université de BORDEAUX

THÈSE PRÉSENTÉE

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR DE

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

ÉCOLE DOCTORALE Sciences Physiques et de l'Ingénieur (SPI)

SPÉCIALITÉ : Lasers, Matière, Nanosciences

Par **Jean-Baptiste MARCEAU**

« Hétérostructures 1D optiquement actives basées sur des molécules organiques ordonnées à l'intérieur de nanotubes diélectriques »

Sous la direction de : Étienne GAUFRÈS

Soutenue le 04/11/2024

Membres du jury :

ALVAREZ, Laurent, Professeur des Universités, Laboratoire Charles Coulomb, CNRS, Université de Montpellier (Montpellier)	Rapporteur, Président du Jury
PONCHARAL, Philippe, Professeur des Universités, Institut Lumière Matière, CNRS, Université Lyon I (Villeurbanne)	Rapporteur
DEGIRON, Aloyse, Directeur de recherche CNRS, Laboratoire Matériaux et Phénomènes Quantiques, CNRS, Université Paris Cité (Paris)	Examinateur
MARTY, Laëtitia, Chargée de recherche CNRS, Institut Néel, CNRS, Université Grenoble Alpes (Grenoble)	Examinatrice
GAUFRÈS, Etienne, Chargé de recherche CNRS, LP2N, CNRS, IOGS, Université de Bordeaux (TALENCE)	Directeur de thèse

Membres invités :

IZARD, Nicolas	Chargé de recherche CNRS, Laboratoire Charles Coulomb,	Invité
LOISEAU, Annick	Directrice de recherche, Laboratoire d'Etude des Microstructures-ONERA,	Invitée

Hétérostructures 1D optiquement actives basées sur des molécules organiques ordonnées à l'intérieur de nanotubes diélectriques

Résumé :

Les colorants organiques (objets 0D) sont des matériaux prometteurs pour diverses applications optiques en raison de leur intense émission lumineuse. Cependant, ils restent particulièrement sensibles à leur environnement chimique, diélectrique et mécanique, ce qui engendre à la fois des instabilités dans leur structure, leur organisation et une forte perturbation de leurs canaux radiatifs. Parmi les nombreuses voies de recherche pour stabiliser les colorants organiques, une stratégie innovante (2016-2020) est d'encapsuler ces molécules émettrices dans des nanotubes de nitrure de bore (BNNT). Ce dernier agit comme une gaine diélectrique qui garantit à la fois la protection chimique, l'alignement 1D et l'environnement diélectrique du fait de leur cristallinité et de leur grand gap optique (>5.5eV). L'objectif principal de cette thèse a été de mesurer et de comprendre l'impact du confinement 1D d'une ou plusieurs types de molécules encapsulées dans les BNNT sur les propriétés optiques des systèmes Mol@BNNT.

Nous avons donc étudié les propriétés de la fluorescence des Mol@BNNT dans le domaine spectral, temporel et en polarisation en fonction de leur composition. Les Mol@BNNT ont été étudiés par la mise en forme de trois types d'échantillons complémentaires : Mol@BNNT individuels sur substrats, films transparents chargés en Mol@BNNT ou une dispersion de Mol@BNNT dans des solvants organiques ou aqueux.

Le premier chapitre, bibliographique, décrit d'abord les nanotubes de nitrure de bore (BNNT) et leurs spécificités parmi les autres matériaux de basse dimensionnalité 1D et 2D. Une deuxième partie porte sur l'interaction lumière-matière dans les matériaux de basse dimensionnalité. Pour finir, un état de l'art concernant l'encapsulation de molécules dans les nanotubes, et plus précisément dans les BNNT sera apporté. Le deuxième chapitre décrit les techniques de caractérisation optique utilisées et les protocoles de préparation des échantillons. Le chapitre 3 aborde la question relative à l'impact de l'organisation des molécules de α-sexithiophène confinées dans les BNNT sur leurs propriétés optiques, notamment à travers l'étude de la polarisation de leur fluorescence. Le chapitre 4 présente les différentes voies explorées pendant la thèse pour moduler, post-encapsulation, le signal de fluorescence des 6T@BNNT le long de l'axe d'un BNNT. Une première partie est consacrée aux origines d'un mécanisme de diffusion post-encapsulation induit par une déformation mécanique des 6T@BNNT. Puis une deuxième partie étudie la possibilité d'éteindre localement la fluorescence le long d'un Mol@BNNT ou d'un tapis de Mol@BNNT par un mécanisme photo-induit. Le chapitre 5 porte sur la caractérisation de la fluorescence résolue en temps de ces nano-hybrides. Ces résultats ont conduit dans un premier temps à l'observation d'une surprenante diminution du temps de vie de fluorescence des molécules de 6T dans les BNNT. Cela nous a amenés à étudier l'interaction dipolaire de molécules uniques en fonction de leur distance au sein des BNNT et à mettre en lumière une signature forte de superradiance dans ces systèmes.

Mots clés : Hétérostructures 1D ; Molécules photoactives ; BNNT ; Spectroscopie ; Optique ; Assemblage moléculaire

Optically active 1D heterostructures based on organic molecules ordered inside dielectric nanotubes

Abstract :

Organic dyes (0D objects) are promising materials for various optical applications because of their intense light emission. However, they remain particularly sensitive to their chemical, dielectric and mechanical environment, which leads to instabilities in their structure and organisation, as well as strong disruption of their radiative channels. Among the many directions of research to stabilise organic dyes, one innovative strategy (2016-2020) is to encapsulate these emitting molecules in boron nitride nanotubes (BNNTs). The latter acts as a dielectric sheath that guarantees chemical protection, 1D alignment and a dielectric environment due to their crystallinity and large optical gap (>5.5eV). The main objective of this thesis was to measure and understand the impact of 1D confinement of one or more types of molecules encapsulated in BNNTs on the optical properties of Mol@BNNT systems.

We therefore studied the fluorescence properties of Mol@BNNTs in the spectral, time and polarisation domains as a function of their composition. Mol@BNNTs were studied using three complementary types of sample: individual Mol@BNNTs on substrates, transparent polymer films containing Mol@BNNTs or a dispersion of Mol@BNNTs in organic or aqueous solvents.

The first, bibliographical, chapter describes boron nitride nanotubes (BNNTs) and their specific features compared with other low-dimensional 1D and 2D materials. The second part deals with light-matter interaction in low-dimensional materials. Finally, the state of the art concerning the encapsulation of molecules in nanotubes, and more specifically in BNNTs, is presented. The second chapter describes the optical characterisation techniques used and the sample preparation protocols. Chapter 3 addresses the question of the impact of the organisation of α-sexithiophene molecules confined in BNNTs on their optical properties, in particular through the study of the polarisation of their fluorescence. Chapter 4 presents the different strategies explored during the thesis to modulate, post-encapsulation, the fluorescence signal of 6T@BNNTs along the axis of a BNNT. The first part is devoted to the origins of a post-encapsulation diffusion mechanism induced by the mechanical deformation of 6T@BNNTs. The second part examines the possibility of locally quenching fluorescence along a Mol@BNNT or a carpet of Mol@BNNTs by a photo-induced mechanism. Chapter 5 looks at the characterisation of the time-resolved fluorescence of these nanohybrids. These results initially led to the observation of a surprising decrease in the fluorescence lifetime of 6T molecules in BNNTs. This led us to study the dipolar interaction of single molecules as a function of their distance within BNNTs and to highlight a strong superradiance signature in these systems.

Keywords : 1D heterostructures; Organic dyes; BNNT; Spectroscopy; optics; molecular assembly

Laboratoire Photonique, Numérique et Nanosciences (LP2N)
UMR 5298, Université de Bordeaux, 33400 Talence, France.

Remerciements

Ce travail de recherche a été réalisé au Laboratoire de Photonique, Numérique, et Nanoscience (LP2N) à Talence.

Je remercie Laurent Cognet de m'avoir accueillie dans l'équipe NABLAB. De manière plus générale, je remercie l'ensemble des anciens et nouveaux permanents Pierre, Stéphane de cette équipe pour nos discussions.

Je tiens à remercier très chaleureusement Étienne Gaufrès d'avoir dirigé ma thèse et de m'avoir encadrée pendant ces trois années. Ses qualités scientifiques et son optimisme inébranlable m'ont permis d'avancer et de progresser dans la bonne humeur. Je tiens à le remercier pour sa confiance et les moyens mis en œuvre pour que cette thèse se déroule dans les meilleures conditions possibles. Je tiens aussi à le remercier de m'avoir donné la possibilité d'aller découvrir l'écosystème de travail de l'équipe de Richard Martel au Canada et également pour les présentations de mes travaux de Dourdan, à Arcachon en passant par le MIT à Boston. De m'avoir introduit et permis de collaborer avec cette communauté des matériaux de basse dimensionnalité dont j'étais bien loin de connaitre l'existence au début de cette thèse.

Je remercie Annick Loiseau de m'avoir suivi au fur et à mesure de ma thèse. D'avoir accepté ma candidature de thèse avec Étienne. Et enfin de vous être toujours rendu disponible pour des discussions.

Je remercie Gaëlle Recher pour ton temps et ta bonne humeur de tous les jours. D'avoir collaboré avec Etienne et moi dès le début ce qui nous a conduit à de longues soirées au BIC à détourner le SP8. De manière plus générale de m'avoir introduit à la microscopie et ses softs.

Je remercie Pierre, Amaury, Jean-Baptiste (de m'avoir permis de répondre à LA question grâce à notre répétition), Bertrand, Adeline, Alberto pour les moments de vie commune autour d'un café dans le labo.

Je remercie les enseignants et adultes qui ont cru en moi et m'ont donné le goût des sciences et de la recherche, je pense particulièrement à mon parrain Christian G et à mes profs Nathalie V, Hélène B, Jean-Luc S.

Je remercie particulièrement Yéro de la team Volley UCB pour tes encouragements et ta bonne humeur. Eugène, Florian et Agnès de la team GM pour vos coups de fil sur le chemin de la maison. Je n'oublie pas les « Bordelais » : Marion et Simon, Lorène et Clément, Emma et Maxime, Marie-Liesse et Hubert.

La team cantine 12h15, les loulous, la communauté de l'anneau, le lab lunch: Quentin, Aymeric, Lucas, Blanca, Rohit, Naveen, Somen, Limeng, Aurélien, Juliette, Camille, Hanna, Apolline, Benjamin, Anirban, Nassim, Sourath, Léon pour ces bons moments. Je veux remercier de manière plus général les gens que j'ai rencontré et avec qui j'ai partagé mon quotidien au travail ces trois dernières années.

Je voudrais remercier mes amis de toujours pour vos encouragements, vos rires, et votre descente légendaire. Jérome, Juliette, Héloise, Aurélien (principalement de l'eau), Axel. Et les nouveaux !! Marion, Lucas.

Lucie, Emmanuel et leurs enfants (et petits-enfants) qui m’ont accueilli dans leur grande famille.

Enfin ma famille, mes frères (Raphaël, Matthieu et Olivier), mes parents (Papa et Maman) et grands-parents (Grand-mère, Grand-père, Mamie et Papy) et Marinette qui m’ont fait grandir et qui m’ont toujours supporté dans mes choix.

Je remercie Alice pour ses encouragements, sa patience, son soutien inconditionnel, celle avec qui je partage tout et tant d’autres choses encore...

Table des matières

Remerciements 5

Introduction 14

Chapitre 1 *: Matériaux de basse dimensionnalité optiquement actifs* 18

1. Généralités sur les matériaux de basse dimensionnalité (système 0D,1D,2D) 18

1.1. Les nanomatériaux et le confinement 18

1.2. Tour d'horizon des matériaux de basse dimensionnalité 18

1.3. Les nanotubes de nitrure de bore (BNNT) 21

1.4. Les colorants organiques comme émetteurs 0D de lumière 32

2. L'interaction lumière-matière dans les colorants organiques et agrégation 33

2.1. Phénomène d'absorption et d'émission d'énergie électromagnétique 33

2.2. Dynamique excitonique et moment dipolaire 35

2.3. Paramètres environnementaux 36

2.4. L'agrégation moléculaire 40

3. Effets dipolaires collectifs et phénomène de superradiance 46

3.1. Le modèle de Dicke 46

3.2. Où a-t-on observé de la superradiance ? 47

4. Organisation moléculaire par adsorption sur les nanotubes 48

4.1. Contexte 48

4.2. Historique de l'encapsulation dans les nanotubes 49

4.3. Procédés d'encapsulation de colorants organiques dans les nanotubes de carbone ou de nitrure de bore 51

4.4. Comparaison des propriétés optiques de molécules fluorescentes encapsulées dans les CNT et les BNNT 52

5. Bilan 54

Chapitre 2 : *Techniques et montages expérimentaux* 56

1. Présentation du procédé général d'encapsulation par voie liquide des MOL@BNNT 56

1.1. Encapsulation homogène 56

1.2. Encapsulations hétérogènes (Chapitre 5) 60

1.3. Fonctionnalisation de surface des BNNT 61

2. Dépôt des BNNT et MOL@BNNT sur et dans les films polymères 61

2.1. Technique de fonctionnalisation de surface et de dépôts sur substrats 61

2.2. Matrices polymères d'accueil des MOL@BNNT 62

2.3. Elaboration d'hétérostructure 1D/2D 64

3. Préparation des échantillons pour la microscopie confocale 64

4. Techniques d'analyse pour la caractérisation optique 65

4.1. Analyse spectrale de la fluorescence 65

4.2. Analyse temporelle de la fluorescence par imagerie FLIM 70

4.3. Analyse PHASOR des cartographies de temps de vie de fluorescence 72

Chapitre 3 : *Confinement et arrangement moléculaire dans les 6T@BNNT* 76

1. Confinement 1D et rayon de Van der Waals (VdW) 77

1.1. Quel est le plus petit diamètre interne de BNNT dans lequel une rangée de molécules de α-sexithiophene (6T) peut être encapsulée ? 78

1.2. Estimation du nombre de molécules de 6T pouvant être encapsulées dans un BNNT 81

2. Confinement 1D et spectre d'émission des mol@BNNT 82

2.1. Comparaison de la fluorescence des solutions de molécules libres et encapsulées 83

2.2. Réponse en polarisation d'un 6T@BNNT individuel sur SiO_2 85

2.3. Propriétés optiques des 6T@BNNT dans une matrice PMMA 89

2.4. Analyse de la polarisation d'un 6T@BNNT clustérisé dans une matrice de PMMA .. 95

3. Etude de l'anisotropie de fluorescence par alignement d'un ensemble de 6T@BNNT dans une matrice polymère 96

3.1. Réalisation de films chargés en 6T@BNNT alignés 96

3.2. Caractérisation de l'alignement des 6T@BNNT en fonction de la déformation du film et analyse statistique 97

3.3. Caractérisation de l'anisotropie de PL des films de PMMA-6T@BNNT 100

4. Conclusion 102

Chapitre 4 : *Modulation spatiale du signal d'émission des molécules organiques encapsulées dans les BNNT* 104

1. Observation d'une modulation de la luminescence des molécules encapsulées le long de l'axe du BNNT 105

2. Origine de la modulation spatiale du signal d'émission des molécules organiques encapsulées dans les BNNT 106

2.1. Extinction ou migration ? 106

2.2. Conditions expérimentales d'obtention des clusters 107

3. Analyse de la morphologie et de l'arrangement des clusters 109

3.1. Etude de la longueur et de l'alignement des 6T@BNNT clustérisés vs 6T@BNNT non-clustérisés 110

3.2. Etude de paramètres géométriques quantitatifs liés aux 6T@BNNT clustérisés 111

4. Déformation des BNNT et mécanisme de formation des clusters 114

5. Longueur de persistance 117

6. Confrontation du modèle basé sur l_{sp} aux résultats expérimentaux 119

6.1. Nombre de clusters et l_{sp} 119
6.2. Morphologie des clusters et l_{sp} 121
6.3. Déformation de 6T@BNNT sur un matériau 2D 122
7. Modulation du signal de fluorescence des 6T@BNNT par stimuli photo induit 123
7.1. Etude du mécanisme d'extinction photo induit par caractérisation optique 124
7.2. Utilisation de l'extinction photo induite pour le nano codage d'information 128
8. Conclusion 130
Chapitre 5 : *Propriétés optiques de chaines dipolaire encodées dans les BNNT* 133
1. **Réalisation de chaines dipolaires encodées (CDE)** 134
1.1. Est-il possible d'encapsuler deux espèces de molécules différentes à l'intérieur d'un même BNNT ? 135
1.2. Avons-nous des molécules de 6T uniques dans les 6T-A@BNNT ? 140
2. Etude d'un phénomène collectif entre molécules dans les 6T-A@BNNT 146
2.1. Etude du temps de vie de fluorescence des 6T-A@BNNT en fonction de la distance entre molécules de 6T 146
2.2. Cette diminution du temps de vie de fluorescence peut-elle être associée à du FRET ? 148
2.3. Sur la piste de la superradiance ? 149
3. Est-il possible d'observer du FRET entre molécules différentes avec une activité dans le visible dans les BNNT ? 154
3.1. Caractérisation spectrale des DPP2@BNNT en solution 154
3.2. Caractérisation spectrale d'un mélange de de 6T et de DPP2 en solution 156
3.3. Caractérisation spectrale des 6T-DPP2@BNNT en solution 157
3.4. Caractérisation résolue en temps de la fluorescence de DPP2@BNNT individuels .. 157
4. Conclusion du chapitre 5 162
Conclusion et perspectives 163
Bibliographie : 167

Table des figures

Figure 1–Représentation du spectre électromagnétique et de la gamme spectrale couverte par les matériaux 2D et 1D. 19
Figure 2-Construction de l'enroulement des nanotubes. 21
Figure 3-BNNTs produits par broyage mécanique. 23
Figure 4-Exemple de morphologies indésirables produites lors de synthèse de BNNT. 24
Figure 5-Distributions des électrons de valence d'un SWCNT et d'un BNNT. 26
Figure 6-Image TEM d'un BNNT sous flexion 27
Figure 7-Spectre d'absorption de BNNT mono-paroi. 28
Figure 8-Spectres d'émission de photoluminescence (PL) et de cathodoluminescence (CL) 29
Figure 9 - Tri des SWNTs selon leur structure (n,m). 30
Figure 10 - Illustration schématique de l'alkylation covalente de BNNT par chimie de réduction à l'aide de 1-bromohexane. 31
Figure 11-Diagramme de Jablonski. 34
Figure 12-Classification des excitons. 36
Figure 13 - Représentation de la molécule de sexithiophene (6T) 39
Figure 14 - Spectre d'absorption et d'émission PL du sexithiophene (6T) solvaté dans le dioxane à 298K. 39
Figure 15 - Spectres Raman et d'absorption par FTIR de films d'oligothiophene. 40
Figure 16 - Dipôle électrostatique et moment dipolaire. 41
Figure 17 - Potentiel de Lennard-Jones. 44
Figure 18 - Schéma représentatif des agrégats de type H (a) et J (b). 46
Figure 19 - Émission collective superradiante : statistiques des photons. 47
Figure 20 - Zoologie d'encapsulation observée dans les nanotubes de carbone. 50
Figure 21 - Mécanismes de recombinaison après excitation d'un fluorophore dans un CNT semi-conducteur ou dans un BNNT. 53
Figure 22 - Imagerie du tube digestif de Daphnia Pulex grâce aux nano-hybrides Mol@BNNTs. 54
Figure 23 - Schéma récapitulatif des étapes pour le procédé d'encapsulation par voie liquide. 57
Figure 24 - Aspect visuel des BNNT en poudre et en solution après traitement. 58
Figure 25 - Structures chimiques des différentes molécules encapsulées dans les BNNT lors de la thèse. 59
Figure 26 - Présentation des composites polymères chargés de mol@BNNT. 63
Figure 27 - Transfert de films de mol@BNNT. 64
Figure 28 - Immobilisation des films avant imagerie confocale et adaptation des indices optiques. 65
Figure 29 - Photo du spectrofluorimètre (NanoLog HORIBA) utilisé pour l'acquisition des spectres en solution de mol@BNNT (a). Schéma du trajet optique (b). 66
Figure 30 - Configuration microscope de micro-fluorescence polarisée en mode image. 67
Figure 31 - Zoom sur la configuration spectrale du microscope de fluorescence polarisée et champ de vue obtenus à la caméra pour les deux configurations. 68
Figure 32 - Description du montage du microscope confocal. 69
Figure 33 - Déconvolution des images obtenues par le microscope confocal. 70
Figure 34 - Présentation de la microscopie FLIM. 72
Figure 35 - Illustration de la représentation « phasor » des temps de vie de fluorescence. 73
Figure 36 - Exemple de représentation phasor d'images FLIM d'un organoïde avec 6T@BNNT et de cellules[237]. 74
Figure 37 - TOC d'illustration de l'article[238]. 76

Figure 38 - Représentation du système 6T@BNNT. 78
Figure 39 - Représentation schématique de l'entrée d'une molécule de 6T dans un BNNT. 79
Figure 40 - Observation de l'organisation moléculaire à l'intérieur d'un 6T@BNNT. 80
Figure 41 - Estimation du nombre de molécules de sexithiophène pouvant être encapsulées en fonction du diamètre et de la longueur du BNNT. 82
Figure 42 - Comparaison du signal de PL de molécules libres de 6T et de 6T@BNNT dans le DMF. 83
Figure 43 - Comparaison du signal de PL de molécules libres de MePTCDI vs MePTCDI @BNNT et de C96-8Bu vs C96-8Bu@BNNT dans le Toluène et sur SiO2 pour l'étude de mol@BNNT individuel. 84
Figure 44 - Spectre d'émission de fluorescence de 6T@BNNT sur SiO_2. 85
Figure 45 - Images HRTEM enregistrées à 80 kV de 6T@BNNT. 88
Figure 46 – Représentations violin plot des distributions d'intensité des 6T@BNNT et 6T@BNNT-Cl. Encadré : violin plot attendus pour des distributions bimodale, uniforme et normale 90
Figure 47 - Courbe des valeurs d'inertie en fonction du nombre de sous populations k. 91
Figure 48 - (a-e) Représentation du coefficient de silhouette pour des différents découpages en nombre de sous population. **(f)** Distribution de l'intensité moyenne des 85 BNNT regroupés pour chacun des quatre groupes. 93
Figure 49 – Analyse des intensités e dest spectres de fluorescence des 6T@BNNT et 6T@BNNT-Cl clustérisés 93
Figure 50 - Schéma explicatif de la coexistence des états d'agrégation J et H dans les 6T@BNNT après la formation de clusters et en fonction du diamètre. 94
Figure 51-Etude de polarisation d'un 6T@BNNT clustérisé dans la matrice de PMMA avec une orientation entre 70 et 90°. 96
Figure 52 - Image des films PMMA-6T@BNNT obtenus après séchage et après traction. 97
Figure 53 - Représentation en 3D et de couche du plan 3D après les différentes étapes de traitement d'image. 98
Figure 54 - Etude de l'alignement des 6T@BNNT par rapport à l'axe de traction des films en fonction de la déformation finale des différents échantillons. Les pourcentages sont en pourcentage cumulé. 100
Figure 55 - Cartographie de fluorescence polarisée confocale à partir de films minces transparents à base de 6T@BNNT dans du PMMA. 101
Figure 56 - Intensité de fluorescence normalisée enregistrée à partir du film de PMMA lorsqu'il n'est pas étiré et lorsqu'il est étiré. 102
Figure 57 - Imagerie confocale de fluorescence et de réflectance super-résolue de 6T@BNNT et de DPP2@BNNT. 105
Figure 58 - Signaux de fluorescence provenant d'un 6T@BNNT (en haut) comparés à son image en réflectance confocale super-résolue (en bas). 107
Figure 59 - Image de fluorescence confocale de 6T@BNNT dans le PMMA ou PDMS. 109
Figure 60 - Cas de 6T@BNNT clustérisés montrant une luminescence résiduelle entre clusters. Les flèches blanches mettent en valeur cette luminescence résiduelle. 110
Figure 61 - Longueur et alignement des 6T@BNNT clustérisés et non clustérisés dans la matrice de PMMA. 111
Figure 62 - Tableau des paramètres observables utilisés dans l'analyse des clusters. 112
Figure 63 - Résultat de l'analyse en composante principale. 113
Figure 64 - Force motrice de la diffusion moléculaire active dans les 6T@BNNT. 115

Figure 65 - Diagramme d'énergie potentielle de la diffusion des molécules de 6T à l'intérieur des BNNT induite par la courbure. 116
Figure 66 - Distribution du diamètre interne des BNNT de nos échantillons. 117
Figure 67 - Distribution des longueurs de persistance statiques mesurées sur 19 6T@BNNT courbés (à gauche). A droite, représentation schématique de la longueur de persistance de la courbure statique (lsp)..... 118
Figure 68 - Description morphologique des clusters dans les 6T@BNNT. 120
Figure 69 - Morphologie et motifs des clusters dans les 6T@BNNT. 121
Figure 70 - Formation déterministe de clusters dans des 6T@BNNT déposés sur substrats de MoS2 exfoliés...... 123
Figure 71 - Image de fluorescence cofocale d'un 6T@BNNT dans une matrice de PDMS..... 124
Figure 72 - Etude du phénomène d'extinction photo induit en fonction de la résonance optique des 6T...... 125
Figure 73 - Etude de l'efficacité en fonction de la puissance d'excitation ƛEx=510nm avec une collection de la PL entre 650 et 751nm. 126
Figure 74 - Cinétique de dégradation photoinduite suivie par PL et Raman d'un 6T@BNNT.... 128
Figure 75 - Réalisation d'un message en codage Morse au sein de plusieurs 6T@BNNT insérés dans une matrice de PDMS...... 129
Figure 76 - Développement d'un motif QR code basé sur l'extinction sélective d'un film de 6T@BNNT sur PDMS. 130
Figure 77 - Etude de temps de vie de fluorescence de molécules uniques de 6T figées dans du PMMA et de 6T@BNNT dispersés dans du PMMA. 134
Figure 78 – Principe d'encapsulation hétérogène au sein d'un même BNNT...... 136
Figure 79 – Cartographie de fluorescence en excitation (PLE) des 6T-Anthracène@BNNT dispersés dans du DMF. 137
Figure 80 - Image de fluorescence confocale de 6T-A@BNNT déposés par drop cast sur une lamelle de verre de microscope avec une longueur d'onde d'excitation $ƛ_{ex}$=514 nm et un intervalle de collection $ƛ_{col}$=[514 nm 543 nm - 710 nm]..... 138
Figure 81 - Image de fluorescence confocale de 6T-A@BNNT individuels déposés sur une lamelle de verre...... 139
Figure 82 - Etude du clignotement des 6T-A@BNNT sur SiO2...... 142
Figure 83 - Etude de l'émissivité et résolution spatiale des molécules de 6T dans les 6T-A@BNNT...... 143
Figure 84 - Spectre d'émission d'une molécule unique de 6T-A@BNNT. 144
Figure 85 - Etude du TVF de molécules de 6T dans les 6T-A@BNNT déposés sur SiO_2, en fonction de leurs comportements en clignotement...... 145
Figure 86 - Etude de dépendance du TVF en fonction de la distance moyenne entre molécules de 6T. 147
Figure 87 - Evolution du temps de vie de fluorescence d'un même 6T@BNNT dans une matrice PMMA en fonction de sa longueur d'onde d'émission, pour deux longueurs d'onde d'excitation différentes (488 et 514nm) et à puissance constante...... 149
Figure 88 - Évolution de l'intensité de molécules de 6T individuelles dans des 6T-A@BNNT en fonction de leurs temps de vie à une excitation de 488 nm. Les 6T-A@BNNT considérés ne comporte que 3 ou 4 molécules de 6T espacées de 400 nm à 800 nm. 153
Figure 89 - Caractérisation temporelle de la fluorescence d'un 6T-A@BNNT (1 :250) avec des molécules de 6T très proches <200nm...... 154
Figure 90 - Caractérisation de la molécule de DPP2 avant et après encapsulation...... 155

Figure 91-Caractérisation du FRET entre les molécules de 6T et de DPP2 dans le DMF puis de 6T-DPP2@BNNT dans le DMF. 156
Figure 92 - Comparaison du temps de vie de fluorescence entre des molécules de DPP2 libre et DPP2@BNNT individuel dans un film de PMMA...... 158
Figure 93 - Etude du temps de vie de fluorescence des molécules de 6T et de DPP2 et leurs interactions dans un BNNT. 159
Figure 94 - Imagerie spectrale de 6T-DPP2@BNNT déposés sur une lamelle de microscope avec deux excitations (488 et 633nm) et à puissance de laser égale pour les deux longueurs d'onde. 160
Figure 95 - Comparaison de l'intensité des molécules de 6T et de DPP2 suivant leurs canaux de collection avec une seule longueur d'onde d'excitation. 161

Introduction

L'infiniment petit et les molécules sont depuis toujours une source d'imaginaire car c'est un monde indénombrable que nous ne pouvons voir à l'échelle unique. Pourtant ce monde est perceptible car l'assemblage d'un grand nombre de molécules donne lieu à des propriétés macroscopiques remarquables. En effet, dès 12000 avant J.C. sont observés à Lascaux l'utilisation de pigments minéraux et animaux. Puis en Inde et en Égypte (2000 avant J.C.), l'utilisation de la garance et de l'indigo pour teindre les textiles montre que l'homme sait tirer parti de l'interaction lumière matière de ces pigments naturels (couleurs). L'écriture se développe aussi grâce aux pigments organiques mais aussi bien plus tard avec l'apparition des mines de crayon en plomb au 17ème siècle. En 1779, C.W. Scheele révèle que cette mine en plombagine se trouvait être du carbone. Puis en 1789, A.G. Werner nomme ce matériau « graphite » du grec γράφω « écrire » [1].

Au XIXème siècle, la récolte et l'utilisation de pigments naturels sont progressivement remplacées par la synthèse et l'étude de colorants artificiels. On attribue le point de départ de l'industrie des colorants de synthèse à la découverte de la mauvéine (1879) par W.Perkin[2]. Entre le 18ème et le début du 20ème siècle apparaissent les notions modernes de l'atome, de la molécule, des interactions fortes et faibles, de la diffusion moléculaire. Les interactions lumière-matière sont formalisées. En 1936 et 1937, E.E. Jelley, G. Scheibe et al. publient deux études distinctes[3,4] qui démontrent la relation entre formes d'agrégations moléculaires et propriétés optiques. Dans les années 1960, M. Khasa développe une théorie sur les effets optiques induits par l'agrégation moléculaire[5–7].

Deux grandes familles de recherches sur les colorants organiques naissent dans les années 80. Tout un pan de recherches se focalise sur le défi d'isoler, stabiliser et localiser une seule molécule pour en comprendre et utiliser les propriétés intrinsèques. L'obtention d'un système à deux niveaux quasi parfait est d'ailleurs toujours aujourd'hui un défi. Les premiers travaux démontrant l'observation de l'émission d'une molécule unique apparaissent dans les années 90'. Dans ce sillage, on peut citer les travaux de caractérisation optique d'une molécule organique unique de pentacène grâce à l'analyse de sa fluorescence[8,9]. A l'autre bout du spectre pour ainsi dire, de nombreux groupes de recherche explorent les moyens d'obtenir des assemblages supramoléculaires de milliers/millions de molécules ordonnées pour obtenir des propriétés issues des interactions intermoléculaires.

De façon transversale à ces recherches, les nanotechnologies, dont la naissance est attribuée symboliquement à la conférence de R. Feynman en 1959 intitulée « There's Plenty of Room at the Bottom »[10], permettent d'imaginer des façons de contrôler l'agencement d'atomes ou de molécules pour organiser la matière et ses propriétés à l'échelle de quelques nanomètres.

Le contexte de ce travail de thèse est situé au carrefour de ces trois courants que l'on vient d'évoquer : nanomatériaux – émetteurs de photons basés sur des colorants organiques – agrégations contrôlées et effets collectifs.

En effet, l'émergence d'assemblages hiérarchiques de molécules sur des surfaces nanostructurées ou sur des nano-objets a suscité et suscite encore un grand intérêt en sciences

des matériaux pour des applications aussi diverses que le stockage ou l'encodage moléculaire, l'administration de médicaments, la catalyse et les réactions chimiques, pour n'en citer que quelques-unes. Les systèmes micro/nanoporeux complexes en particulier, tels les zéolithes et les réseaux métallo-organiques (MOF), ont fait l'objet d'études approfondies en tant que supports 1D, homogènes et réguliers, permettant de modeler des architectures supramoléculaires bien définies[11,12]. Dans ce contexte, le nanotube de carbone (CNT) a émergé comme support 1D pour le confinement et l'organisation à l'échelle moléculaire. Observé et décrit pour la première fois au début des années 1990 par le japonais S. Iijima, sa forme géométrique nanocylindrique creuse et régulière ainsi qu'un rapport d'aspect de plus de 1000 lui confèrent un caractère de systèmes nanoporeux complexes très riches. L'étude du confinement de nano-objets dans les nanotubes de carbone monoparoi (SWCNT) va émerger dans les années 2000 et former à présent un domaine de recherche à part entière.

