalisation du faisceau est plus facile à réaliser tout en n'augmentant pas la quantité de chromophore nécessaire. Un autre aspect utile peut être de limiter la diffusion de l'oxygène dans le matériau dopé. Des assemblages correspondant au schéma ci-dessous sont le but à atteindre (Figure 159). A savoir que ces assemblages doivent être réalisés après polissage des matériaux.

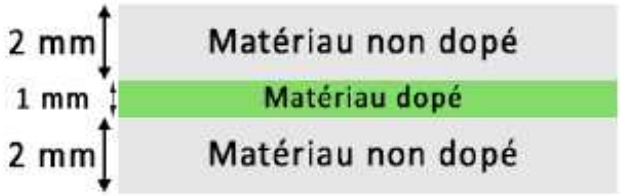


Figure 159 : Schéma des assemblages désirés

Au laboratoire, des travaux exploratoires dans ce sens ont été réalisé. Un des problèmes rencontrés pour la réalisation de tels dispositifs a été la nature de la colle à utiliser. En effet, les chromophores sont sensibles à de nombreuses substances contenues dans les colles, ce qui provoque un jaunissement voire un brunissement des matériaux dopés. Un autre problème est l'indice de réfraction de la colle utilisée : afin de limiter les pertes optiques et surtout de faciliter la focalisation, il est préférable d'avoir un indice identique entre les matériaux et la colle ou au moins un gradient d'indice le plus faible possible.

La solution la plus simple a donc été d'utiliser le même sol que celui mis en œuvre pour les matériaux, et de le concentrer afin d'obtenir une colle visqueuse et de le laisser prendre la colle à basse température. Les mesures en ellipsométrie ont montré la faible influence du dopage sur l'indice de réfraction et par conséquent, les variations d'indices dans l'assemblage sont limitées. En utilisant des matériaux non dopés (MTEOS) et un matériau dopé avec un mélange modèle (matrice MTEOS dopé PE2 50 mM et PE3 10 mM), il a été possible d'obtenir des assemblages de bonne qualité optique comme le montre les spectres d'absorption (Figure 160).

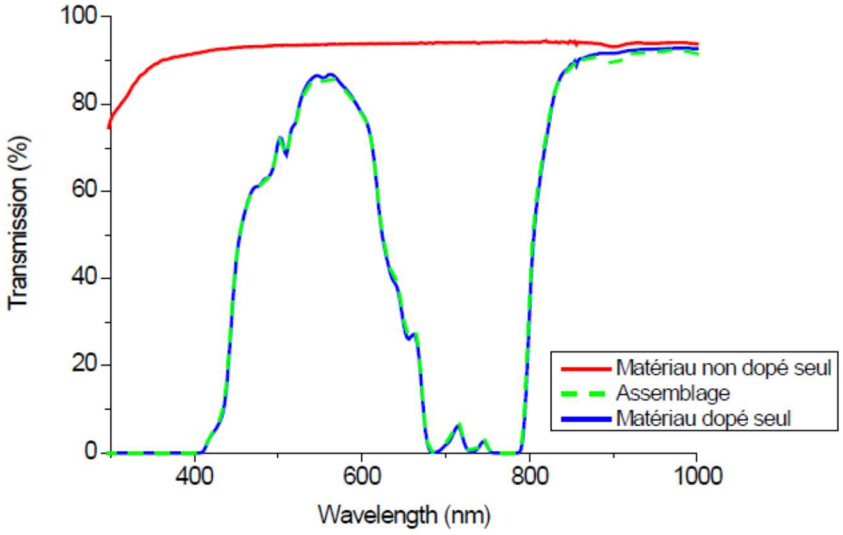


Figure 160 : Spectres d'absorption des assemblages obtenus, comparé à un matériau dopé seul.

Les pertes en transmission sont très faibles (au maximum de l'ordre de 0,5 % dans le visible) entre le matériau dopé et l'assemblage qui est cinq fois plus épais. Ceci montre le bon comportement de la colle ainsi que l'excellente transparence des matériaux non dopés. Tout de même, ces systèmes assemblés ont malheureusement montré des problèmes de reproductibilité de par leur méthode d'obtention. En effet, ces assemblages de matériau sont réalisés à partir d'un sol de MTEOS concentré à 96 % en masse dans l'éthanol par évaporation sous vide avec changement de solvant. Ce sol est ensuite utilisé comme colle pour assembler des matériaux de 2 cm de diamètre. Les collages de chaque face de l'assemblage sont réalisés successivement en mettant en jeu 20 µl de sol concentré pour chaque collage. Une pression d'environ 60 g/cm² est exercée pendant 72 h à 45°C afin d'assurer l'adhésion. Un collage de ce type prend pratiquement une semaine, ce qui est un problème dans le but de commercialisation future du produit. L'autre problème est la reproductibilité des collages en raison des nombreux paramètres à contrôler, en particulier la pression et la température. Nous nous sommes donc penchés sur le problème du temps d'obtention, et nous avons conclu que nous devions travailler à plus haute température pour permettre un séchage plus rapide de la colle et à une pression plus importante pour que les couches de colles soient plus fines. Pour que ces deux paramètres soient améliorés et que nous puissions atteindre la reproductibilité désirée, nous avons utilisé une presse manuelle avec régulateur de température (Figure 161).



Figure 161 : Presse utilisée pour la réalisation des assemblages des matériaux

Nous pouvons travailler grâce à cette presse à 60°C, ce qui permet une évaporation rapide de l'éthanol qui est le solvant de la colle de sol de MTEOS utilisé. Et après plusieurs tests, nous avons pu voir que la pression optimale pour le collage de nos matériaux est de 15 kg/cm^2 soit 250 fois plus que la pression utilisée dans les travaux précédents. Ces tests nous ont confirmé que nos matériaux ont donc une très bonne résistance mécanique en pression, les matériaux seuls ne se décomposant qu'à une pression de $2T/cm^2$. Ces paramètres nous permettent d'obtenir des matériaux collés et bien transparents, et surtout de réaliser l'assemblage des trois matériaux simultanément en seulement 1h30 soit un gain temps de 6 jours (Figure 162)

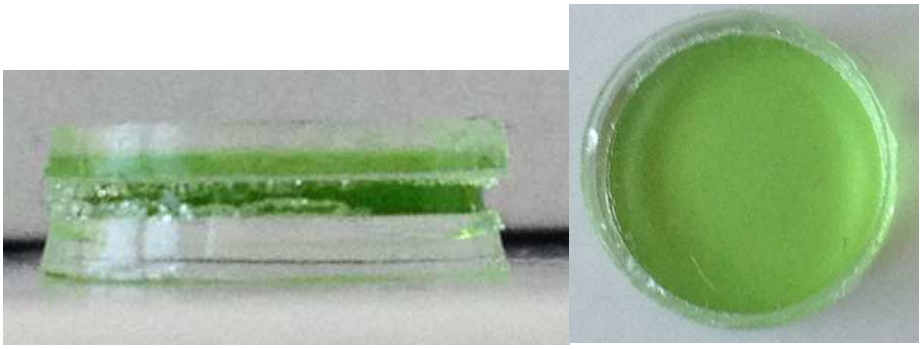


Figure 162 : Photo de collage de trois matériaux avec la presse, un matériau dopé avec 50 mM de PE2 compris entre deux matériaux blancs.

La colle utilisée a elle aussi due être optimisée car avec des colles de sol MTEOS dans de l'éthanol à une concentration de 96% nos matériaux se cassaient. En effet, le séchage étant plus rapide, la colle n'avait pas le temps de se répartir de manière homogène, formant une grosse couche au centre des matériaux et conduisant donc à des fissures de ces derniers. Nous avons donc dû utiliser des colles moins concentrées permettant de travailler dans ces conditions, en faisant attention tout de même à ne pas descendre trop bas en concentration car si la colle est trop liquide au moment du pressage les matériaux glissent. Après de nombreux tests, nous avons pu voir que la concentration optimale était de 86±4% dans l'éthanol. Cette diminution de concentration permet donc d'obtenir un bel assemblage de trois matériaux avec une très bonne qualité optique, mais aussi de travailler plus facilement car cette colle est plus liquide donc plus manipulable. Ces matériaux dopés avec 50 mM de PE2 et 10 mM de PE3 protégés par des matériaux neutres ont été envoyé en Suède pour la réalisation de mesures en limitation optique qui se sont avérées excellentes et avec une amélioration conséquente des performances globales du système. Cette approche est envisagée pour commercialisation future et une demande de dépôt de brevet est en cours.

2. Importance de l'orientation des nanoparticules anisotropes dans les matériaux

Une autre amélioration à laquelle nous avons pensé au cours de cette thèse, pour nos matériaux limiteurs optiques dopés en AuNPs anisotropes (bipyramides), est le contrôle de l'orientation de nos nanoparticules d'or dans nos matrices. Le but étant d'obtenir des AuNPs arrangées comme montré Figure 163 pour pouvoir profiter d'une excitation maximale de ces dernières lors du contact avec les photons envoyés par les lasers. En d'autres termes, il faudrait obtenir des matériaux avec nos particules toutes orientées dans le même sens pour pouvoir profiter au maximum de leur effet de résonnance plasmon de surface longitudinale.

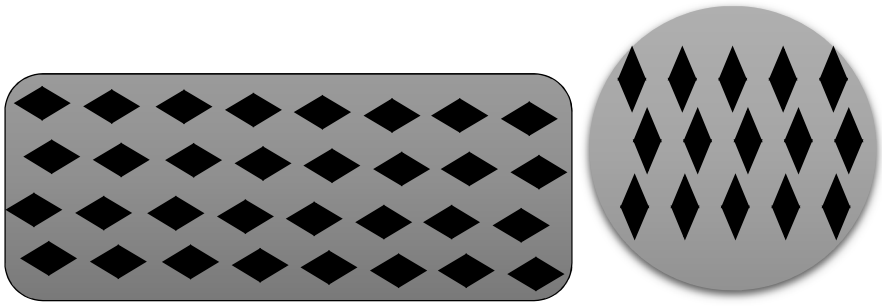


Figure 163 : Objectif de l'orientation des bipyramides dans nos matrices sol gel (à gauche) vue transversale / (à droite) vue du dessus

Précédemment, nous avons pu voir que nos nanoparticules ont, avec la méthode de synthèse de nos composites hybrides, naturellement une orientation préférentielle avec une tendance à être parallèle à la surface du matériau mais avec une orientation aléatoire au sein de ce plan (Figure 164). Cette orientation est plus marquée pour les petites bipyramides. La cinétique rapide de la phase d'évaporation du solvant permet, en effet, aux plus petites particules de s'orienter complétement et seulement partiellement pour les particules plus grosses (en annexe, *J. Mater. Chem. C*, 2013).

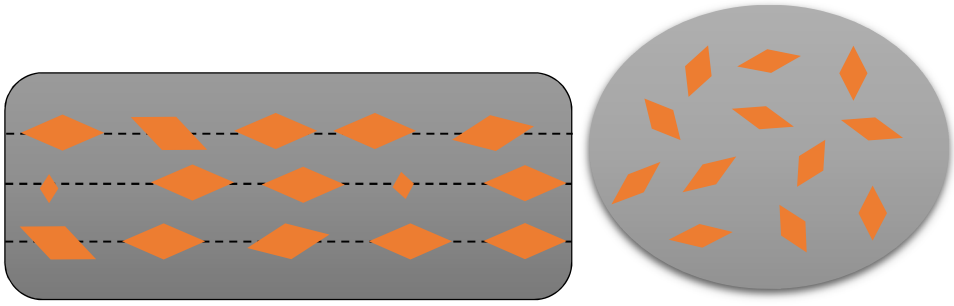


Figure 164 : Orientation naturelle des bipyramides dans nos matrices sol gel (à gauche) vue transversale / (à droite) vue du dessus

Pour obtenir l'orientation homogène de nos bipyramides dans tout le réseau de nos matrices, nous nous sommes dit qu'il fallait accélérer le déplacement naturel des bipyramides pendant l'étape de gélification, surtout en ce qui concerne les grosses particules. A cet effet, nous avons entrepris de réaliser l'étape de gélification en centrifugeuse à une vitesse de 8000 tour/min pendant 5 min. Puis la gélification a été terminée en ouvrant légèrement le bouchon du tube de 15 mL utilisé pour cette centrifugation. Et comme d'habitude, le séchage a été réalisé à l'étuve à 45°C dans ce même tube, en prenant soin d'ouvrir le bouchon pour que la synérèse se passe de manière optimale. Nous avons obtenu grâce à cette méthode de beaux matériaux, un vierge et un dopé à 0,25 mM [Au^0] en bipyramide ayant une LSPR à 764 nm qui, à l'œil nu, montre une très bonne homogénéité malgré le traitement en centrifugation (Figure 165). En effet, bien que la centrifugation soit le mode le plus

utilisé pour faire précipiter les nanoparticules (ce qui en fait la meilleure méthode de purification de ces objets), ici les particules sont très stables dans le milieu : de par leur fonctionnalisation et que ce milieu devienne de plus en plus visqueux pour tendre vers un gel. Nous avons donc dû bien obtenir un mouvement des particules sans les faire précipiter.



Figure 165 : Photos des matériaux obtenus avec gélification en centrifugation, le matériau blanc étant bien sure l'incolore et le violet le dopé en bipyramides

Le gros problème, du fait de leur forme conique, a été de caractériser ces matériaux, car ces matrices ont beau avoir une très bonne résistance mécanique, une fois que l'on crée un défaut, elles se fissurent très rapidement et ont le même comportement que du verre classique. Nous avons pu tout de même réaliser, sur des petits bouts que nous avons cassés minutieusement, des images MEB. Cependant nous n'avons pu pénétrer à l'intérieur du matériau avec cette méthode, la surface de silice de ce dernier ne laissant pas passer les électrons permettant d'obtenir ces images (Figure 166).

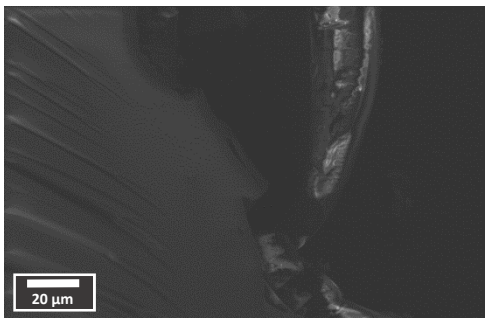


Figure 166 : Image MEB des matériaux obtenus avec gélification en centrifugation dopé en bipyramide.

Nous aurions eu le même problème en MET. Cependant, il serait intéressant, si nous arrivions à couper des tranches avec une épaisseur homogène et avec une surface lisse (quitte à passer par une étape de polissage), de les faire passer en spectroscopie UV-visible et de réaliser des mesures en ellipsométrie. En effet, ces deux méthodes d'analyses nous permettraient de savoir si nous avons bien influencé l'orientation des bipyramides dans nos matrices. Pour la suite de cette étude, une pointe de diamant pourrait faire l'affaire mais cela reste à être tester une fois que le laboratoire l'aura reçue.

Nous venons donc de voir les deux pistes d'amélioration que nous avons essayé de développer au cours de cette thèse, en plus des études autour de l'optimisation des chromophores et de leurs interactions. Nous pouvons dire que l'assemblage des matériaux a donné de très bons résultats. En ce qui concerne le contrôle de l'orientation des nanoparticules anisotropes dans les matrices sol gel, cette étude ne reste pour l'instant qu'une piste d'amélioration et demande à être continuée au laboratoire après cette thèse.

Nous allons voir à présent pour clore ce chapitre une autre application qui pourrait être très intéressante à l'avenir pour le laboratoire, au vu de nos connaissances sur les nanoparticules d'or que ce soit pour les insérer dans des matrices ou de comprendre leurs interactions avec des chromophores : les lasers aléatoires plus connu sous sa traduction en anglais de « random lasing ».

B. Composites pour applications en « Random Lasing »

Ces travaux ont été entrepris avec un laboratoire polonais de l'université de Wroclaw (Prof Jaroslaw Mysliwiec) spécialiste dans ce domaine et devraient faire l'objet d'une publication très prochainement. Un laser aléatoire est une catégorie de laser utilisant comme source un milieu hautement désordonné, cette famille de laser n'utilise pas de cavité optique, ce qui en fait son originalité. Cet effet de laser aléatoire a été observé dans de nombreux milieux tels que des poudres semi conductrices, des céramiques, des couches minces, et surtout deux milieux qui nous intéressent tout particulièrement des lasers à base de chromophores et des couches minces nanostructurées. Nous avons donc dans ce but réalisé des dépôts sur couche mince de nanoparticules (différentes tailles de sphères, de bipyramides et d'étoiles) à différentes concentrations en présence de Rhodamine B à 1% massique, le tout figé par une matrice. Ces dépôts ont été réalisés en mélangeant toutes ces solutions avant de déposer très minutieusement une goutte de mélange sur des plaques de microscope, que nous avons laissées sécher deux jours (Figure 167).