Les premières encapsulations dans les CNT ont été réalisées par capillarité avec des atomes métalliques présents lors de leur synthèse[13]. Des études fondamentales sur l'adsorption/désorption d'espèces gazeuses dans les *bundles* de CNT ont été menées dans les années 2000. En particulier sur l'utilisation des CNT comme matériaux pouvant stocker efficacement l'hydrogène à température ambiante[14]. Les premières encapsulations de molécules individuelles dont la taille est de l'ordre du diamètre des CNT sont publiées en 1998 par Smith *et* al.[15] et démontrent l'encapsulation de chaines de fullerènes (C_{60}) dans les SWCNT. Ces travaux révèlent les CNT comme nanomatériaux pouvant se combiner à d'autres de façon non covalente et organisée. Le CNT devient cargo, réceptacle mobile d'autres nanoobjets. A.Rubio et al.[16] introduisent en 1994 la possibilité de former des nanotubes de nitrure de bore (BNNT), dotés, en raison de leur caractère ionique de propriétés électroniques bien différentes des nanotubes de carbone, caractérisé par une grande bande interdite qui sera plus tard évaluée à 6.5 eV indépendamment de leur diamètre[17]. Le BNNT synthétisé peu de temps après les CNT dans les années 1995, a été lui aussi étudié pour l'encapsulation de composés bien que de façon très confidentielle. La première encapsulation de molécules organiques médicalement actives dans des BNNT de grands diamètres (>10nm) est présentée par J.Niskanen et al. en 2016 dans le cadre d'une étude de délivrance de médicaments en environnement biologique par nanocargo[18]. Les premiers travaux sur l'encapsulation, la stabilisation et l'organisation de colorants organiques fluorescents dans les BNNT de petits diamètres (<5nm) sont réalisés dans le cadre de la thèse, précédente, de Charlotte Allard[19] en 2020.

Mon projet doctoral a donc débuté dans un contexte où, si la preuve était faite que des colorants fluorescents pouvaient être stabilisés et agrégés dans les BNNT (Mol@BNNT), l'exploration de la diversité de structures offertes par cette nano plateforme moléculaire ainsi que la compréhension des propriétés optiques qui en découlent en étaient encore à leurs balbutiements. Ce travail de thèse, dans une approche de « défrichage », s'est donc intéressé aux effets optiques de l'organisation moléculaire d'une ou plusieurs espèces de molécules confinées dans des BNNT à l'échelle individuelle et en solution. A cette fin, le manuscrit est organisé en 5 chapitres, qui visent à apporter des éclairages à cinq grandes problématiques transversales dans le domaine :

1. Quel est le mécanisme et la thermodyamique d'encapsulation des molécules dans les BNNT ?

2. Quelle est l'organisation moléculaire 1D d'un ensemble de fluorophores dans un BNNT en fonction de son diamètre et de la morphologie des molécules?

3. Quels sont les degrés de liberté accessibles dans le contrôle du confinement et de l'agencement de plusieurs types différents de molécules dans un même BNNT ?

4. Quels rôles ont les interactions de Van der Waals dans la stabilité de ces systèmes mol@BNNT ?

5. Est-il possible d'induire des effets dipolaires collectifs reproductibles et contrôlés dans ces systèmes Mol@BNNT ?

Le premier chapitre, bibliographique, décrit d'abord les nanotubes de nitrure de bore (BNNT) et leurs spécificités parmi les autres matériaux de basse dimensionnalité 1D et 2D. Une deuxième partie porte sur l'interaction lumière-matière dans les matériaux de basse dimensionnalité incluant une description des effets collectifs dipolaires dans les agrégats moléculaires. Pour finir, un état de l'art concernant l'encapsulation de molécules dans les nanotubes, et plus précisément dans les BNNT est apporté.

Le chapitre 2 présente les techniques de caractérisation optique pour les domaines spectraux et temporels employées pendant la thèse. Les protocoles de préparation des échantillons étudiés sont ensuite décrits : encapsulation des molécules dans les BNNT, préparation de films polymères chargés en Mol@BNNT. Et enfin sont présentées les techniques de dépôts de ces échantillons sur substrats ou dans des matrices d'accueil transparentes nécessaires à leur caractérisation.

Le chapitre 3 aborde la question relative à l'impact de l'organisation des molécules de α-sexithiophène confinées dans les BNNT sur leurs propriétés optiques. Pour cela, une étude en polarisation de la fluorescence de 6T@BNNT individuels déposés sur substrat Si/SiO_2 est exposée. Enfin, l'étude de films composites de 6T@BNNT alignés pour générer une anisotropie de fluorescence à l'échelle « macroscopique » est présentée.

Le chapitre 4 expose les différentes voies explorées pendant la thèse pour moduler, post-encapsulation, le signal de fluorescence des 6T@BNNT le long de l'axe d'un BNNT. Une première partie est consacrée aux origines d'un mécanisme de diffusion post-encapsulation induit par une déformation mécanique des 6T@BNNT. Puis une deuxième partie étudie la possibilité d'éteindre localement la fluorescence le long d'un Mol&BNNT ou d'un tapis de Mol@BNNT par un mécanisme photo-induit.

Le chapitre 5 porte sur l'analyse de la fluorescence résolue en temps de ces nano-hybrides. Cela a conduit dans un premier temps à l'observation d'une surprenante diminution du temps de vie de fluorescence des molécules de 6T dans les BNNT. Cela nous a amenés à étudier l'interaction dipolaire de molécules uniques en fonction de leur inter-distance au sein des BNNT et mettre en lumière une signature forte de superradiance dans ces systèmes à température ambiante.

Nous proposons en dernière partie une conclusion générale ainsi que plusieurs perspectives de recherches découlant de ce travail.

Chapitre 1 : Matériaux de basse dimensionnalité optiquement actifs

1. Généralités sur les matériaux de basse dimensionnalité (système 0D,1D,2D)

1.1. Les nanomatériaux et le confinement

Les nanomatériaux ou matériaux de basse dimensionnalité sont définis comme des systèmes dans lesquels une ou plusieurs dimensions spatiales sont inférieures à 100nm (de l'ordre de quelques nanomètres en général). Le confinement de la fonction d'onde d'états électroniques donne lieu à des effets quantiques. On peut citer en exemple les objets 0D (fullerène, QD), 1D (nanotube de carbone (CNT), nanotube de nitrure de bore (BNNT)), 2D (graphène, hBN, MoS_2). L'association de ces matériaux de basse dimensionnalité, maintenus par les forces de van der Waals (vdW) forme des hétérostructures. La combinaison de ces objets placés en interaction est un moyen de faire apparaitre ou d'amplifier des propriétés physiques (décalage spectral, magnétisme, supraconduction) par exemple un décalage d'angle entre deux matériaux 2D a conduit à l'observation de supraconductivité[20]. Aujourd'hui, la conception de matériaux performants et l'ingénierie des hétérostructures avancent de front pour des applications dans le domaine des semi-conducteurs pour le transport électronique et la photonique.

1.2. Tour d'horizon des matériaux de basse dimensionnalité

1.2.1. Les matériaux bidimensionnels (graphène, hBN, TMDC)

Afin de mieux positionner, parmi les autres nanomatériaux, le système 0D/1D (mol@BNNT) étudié dans cette thèse, voici un bref panorama des matériaux 2D et 1D.

Il existe une grande variété de matériaux 2D aux propriétés optiques diverses (Figure 1). Ce sont des cristaux lamellaires constitués d'un empilement de feuillets atomiques. Ces feuillets sont maintenus entre eux grâce à des liaisons faibles de type van der Waals (vdW). Il est possible d'isoler un unique feuillet atomique par les procédés d'exfoliation.

Il est possible de classer ces matériaux 2D en fonction de leur structure de bande qui peuvent avoir un caractère métallique, semi-conducteur à gap direct ou indirect, isolant en fonction de la bande interdite (eV) propre à chacun de ces matériaux (voir **Figure 1**)

Le graphène est un matériau 2D métallique. Le graphène est la monocouche du graphite, les atomes de carbone sont agencés en un réseau hexagonal (nid d'abeilles). Il possède une structure de bande à gap nul et dispersion linéaire. Il est le premier des matériaux 2D à être exfolié mécaniquement grâce aux travaux de Geim et Novoselov[21] en 2004 qui furent récompensés par le prix Nobel en 2010. Cela a été le début d'un nouveau domaine de recherche sur les matériaux 2D.

Les matériaux 2D semi-conducteurs sont aujourd'hui majoritairement représentés par la grande famille des dichalchogénures de métaux de transition (TMDs) de la forme MX_2 (M = W, Mo ;

X = S, Se). Les TMDs possèdent un gap d'énergie variable (1-2.5 eV) dépendant à la fois de leur composition chimique et de leur épaisseur (nombre de couches) et qui couvre la presque totalité du spectre visible (**Figure 1**). La nature du gap diffère cependant, puisqu'il est direct pour la monocouche et devient indirect dès la bicouche comme observé pour le MoS_2. On peut également parler du phosphore noir qui possède un gap direct quel que soit le nombre de couches.

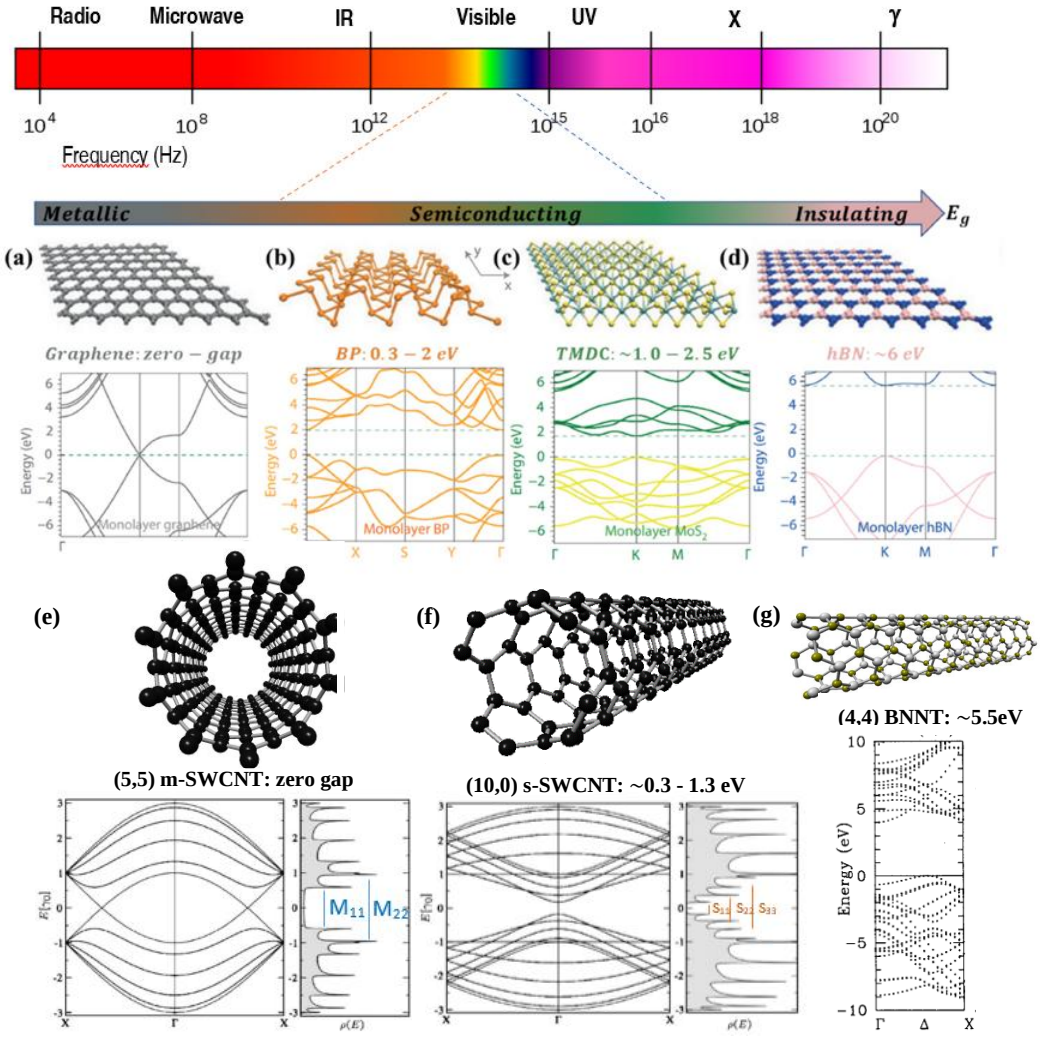


Figure 1–Représentation du spectre électromagnétique et de la gamme spectrale couverte par les matériaux 2D et 1D.

(a-d) Structure atomique et électronique des monofeuillets: de gauche à droite, le graphène, le phosphore noir, le disulfure de molybdène, nitrure de bore hexagonal. (e) Représentation d'un nanotube de carbone métallique (5,5), de sa structure de bande et de sa densité d'état électronique. (f) Représentation d'un nanotube de carbone semi-conducteur (10,0), de sa structure de bande et de sa densité d'état électronique (g) Représentation d'un nanotube de nitrure de bore (4,4) et de sa structure de bande. Figure adaptée de [17,22,23].

A l'autre extrémité du spectre optique, on trouve le h-BN qui est un matériau 2D semi-conducteur à grand gap. Chaque plan est constitué d'atomes de bore (Z=5) et d'azote (Z=7) répartis dans une structure en nid d'abeille avec des liaisons covalentes hybridées sp^2. Le BN est une forme isoélectronique au carbone. Son existence à l'état naturel n'a jamais été rapportée

dans la littérature. C'est un matériau artificiel qui a été synthétisé pour la première fois en 1842 par W.H. Balmain[24]. Il existe sous plusieurs structures cristallographiques : le rBN (rhomboédrique), le hBN (hexagonal), le wBN (wurtzite), et le cBN (cubique). Toutes ces structures peuvent être obtenues en optimisant la température et la pression lors de leur synthèse ainsi qu'en faisant varier la nature du substrat[25]. La forme la plus communément étudiée est la phase hexagonale (hBN). Elle est similaire au graphite de par sa structure et ses paramètres cristallins très proches (a=0.2464 nm et c=0.6738 nm pour le graphite et a=0.25038 nm et c=0.6612 nm[26]).

La structure de bande électronique du h-BN est différente pour la mono couche et le massif. Les calculs *ab initio* de type GW[27] montrent un gap direct à 6.28 eV et un gap indirect à 5,80 eV pour le h-BN massif et pour la monocouche un gap direct à 7.25 eV au point K de la zone de Brillouin. La forme 1D du BN, le nanotube de nitrure de bore (BNNT) sera traitée dans la partie 1.3.4 de ce chapitre qui traite spécifiquement des propriétés optiques des BNNT.

1.2.2. Structure des nanotubes (SWCNT vs BNNT)

En 1991, le japonais S. IIjima observe, caractérise et propose une nouvelle structure du carbone comme un enroulement cylindrique de feuillets de graphite[28] (microtubes hélicoïdaux) qui deviendra l'actuel nanotube de carbone multiparois (MWCNTs). La synthèse de nanotubes de carbone monoparoi (SWCNT) avec un diamètre interne compris entre 0.5 et 2.5nm fera son apparition deux ans plus tard grâce aux travaux de S.Iijima et al.[29] et D.Bethune et al.[30].

Un nanotube est un objet unidimensionnel de forme cylindrique avec un diamètre de l'ordre de quelques nanomètres et de longueur variant d'une dizaine de nanomètres au centimètre. Ce rapport d'aspect lui confère un caractère unidimensionel ou 1D quasi ultime. Le nanotube peut être décrit comme l'enroulement d'un ou de plusieurs feuillets de graphène ou de nitrure de bore (BN) respectivement pour les nanotubes de carbone et les nanotubes de nitrure de bore.

Sa structure se décrit géométriquement de la façon suivante : Soit ($\overrightarrow{a_1}$, $\overrightarrow{a_2}$) les vecteurs de base d'un réseau de graphène ou de h-BN, ils sont reliés aux vecteurs de la base orthonormale ($\vec{\imath},\vec{\jmath}$) par :

$$\overrightarrow{a_1} = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}a\vec{\imath}\,, \frac{a}{2}\vec{\jmath}\right), \overrightarrow{a_2} = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}a\vec{\imath}\,, -\frac{a}{2}\overrightarrow{\jmath)}\right) \quad (1)$$

Où $a = \sqrt{3}.a_{CC/BN}$ avec a_{CC} ou a_{BN} la longeur de la liaison carbone-carbone ou la liaison bore-azote. La longueur de liaison mesure 1.42Å dans le graphène et 1.44Å dans les nanotubes de carbone et 1.44 Å pour la liaison du h-BN pour les nanotubes de nitrure de bore.

Cet enroulement est dépendant d'un angle entre l'axe d'enroulement des feuillets et les directions du réseau hexagonal constitutif du feuillet de graphène ou de h-BN. Cet angle d'enroulement θ est appelé angle d'hélicité ou de chiralité, c'est l'angle entre le vecteur de chiralité $\overrightarrow{C_h}$ et les vecteurs de la maille élémentaire ($\overrightarrow{a_1}$, $\overrightarrow{a_2}$) de l'espace réel. $\overrightarrow{C_h}$ est défini comme (**Figure 2**):

$$\overrightarrow{C_h} = n.\overrightarrow{a_1} + \mathrm{m}.\overrightarrow{a_2}\,, (0 \leq |m| \leq n) \quad (2)$$

où (n, m) ∈ $\mathbb{N}^2$ et sont appelés indice chiraux et caractérisent entièrement les autres paramètres géométriques d'un nanotube. Deux valeurs particulières de (n,m) sont à relever pour m égal à 0, le nanotube a une structure « zig-zag », et pour *n* égal à *m*, le nanotube a une structure « chaise ». Dans les autres cas, le nanotube est chiral.

Un vecteur translationnel $\vec{T}$ peut être défini comme :

$$\vec{T} = t_1.\overrightarrow{a_1} + t_2.\overrightarrow{a_2} = \frac{2m+n}{d_R}\overrightarrow{a_1} - \frac{2n+m}{d_R}\overrightarrow{a_2} \quad (3)$$

où d_R est le plus grand diviseur commun de 2m + n et 2n + m.

Le diamètre du nanotube d, le nombre d'hexagones N constituant une maille élémentaire du nanotube, et l'angle chiral θ sont définis par :

$$d = \frac{\|\overrightarrow{C_h}\|}{\pi} = a\frac{\sqrt{3(n^2+nm+m^2)}}{\pi} \quad (4)$$

$$N = \frac{2(n^2+nm+m^2)}{d_R} \quad (5)$$

$$\cos(\theta) = \frac{2n+m}{2\sqrt{n^2+nm+m^2}}, \qquad (0 \le |\theta| \le \frac{\pi}{6}) \quad (6)$$

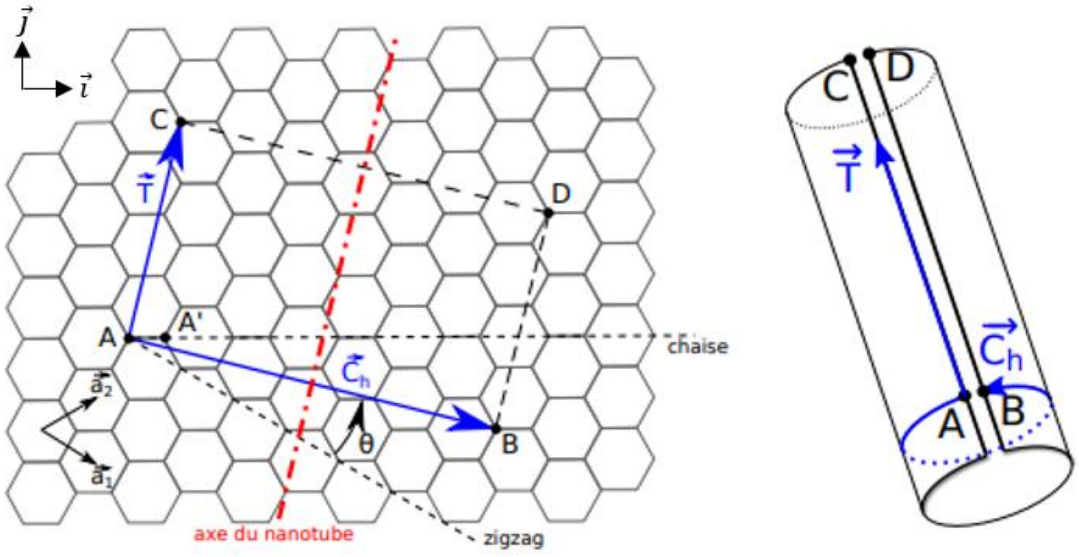


Figure 2-Construction de l'enroulement des nanotubes.
A gauche, structure atomique d'un feuillet de graphène dont la maille élémentaire peut être définie par les vecteurs $\overrightarrow{a_1}$ et $\overrightarrow{a_2}$. Exemple de construction d'un nanotube d'indices chiraux (5, 2). A droite, sa maille élémentaire est définie par les vecteurs $\overrightarrow{C_h}$ et $\vec{T}$, adaptée de[31]

1.3. Les nanotubes de nitrure de bore (BNNT)

Le nanotube de nitrure de bore est le matériau que j'ai utilisé systématiquement dans ma thèse pour l'étude de l'organisation de colorants organiques encapsulés sous confinement 1D. Ses

propriétés optiques liées à son grand gap optique (5.5 eV) le rendent optiquement transparent par rapport au spectre optique de l'émission des molécules encapsulées. De plus, sa stabilité thermique et chimique le rend inerte quant aux possibles réactions avec les molécules dans les conditions utilisées lors des expériences à température et pression ambiante. De plus, sa paroi cristalline protège les molécules de l'environnement extérieur. Cette partie traite de la synthèse des BNNT, puis de leurs différentes propriétés mécaniques, chimiques et optiques.

1.3.1. Synthèse des BNNT

A.Rubio et al[16] introduisent en 1994 l'hypothèse de former des BNNT. C'est en 1995 qu'il est reporté par Chopra et al[32] la première synthèse de BNNT multi-parois, puis en 1996, la synthèse de BNNT mono-paroi avec les travaux de A. Loiseau et al[33] par la technique de l'arc électrique dans les deux cas. Aujourd'hui la synthèse des BNNT est très loin des standards de qualité et de pureté que l'on observe pour la synthèse des SWCNT majoritairement dû à la chimie du BN plus difficile que celle du carbone et la difficulté de maitriser les précurseurs de synthèse pour le BN (ex : Borazine).

On peut différencier deux grandes techniques de synthèse, les synthèses à haute température (>2000°C) et à moyenne température (entre 300°C et 2000°C).

Synthèses usuelles à haute température :

Arc électrique :

Cette technique consiste à provoquer la création d'un arc électrique entre une anode et une cathode dans une atmosphère gazeuse contrôlée. Cet arc électrique va induire un plasma avec la consommation de l'anode qui peut atteindre 6000°C. Ce plasma va ensuite se condenser sur la cathode et permettre la récupération des produits de synthèse sur celle-ci. Dans le cas de la synthèse de BNNT, les électrodes ne peuvent pas être constituées de BN pur car le matériau n'est pas conducteur. Il est alors utilisé une anode de tungstène creuse remplie de h-BN et une cathode en cuivre, dans une atmosphère d'hélium pour la synthèse de Chopra et al[32], puis de borure d'hafnium, et de borure de tantale sous atmosphère d'azote pour la synthèse de Loiseau et al[33]. Cette synthèse a permis d'obtenir des nanotubes de nitrure de bore purs, de longueur pouvant excéder 200nm, et de diamètres intérieurs allant de 1,2 à plus de 4 nm, avec un pic de distribution proche de 2,5 nm. Plus récemment en 2017, Yeh et al[34] ont montré que l'anode riche en bore et la cathode fabriquée à partir d'un métal réfractaire dont la température de fusion est supérieure au point de fusion du bore permet d'obtenir un fonctionnement plus stable de l'arc mais également n'influence pas le nombre de feuillets des BNNT.

On peut également nommer un autre procédé de synthèse de BNNT multiparois, le procédé par torche plasma pour la synthèse à multi-feuillets de BNNT qui fut développé par Shimizu et al en 1998[35]. Le principe est d'injecter les produits réactifs au niveau de la torche d'un plasma à haute température pour ensuite récupérer le matériau sur un substrat. Pour améliorer les rendements, des systèmes à multi-torches ont étés développés récemment (2020)[36]. Le désavantage principal de cette technique est la difficulté à contrôler l'écoulement du jet de plasma, (par exemple laminaire ou turbulent), écoulement qui joue un rôle important dans la nucléation des BNNT. Cette technique possède un fort rendement (20g/h) mais limite la qualité

structurale des BNNT. Les BNNT obtenus ont un diamètre d'environ 5nm et sont des multi-parois (3 ou 4 parois)[37].

Synthèse par ablation et vaporisation laser :

Le principe de ce procédé consiste à ablater une cible constituée du matériau à décomposer avec un rayonnement laser de forte énergie pulsé, ou en continu dans une atmosphère contrôlée. Dans le cas d'un laser pulsé, la cible est ablatée sous forme de petits agrégats qui ne peuvent pas se recombiner. Les fragments de cible sont ensuite chauffés dans un four et les poudres produites sont entraînées par un gaz vecteur vers une zone de collection. Dans le cas d'un laser en continu on parle de vaporisation de la cible à l'impact du laser et les espèces générées sont également entrainées par un gaz vecteur vers une zone de collection.

Historiquement, Golberg et al[38] ont synthétisé en 1996 des BNNTs multi-feuillets en utilisant une cible en c-BN avec un laser à CO_2. La température atteinte est de 5000K. Le mono-feuillet de BNNT est synthétisé plus tard en 2001 par R.S. LEE et al[39]. Cette synthèse a permis de produire en grande quantité (0.6 g/h) presque exclusivement des mono-feuillets.

Les synthèses usuelles à moyennes températures :

Synthèse par broyage mécanique :

Cette synthèse introduite par Y. Chen et al[40] consiste à broyer des poudres borées dans un réacteur avec des billes d'acier en présence de NH_3 pendant 150 heures à température ambiante suivi d'un recuit isotherme à 1000-1200 °C sous atmosphère de N_2. Cette transformation est facilement réalisée en appliquant une quantité suffisante d'énergie mécanique qui est contrôlée par plusieurs paramètres tels que le temps de broyage et l'intensité (nombre de tours par minute). Pour améliorer le rendement de production des BNNTs, des catalyseurs métalliques ont étés introduits[41,42]. Cependant, la présence de contaminations métalliques provenant des billes d'acier lors du broyage ainsi que des catalyseurs métalliques sont les principales limites de cette méthode de synthèse avec également la formation de nanotube bambou (**Figure 3**)[43].

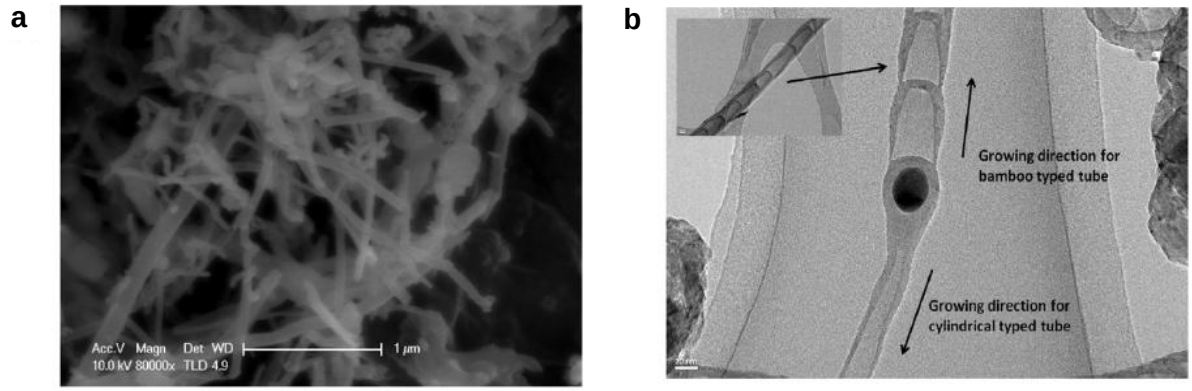


Figure 3-BNNTs produits par broyage mécanique.
(a) Image MEB de la forme des BNNTs obtenus (b) Image TEM de nanotube cylindrique et de forme bambou. Adaptée de [43].

Synthèse chimique :

La synthèse par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) consiste à déposer des particules de catalyseurs métalliques sur un substrat et de chauffer à une température de l'ordre de 700°C. Les réactifs sont ensuite insérés sous forme gazeuse. Les nanotubes croissent au niveau des particules métalliques. En 2000, Shelimov et al[44] présente la première synthèse de BNNT multi-feuillets. Ils décrivent une décomposition de trichloroborazine à 750˚C sur une membrane d'alumine sous haute pression (16 Torr). D'autres précurseurs ont été ensuite utilisés comme la borazine ($B_3H_6N_3$)[45]. Des synthèses sans catalyseurs métalliques sont possibles[46,47]. Les précurseurs B, MgO et FeO sont les plus efficaces pour la synthèse de BNNT purs car il n'y a pas de carbone dans la réaction. Des BNNT multi-feuillets avec un diamètre externe de moins de 10nm ont été synthétisés avec cette famille de réaction[48].

Purification des BNNT :

Les nanotubes de nitrure de bore ne sont pas les seules morphologies observées après synthèse. Il a été observé des nanostructures voisines non tubulaires telles que des nanocages[49], des clusters[50], des cocons[51], des tiges prismatiques[52]. Enfin, Golberg et al[53] ont mis en évidence des défauts cristallins avec des lignes de joints de grain dans des BNNT multi-feuillets avec une paroi externe cylindrique et une paroi interne polygonisée (facettée) (**Figure 4**).

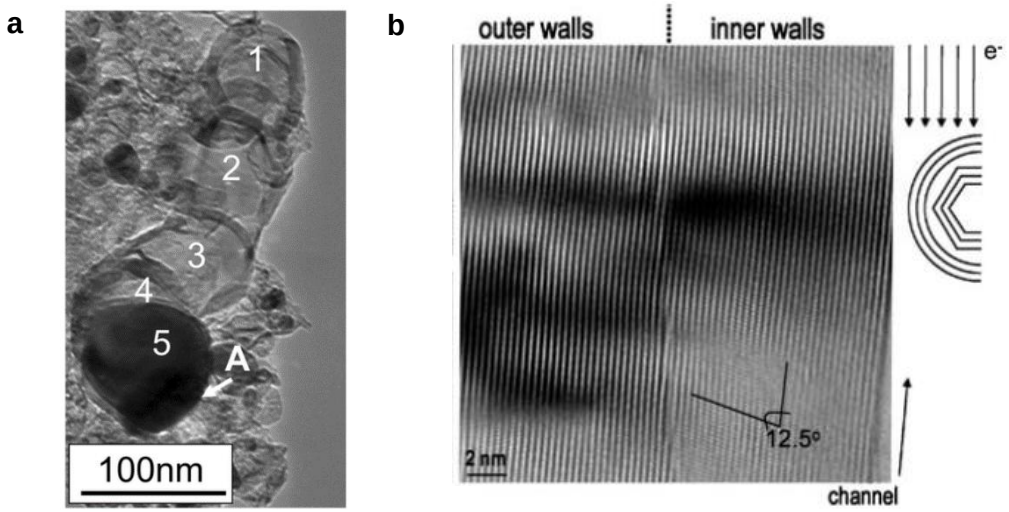


Figure 4-Exemple de morphologies indésirables produites lors de synthèse de BNNT.
(a) Image en champ clair montrant une série de nanocages de BN produites par la nanoparticule de Fe maintenant contenue dans la coquille "5". (b) Images TEM à haute résolution de diverses parois de BNNT montrant les limites de contraste nettes, par exemple, formées par plusieurs défauts de type dislocation, entre les fragments internes et externes de la coquille de BN. Adaptée de[53,54].

La formation de ces sous-systèmes est expliquée par des conditions de synthèses (température, pression) sous-optimales à la formation de BNNT mais qui permettent d'atteindre la formation de ces objets stables. La stabilité de ces objets ne permet pas de traitement pour reformer des BNNT.

Ces synthèses nécessitent donc une étape importante d'élimination des impuretés et résidus de synthèse comprenant contaminations par les catalyseurs, précurseurs ou sous-produits. Une analyse statistique TEM a montré que la proportion de BNNT synthétisée par vaporisation laser

se situe entre 40% et 60% des produits de la réaction[55]. Les différents groupes de recherche sur les synthèses ont développé leurs techniques propres de purification des BNNT. On peut noter un consensus dans l'utilisation d'acide pour enlever les particules de catalyseurs[56,57]. On retrouve aussi l'utilisation de rinçage à l'eau ou à l'éthanol pour enlever certains sous-produits à affinité polaire tel que l'acide borique. Enfin, des centrifugations et filtrations après un recuit à l'air à 800°C permettent de séparer les sous-produits. Les travaux de A.Maguer et al[55] ont permis de développer un procédé de séparation des BNNT mono-feuillets et bi-feuillets des coques de BN avec un rendement de 1 à 4% basé sur ces étapes de rinçage puis de séparation.

1.3.2. Propriétés chimiques des BNNT

Les BNNT sont des matériaux inorganiques résistants à l'oxydation[58,59] et sont stables à l'air jusqu'à une température d'environ 800˚C. Les BNNT possèdent par ailleurs un coefficient de diffusion thermique de 350 W m^{-1} K^{-1} [60].

Les propriétés chimiques des BNNT sont principalement attribuées au caractère ionique partiel de la liaison du BN. La nature mixte de liaison ionique et covalente des BNNT est à l'origine de leurs larges bandes interdites, indépendamment du diamètre et de la chiralité. La **Figure 5** compare la distribution calculée de la densité des électrons de valence d'un SWCNT (6,6) et d'un BNNT de diamètre similaire. Les charges de valence d'un SWCNT sont également réparties autour des atomes C, ce qui indique un solide réseau de liaisons covalentes C-C ainsi que des électrons délocalisés (sp_2), tandis que les électrons de liaison des BNNT sont plus concentrés autour des atomes N avec une répartition asymétrique des charges, en raison de la différence d'électronégativité entre les atomes B (2,04) et N (3,04)[61]. Par conséquent, la délocalisation des électrons sur les BNNT est plus faible que sur les CNT, mais suffisante pour maintenir l'hybridation planaire sp2. La faible réactivité des BNNT rend souvent difficile leur fonctionnalisation covalente de surface. Le faible nombre d'études sur la fonctionnalisation des BNNT combiné au principal défi de l'augmentation de la réactivité chimique sur les surfaces de BNNT est largement attribué au manque de chimie covalente sur les sites de l'atome de bore.

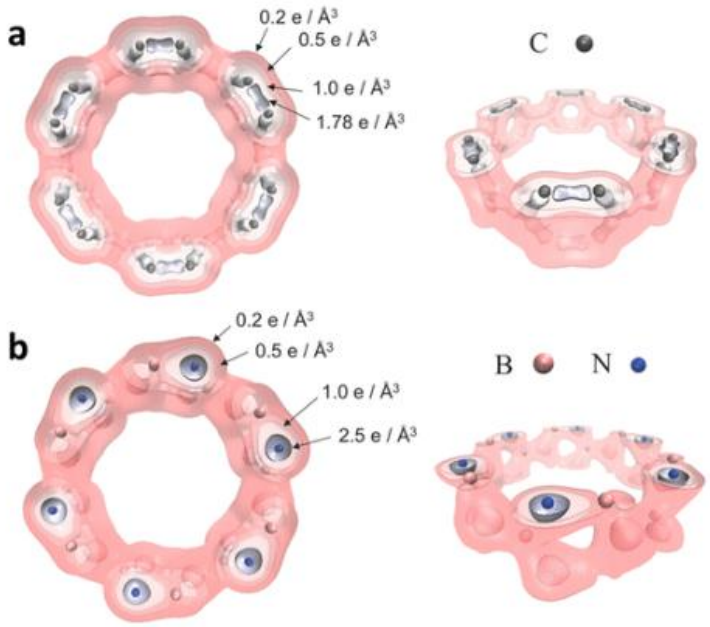


Figure 5-Distributions des électrons de valence d'un SWCNT et d'un BNNT.
(a) D'un CNT (6,6). (b) D'un BNNT à différentes isovaleurs des densités de charge, comme indiqué. Les modèles de tubes représentent une cellule unitaire de nanotubes (6,6) avec 24 atomes. Adapté de[61].

La présence de bore confère aux BNNT un fort potentiel de protection contre les neutrons ce qui en fait des bons candidats pour des applications aérospatiales. La section efficace d'absorption des neutrons est bien plus grande que celle du carbone. La section efficace d'absorption des neutrons pour l'isotope B^{10} est de 3835 barns contre ($3{,}4 \times 10^{-3}$) barn pour l'atome de carbone, de sorte qu'enrichir le BNNT ou le BN avec du B^{10} conduirait à une protection plus efficace contre les neutrons.[62,63]

Enfin, les BNNT ont été considérés comme un matériau d'intérêt pour le stockage d'hydrogène[64]. A température ambiante, des capacités d'absorption d'hydrogène de 1,8 et 2,6 % en poids ont été obtenues expérimentalement sur des BNNT multiparois[65]. Pour améliorer ce rendement, faire collapser les BNNT entraîne une augmentation de la surface spécifique et améliore considérablement leur capacité de stockage de l'hydrogène et a permis d'obtenir une capacité de stockage de 4.2%[66].

1.3.3. Propriétés mécaniques des BNNT

Les BNNT possèdent un module d'Young jusqu'à E=1.3 TPa (multi-parois). Un module de résistance à la traction jusqu'à 33 GPa a été mesuré expérimentalement par test de traction[67,68]. Plus récemment, le module de Young et le module de cisaillement ont été déterminés comme étant de 1.8 ± 0,3 TPa et de 7 ± 1 GPa par mesures de flexion avec une pointe d'AFM[69]. Les modules élastiques radiaux effectifs mesurés sont de 40,78 à 1,85 GPa pour des diamètres de tube de 0,58 à 2,38 nm[70]. A titre de comparaison, les MWCNT possèdent un module de résistance à la traction de 11 à 63 GPa et un module d'Young variant entre 270 et 950 GPa[71]. Par ailleurs, les techniques de mesure étant complexes et la qualité des BNNT inhomogène il existe une grande variance dans les valeurs issues de la littérature.

Des propriétés piézoélectriques ont été aussi prédites pour les BNNT[72]. Cet effet a été observé en 2019 et en 2020 sur des matrices polymère avec des BNNT leur conférant des propriétés piézoélectriques[73,74]. Les BNNT de type « bambou » de rayon 90nm présentent une constante piézoélectrique (|d33|) de 41,12 $pm.V^{-1}$. Cette constante varie en fonction du diamètre des BNNT [75]. A titre de comparaison avec d'autres nanomatériaux piézoélectriques connus, le PVDF (nano fil) possède une constante piézoélectrique (|d33|) entre 10 et 20 $pm.V^{-1}$, le $BaTiO_3$ (nano fil) une pérovskite possède une constante piézoélectrique (|d33|) de 45 $pm.V^{-1}$[76].

L'observation *in-situ* d'une rupture de BNNT sous contrainte a été observée par Ghassemi et al[77] après plusieurs cycles de déformation (flexion) à grand angle (120°). Ils ont observé un comportement fragile du BNNT lors de la rupture (**Figure 6**). Ceci est en accord avec le caractère partiellement ionique de la liaison chimique entre les atomes B et N à cause de leur différence d'électronégativité. L'image TEM à haute résolution (HR) d'un BNNT individuel courbé révèle que le motif structural consiste en une ondulation multiple des feuillets sur le côté compressif du nanotube.

Il a été observé que les BNNT subissant le processus de flambage étaient réversibles jusqu'à une déformation d'environ 26%[77]. La longueur de BNNT flambée est de quelques dizaines de nanomètres.

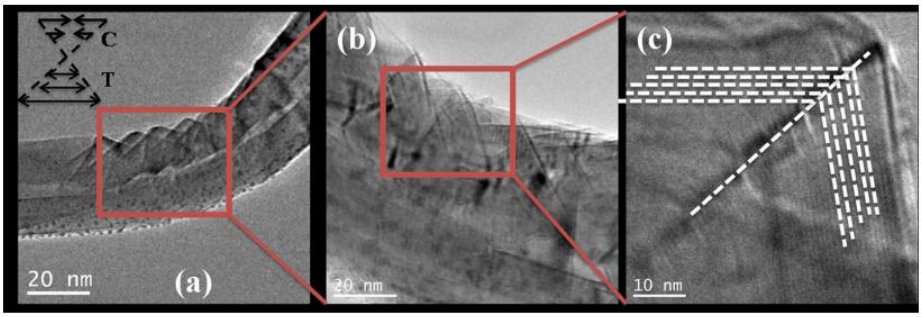


Figure 6-Image TEM d'un BNNT sous flexion
(a,b) l'encadré en couleur montre la zone de flexion et révèle le mécanisme par lequel les nanotubes s'adaptent à des angles de flexion élevés proches de 65°. Les côtés de compression, C, et de tension, T, du nanotube sont représentés schématiquement dans l'encadré de (a). Les lignes en pointillé représentées en (c) révèlent une inclinaison des plans atomiques le long d'un ensemble particulier d'atomes. Adaptée de[77]

1.3.4. Propriétés optiques des BNNT

La valeur de la bande interdite des nanotubes de nitrure de bore (BNNT) a d'abord été estimée par des calculs de structure électronique dans l'approximation GW en 1994 par X.Blase et al, comme étant supérieure à 5.5 eV pour des tubes de diamètres supérieurs à 0.95 nm[17]. De plus, ils ont montré que cette valeur est indépendante de l'hélicité (diamètre) et du nombre de parois des BNNT. Cette valeur a ensuite été mesurée expérimentalement à 5.8 ± 0.2 eV[78,79] (en 2008 et 2010). Les premiers spectres de luminescences de BNNT mono-paroi sont publiés en 2004 par J.S. Lauret et al[80]. Une discussion sur l'origine des bandes d'absorption à 4.45, 5.5 et 6.15 eV (**Figure 7**) est alors lancée[81,82]. La bande centrée à 6,15 eV est caractéristique du h-BN (présent en faible quantité dans l'échantillon). Les bandes à 4.45 et 5.5 eV sont attribuées à des transitions excitoniques propres aux BNNT mono-paroi, de type Frenckel.

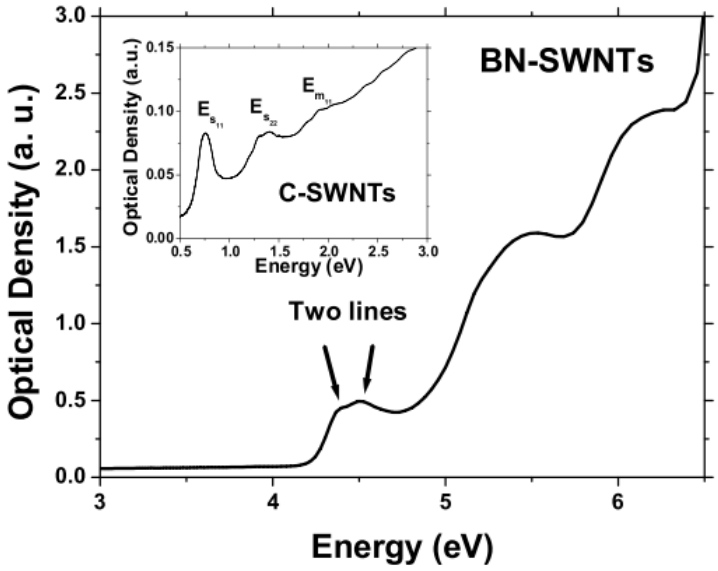


Figure 7-Spectre d'absorption de BNNT mono-paroi.
Densité optique d'un assemblage de nanotubes de nitrure de bore à paroi unique déposés sur un substrat de quartz. Encadré : Spectre d'absorption optique d'un assemblage de nanotubes de carbone mono-parois déposés sur un substrat de verre. Adaptée de[80].

Quelques années plus tard (2008), P.Jaffrennou et al[83,84] ont ensuite caractérisé l'émission de lumière des BNNT par cathodoluminescence (voir **Figure 8**). On peut noter que les spectres de PL varient énormément en fonction de la température des mesures. L'observation du spectre de CL permet de montrer qu'il n'y a pas de différence d'émission entre des BNNT individuels de différents diamètres. Les pics à 232.5 nm et à 225 nm sont attribués à des recombinaisons excitoniques proches de la bande interdite. Enfin le pic à 320nm a été attribué soit à des centres d'impuretés et de défauts, soit à des états noirs excitoniques.

Par conséquent, les BNNT intrinsèques sont transparents dans le visible.

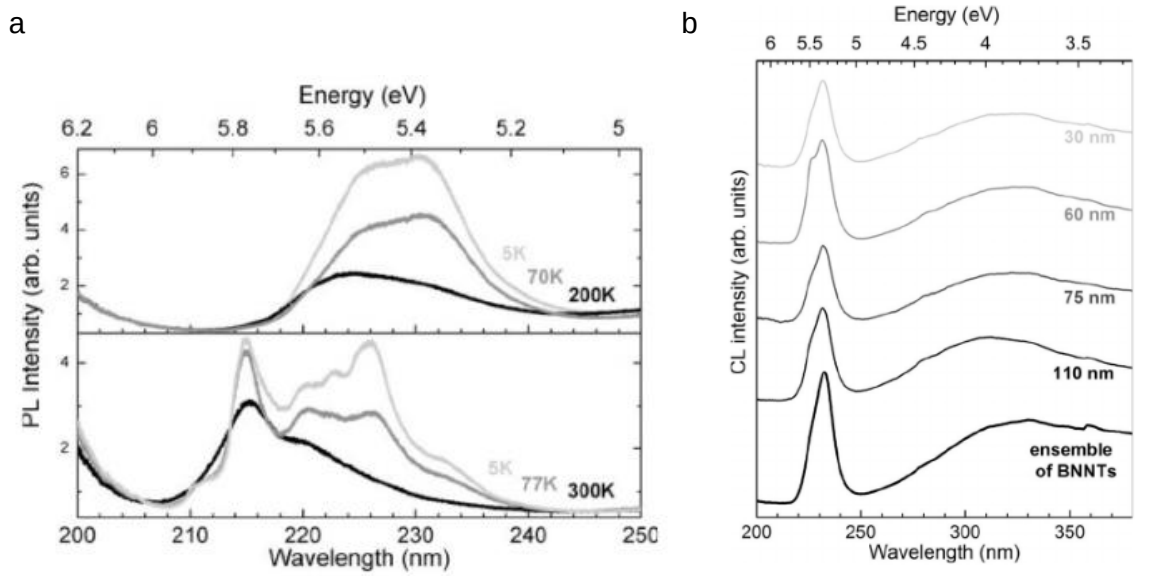


Figure 8-Spectres d'émission de photoluminescence (PL) et de cathodoluminescence (CL)
(a) En haut, spectre d'émission de PL d'un ensemble de BNNT en fonction de la température (Excitation 193nm), en bas celui du h-BN. (b) En haut : spectres CL de nanotubes BN multi-parois individuels avec des diamètres extérieurs égaux à 30, 60, 75 et 110 nm, T=100 K, I=2,8 nA. En bas : Spectre CL d'un ensemble de nanotubes BN ; T=100 K, I=1,8 nA. Adaptée de[84].

Propriétés optiques des nanotubes de carbone

Pour souligner à quels points les SWCNT et les BNNT sont à la fois semblables et différents, voici un bref aperçu des propriétés optiques des SWCNT. Les propriétés optiques sont directement reliées aux propriétés électroniques. Ainsi, les SWCNT ne sont pas de couleur noire dans le visible comme souvent décrits au grand public. La couleur noire provient d'un mélange de plusieurs chiralités. Comme vu précédemment, chaque chiralité possède une structure de bande propre. Ainsi pour les SWCNT semi-conducteurs on obtient une absorption et une émission propre liées aux singularités de van Hove avec des énergies d'absorption et des énergies d'émission spécifiques en fluorescence comme l'illustre la **Figure 9**. Cette émission est de nature excitonique, l'énergie de liaison de l'exciton est de l'ordre de 100 meV.

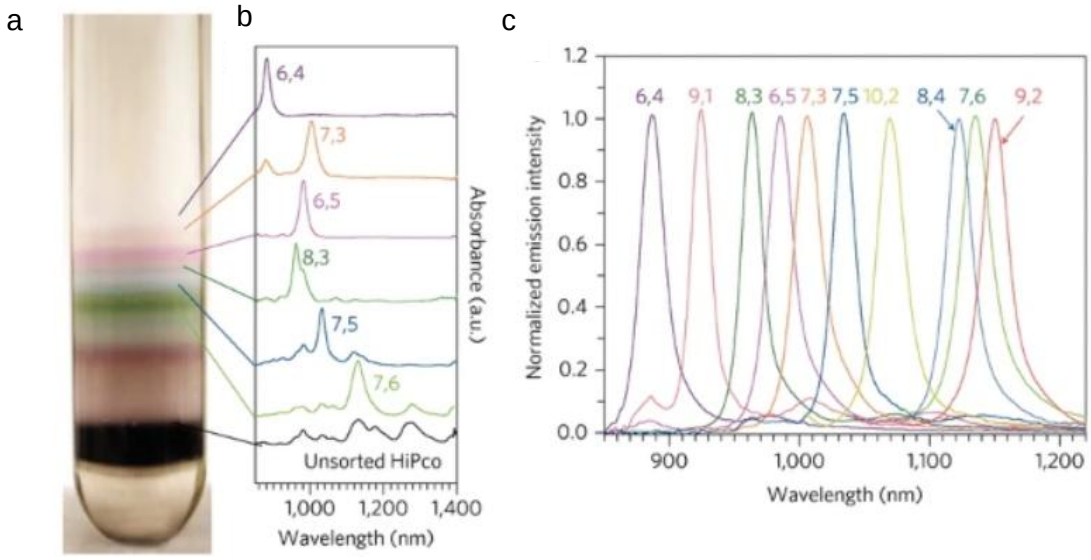


Figure 9 - Tri des SWNTs selon leur structure (n,m).
(a) Image d'un tube à centrifuger contenant des SWNT, les bandes colorées distinctes sont des couches enrichies en différentes espèces de SWNT. (b) Spectres d'absorbance dans le proche infrarouge des couches colorées marquées, étiquetées avec la composante principale (n,m). (c) Spectres de photoluminescence de 10 fractions séparées, excités au pic E22 de chaque composant principal (n,m). Image provenant de[85].

L'observation de cette diversité de couleurs n'a été possible que par le développement important de techniques de séparation par chiralité, diamètre[86,87]. Ces procédés de tri nécessitent le plus souvent une fonctionnalisation externe (non covalente) des nanotubes[88].

1.3.5. Dispersion et solubilisation des CNT et BNNT par fonctionnalisation

Les BNNT et SWCNT sont hydrophobes[89]. Il est nécessaire de fonctionnaliser leur surface externe pour les intégrer dans des milieux aqueux, ou biologiques ou ajouter une interaction spécifique avec un milieu (chimie clic). Cette fonctionnalisation permet une meilleure intégration (dispersion, adhésion) dans les milieux selon les propriétés recherchées. Par exemple pour l'utilisation des nanotubes comme matériaux de renforcement mécanique dans les composites qui nécessitent une amélioration de l'adhésion entre renforts et matrice. La surface externe du nanotube peut être utilisée comme catalyseur, permettant, entre autres, l'oxydation de molécules sans utilisation de catalyseur métallique[90,91]. On distingue deux grandes voies de fonctionnalisation externe des nanotubes, les fonctionnalisations covalentes (liaisons fortes) et non-covalentes (liaisons faibles de type van der Waals (vdW). Nous allons montrer dans les paragraphes suivants combien la fonctionnalisation des BNNT est réduite par rapport à celle des SWCNT.

1.3.5.1. Fonctionnalisations covalentes

La fonctionnalisation covalente permet de greffer des molécules aux parois externes et aux extrémités des nanotubes. La formation de ces liaisons a pour conséquence une modification de la structure des nanotubes et donc de leurs propriétés intrinsèques. La majorité des

fonctionnalisations covalentes change l'état d'hybridation des orbitales atomiques du carbone sp^2 en sp^3, ce qui dégrade les propriétés électroniques et optiques des nanotubes de carbone[92].

On peut citer comme procédés chimiques la fluoration des SWCNT[93], hydrogénation[94],l'addition nucléophile d'organomagnésien[95]. Les fonctionnalisations les plus courantes sont des fonctions oxygénées telles que des groupements carboxyliques[96]. Une fois les SWCNT oxydés, des réactions d'acylation sont réalisées pour greffer d'autres groupes comme des amines ou alcools. Ainsi, des molécules biologiques (protéines[97,98], anticorps[99], fragments d'ADN[100], fluorophores[101]) ont pu être greffées sur les SWCNT. Le développement de ces nano-interfaces biologiques fonctionnelles vise des approches thérapeutiques[102]. La toxicité des nanotubes de carbone et BNNT n'est pas aujourd'hui clairement établie[103–105]. Il est cependant possible de dégrader plus rapidement les nanotubes de carbone via des fonctionnalisations d'espèces radicalaires (ou réactives) de l'oxygène (ERO) ou une activité enzymatique type peroxydase[106]. Ceci n'est qu'un petit aperçu de la chimie du carbone appliquée au SWCNT.

De par l'absence du carbone, la fonctionnalisation covalente des BNNT est moins accessible. Elle peut être induite notamment grâce aux défauts de structure de la paroi du BNNT. Ainsi, par l'utilisation de défaut de type -NH, $-NH_2$ il est possible de greffer des groupes fonctionnels comme –COCl, du chlorure de stéaroyle qui régissent sur les groupes amino des BNNT après reflux du mélange pendant 120 h à 100 °C ref[107]. D'autres stratégies ont été explorées, telle que l'utilisation de base de Lewis[108] ou telles que des études théoriques de réduction du BNNT pour rééquilibrer le nuage électronique autour de l'orbitale p des atomes de bore « plus vide » dû à l'électronégativité de la liaison BN. Ainsi en chargeant négativement les sites de B et en faisant réagir des espèces radicales de type •CH3, •NH2, •OH, and •NH il est possible d'obtenir une fonctionnalisation covalente (**Figure 10**)[61].

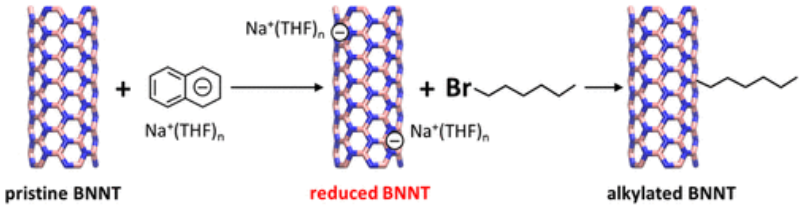


Figure 10 - Illustration schématique de l'alkylation covalente de BNNT par chimie de réduction à l'aide de 1-bromohexane.

1.3.5.2. Fonctionnalisation non covalente

Un autre type de fonctionnalisation externe est la fonctionnalisation non-covalente. Elle est basée sur des interactions faibles (π-π stacking, interactions hydrophobes, ioniques) qui n'ont presque aucun impact sur la structure électronique du nanotube mais qui induisent toutefois un écrantage diélectrique. Le tri des SWCNT a largement progressé grâce à ce type de fonctionnalisation.

La stabilisation des suspensions de nanotubes à l'aide de surfactants a été très utilisée. Les surfactants ou tensio-actifs sont des espèces amphiphiles qui s'adsorbent à la surface des nanotubes pour la partie hydrophobe du tensio-actif et la partie hydrophile permet une bonne interaction avec son environnement[109–111]. L'utilisation de petites molécules aromatiques,

comme des dérivés du naphtalène, de l'anthracène et du pyrène a aussi été étudiée[112]. L'utilisation de surfactant a également été étendue pour permettre des fonctionnalisations chimiques plus complexes, en utilisant le noyau de la micelle comme une nano plate-forme pour effectuer des réactions de chimie organique[113,114] permettant par exemple un revêtement protectif des SWCNT dans leur environnement .

Certains polymères semi-conjugués peuvent s'enrouler autour des SWCNT pour former un enroulement hélicoïdal dont le pas est compatible avec le diamètre des nanotubes[115–117]. L'utilisation de séquences spécifiques d'ADN permet également de sélectionner certaines chiralités de nanotubes de façon très efficace[118,119]. Il existe dans la littérature très peu d'études sur le tri des BNNT.

On peut ainsi citer un grand nombre de fabrications de composites rendues possibles grâce à la fonctionnalisation de nanotubes de CNT ou de BNNT qui permet leur bonne dispersion dans des matrices polymères[120,121] ou métalliques[122,123].

1.4. Les colorants organiques comme émetteurs 0D de lumière

Comme les nanotubes, les systèmes 0D luminescents sont au cœur de ce travail de thèse, en particulier les colorants organiques. Les paragraphes suivants en donnent les propriétés principales.

1.4.1. Panorama des systèmes 0D luminescents

Les émetteurs 0D peuvent être classés en deux grandes familles :1-Les objets dont la dimension physique est 0D. 2-Les centres 0D, comme les défauts structuraux (lacune, substitution) dans les matériaux 2D ou 3D. Nous donnons ici quelques exemples de systèmes 0D avant de nous focaliser sur les colorants organiques qui sont au centre de cette thèse.

On retrouve dans cette catégorie (centres OD) les centres colorés dans le diamant, le succès de ces émetteurs repose sur une fluorescence très stable des centres de couleur uniques, même à température ambiante, et la possibilité de contrôler les spins uniques et très cohérents associés aux centres de couleur dans le diamant[124]. Le plus étudié est un centre de lacune de l'azote, ou centre NV, qui résulte de la juxtaposition d'une lacune et d'un atome d'azote se substituant à un atome de carbone.

Un autre système sont les nano-pérovskites, telles que les pérovskites à base d'halogénures métalliques[125] qui présentent une bande d'énergie ajustable et une structure stable des niveaux d'énergie avec des rendements quantiques très importants. Celles-ci souffrent cependant de problèmes de photostabilité, de stabilité thermique et de stabilité à l'eau, ainsi que d'une certaine toxicité[126].

Les boites quantiques « quantum dot » (QD) sont un autre système 0D luminescent emblématique qui ont été découvert par Ekimov et Onushchenko[127]. Ces chercheurs ont reçu avec Bawendi le prix Nobel de chimie en 2023 pour "la découverte et la synthèse de points quantiques". Les QD sont des particules semi-conductrices, de taille contrôlée allant de quelques dizaines d'Angströms à des centaines d'Angströms. Les propriétés électroniques des QDs sont donc aisément manipulables, car elles sont directement reliées au rayon des particules[128,129]. La

fluorescence des QDs permet des émissions aux longueurs d'onde de l'UV jusqu'à l'infrarouge. Elles ont été exploitées pour réaliser des lasers efficaces, des écrans, des biotags et des dispositifs de collecte d'énergie solaire, disponibles sur le marché. Elles sont identifiées comme matériaux émergents dans les domaines du photovoltaïque, de la détection et de l'information quantique[130]. On peut également noter la fabrication de défauts 0D dans des matériaux 2D ou 3D[131,132].

Cette thèse a essentiellement porté sur le confinement de colorants organiques dans les BNNT. Nous allons nous restreindre l'état de l'art de ces systèmes.

1.4.2. Les colorants organiques

Un colorant est une molécule organique qui possède une structure généralement composée de plusieurs cycles aromatiques ou de liaisons π délocalisées. La quantification des niveaux énergétiques de la molécule est décrite par la résolution de la combinaison linéaire de chaque orbitale atomique (OA) qui la compose pour former des orbitales moléculaires (OM) décrivant la probabilité de présence en chaque point de l'espace de l'électron qui l'occupe. Les OM ne sont pas centrées sur un atome unique comme les OA, mais sont en général délocalisées spatialement sur l'ensemble de la molécule. Les colorants organiques sont des semi-conducteurs. L'ordre de grandeur du gap entre la HOMO et la LUMO des colorants organiques est entre 2 et 3.5 eV[133–136] ce qui représente une activité optique assez large de l'UV au NIR, cette variation de gap étant due à des variations de taille et de composition chimique de ces molécules. La taille de ces colorants organiques se situe entre 0.5 et 10nm environ.

Les colorants organiques présentent de nombreux avantages par rapport à leurs homologues inorganiques par exemple, un coût faible, une forte abondance, une faible consommation d'énergie pour leur synthèse. Leur qualité structurale « sans défaut » est sans doute leur plus grand avantage en comparaison des QD, et également une bonne flexibilité de la structure électronique[137].

2. L'interaction lumière-matière dans les colorants organiques et agrégation

2.1. Phénomène d'absorption et d'émission d'énergie électromagnétique

Le phénomène d'absorption désigne un processus physique par lequel l'énergie électromagnétique (le photon) est transformée en une autre forme d'énergie, l'énergie électronique. La **Figure 11** résume les principaux processus radiatifs et non radiatifs qui suivent l'absorption d'un photon dans la matière. Les transitions non radiatives (aucune émission de lumière) et radiatives qui conduisent à l'observation de la photoluminescence moléculaire sont typiquement illustrées par un diagramme de niveaux d'énergie appelé diagramme de Jablonski[138].

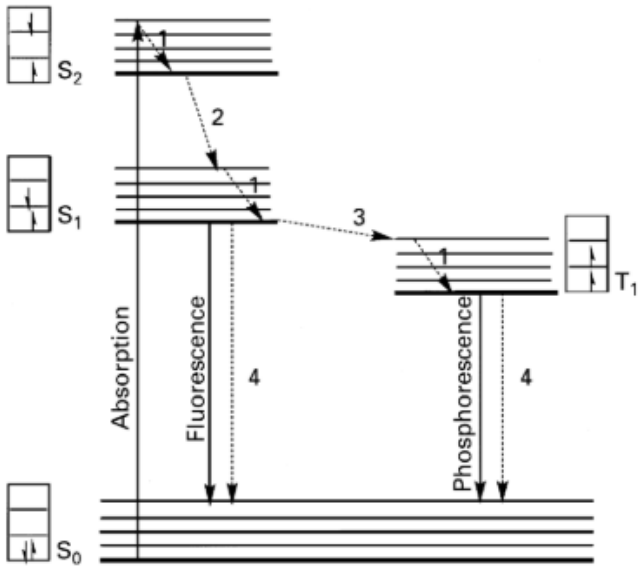


Figure 11-Diagramme de Jablonski.
Les procédés radiatifs sont décrits en ligne et non radiatifs en pointillés. (1) Relaxation vibrationnelle, (2) Conversion interne, (3) Croisements inter-systèmes, (4) Des-excitation radiative et non radiative. Adaptée de[138].

Lorsqu'une molécule absorbe la lumière, un électron passe de l'état électronique fondamental à un état excité (en environ 10^{-14}-10^{-15}s) qui doit posséder la même multiplicité de spin que l'état fondamental. Cela exclut un état excité triplet comme état final de l'absorption électronique, car les règles de sélection des transitions électroniques imposent que l'état de spin soit maintenu lors de l'excitation. Les processus non radiatifs tels que la relaxation vibrationnelle (phonon), la conversion interne, les possibles croisements inter-systèmes ainsi que la désexcitation non radiative consomment de l'énergie. Cette énergie, perdue par le système dans le cas de la relaxation vibrationnelle, est par conséquent responsable d'une émission radiative décalée vers des longueurs d'onde plus grandes, on parle de « Stokes shift ».

La désexcitation radiative peut être divisée en deux phénomènes : la fluorescence et la phosphorescence. Si la transition de spin permet de retrouver la multiplicité de l'état fondamental (c'est le cas le plus probable) on observe le phénomène de fluorescence. Il est caractérisé par une dynamique cinétique appelée temps de vie de fluorescence. A l'inverse, si la transition n'est pas permise, on observe la formation d'un état triplet et le phénomène de phosphorescence. Ces phénomènes sont facilement identifiables, car la fluorescence apparaît de manière plus rapide que la phosphorescence. Il est important d'avoir un ordre de grandeur de la durée de ces phénomènes physiques. Ils sont présentés dans le Tableau 1.

Tableau 1-Description des différents procédés radiatifs, non radiatifs et de leur échelle de temps. Adaptée de[138,139].

Transitions	Échelle de temps (s)	Processus radiatif
Absorption	10^{-15}	OUI
Fluorescence	10^{-9} à 10^{-7}	OUI
Phosphorescence	10^{-4} à 10^{3}	OUI
Conversion interne	10^{-14} à 10^{-11}	NON
Relaxation vibrationnelle	10^{-14} à 10^{-11}	NON
Croisements inter-systèmes	10^{-8} à 10^{-3}	NON

Si les électrons, au lieu de recombiner de manière radiative, se déplacent dans le matériau, ils génèrent une différence de potentiel et donc un courant dans le matériau. Ce phénomène est observable sous un champ électrique, où l'on peut mesurer le champ nécessaire aux déplacements des charges, c'est le photocourant. Le photocourant est le mécanisme prépondérant qui s'effectue dans les panneaux solaires. Une grande permittivité diélectrique d'un matériau est nécessaire pour observer du photocourant.

L'électroluminescence est le phénomène inverse, c'est-à-dire lorsqu'une énergie électronique est convertie en énergie électromagnétique. Ce procédé, nécessitant des électrodes, fonctionne pour des semi-conducteurs métalliques ou organiques mais nécessite des forts courants liés à la dispersion des électrons dans le matériau et à la largeur de la bande interdite pour que les électrons puissent atteindre la LUMO. Les diodes électroluminescentes (LEDs) fonctionnent sur ce principe. Similairement la cathodoluminescence fonctionne sur ce même principe, mais les électrons sont injectés dans le système par un faisceau d'électrons.

2.2. Dynamique excitonique et moment dipolaire

2.2.1. Description de l'exciton

Les excitons sont des paires électron-trou en interaction coulombienne telle que cette paire forme une pseudoparticule. L'exciton est caractérisé par son énergie de liaison ($E_{(b)}$). On peut classer les excitons dans les semi-conducteurs en deux familles : les excitons de Mott et Wannier (1937) et les excitons de Frenkel (**Figure 12**).

Les excitons de Mott-Wannier se caractérisent par une distance entre l'électron et le trou grande par rapport au paramètre cristallin. Dans ce cas, l'exciton est délocalisé sur plusieurs sites atomiques. Ils possèdent une énergie de liaison de l'ordre de 1-100meV. Ces excitons ne sont donc souvent observés qu'à basse température, c'est-à-dire quand $E_b = k_B T$. Leur énergie de liaison dans un cristal isotrope peut être décrite par :

$$E_{(b)}(n) = \frac{\mu R_H}{m_0 \varepsilon^2 n^2} \tag{7}$$

Avec R_H = 13.6 eV, la constante de Rydberg de l'atome d'hydrogène (13.6 eV) et μ la masse réduite de la paire électron-trou ($1/\mu = 1/m_e + 1/m_h$, où m_e et m_h sont les masses effectives). ε est la permittivité diélectrique du milieu et l'indice n est le nombre quantique principal. Le rayon de Bohr de l'exciton est donné par :

$$a_B = \frac{\varepsilon}{\mu} a_H \tag{8}$$

Avec $a_H = 0.53$Å, le rayon de Bohr de l'atome d'hydrogène.

Les excitons de Frenkel se caractérisent par une énergie de liaison plus importante, de l'ordre de 1 eV. Les excitons de Frenkel sont beaucoup moins mobiles que les excitons de Wannier

mais ils peuvent se déplacer dans le cristal par des sauts d'un site à l'autre. Leur énergie de liaison étant grande devant $k_B T$, ils sont observables à température ambiante.