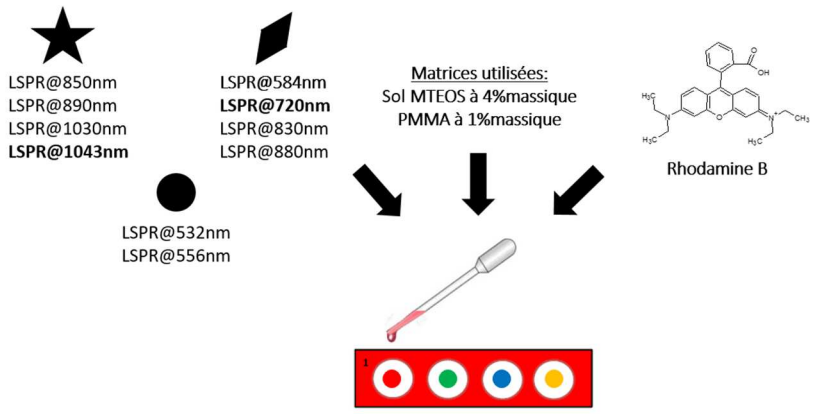


Figure 167 : Schéma des dépôts réalisés pour les premiers tests de laser aléatoire

Nous allons voir succinctement comment on peut expliquer la création de laser aléatoire dans ces dépôts de nanoparticules chromophores. Comme le montre la Figure 168, ce sont les nanoparticules qui sont à l'origine du désordre engendrant ce phénomène. Plus précisément, le laser qui arrive avec une certaine longueur d'onde est piégé à l'intérieur du dépôt grâce à sa diffusion dans toutes les directions de l'espace par les nanoparticules. Pour récupérer le signal en sortie, des capteurs sont placés tout autour du dépôt pour pouvoir capter toutes les longueurs d'onde dans toutes les directions de l'espace et en faire une moyenne.

Les chromophores, ici la Rhodamine B, sont à l'origine du changement de longueur d'onde en sortie. En effet, le laser incident excite les chromophores qui émettent à une autre longueur d'onde par fluorescence. Ce qui est vraiment intéressant avec le désordre créé par les nanoparticules est que les chromophores peuvent être excités plusieurs fois grâce à cet effet assimilable à un « flipper ». En plus d'avoir le rôle de diffuser le laser incident, les nanoparticules doivent avoir aussi un rôle dans l'exaltation des chromophores selon la gamme de longueur d'onde à laquelle on travaille, similairement à ce que nous avons pu voir en limitation optique. Dans ce travail, il sera aussi intéressant de voir si les particules seules se suffisent à elles-mêmes pour obtenir un laser aléatoire sur les dépôts exclusivement avec des nanoparticules que nous avons réalisées.

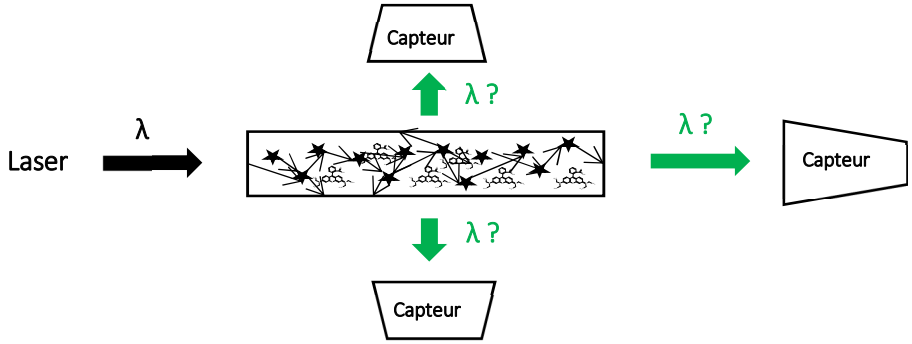


Figure 168 : Schéma du principe de l'obtention de laser aléatoire dans nos dépôts particules/Rhodamine B

Nous pouvons vous présenter les premiers résultats que nous avons pour le moment et qui sont montrés Figure 169. Ces spectres de laser aléatoire en fonction de la densité de la puissance de pompage pour ont été réalisé pour les dépôts des bipyramides avec une LSPR@720nm en présence de rhodamine B et emprisonné dans une matrice de sol, à différentes bandes et longueurs d'onde d'excitation. Pour ces spectres, les paramètres ont été placés en dehors des bandes d'absorption plasmon qu'elles soient longitudinale ou transversale des bipyramides et en dehors de l'excitation à 544 nm de la rhodamine B donc aucun effet observé ne sera dû à de la fluorescence ou à d'autres phénomènes propres à l'absorption ou à l'émission de la rhodamine B ou des nanoparticules. On voit tout d'abord que pour une bande d'excitation de 1mm à 590nm aucun changement n'est remarqué en sortie du dépôt, donc il n'y a pas d'effet laser aléatoire. Cela est surement dû au fait que le laser est trop focalisé et on peut voir en effet qu'en augmentant la bande laser à 5mm pour une excitation de 610nm, on obtient une réponse à 610nm mais aussi à 635nm, ce qui montre que de tels systèmes fonctionnent pour la création de laser aléatoire. Si on augmente même la bande laser à 7mm à cette même longueur d'onde d'excitation, on n'obtient plus que la réponse à 635nm. Ces résultats nous poussent à émettre l'hypothèse que ce n'est que par l'effet flipper que la longueur d'onde du laser est modifié, et que ce n'est que lorsque l'on irradie une grosse surface du dépôt que cet effet est maximum, car le laser a 100% de chance de rencontrer les nanoparticules présentent dans les dépôts.

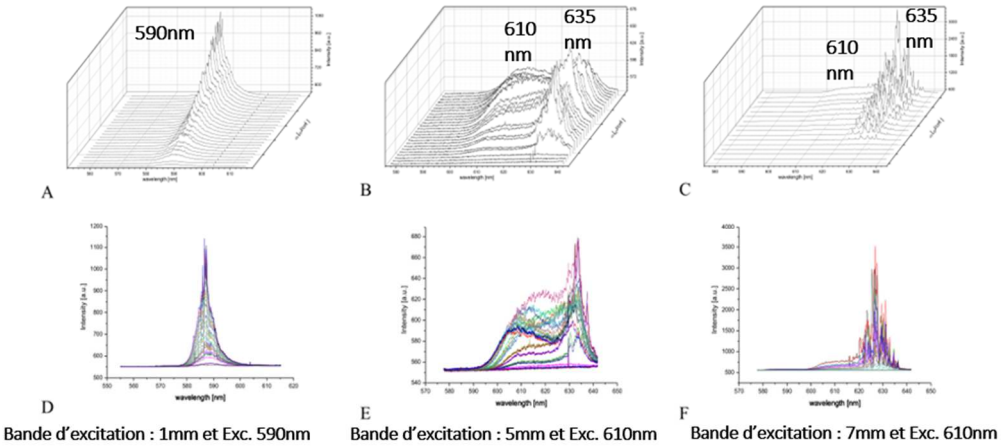


Figure 169 : Spectre de laser aléatoire en fonction de la densité de puissance de pompage pour des matrices de sol avec de la rhodamine B en présence d'AuNPs bipyramidales avec une LSPR@720nm.

Nous avons réalisé en tout, près de 100 dépôts qui attendent d'être analysés. Nous avons pu voir tout de même avec ces premiers résultats que ces systèmes ont clairement du potentiel en tant que générateur de laser aléatoire.

V. Conclusions

Dans ce chapitre nous vous avons exposé notre méthode d'incorporation de chromophores et de nanoparticules d'or dans des matrices sol-gel pour une application qui nous intéresse tout particulièrement au laboratoire, la limitation optique, mais qui peut s'étendre à de nombreuses autres applications (LEDs, capteurs…).

A l'heure actuelle cette méthode est optimisée pour les chromophores pour le visible qui sont compatibles avec nos modes de gélifications, c'est-à-dire qui ne sont pas sensibles aux bases. Nous avons donc pu préparer de nombreux matériaux dopés jusqu'à des concentrations jamais atteintes de 500 mM en chromophore. Ces matériaux dopés avec des acétylures de platine ont montré de très bons résultats en limitation optique permettant d'atteindre des seuils de limitation viable en vue d'une commercialisation future. Nous avons étendu nos gammes de matériaux en incorporant d'autres chromophores, un trifuorène et un complexe de trifluorène, qui devraient eux aussi donner de très bons résultats en limitation.

Nous avons mis ensuite en place une méthode efficace pour incorporer des nanoparticules d'or de différentes formes, telles que des sphères et des bipyramides, dans nos matrices. Pour cela, nous fonctionnalisons ces particules avec un polysiloxane thiolé optimisé au laboratoire et qui permet leur extraction dans le solvant désiré (THF). Nous avons donc réalisé avec cette méthode de nombreux matériaux avec différentes nanoparticules de tailles et de formes différentes qui ont été testé en limitation optique pour voir si les particules ont un effet qui leur est propre à cette application. Ce travail a permis de comprendre un peu mieux le rôle des particules en limitation optique dans les matériaux co-dopés nanoparticule-chromophore.

En effet, bien que les nanoparticules d'or n'aient pas un effet qui leur soit propre en limitation optique, nous avons pu voir qu'elles ont bien un effet d'exaltation en combinaison avec les chromophores. Les résultats en limitation se sont montrés extrêmement intéressants avec des seuils de limitation diminuant de quasiment 40%. Il serait intéressant de faire la même étude avec des étoiles d'or car les tests d'incorporation dans les matériaux ont très bien fonctionné, cependant les mesures en limitation prennent du temps et ne nous ont pas permis de faire cette étude. De plus, les bipyramides allongées sont aussi très intéressantes pour des applications futures de limitation dans l'infrarouge de par leur résonnance de surface plasmon pouvant atteindre près de 2000 nm. Des tests d'incorporations ont aussi été réalisés avec succès.

En vue d'une commercialisation future, nous avons réussi avec succès l'assemblage de matériaux composites « sandwich » par collage ce qui permettra une plus longue durée de vie de ces derniers et de meilleures performances optiques. Nous avons aussi amorcé une étude sur l'orientation des nanoparticules anisotropes dans nos matrices, qui permettrait une augmentation des performances d'absorption. Enfin, nous avons exploité nos connaissances sur les matrices dopées avec nanoparticules et chromophores pour une exploration dans le cadre d'une autre application qui semble parfaitement adapté à ces objets : les lasers aléatoires.

PARTIE IV : PARTIE EXPERIMENTALE ET MODES OPERATOIRES DETAILLES

I. Caractérisations : Appareils utilisés

1. Microscopie Electronique en Transmission (MET, HRTEM et SAED)

Les analyses en microscopie électronique en transmission ont été réalisées sur un microscope TOPCON EM-200B à une tension de 120kV. Le traitement des images obtenus a été réalisé avec le logiciel ImageJ .

2. Spectrophotométrie UV-Visible-NIR

Les mesures de spectrophotométrie UV-Visible-NIR ont été obtenues sur un Perkin Elmer UV-Vis-NIR Lambda 750. Les mesures s'étendant au maximum à 1300 nm ont été mesurées en cuve PMMA ou en quartz si utilisation de solvants organiques. Dans le cas des mesures dépassant les 1300 nm des cuves de 1 mm de trajet optique en quartz ont été utilisées. Les résultats obtenus ont été mis en forme avec le logiciel OriginPro.

Certains des spectres de transmission UV-Vis des matériaux ont été réalisés avec un spectrophotomètre CARY 5g UV-Vis-NIR

3. Analyse granulométrique et mesure du potentiel zeta (DLS)

Les analyses DLS ont été réalisées sur un Malvern ZetaSizer Nano en utilisant les paramètres standards de l'appareil pour la détermination des tailles et les mesures de potentiel zeta. Les résultats obtenus ont été mis en forme avec le logiciel OriginPro.

4. Microscopie Electronique à Balayage (MEB ou SEM)

Les clichés MEB ont été réalisés sur un MEB Zeiss Supra55VP.

5. Analyses RMN du proton et du phosphore

Les analyses en RMN liquide ^{29}Si ont été réalisées sur un Bruker DRX400 (fréquence de 79 MHz pour le silicium), en mode découplé, en utilisant un capillaire d'acétone-d6 comme solvant deutéré de référence. Des optimisations sur le temps de relaxation choisi (d1) ont permis d'utiliser un délai de 5s.

Les analyses en RMN solide sur noyau ^{29}Si ont été réalisées découplées, sur un 500MHz WB Avance III Bruker à 99,36 MHz en utilisant la technique du MAS (Magic Angle Spinning) avec un temps de relaxation d1=300s et une vitesse de rotation de 10 kHz.

Les analyses en RMN liquide sur noyau ^{1}H ont été réalisées sur un Bruker DRX300 en utilisant l'acetone-d6 ou $CDCl_3$ selon les composés à analyser.

Les analyses en RMN liquide sur noyau ^{31}P ont été réalisées sur un Bruker DRX300 en utilisant l'acetone-d6 ou $CDCl_3$ selon les composés à analyser.

Les déplacements chimiques sont donnés en partie par million, avec pour référence le TMS.

6. Spectroscopie de Fluorescence

Les spectres d'émission, d'excitation et les mesures de durées de vie ont été obtenues en utilisant une lampe xénon submicroseconde IBH 5000 comme source lumineuse en conjonction avec un spectromètre IBH en temps résolu. Pour les durées de vie les plus faible, un laser Ti:saphir multimode et accordable ayant des impulsions d'une durée de 200 femtosecondes a été utilisé.

7. Microscopie de fluorescence

Les analyses en microscopie de fluorescence ont été réalisé avec un microscope confocal Zeiss LSM510. L'excitation est obtenue avec un laser à l'argon. La lumière est ensuite réfléchie par un miroir dichroïque et dirigé vers l'échantillon à l'aide d'un A-Plan 40 × objectif Zeiss (NA = 0,65). La fluorescence émise a été recueilli par l'objectif à travers un dichroïque (HFT458 / 514) et un filtre d'émission spectrale .

8. Analyses infrarouge à transformée de Fourier

Les analyses ont été réalisées sur un Perkin-Elmer Spectrum 65 en mode ATR avec une résolution de 4 cm-1. Les résultats obtenus ont été mis en forme avec le logiciel OriginPro.

9. Analyses en limitation

Les mesures de limitation optique dans le visible ont été obtenues sur un banc f/5 en utilisant un laser Nd :YAG doublé en fréquence avec des impulsions de 5 ns. L'énergie du faisceau incident est contrôlée par un système de filtres d'atténuation. Un filtre spatial a été utilisé pour éliminer les imperfections du profil d'intensité du faisceau. Des impulsions uniques ont été utilisées pour les mesures, et le matériau a été décalé entre chaque mesure afin de limiter l'endommagement des matériaux. Les détecteurs utilisés sont de type Ophir PD10-V1-SH pour le signal transmis par le matériau et Ophir PE9 pour le signal de référence.

II. Mode opératoire de la partie I

1. Synthèse de sphère 13nm-citrate

Dans un ballon de 250mL, chauffer à reflux sous agitation 95mL de $HAuCl_4$ à 0.3mM. Ajouter rapidement 5ml d'une solution aqueuse de citrate de sodium à 17mM (ajout rapide). Laisser le mélange agité vigoureusement à reflux pendant 30min. Laisser refroidir à température ambiante à

l'abri de la lumière. Au passage à l'UV le plasmon doit se situer à 520nm avec une absorbance de 1 (ε_{528nm} = 2.47.10^8 M^{-1}.cm^{-1} ; C_{part} = 4nM).

2. Synthèse de sphères d'or par croissance sur germe « seed mediated method »

Synthèse de germes pour préparation des sphères

400µL d'une solution bien froide et fraîchement préparée de $NaBH_4$ (contenant 50mM de $NaBH_4$ et 50mM de NaOH) sont ajoutés très rapidement sous vive agitation à un mélange de 320µL d'$HAuCl_4$ (25mM dans l'eau), 32mL de CTAC (66mM) et 296µL d'HNO_3 (250mM). Après 1 min, l'agitation est arrêtée et la solution est chauffée à 80°C pendant 50 min.