Le cas de l'exciton moléculaire peut se positionner par une énergie de liaison importante comme l'exciton de Frenkel (voir **Figure 12**). Il sera traité dans la partie de l'agrégation moléculaire (2.4 de ce chapitre). Dans les nanomatériaux comme les SWCNT ou les matériaux 2D, le confinement rend la frontière entre ces deux types d'excitons assez floue.

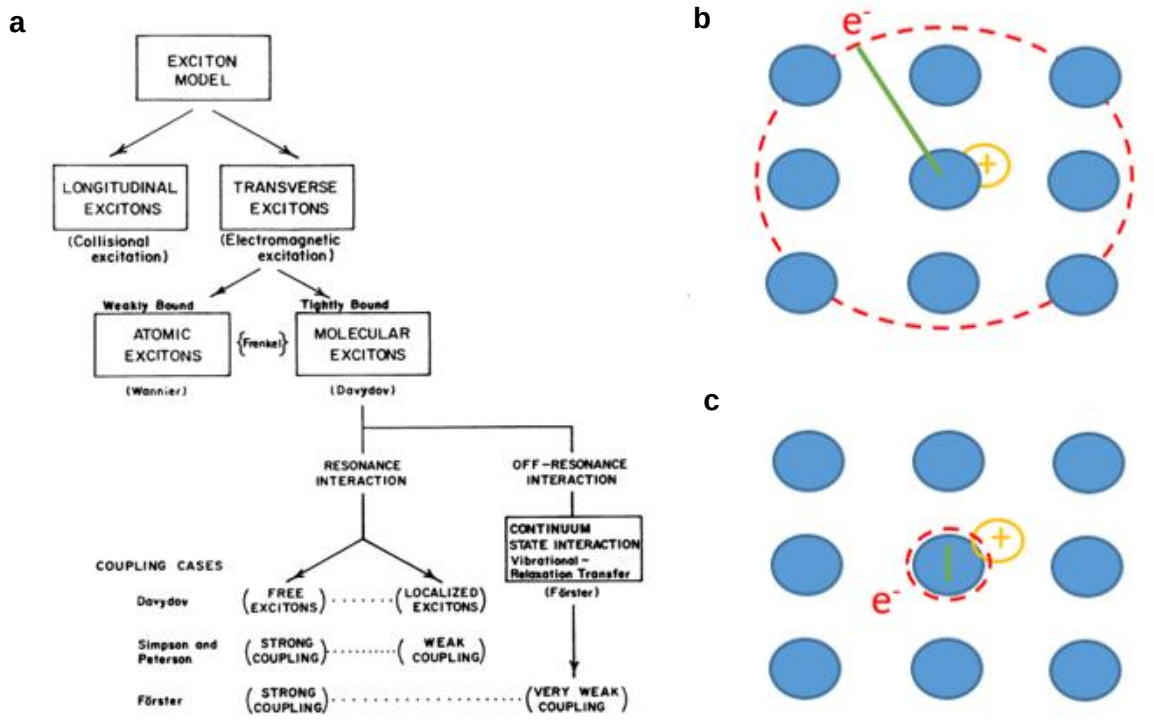


Figure 12-Classification des excitons.
(a) Présentation des modèles de l'exciton. (b) Modèle de Mott-Wannier, l'exciton est fortement délocalisé, la liaison E_b est faible. (c) Modèle de Frenkel, la liaison E_b est forte.

2.3. Paramètres environnementaux

2.3.1. Quantification du phénomène de fluorescence

Le rendement quantique est utilisé pour évaluer l'efficacité du cycle absorption/émission d'une espèce photoluminescente. Le rendement quantique est une propriété liée aux durées de vie de la luminescence. Le rendement quantique est défini comme le rapport entre le nombre de photons émis et le nombre de photons absorbés. Pour donner un ordre d'idée, le rendement quantique d'un nanotube de carbone est de l'ordre de 0.2%-1%[140], de 20-60% pour les QD, tandis que le rendement quantique d'un colorant organique ou fluorophore varie sur une fourchette de 50%-95%. Les équations du rendement quantique Φ_D et du temps de vie de fluorescence τ sont données ci-dessous:

$$\Phi_D = \frac{\mathrm{T}}{\mathrm{T} + k_{nr}} \quad ; \quad \tau = \frac{1}{\mathrm{T} + k_{nr}} \tag{9}$$

Avec ϒ le taux de transition radiative et k_{nr} le taux de transition non radiative.

Dans la suite de ce manuscrit, je vais m'intéresser uniquement au phénomène de photoluminescence et plus particulièrement aux phénomènes de fluorescence. En effet, cette recombinaison radiative peut être fortement influencée par son environnement. C'est pourquoi la prochaine partie discute de l'impact de différents paramètres sur la fluorescence.

2.3.2. Paramètres influençant la photoluminescence

Bien que l'exciton soit très « petit » dans un système 0D, dans le cas des colorants organiques, la géométrie du système fait que toute la densité électronique est exposée à l'environnement. Cela rend les colorants particulièrement sensibles à des variations de l'environnement qu'elles soient diélectriques, chimiques, mécaniques et vibrationnelles.

En spectroscopie de luminescence, l'extinction ou « *quenching* » désigne tout processus qui entraîne une réduction de l'intensité de la luminescence du luminophore. Outre les voies de désexcitation non-radiatives mentionnées précédemment, l'extinction statique et l'extinction dynamique sont les types les plus courants d'extinction de la luminescence. L'extinction statique consiste en une complexation avec une autre espèce dite extinctrice ou « quencher ». Le complexe à l'état fondamental qui en résulte n'est pas luminescent et, par conséquent, la concentration de fluorophore libre diminue lors de sa complexation, on observe donc une diminution du rendement quantique ce qui se traduit par une baisse d'intensité. L'extinction dynamique se produit lors de collisions entre une espèce extinctrice et un fluorophore, et se traduit par une durée de vie diminuée du fait de la compétition des canaux radiatifs et non radiatifs et donc une diminution du rendement quantique.

Le transfert d'énergie entre un donneur et un receveur est un autre phénomène qui peut diminuer le rendement quantique d'une molécule. Il peut se faire de manière radiative ou non. Dans le cas radiatif, la molécule excitée (donneur) transfère son énergie d'excitation à une molécule accepteuse après recombinaison pendant la durée de vie de l'état excité du donneur. Ce phénomène dépend du recouvrement spectral entre le spectre d'émission du donneur et le spectre d'absorption de l'accepteur. Il conduit par conséquent à une diminution de l'intensité de la fluorescence du donneur et aussi à une variation dans la longueur d'onde d'émission. Dans le cas non radiatif, on parle de transfert d'énergie par résonnance appelé FRET (Förster resonance energy transfer). Il est issu d'interaction dipôle-dipôle entre le donneur et le receveur, par conséquent il dépend de la distance entre les deux espèces. Le champ électromagnétique incident induit un mouvement dipolaire oscillant dans le donneur qui passe à l'état excité si l'énergie incidente correspond à l'espacement entre l'état électroniquement excité et l'état fondamental. Le dipôle oscillant du donneur excité peut par la suite induire un moment dipolaire oscillant dans l'accepteur[141]. L'efficacité du FRET peut être donnée par :

$$E = \frac{1}{1 + \left(\frac{r}{R_0}\right)^6} \tag{10}$$

Avec *r* la distance entre les deux espèces, R_0 le rayon de Förster qui est défini comme la distance à laquelle le transfert d'énergie est de 50% (la moitié des excitations du donneur est transférée à l'accepteur). Le rayon de Förster est défini tel que :

$$R_0 = \left(\frac{9000\ln(10)\,k^2\Phi_D J}{128\pi^5 n^4 N_a}\right)^{\frac{1}{6}} \quad (11)$$

Avec Φ_D le rendement quantique de fluorescence du donneur, n l'indice de réfraction du milieu, k^2 un paramètre qui dépend de l'orientation relative des dipôles (variant entre 0 et 4), N_a la constante d'Avogadro et J le recouvrement des spectres d'émission du donneur et d'absorption de l'accepteur défini tel que :

$$J = \int f_D(\lambda)\varepsilon_A(\lambda)\lambda^4 d\lambda \quad (12)$$

Avec f_D l'intensité de la fluorescence émise par le donneur et ε_A le coefficient d'extinction molaire de l'accepteur.

Ce n'est pas le seul mécanisme de transfert non radiatif. On peut nommer également le « Dexter exchange mechanism » qui s'effectue à très courte portée entre les espèces donneur et accepteur avec transfert de charge (d<5 Å)[138].

La polarisabilité du milieu :

La polarité du milieu joue un rôle important sur l'absorption et l'émission moléculaire pour des molécules dispersées dans un solvant. On appelle ce phénomène le solvatochromisme. L'augmentation de la polarité du solvant entraîne une réduction plus importante du niveau d'énergie de l'état excité, avec pour effet la réduction de la séparation énergétique entre l'état fondamental et l'état excité. Cela entraîne un décalage vers le rouge de l'absorption et de l'émission de fluorescence. Ce décalage est appelé bathochromique. A l'inverse, la diminution de la polarité du solvant réduit l'effet du solvant sur le niveau d'énergie de l'état excité ce qui a pour effet un décalage spectral vers le bleu, ce décalage est appelé hypsochromique. La polarité du fluorophore détermine également la sensibilité de l'état excité aux effets du solvant.

Photo-stabilité :

Le photoblanchiment de colorant organique est engendré par la réaction d'un fluorophore avec une espèce oxydante[142]. Le photoblanchiment est d'autant plus important dans les espèces possédant une haute probabilité de formation d'état triplet car le phénomène de reconversion radiative étant plus lent, la réaction entraine une augmentation de la durée de réaction pouvant permettre à un accepteur de réagir. Le photoblanchiment entraine une rupture de liaison covalente et donc à la perte de la propriété d'absorption de la molécule. C'est un phénomène irréversible.

Contrairement au photoblanchiment, le clignotement de molécule unique se caractérise par une diminution ou une disparition réversible de l'émission sur une échelle de temps allant de la microseconde à la minute. Il peut être la conséquence d'une population transitoire d'états non ou faiblement émissifs, tels que des états triplets excités, des photoisomères. La rotation moléculaire ou le changement de conformation modifiant les propriétés d'absorption et/ou d'émission de la molécule peuvent également entraîner un comportement de clignotement[143].

2.3.3. Colorant moléculaire : le cas du sexithiophène

Dans mon travail de thèse, j'ai principalement utilisé la molécule de sexithiophene (6T) (**Figure 13**). Cette molécule appartient à la famille chimique des poly-thiophènes. Parmi les oligomères, les oligothiophènes ont attiré beaucoup d'attention pour leur propriété d'agrégation moléculaire comme le quaterthiophène[144] et pour leur application dans les diodes électroluminescentes (LEDs) et les transistors à effet de champ (FETs)[145,146]. Plus récemment, ils sont utilisés comme objet d'étude pour l'optoélectronique[147].

Le cristal moléculaire de 6T est monoclinique de paramètres a = 44.708(6) Å, b = 7.851(3) Å, c = 6.029(2) Å, α = 90°, β = 90.76(2)°, and γ = 90°[148]. La température de fusion du 6T est de 290°C. Les 6T ont été trouvées sous plusieurs phases cristallines appelées (LT) et (HT) en fonction de la température de synthèse[148,149]. Il a été observé un comportement d'agrégats J ou H en fonction de l'épaisseur de film de 6T[150].

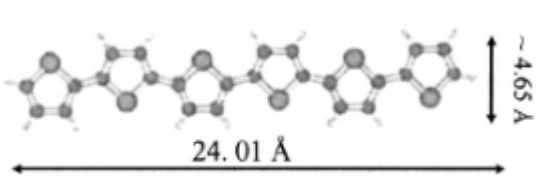


Figure 13 - Représentation de la molécule de sexithiophene (6T)

Les 6T ont une structure plane et allongée du fait de leur haut degré d'aromaticité. L'alignement des thiols forme une structure en bâtonnet qui confère des propriétés de polarisation à la molécule pour l'absorption et l'émission de lumière (**Figure 14**). Leur gap électronique a été mesuré à 2.16 [151]eV. Enfin, à faible concentration leurs rendements quantiques sont proches de 40%[152,153]. Ils sont, comme l'immense majorité des colorants, sensibles au photoblanchiment et à l'oxydation[19,152]. Les temps de vie mesurés de photoluminescence sont de l'ordre de 1ns pour la molécule en solution[154]. Pour des films de 6T, les temps de vie évoluent entre 100ps et 700ps à 10K [147], et de 700 ps et 2 ns à température ambiante[150].

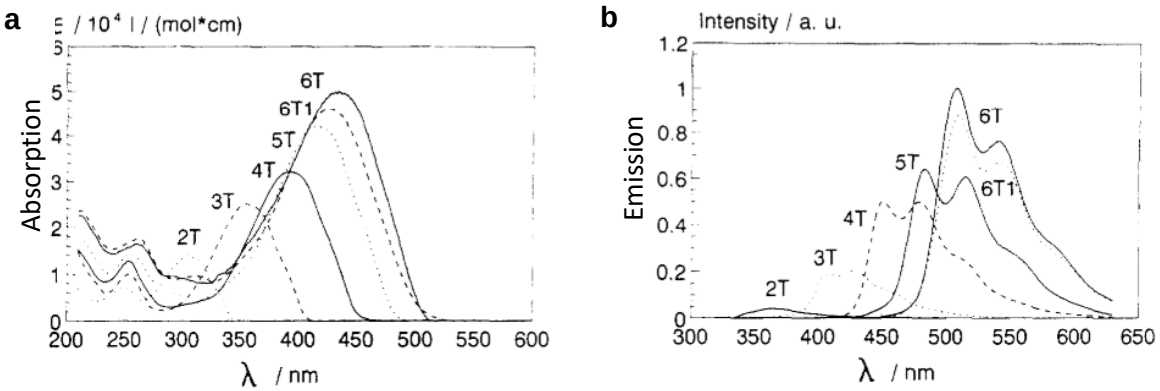


Figure 14 - Spectre d'absorption et d'émission PL du sexithiophene (6T) solvaté dans le dioxane à 298K.
(a) Spectre d'absorption de plusieurs oligothiophenes dans le dioxane. (b) Spectre d'émission de PL des mêmes oligothiophenes à leur maximum d'absorption. Adaptée de[155].

Les propriétés vibrationnelles du 6T sous forme de cristal ou de film (réponse en spectroscopie Raman et IR) ont été largement étudiées théoriquement et expérimentalement (voir **Figure 15**).

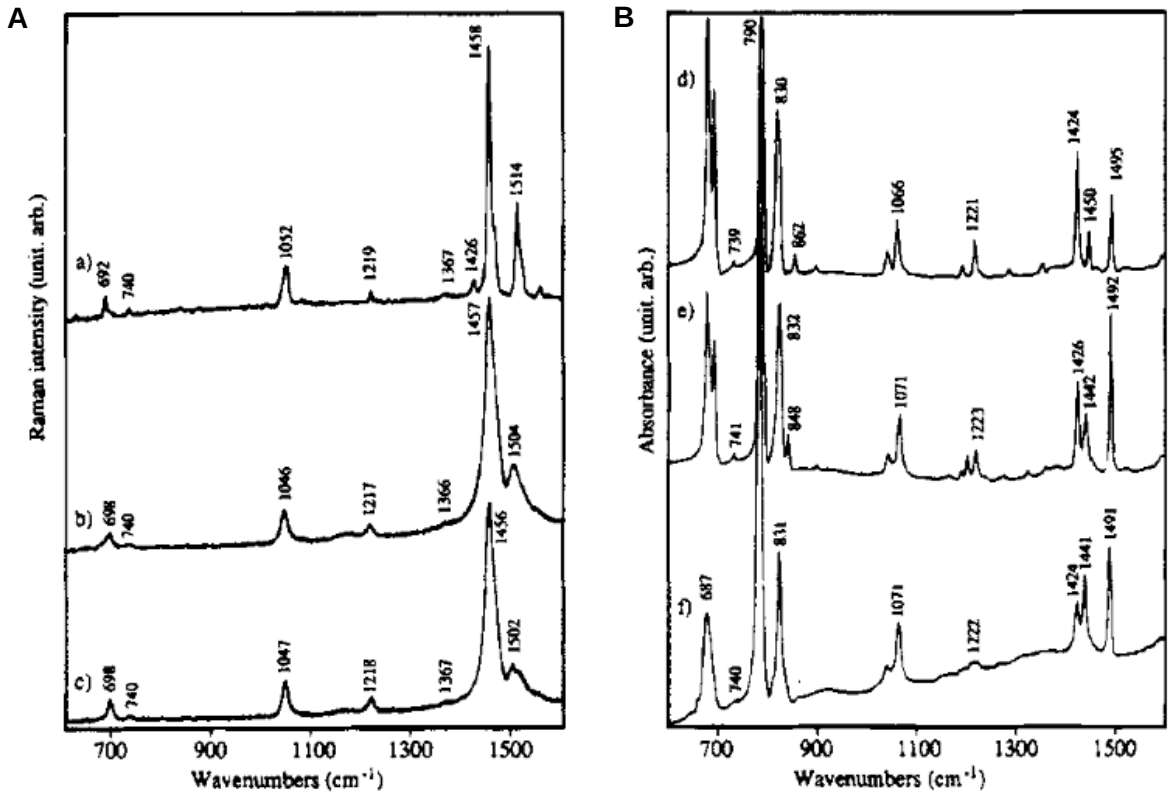


Figure 15 - Spectres Raman et d'absorption par FTIR de films d'oligothiophene.
(A) Spectres Raman. (B) Absorption par FTIR de films minces neutres de (a) α-4T (Aexc =647.1 nm), (b) α-6T et (c) α-8T (Aexc=457.9 nm), et (d) α-4T, (e) α-6T, et (f) α-8T. Tirée de[156].

La spectroscopie Raman permet de les étudier et de les caractériser. Elle résulte de l'interaction entre un faisceau monochromatique incident et les électrons d'une liaison chimique entre atomes dans une molécule. Cette interaction provoque une diffusion élastique (Rayleigh) ou inélastique consistant à une variation de la fréquence réémise. Cet effet est appelé diffusion Raman. Cette variation de fréquence est due à la relaxation des électrons qui se trouvent sur une couche supérieure (diffusion de Stokes) ou inférieure en énergie (diffusion anti-Stokes). Cette perte ou gain d'énergie est compensé par la création d'un phonon ou l'absorption de celui-ci. On indique la position des raies Raman en nombre d'onde exprimé en cm^{-1}. Tous les modes de vibrations (transversales radiales, axiales, longitudinales) d'une molécule ne sont pas observables en diffusion Raman. Il existe en effet des règles de sélection liées aux propriétés de symétrie de la molécule qui établissent les critères d'activité des raies Raman. La bande Raman principale pour le 6T et d'intérêt pour nous est située à 1460 cm^{-1}. Elle correspond aux vibrations C=C intra-cycle de la molécule[156–158].

2.4. L'agrégation moléculaire

L'agrégat moléculaire peut être défini comme un ensemble de molécules en interaction proche (<1nm). On peut ainsi classer les différents agrégats par type d'interaction, il existe des agrégats métalliques[159], des agrégats covalents (cas des fullerènes[160]), des agrégats ioniques (NaCl[161]),

des agrégats de VdW. Ce manuscrit ne s'intéresse qu'au cas particulier des agrégats de colorants organiques dans la famille des agrégats de VdW.

2.4.1. Dipôle électrique et moment dipolaire

Le comportement entre molécules est fortement relié au fait qu'elles sont très sensibles à leur environnement. C'est au travers de leurs liaisons et de la formation de dipôle qu'elles peuvent interagir avec l'environnement.

Une molécule est une entité neutre constituée d'atomes reliés entre eux par des liaisons covalentes. Chaque atome est caractérisé par son électronégativité, c'est-à-dire sa capacité à attirer plus ou moins les électrons des liaisons qu'il forme avec un autre atome au sein de la molécule. On peut alors assimiler les atomes à des "charges" positives ou négatives. Une molécule est dite à caractère dipolaire lorsque le barycentre de ses "charges" positives ne coïncide pas avec celui de ses "charges" négatives.

Un dipôle électrique est constitué de deux charges électriques opposées (+q et -q) placées à une distance r l'une de l'autre. Il est caractérisé par son moment dipolaire, un vecteur colinéaire à la liaison, orienté de la charge négative vers la charge positive de norme :

$$\vec{\mu} = q\vec{r} \tag{13}$$

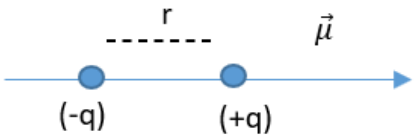


Figure 16 - Dipôle électrostatique et moment dipolaire.

De charge q exprimable en Coulomb (C), de distance r (m), son unité usuelle est exprimée en debye (1D = $3{,}33.10^{-30}$ $C.m^{-1}$). L'expression de l'énergie potentielle d'interaction est de la forme :

$$V = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{q_1 q_2}{r} = k\frac{q_1 q_2}{r} \tag{14}$$

Avec ε_0 la constante de la permittivité du vide. Les dipôles exercent donc des forces à faible distance.

On peut classer les différentes interactions liant la matière à l'échelle de la molécule (mésoscopique) en deux types de liaisons : les liaisons fortes et faibles, présentées dans le tableau 2.

Tableau 2 - Tableau récapitulatif des interactions moléculaires et leur ordre de grandeur en énergie.

Liaisons fortes			**Liaisons faibles**		
Liaison covalente	Liaison réalisée par un doublet d'électron entre deux atomes.	Energie de 200 à 500 $kJ.mol^{-1}$	Liaison hydrogène	Liaison entre un atome d'hydrogène déjà lié à un atome électronégatif et un autre atome électronégatif d'une autre molécule.	Energie de 20 à 40 $kJ.mol^{-1}$
Liaison ionique	Liaison réalisée entre anion et cation	Energie de 200 à 500 $kJ.mol^{-1}$	Liaison de Van der Waals (VdW)	Liaison réalisée par l'attraction entre dipôles permanents ou induits d'atomes ou de molécules.	Energie de 1 à 10 $kJ.mol^{-1}$
Liaison métallique	Liaison réalisée entre atomes, d'élément métallique, d'électronégativité faible et peu d'électrons de valence.	Energie de quelques centaines de $kJ.mol^{-1}$			

2.4.2. Les forces de Van der Waals

Au vu des distances et de la taille des objets dans le système MOL@BNNT étudié dans ce travail, ce sont les forces de VdW qui sont les forces qui régissent le comportement des molécules entre elles et avec la paroi du BNNT lorsqu'elles sont encapsulées. C'est pourquoi quelques détails vont être apportés pour identifier les paramètres importants du régime de VdW. Une fine compréhension de ces forces est nécessaire à la description des paramètres responsables de l'encapsulation et de l'organisation moléculaire dans des systèmes.

L'influence de ces forces en fonction de la polarité des molécules a été décrite par E.D.Van der Waals lors de ses travaux sur les équations d'états des liquides et des gaz pour lesquels il reçut le prix nobel de Physique en 1910. Les interactions/forces de van der Waals sont d'origine électrostatique (les interactions du type ion-dipôle ne font pas partie de ce type d'interaction). Elles sont composées de trois interactions attractives :

-Les forces de Keesom (W.Keesom,1912) décrivent la dépendance de l'énergie d'interaction entre deux molécules polaires, séparées par une distance r, et possédant des moments dipolaires permanents (μ_1, μ_2), subissant des fluctuations thermiques. Cette interaction est dite « d'orientation ».

-Les forces de Debye (P.Debye,1920) décrivent l'interaction d'une molécule polaire avec une molécule (ou espèce) apolaire mais polarisable. Le champ électrique de la molécule polaire entraine une déformation du nuage électronique de la molécule polarisable et donc induit un moment dipolaire dit « induit », qui il est proportionnel à la polarisabilité α ($C.m^2.V^{-1}$) de la molécule polarisable. Il en résulte une interaction entre le moment dipolaire permanent de la molécule polarisable et le moment dipolaire « induit » de la molécule polarisable.

Ces mécanismes, bien présents dans les gaz réels et dans les liquides, ne parviennent pas à expliquer la cohésion de systèmes constitués de molécules et d'atomes apolaires. Une dernière force s'applique :

-Les forces de London (F.London,1930) décrivent les forces moyennes attractives entre dipôles induits (même lorsque les molécules ne sont pas polaires). Elles existent du fait que la densité électronique des molécules est probabiliste : il y a une forte chance à tout moment pour que celle-ci ne soit pas équitablement répartie à travers la molécule, ce qui crée un léger moment dipolaire. Les moments dipolaires vont varier très rapidement au cours du temps. Ainsi à chaque distribution inhomogène se crée un moment dipolaire induit qui peut interagir avec les moments dipolaires induits des molécules voisines et une force s'exerce entre les molécules.

$$E_{van\ der\ Waals} = -\frac{1}{r^6}\left[\underbrace{\frac{2\mu_1^2\mu_2^2}{3(4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r)^2 k_B T}}_{E_{Keesom}} + \underbrace{\frac{\alpha_1\mu_2^2 + \alpha_2\mu_1^2}{(4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r)^2}}_{E_{Debye}} + \underbrace{\frac{3h}{2}\frac{\alpha_1\alpha_2}{(4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r)^2}\frac{v_1 v_2}{v_1 + v_2}}_{E_{London}}\right] \quad (15)$$

Avec ε_0 la constante diélectrique du vide, ε_r la permittivité relative du milieu, h la constante de Planck, k_B la constante de Boltzmann, T la température, r la distance moyenne entre les molécules, μ_1 et μ_2 les moments dipolaires des molécules considérées, v_1 et v_2 les fréquences électroniques d'ionisation (Hz), $\alpha_1$et α_2 les polarisabilités électroniques des molécules.

Il existe aussi une force de répulsion entre les atomes, cette force est décrite par le potentiel de Lennard-Jones dans les gaz ou pour certains liquides. Ce potentiel rassemble les forces attractives de VdW en $\frac{A}{r^6}$ et il comprend un terme de répulsion correspondant à l'énergie de répulsion de Pauli en $\frac{B}{r^{12}}$. Cette contribution répulsive provient de l'indiscernabilité des électrons, qui se manifeste lorsque les nuages s'interpénètrent ainsi qu'un terme d'attraction qui provient des forces de VdW. On peut ainsi déterminer le diamètre de VdW décrivant la plus petite distance entre deux atomes sans interaction forte. L'énergie potentielle d'interaction s'écrit :

$$V_{LJ}(r) = 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right] \quad (16)$$

Avec r la distance entre les deux atomes, ε la profondeur du potentiel d'interaction, σ est la distance à laquelle l'énergie potentielle d'interaction est nulle. Enfin la distance pour laquelle le potentiel V_{LJ} est le minimum est pour $r_0 = \sigma r^{\frac{1}{6}}$ où $V_{LJ} = -\varepsilon$. Cette distance représente le diamètre de VdW (voir **Figure 17**).

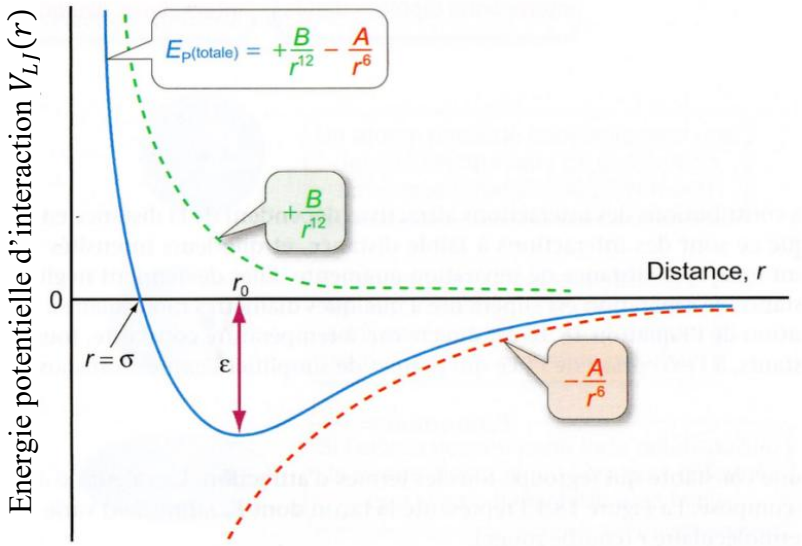


Figure 17 - Potentiel de Lennard-Jones.
L'énergie globale d'interaction entre deux molécules (courbe bleue) est la somme des contributions attractives (courbe rouge) et répulsives (courbe verte). Tirée de https://agregationgloria.wordpress.com/wp-content/uploads/2019/06/chapitre-4-forces-intermolc3a9culaires-et-solvants-version-prof.pdf

2.4.3. Effets optiques de l'agrégation moléculaire

L'agrégation moléculaire module les propriétés optiques des molécules car elle permet un couplage entre molécules en fonction de leur orientation géométrique. Ce phénomène peut être décrit en faisant appel au modèle de l'exciton moléculaire qui est basé sur l'interaction d'état énergétique. La résolution de l'équation de Schrödinger permet de prédire les niveaux d'énergie de l'état excitonique pour différents arrangements et différentes configurations de molécules et nous permet d'appréhender la photophysique des systèmes agrégés.

A.S. Davydov a proposé initialement un modèle d'exciton moléculaire dans les cristaux moléculaires, c'est-à-dire *N* molécules identiques soumises aux interactions de VdW[162]. Ce modèle a été complété par Kasha[7] qui néglige volontairement les pertes d'énergie par chaleur ou par vibration pour décrire le modèle de l'exciton moléculaire. Le modèle de l'exciton moléculaire a été étendu par C.Spano et al. pour prendre en compte les vibrations dues aux interactions électron-phonon.

Le modèle de l'exciton de Davydov se décompose comme étant la somme des unités moléculaires dans l'état agrégé plus la perturbation entre les deux unités moléculaires (interactions de VdW). L'interaction électrostatique entre deux molécules agrégées est déterminée par l'orientation relative de leur fonction électronique en interaction entre leurs dipôles et ainsi crée des états excitoniques légèrement plus hauts ou plus bas en énergie que l'état excité initial du monomère. Cela se caractérise par un décalage des profils d'absorption et d'émission. La description du problème pour deux molécules identiques permet une bonne compréhension du système de l'exciton moléculaire généralisable à *n* molécules. Je rappelle l'équation de Schrödinger pour la suite :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \qquad (17)$$

$\widehat{H}$ est l'opérateur Hamiltonien, Ψ est appelé la *fonction d'onde*, E est l'énergie de liaison de l'électron. La fonction d'onde de l'état fondamental d'un dimère est définie par :

$$\Psi_G = \Psi_1 \Psi_2 \tag{18}$$

Avec Ψ_1 la fonction d'onde de l'état fondamental de la molécule 1, et Ψ_2 la fonction d'onde correspondante pour la molécule 2. À l'état fondamental,

$$\widehat{H_G} = H_1 + H_2 + V_{12} \tag{19}$$

V_{12} représente la perturbation intermoléculaire. L'énergie de l'état fondamental est obtenue à partir de l'équation de Schrödinger :

$$E_G = \iint \Psi_1 \Psi_2 H \Psi_1 \Psi_2 dt_1 dt_2,$$

$$E_G = E_1 + E_2 + \iint \Psi_1 \Psi_2 V_{12} \Psi_1 \Psi_2 dt_1 dt_2 \tag{20}$$

Le dernier terme représente l'énergie de van der Waals tandis que E_1, E_2 sont les énergies de l'état fondamental des molécules isolées.

Dans l'état excité on obtient[7,166] :

$$E' = E_1^{\dagger} + E_2 + \iint \Psi_1^{\dagger} \Psi_2 V_{12} \Psi_1^{\dagger} \Psi_2 dt_1 dt_2 + \iint \Psi_1^{\dagger} \Psi_2 V_{12} \Psi_1 \Psi_2^{\dagger} dt_1 dt_2 \tag{21}$$

$$E'' = E_1^{\dagger} + E_2 + \iint \Psi_1^{\dagger} \Psi_2 V_{12} \Psi_1^{\dagger} \Psi_2 dt_1 dt_2 - \iint \Psi_1^{\dagger} \Psi_2 V_{12} \Psi_1 \Psi_2^{\dagger} dt_1 dt_2 \tag{22}$$

$$\Delta E'_{dimer} = \Delta E_{mono} + \Delta D + \varepsilon \tag{23}$$

$$\Delta E''_{dimer} = \Delta E_{mono} + \Delta D - \varepsilon \tag{24}$$

ΔD représentant l'interaction de la distribution de charge de l'état excité de la molécule 1 avec l'état fondamental de la molécule 2 (ou vice versa) , et ε le terme de déplacement de l'exciton représentant l'énergie d'interaction résultant de la délocalisation de l'excitation entre les molécules 1 et 2. Le terme de déplacement de l'exciton ne peut pas être facilement évalué si le potentiel coulombien intermoléculaire complet pour toutes les interactions V_{12} est utilisé. Si on considère l'approximation du dipôle ponctuel, ε est défini tel que :

$$\varepsilon = \frac{M_1 . M_2}{r^3} - \frac{3(M_1 . r)(M_2 . r)}{r^5} \tag{25}$$

Avec M_1et M_2 les moments dipolaires de transition associés aux molécules 1 et 2, r le vecteur de position du dipôle 1 en considérant le dipôle 2 à l'origine.

La description de l'exciton moléculaire permet donc d'identifier deux cas limites d'agrégation moléculaire pour un dimère et entre un plus grand nombre de molécules : L'agrégation J et

l'agrégation H correspondant respectivement à l'orientation tête-à-queue des dipôles moléculaires et à une orientation parallèle des dipôles (**Figure 18**).

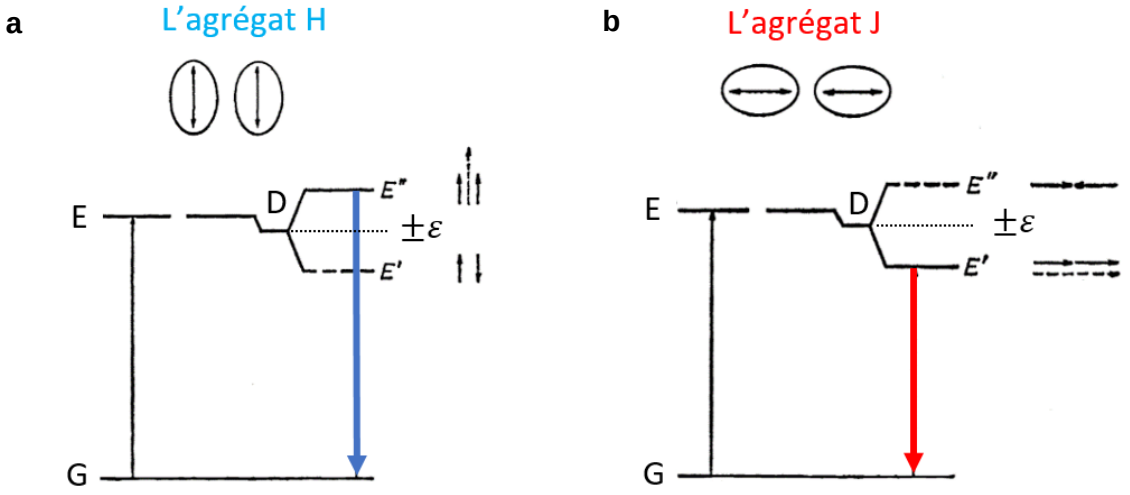


Figure 18 - Schéma représentatif des agrégats de type H (a) et J (b).

L'exemple présenté décrit le cas spécifique d'un dimère, mais peut être généralisé à plusieurs molécules. Leurs interactions causent, entre autres, une levée de la dégénérescence des niveaux excités d'énergie (séparation de Davydov), par conséquent l'agrégation de N molécules résulte en la formation de N niveaux excités[162]. Cette analyse conceptuelle est simplifiée, puisque certains arrangements moléculaires sortent du cadre de la théorie de Kasha. Cette théorie démontre néanmoins que l'état d'agrégation d'au moins deux molécules à un impact important sur les propriétés optiques (absorption, émission, émissivité) de celles-ci.

3. Effets dipolaires collectifs et phénomène de superradiance

3.1. Le modèle de Dicke

En 1954, Dicke prédit qu'un ensemble de *N* systèmes à deux niveaux (TLS) confinés dans un volume inférieur à λ^3 (λ est la longueur d'onde d'émission correspondante du TLS) peut présenter une émission spontanée cohérente et coopérative entre dipoles[167]. Cette émission spontanée cohérente et coopérative est appelée superradiance ou superfluorescence. Cette émission a lieu avec une constante de temps beaucoup plus courte que la durée de vie naturelle de ces atomes ou molécules, la "compression temporelle" du phénomène étant proportionnelle au nombre N d'émetteurs couplés. Le temps de relaxation et l'intensité du rayonnement sont alors donnés respectivement par :

$$\tau_N = \frac{\tau_1}{N} \; et \; I_N \sim \frac{N}{\tau_n} \sim N^2 \qquad (26)$$

où τ_1 est le temps de relaxation pour l'atome ou la molécule unique et I_N l'intensité de l'émission des N atomes ou molécules cohérents.

Une autre façon de caractériser le phénomène de superradiance est de sonder les statistiques des photons émis. Un moyen pour réaliser cette étude statistique des photons et déterminer si le

champ lumineux émis se propage sur des paquets d'un ou de plusieurs photons est de réaliser l'expérience de Hanbury Brown-Twiss (**Figure 19**)[168]. Cette expérience permet d'obtenir la fonction de corrélation d'intensité du second ordre (g^2 (t)). En fonction de la valeur de cette fonction (0,1,+∞) pour t=0 correspondant aux retards entre l'émission et la détection de photon. Le système est dit en anti-corrélation, en absence de corrélation et en parfaite corrélation respectivement. Ce comportement d'anti-corrélation est couramment observé, par exemple, dans les études des statistiques de photons de molécules uniques isolées[169,170].

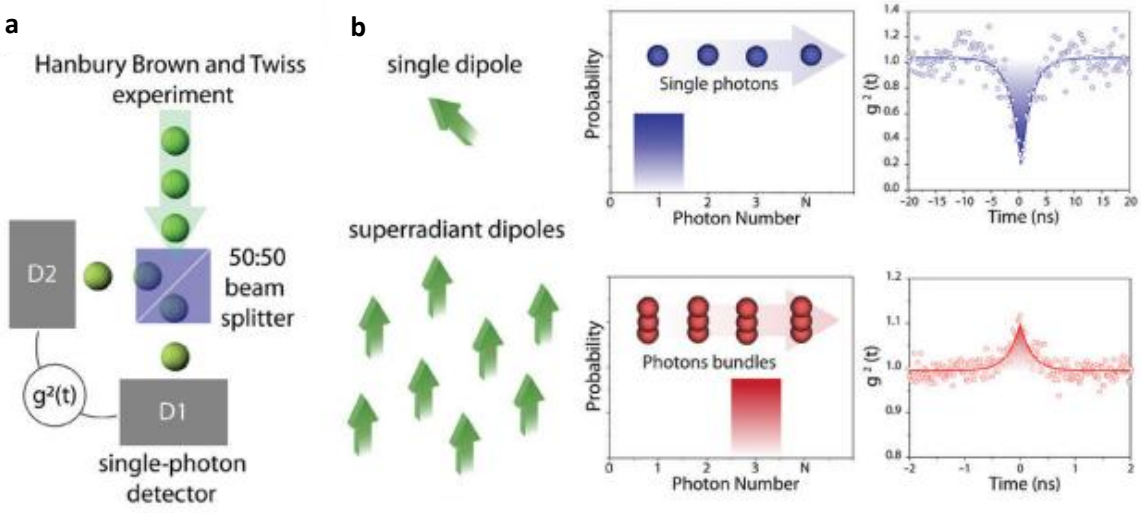


Figure 19 - Émission collective superradiante : statistiques des photons.
(a) Schéma de l'interféromètre Hanbury Brown-Twiss. (b) Dipôles isolés et couplés (superradiants) avec les statistiques de photons attendues, passant de l'anti-corrélation à la corrélation, respectivement. Adaptée de [168].

3.2. Où a-t-on observé de la superradiance ?

Aujourd'hui la superradiance a été observée expérimentalement dans plusieurs systèmes physiques: dans des systèmes atomiques[171] (à température ambiante), atomes froids (µK)[186] , cristaux ionique KCl avec des centre O^{2-} (<30 K)[173], dans des cristaux moléculaires[174] (RT), dans des QDs (77K)[175] ainsi que dans films minces hybrides de pérovskite (RT)[176], (6K)[177], dans des agrégats moléculaires J avec des pseudoisocyanines bromides[178] (entre 1.5 K et 200 K) ainsi qu'avec un film de sexithiophene (4.2 et 295 K)[150], dans les agrégats moléculaires H (quaterthiophene)[179].

La conception d'un système superradiant s'appuie sur un concept fondamental qui est le contrôle de l'environnement et le positionnement de l'ensemble des objets du système. On peut donc citer deux paramètres à contrôler. Le premier est la température du système et le second le dimensionnement du confinement. L'idée générale est que le désordre, quelle que soit son origine, abaisse la force de couplage, limite la délocalisation des excitons et donc le nombre de molécules pouvant émettre de manière cohérente.

La température : la relation entre température et le temps de vie de fluorescence pour une émission superradiante provient du couplage exciton-phonon[180,181]. À très basse température, le

désordre statique dû aux défauts structuraux et aux impuretés est le principal facteur qui perturbe la cohérence des excitons. Cependant, à haute température (pour les agrégats J, généralement de 20 à 40 K), le rôle principal dans la limitation du nombre maximum de molécules couplées émettant en phase est joué par les phonons qui induisent un déphasage des dipôles et par les possibles vibrations, ou de la diffusion moléculaire qui tendrait à perturber l'émission collective des dipôles[179,182].

Le dimensionnement du confinement (0D, 1D, 2D) : il semble également avoir un rôle dans la dynamique d'apparition du phénomène de superradiance pour les arrangements atomiques et notamment sur la distance minimale entre objets pour observer de la superradiance, les études sont récentes[183,184]. Ainsi on peut exprimer la distance minimale entre objets comme une fraction toujours inférieure à λ (la longueur d'onde d'émission du système). Cependant, il a été montré expérimentalement avec des atomes de ^{87}Rb dans un confinement 1D qu'une cohérence entre atomes est possible même à des distances supérieures à λ (1.2 λ[172]). La distance entre émetteurs et la qualité de couplage entre émetteurs donne lieu à des états sub-radiants et super-radiants consistant expérimentalement en une augmentation ou une diminution du temps de vie de manière cohérente d'états quantique hybrides[185–187].

Bilan :

Pour le cas des agrégats moléculaires, la distance entre émetteurs et le dimensionnement du confinement (0D, 1D, 2D) entre les émetteurs sont les paramètres prépondérants à l'observation de la superradiance. Toujours pour les agrégats moléculaires, le critère d'intensité d'émission en N^2 selon Dicke ne semble pas respecté et ce d'autant plus avec l'agrégat H. Le critère de décroissance du temps de vie en fonction du nombre d'émetteurs couplés est toutefois nécessaire à l'observation du phénomène de superradiance dans ce système. De manière plus générale, les phénomènes de propagation, les défauts et les fluctuations jouent un rôle majeur, et l'émission superradiante émise subit des interactions non linéaires fortes et complexes avec le milieu inversé pendant sa propagation ce qui peut impacter l'intensité mesurée.

4. Organisation moléculaire par adsorption sur les nanotubes

4.1. Contexte

L'organisation moléculaire constitue un domaine de recherche de pointe en science des matériaux. Les systèmes micro/nanoporeux complexes, tels que les zéolithes et les réseaux métallo-organiques (MOF), ont fait l'objet d'études approfondies en tant que supports permettant de modeler des molécules dans des formes et des architectures bien définies[11,12]. Cette capacité à moduler l'arrangement moléculaire est cruciale pour le développement de nouveaux dispositifs fonctionnels, tels que des capteurs, des plateformes de catalyse ou des systèmes de stockage. Un autre matériau a émergé comme potentiel support à ce contrôle de l'organisation à l'échelle moléculaire : le nanotube. L'encapsulation de molécules dans les nanotubes (ou fonctionnalisation endohedrale) permet de contrôler leur organisation par confinement unidimensionnel. En effet, la taille des molécules est de l'ordre du diamètre des nanotubes

(classiquement entre 1-5nm). On peut citer, par exemple, le calcul théorique d'un changement d'état de molécules d'eau encapsulées de liquide à solide à température ambiante[188]. Ce résultat théorique a été confirmé expérimentalement[189]. Ce confinement permet de plus une interaction privilégiée entre le nanotube et l'objet encapsulé. La distribution en diamètre des nanotubes versus la taille des molécules permet d'atteindre des degrés de confinement variés, et donc des propriétés multiples.

Une application émergeante des assemblages moléculaires est le stockage d'information. Pour les systèmes 1D moléculaire les systèmes de stockage peuvent se diviser en trois grandes catégories :

La première réside dans les propriétés optiques intrinsèques des molécules, on peut noter l'émergence des qubits, avec la manipulation optique d'atomes ou de molécules dans un but de couplage[190]. La seconde réside dans l'organisation d'une chaîne de caractères comme des systèmes à base d'oligopeptides qui ont permis par exemple d'écrire en binaire[191]. Le codage basé sur une alternance contrôlée d'acide aminées dans des séquences 1D d'ADN a été développé[192]. D'autres systèmes, encore, encodent de l'information en 1D par la synthèse contrôlée de polymères comme les polyuréthanes[193]. Une dernière approche consiste à contrôler spatialement la position d'une même espèce. Cela permet la formation de chaine 1D conduisant à la création de QR code allant du centimètre à quelques micromètres[194–196]. Il n'existe pas aujourd'hui de système de stockage d'information utilisant le nanotube comme support, c'est un axe que j'ai essayé de faire émerger dans ce travail de thèse.

Dans cette partie, je vais décrire dans un premier temps l'encapsulation dans les CNT puis ensuite présenter de manière plus exhaustive l'encapsulation dans les BNNT, plus nouvelle et qui reste aujourd'hui moins étudiée dans la littérature.

4.2. Historique de l'encapsulation dans les nanotubes

Les premières encapsulations de fullerène dans les CNT ont été prédites par Broughton et Pederson[197]. Un an plus tard, la succion capillaire d'oxyde de plomb dans un CNT est observée expérimentalement[13]. On parle de nano-hybrides pour décrire les nanotubes encapsulés. L'idée de dopage des CNT par encapsulation est alors apparue, en utilisant des atomes donneurs d'électrons comme le Potassium, Rubidium ou d'accepteurs d'électrons comme l'Iode ou le Brome. Cette voie a permis par la suite de montrer l'amélioration de propriétés de transport électrique[198]. De nombreux travaux ont été réalisés sur ce sujet, et ont permis d'expliquer que l'encapsulation de donneurs dans les SWCNT contribue à une augmentation du niveau de Fermi tandis que l'encapsulation d'accepteur diminue le niveau de Fermi[199,200]. Il est important d'ajouter que le rôle des solvants comme vecteurs d'encapsulation a longtemps été ignoré dans le mécanisme d'encapsulation des nanotubes. Cependant, ils jouent un rôle important, en effet en fonction de leur constante diélectrique, ils vont être également capables d'induire des décalages des résonances optiques vers l'infrarouge dans les SWCNT semi-conducteurs[201,202]. Une grande variété d'objets a été encapsulée dans les CNT, comme illustré en **Figure 20**.

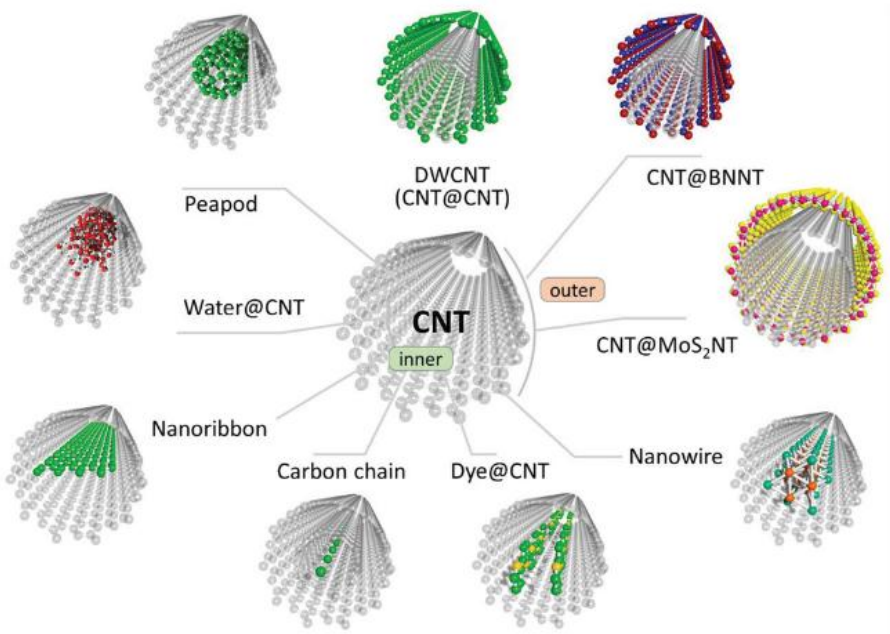


Figure 20 - Zoologie d'encapsulation observée dans les nanotubes de carbone.
The « @ » indique l'encapsulation. Encapsulation de fullerène,de nanotubes de carbone, de colorant organique, d'atomes de carbone, d'eau, de rubans de graphène. Adaptée de[203].

Les premières encapsulations moléculaires dans les BNNT ont commencé par des fullerènes en 2003[204] dans le sillage des C_{60}@CNT.

Les BNNT comme nano cargo : Les BNNT ont aussi été identifiés comme objets biocompatibles[104]. Dans ce contexte, leur utilisation est alors imaginée comme un cargo pouvant cibler et larguer une molécule active. Il existe de très nombreux résultats théoriques assez récents sur l'encapsulation basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et autres simulations numériques[205–208]. Cependant les résultats expérimentaux dans la littérature sont très rares et donc difficilement généralisables. Néanmoins, on peut citer les résultats sur le relargage de molécules de camptothécine (CPT), molécules anticancéreuses hydrophobes encapsulées dans des BNNT de grand diamètre (5nm) puis relarguées en présence de cellules du colon cancéreuses de type SW480, DLD-1, and Caco-2[209]. Sur le relargage d'espèces encapsulées, Walker et al[210] ont montré qu'une sonication importante post-encapsulation permet d'extraire les fullerènes encapsulés. Ce phénomène n'avait pas été observé avec les CNTs, ce qui pointait vers une faible interaction (VdW) entre le BNNT et la molécule. Cependant, ce phénomène a été observé lorsque le diamètre du BNNT est grand vis à vis de la taille de la molécule. Les BNNT ont aussi été très étudiés comme canaux ioniques ultimes et pour le transport de l'eau en milieu confiné. Le contrôle du diamètre et l'aspect 1D en font des objets d'études pour la nano-fluidique[211].

Les BNNT comme réacteurs chimiques : Les propriétés de résistance thermique des BNNT (800°C) permettent leur utilisation en tant que réacteurs pour la synthèse de nanofils de tellure[212]. Les propriétés électriques de conduction de ces nanofils sont supérieures au nanofil de tellure sur SiO_2. Les BNNT sont aussi utilisés pour la synthèse de nanotubes de carbone à partir de l'encapsulation de fullerène sous un champ d'irradiation par faisceau d'électrons[204,210,213]. Le

contrôle du diamètre interne des BNNT peut en effet permettre la production d'objets à taille définie avant synthèse. Le BNNT agit comme un gabarit, un moule 1D. Une autre voie pour l'encapsulation des CNT dans les BNNT est d'effectuer un revêtement de surface à posteriori par dépôt chimique et physique en phase vapeur (CVD,PVD) en partant de précurseurs du type acide borique (H3BO3), trichlorure de bore (BCl_3) et trifluorure de bore (BF_3) avec N_2 ou NH_3, diborane B_2H_6 avec NH_3, ou directement $B_3H_6N_3$[214].

4.3. Procédés d'encapsulation de colorants organiques dans les nanotubes de carbone ou de nitrure de bore

Il existe trois grands types de procédés d'encapsulation de molécules dans les nanotubes reportés dans la littérature :

-L'encapsulation par voie gazeuse (ou par sublimation). Cette technique consiste à chauffer sous vide la molécule à encapsuler avec les nanotubes préalablement ouverts et vidés (traitement chimique et thermique). Les premières encapsulations ont été réalisées avec cette technique dans une ampoule en quartz scellée avec un tapis de SWNTC et des fullerènes C_{70}, en chauffant dans un four à 650°C pendant deux heures puis en laissant refroidir à température ambiante. La caractérisation (mesures TEM, Raman, X sur poudre) a été réalisée sur ces échantillons[215]. L'encapsulation et la caractérisation optique de sexithiophène et de quaterthiophene sont réalisées quelques années plus tard[216,217]. Atteindre la température de sublimation dans une atmosphère contrôlée permet leur diffusion en phase gazeuse mais augmente aussi leur réactivité chimique. Ce qui a conduit à des réactions chimiques à l'intérieur des tubes, désirables ou non, comme la polymérisation de sexithiophene qui a été observée grâce à une modification des propriétés électro-optiques (signal Raman) dans des CNT[218]. Le taux de remplissage est de l'ordre de 26%-70%, ref[219,220].

-L'encapsulation par voie liquide. Cette approche consiste à mettre en solution les NTC ou BNNT purifiés avec les molécules à encapsuler dans un solvant avec une bonne compatibilité avec les espèces. Par exemple pour l'encapsulation de sexithiophene (6T) dans les BNNT, les molécules 6T et les BNNT sont dispersés dans du toluène dans un système à reflux pendant 24h à 115°C[19]. Cette technique aboutit à un bon taux de remplissage des nanotubes autour de 60%. Par ailleurs, la concentration de molécules et la température d'encapsulation jouent également un rôle dans l'organisation des molécules en colonne simple, double ou triple en fonction du diamètre du nanotube et de la nature chimique des molécules[221]. Par exemple, une énergie de formation d'une double colonne a été estimée à 260meV. Des tests de longueur maximum d'encapsulation le long d'un SWCNT ont été réalisés sans qu'aucune limite n'ait été trouvée pour l'instant. Des tubes de 150µm se trouvent parfaitement encapsulés sur toute leur longueur après quelques heures d'encapsulation[221].

-L'encapsulation par CO_2 supercritique. Le procédé a été développé pour encapsuler à basse température, condition de travail nécessaire en cas d'utilisation de molécules réactives ou fragiles[222]. Elle permet de diminuer les tensions de surfaces qui peuvent créer une barrière énergétique, qui rendent non thermodynamiquement favorable l'encapsulation, et permet également d'éviter la présence de molécules de solvant encapsulées entre les molécules[223,224]. On peut citer l'encapsulation récente de sexithiophène dans des SWCNT[220]. Il n'existe pas encore d'encapsulation par le procédé d'encapsulation par CO_2 supercritique pour les BNNT.

Cette technique reste peu utilisée par rapport aux deux autres, car plus complexe et sans variation sensible des taux d'encapsulation.

Pour conclure, trois procédés différents d'encapsulation de molécules organiques dans les nanotubes ont été mis au point au fil des ans pour s'adapter aux molécules invitées ayant des propriétés physiques et chimiques différentes (en phase gazeuse, en phase liquide et avec du CO_2 supercritique). Certaines caractéristiques importantes sont le point de fusion et d'ébullition, la solubilité et la température de sublimation et de décomposition des espèces encapsulées. Dans tous les cas, pour que l'encapsulation se produise, la gamme de diamètres des tubes hôtes doit être ajustée de manière appropriée pour stabiliser les molécules encapsulées[225]. Un « bon » rendement d'encapsulation est de 60%. La présence ou non de molécules de solvant post-encapsulation dans les tubes par le procédé par voie liquide est une question qui n'est toujours pas tranchée. Les propriétés optoélectroniques des nanotubes de carbone sont particulièrement affectées par leur environnement notamment par l'adsorption de gaz et par tout matériau modifiant la constante diélectrique au voisinage du nanotube. Enfin, l'encapsulation de molécules, d'atomes apporte une versatilité importante dans l'utilisation de ces nano-hybrides pour différentes conditions d'utilisation et d'application[88].

4.4. Comparaison des propriétés optiques de molécules fluorescentes encapsulées dans les CNT et les BNNT

Une grande diversité de composés a été encapsulée avec succès dans les nanotubes de carbone (**Figure 20**). Mon travail de thèse s'est focalisé sur l'étude de colorants organiques dans les nanotubes. Je vais donc restreindre l'état de l'art à cette classe de composés.

Les premières études ont concerné l'encapsulation de β-Carotene[226], de squarylium (SQ)[227], et de Coronenes[228] dans les SWCNT. Les colorants communs employés dans ces études possèdent une bande interdite dans le visible (~1.5-3eV). Les SWCNT semi-conducteurs quant à eux ont une bande interdite d'environ(~1eV). Toutes les études d'encapsulation montrent qu'un phénomène de transfert d'énergie du colorant vers le SWCNT intervient avec une efficacité de 99.99%[221,229,230] (voir **Figure 21**). Par conséquent, dans ce système la fluorescence des molécules est très faible et c'est le SWCNT qui luminesce et son diamètre fixe la valeur du gap et détermine en grande partie le spectre d'émission des nanohybrides MOL@SWCNT[230]. Il est à noter que le caractère donneur ou accepteur d'électron des molécules encapsulées peut doper p ou n le SWCNT semiconducteur. Cette variation du niveau de Fermi engendre une augmentation ou une diminution de l'émissivité des Mol@SWCNT. Malgré un transfert d'énergie efficace du colorant et un dopage électronique, l'émission des SWCNT dans les MOL@SWCNT reste faible en raison de leur faible rendement quantique. En effet, certaines études sur la PL de SWCNT uniques font état de rendements quantiques allant de 10^{-2} à 7% seulement[140]. Les rendements quantiques de colorants usuels sont de l'ordre de 60-80%. D'autres phénomènes peuvent expliquer l'extinction de la fluorescence des colorants encapsulés, comme la présence de SWCNT métalliques offrant des voies de désexcitation non-radiatives supplémentaires si les solutions de SWCNT ne sont pas triées.

L'organisation et l'orientation des molécules confinées dans les SWCNT ont une forte incidence sur les profils d'absorption par effet d'agrégation. Le plus souvent, le spectre d'absorption est

décalé vers l'infrarouge par l'orientation tête-à-queue des molécules à l'intérieur des SWCNT pour former des agrégats moléculaires J[230].

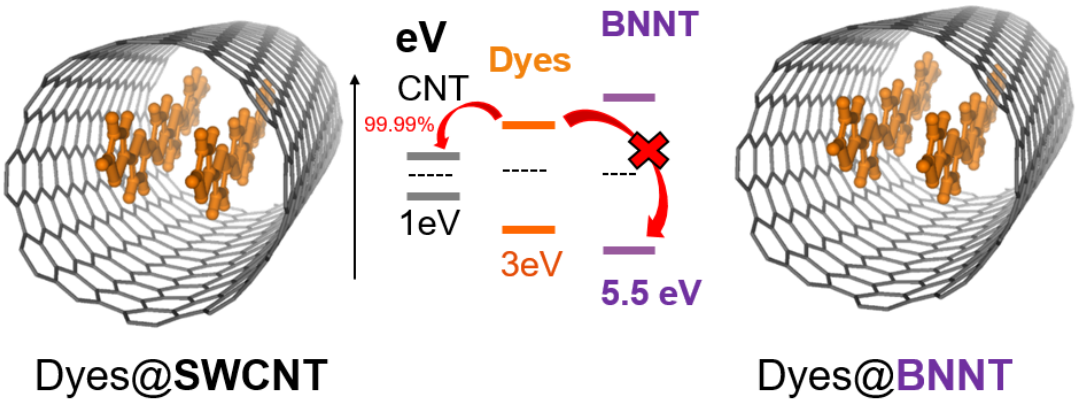


Figure 21 - Mécanismes de recombinaison après excitation d'un fluorophore dans un CNT semi-conducteur ou dans un BNNT.

L'observation de l'émission des molécules encapsulées dans les SWCNT n'est donc pas possible car l'émission observée reste la fluorescence des SWCNT (**Figure 21**). Pour observer, la luminescence des molécules, il faut un nanotube où le transfert est impossible, tel qu'un nanotube à bande interdite élevée comme les BNNT.

L'encapsulation de drogues fluorescentes dans les BNNT pour le transport et la délivrance de molécules actives s'est développée avec des molécules de curcumine encapsulées dans des BNNT de grands diamètres[18]. En parallèle, l'utilisation d'autres molécules organiques comme le sexithiophene, DPP2 ou DPP3 ont été encapsulées dans des BNNT de petits diamètres (<4nm) et une forte luminescence de ces molécules confinées a été observée.[19] Ce signal a été utilisé pour observer le système digestif *in vivo* des micro-organismes aquatiques Daphnia Pulex. La diffusion et le suivi de nanosondes Dyes@BNNT individuelles dans les tissus à l'échelle de la cellule ont aussi été étudiés en imagerie deux photons[19] (**Figure 22**).

La paroi cristalline des BNNT joue un rôle protecteur pour les espèces encapsulées. Par exemple, il a été montré que les molécules encapsulées deviennent plus résistantes au photoblanchiment, même en condition oxydante sous un plasma O_2[19], aux possibles extinctions (« quenching ») de leur PL liées à leur environnement proche car elles ne sont pas en contact direct avec d'autres espèces. Cela en fait des émetteurs stables.

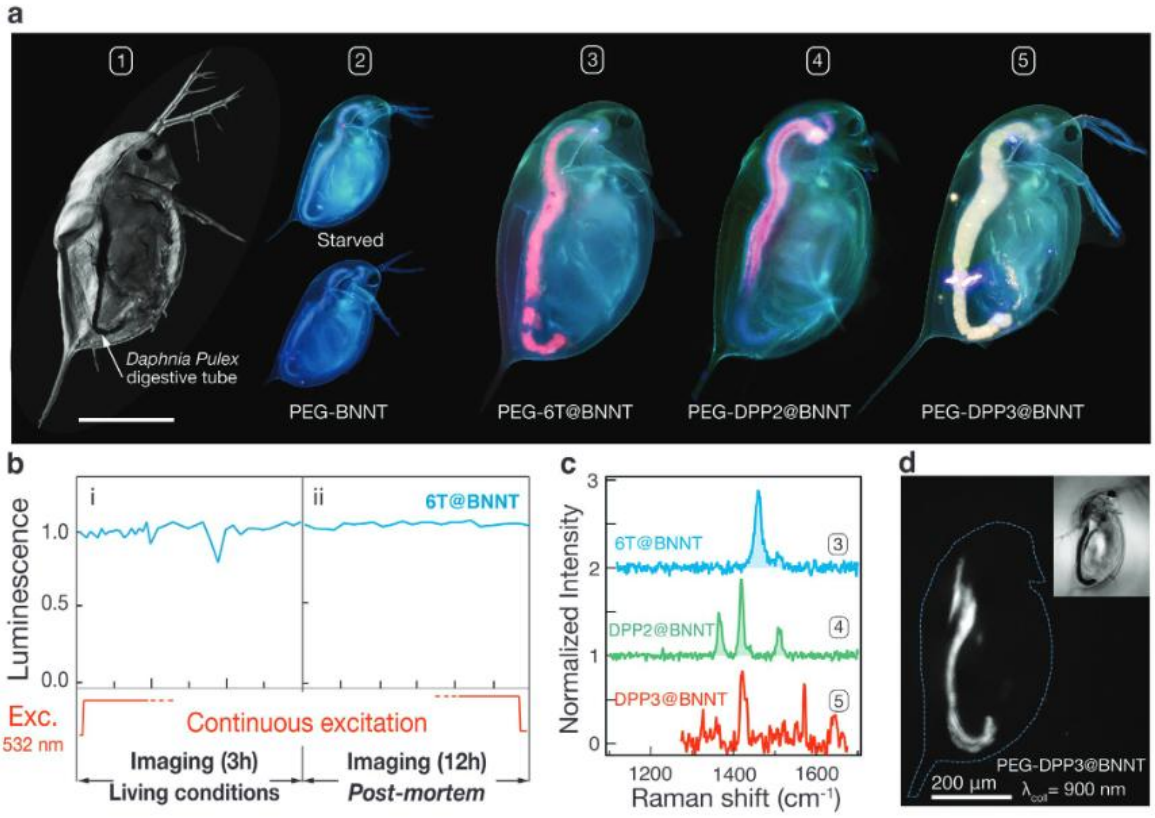


Figure 22 - Imagerie du tube digestif de Daphnia Pulex grâce aux nano-hybrides Mol@BNNTs.
(a) Daphnia immobilisées dans le milieu Leica (#1). Images PL enregistrées par un microscope à fluorescence monté avec un filtre UBG et un objectif 10× de daphnia vivantes affamées (haut #2) et après incubation dans une solution de BNNTs non remplis (bas #2), 6T@BNNTs (#3), DPP2@BNNTs (#4), et DPP3@BNNTs (#5). (b) Intensité de luminescence des colorants@BNNTs : i) en conditions vivantes, ii) en conditions post-mortem. (c) Spectres Raman à λex = 532 nm pris dans la région du tube digestif de la daphnie pour #3 et à λex = 633 nm pour #4 et #5. (d) Image PL d'une daphnie vivante collectée à une longueur d'onde de 900 nm en utilisant une excitation à λex = 532 nm. Encadré : Image optique de la daphnie. La barre d'échelle est de 200 µm pour les images #1, #3-#5 et de 400 µm pour #2.

Un décalage vers l'infrarouge des spectres d'émission et d'absorption de la molécule libre par rapport à la molécule encapsulée dans les BNNT en solution, a été observé[19]. Ce décalage optique est expliqué par un arrangement moléculaire à l'intérieur des tubes qui favoriserait l'agrégation de type J.

5. Bilan

Pour un meilleur contrôle de ces synthèses dans les nanotubes, une désencapsulation potentielle des molécules dans les systèmes cargo ou bien pour un contrôle des propriétés optiques des colorants dans les BNNT, il est nécessaire d'avoir une meilleure compréhension des mécanismes menant à l'organisation moléculaire à l'intérieur des nanotubes d'un point de vue théorique et expérimental. Cette question est indispensable au développement et à l'utilisation de ces nouveaux matériaux nano hybrides dans le futur.

Depuis les premières synthèses de BNNT en 1995, la qualité de synthèse des BNNT progresse, mais souffre toujours de la présence de défauts, de contaminations de catalyseur qui peuvent altérer les propriétés optiques des BNNT. Aujourd'hui, les productions en volume de BNNT les

plus importantes sont de l'ordre de 20g/h[231] ce qui est faible pour une utilisation à large échelle. Bien que les synthèses permettent d'obtenir des mono ou multi-feuillets et contrairement aux nanotubes de carbone, il n'existe pas actuellement de procédé de tri efficace pour les BNNT pour obtenir des échantillons à mono-chiralité. Enfin, les domaines d'application des BNNT sont très larges du fondamental à l'appliqué : objet d'étude pour la nano-fluidique, renfort mécanique, aérospatial, stockage d'hydrogène, vecteur de transport de médicament dans la médecine grâce à sa biocompatibilité du fait des récentes études de toxicité *in-vivo*.