Croissance des sphères

600µL de CTAC et 200µL d'$HAuCl_4$ (25mM) sont ajoutés dans 19,4 mL d'eau MilliQ. Le mélange est agité pendant 15min à 60°C avant d'ajouter 150µL d'HQL (0,4M dans le THF). Enfin, une quantité de germes est ajoutée à cette solution en fonction de la taille finale désirée. Par exemple, pour obtenir des sphères de 45nm, il faut ajouter 120µL de germes.

3. Synthèse de germes pour préparation des bipyramides d'or

100µL d'une solution bien froide et fraîchement préparée de $NaBH_4$ (contenant 50mM de $NaBH_4$ et 50mM de NaOH) sont ajoutés très rapidement (environ 2s) sous vive agitation (1000rpm) à un mélange de 4mL d'$HAuCl_4$ (0,5mM), 4mL de CTAC (95mM) et 72µL d'HNO_3 (250mM) gardé à 20°C. Le mélange vire du jaune clair au rouge orangé. La suspension est agitée pendant 1 min pour éliminer l'hydrogène formé suite à la décomposition du $NaBH_4$ et 16 µL d'acide citrique (1M) sont ajoutés à la solution avant que les fioles ne soient hermétiquement fermées à l'aide d'un bouchon à vis. Les fioles sont ensuite chauffées dans un bain d'eau à 80-85°C pendant 60min pour vieillissement. Pendant cette étape, les germes deviennent plus rouges. Enfin, les fioles sont retirées du bain et stockées à température ambiante.

4. Synthèse des bipyramides d'or

40µL d'$HAuCl_4$ (25mM dans l'eau) sont mélangés à 4mL de CTAB (47mM dans l'eau). 18µL de nitrate d'argent aqueux (10mM) sont ajoutés, suivis de 40µL de 8-hydroxyquinoline (HQL) (0,4M dans l'éthanol). La solution vire au jaune clair.

40µL de germes (le volume de germes est sélectionné de 5 à 1000 µL en fonction de la longueur d'onde SPR désirée) sont ajoutés dans la solution sous agitation. Ce mélange est agité lentement pendant 10s puis mis à l'étuve à 40-45°C pendant 15min. 25µL d'HQL (0,4M dans l'éthanol) sont ajoutés, puis le mélange est remis à l'étuve à 40-45°C pendant 15min.

5. Synthèse des bipyramides d'or allongées

3mg de CTAB sont dissous dans 4mL d'une solution de CTAC (140mM dans l'eau). 40µL d'$HAuCl_4$ (25mM dans l'eau) sont ajoutés, puis 12µL de nitrate d'argent aqueux (10mM), suivis de 40µL de 8-hydroxyquinoline (HQL) (0,4M dans l'éthanol). La solution vire au jaune clair.

40µL de germes (le volume de germes est sélectionné de 30 à 1000 µL en fonction de la longueur d'onde SPR désirée) sont ajoutés dans la solution. Ce mélange est agité lentement pendant 10s puis

mis à l'étuve à 40-45°C pendant 15min. 30µL d'HQL (0,4M dans l'éthanol) sont ajoutés, puis le mélange est remis à l'étuve à 40-45°C pendant 90min.

6. Purification des nanoparticules

Les suspensions de nanoparticules sont centrifugées à 8000rpm pendant 10 à 60 min pour s'assurer de la précipitation totale des bipyramides. Cette étape permet de retirer le réducteur qui n'a pas réagi, le CTAB et autres impuretés. Puis le surnageant jaunâtre a été mis au rebut et une solution de CTAC à 0,1% à pH=3 (1mM HNO_3) a été ajouté pour disperser les particules. La suspension est centrifugée à 8000rpm pendant 5 à 30 min. Le surnageant est généralement violet clair, ce qui indique qu'il contient principalement des sphères et des particules sphéroïdales. Enfin, cette opération est répétée une deuxième fois, et les particules peuvent être stockées dans une solution de CTAB à 0,05% pendant plusieurs mois.

7. Synthèse des étoiles d'or (utilisés comme germe pour la recroissance des pointes)

La synthèse des étoiles se fait en deux étapes.

Fonctionnalisation de germes sphères 13nm-citrate avec du bromure de Domiphen (DOM Br)

10mL de nanoparticules à 4nM [Au^0] sont ajoutés à 10mL de DOM Br à 0,2M sous vive agitation pendant 30 min. Puis la solution est laissée pendant 48h sans agitation à l'abri de la lumière.

Cette solution est ensuite centrifugée à 8000 rpm et le surnageant (surplus de DOM Br) est éliminé. Puis la solution est redispersée dans 20mL d'eau.

Au passage à l'UV, le plasmon doit se situer vers 520nm avec une absorbance de 0,5. (C_{part} = 2nM)

Croissance des étoiles

5mL d'$HAuCl_4$ aqueux (1mM) sont ajoutés à une solution de bromure de myristyle (5mL, 50mM). La solution vire à l'orange. 450 µL d'$AgNO_3$ (4mM) sont ajoutés sous vive agitation, suivi de 200 µL d'HBr (0,2M). Puis toujours sous vive agitation ajouter successivement 100 µL d'acide ascorbique (80mM) suivi immédiatement (1 à 10s maximum) de 250 µL de germes sphères 13nm-DOM (2nM). La solution est agitée pendant 25s puis stockée après retrait du barreau aimanté à l'abri de la lumière à 30°C pendant 12h.

Cette solution peut être conservée telle quelle pour une longue durée. Toutefois, en cas d'utilisation des nanoparticules (fonctionnalisation), ces dernières doivent être purifiées.

Pour cela, la solution est centrifugée (8000rpm), les surnageants retirés et les particules redispersées dans l'eau, et ce à deux reprises.

Pour calculer la concentration de ces nanoétoiles on utilise la loi de Beer-Lambert avec $\varepsilon_{\text{étoile à } 528nm} = 1{,}79.10^{-10} M^{-1}.cm^{-1}$.

8. Synthèse de la recroissance des pointes d'étoiles d'or

1mL d'$HAuCl_4$ aqueux (1mM) sont ajoutés à une solution de bromure de myristyle (9mL, 28mM). La solution vire à l'orange. 112 µL d'$AgNO_3$ (4mM) sont ajoutés sous vive agitation, suivi de 260 µL d'HBr (0,2M). Puis toujours sous vive agitation ajouter successivement 30 µL d'acide ascorbique (80mM) suivi immédiatement (1 à 10s maximum) de la quantité de germes étoiles désirés. Le volume de

germes peut varier de 100 µL à 1mL selon la taille finale désirée. La solution est agitée pendant 25s puis stockée après retrait du barreau aimanté à l'abri de la lumière à 30°C pendant 12h.

Cette solution peut être conservée telle quelle pour une longue durée. Toutefois, en cas d'utilisation des nanoparticules (fonctionnalisation), ces dernières doivent être purifiées. Pour cela, la solution est centrifugée (8000rpm), les surnageants retirés et les particules redispersées dans l'eau, et ce à deux reprises.

Pour calculer la concentration de ces nanoétoiles on considère que la quantité d'étoile n'a pas bougé, il suffit donc de faire un calcul de dilution avec la quantité ajoutée de germes étoiles.

III. Mode opératoire de la partie II

1. Méthode de croissance de couches successives de polyélectrolytes

Les nanoétoiles d'or purifiées sont redispersées dans 5mL d'eau pure (ε_{528nm} = 1,79.$10^{10}$$M^{-1}$.$cm^{-1}$/528nm ; C_{part} = 2,5nM). Une solution aqueuse de polyélectrolytes (10mg/mL, 0,15mM, 3mL) est lentement ajoutée en goutte à goutte à la suspension de nanoétoiles sous vive agitation. La suspension résultante est agitée pendant 3h, puis centrifugée à 8000rpm pendant 10min. Les surnageants sont mis au rebut et les nanoparticules redispersées dans l'eau. L'opération est répétée deux fois.

Pour la première couche de PSS, la solution est agitée pendant 24h pour s'assurer de la bonne adsorption sur la surface.

Une fois les nanoétoiles purifiées et stabilisées par les polyélectrolytes, il est possible de procéder au greffage des chromophores. Les particules ainsi préparées sont diluées dans une solution d'HCl (pH=4) et les solutions de chromophores correspondants (pH=4) sont ajoutées.

2. Méthode de greffage de LY sur bicouche de CTAB

Purifier 5 mL de Bipyramides CTAB avec une LSPR@780nm (0,75mM [Au^0]) en centrifugation pendant 10min à 8000rpm. Retirer le surnageant et redisperser les nanoparticules dans 5 mL d'eau pure. Ajouter 5 mL de LY (DO=0,5) et laisser sous agitation à 45°C pendant une nuit (12h) à l'abri de la lumière. Pour extraire les particules greffées faire une deuxième centrifugation pendant 10min à 8000rpm. Retirer le maximum de surnageant en prenant soin de laisser 100 µL dans le culot pour éviter de perdre des nanoparticules. Redisperser dans le bon volume d'eau pour arriver à la concentration en Au^0 voulu.

IV. Mode opératoire de la partie III

1. Synthèse de sol MTEOS

100 ml de MTEOS (0,5 mol) dans un ballon de 100ml, sont mélangés avec 98,8 ml d'eau (soit r=nH2O/nMTEOS=11) et 1,05 g d'acide citrique hydraté. Le mélange biphasique obtenu est agité à l'ambiante jusqu'à ce qu'il devienne monophasique, indiquant l'hydrolyse du silane. L'agitation à l'ambiante est alors continuée pendant une nuit.

A la fin du chauffage, l'alcool est alors évaporé sous vide (évaporateur rotatif) à 45°C de façon à éliminer les dernières traces d'alcool. Une phase très visqueuse composée majoritairement de MTEOS hydrolysé et partiellement condensé décante alors au fond du ballon. Cette phase est redispersé dans l'éther et la solution obtenue est lavée à l'eau deux à trois fois afin d'éliminer le maximum de catalyseur. La phase étherée est séchée sur $MgSO_4$, puis évaporée et le résidu est repris dans le THF et, pour la colle utilisée dans l'assemblage des matériaux, dans l'éthanol. Le sol est concentré par évaporation sous vide, filtré sur membrane PTFE 0,45µm et stocké à -24°C.

2. Gélification par ajout d'APTES

1g de sol à 30 % massique est pesé dans un moule en PFA puis 45 µl d'APTES sont ajoutés. Le mélange est agité puis le moule est fermé à l'aide d'un bouchon muni d'une cheminée jusqu'à gélification. Le moule est ensuite laissé à sécher pendant 24 à 48h à l'étuve à 45°C. Les matériaux obtenus sont ensuite traités une nuit à 80°C.

Si des chromophores sont ajoutés, ils sont ajoutés en solution dans un solvant identique au sol, ou s'ils sont très solubles, dissous directement dans le sol. Dans tous les cas, l'ajout de chromophores se fait avant l'addition de l'APTES.

3. Préparation de matériaux dopés pour le visible

La masse désirée du ou des chromophores est pesée dans un moule en PFA, puis dissoute dans le minimum de THF, au maximum 500µl (par ml de sol engagé), à chaud si nécessaire. 1 g de sol à 30% massique est alors ajouté. Le mélange est agité (et éventuellement chauffé en cas de recristallisation des chromophores) puis filtré sur filtre PTFE 0,45 µm. 45µl d'APTES sont alors additionnés et le moule est fermé à l'aide d'un bouchon muni d'une cheminée jusqu'à gélification. Le moule est ensuite laissé à sécher pendant 24 à 48h à l'étuve à 45°C. Les matériaux obtenus sont ensuite traités une nuit à 80°C.

Le polissage et les mesures spectroscopiques ont été assurés par notre partenaire FOI et l'Université de Trondheim.

4. Synthèse du polymère P1

8,3 mL (46,95 mmol) de diethoxydimethylsilane, 760 µL (4,18 mmol) de (3-mercaptopropyl)-methyl-dimethoxysilane et 780 µL (3.62 mmol) de (3-glycidoxypropyl)-methyl-dimethoxysilane (GLYDMO) sont mélangés ensemble dans un ballon, équipé d'un condensateur, contenant 4 mL d'eau MilliQ et 40µL d'HCl (0,1 M). Après 20 min d'agitation à temperature ambiante, 380 µL de trimethylamine (2,7 mmol) ont été ajoutés. Le mélange est ensuite chauffé à reflux à 65–70°C pendant 2 h. Enfin, le condensateur est remplacé par un appareil de distillation, 10 mL d'éthanol est ajouté et le mélange est chauffé à 120°C jusqu'à évaporation des solvants.

Le résidu final est dispersé dans de l'éthanol (30 mL) pour conservation.

5. Synthèse du polymère P2

La synthèse de P2 se fait en deux étapes.

Couplage de GLYMO avec du 2-mercaptoéthanol

619 µL (2,8 mmol) de (3-glycidoxypropyl)trimethoxysilane, 199 µL (2,8 mmol) de 2-mercaptoethanol et 500 µL de méthanol sont mélangés dans une fiole de 5 mL neutralisée à l'argon. Après ajout de 12,5 µL (0,1 mmol) de TMG (tetramethylguanidine), le mélange est agité et chauffé pendant 5min à 60°C et laissé revenir à température ambiante pendant 30 min.

Synthèse du polymère P2

500 µL (2,8 mmol) de (3-mercaptopropyl)-methyl-dimethoxysilane, 550 µL d'eau MilliQ et 50 µL d'une solution d'HCL à 0.1 M sont mélangés sous vive agitation dans un ballon, équipé d'un condensateur. Après 10 min, 4,1 mL (23,2 mmol) de diethoxydimethylsilane sont ajoutés au mélange. Enfin, après 10 min, le mélange modifié de GLYMO et 380 µL (3,3 mmol) de TMG sont ajoutés. Le mélange est ensuite chauffé à reflux à 120°C pendant 3h. Puis, le condensateur est remplacé par un appareil de distillation jusqu'à ce que tous les solvants soient évaporés. Le résidu est dispersé dans du diethylether (20 mL), lavé rapidement avec 10 mL d'eau, séché sur MgSO4 et concentré. Le liquide visqueux final est dilué dans 20 mL d'éthanol pour stockage.

6. Fonctionnalisation rapide des nanoparticules d'or pour extraction dans le THF

Les nanoparticules d'or sont purifiées par centrifugation (8000 rpm) et ramenées à une concentration de 0,25 mM [Au^0] par redispersion dans une solution de leur surfactant à 5 mM.

1 ml de cette solution est ensuite mélangée à 25µL de solution de polymères P2 à 1% dans l'éthanol et soniquée 30s au bain à ultrasons. 1 ml de THF est ajouté au mélange avec une agitation manuelle suivi de 225 µL de diéthyléther. L'agitation est maintenue pendant 5s jusqu'à ce que la séparation de phase apparaisse. La phase aqueuse peut être retirée facilement en utilisant une pipette en verre. Afin de stocker les nanoparticules fonctionnalisées ainsi extraites dans le THF, la phase organique est diluée deux fois dans le THF.

7. Fonctionnalisation des nanoparticules d'or avec isolation par centrifugation

4 ml de nanoparticules d'or à 0,25mM [Au^0] dans 2mM de leur surfactant) sont mélangés avec 100 µL de P2 à 1% dans l'éthanol et soniqués pendant 5 min dans un bain à ultrasons. Le mélange est mis à l'étuve pendant au moins 1h (jusqu'à 18h pour les plus grosses particules) à 45°C. Après centrifugation (8000rpm), les particules sont redispersées avec un bain à ultrasons dans l'éthanol, de l'acétone ou du THF.

8. Préparation de matériaux dopés avec nanoparticules d'or

La réalisation des matériaux dopés avec nanoparticules d'or se fait de la manière décrite précédemment (Préparation de matériaux dopés pour le visible). La seule modification est l'addition des particules d'or à la place des chromophores dans le THF dans le sol, juste avant l'ajout de l'APTES.

9. Préparation de matériaux co-dopés pour le visible

La réalisation des matériaux dopés avec nanoparticules d'or se fait de la manière décrite précédemment (Préparation de matériaux dopés pour le visible). La seule modification est l'addition des particules d'or en plus des chromophores dans le THF dans le sol, juste avant l'ajout de l'APTES.