L'utilisation du nanotube comme « simple conteneur » est une idée récente et pertinente pour l'optique au sens large. L'encapsulation de colorants organiques dans les BNNT en est à son balbutiement. Il reste de nombreuses questions non tranchées dans la littérature telles que la présence de solvant avec les molécules encapsulées dans les BNNT; l'encapsulation de molécules de taille compatible avec les diamètres internes de BNNT mais incompatible en prenant en compte les interactions de Van der Waals dans les BNNT, par exemple l'encapsulation de molécule de quaterthiophène ou sexithiophène pour des diamètres internes de BNNT de l'ordre de 0.7nm.

Jusqu'à présent, les mol@BNNT ont été étudiées en solution. Le but principal de ma thèse est de caractériser et de contrôler les propriétés optiques notamment de fluorescence résolue temporellement à température ambiante de tels agrégats à l'intérieur de BNNT individuel fonctionnalisé. Mon travail s'est donc concentré sur l'étude de l'organisation moléculaire de colorants organiques encapsulés dans les BNNT et son effet sur les propriétés optiques de ces nano-hybrides. Mon manuscrit de thèse s'axe autour de réflexions et d'explorations visant à répondre aux questions suivantes :

-Quelles sont les propriétés de fluorescence (émission, polarisation) de MOL@BNNT individuels ? Le chapitre 3 décrit une étude de polarisation de la fluorescence de 6T@BNNT individuel et en comportement collectif permettant une meilleure compréhension du rôle de l'organisation moléculaire sur ses propriétés.

-Pouvons-nous moduler le signal de fluorescence le long de l'axe des MOL@BNNT post-encapsulation ? Le chapitre 4 démontre la possibilité de désorganiser le système et d'organiser de manière déterministe les molécules encapsulées grâce à des stimuli mécaniques ou photo induits post-encapsulation.

-Est-il possible d'encapsuler deux molécules différentes dans un même nanotube ? Le chapitre 5 présente les résultats d'encapsulation de molécule unique de 6T avec une autre molécule (Anthracène) servant d'intercalaire entre chaque molécule de 6T au sein d'un même BNNT.

-Est-on capable d'observer des effets dipolaires collectifs à l'intérieur de ces systèmes (MOL@BNNT) ? Le chapitre 5 décrit une stratégie d'encodage par voie chimique de chaînes dipolaires dans les BNNT. Les résultats de la caractérisation optique permettent l'observation d'un phénomène de cohérence en fonction de distance entre dipôles : la superradiance à température ambiante.

Chapitre 2 : Techniques et montages expérimentaux

Dans ce chapitre, nous présenterons dans un premier temps les protocoles expérimentaux pour la réalisation des encapsulations de molécules dans les BNNT, puis pour la fabrication de films polymère chargés de mol@BNNT qui seront utilisés lors des chapitres 3,4 et 5. Dans un deuxième temps, nous décrirons les techniques expérimentales utilisées pour étudier les échantillons de mol@BNNT en solution ou de manière individuelle sur substrats. Nous mettrons l'accent sur les méthodes d'analyse ainsi que sur les développements instrumentaux spécifiques réalisés sur la durée de la thèse.

1. Présentation du procédé général d'encapsulation par voie liquide des MOL@BNNT

L'ensemble des échantillons que nous avons fabriqués peuvent se classer en deux catégories. La première catégorie rassemble l'étude de MOL@BNNT individuels, qui comprend les MOL@BNNT déposés sur substrats marqués ou non (SiO_2, lamelle de verre, MoS_2). La deuxième catégorie regroupe les échantillons constitués d'assemblées de MOL@BNNT (Solution de MOL@BNNT dans un solvant, MOL@BNNT sur ou dans une matrice polymère). Tous ces échantillons nécessitent une étape préliminaire qui consiste en une encapsulation des molécules dans les BNNT.

1.1. Encapsulation homogène

Nous avons vu dans le chapitre 1 qu'il existe trois voies d'encapsulation de molécules dans les BNNT (liquide, gaz, CO_2 supercritique). Dans ce travail, nous avons exclusivement réalisé nos encapsulations dans les BNNT par voie liquide dans un solvant adapté. Cette méthode est particulièrement intéressante pour des molécules instables à haute température et permet aussi de limiter la quantité de molécules résiduelles libres après encapsulation. La méthodologie utilisée pour différentes molécules est très semblable. Nous allons donc décrire la méthode générale d'encapsulation et, suivant les molécules encapsulées, compléter les protocoles. Ce procédé d'encapsulation a été largement développé lors de la thèse de C. ALLARD[19]. La

Figure 23 présente les différentes étapes de préparation des BNNT et de l'encapsulation des MOL@BNNT.

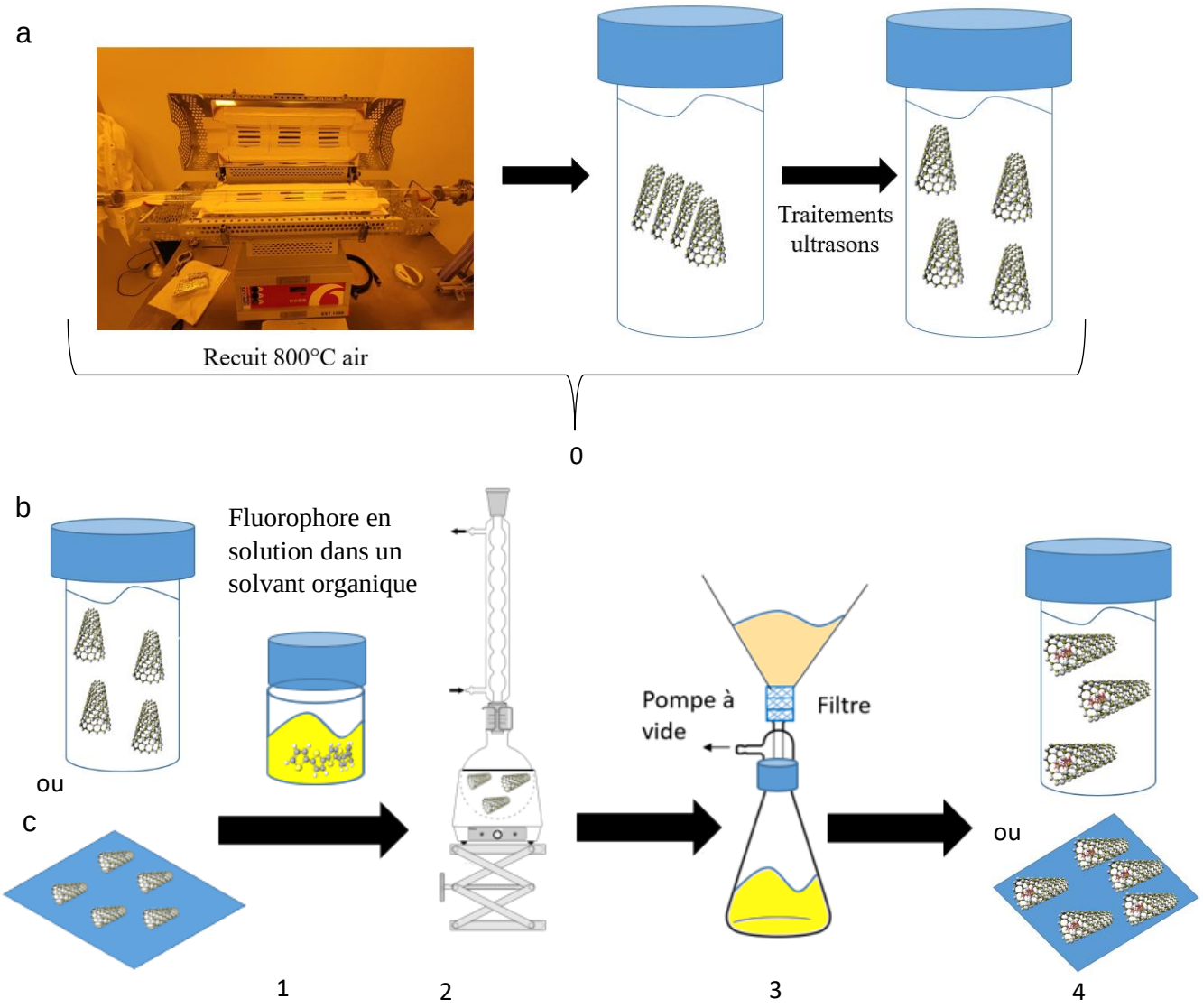


Figure 23 - Schéma récapitulatif des étapes pour le procédé d'encapsulation par voie liquide.
(a) Etape 0, préparation des BNNT. (b) Encapsulation à partir d'une source de BNNT en solution (b) ou sur substrat (c).

Etape 0 : Préparation des BNNT

Les BNNT ont été fournis par l'entreprise BNNT LLC et le Centre National de Recherche du Canada (CNRC). Ils sont composés principalement de tubes multi-feuillets avec une distribution de diamètre interne entre 0.7 et 7nm caractérisée par imagerie TEM. La poudre de BNNT a d'abord été recuite à 800°C à l'air pendant 2 heures. Cette étape est nécessaire pour pyroliser les éventuelles contaminations organiques à la surface ou dans les tubes mais également pour oxyder les impuretés borées. Après recuit, la poudre est dispersée dans du DMF à l'aide d'un sonicateur à coupelle pendant 2 heures, jusqu'à ce qu'une dispersion complète soit observée. Cette étape est nécessaire pour ouvrir les BNNT par rupture mécanique. La solution est ensuite centrifugée à 12 000 g pendant 10 minutes et la moitié supérieure du tube à centrifuger est recueillie. Cette étape permet de favoriser la récupération des BNNT individuels de petits

diamètres et éliminer les flocons de hBN 2D et oignons de BN en suspension dans le DMF. Une dernière étape, facultative, est celle de la filtration, par exemple pour changer le solvant, afin d'assurer la compatibilité avec celui de la solution de molécule à encapsuler. Pour cela, la solution de BNNT est filtrée avec une membrane de 0.22µm en PTFE puis dispersée dans le nouveau solvant à l'aide d'un bain à ultrason. La **Figure 24** représente les BNNT bruts avant l'étape de recuit puis après dispersion et centrifugation dans le DMF.

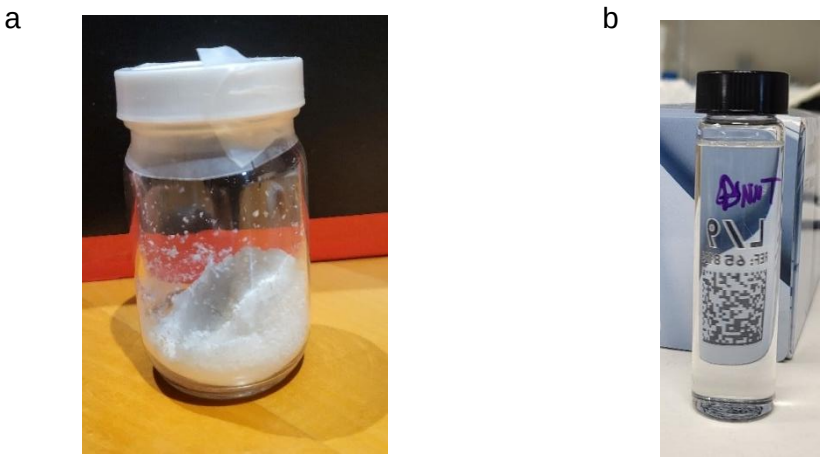


Figure 24 - Aspect visuel des BNNT en poudre et en solution après traitement.
(a) Poudre de BNNT telle que récupérée auprès des fournisseurs. (b) Dispersion stable de BNNT dans du DMF.

Une deuxième voie de préparation est nécessaire pour déposer les BNNT sur un substrat de Si/SiO_2 avant l'encapsulation. Une première étape consiste à préparer et nettoyer les substrats de Si/SiO_2 par une sonication dans un bain d'acétone pendant 10 minutes, puis immédiatement les transférer dans de l'IPA pour une sonication de 10 minutes supplémentaires. Les substrats sont ensuite séchés à l'aide d'un pistolet d'azote gazeux. Cette étape est importante car des contaminations (graisse, poussière) peuvent contaminer les wafers de silicium avec le temps. Une fois les substrats séchés deux possibilités existent : la première est d'utiliser les substrats comme tels pour déposer les BNNT par « drop casting » ou « spin-coating ». La seconde est d'effectuer une fonctionnalisation de surface de ces substrats avec du (3-Aminopropyl)triethoxysilane (APTES) pour une meilleure immobilisation des BNNT sur celui-ci. Ces procédés sont décrits dans la dernière partie de ce chapitre.

Les BNNT immobilisés sur surface sont ensuite recuits à 500°C pendant 1 heure pour enlever toute trace d'humidité résiduelle à l'intérieur des BNNT introduite à l'étape 2 de la

Figure 23 pour la suite de l'encapsulation. Le procédé d'encapsulation suit les étapes :

Etape 1 : Préparation de la solution de molécules à encapsuler à bonne concentration.

Etape 2 : Mise en présence des molécules à encapsuler avec les BNNT, dans un système à reflux en chauffant (la température varie suivant les molécules) pendant 48h.

Etape 3 : Succession de lavages sur membrane (0.22µm en PTFE) pour éliminer la majorité des molécules non-encapsulées de l'échantillon. Cette étape de lavage comprend plusieurs rinçages successifs dans le solvant propre de la solution encapsulante. Pour les échantillons sur surface, les échantillons sont déposés dans trois bains de solvants successifs sous agitation pendant 10

minutes puis dans un bain d'isopropanol pendant 10 minutes, et finalement séchés sous un flux d'azote gazeux.

Etape 4 : L'étape 4 consiste à récupérer les MOL@BNNT sur la membrane en PTFE puis à les disperser dans un nouveau solvant suivant l'environnement voulu pour les futures applications ou caractérisations.

Il est aussi possible d'obtenir des mol@BNNT sur surface par méthode de « drop cast » ou « spin coating » à partir de solution de mol@BNNT dans un solvant en fin d'étape 4, mais le nombre de mol@BNNT individuel est plus faible, on observe également la présence de « bundles ».

Lors de ce travail de thèse, nous avons encapsulé plusieurs types de molécules. Je vais décrire seulement les molécules dont les résultats de l'encapsulation ont été utilisés dans les différents prochains chapitres. Les structures chimiques des différentes molécules sont disponibles en **Figure 25**.

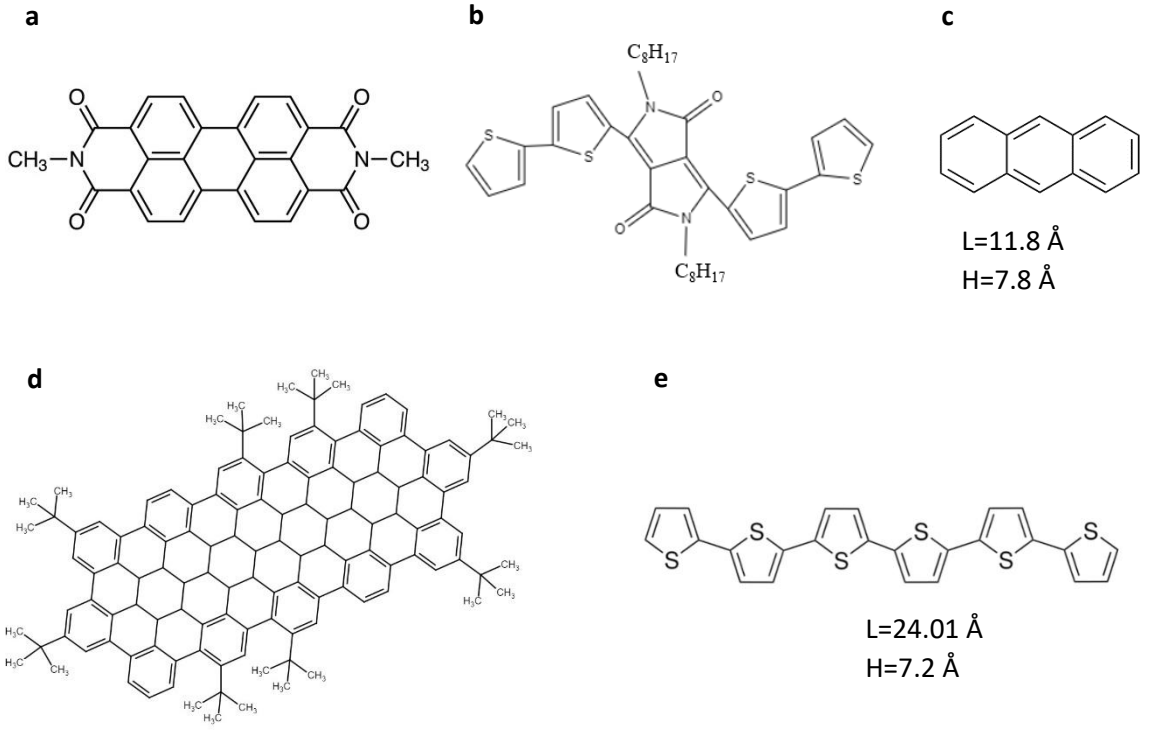


Figure 25 - Structures chimiques des différentes molécules encapsulées dans les BNNT lors de la thèse.
(a) N,N'-dimethyl-3,4,9,10-perylentetracarboxylicdiimide (MePTCDI). (b) 3,6-Bis-[2,2']bithiophényl-5-yl-2,5-di-n-octylpyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione (DPP2). (c) Anthracène. (d) LC96-8tBu. (e) α-Sexithiophene (6T).

Encapsulation de 6T@BNNT: La molécule α-sexithiophène (6T), le toluène et le DMF ont été achetés chez Sigma-Aldrich et utilisés tels quels. La concentration de la solution de 6T a été fixée à $5x10^{-6}$M dans du toluène et l'encapsulation a été réalisée pendant 48h à 85°C. La solution est ensuite rincée et dispersée suivant les étapes 3 et 4 du protocole d'encapsulation en **Figure 23**. La solution obtenue de 6T@BNNT dans du DMF est de couleur rose pâle si la solution est très concentrée en 6T@BNNT.

Encapsulation de DPP2@BNNT: Les molécules de DPP2 ont été obtenues par des dérivés de oligothiophène, tels que la 3,6-Bis-[2,2']bithiophényl-5-yl-2,5-di-n-octylpyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione (DPPx), qui ont été synthétisées selon la procédure décrite par Tamayo et al[232] et fournies par l'entreprise Solaris Chem. La concentration de la solution de DPP2 a été fixée à $5x10^{-6}$M dans du toluène et l'encapsulation a été réalisée pendant 48h à 85°C. La solution est ensuite rincée et dispersée suivant les étapes 3 et 4 du protocole d'encapsulation en **Figure 23**. La solution obtenue de DPP2@BNNT dans du DMF est de couleur bleu de Prusse si la solution est très concentrée en DPP2@BNNT.

Encapsulation de MePTCDI@BNNT: La molécule *N*,*N*′-dimethyl-3,4,9,10-perylentetracarboxylicdiimide (MePTCDI) nous a été envoyée par S.Reich (Université libre de Berlin) dans le cadre d'une collaboration. La concentration de la solution de MePTCDI a été fixée à $5x10^{-6}$M dans du toluène et l'encapsulation a été réalisée pendant 48h à 85°C sur substrat Si/SiO_2. La solution est ensuite rincée et dispersée suivant les étapes 3 et 4 du protocole d'encapsulation en **Figure 23**.

Encapsulation de LC96-8tBu@BNNT: La molécule LC96-8tBu nous a été envoyée par S.Campidelli (CEA Saclay) dans le cadre d'une collaboration. La concentration de la solution de LC96-8tBu a été fixée à $5x10^{-6}$M dans du toluène et l'encapsulation a été réalisée pendant 48h à 85°C sur substrat Si/SiO_2. La solution est ensuite rincée et dispersée suivant les étapes 3 et 4 du protocole d'encapsulation en **Figure 23**.

La concentration de la solution de fluorophore à encapsuler est fixée à $5x10^{-6}$M en chauffant car il a été montré que pour la molécule de 6T, la température favorise l'encapsulation de plusieurs rangées de molécules[233]. De plus, cette faible concentration permet de limiter la quantité de molécules non encapsulées qui vont ensuite être éliminées par les étapes de lavage.

1.2. Encapsulations hétérogènes (Chapitre 5)

1.2.1. 6T-Anthracène@BNNT

6T : Ant =1 : 500 : 15.95mL de toluène sont introduits dans un ballon de 50mL. 50µL de 6T à $5x10^{-6}mol.L^{-1}$ dans une solution de toluène et 9mL d'une solution d'anthracène à $1.4x10^{-5}mol.L^{-1}$ dans du toluène sont ajoutés dans le ballon précédent puis mélangés avec un barreau aimanté pendant 1h. Les BNNT purifiés sont ajoutés à la solution. L'encapsulation a été réalisée pendant 48h à 85°C. Les 6T-Anthracène@BNNT en solution sont rincés puis dispersés suivant les étapes 3 et 4 du protocole d'encapsulation en **Figure 23**.

6T : Ant =1 : 250 : 15.9mL de toluène sont introduits dans un ballon de 50mL, 100µL de 6T à $5x10^{-6}mol.L^{-1}$ dans une solution de toluène et 9mL d'une solution d'anthracène à $1.4x10^{-5}mol.L^{-1}$ dans du toluène sont ajoutés puis mélangés avec un barreau aimanté pendant 1h. Les BNNT purifiés sont ajoutés à la solution. L'encapsulation a été réalisée pendant 48h à 85°C. Les 6T-Anthracène@BNNT en solution sont rincés puis dispersés suivant les étapes 3 et 4 du protocole d'encapsulation en **Figure 23**.

1.2.2. 6T-DPP2@BNNT

Dans un ballon de 50mL, une solution de 100µL de 6T à $5x10^{-6}mol.L^{-1}$ dans du toluène et 24.9mL d'une solution de DPP2 à $5x10^{-6}mol.L^{-1}$ dans du toluène sont ajoutés puis mélangés avec un barreau aimanté pendant 1h. Les BNNT purifiés sont ajoutés à la solution. L'encapsulation a été réalisée pendant 48h à 85°C. La solution est rincée puis dispersée suivant les étapes 3 et 4 du protocole d'encapsulation en **Figure 23**.

1.3. Fonctionnalisation de surface des BNNT

Dans le cadre d'un projet d'utilisation des mol@BNNT en bio-imagerie réalisé en collaboration avec C.DOUILLET et G.RECHER du LP2N, nous avons effectué une fonctionnalisation de surface des 6T@BNNT. Mon travail s'est limité à la partie encapsulation et fonctionnalisation des BNNT. Le protocole d'encapsulation des 6T@BNNT est le même que celui utilisé précédemment.

Pour la partie fonctionnalisation de surface, nous avons utilisé le surfactant mPEG-DSPE, 5K Da de l'entreprise Creative PEGWorks. Le protocole expérimental utilisé est inspiré du travail de CH Lee et al[110]. 1 mg de 6T@BNNT a été mélangé à une solution de 240µM de mPEG-DSPE avec 10 mL d'eau miliQ. Le mélange a ensuite été soumis à une sonication pendant 2 heures. La solution obtenue est stable et maintenue à froid (4°C) jusqu'à utilisation.

2. Dépôt des BNNT et MOL@BNNT sur et dans les films polymères

Nous avons utilisé plusieurs types de substrats pour répondre aux différents besoins des expériences, « wafer » de Si/SiO2 (90nm), lamelle de verre, feuillets de MoS_2, PDMS, PMMA pour la réalisation d'échantillons et la mise en place de leur caractérisation. La manipulation de ces matériaux est décrite dans cette partie.

2.1. Technique de fonctionnalisation de surface et de dépôts sur substrats

2.1.1. Fonctionnalisation de surface par APTES des substrats de SiO_2 et Si/SiO_2

Après l'étape de nettoyage des substrats de Si/SiO_2 présentés précédemment, les substrats sont immergés dans une solution piranha (3 :1 d'acide sulfurique et de peroxyde d'hydrogène) pendant 20 minutes, permettant la création de groupements silanols (Si-O-H) à la surface du SiO_2. Les surfaces sont rincées abondamment dans de l'eau miliQ et sont séchées sous flux d'azote gazeux. Les substrats sont ensuite déposés sur des lames de verres suspendues dans un cristallisoir contenant 1mL de (3-Aminopropyl)triethoxysilane (APTES) dans une enceinte à vide. La fonction ($-NH_2$) de l'APTES permet de promouvoir l'adhésion des BNNT à la surface. Le dessiccateur est mis sous vide pendant une minute puis la chambre est scellée pendant 30 secondes additionnelles. Finalement, la couche d'APTES est recuite dans un four entre 30 minutes et une heure à 100°C. L'utilisation de l'APTES pour promouvoir l'adhésion au substrat est aujourd'hui largement utilisée pour les nanotubes de carbone. Nous avons l'impression que cela améliore le dépôt de BNNT mais une étude qualitative du mécanisme pourrait être intéressante avec les BNNT.

Le dépôt des BNNT sur le substrat pre-ou post-encapsulation s'effectue avec deux techniques de dépôt :

-Le « drop casting » : Cela consiste à laisser sécher une goutte de solution de BNNT ou mol@BNNT à la surface du substrat. Cette technique est simple et efficace cependant elle donne un dépôt inhomogène pouvant être handicapant pour l'observation de mol@BNNT individuel.

-Le « spin coating » : Cela consiste à fixer le substrat utilisé sur un disque support à l'aide d'une pompe à vide. Une goutte de solution de BNNT ou mol@BNNT est déposée à la surface du substrat puis le disque accélère à une vitesse de rotation donnée et pendant un temps donné. Les paramètres utilisés ayant donné des résultats satisfaisants sont : une accélération de 1000rpm/s pour atteindre une vitesse de 3000rpm/s pendant 30s puis le disque ralentit à 500rpm/s jusqu'à atteindre 0rpm/s, l'échantillon peut alors être récupéré. Une densité d'environ un BNNT pour 10µm^2 est atteinte.

2.2. Matrices polymères d'accueil des MOL@BNNT

2.2.1. Fabrication et étirement des films de PMMA-6T, PMMA-6T@BNNT, PMMA-DPP2@BNNT et PDMS-6T@BNNT

Le poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA, Mw=120000 g.mol-1) a été acheté chez Sigma-Aldrich et utilisé tel quel, l'élastomère de silicone SYLGARD™ 184 (PDMS) a été acheté chez Neyco et utilisé tel quel.

Une quantité de 0.33g de PMMA (Mw=120000 g.mol-1) a été mise en solution dans 10 mL de DMF avec un agitateur magnétique pendant 4 heures pour chaque synthèse de film.

Films de PMMA-6T : 100 µL d'une solution de 6T dans le DMF à 5x10^{-6}M ont été ajoutés à la solution de PMMA et ont été agités pendant 1h.

Films de PMMA-DPP2 : 100 µL d'une solution de DPP2 dans le DMF à 5x10^{-6}M ont été ajoutés à la solution de PMMA et ont été agités pendant 1h.

Films de PMMA-6T@BNNT : 1 mL d'une solution centrifugée de 6T@BNNT dans du DMF a été ajouté à la solution de PMMA et a été agité pendant 1h.

Films de PMMA-DPP2@BNNT: 1mL d'une solution centrifugée de DPP2@BNNT dans du DMF a été ajouté à la solution de PMMA et a été agité pendant 1h.

Formation du film de PMMA-mol@BNNT: La solution a ensuite été versée dans une boîte de Petri en verre de 6 cm de diamètre. La boîte de Pétri a été placée sur une plaque chauffante à 40°C pour accélérer l'évaporation du DMF pendant 4 heures. Des échantillons de dimensions 5x15mm ont été découpés aux ciseaux dans les films ainsi formés. Ils ont ensuite été installés dans le système de traction présenté dans la **Figure 26**. La distance de départ entre les deux mords est de 5mm. La plaque chauffante est portée à une température de 150°C. Le système est chauffé pendant 15 min pour avoir une bonne stabilité de la température dans le film. L'étirement est ensuite réalisé en étirant le film à l'aide de la platine de translation à une vitesse de 1mm/min environ. La distance entre les deux bords est ensuite mesurée pour quantifier l'étirement final.

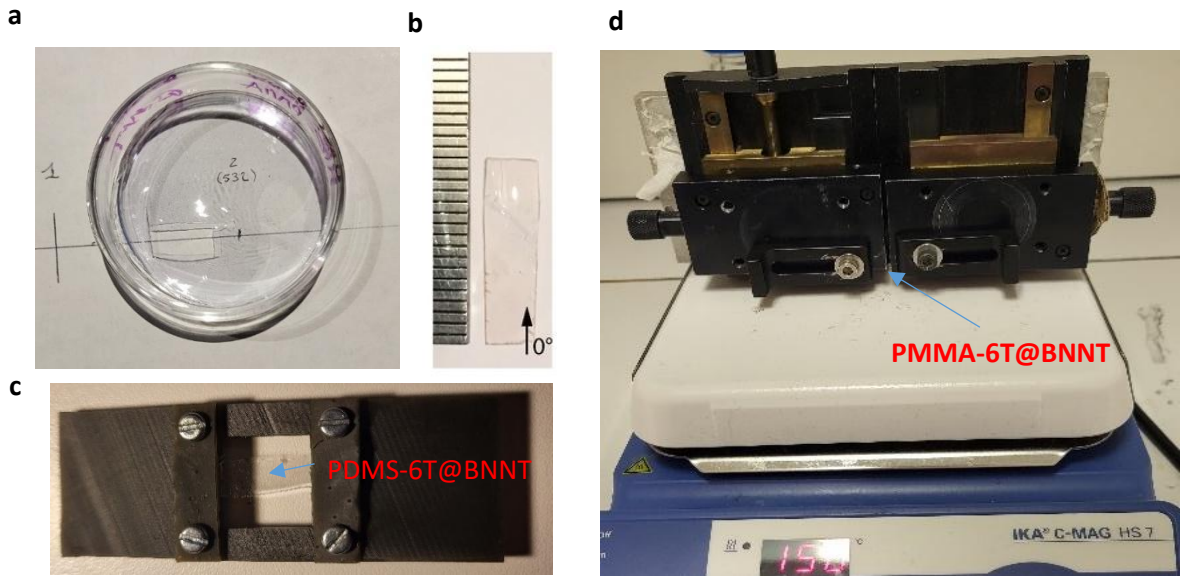


Figure 26 - Présentation des composites polymères chargés de mol@BNNT.
(a) Film de PMMA-6T@BNNT après séchage. (b) Echantillon de PMMA-6T@BNNT pour l'étirement aux dimensions 5x15mm. (c) Machine d'étirement personnalisée, montée sur une plaque chauffante. (d) Système de support d'échantillon pour l'étirement et observation du PDMS-6T@BNNT à température ambiante.

Films de PDMS-6T@BNNT: 20 g d'agent de base de PDMS sont d'abord mélangés à 2 g d'agent de durcissement. 1mL d'une solution centrifugée de 6T@BNNT dans du DMF a été ajouté puis la solution a été agitée pendant 5 minutes avec une tige agitatrice en verre. La solution a été placée dans un dessiccateur sous vide pendant 30 minutes pour dégazage. Ensuite, la solution a été versée dans une boîte de Petri en verre de 6 cm de diamètre. Elle a été placée sur une plaque chauffante à 60°C pour durcir le PDMS et accélérer l'évaporation du DMF pendant 2 heures. Des échantillons de dimensions 5x15mm ont été découpés aux ciseaux dans les films. Ils ont ensuite été installés dans le système de traction présenté dans la **Figure 26**. La distance de départ entre les deux mâchoires est de 5mm. L'étirement est ensuite réalisé en étirant le film à l'aide de la platine de translation à une vitesse de 1mm/min environ. Le film PDMS est ensuite soit fixé en traction avec des vis de serrage après traction à l'aide d'un porte-échantillon imprimé en 3D réalisé spécialement avec G.Recher pour l'expérience (**Figure 26**), soit simplement sorti du système de traction pour être détendu.

2.2.2. Films de 6T@BNNT en surface de film de PMMA ou PDMS.

La réalisation de motif 2D dans des films de 6T@BNNT ou le transfert de mol@BNNT sur matériaux 2D nous a conduit à développer un procédé pour fabriquer des films de mol@BNNT.

Deux voies de fabrication ont été explorées. La première consiste à laisser sécher une succession de gouttes de mol@BNNT à la surface des films polymères. Cette technique possède l'avantage d'obtenir des films très fins (quelques dizaines de nm d'épaisseur mais peu denses). La deuxième technique consiste à filtrer une solution de mol@BNNT sur une membrane de PTFE (0.2µm). Cette membrane est récupérée puis séchée. Elle est ensuite apposée sur la surface d'un film de PMMA ou de PDMS par contact mécanique. Une couche de film de mol@BNNT est alors transférée de la membrane vers le PDMS, un peu à l'image de l'exfoliation d'un « flake » de

matériaux 2D lamellaire. Le dépôt du film de 6T@BNNT est plus dense (l'épaisseur exacte n'a pas été mesurée mais pourrait l'être facilement par mesure AFM ou profilomètre). La **Figure 27** présente les différentes étapes de cette deuxième technique.