10. Complexation du ligand $Pt(TFb)_2$ sur le complexe de platine $PtCl_2(PBu_3)_2$

Toute ces étapes de synthèse doivent se faire sous argon. Insérer dans un schlenk 400mg de ligand TFb et 120mg du complexe de $PtCl_2(PBu_3)_2$. Fermer le schlenk hermétiquement et faire trois cycles minimum vide/argon. Ajouter sous agitation 3mL de Et_3N (prélever sous argon avec une seringue), la solution devient jaune. Ajouter une pointe de spatule de CuI, la solution devient trouble et jaune fluorescent. Protéger de la lumière et laisser 45 minutes à température ambiante. Une vérification se fait en fin de réaction par CCM pour confirmer la disparition du ligand (éluant : 4mL de Cyclohexane et 1 goutte d'éther).

Purification

Evaporer la Et_3N au Rotavap. Solubiliser dans l'eau les impuretés (éliminer $Et_3NH^+Cl^-$ et les chlorohydrates). Extraire le produit à l'éther puis laver 3 fois la phase éthérée à l'eau. Sécher cette phase éthérée sur $MgSO_4$. Evaporer au rotavap l'éther.

Cristallisation

Dissoudre la poudre grasse obtenue dans de l'éther de pétrole. Rajouter de l'isopropanol jusqu'à ce que le mélange devienne laiteux. Evaporer l'éther de pétrole au Rotavap puis laisser évaporer l'isopropanol à température ambiante une nuit. Obtention d'une poudre légèrement jaune.

11. Méthode d'assemblage de matériaux

Préparation de la colle

Mettre dans un ballon 29 mL de sol MTEOS à 30% dans l'éthanol. Evaporer sous vide à 45°C à l'évaporateur rotatif environ 19 mL d'éthanol. Vérifier en faisant un extrait sec que le sol soit bien concentré à 86±4% sinon ajusté pour être dans cette gamme. Conserver la colle à -24°C. Lors de l'utilisation de la colle conserver là dans un bain de glace pour éviter quelle ne sèche.

Méthode de collage

Bien nettoyer les matériaux pour retirer toutes les poussières. Mettre une goutte de colle à l'aide d'une pipette en verre au milieu du premier matériau. Poser le deuxième matériau par dessus la colle en veillant à ce que les matériaux sont parfaitement alignés (recommencer l'opération pour un collage à trois matériaux). Mettre dans un socle adapté nettoyer au préalable à l'éthanol pour éviter que les matériaux soient en contact direct avec les pistons de la presse.

Mettre en pression à 15kg/cm^2 à 60°C (utilisation d'une presse hydraulique chauffante). Lors de la mise en pression, aller doucement pour éviter que les matériaux ne glissent, lorsque la colle sort de l'interstice entre les matériaux c'est quelle est réparti de manière homogène. Laisser la colle agir pendant 1h30.

CONCLUSION GENERALE

Dans le chapitre 1, nous avons donc présenté toutes les nanoparticules que nous avons soit mises au point soit améliorées tout en présentant leurs propriétés physiques qui nous ont été utiles par la suite. Les synthèses faites au laboratoire utilisent principalement la croissance sur germe qui est une méthode versatile et rapide pour obtenir une large gamme de tailles différentes de nanoparticules monodisperses.

Nous avons mis en place une méthode de synthèse de sphères qui nous permet de couvrir le spectre de 500 à 600 nm en ne faisant varier qu'un seul paramètre, la quantité de germes, et qui nous permet d'obtenir des particules de tailles variant de 5 à plus de 100 nm tout en gardant une bonne monodispersité.

Nous avons mis en place ensuite des méthodes de synthèses pour obtenir des objets à la résonance plasmon plus intéressante. Les bipyramides nous ont montré qu'elles sont d'excellentes candidates pour atteindre des longueurs d'onde supérieures à 600 nm. Pour cela, nous avons amélioré les protocoles déjà mis en place au laboratoire. Nous avons actuellement deux protocoles novateurs de synthèse de bipyramides nous permettant de travailler à des longueurs d'onde comprises entre 500 nm et 2000 nm tout en gardant une bonne intensité et finesse des bandes d'absorption. Pour cela, nous avons développé un procédé permettant de faire des bipyramides dites normales couvrant le spectre de 500 à 1000 nm, et un autre, dont le principal changement concerne le tensioactif, permettant d'obtenir des objets très innovants, les bipyramides allongées. Ces dernières permettent d'atteindre des longueurs d'ondes comprises entre 1000 nm et 2000 nm.

D'autres objets ont été développés ensuite en raison de leurs effets de pointes : les étoiles. Pour ces nanoétoiles, nous nous sommes inspirés de travaux précédents de l'équipe, qui a mis au point un procédé pour une taille et nous l'avons adapté afin d'obtenir plusieurs tailles et ainsi pouvoir travailler à plusieurs longueurs d'ondes sur le modèle des bipyramides. A ces fins, nous avons développé une méthode originale qui ne consiste pas à changer la quantité de germes sphériques ajoutée dans la solution de croissance, mais à partir de petites étoiles pour les faire grossir, nous avons appelé cela la méthode de recroissance de pointes. Cette méthode nous permet d'obtenir des étoiles avec une résonance plasmon comprise entre 800 et 1200 nm. L'intérêt porté à ce type d'objet dans la recherche actuelle devrait être grand de par leur côté innovant.

Nous avons donc une multitude de nanoparticules à notre disposition qui permettent un travail versatile et pluridisciplinaire qui nous apportent de nombreuses collaborations tant ces objets sont insolites.

Dans le chapitre 2, nous avions pour but d'étudier l'effet de ce fort champ électromagnétique créé par la résonance plasmon de surface de nos nanoparticules d'or et qui influence les propriétés photophysiques des chromophores qui se situent dans leur milieu environnant. Nous avons donc étudié les trois paramètres qui régissent ces interactions nanoparticule-chromophore : la distance nanoparticule-chromophore, l'orientation du dipôle moléculaire par rapport à la surface de l'or et le recouvrement spectral des bandes d'absorptions des nanoparticules et des bandes d'absorption et d'émission de fluorescence des chromophores. Ces études ont été rendues possibles par la grande variété de nanoparticules d'or et de chromophores, pour le visible et l'infrarouge, à notre disposition au laboratoire.

Grace à ces études, nous avons maintenant au laboratoire une méthode efficace pour contrôler la distance entre nanoparticules et chromophores par une approche couche par couche, où nous avons déposé électrostatiquement des couches de polyélectrolytes sur la surface de nos nanoétoiles d'or.

Après avoir réussi à déposer un nombre record de 11 couches, nous avons analysé les émissions de fluorescence de différents chromophores déposés avec succès sur chaque couche impaire de polyélectrolytes. Nous avons donc pu déterminer, grâce à cette étude, qu'à des distances comprises entre 4,5 à 15nm, nos différents chromophores étaient bien affectés par le champ de nos étoiles d'or et que jusqu'à 10nm cette fluorescence était quenchée. Cette étude nous a amené aussi des précisions sur l'effet du chevauchement spectral entre les bandes d'extinction des nanoparticules et d'extinction et d'émission des chromophores. En effet, nous avons pu voir que la fluorescence des chromophores est moins diminuée lorsque sa bande d'absorption et sa bande d'émission recouvrent la bande d'extinction des particules anisotropes d'or.

Afin d'élargir nos connaissances sur ces effets de distance et de recouvrement spectral, nous avons réalisé une étude purement fondamentale sur des complexes d'acétylure de platine (PE2 et PE3) en présence de nanosphères d'or pour étudier cette fois l'évolution de leur phosphorescence. Cette méthode peut être utilisée à présent au laboratoire pour avoir une idée de la quantité de particules à mettre en présence de différents chromophores avant de les insérer dans des systèmes plus complexes. Nous avons pu voir aussi que les particules métalliques étaient à l'origine d'une diminution de la durée de vie de nos états excités, ce qui est une bonne chose dans certaines applications comme la limitation optique car plus les molécules ont une phosphorescence rapide et plus elles peuvent être réexcitées rapidement et donc sont plus efficaces en protection contre des lasers.

Pour finir cette partie, nous avons essayé de développer des systèmes greffés avec un greffage direct entre les nanoparticules d'or et différents chromophores pour essayer de comprendre un peu mieux l'effet de l'orientation du dipôle moléculaire par rapport à nos surfaces d'or. En effet, le greffage perpendiculaire des chromophores sur les particules à tendance à exalter leurs propriétés physiques contrairement au greffage direct parallèle qui conduit à un quenching de ces mêmes propriétés. Dans cette partie, nous avons mis en place deux systèmes différents et montrant des résultats prometteurs. Le premier consistant à incorporer un sucre entre la bicouche de surfactant de bipyramides (CTAB) et d'étoiles (MyrBr) d'or qui nous a confirmé en microscopie de fluorescence qu'à proximité des particules une exaltation est possible. Dans cette approche, le chromophore ne forme aucune liaison intime avec la nanoparticule ce qui limite la versatilité de ces objets. Dans une deuxième approche, nous avons donc développé une méthode efficace pour fixer électrostatiquement du Lucifer Yellow intimement avec le tensio-actif stabilisant nos bipyramides. Cependant, le mode de purification par centrifugation a montré ces limites et les résultats en spectroscopie de fluorescence n'ont pas pu être parfaitement analysé. Nous avons essayé par la suite de greffer des cyanines directement sur les particules de manière covalente pour avoir une troisième approche, mais ces résultats se sont avérés malheureusement infructueux. Ce greffage covalent améliorerait la stabilité de nos systèmes, ce qui aurait pu permettre d'insérer avec succès ces systèmes dans nos matrices sol-gel.

Nous avons donc pu voir, dans cette partie, que l'étude des interactions nanoparticule-chromophore est un domaine très large et complexe qui demande énormément de travail avant d'avoir des résultats concluants. De plus, toutes ces manipulations permettent souvent de n'en sortir que des hypothèses. Cependant, nous avons réussi, à notre niveau, à étudier les trois paramètres régissant ces interactions : la distance, l'orientation et le recouvrement spectral. Toutes ces études nous permettent d'un peu mieux comprendre, jour après jour, comment contrôler ces systèmes pour pouvoir transposer ce savoir-faire vers des applications réelles comme la limitation optique et de participer à la grande course à la compréhension de ces systèmes fascinants.

Dans le dernier chapitre nous vous avons transposé notre méthode efficace d'incorporation de chromophores et de nanoparticules d'or à des matériaux sol-gel pour la limitation optique. A l'heure

actuelle, cette méthode est optimisée pour les chromophores pour le visible qui sont compatibles avec nos modes de gélification, c'est-à-dire qui ne sont pas sensibles aux bases. Nous avons donc pu préparer de nombreux matériaux dopés jusqu'à des concentrations jamais atteintes de 500 mM en chromophore. Ces matériaux dopés avec des acétylures de platine ont montré de très bons résultats en limitation optique permettant d'atteindre des seuils de limitation viable en vue d'une commercialisation future. Nous avons étendu nos gammes de matériaux en incorporant d'autres chromophores, un trifluorène et un complexe de trifluorène, qui devraient eux aussi donner de très bons résultats en limitation.

En ce qui concerne la limitation dans l'infrarouge, un procédé de gélification au triméthoxysilane a été utilisé pour pallier à la sensibilité des différents chromophores utilisables dans ce domaine de longueur d'onde. Grace à cette méthode, nous avons pu réaliser des matériaux dopés en azabodipys à des concentrations avoisinant les 10%. Le problème est qu'à cette concentration les résultats en limitation sont moyens. Nous n'avons pas plus poussé malheureusement cette étude pendant cette thèse, car nos collaborateurs qui font les mesures de limitations dans l'infrarouge ont eu des problèmes avec leur banc optique, nous avons donc préféré nous concentrer sur les études dans le visible. Une fois ce problème réglé, il sera intéressant de pousser ce travail dans l'infrarouge soit en trouvant une nouvelle méthode de gélification, soit en travaillant sur une nouvelle matrice ou, ce qui me parait le plus viable rapidement, en optimisant les chromophores pour qu'ils résistent à notre mode de gélification.

Nous avons mis ensuite en place une méthode efficace pour incorporer des nanoparticules d'or de différentes formes, telles que des sphères et des bipyramides, dans nos matrices. Pour cela, nous avons mis au point une méthode de fonctionnalisation efficace de particules d'or avec un polysiloxane thiolé optimisé au laboratoire et qui permet leur extraction dans le solvant désiré. Nous avons donc réalisé avec cette méthode de nombreux matériaux avec différentes nanoparticules de tailles et de formes différentes qui ont été testées en limitation optique et nous savons maintenant que les particules n'ont pas d'effet qui leur est propre pour cette application. Cependant, nous avons pu voir qu'elles ont bien un effet d'exaltation en combinaison avec les chromophores. Les résultats en limitation se sont montrés très intéressants avec des seuils de limitation diminuant de quasiment 40% pour des matériaux co-dopés en PE2 et en nanoparticules d'or (formes sphérique et bipyramidale). Il serait intéressant de faire la même étude avec des étoiles d'or car les tests d'incorporation dans les matériaux ont très bien fonctionné, cependant les mesures en limitation prennent du temps et ne nous ont pas permis de faire cette étude. De plus, les bipyramides allongées sont aussi très intéressantes pour des applications futures de limitation dans l'infrarouge de par leur résonance de surface plasmon pouvant atteindre près de 2000 nm. Des tests d'incorporations ont aussi été réalisés avec succès.

En vue d'une commercialisation future, nous avons aussi réussi avec succès l'assemblage de matériaux par collage ce qui permettra une plus longue durée de vie de ces derniers. Nous avons ouvert aussi une étude sur l'orientation des nanoparticules anisotropes dans nos matrices, qui permettrait une connaissance totale de l'effet de ces dernières, si l'on arrivait à contrôler cette orientation. Enfin, nous avons orienté nos connaissances sur les matrices dopées avec nanoparticules et chromophores à une autre application qui semble parfaitement adapté à ces objets : les lasers aléatoires.

Le but de cette thèse était de développer des méthodes de synthèse de nanoparticules d'or permettant d'avoir un large champ de travail pour comprendre un peu mieux leurs interactions avec des chromophores organiques pour, par la suite, améliorer les performances de nos matrices sol-gel co-dopées en limitation optique. Les deux premiers points ayant été réalisés avec succès, nous aurions aimé avoir encore plus la chance de transposer les connaissances acquises dans le chapitre

sur les interactions nanoparticule-chromophore au dopage des matrices sol-gel pour augmenter davantage nos très bons résultats en limitation. Cependant, les études des interactions que ce soit au niveau du contrôle ou de la compréhension des trois paramètres importants ne sont pas évidentes et ne permet pas souvent de conclure. La partie sur les monolithes nous aura tout de même permis de mieux comprendre nos systèmes nanoparticule-chromophore dans ces milieux solides qui permettent un bon contrôle de la distance.

Dans la suite de cette thèse il serait intéressant de continuer le travail fondamental pour la compréhension et le contrôle des interactions nanoparticule-chromophore tant ce domaine d'investigation est large et offre une multitude d'applications. Il serait aussi intéressant d'étudier plus de chromophores en limitation pour le visible tels que les fluorènes qui ont montré de très bons résultats en ce qui concerne leur insertion dans les matrices tout en continuant de tester différentes nanoparticules d'or de différentes formes, tailles et concentrations même si ce dernier point a déjà été bien avancé dans cette thèse. Il serait aussi intéressant, une fois le banc optique pour les mesures de limitations dans l'infrarouge de nos partenaires réparé, de développer nos connaissances vers ces longueurs d'onde et de déterminer par la même occasion l'efficacité d'exaltation de nos nanobipyramides allongées.

Nous espérons que cette thèse a apporté une contribution utile à l'avancée du contrôle et aux études des matériaux hybrides plasmoniques pour des applications optiques.