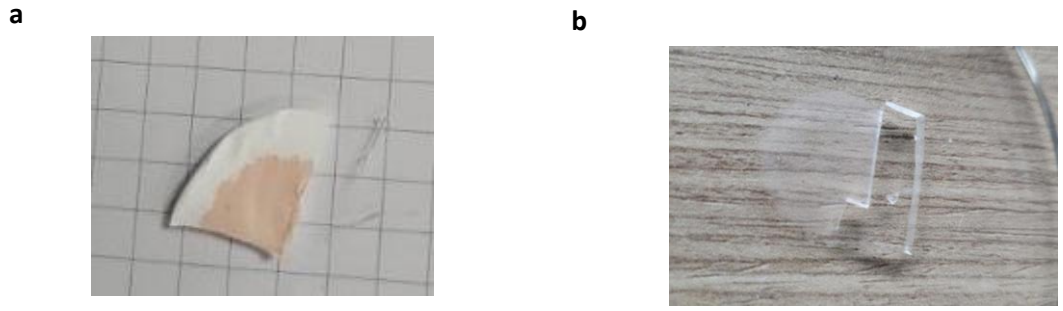


Figure 27 - Transfert de films de mol@BNNT.
(a) Film de 6T@BNNT sur membrane PTFE (0.2µm). (b) Film de 6T@BNNT sur PDMS après transfert.

2.3. Elaboration d'hétérostructure 1D/2D

Echantillon MoS_2-6T@BNNT:

Préparation du PDMS : Le PDMS est préparé en utilisant une base polymère liquide et un agent de réticulation dans un rapport 10:1 (agent de réticulation Slygard 184 - Dow Corning). Une fois mélangé, le PDMS est dégazé dans une chambre à vide avant d'être placé dans un four pendant 1h à 70°C.

Nettoyage des substrats Si/SiO2 : Les substrats ont d'abord été soniqués dans un bain d'acétone avant de subir un second bain de lavage dans l'isopropanol. Ils sont ensuite séchés au gaz N2 et nettoyés au plasma (O_2) 120 secondes à 70% de puissance (300W) soit une puissance de 210W. Le nettoyeur plasma utilisé est de type Nano-AL-PCCE de la Diener Electronic Plasma Surface Technology.

Exfoliation mécanique du matériau 2D et dépôt de 6T@BNNT : L'exfoliation mécanique permet d'obtenir des fragments d'épaisseurs nanométriques à partir de cristaux massifs. La première étape consiste à placer des paillettes de MoS_2 de taille millimétrique prélevées à l'aide d'un scalpel sur le bord d'un ruban adhésif. Les paillettes sont exfoliées plusieurs fois afin de réduire leur épaisseur. Elles sont ensuite déposées sur le PDMS. Ce dernier est apposé sur un substrat Si/SiO_2 avant d'être lentement retiré pour transférer les paillettes par tamponnage. Cette étape a été réalisée par Juliette LE BALLE (doctorante dans l'équipe).

Une fois le MoS_2 exfolié et déposé sur les substrats Si/SiO_2, 2mL d'une solution de 6T@BNNT dans du DMF sont déposés au goutte-à-goutte sur la surface des échantillons. Ceux-ci sont ensuite placés dans le four pendant 1h30 à 50°C pour évaporer toute trace résiduelle de solvant.

3. Préparation des échantillons pour la microscopie confocale

Pour garantir une immobilisation optimale et une collection optique optimisée sous le microscope, les films ont été recouverts d'un liquide (huile) à indice de réfraction choisi (1.518)

et scellés avec de la colle ou de la graisse entre une lame de microscope et une lamelle couvre-objet en verre (**Figure 28**).

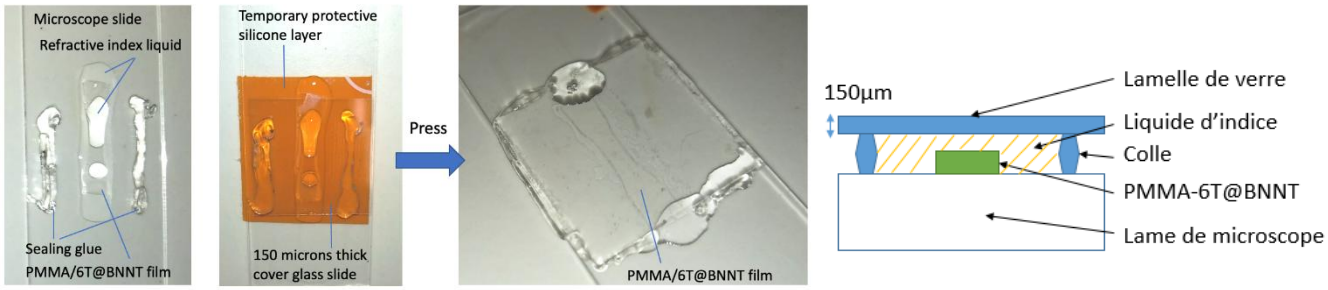


Figure 28 - Immobilisation des films avant imagerie confocale et adaptation des indices optiques.

Paramètre d'imagerie des 6T@BNNT-MoS_2 : Pour imager les 6T@BNNT sur les paillettes de MoS_2, nous avons réalisé une imagerie corrélative de fluorescence en réflexion. La longueur d'onde d'excitation pour la réflexion des paillettes de MoS_2 et des 6T@BNNT était de 475 nm et 514 nm, respectivement. L'intervalle spectral de collecte pour les paillettes de MoS_2 et les 6T@BNNT était de 471-480 nm et de 550-650 nm pour améliorer la résolution de l'image. Un pas en z de 100 nm a été utilisé pour les piles 3D d'images. Enfin, le volume de balayage est de 20x20x3.6µm^3 par « flake ».

4. Techniques d'analyse pour la caractérisation optique

4.1. Analyse spectrale de la fluorescence

Lors de cette thèse, nous avons caractérisé les mol@BNNT sous différentes formes :

-En solution dans un solvant de manière collective

-Sur un substrat de manière individuelle

La caractérisation du profil d'excitation et de l'émission de la fluorescence des mol@BNNT en solution s'est effectuée en utilisant un spectrofluorimètre (NanoLog HORIBA) avec une lampe 450W au Xénon comme source d'excitation. Il permet de réaliser des cartes d'absorption-émission (PLE) de fluorescence entre 200 et 1700nm. Les échantillons à analyser sont introduits dans une cuve en quartz 4 faces dans le trajet optique. Le trajet optique permet une collection à 90° par rapport à l'axe d'excitation (**Figure 29**).

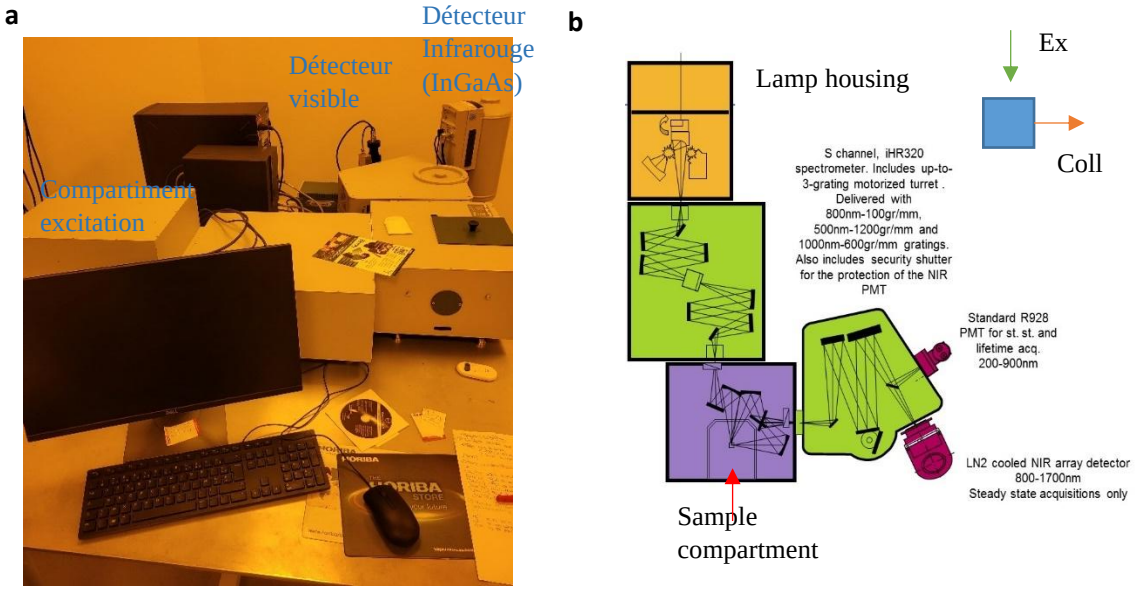


Figure 29 - Photo du spectrofluorimètre (NanoLog HORIBA) utilisé pour l'acquisition des spectres en solution de mol@BNNT (a). *Schéma du trajet optique (b).*

L'acquisition de la fluorescence des mol@BNNT individuel lors de cette thèse a été réalisée avec deux montages optiques. Le premier se trouvant au LP2N et le second sur une plateforme de microscopie à Bordeaux le « Bordeaux Imaging center » (BIC). Je vais décrire tour à tour ces deux montages et expliquer leurs limites et leurs complémentarités dans le cadre de l'observation des mol@BNNT.

Premièrement, le banc optique au LP2N est un banc optique ouvert et adaptable permettant de caractériser la fluorescence polarisée des mol@BNNT dans le visible, ainsi que d'effectuer des mesures en microscopie et spectroscopie. Une description des deux modes : configuration image et mode image et/ou spectre ou configuration spectre et mode spectre, est disponible en **Figure 30** et

Figure 31.

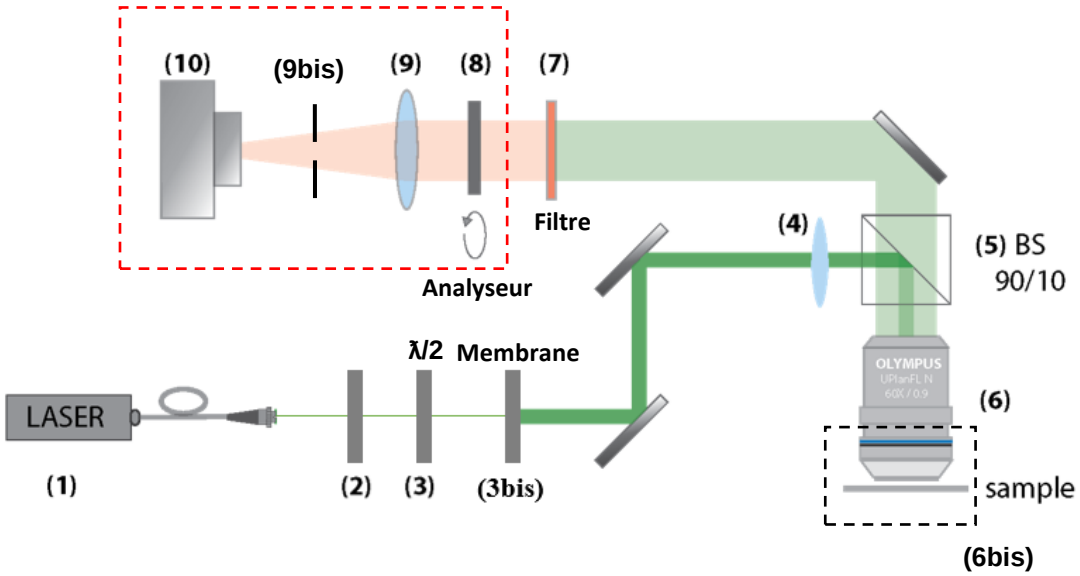


Figure 30 - Configuration microscope de micro-fluorescence polarisée en mode image.
(1) Laser Oxxius : 532 nm ou Laser Oxxius 633nm, 100mW, rapport d'extinction de polarisation (1:1000). (2) Prisme de Glan. (3) λ/2 or λ/4 lame d'onde. (3bis) Réducteurs de speckle laser (LSR) et homogénéisateurs de faisceau. (4) Lentille de focalisation (300 mm). (5) Séparateur de faisceau cubique à prisme non polarisé (Tr90:R10). (6) Objectif OLYMPUS 60X, NA 0,9 et Objectif NIKON 20x, NA 0.4. (6bis) Vis micrométrique et platine piézoélectrique pour le déplacement de l'échantillon en X,Y. (7) Roue de filtre passe-bande. (8) Analyseur. (9) Lentille de focalisation (75 mm). (9bis) Diaphragme. (10) Caméra Pylon (détecteur CCD) refroidie à l'azote liquide (Princeton) (1340x400), réseau 150 traits/mm, 1800 traits/mm, 2100traits/mm, (SpectraPro HRS-500).

Les études en polarisation de la fluorescence des 6T@BNNT et 6T@BNNT clustérisés ont été réalisées avec cette configuration. Dans ce montage, le prisme de Glan (2) permet d'épurer la polarisation du laser. La rotation de la lame d'onde λ/2 (3) permet de fixer la polarisation d'excitation. Dans le cas d'une étude de polarisation circulaire, la lame d'onde λ/2 est remplacée par une lame d'onde λ/4. L'analyseur (8) permet de sélectionner l'angle de polarisation à la collection. Les miroirs grâce à leur orientation (à 90°) permettent de conserver la polarisation tout au long du trajet optique. La membrane vibrante permet une réduction des tavelures (speckle) qui, dans notre cas, ne sont pas désirables en mode image car elles forment des figures d'interférences ce qui déforme la zone d'intérêt.

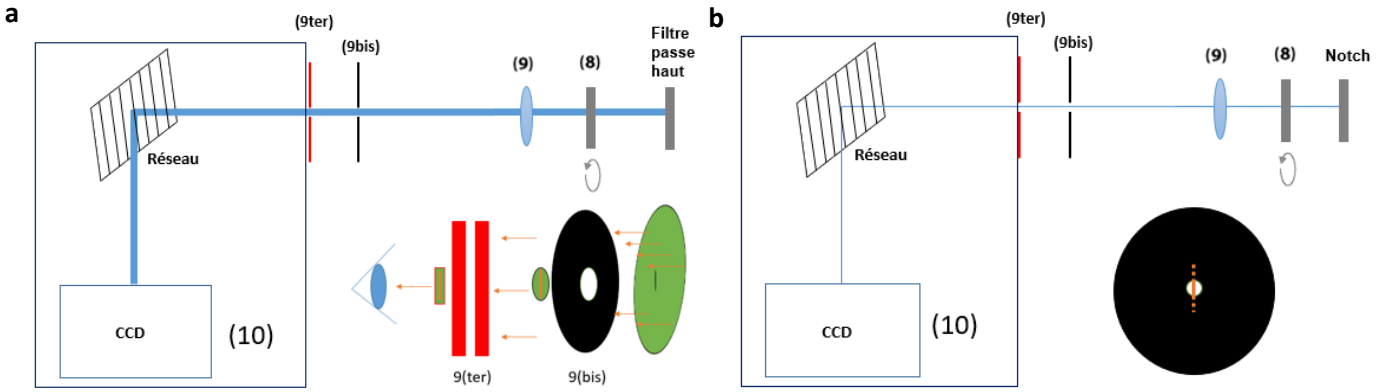


Figure 31 - Zoom sur la configuration spectrale du microscope de fluorescence polarisée et champ de vue obtenus à la caméra pour les deux configurations.
(a) Mode spectre avec le microscope en configuration image. (8) Analyseur. (9) Lentille de focalisation (75 mm). (9bis) Diaphragme. (10) Fentes d'ouverture du spectromètre. (10) Caméra Pylon (détecteur CCD) refroidie à l'azote liquide (Princeton) (1340x400), réseau 150 traits/mm, 1800 traits/mm, 2100traits/mm, (SpectraPro HRS-500). (b) Mode spectre avec le microscope en configuration spectre.

Le mode spectre avec le microscope en configuration image permet de sélectionner dans le champ de vue les mol@BNNT individuels d'intérêt en ajustant le diaphragme et les fentes d'ouverture du spectromètre en

Figure 31.

Analyse Raman : Il est également possible de réaliser des mesures de spectroscopie Raman sur ce banc en modifiant légèrement le montage, c'est-à-dire, en passant en configuration spectre mode spectre en retirant (3bis), en utilisant un Notch à la place d'un filtre passe bande en (7) de la **Figure 31**, et en utilisant un réseau à 2100 traits/mm au niveau de la caméra (voir

Figure 31). La résolution optique de ce montage est définie par la formule suivante :

$$R = 1.22\frac{\lambda}{NA_{obj}} \qquad (27)$$

Avec λ la longueur d'onde d'excitation. En utilisant un laser à 532nm, on obtient une résolution spatiale de 721nm. Ce qui est un point limitant de ce montage pour la caractérisation de BNNT de longueur inférieure à 1µm ou de molécule unique dans les BNNT. L'autre point limitant est le nombre de sources lasers, réduit à 532nm et 633nm.

Le deuxième montage ayant permis une analyse spectrale et temporelle de la fluorescence des mol@BNNT est un microscope confocal SP8-STED (LEICA DMI6000 TCS SP8 X) (**Figure 32**).

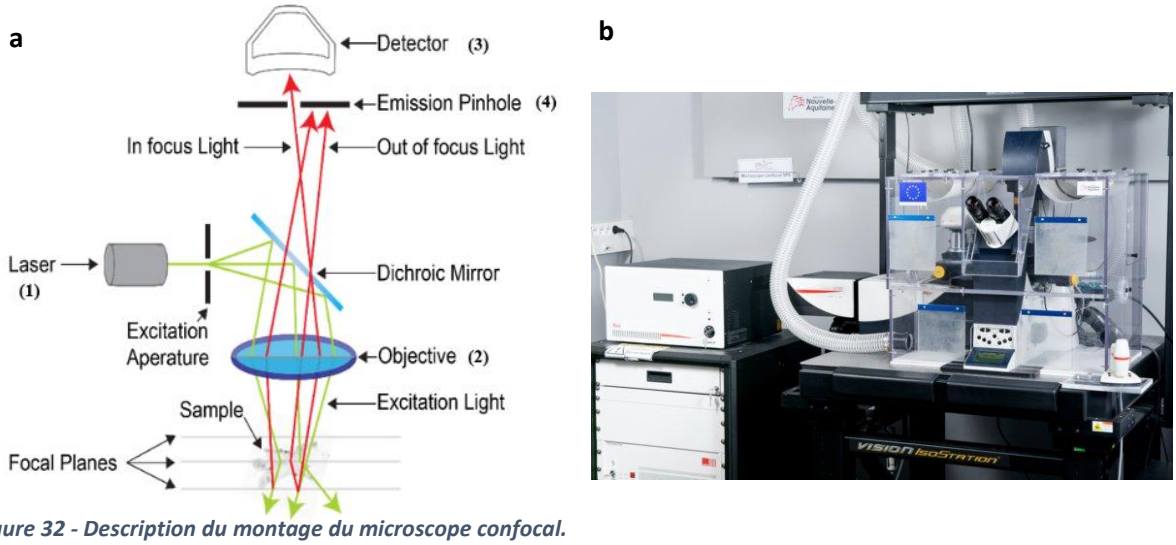


Figure 32 - Description du montage du microscope confocal.
(a) Montage classique d'un microscope confocal, (1) laser blanc 470-670nm. (2) HCX Plan Apo CS2 63X oil NA 1.40. (3) 2 PMT, 2 détecteurs hybride. (Schéma adapté de https://imb.uq.edu.au/facilities/microscopy/hardware-software/confocal-microscopes) (b) Photo du microscope confocal SP8 à la plateforme de microscopie « BIC ». (4) Diaphragme automatisé.

La microscopie confocale apporte une amélioration de la résolution optique par l'ajout d'un diaphragme (4) avant le détecteur, la résolution latérale est définie comme (si le diamètre d'ouverture du diaphragme est égal au disque d'Airy) :

$$R_{x,y} = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1.22\,ƛ}{2NA_{obj}} \tag{28}$$

Avec $ƛ$ la longueur d'onde d'excitation et NA_{obj} l'ouverture numérique de l'objectif. La résolution axiale est de :

$$R_Z = \frac{1.4\,n ƛ}{NA_{obj}^2} \tag{29}$$

Avec R_Z la largeur maximale à mi-hauteur (FWHM), n l'indice de réfraction du milieu (huile 1.518), ƛ la longueur d'onde d'excitation et NA_{obj} (1.40) l'ouverture numérique de l'objectif. Pour une excitation avec un laser à 532nm. On obtient une résolution théorique latérale et axiale (z) de 164nm et 577nm respectivement.

4.1.1. Déconvolution des images de fluorescence

Nous avons effectué une déconvolution numérique basée sur la mesure de la fonction d'appareil pour améliorer la résolution des images du flou résiduel présent dans les images issues du microscope confocal induit par l'ouverture limitée de l'objectif. Pour cela, nous avons caractérisé des microsphères fluorescentes de 0,170 µm de diamètre (Azide 2mM) qui ont été introduites dans un film de PMMA suivant le même protocole que celui décrit dans la section PMMA-6T@BNNT dans la deuxième partie de ce chapitre. Cette mesure permet d'extraire la fonction d'étalement du point (PSF) qui décrit la réponse d'un système d'imagerie à une source ponctuelle. Nous avons réalisé des piles d'images de fluorescence « z-stack » avec un pas de 600nm en z pour récupérer la PSF de chaque fluosphère. La longueur d'onde d'excitation était de 532 nm et la gamme spectrale de collecte était de 560-631nm. Le traitement de l'image comprenait une projection en Z avec l'intensité maximale de chaque pixel de la pile, une boule roulante de 50 pixels pour éliminer l'arrière-plan. Le plugin de déconvolution Lab 2[234] sur Fiji a été utilisé, appliquant un algorithme de Richardson Lucy avec 20 itérations sur les différents ensembles de données. Un exemple de la déconvolution d'image est présenté dans la **Figure 33**. Les données déconvoluées sur les nanotubes (profil d'intensité) extraites du logiciel FIJI ont été traitées avec le logiciel SciDAVis. Pour le chapitre 4, un ajustement gaussien multi-pics a été réalisé sur chaque cluster luminescent étudié. Un coefficient de détermination r^2 entre 0,97 et 0,99 a été obtenu pour l'ajustement gaussien, confirmant le choix de la fonction gaussienne. Les mol@BNNT non clusterisés ont également été analysés avec SciDAVis pour calculer l'aire sous le profil d'intensité.

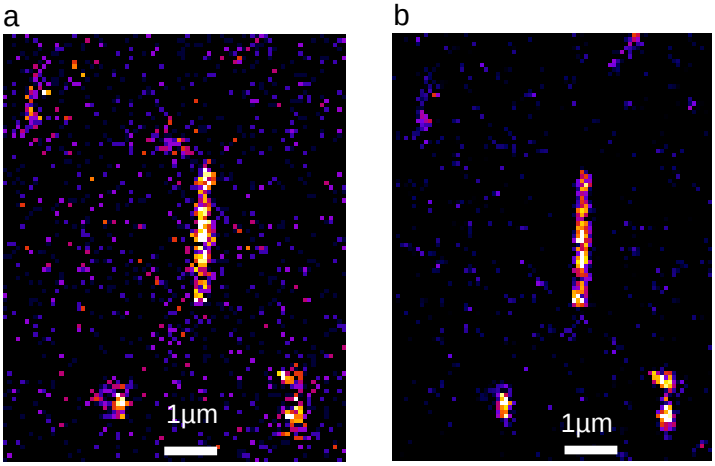


Figure 33 - Déconvolution des images obtenues par le microscope confocal.
(a) Image de fluorescence d'un 6T@BNNT (λEx=532nm, collection entre 560-631nm) avant déconvolution. (b) Même image après l'étape de déconvolution.

4.2. Analyse temporelle de la fluorescence par imagerie FLIM

L'analyse temporelle de la fluorescence de fluorophores permet un éclairage complémentaire à l'analyse spectrale pour mieux comprendre les processus radiatifs et la dynamique de leurs différents canaux en fonction de possibles interactions avec l'environnement. Pour mesurer le temps de vie de fluorescence des molécules, nous avons utilisé la microscopie en temps de vie

de fluorescence (FLIM). Le microscope confocal (**Figure 33**) est également équipé d'un module pour l'imagerie FLIM. Le principe est de mesurer le temps pendant lequel un fluorophore reste dans un état excité avant d'émettre un photon. La mesure temporelle s'effectue entre l'excitation laser du fluorophore et l'arrivée des photons de fluorescence en chaque pixel d'un détecteur capable d'un comptage de photons uniques corrélés dans le temps (TCSPC) (voir **Figure 34**). L'excitation du fluorophore doit être effectuée avec une source pulsée la plus courte possible. Un histogramme du nombre de photons en fonction de leur temps d'arrivée sur le détecteur est réalisé. Dans cet intervalle, l'intensité I(t) décroissante en fonction du temps t est donnée par une équation cinétique du premier ordre additionnée pour toutes les espèces, i, dans l'échantillon de la forme :

$$I(t) = \sum_i \alpha_i e^{\frac{-t}{\tau_i}} \tag{30}$$

Avec α le facteur pré-exponentiel ou l'amplitude de la fonction exponentielle. La durée de vie moyenne (τ_m) d'un mélange multiexponentiel d'espèces est la somme des durées de vie de chaque espèce (τ_i) pondérée par la contribution fractionnelle de chaque espèce (α_i).

$$\tau_m = \sum_i \tau_i \alpha_i \tag{31}$$

L'imagerie FLIM comporte une deuxième étape qui consiste à recomposer une image en associant à chaque pixel un temps de vie par codage couleur.

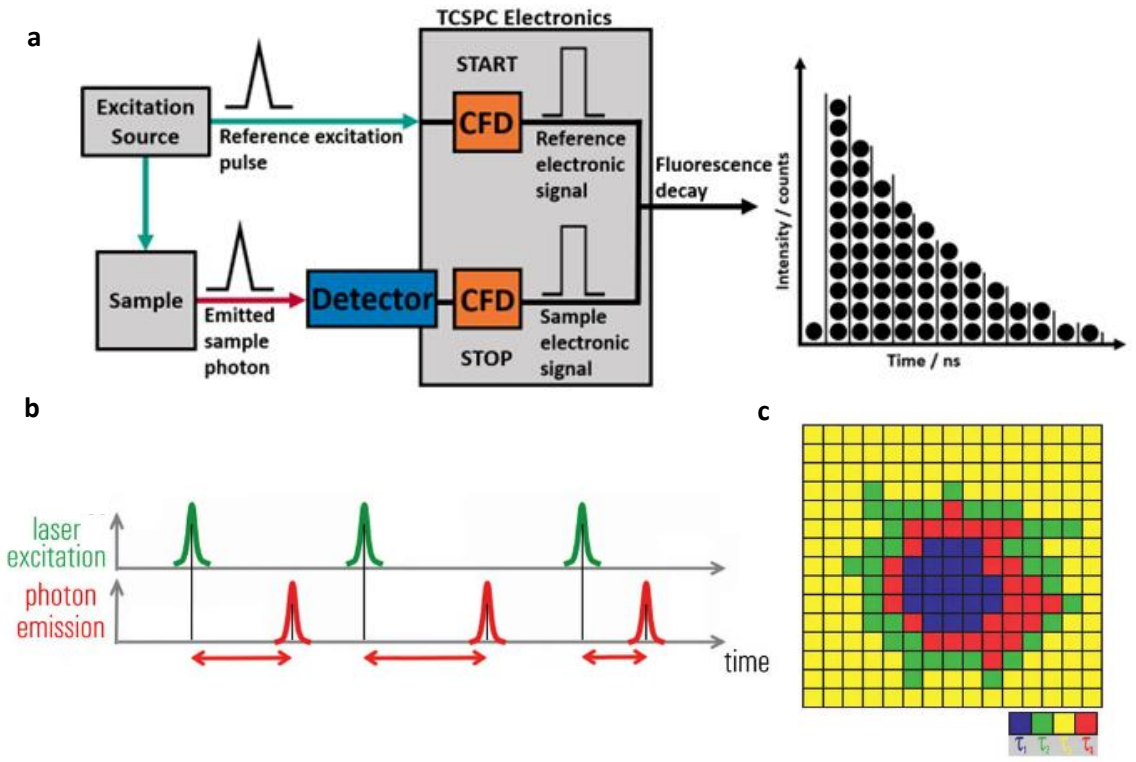


Figure 34 - Présentation de la microscopie FLIM.
(a,b) Vue d'ensemble simplifiée de l'analyse TCSPC avec deux entrées (le laser d'excitation et le signal de l'échantillon) produisant un histogramme d'événements chronométrés répartis dans des canaux divisés uniformément sur la plage de temps. (c) Exemple d'une image de durée de vie de fluorescence montrant comment elle est affichée à l'aide d'une table de recherche à couleur arbitraire pour les différentes valeurs de durées de vie (τ1, τ2, etc.). Adaptée de https://www.edinst.com/us/blog/what-is-tcspc/ et https://www.leica-microsystems.com/science-lab/what-is-flim-fluorescence-lifetime-imaging/.

La résolution temporelle du microscope a été caractérisée par la mesure du TVF d'une solution d'Erythrosine de concentration 1mg/mL dont le TVF est connu (40 à 90ps suivant les solvants[235]). Les valeurs de temps de vie mesurées varient entre 70 et 140ps (λ_{Ex}=514nm) à 25°C.

4.3. Analyse PHASOR des cartographies de temps de vie de fluorescence

Une autre analyse possible du temps de vie dans une image FLIM est donnée par la représentation « phasor » introduite mathématiquement en 1981 par G.Weber[236] puis développée plus récemment dans sa représentation par M.Digman et al.[237] Elle consiste à reporter chaque pixel d'une image FLIM ou bien des régions d'intérêts d'une image FLIM dans un demi-cercle (voir **Figure 35**) dont la construction se base sur deux coordonnées g et s, définies en tout point de l'image comme :

$$g(\omega)_{i,j} = \frac{\int_0^\infty I_{i,j}(t)\cos(\omega t)\,dt}{\int_0^\infty I_{i,j(t)}dt} \tag{32}$$

$$s(\omega)_{i,j} = \frac{\int_0^\infty I_{i,j}\sin(\omega t)\,dt}{\int_0^\infty I_{i,j(t)}dt} \tag{33}$$

où ω est la fréquence angulaire de répétition du laser (ou la fréquence angulaire de modulation de la lumière), et les indices *i* et *j* identifient un pixel de l'image. Pour une espèce à temps de vie unique τ , les expressions 32,33 sont résolues analytiquement et les valeurs de g et s sont données par :

$$g(\omega)_{i,j} = \frac{1}{1+(\omega\tau)^2} \tag{34}$$

$$s(\omega)_{i,j} = \frac{\omega\tau}{1+(\omega\tau)^2} \tag{35}$$

Enfin, pour des contributions de plusieurs composantes exponentielles dans un même pixel i,j, les coordonnées g et s sont données par :

$$g(\omega)_{i,j} = \sum_k \frac{f_k}{1+(\omega\tau_k)^2} \tag{36}$$

$$s(\omega)_{i,j} = \sum_k \frac{f_k \omega \tau_k}{1 + (\omega \tau_k)^2} \quad (37)$$

Avec f_k la contribution fractionnelle pondérée en fonction de l'intensité de la composante ayant une durée de vie τ_k.

La représentation phasor permet donc de classer dans un graphique les pixels d'images FLIM en fonction des deux informations importantes contenues dans la courbe de décroissance de fluorescence : le temps de vie et la mono ou bi exponentialité de la décroissance. Les pixels d'une image FLIM possédant le même temps de vie et la même décroissance exponentielle apparaitrons au même endroit dans le PHASOR même s'ils ne sont pas au même endroit dans l'image. C'est donc un outil puissant pour faire apparaître des sous population d'objets dans l'image sur un critère de temps de vie. Il permet aussi de faire apparaitre des effets physiques comme du FRET dans une image. Ces coordonnées permettent de tracer le "cercle universel". À partir de ces relations, la durée de vie d'une décroissance exponentielle unique est affichée sur une courbe en demi-cercle centrée sur (g=0,5, s=0) avec un rayon de 0,5 dans le tracé du « phasor » (voir **Figure 35**). Enfin, sur ce demi-cercle, un point « phasor » correspondant à une durée de vie très courte (petit angle de phase) est proche du point (1,0), tandis qu'un un point « phasor » correspondant à une durée de vie très longue sera proche du point (0,0) (voir **Figure 35**). Une décroissance bi-exponentielle aura forcément des coordonnées sur l'axe s et g inférieures à un rayon de 0.5.

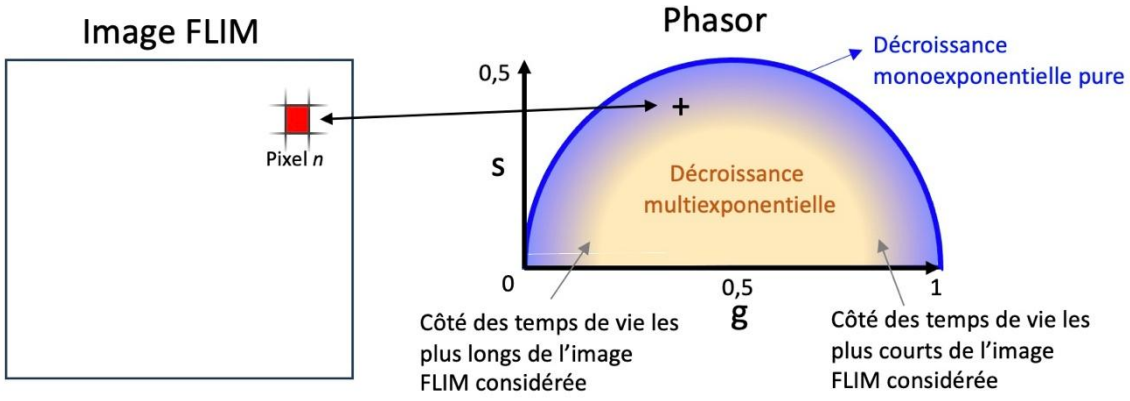


Figure 35 - Illustration de la représentation « phasor » des temps de vie de fluorescence.
Attribution à chaque pixel de l'image d'un temps de vie reporté dans les coordonnées g et s du « phasor ». (en couleur) ainsi que les caractères mono-exponentiel ou multi-exponentiel de la décroissance .