RÉFÉRENCES

1. **Halas, N. J.** *2008, ACSNano, Vol. 2, p. 179.*

2. **Murphy, C. J., Sau, T. K., Gole, A. M., Orendorff, C. J., Gao, J. X., Gou, L., Hunyadi, S. E., Li, T.** *2005, J. Phys. Chem. B, Vol. 109 (29), p. 13857.*

3. **Burda, C., Chen X., Narayanan, R., El-Sayed, M. A.** *2005, Chem. Rev., Vol. 105, p. 1025.*

4. **Sau, T. K., Rogach, A. L., Jackel, F., Klar, T. A., Feldmann, J.** *2010, Adv. Mater., Vol. 22 (16), p. 1805.*

5. **Talapin, D. V., Lee, J. S., Kovalenko, M. V., Shevchenko, E. V.** *2010, Chem. Rev., Vol. 110 (1), p. 389.*

6. **Cuenya, B. R.** *2010, Thin Solid Films, Vol. 518 (12), p. 3127.*

7. **Daniel, M. C., Astruc, D.** *2004, Chem. Rev., Vol. 104 (1), p. 293.*

8. **Eustis, S., El-Sayed M. A.** *2006, Chem. Soc. Rev., Vol. 35, p. 209.*

9. **Sardar, R., Funston, A. M., Mulvaney, P., Murray, R. W.,.** *2009, Langmuir, Vol. 25 (24), p. 1384.*

10. **Zhou, J. F., Ralston, J., Sedev, R. , Beattie, D. A.** *2009, J. Colloid Interface Sci., Vol. 331 (2), p. 251.*

11. **Rosi, N. L., Mirkin, C. A.** *2005, Chem. Rev., Vol. 105, p. 1547.*

12. **Giljohann, D. A., Seferos, D. S., Daniel, W. L., Massich, M. D., Patel, P. C., Mirkin C. A.** *2010, Angew. Chem., Int. Ed., Vol. 49 (19), p. 3280.*

13. **Lance K., Coronado, E., Zhao, L. L., Schatz G. C.** *2003, J. Phys. Chem. B, Vol. 107, p. 668.*

14. **Prashant, K. J., Huang, X., El-Sayed, I. H., El-Sayed, M. A.** *2007, Plasmonics, Vol. 2, p. 107.*

15. **Zhang, W., Brongersma, S. H., Richard, O., Brijs, B., Palmans , R., Froyen, L., Maex, K.** *2004, Microelectronics Engineering, Vol. 76, p. 146.*

16. **Rayleigh, L.** *1871, Philosophical Magazine, Vol. A41, p. 447.*

17. **Kreibig, U., Vollmer, M.** *Optical properties of metal clusters, Springer, Berlin, Allemagne : s.n., 1995.*

18. **Caucheteur, C.** *2014, Technique de l'ingénieur, Vol. AF3565.*

19. **Brongersma, M.L., KIK, P. G.** *Surface plasmon nanophotonics, Springer, Dordrecht, Pays-Bas : s.n., 2007.*

20. **Berini, P.** *2009, Advances in Optics and Photonics, Vol. 1, p. 484.*

21. **Guérard., D., Janot, R.** *2002, J. All. Comp., Vol. 333, p. 310.*

22. **Buckmaster, R., Hanada, T., Kawazoe, Y., Cho, M. W., Yao, T., Urushihara, N., Yamamoto, A.** *2005, Nano Lett., Vol. 5, p. 771.*

23. **Shen, H., Chen, B., Lu, G., Ning, T., Guan, D., Zhou, Y., Chen, Z.** *2006, Nanotechnology, Vol. 17, p. 4274.*

24. **Bönneman, H., Brinkmann, R., Neiteler, P.** *1994, Appl. Organomet. Chem. , Vol. 8, p. 361.*

25. **Reetz, M. T., Helbig, W.** *1994, J. Am. Chem. Soc. , Vol. 116, p. 7401.*

26. **Reetz, M. T., Quaiser, S. A.** *1995, Angew. Chem. Int. Ed. , Vol. 34, p. 2240.*

27. **Esumi, K., Tano, T., Meguro, K.** *1989, Langmuir , Vol. 5, p. 268.*

28. **Kurihara, K., Kizling, J., Stenius, P., Fendler, J. H.** *1983, J. Am. Chem. Soc., Vol. 105, p. 2574.*

29. **Torigoe, K., Esumi, K.** *1992, Langmuir, Vol. 8, p. 59.*

30. **Esumi, K., Suzuki, A., Aihara, N., Usui, K., Torigoe, K.** *1998, Langmuir , Vol. 14, p. 3157.*

31. **Suslick, K. S., Choe, S. B., Cichowlas, A. A., Grinstaff, M. W.** *1991, Nature , Vol. 353, p. 414.*

32. **Philippot, K., Chaudret, B.** *2003, C. R. Chimie , Vol. 6, p. 1019.*

33. **Chaudret, B.** *2005, C. R. Physique, Vol. 6, p. 117.*

34. **Klabunde, K. J., Habdas, J., Gardenas-Trevino, G.** *1989, Chem. Mat. , Vol. 1, p. 481.*

35. **Durán Pachón, L., Rothenberg, G.,.** *2008, Appl. Organometal. Chem. , Vol. 22, p. 288.*

36. **Roucoux, A., Schulz, J., Patin, H.** *2002, Chem. Rev. , Vol. 102, p. 3757.*

37. **Starkey Ott, L., Finke, R. G.** *2007, Coord. Chem. Rev., Vol. 251, p. 1075.*

38. **Lin, Y., Finke, R. G.** *1994, J. Am. Chem. Soc. ., Vol. 116, p. 8335.*

39. **Faraday, M.** *1847, Phil. Trans. R. Soc. , Vol. 147, p. 145.*

40. **Turkevich, J., Stevenson, P. C., Hillier, J.** *1951, Discussion of the Faraday Society, Vol. 11, p. 55.*

41. **Frens, G.** *1973, Nature-Physical Science, Vol. 241 , p. 20.*

42. **Pluchery, O., Carriere, M.** *2011, Technique de l'ingénieur, Vol. NM900.*

43. **Brust, M., Walker, M., Bethell, D., Schiffrin., D. .J., Whyman, R.** *1994, J. Chem. Soc.-Chemical Communications, p. 801.*

44. **Hostetler, M. J., Wingate, J. E., Zhong, C. J. Harris, J. E., Vachet, R. W., Clark, M. R., Londono, J. D., Green, S. L., Stokes, J. J., Wignall, G. D., Glish, G. L., Porter, M. D., Evans, N. D., Murray, R. W.** *1998, Langmuir, Vol. 14, p. 17.*

45. **Brown, K. R., Walter, D. G., Natan, M.** *2000, J. Chem. Mater. , Vol. 12 , p. 306.*

46. **Jana, N. R., Gearheart, L. et Murphy, C. J.** *2001, J. Phys. Chem. B., Vol. 105, p. 4065.*

47. **Busbee, B. D., Obare, S. O., Murphy, C. J.** *2003, Adv. Mater., Vol. 15 , p. 414.*

48. **Wu, H., Huang, W., Huang, M. H.** *2007,, Crystal Growth & Design. , Vol. 7 , p. 831.*

49. **Takenaka, Y., Kitahata, H., Yamada, N. L., Seto, H., Hara, M.** *2011, J. Colloid Interf. Science., Vol. 356 , p. 111.*

50. **Takenaka, Y., Kitahata, H.** *2009, Chem. Phys. Lett. Elsevier B.V. , Vol. 467 , p. 327.*

51. **Jiang, X. C., Pileni, M. P.** *2007, Colloids Surfaces A. , Vol. 295 , p. 228.*

52. ***Jiang, X. C., Brioude, A., Pileni, M. P.*** *2006, Colloids Surfaces A., Vol. 277, p. 201.*

53. ***Koeppl, S., Solenthaler, C., Caseri, W., Spolenak, R.*** *2011, Journal of Nanomaterials. , Vol. 2011, p. 1.*

54. ***Chen, H., Shao, L., Li, Q., Wang, J.*** *2013, Chem. Soc. Rev., Vol. 42, p. 2679.*

55. ***Jana, N. R., Gearheart, L., Murphy, C. J.*** *2001, Adv. Mater. , Vol. 13 , p. 1389.*

56. ***Liu, M., Guyot-Sionnest, P.*** *2005, J. Phys. Chem. B. , Vol. 109 , p. 22192.*

57. ***Navarro, J. R. G., Manchon, D., Lerouge, F., Cottancin, E., Lermé, J., Bonnet, C., Chaput, F., Mosset, A., Pellarin, M., Parola, S.*** *2012, Nanotechnology. , Vol. 23, p. 145707.*

58. ***Kou, X., Ni, W., Tsung, C.-K., Chan, K., Lin, H.-Q., Stucky, G. D., Wang, J.*** *2007, Small. , Vol. 3, p. 2103.*

59. ***Geitner, N. K., Doepke, A., Fickenscher, M. A., Yarrison-Rice, J. M., Heineman, W. R., Jackson, H. E., Smith, L. M.*** *2011, Nanotechnology., Vol. 22, p. 275607.*

60. ***Nedelec, J.-M., Courtheoux, L., Jallot, E., Kinowski, C., Lao, J., Laquerriere, P., Mansuy, C., Renaudin, G., Turrell, S. J.*** *2007, Sol–Gel Sci. Tech., Vol. 46, p. 259.*

61. ***Tran, T. T., Lu, X. J.*** *2011, Phys. Chem. C. , Vol. 115, p. 3638.*

62. ***Hao, E., Bailey, R. C., Schatz, G. C., Hupp, J. T., Li, S.*** *2004, Nano Lett., Vol. 4, p. 327.*

63. ***Nehl, C. L., Liao, H., Hafner, J. H.*** *2006, Nano Lett. , Vol. 6, p. 683.*

64. ***Navarro, J. R. G., Manchon, D., Lerouge, F., Blanchard, N. P., Marotte, S., Leverrier, Y., Marvel, J., Chaput, F., Micouin, G., Gabudean, A.-M., Mosset, A., Cottancin, E., Baldeck, P. L., Kamada, K., Parola, S.*** *2012, Nanotechnology, Vol. 23, p. 465602.*

65. ***Garg, N., Scholl, C., Mohanty, A., Jin, R. 2010 Langmuir.*** *2010, Langmuir, Vol. 26, p. 10271.*

66. ***Rohm and Haas.*** *the Sodium Borohydride Digest. [En ligne] http://www.dow.com/assets/attachments/industry/pharma_medical/chemical_reagents/reducing_agents/sodium_borohydride_digest.pdf.*

67. ***Sivapalan, S. T., Vella, J. H., Yang, T. K., Dalton, M. J., Swiger, R. N., Haley, J. E., Cooper, T. M., Urbas, A. M., Tan, L.-S., Murphy, C. J.*** *2012, Langmuir, Vol. 28, p. 9147.*

68. ***Zhang, L., Xia, K., Lu, Z., Li, G., Chen, J., Deng, Y., Li, S., Zhou, F., He, N.*** *2014, Chem. Mater., Vol. 28, p. 9147.*

69. ***Kumar, P. S., Xia, K., Lu, Z., Li, G., Chen, J., Deng, Y., Li, S., Zhou, F., He, N.*** *2008, Chem. Mater., Vol. 19, p. 015606.*

70. ***Zhou, L., Liu, Z., Zhang, H., Cheng, S., Fan, L.-J., Ma, W.*** *2014, Nanoscale, Vol. 6, p. 12971.*

71. ***Zhou, G., Yang, Y., Han, S., Chen, W., Fu, Y., Zou, C., Zhang, L., Huang, S.*** *2013, ACS app. Mater. Interfaces, Vol. 5, p. 13340.*

72. ***Ha, T. H., Koo, H.-J., Chung, B. H.*** *2007, J. Phys. Chem. C. , Vol. 111, p. 1123.*

73. ***Millstone, J. E., Wei, W., Jones, M. R., Yoo, H., Mirkin, C. A.*** *2008, Nano lett., Vol. 8, p. 2526.*

74. ***Mettela, G., Boya, R., Singh, D., Kumar, G. V. P., Kulkarni, G. U.*** *2013, Sci Rep, Vol. 3, p. 1793.*

75. ***Murphy, C. J., Thompson, L. B., Chernak, D. J. Yang, J. A., Sivapalan, S. T., Boulos, S. P. Huang, J., Alkilany, A. M., Sisco, P. N.*** *2011, Current Opinion in Colloid & Interface Science, Vol. 16, p. 128.*

76. ***Hubert, F., Testard, F., Spalla, O.*** *2008, Langmuir, Vol. 24, p. 9219.*

77. ***Liu, M. Guyot-Sionnest, P., Lee, T. W., Gray, S. K.*** *2007, Phys. Rev. B, Vol. 76, p. 235428.*

78. ***Chen, S., Wang, Z. L., Ballato, J., Foulger, S. H., Carroll, D. L.*** *2003, J. Am. Chem. Soc., Vol. 125, p. 16186.*

79. ***Guerrero-Martinez, A., Barbosa, S., Pastoriza-Santos, I., Liz-Marzan, L. M.*** *2011, Current Opinion in Colloid & Interface Science, Vol. 16, p. 118.*

80. ***Navarro, J. R. G., Lerouge, F., Cepraga, C., Micouin, G., Favier, A., Chateau, D., Charreyre, M.-T., Lanoë, P.-H., Monnereau, C., Chaput, F., Marotte, S., Leverrier, Y., Marvel, J., Kamada, K., Andraud, C., Baldeck, P. L., Parola, S.*** *2013, Biomaterials, Vol. 34, p. 8344.*

81. ***Thomas, M., Greffet, J.-J., Carminati, R., Arias-Gonzalez, J. R.*** *2004, Appl. Phys. Lett., Vol. 85, p. 3863.*

82. ***Chowdhury, S., Wu, Z., Jaquins-gerstl, A., Liu, S., Dembska, A., Armitage, B. A., Jin, R., Peteanu, L. A.*** *2011, J. Phys. Chem. C, Vol. 115, p. 20105.*

83. ***Chaumeton, G. : Pigments et Colorants. Cours.*** *[En ligne] 2010. http://guy.chaumeton.pagesperso-orange.fr/scphysiques2010/1sch01.htm.*

84. ***Göppert-Mayer, M.*** *1931, Annalen der Physik. , Vol. 273, p. 273.*

85. ***Kaiser, W., Garret, C. G. B.*** *1961, Phys. Rev. Lett., Vol. 7, p. 229.*

86. ***Kleinman, D. A.*** *1962, Phys. Rev., Vol. 125, p. 87.*

87. ***Yang, Y., Lowry, M., Schowalter, C. M., Fakayode, S. O., Escobedo, J. O., Xu, X., Zhang, H., Jensen, T. J., Fronczek, F. R., Warner, I. M. et al.*** *2006, J. Am. Chem. Soc., Vol. 128, p. 14081.*

88. ***König, K., Simon, U., Halbhuber, K. J.*** *1996, Cell. Molecul. Bio., Vol. 42, p. 1181.*

89. ***Mukherjee, A.*** *1993, Appl. Phys. Lett., Vol. 62, p. 3423.*

90. ***Tutt, L., Boggess, T. F.*** *17, 1993, Prog. Quant. Electr., p. 299.*

91. ***Shao, P., Huang, B., Chen, L., Liu, Z., Qin, J., Gong, H., Ding, S., Wang, Q.*** *2005, J. Mater. Chem., Vol. 15, p. 4502.*

92. ***Lin, T.-C., He, G. S., Prasad, P. N., Tan, L.-S.*** *2004, J. Mater. Chem., Vol. 14, p. 982.*

93. ***Zheng, Q., et al.*** *2005, J. Mater. Chem., Vol. 15, p. 3488.*

94. ***Wang, I., Botzung-Appert, E., Stéphan, O., Ibanez, A., Baldeck, P. L.*** *J. Opt. A., Vol. 4, p. 5258.*

95. ***Barsu, C., Andraud, C., Amari, N., Spagnoli, S., Baldeck, P. L.*** *2005, J. Nonlinear Opt. Phys. Mater., Vol. 14, p. 311.*

96. ***Barsu, C., Anemian, R., Andraud, C., Stephan, O., Baldeck, P. L.*** *2006, Mol. Cryst. Liq. Cryst., Vol. 446, p. 175.*

97. ***Anemian, R., Andraud, C., Nunzi, J. M., Morel, Y., Baldeck, P. L.*** *2000, Proceedings of SPIE., Vol. 4106.*

98. ***Birks, J. B.*** *1970, Photophysics of Aromatic Molecules.*

99. ***Hönerlage, B., Schell, J., Levy, R.*** *1999, Nonlinear Opt., Vol. 21, p. 189.*

100. ***Helfin, J. R., Marciu, D., Figura, C.*** *1997, Proceeding of SPIE., Vol. 3146, p. 142.*

101. ***Cha, M., Saraciftici, N. S. et Heeger, A.*** *1995, J. Appl. Phys. Lett., Vol. 67, p. 3850.*

102. ***Tutt, L. W, et Kost.*** *1992, A. Nature., Vol. 356, p. 225.*

103. ***Mansour, K., Fuqua, P., Marder, S. R.*** *1994, Proceeding of SPIE., Vol. 2143, p. 239.*

104. ***Signorini, R., Meneghetti, M., Bozio, R., Maggini, M., Scorrano, G., Prato, M., Brusatin, G., Innocenzi, P., Guglielmi, M.*** *2000, Carbon., Vol. 38, p. 1653.*

105. ***Cooper, T. M., McLean, D. G., Rogers, J. E.*** *2001, Chem. Phys. Lett., Vol. 349, p. 31.*

106. ***Rogers, J. E., Cooper, T. M., Fleitz, P. A., Glass, D. J., McLean, D. G.*** *2002, J. Phys. Chem. A., Vol. 106, p. 10108.*

107. ***Perry, J. W., Mansour, K., Marder, S. R., Perry, K. J., Alvarez, D., Choong, I.*** *1994, Opt. Lett., Vol. 19, p. 625.*

108. ***Cooper, T. M., Krein, D. M., Burke, A. R., Mclean, D. G., Rogers, J. E., Slagle, J. E., Saic, D. G. M.*** *2006, J. Phys. Chem. A., Vol. 110, p. 13370.*

109. ***Chen, S.-A., Lu, H.-H., Huang, C.-W.*** *2008, Adv Polym Sci, Vol. 212, p. 49.*

110. ***Neher, D.*** *2001, Macromol Rapid Commun, Vol. 22, p. 1365.*

111. ***Bundgaard, E., Krebs, F. C.*** *2007, Sol Energy Mater Sol Cells, Vol. 91, p. 954.*

112. ***Thomas, S. W., Joly, G. D., Swager, T. M.*** *2007, Chem Rev, Vol. 107, p. 1339.*

113. ***Scherf, U., List, E. J. W.*** *2002, Adv Mater, Vol. 14, p. 477.*

114. ***Chen, P., Yang, G., Liu, T., Li, T., Wang, M., Huang, W.*** *2006, Polym Int, Vol. 55, p. 473.*

115. ***Chen, R.-F., Zheng, C., Fan, Q.-L., Huang, W. J.*** *2007, Comput Chem, Vol. 28, p. 2091.*

116. ***Jansson, E., Jha, P. C., Agren, H.*** *2007, Chem Phys, Vol. 336, p. 91.*

117. ***Klaerner, G., Miller, R. D.*** *1998, Macromolecules, Vol. 31, p. 2007.*

118. ***Aneniam, R., Mulatier, J.-C., Andraud, C., Stéphan, O., Vial, J.-C.*** *2002, Chem Commun, p. 1608.*

119. ***Jo, J., Chi, C., Höger, S., Wegner, G., Yoon, D. Y.*** *2004, Chem Eur J, Vol. 10, p. 2681.*

120. ***Dudek, S. P., Pouderoijen, M., Abbel, R., Schenning, A. P. H. J., Meijer, E. W.*** *2005, J Am Chem Soc, Vol. 127, p. 11763.*

121. ***Geng, Y., Trajkovska, A., Katsis, D., Ou, J. J., Culligan, S. W., Chen, S. H.*** *2002, J Am Chem Soc, Vol. 124, p. 8337.*

122. ***Grimsdale, A. C., Müllen, K.*** *2007, Macromol Rapid Commun, Vol. 28, p. 1676.*

123. ***Grimsdale, A. C., Müllen, K.*** *2008, Adv Polym Sci, Vol. 212, p. 1.*

124. ***Wang, J., Hernandez, Y., Lotya, M., Coleman, J. N., Blau, W.*** *2009, J. Adv. Mater., Vol. 21, p. 2430.*

125. ***Sun, X., Yu, R. Q., Xu, G.-Q., Hor, T. S. A., Ji, W.*** *1998, Appl. Phys. Lett., Vol. 73, p. 3632.*

126. ***Kamanina, N. V., Bagrov, I. V., Belousova, I. M., Kognovitskii, S. O., Zhevlakov, A. P.*** *2001, Opt. Commun., Vol. 194, p. 367.*

127. ***Kamanina, N. V., Voronin, Y. M., Varnaev, A. V., Bagrov, I. V., Zhevlakov, A. P.*** *2003, Synth. Met., Vol. 138, p. 317.*

128. ***Thorne, J. R. G., Kuebler, S. M., Denning, R. G., Blake, I. M., Taylor, P. N., Anderson, H. L.*** *1999, Chem. Phys., Vol. 248, p. 181.*

129. ***Drobizhev, M., Stepanenko, Y., Rebane, A., Wilson, C. J., Screen, T. E. O., Anderson, H. L.*** *2006, J. Am. Chem. Soc., Vol. 128, p. 12432.*

130. ***Hales, J. M., Cozzuol, M., Screen, T. E. O., Anderson, H. L., Perry, J. W.*** *2009, Optics express., Vol. 17, p. 18478.*

131. ***Bouit, P., Wetzel, G., Berginc, G., Loiseaux, B., Toupet, L., Feneyrou, P., Bretonnière, Y., Kamada, K., Maury, O., Andraud, C.*** *2007, Chem. Mater., Vol. 19, p. 5325.*

132. ***Hales, J. M., Zheng, S., Barlow, S., Marder, S. R., Perry, J. W.*** *2006, J. Am. Chem. Soc., Vol. 128, p. 11362.*

133. ***Matichak, J. D., Hales, J. M., Ohira, S., Barlow, S., Jang, S.-H., Jen, A. K. Y., Brédas, J.-L., Perry, J. W., Marder, S. R.*** *2010, ChemPhysChem, Vol. 11, p. 130.*

134. ***Matichak, J. D., Hales, J. M., Barlow, S., Perry, J. W., Marder, S. R.*** *2011, J. Phys. Chem. A, Vol. 115, p. 2160.*

135. ***Fu, J., Padilha, L. A., Hagan, D. J., Van Stryland, E. W., Przhonska, O. V., Bondar, M. V., Slominsky, Y. L., Kachkovski, A. D.*** *2007, J. Opt. Soc. Am. B, Vol. 24, p. 56.*

136. ***Webster, S., Fu, J., Padilha, L. A., Przhonska, O. V., Hagan, D. J., Van Stryland, E. W., Bondar, M. V., Slominsky, Y. L., Kachkovski, A. D.*** *2008, Chem. Phys., Vol. 348, p. 143.*

137. ***Hales, J. M., Matichak, J., Barlow, S., Ohira, S., Yesudas, K., Brédas, J.-L., Perry, J. W., Marder, S. R.*** *2010, Science, Vol. 327, p. 1485.*

138. ***Chung, S.-J., Zheng, S., Odani, T., Beverina, L., Fu, J., Padilha, L. A., Biesso, A., Hales, J. M., Zhan, X., Schmidt, K., Ye, A., Zojer, E., Barlow, S., Hagan, D. J., Van Stryland, E. W., Yi, Y., Shuai, Z., Pagani, G. A., Brédas, J.-L., Perry, J. W.*** *2006, Am. Chem. Soc., Vol. 128, p. 14444.*

139. ***Bouit, P.-A., Di Piazza, E., Rigaut, S., Le Guennic, B., Aronica, C., Toupet, L., Andraud, C., Maury, O.*** *2008, Org. Lett., Vol. 10, p. 4159.*

140. ***de Aberasturi, D. J., Serrano-Montes, A. B., Liz-Marzan, L. M.*** *2015, Adv. Opt. Mater. , Vol. 3, p. 602.*

141. ***Lakowicz, J. R.*** *2005, Plasmonics, Vol. 1, p. 5.*

142. ***Lauchner, A., Schlather, A. E., Manjavacas, A., Cui, Y., McClain, M. J., Stec, G. J., de Abajo, F. J. G,. Nordlander, P., Halas, N. J.*** *2015, Nano Lett. , Vol. 15, p. 6208.*

143. ***Zheng, Y. B., Kiraly, B., Weiss, P. S., Huang, T. J.*** *2012, Nanomedicine , Vol. 7, p. 751.*

144. ***Guerrero-Martinez, A., Grzelczak, M., Liz-Marzan, L. M.*** *2012, ACS Nano , Vol. 6, p. 3655.*

145. ***Liz-Marzan, L. M.*** *2013, J. Phys. Chem. Lett. , Vol. 4, p. 1197.*

146. ***Kauranen, M., Zayats, A. V.*** *2012, Nat. Photonics, Vol. 6, p. 737.*

147. ***Dreaden, E. C., Alkilany, A. M., Huang, X. H., Murphy, C. J., El-Sayed, M. A.*** *2012, Chem. Soc. Rev., Vol. 41, p. 2740.*

148. ***Zhao, P. X., Li, N., Astruc,D.*** *2013, Coord. Chem. Rev. , Vol. 257, p. 638.*

149. ***Jain, P. K., Huang, X. H., El-Sayed, I. H., El-Sayed, M. A.*** *2008, Acc. Chem. Res. , Vol. 41, p. 1578.*

150. ***Zeng, S. W., Baillargeat, D., Ho, H. P., Yong, K. T.*** *2014, Chem. Soc. Rev. , Vol. 43, p. 3426.*

151. ***Bauch, M., Toma, K., Toma, M., Zhang, Q., Dostalek, J.*** *2013, Plasmonics, Vol. 9, p. 781.*

152. ***Webb, J. A., Bardhan, R.*** *2014, Nanoscale, Vol. 6, p. 2502.*

153. ***Lakowicz, J. R., Ray, K., Chowdhury, M., Szmacinski, H., Fu, Y., Zhang, J., Nowaczyk, K.*** *2008, Analyst, Vol. 133, p. 1308.*

154. ***Bohren, C. F., Huffman, D. R.*** *New York : s.n., 1983, Absorption and Scattering of Light by Small Particles, Wiley-Interscience.*

155. ***Henglein, A.*** *1989, Chem. Rev., Vol. 89, p. 1861.*

156. ***Kreibig, U., Genzel, L.*** *1985, Surf. Sci. , Vol. 156, p. 678.*

157. ***Link, S., El-Sayed, M. A.*** *1999, J. Phys. Chem. B , Vol. 103, p. 4212.*

158. ***Link, S., Wang, Z. L., El-Sayed, M. A.*** *1999, J. Phys. Chem. B, Vol. 103, p. 3529.*

159. ***Hutter, E., Fendler, J. H.*** *2004, Adv. Mater., Vol. 16, p. 1685.*

160. ***Liu, N., Hentschel, M., Weiss, T., Alivisatos, A. P., Giessen, H.*** *2011, Science, Vol. 332, p. 1407.*

161. ***Luther, J. M., Jain, P. K., Ewers, T., Alivisatos, A. P.*** *2011, Nat. Mater. , Vol. 10, p. 361.*

162. ***Jain, P. K., Lee, K. S., El-Sayed, I. H., El-Sayed, M. A.*** *2006, J. Phys. Chem. B , Vol. 110, p. 7238.*

163. ***Link, S., Mohamed, M. B., El-Sayed, M. A.*** *1999, J. Phys. Chem. B , Vol. 103, p. 3073.*

164. ***Grzelczak, M., Perez-Juste, J., Mulvaney, P., Liz-Marzan, L. M.*** *2008, Chem. Soc. Rev. , Vol. 37, p. 1783.*

165. ***Lux, F., Lerouge, F., Bosson, J., Lemercier, G., C. Andraud, C., Vitrant, G., Baldeck, P. L., Chassagneux, F., Parola, S.*** *2009, Nanotechnology, Vol. 20, p. 355603.*

166. ***Zaiba, S., Lerouge, F., Gabudean, A. M., Focsan, M., Lerme, J., Gallavardin, T., Maury, O., Andraud, C., Parola, S., Baldeck, P. L.*** *2011, Nano Lett. , Vol. 11, p. 2043.*

167. ***Goldmann, C., Lazzari, R., Paquez, X., Boissiere, C., Ribot, F., Sanchez, C., Chaneac, C., Portehault, D.*** *2015, ACS Nano , Vol. 9, p. 7572.*

168. ***Tam, F., Goodrich, G. P., Johnson, B. R., Halas, N. J.*** *2007, Nano Lett., Vol. 7, p. 496.*

169. ***Meng, X., Grote, R. R., Dadap, J. I., Panoiu, N. C., Osgood, R. M.*** *2014, Opt. Express, Vol. 22, p. 22018.*

170. ***Lal, S., Link, S., Halas, N. J.*** *2007, Nat. Photonics , Vol. 1, p. 641.*

171. ***Xu, Y. K., Hwang, S., Kim, S., Chen, J. Y.*** *2014, ACS Appl. Mater. Interfaces, Vol. 6, p. 5619.*

172. ***Hone, D. C., Walker, P. I., Evans-Gowing, R., FitzGerald, S., Beeby, A., Chambrier, I., Cook, M. J., Russell, D. A.*** *2001, Langmuir, Vol. 18, p. 2985.*

173. ***Stuchinskaya, T., Moreno, M., Cook, M. J., Edwards, D. R., Russell, D. A.*** *2011, Photochem. Photobiol. Sci. , Vol. 10, p. 822.*

174. ***Navarro, J. R. G., Lerouge, F., Micouin, G., Cepraga, C., Favier, A., Charreyre, M. T., Blanchard, N. P., Lerme, J., Chaput, F., Focsan, M., Kamada, K., Baldeck, P. L., Parola, S.*** *2014, Nanoscale, Vol. 6, p. 5138.*

175. ***Ni, W., Yang, Z., Chen, H., Li, L., Wang, J.*** *2008, J. Am. Chem. Soc., Vol. 130, p. 6692.*

176. ***Schneider, G., Decher, G., Nerambourg, N., Praho, R., Werts, M. H., Blanchard-Desce, M.*** *2006, Nano Lett. , Vol. 6, p. 530.*

177. ***Bardhan, R, Grady, N. K., Cole, J. R., Joshi, A., Halas, N. J.*** *2009, ACS Nano, Vol. 3, p. 744.*

178. ***Yuan, P., Ma, R., Guan, Z., Gao, N., Xu, Q. H.*** *2014, ACS Appl. Mater. Interfaces , Vol. 6, p. 3149.*

179. ***Shimron, S., Cecconello, A., Lu, C. H., Willner, I.*** *2013, Nano Lett., Vol. 13, p. 3791.*

180. ***Jiang, Z., Dong, B., Chen, B., Wang, J., Xu, L., Zhang, S., Song, H.*** *2013, Small, Vol. 9, p. 604.*

181. ***Huang, P., Lin, J., Wang, S., Zhou, Z., Li, Z., Wang, Z., Zhang, C., Yue, X., Niu, G., Yang, M., Cui, D., Chen, X.*** *2013, Biomaterials, Vol. 34, p. 4643.*

182. ***Zhao, T., Yu, K., Li, L., Zhang, T., Guan, Z., Gao, N., Yuan, P., Li, S., Yao, Q., Xu, Q. H., Xu, G. Q.*** *2014, ACS Appl. Mater. Interfaces, Vol. 6, p. 2700.*

183. ***Abadeer, N. S., Brennan, M. R., Wilson, W. L., Murphy, C. J.*** *2014, ACS Nano, Vol. 8, p. 8392.*

184. ***Ke, X., Wang, D., Chen, C., Yang, A., Han, Y., Ren, L., Li, D., Wang, H.*** *2014, Nanoscale Res. Lett., Vol. 9, p. 2492.*

185. ***Bai, Z., Chen, R., Si, P., Huang, Y., Sun, H., Kim, D. H.*** *2013, ACS Appl. Mater. Interfaces, Vol. 5, p. 5856.*

186. ***Pang, Y., Rong, Z., Wang, J., Xiao, R., Wang, S.*** *2015, Biosens. Bioelectron., Vol. 66, p. 527.*

187. ***Niu, N., He, F., Ma, P., Gai, S., Yang, G., Qu, F., Wang, Y., Xu, J., Yang, P.*** *2014, ACS Appl. Mater. interfaces, Vol. 6, p. 3250.*

188. ***Terentyuk, G., Panfilova, E., Khanadeev, V., Chumakov, D., Genina, E., Bashkatov, A., Tuchin, V., Bucharskaya, A., MAslyakova, G., Khlebtsov, N., Khlebtsov, B.*** *2014, Nano Res., Vol. 7, p. 325.*

189. ***Li, Y., Wen, T., Zhao, R., Liu, X., Ji, T., Wang, H., Shi, X., Shi, J., Wei, J., Zhao, Y., Wu, X., Nie, G.*** *2014, ACS Nano, Vol. 8, p. 11529.*

190. ***Croissant, J., Maynadier, M., Mongin, O., Hugues, V., Blanchard-Desce, M., Chaix, A., Cattoen, X., Man, M. W. C., Gallud, A., Gary-Bobo, M., Garcia, M., Raehm, L., Durand, J. O.*** *2015, Small, Vol. 11, p. 295.*

191. ***Noginov, M. A., Zhu, G., Belgrave A. M., Bakker, R., Shalaev, V. M., Narimanov, E. E., Stout, S., Herz, E., Suteewong, T., Wiesner, U.*** *2009, Nature , Vol. 460, p. 1110.*

192. ***Oldenburg, S. J., Westcott, S. L., Halas, N. J.*** *1998, Chem. Phys. Lett. , Vol. 288, p. 243.*

193. ***Oldenburg, S. J., Jackson, J. B., Westcott, S. L., Halas, N. J.*** *1999, Appl. Phys. Lett. , Vol. 75, p. 2897.*

194. ***Han-Pu Liang, L.-J. W., Chun-Li Bai, Li Jiang,.*** *2005, J. Phys. Chem. B, Vol. 109, p. 7795.*

195. ***Andre M. Gobin, M. H. L., Halas, N. J., James, W. D., Drezek, R. A., West, J. L.*** *2007, Nano Lett. , Vol. 7, p. 1929.*

196. ***Bardhan, R., Chen, W., Perez-Torres, C., Bartels, M., Huschka, R. M., Zhao, L. L., Morosan, E., Pautler, R. G., Joshi, A., Halas, N. J.*** *2009, Adv. Func. Mater., Vol. 19, p. 3901.*

197. ***Gobin, A. M., O'Neal, D. P., Watkins, D. M., Halas, N. J., Drezek, R. A., West, J. L.*** *2005, Lasers Surg. Med. , Vol. 37, p. 123.*

198. ***Lal, S., Clare, S. E., Halas, N. J.*** *2008, Acc. Chem. Res. , Vol. 41, p. 1842.*

199. ***O'Neal, D. P., Hirsch, L. R., Halas, N. J., Payne, J. D., West, J. L.*** *2004, Cancer Lett. , Vol. 209, p. 171.*

200. ***Bernardi, R. J., Lowery, A. R., Thompson, P. A., Blaney, S. M., West, J. L.*** *2008, J. Neurooncol. , Vol. 86, p. 165.*

201. ***Westcott, S. L., Oldenburg, S. J., Lee, T. R., Halas, N. J.*** *1998, Langmuir , Vol. 14, p. 5396.*

202. ***Li, X., Li, Y., Yang, C., Li, Y.*** *2004, Langmuir , Vol. 20, p. 3734.*

203. ***Shi, W., Sahoo, Y., Swihart, M. T., Prasad, P. N.*** *2005, Langmuir , Vol. 21, p. 1610.*

204. ***Gabudean, A.-M., Lerouge, F., Gallavardin, T., Iosin, M., Zaiba, S., Maury, O., Baldeck, P. L., Andraud, C., Parola, S.*** *2011, Opt. Mater., Vol. 33, p. 1377.*

205. ***De Luca, A., Dhama, R., Rashed, A. R., Coutant, C., Ravaine, S., Barois, P., Infusino, M., Strangi, G.*** *2014, Appl. Phys. Lett. , Vol. 104, p. 103103.*

206. ***Zhang, P., Guo, Y.*** *2009, J. Am. Chem. Soc. , Vol. 131, p. 3808.*

207. ***Niikura, K., Iyo, N., Matsuo, Y., Mitomo, H., Ijiro, K.*** *2013, ACS Appl. Mater. Interfaces , Vol. 5, p. 3900.*

208. ***Behar-Levy, H., Avnir, D.*** *2002, Chem. Mater., Vol. 14, p. 1736.*

209. ***Yosef, I., Avnir, D.*** *2006, Chem. Mater. , Vol. 18, p. 5890.*

210. ***Yosef, I., Abu-Reziq, R., Avnir,D.*** *2008, J. Am. Chem. Soc. , Vol. 130, p. 11880.*

211. ***Ben-Knaz, R., Avnir, D.*** *2009, Biomaterials , Vol. 30, p. 1263.*

212. ***Ben-Efraim, Y., Avnir, D.*** *2012, J. Mater. Chem. , Vol. 22, p. 17595.*

213. ***Aouat, Y., Marom, G., Avnir, D., Gelman, V., Shter, G. E., Grader, G. S.*** *2013, J. Phys. Chem. C , Vol. 117, p. 22325.*

214. ***Aouat, Y., Azan, Y., Marom, G., Avnir, D.*** *2013, Sci. Adv. Mater. , Vol. 5, p. 598.*

215. ***Naor, H., Avnir, D.*** *2014, J. Mater. Chem. C , Vol. 2, p. 7768.*

216. ***Avnir, D.*** *2014, Acc. Chem. Res., Vol. 47, p. 579.*

217. ***Qu, S., Gao, Y., Jiang, X., Zeng, H., Song, Y., Qiu, J., Zhu, C., Hirao, K.*** *2003, Opt. Commun. , Vol. 24, p. 321.*

218. ***Qu, S. L., Zhao, C. J., Jiang, X. W., Fang, G. Y., Gao, Y. C., Zeng, H. D., Song, Y. L., Qui, J. R., Zhu, C. S., Hirao, K.*** *2003, Chem. Phys. Lett. , Vol. 368, p. 352.*

219. ***Mangelson, B. F., Jones, M. R., Park, D. J., Shade, C. M., Schatz, G. C., Mirkin, C. A.*** *2014, Chem. Mater. , Vol. 26, p. 3818.*

220. ***Wang, D., Zhou, Z. H., Yang, H., Shen, K. B., Huang, Y.,Shen, S.*** *2012, J. Mater. Chem. , Vol. 22, p. 16306.*

221. ***Besson, S., Gacoin, T., Ricolleau, C., Boilot, J. P.*** *2003, Chem. Commun. , p. 360.*

222. ***Gacoin, T., Besson, S., Boilot, J. P.*** *2006, J. Phys. Condens. Matter, Vol. 18, p. S85.*

223. ***Battie, Y., Destouches, N., Bois, L., Chassagneux, F., Moncoffre, N., Toulhoat, N., Jamon, D., Ouerdane, Y., Parola, S., Boukenter, A.*** *2009, J. Nanopart. Res. , Vol. 12, p. 1073.*

224. ***Bois, L., Bessueille, F., Chassagneux, F., Battie, Y., Destouches, N., Hubert, C., Boukenter, A., Parola, S.*** *2008, Colloids Surf., A , Vol. 325, p. 86.*

225. ***Bois, L., Chassagneux, F., Battie, Y., Bessueille, F., Mollet, L., Parola, S., Destouches, N., Toulhoat, N., Moncoffre, N.*** *2010, Langmuir , Vol. 26, p. 1199.*

226. ***Bois, L., Chassagneux, F., Desroches, C., Battie, Y., Destouches, N., Gilon, N., Parola, S., Stephan, O.*** *2010, Langmuir, Vol. 26, p. 8729.*

227. ***Bois, L., Chassagneux, F., Parola, S., Bessueille, F., Battie, Y., Destouches, N., Boukenter, A., Moncoffre, N., Toulhoat, N.*** *2009, J. Solid State Chem., Vol. 182, p. 1700.*

228. ***Formanek, F., Takeyasu, N., Tanaka, T., Chiyoda, K., Ishikawa, A., Kawata, S.*** *2006, Opt. Express, Vol. 14, p. 800.*

229. ***Kaneko, K., Sun, H.-B., Duan, X.-M., Kawata, S.*** *2003, Appl. Phys. Lett. , Vol. 83, p. 1426.*

230. ***Kalfagiannis, N., Karagiannidis, P. G., Pitsalidis, C., Hastas, N., Panagiotopoulos, N. T., Patsalas, P., Logothetidis, S.*** *2014, Thin Solid Films , Vol. 27, p. 560.*

231. ***Stellacci, F., Bauer, C. A., Meyer-Friedrichsen, T., Wenseleers, W., Alain, V., Kuebler, S. M., Pond, S. J. K., Zhang, Y., Marder, S. R., Perry, J. W.*** *2002, Adv. Mater., Vol. 14, p. 194.*

232. ***Porel, S., Venkatram, N., Rao, D. N., Radhakrishnan, T. P.*** *2007, J. Appl. Phys., Vol. 102.*

233. ***Porel, S., Venkatram, N., Rao, D. N., Radhakrishnan, T. P.*** *2007, J Nanosci. Nanotechnol., Vol. 7, p. 1887.*

234. ***Cui, Y., Chen, L., Wang, M., Qian, G.*** *2006, J. Phys. Chem. Solids, Vol. 67, p. 1590.*

235. ***Sun, W., Dai, Q., Worden, J. G., Huo, Q.*** *2005, J. Phys. Chem. B , Vol. 109, p. 20854.*

236. ***Hale, G. D., Jackson, J. B., Shmakova, O. E., Lee, T. R., Halas, N. J.*** *2001, Appl. Phys. Lett. , Vol. 78, p. 1502.*

237. ***Peng, J., Xu, X., Tian, Y., Wang, J., Tang, F., Li, L.*** *2014, Appl. Phys. Lett. , Vol. 105, p. 173301.*

238. ***Ishifuji, M., Mitsuishi, M., Miyashita, T.*** *2009, J. Am. Chem. Soc., Vol. 131, p. 4418.*

239. ***Mitsuishi, M., Ishifuji, M., Endo, H., Tanaka, H., Miyashita, T.*** *2007, Polym. J. , Vol. 39, p. 411.*

240. ***Zhang, W., Chen, Y., Gan, L., Qing, J., Zhou, X., Huang, Y., Yang, Y., Zhang, Y., Ou, J., Chen, X., Qiu Zhang, M.*** *2014, J. Phys. Chem. Solids , Vol. 75, p. 1340.*

241. ***Ferry, V. E., Munday, J. N., Atwater, H. A.*** *2010, Adv. Mater., Vol. 22, p. 4794.*

242. ***Wu, J.-L., Chen, F.-C., Hsiao, Y.-S., Chien, F.-C., Chen, P., Kuo, C.-H., Huang, M. H., Hsu,C.-S.*** *2011, ACS Nano , Vol. 5, p. 959.*

243. ***Standridge, S. D., Schatz, G. C., Hupp, J. T.*** *2009, J. Am. Chem. Soc. , Vol. 131, p. 8407.*

244. ***Ming, T., Chen, H. J., Jiang, R. B., Li, Q., Wang, J. F.*** *2012, J. Phys. Chem. Lett., Vol. 3 (2), p. 191.*

245. ***Chhabra, R., Sharma, J., Wang, H., Zou, S., Lin, S., Yan, H., Lindsay, S., Liu, Y.*** *2009, Nanotechnology, Vol. 20, p. 485201.*

246. ***Schneider, G., Decher, G.*** *2004, Nano Lett., Vol. 4, p. 1833.*

247. ***Alkilany, A. M., Thompson, L. B., Murphy, C. J.*** *2010, ACS Appl. Mater. Interfaces, Vol. 2, p. 3417.*

248. ***Huang, J., Park, J., Wang, W., Murphy, C. J., Cahill, D. G.*** *2013, ACS Nano, Vol. 7, p. 589.*

249. ***Gole, A., Murphy, C. J.*** *2005, Chem. Mater., Vol. 17, p. 1325.*

250. ***Donath, E., Sukhorukov, G. B., Caruso, F., Davis, S. A., Möhwald, H. Novel.*** *1998, Angew. Chem., Int. Ed., Vol. 37, p. 2201.*

251. ***Wilson, C. G., Sisco, P. N., Gadala-Maria, F., Murphy, C. J., Goldsmith, E. C.*** *2009, Biomaterials, Vol. 30, p. 5639.*

252. ***Steinigeweg, D., Schlücker, S.*** *2012, Chem. Commun., Vol. 48, p. 8682.*

253. ***Personick, M. L., Langille, M. R., Zhang, J., Harris, N., Schatz, G. C., Mirkin, C. A.*** *2011, J. Am. Chem. Soc., Vol. 133, p. 6170.*

254. ***Park, K., Drummy, L. F., Wadams, R. C., Koerner, H., Nepal, D., Fabris, L., Vaia, R.*** *2013, Chem. Mater., Vol. 25, p. 555.*

255. ***Placido, T., ,Aragay, G., Pons, J., Comparelli, R., Curri, M. L., Merkoçi, A.*** *2013, ACS Appl. Mater. Interfaces, Vol. 5, p. 1084.*

256. ***Kaur, K., Forrest, J. A.*** *2012, Langmuir, p. 2736.*

257. ***Liz-Marzán, L. M., Giersig, M., Mulvaney, P.*** *1996, Langmuir, Vol. 12, p. 4329.*

258. ***Oldfield, G., Ung, T., Mulvaney, P.*** *2012, Adv. Mater., Vol. 12, p. 1519.*

259. ***Nath, N., Chilkoti, A.*** *2004, Anal. Chem., Vol. 76, p. 5370.*

260. ***Charle, K.-P., Schulze, W., Winter, B.*** *1989, Z. Phys. D, Vol. 12, p. 471.*

261. ***Albanese, A., Chan, W. C. W.*** *2011, ACS Nano, Vol. 5, p. 5478.*

262. ***Kim, T., Lee, C.-H., Joo, S.-W., Lee, K.*** *2008, J. Colloid Interface Sci., Vol. 318, p. 238.*

263. ***Saute, B., Premasiri, R., Ziegler, L., Narayanan, R.*** *2012, The Analyst, Vol. 137, p. 5082.*

264. ***Caruso, F.*** *2001, Adv. Mater., Vol. 13, p. 11.*

265. ***Fales, A. M., Yuan, H. et Vo-Dinh, T.*** *2011, Langmuir, Vol. 27 (19), p. 12186.*

266. ***Peyratout, C., Donath, E., Daehne, L.*** *2001, J. Photochem. Photobiol., A, Vol. 142, p. 51.*

267. ***Futamata, M., Yu, Y., Yajima, T.*** *2011, J. Phys. Chem. C, Vol. 115, p. 5271.*

268. ***Freire, S., Bordello, J., Granadero, D., Al-Soufi, W., Novo, M.*** *2010, Photochem. Photobiol. Sci., Vol. 9, p. 687.*

269. ***Chen, Y., Munechika, K., Ginger, D. S.*** *2007, Nano Lett., Vol. 7, p. 690.*

270. ***Geddes, C. D., Lakowicz, J. R.*** *2002, Journal of Fluorescence, Vol. 12 (2), p. 121.*

271. ***Thomas, M.*** *2004, PhD Thesis, University Orsay Paris XI.*

272. ***Erathodiyil, N., Ying, J. Y.*** *2011, Accounts of Chemical Research, Vol. 44 (10), p. 925.*

273. ***Dähne, S., Radeglia, R.*** *1971, Tetrahedron, Vol. 27, p. 3673.*

274. ***Dähne, S.*** *1978, Science, Vol. 199, p. 1163.*

275. ***Sanchez, C., Lebeau, B., Chaput, F., Boilot, J-P.*** *2003, Adv. Mater., Vol. 15, p. 1969.*

276. ***Maiman, T. H.*** *1960, Nature, Vol. 187, p. 493.*

277. ***Walker, F.*** *2008, City's Worst Laser Attacks on Aircraft. The Sydney Morning Herald.*

278. ***Krüger, J., Spielmann, C.*** *2008, Laser Tech. J., Vol. 5, p. 48.*

279. ***Justus, B. L., Huston, A. L., Campillo, A.*** *1993, J. Appl. Phys., Vol. 63, p. 1483.*

280. ***Miles, P. A.*** *1994, Appl. Opt., Vol. 33, p. 6965.*

281. ***Miller, M. J., Mott, A. G., Ketchel, B. P.*** *1998, Proceeding of SPIE., Vol. 24, p. 3472.*

282. ***Franken, P., Hill, A., Peters, C., Weinreich, G.*** *1961, Phys. Rev. Lett., Vol. 7, p. 118.*

283. ***Siegman, A. E.*** *1986, Lasers.*

284. ***Valasek.*** *1922, J. Phys. Rev., Vol. 19, p. 478.*

285. ***New, G. H. C., Ward, J. F.*** *1967, Phys. Rev. Lett., Vol. 19, p. 556.*

286. ***Wang, J., Blau, W. J.*** *2009, J. Opt. A, Vol. 11, p. 024001.*

287. ***Ritt, G., Dengler, S., Eberle, B.*** *2009, Proceedings of SPIE, Vol. 7481, p. 74810U.*

288. ***Poornesh, P., Hegde, P. K., Umesh, G., Manjunatha, M. G., Manjunatha, K. B., Adhikari, A. V.*** *2010, Opt. Laser Technol. , Vol. 42, p. 230.*

289. ***Sharma, S., Mohan, D., Ghoshal, S. K.*** *2008, Opt. Commun., Vol. 281, p. 2923.*

290. ***He, G. S., Xu, G. C., Prasad, P. N., Reinhardt, B. A.*** *1995, Opt. Commun., Vol. 117, p. 133.*

291. ***Hongbing, Z., Minquan, W., Wenzhe, C., Guanghui, L.*** *2003, Opt. Mater., Vol. 22, p. 377.*

292. ***Fuqua, P. D., Mansour, K., Daniel Alvarez, J., Marder, S. R., Perry, J. W., Dunn, B. S.*** *1992, Proceedings of SPIE, Vol. 1758, p. 499.*

293. ***Zhan, H., Chen, W., Chen, J., Wang, M.*** *2003, Mater. Lett., Vol. 57, p. 1483.*

294. ***Zhan, H., Chen, W., Yu, H., Wang, M.*** *2003, Mater. Lett., Vol. 57, p. 1361.*

295. ***Brusatin, G., Innocenzi, P. J.*** *2001, Sol–Gel Sci. Tech., Vol. 22, p. 189.*

296. ***Innocenzi, P., Brusatin, G.*** *2001, Chem. Mater., Vol. 13, p. 3126.*

297. ***Smilowitz, L., Mc Branch, D., Klimov, V., Grigorova, M., Robinson, J. M., Weyer, B. J., Koskelo, A., Mattes, B. R., Wang, H., Wudl, F.*** *1997, Synt. Met., Vol. 84, p. 931.*

298. ***Innocenzi, P., Brusatin, G., Guglielmi, M., Bozio, R., Maggini, M.*** *2000, J. Non-Cryst. Solids., Vol. 265, p. 68.*

299. ***Wang, I., Baldeck, P. L., Botzung, E., Sanz, N., Ibanez, A.*** *2002, Opt. Mater., Vol. 21, p. 569.*

300. ***Sanz, N., Ibanez, A., Morel, Y., Baldeck, P. L.*** *2001, Appl. Phys. Lett., Vol. 78, p. 2569.*

301. ***Zieba, R., Desroches, C., Chaput, F., Carlsson, M., Eliasson, B., Lopes, C., Lindgren, M., Parola, S.*** *2009, Adv. Funct. Mater., Vol. 19, p. 235.*

302. ***Westlund, R., Malmström, E., Lopes, C., Öhgren, J., Rodgers, T., Saito, Y., Kawata, S., Glimsdal, E., Lindgren, M.*** *2008, Adv. Funct. Mater., Vol. 18, p. 1939.*

303. ***Sakka, S.*** *2005, Handbook of Sol-gel Science and Technology.*

304. ***Bradley, D. C., Mehrotra, R. C., Rothwell, I. P., Singh, A.*** *2001, Alkoxo and Aryloxo Derivatives of Metals.*

305. ***Turova, N. Y., Turevskaya, E. P.*** *2002, The Chemistry of Metal Alkoxides.*

306. ***Siouffi, A.*** *2003, J. Chromatogr. A., Vol. 1000, p. 801.*

307. ***Boev, V. I., Soloviev, A., Silva, C. J. R., Gomes, M. J. M., Barber, D. J.*** *2006, J. Sol–Gel Sci. Tech., Vol. 41, p. 223.*

308. ***Pardo, R., Zayat, M., Levy, D.*** *2010, C. R. Chimie., Vol. 13, p. 212.*

309. ***Pardo, R., Zayat, M., Levy, D.*** *2011, Chem. Soc. Rev., Vol. 40, p. 672.*

310. ***Hubert-Pfalzgraf, L. G.*** *1998, Coord. Chem. Rev., Vol. 178, p. 967.*

311. **Livage, J., Henry, M., Sanchez, C.** *1988, Prog. Solid State Chem. , Vol. 18, p. 259.*

312. **Kroke, E., Li, Y.-L., Konetschny, C., Lecomte, E., Fasel, C., Riedel, R.** *2000, Mat. Sci. Eng. R., Vol. 26, p. 97.*

313. **Mennig, M., Zahnhausen, M., Schmidt, H. K.** *1998, Organic-inorganic hybrid materials for photonics.*

314. **Boyer, J., Breliere, C., Corriu, R. J. P., Kpoton, A., Poirier, M., Royo, G.** *1986, J. Org. Chem., Vol. 311, p. 39.*

315. **Niederberger, M., Pinna, N.** *2009, Metal oxide nanoparticles in organic solvents : synthesi formation assembly and application, p. 7.*

316. **Bommel, M. J. Van, Haan, A. B. De.** *1995, J. Non-Cryst. Solids, Vol. 186, p. 78.*

317. **Dai, S., Ju, Y., Gao, H., Lin, J.** *2000, Chem. Commun., p. 243.*

318. **Aravind, P. R., Shajesh, P., Soraru, G. D., Warrier, K. G. K.** *2010, J. Sol–Gel Sci. Tech., Vol. 54, p. 105.*

319. **Mutin, P. H., Vioux, A.** *Chem. Mater.*

320. **Corriu, R. J. P., Leclercq, D., Lefèvre, P., Mutin, P. H., Vioux, A.** *1992, J. Non-Cryst. Solids., Vol. 146, p. 301.*

321. **Judeinstein, P., Sanchez, C.** *1996, J. Mater. Chem., Vol. 6, p. 511.*

322. **Belfield, K. D., et al.** *2004, Chem. Mater., Vol. 16, p. 4634.*

323. **Kinnear, C., Dietsch, H., Clift, M. J. D., Endes, C., Rothen-Rutishauser, B., Petri-Fink, A.** *2013, Angew Chem Int Ed, Vol. 52, p. 1934.*

324. **Zhang, Z., Lin, M.** *2013, RSC Adv, Vol. 4, p. 17760.*

325. **Li, J., Zhu, B., Zhu, Z., Zhang, Y., Yao, X., Tu, S., Liu, R., Jia, S., Yang, C. J.** *2015, Langmuir, Vol. 31 (28), p. 7869.*

326. **Thierry, B., Ng, J., Krieg, T., Griesser, H. J.** *2009, Chem. Commun., Vol. 1 (13), p. 1724.*

327. **Pastoriza-Santos, I., Perez-Juste, J., Liz-Marzan, L. M.** *2006, Chem. Mater., Vol. 18, p. 2465.*

328. **Yang, J., Wu, J., Wu, Y., Wang, J., Chen, C.** *2005, Chem. Phys. Lett., Vol. 416, p. 215.*

329. **Mitamura, K., Imae, T., Saito, N., Takai, O.** *2007, J. Phys. Chem. B, Vol. 111 (30), p. 8891.*

330. **Chateau, D., Bellier, Q., Chaput, F., Feneyrou, P., Berginc, G., Maury, O. Andraud, C., Parola, S.** *2014, J. Mater. Chem., Vol. 2 (26), p. 5105.*

331. **Chateau, D., Chaput, F., Lopes, C., Lindgren, M., Brannlund, C., Ohgren, J., Djourelov, N., Nedelec, P., Desroches, C., Eliasson, B., Kindahl, T., Lerouge, F., Andraud, C., Parola, S.** *2012, ACS Appl. Mater. Interfaces, Vol. 4 (5), p. 2369.*

332. **Zhang., J., Zhang, L.** *2012, Advances in Optics and Photonics, Vol. 4 (2), p. 157.*

333. **Wang, G., Sun, W.** *2006, J. Phys. Chem. B, Vol. 110 (42), p. 20901.*

334. **François, L., Mostafavi, M., Belloni, J., Delaire, J. A.** *2001, Phys. Chem., Vol. 3 (22), p. 4965.*

335. ***Sánchez-Dena, O., Mota-Santiago, P., Tamayo-Rivera, L., Garcá-Ramrez, E., Crespo-Sosa, A., Oliver, A., Reyes-Esqueda, J.-A.*** *2014, Optical Materials Express, Vol. 4 (1), p. 92.*

336. ***Gao, Y., Chang, Q., Ye, H., Jiao, W., Li, Y., Wang, Y., Song, Y., Zhu, D.*** *2007, J. Chem. Phys., Vol. 336 (2), p. 99.*

337. ***West, R., Wang, Y., Goodson, T.*** *2003, J. Phys. Chem. B, Vol. 107 (15), p. 3419.*

338. ***Piredda, G., Smith, D. D., Wendling, B., Boyd, R. W.*** *2008, JOSA B, Vol. 25 (6), p. 945.*

339. ***Philip, R., Chantharasupawong, P., Qian, H., Jin, R., Thomas, J.*** *2012, Nano Lett., Vol. 12 (9), p. 4661.*

340. ***Qu, S., Song, Y., Du, C., Wang, Y., Gao, Y., Liu, S., Li, Y., Zhu, D.*** *2001, Optics communications, Vol. 196 (1), p. 317.*

341. ***Amendola, V., Dini, D., Polizzi, S., Shen, J., Kadish, K. M., Calvete, M. J., Hanack, M., Meneghetti, M.*** *2009, J. Phys. Chem. C, Vol. 113 (20), p. 8688.*

342. ***Dengler, S., Muller, O., Straube, G., Ritt, G., Eberle, B.*** *2012, Proceedings of SPIE, p. 8545.*

343. ***François, L., Mostafavi, M., Belloni, J., Delouis, J.-F., Delaire, J., Feneyrou, P.*** *2000, J. Phys. Chem. B, Vol. 104 (26), p. 6133.*

344. ***Ganeev, R., Ryasnyansky, A., Kamalov, S. R., Kodirov, M., Usmanov, T.*** *2001, J. Phys. D: Appl. Phys., Vol. 34 (11), p. 1602.*

345. ***Eberle, B., Dengler, S., Ritt, G., Muller, O.*** *2012, SPIE Newsroom.*

346. ***Tsung, C.-K., Hong, W. B., Shi, Q. H., Kou, X. S., Yeung, M. H., J. F., Wang, Stucky, G. D.*** *2006, Adv. Func. Mater., Vol. 16 (17), p. 2225.*

347. ***Kochuveedu, S. T., Kim, D. H.*** *2014, Nanoscale, Vol. 6, p. 4966.*

348. ***Gan, Q., Bartoli, F. J., Kafafi, Z. H.*** *2013, Adv. Mater., Vol. 25, p. 2385.*

349. ***Notarianni, M., Vernon, K., Chou, A., Liu, J., Motta, N.*** *2015, Adv. Device Mater., Vol. 1, p. 27.*

350. ***Sandén, S., Akitsu, K., Törngren, B., Ylinen, A., Smått, J.-H., Kubo, T., Matsumura, M., Otani, N., Segawa, H., Österbacka, R.*** *2015, J. Phys. Chem. C, Vol. 119, p. 5570.*

351. ***Chang, C.-S., Rothberg, L. J.*** *2015, Chem. Mater., Vol. 27, p. 3211.*

352. ***Chien, T.-M., Pavaskar, P., Hung, W. H., Cronin, S., Chiu, S.-H., Lai, S.-N.*** *2015, J. Nanomater., Vol. 2015, p. 1.*

353. ***Choi, J., Ji, S.-H., Choi, C.-S., Oh, J.-W., Kim, F. S., Kim, N.*** *2014, Opt. Lett., Vol. 39, p. 4571.*

354. ***Khatua, S., Manna, P., Chang, W. S., Tcherniak, A., Friedlander, E., Zubarev, R., Link, S.*** *2010, J. Phys. Chem. C, Vol. 114, p. 7251.*

355. ***Suleimanov, I., Sanchez Costa, J., Molnar, G., Salmon, L., Bousseksou, A.*** *2014, Chem. Commun., Vol. 50, p. 13015.*

356. ***Wang, A., Fang, Y., Long, L., Song, Y., Yu, W., Zhao, W., Cifuentes, M. P., Humphrey, M. G., Zhang, C.*** *2013, Chem. Eur. J., Vol. 19, p. 14159.*

357. ***Joshi, M. P., Swiatkiewicz, J., Xu, F., Prasad, P. N., Reinhardt, B. A., Kannan, R.*** *1998, Opt. Lett., Vol. 23, p. 1742.*

358. ***Sudheesh, P., Narendran, N. K. S., Chandrasekharan, K.*** *2013, Opt. Mater., Vol. 36, p. 304.*

359. ***Dengler, S., Hege, C., Eberle, B.*** *2014, Proc. SPIE, Vol. 9253, p. 9253171.*

360. ***Liu, X. L., Wang, J. H., Liang, S., Yang, D. J., Nan, F., Ding, S. J., Zhou, L., Hao, Z. H., Wang, Q. Q.*** *2014, J. Phys. Chem. C, Vol. 118, p. 9659.*

361. ***Glimsdal, E., Dragland, I., Carlsson, M., Eliasson, B., Melø, T. B., Lindgren, M.*** *2009, J. Phys. Chem. A, Vol. 113, p. 3311.*

362. ***Liao, C., Shelton, A. H., Kim, K. Y., Schanze, K. S.*** *2011, ACS Appl. Mater. Interfaces, Vol. 3, p. 3225.*

363. ***Vivas, M. G., De Boni, L., Cooper, T. M., Mendonca, C. R.*** *2014, J. Phys. Chem., Vol. 118, p. 5608.*

364. ***Zhang, J., He, T., Wang, C., Zhang, X., Zeng, Y.*** *2011, Opt. Laser Technol., Vol. 43, p. 974.*

365. ***Anger, P., Bharadwaj, P., Novotny, L.*** *2006, Phys. Rev. Lett., Vol. 96, p. 113002.*

366. ***Lindgren, M., Minaev, B., Glimsdal, E., Vestberg, R., Westlund, R., Malmström, E.*** *2007, J. Lumin., Vol. 124, p. 302.*

367. ***Lind, P., Boström, D., Carlsson, M., Eriksson, A., Glimsdal, E., Lindgren, M., Eliasson, B.*** *2007, J. Phys. Chem. A, Vol. 111, p. 1598.*

368. ***Fischer, S., Hallermann, F., Eichelkraut, T., Plessen, G. V., Krämer, K. W., Biner, D., Steinkemper, H., Hermle, M., Goldschmidt, J. C.*** *2012, Opt. Express, Vol. 20, p. 271.*

369. ***Tanabe, K.*** *2008, J. Phys. Chem. C, Vol. 112, p. 15721.*

370. ***Rakic, A. D., Djurišic, A. B., Elazar, J. M., Majewski, M. L.*** *1998, Appl. Opt., Vol. 37, p. 5271.*

371. ***Polyanskiy, M. N.*** *2016, Refractive Index Database, http://refractiveindex.info.*

ANNEXES

Nanoscale, 2015

From gold nanobipyramids to nanojavelins for a precise tuning of the Plasmon resonance to the infrared wavelengths. Experimental and theoretical aspects.
D. Chateau, A. Liotta, F. Vadcard, J. Navarro, F. Chaput, J. Lermé, F. Lerouge and S. Parola,

---

Journal of Materials Chemistry C, 2015

Dispersion and self-orientation of gold nanoparticles in sol-gel hybrid silica – optical transmission properties
H. Lunden, A. Liotta, D. Chateau, F. Lerouge, F. Chaput, S. Parola, C. Brannlund,Z. Ghadyani, M. Kildemo, M. Lindgrenc and C. Lopes

---

Langmuir, 2013

Tuning Dye-to-Particle Interactions toward Luminescent Gold Nanostars
J.R.G. Navarro, A. Liotta, A.-C. Faure, F. Lerouge, F. Chaput, G. Micouin, P. L. Baldeck, S. Parola

---

Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2016

Controlled surface modification of gold nanostructures with functionalized silicon polymers
D. Chateau, A. Liotta, D. Gregori, F. Lerouge, F. Chaput, A. Desert, S. Parola

---

Advanced Functional Materials, 2016

Long Distance Enhancement of Nonlinear Optical Properties Using Low Concentration of Plasmonic Nanostructures in Dye Doped Monolithic Sol–Gel Materials
D. Chateau, A. Liotta, H. Lundén, F. Lerouge, F. Chaput, D. Krein, T. Cooper, C. Lopes, A. A. G. El-Amay, M. Lindgren, S. Parola

---