Il n'existe pas de signification physique aux axes *g* et *s* de la représentation phasor. Les axes s et g ne sont que des coordonnées mathématiques construites à partir des équations ci-dessus. Par conséquent, seul le temps de vie de fluorescence moyen de l'image et la fréquence angulaire du laser entre en compte dans le calcul des coordonnées selon les axes s et g. De plus s'il n'y a pas de photon récupéré par le détecteur au-dessus du bruit dans un pixel, il n'y a pas de temps de vie associé à ce pixel par conséquent, il n'y a pas de point positionné dans la représentation phasor.

A l'opposé plus il y a de photon récupérés par le détecteur plus il y a une densité de point sur la représentation phasor pouvant conduire à une autre échelle de couleur comme en **Figure 85**. Cependant, dans la littérature ce changement de couleur représentant la densité de point n'est pas exploité comme on peut le voir en **Figure 36**.

Les avantages du diagramme *phasor* sont une représentation rapide des populations d'objets ayant des temps de vie de fluorescence distincts sur une même image. Il offre une vision statistique avec peu de bruit améliorant la fiabilité des résultats obtenus, et facilite l'exploration de l'hétérogénéité spatiale des temps de vie dans les échantillons. Cette technique est principalement utilisée aujourd'hui en biologie pour l'analyse d'images complexes possédant des populations d'objets avec des temps de vie différents mais aussi en microscopie/spectroscopie FRET (**Figure 36**). Le point limitant à l'utilisation de cette technique est une résolution temporelle limitée. En effet, les espèces ayant des temps de vie très similaires peuvent être difficiles à distinguer sur un diagramme *phasor* car leurs points correspondants seront très proches les uns des autres, voire superposés. De plus, dans le cas d'un faible nombre de photons à analyser, dans le cas d'objets peu émissifs ou d'un faible nombre d'objets, l'analyse peut conduire à une faible population statistique donc peu représentative.

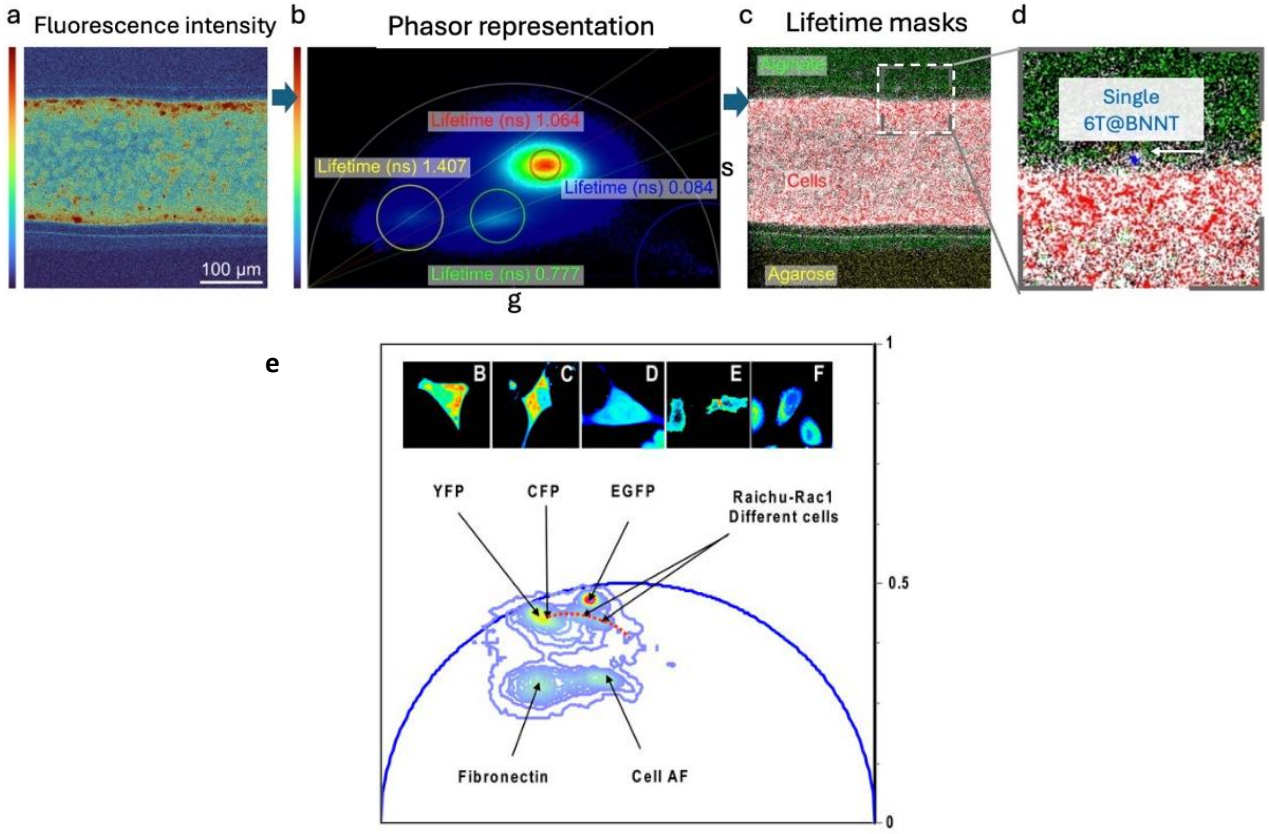


Figure 36 - Exemple de représentation phasor d'images FLIM d'un organoïde avec 6T@BNNT et de cellules[237].

Voici un exemple d'utilisation du PHASOR avec les 6T@BNNT utilisés dans un autre contexte, celui de la bio-imagerie (Figure ci-dessus). Il s'agit d'imager un organoïde cellulaire en forme de tube, enchâssé dans une gaine d'alginate et déposé sur un gel d'agarose. Des 6T@BNNT ont été dispersés dans la gaine d'alginate entourant l'organoïde. Projet collaboratif avec G. Recher au LP2N où je ne suis pas moteur. C'est la raison pour laquelle je n'en parle pas dans le reste de la thèse mais un article est en cours d'écriture sur ce projet). Le but n'est pas ici d'expliquer le résultat de bio-imagerie mais de montrer l'aspect bijectif du phasor. De l'image fluorescence/FLIM montrée en (a) est construit le diagramme PHASOR (b). On y note plusieurs populations de pixel centrées sur des temps de vie spécifiques. Elle sont soulignées par les cercles de couleur. On ne peut pas discerner ces populations dans la première image (a). Mais grâce au phasor, on peut retracer l'image de fluorescence (a) en imposant des masques de couleurs par région de phasor (c). Par exemple, on voit que tous les pixels de l'image possédant un temps de vie moyen de 1ns (cercle rouge) correspondent aux cellules de l'organoïde, que tous les pixels associés à un temps de vie de 1,4 ns (cercle jaune) correspondent à l'agarose etc… On arrive aussi à détecter un 6T@BNNT superradiant à temps de vie très court (0,1 ns) en bleu (d).

Chapitre 3 : *Confinement et arrangement moléculaire dans les 6T@BNNT*

Une partie de ce chapitre a donné lieu à une publication :

-Titre: "Fluorescence anisotropy using highly polarized emitting dyes confined inside BNNTs"

-Auteurs : A Badon[T] et J-B Marceau[T], Charlotte Allard, Frédéric Fossard, Annick Loiseau, L Cognet, E Flahaut, G Recher, N Izard, R Martel et E Gaufrès

[T] : co-premier auteur

-Journal : **Mater. Horiz.**, 2023,**10**, 983-992

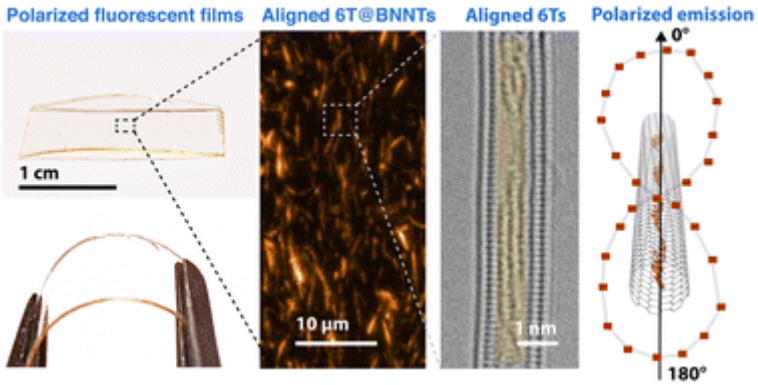


Figure 37 - TOC d'illustration de l'article[238].

Abstract:

"Polarized fluorescence emission of nanoscale emitters has been extensively studied for applications such as bioimaging, displays, and optical communication. Extending the polarization properties in large assemblies of compact emitters is, however, challenging because of self-aggregation processes, which can induce depolarization effects, quenching, and cancellations of molecular dipoles. Here we use α-sexithiophene (6T) molecules confined inside boron nitride nanotubes (6T@BNNTs) to induce fluorescence anisotropy in a transparent host. The experiments first indicate that individual 6T@BNNTs exhibit a high polarization extinction ratio, up to 700, at room temperature. Using aberration-corrected HRTEM, we show that the fluorescence anisotropy is consistent with a general alignment of encapsulated 6T molecules along the nanotube axis. The molecular alignment is weakly influenced by the nanotube diameter, a phenomenon ascribed to stronger molecule-to-sidewall interactions compared to intermolecular interactions. By stretching a flexible thin film made of transparent polymers mixed with 6T@BNNTs, we induce a macroscopic fluorescence anisotropy within the film. This work demonstrates that the dyes@BNNT system can be used as an easy-to-handle platform to induce fluorescence anisotropy in photonic materials."

L'interaction lumière-matière polarisée dans les molécules organiques offre des fonctionnalités supplémentaires dans des applications telles que la bio-imagerie[239], la collecte d'énergie solaire[240] et la photonique quantique[241], pour n'en citer que quelques-unes. Par exemple, les colorants organiques tels que les polythiophènes en forme de bâtonnets présentent de fortes transitions d'absorption/émission de photons et des dipôles bien orientés qui permettent une fluorescence fortement polarisée au niveau moléculaire[147,242–245]. Cependant, l'auto-organisation spontanée des colorants en agrégats empêche généralement l'alignement macroscopique des dipôles moléculaires. Les propriétés de polarisation des molécules uniques sont, par conséquent, difficiles à transposer dans des ensembles supramoléculaires fluorescents. Cette orientation aléatoire des dipôles moléculaires implique qu'un contrôle supplémentaire est nécessaire pour la formation d'un agrégat de colorants hautement polarisé. Pour favoriser cet arrangement, les agrégats moléculaires peuvent être organisés comme un empilement ordonné tête-queue de colorants pour former un agrégat J.

L'agrégat J est une architecture moléculaire emblématique qui peut être favorisée par un assemblage contrôlé afin d'obtenir un état de plus basse énergie très brillant. Cet état d'agrégation donne lieu à des rendements quantiques de fluorescence plus élevés, à des bandes d'émission décalées vers le rouge plus étroites et à de fortes dépendances à la polarisation[246–248]. L'utilisation d'assemblages ordonnés et coopératifs d'émetteurs organiques pour la photonique a permis d'obtenir des films minces fluorescents très anisotropes, mais seul un contrôle partiel a été obtenu, grâce à des mécanismes d'adsorption spécifiques sur les surfaces ou dans des solutions[249–251]. D'autres approches basées sur le concept hôte/invité ou utilisant des cristaux nanoporeux comme des zéolithes et des réseaux métallo-organiques (MOF), ont également suscité un grand intérêt pour le modelage et l'alignement des dipôles moléculaires fluorescents[252,253]. Bien que ces approches aient considérablement élargi notre compréhension des effets de polarisation dans les systèmes moléculaires, la synthèse et la manipulation d'un grand ensemble d'émetteurs moléculaires hautement polarisés restent aujourd'hui un défi. Au-delà de la difficulté d'obtenir des tailles d'agrégats microscopiques, le défi consiste également à contrôler de façon homogène l'anisotropie optique de ces matériaux à l'échelle macroscopique.

Dans ce chapitre, nous avons cherché à démontrer la possibilité d'utiliser le BNNT comme matériau diélectrique 1D capable d'aligner des chaînes de molécules émettrices (Dyes@BNNT). Dans une première partie, nous avons étudié les paramètres du confinement pouvant influencer l'organisation moléculaire. Dans une deuxième partie, nous avons étudié les signatures optiques de ce confinement 1D dans l'émission des molécules fluorescentes encapsulées. Enfin, nous avons étudié les propriétés de polarisation de 6T@BNNT à l'échelle individuelle puis à l'échelle macroscopique dans des films polymère chargés en 6T@BNNT orientés collectivement par étirement.

1. Confinement 1D et rayon de Van der Waals (VdW)

Pour envisager le confinement d'une molécule dans un BNNT, il est nécessaire d'avoir une représentation du système de molécules encapsulées dans les BNNT. Cette étape passe par une réflexion sur les limites du volume interne des BNNT dans le régime de VdW, et en particulier par la fixation de conditions aux limites liées au diamètre des BNNT (**Figure 38**) et aux dimensions des molécules.

1.1. Quel est le plus petit diamètre interne de BNNT dans lequel une rangée de molécules de α-sexithiophene (6T) peut être encapsulée ?

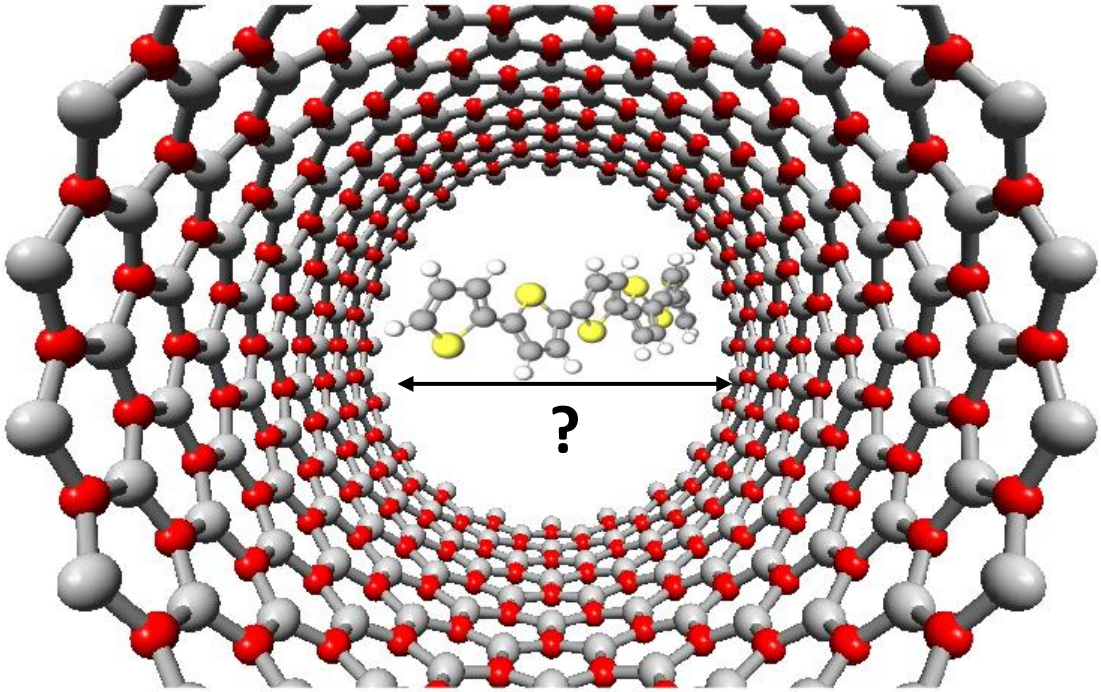


Figure 38 - Représentation du système 6T@BNNT.

La littérature rappelle que la condition « minimale » à l'encapsulation dans les nanotubes de carbone et de nitrure de bore est la grandeur de leur diamètre interne, mais aussi qu'il faut prendre en compte les possibles interactions entre molécules et entre les molécules et la paroi du BNNT. Ces interactions sont régies par les forces de répulsion entre les atomes de bore/azote du BNNT et les atomes d'hydrogène/carbone/soufre de la molécule de 6T, ainsi que les forces d'attraction de Van der Waals entre ces différents éléments. Il est nécessaire de rappeler que la molécule de 6T est une molécule plane (voir **Figure 39**) du fait des six noyaux aromatiques qui la composent.

Pour calculer le diamètre interne minimal théorique des BNNT permettant l'encapsulation d'une rangée de molécules de 6T à l'intérieur, nous avons uniquement pris en compte les interactions VdW pour les forces attractives. Le rayon de VdW d'un atome définit une distance qui ne permet aucune liaison avec un autre atome. Ainsi, le rayon VdW définit les conditions limites pour l'entrée des molécules dans les BNNT. Dans la **Figure 39b**, nous pouvons observer que la condition limite d'entrée d'une rangée unique de molécules de 6T est la section H-C-C-S, soit la distance entre atomes liés de façon covalente de cette section plus le rayon de VdW d'un atome d'hydrogène et d'un atome de soufre pour la contribution de 6T et du rayon de VdW d'un atome de bore et d'un atome d'azote pour la contribution du BNNT. Les données de la littérature sur la distance covalente de la molécule de 6T ou alors la distance de VdW de la molécule de 6T varient légèrement (**Tableau 3**). Par conséquent, nous avons réalisé une moyenne du modèle d'estimation A et B (**Tableau 3**) pour effectuer les calculs en gardant constantes les valeurs du rayon VdW des atomes (B,H,S,N). On obtient pour une rangée de molécules de 6T, un diamètre interne minimum théorique de BNNT de 1.07nm.

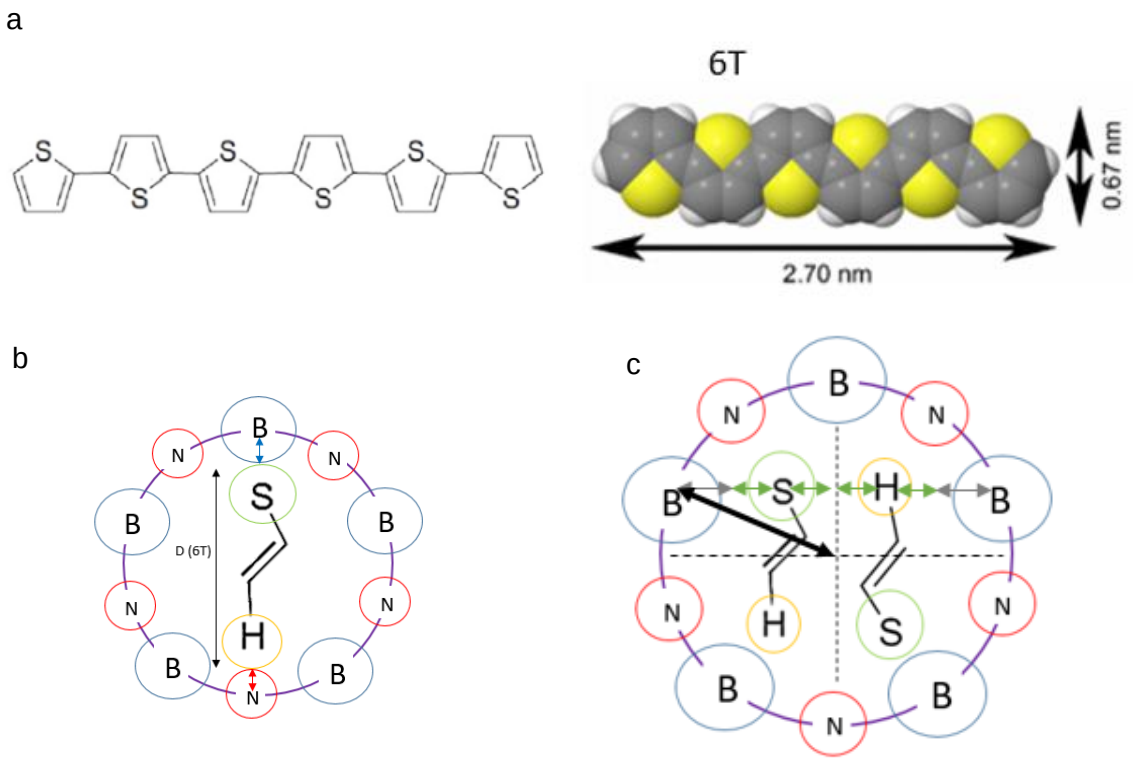


Figure 39 - Représentation schématique de l'entrée d'une molécule de 6T dans un BNNT.
(a) Représentation d'une molécule de 6T et de leur dimensions avec (VdW)[254] et schéma d'une tranche de BNNT pour les conditions d'entrée d'une rangée de molécules de 6T (b) ou de deux rangées (c) dans un BNNT.

Tableau 3 - Liste de différents modèles pour le calcul de la distance atomique entre les atomes de H et S en considérant le rayon VdW de H (120pm) et S (180pm). dcov représentant la distance covalente, D le diamètre.

Modèle d'estimation	dcovalent (H-S dans 6T) (en m)	Moitié de dcovalent (en m)	D(6T) vdW (en m)	D(interne BNNT) (en m)
A	3.70E-10	1.85E-10	6.70E-10 [254]	1.02E-09
B	4.65E-10 [255]	2.32E-10	7.65E-10	1.11E-09
Moyenne	4.18E-10	2.09E-10	7.18E-10	1.07E-09

La distribution en diamètre des BNNT dans nos échantillons varie entre 0.7 et 7nm. Il y a donc des diamètres pour lesquels l'encapsulation de deux rangées de molécules de 6T est largement possible. Nous avons remarqué que pour l'entrée de deux rangées de molécules, ce n'est plus la section H-C-C-S qui est la condition limite mais les distances de VdW entre les parois du BNNT et les deux molécules de 6T, comme indiqué dans la **Figure 39c**. Il faut donc estimer cette distance de VdW entre les parois du BNNT et la molécule encapsulée. On peut définir cette distance comme étant la somme du rayon de VdW de la paroi du tube qui est de 173.5 pm (la moyenne d'un atome de bore (192pm) et d'azote (155pm) et du rayon VdW du soufre (180pm) de la molécule qui a été utilisée car ce dernier minimise l'erreur si la deuxième molécule en vis-à-vis change de configuration (S-S / S-H). En utilisant le théorème de Pythagore, avec la moitié de la distance covalente de la molécule de 6T (moitié de dcovalent=209pm) comme hauteur et

la distance atome de bore ou d'azote de la paroi jusqu'à l'axe central (d_{VdW}(B/N)+2*d_{VdW}(S)=533.5pm) du BNNT, nous obtenons un diamètre interne minimum théorique de BNNT favorable à l'entrée de deux molécules de 6T de 1,15 nm. De la même manière, nous calculons un diamètre interne minimum théorique de BNNT favorable à l'entrée de trois rangées de molécules de 6T de 1,49 nm.

Nous avons confronté ces résultats théoriques aux observations expérimentales issues d'images TEM préalablement réalisées au LEM avant mon arrivée en thèse (voir **Figure 40**). La figure présente les résultats de mesures de distances entre molécules encapsulées et paroi interne du BNNT ainsi que la distance entre molécules pour plusieurs rangées de molécules. Un codage couleur représente le nombre de rangées de 6T dans la section de BNNT mesurée.

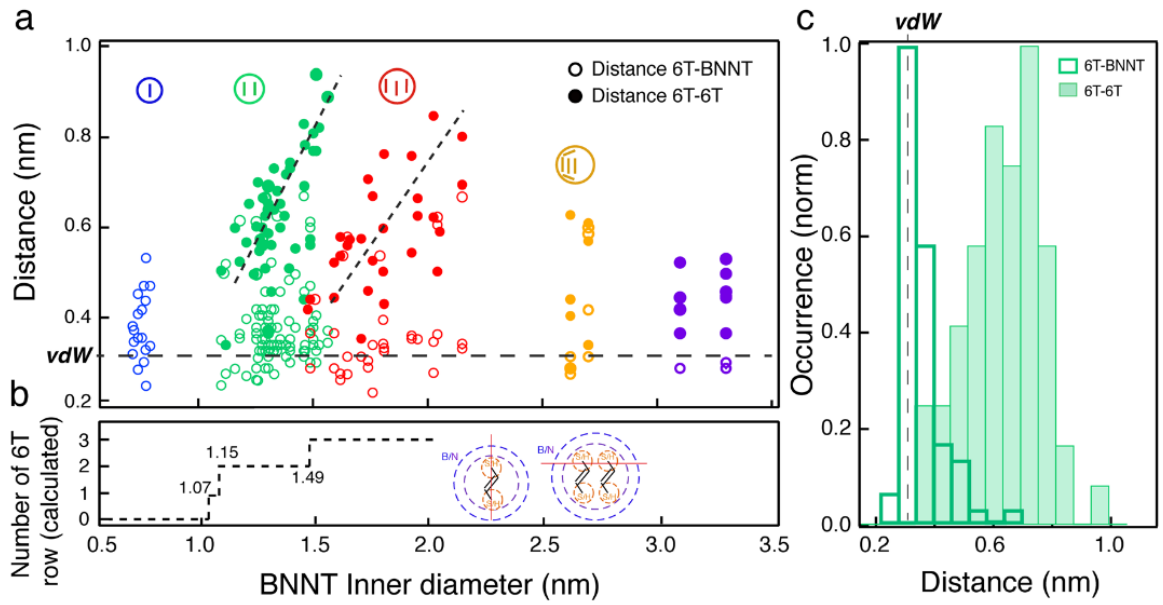


Figure 40 - Observation de l'organisation moléculaire à l'intérieur d'un 6T@BNNT.
(a) Inter-distances entre la paroi des BNNT et les molécules 6T adsorbées (6T-BNNT, cercle ouvert) et entre les molécules 6T adjacentes (6T-6T, cercle rempli) à l'intérieur des BNNT. Le code couleur indique la configuration d'empilement des molécules 6T confinées, c'est-à-dire les agrégats simples (bleu), les paires (vert), les triples (rouge) et les agrégats indéfinis (jaune et violet). (b) Le nombre calculé de réseaux 6T autorisés à s'empiler parallèlement à l'intérieur du BNNT en fonction du diamètre du BNNT, y compris la distance de Van der Waals (VdW). (c) Distributions d'inter-distance d6T-6T (vert rempli) et d6T-BNNT (vert ouvert) dans la plage de diamètre spécifique entre 1,2 nm et 1,5 nm, favorisant l'empilement de paires de molécules 6T. Adaptée de[238].

La comparaison des résultats expérimentaux obtenus avec les résultats du modèle théorique présentés précédemment montre une encapsulation d'une colonne de molécules de 6T pour des diamètres internes à partir de 0,8 nm alors que le modèle prévoit une limite à 1.07nm. Ce phénomène d'encapsulation dans des tubes de très petit diamètres a déjà été remarqué expérimentalement dans les NTCs[217,256]. L'encapsulation d'une seule rangée de molécules est également prédite par (DFT) comme un mécanisme thermodynamiquement favorable pour l'encapsulation de quaterthiophene[257]. L'encapsulation devient endothermique pour l'encapsulation de plusieurs colonnes de molécules de sexithiophene[221] pour des diamètres internes de CNT voisins de 1.35nm. Ainsi, entre 0.8 et 1.07nm les molécules de 6T sont parfaitement alignées dans la direction du BNNT car les forces VdW du tube contraignent la molécule dans cette direction. Cependant en comparaison avec mon calcul théorique pour un

diamètre minimal calculé est de 1.07nm, ce régime pourrait être qualifié de peu favorable à l'encapsulation mais suggère que d'autres forces ou paramètres viennent promouvoir l'encapsulation en modifiant le diamètre de VdW des molécules de 6T et/ou modifient le diamètre de VdW de la paroi des BNNT. Ces autres paramètres sont la température, la permittivité relative du milieu, et la polarisabilité des molécules. Ils sont compris dans les équations de Keesom, Debye, London (voir Chapitre 1 2.4.2). On peut aussi penser aux interactions avec le solvant (diffusion moléculaire dans le solvant, constante diélectrique du solvant).

De façon plus générale, des études d'une partie de ces paramètres ont déjà été effectuées dans la littérature pour l'encapsulation de 6T dans des CNT notamment concernant la température d'encapsulation et la concentration en molécules dans le solvant[221]. Ceci signifie que les conditions d'encapsulation expérimentales ont un fort impact sur l'organisation moléculaire dans les BNNT.

Une autre explication pourrait provenir de la différence d'électronégativité (atomes de B et N) dans la liaison BN du BNNT ce qui conduit à la déformation du nuage électronique à l'entrée du BNNT[61] (voir chapitre 1 **Figure 5**). Cet effet s'additionne à la forme du nuage électronique de la molécule encapsulée ce qui peut conduire à diminuer le terme de répulsion en $\frac{B}{r^{12}}$ dans le potentiel de Lennard-Jones (voir chapitre 1) sans influencer le terme d'attraction en $\frac{A}{r^6}$ provenant des forces de VdW, avec pour conséquence une diminution de la distance de VdW selon le potentiel de Lennard-Jones et ainsi permettre l'encapsulation dans des diamètres légèrement plus petits que ceux théoriquement prévus dans les BNNT.

En revanche, le modèle d'encapsulation à deux et trois rangées de molécules est en adéquation avec les résultats expérimentaux présentés dans la **Figure 40**. Nous expliquons l'augmentation de la distance molécule-molécule (6T-6T) par une augmentation du diamètre interne des BNNT ce qui se traduit par une augmentation de l'espace libre dans le nanotube sans qu'une troisième molécule puisse toutefois entrer. L'explication est similaire pour le seuil en diamètre observé pour trois rangées de molécules. On observe donc que les molécules non adsorbées à la paroi du BNNT explorent l'espace disponible tandis que les molécules au contact de la paroi restent à la distance de VdW par rapport à cette paroi. Ces résultats démontrent une adsorption préférentielle contre la surface de la paroi des BNNT plutôt qu'entre molécules dans les 6T@BNNT. La limite de ce modèle se situe après trois rangées de molécules car il y a suffisamment d'espace pour un arrangement différent (molécules légèrement inclinées dans le tube) à l'intérieur du BNNT.

1.2. Estimation du nombre de molécules de 6T pouvant être encapsulées dans un BNNT

En prenant en compte le rayon de VdW dans la longueur de la molécule de 6T ainsi que les résultats précédents sur le nombre de colonnes de molécules en fonction du diamètre du BNNT, nous pouvons estimer le nombre de molécules de 6T maximum dans un BNNT en fonction de sa longueur et de son diamètre (voir **Figure 41**). Le calcul consiste simplement à diviser la longueur du tube par la dimension de VdW d'une molécule de 6T (2.70nm) et à multiplier le résultat par le nombre de colonnes possibles en fonction du diamètre du BNNT. Par exemple, pour un diamètre de 1.5nm, soit 3 colonnes de 6T, et en considérant un taux de remplissage de

100% pour un BNNT de longueur 1µm, on obtient un maximum d'environ 1100 molécules de sexithiophène pouvant être encapsulées.

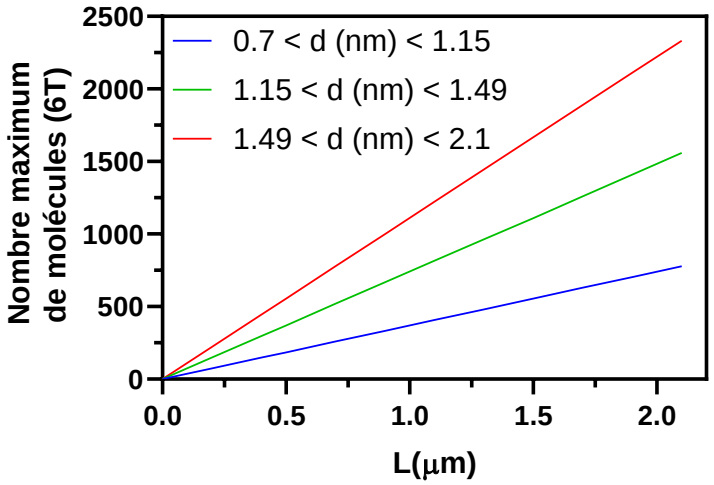


Figure 41 - Estimation du nombre de molécules de sexithiophène pouvant être encapsulées en fonction du diamètre et de la longueur du BNNT.

Pour conclure, les molécules de 6T encapsulées à l'intérieur des BNNT sont préférentiellement adsorbées contre la paroi intérieure du BNNT et orientées parallèlement à l'axe du BNNT du fait de leur géométrie plane. Le modèle théorique proposé pour un diamètre interne minimum de BNNT de 1.07nm permettant l'encapsulation d'une rangée de molécules de 6T n'est pas vérifié expérimentalement. Cependant, ce même modèle concorde bien pour deux et trois rangées de molécules de 6T dans les BNNT. Enfin, il est possible d'avoir une idée du nombre de molécules de 6T encapsulées dans un BNNT en fonction de sa longueur et de son diamètre.

2. Confinement 1D et spectre d'émission des mol@BNNT

Cette partie vise à démontrer l'influence de l'organisation moléculaire à l'intérieur des BNNT sur ses propriétés de polarisation d'émission de fluorescence. Nous effectuerons tout d'abord une comparaison de l'émission entre les molécules libres dans un solvant et les mêmes molécules encapsulées dans les BNNT, dans le même solvant. Puis dans un deuxième temps , nous étudierons par la réponse en polarisation de 6T@BNNT individuels déposés sur SiO_2 ou dispersés dans une matrice en PMMA.

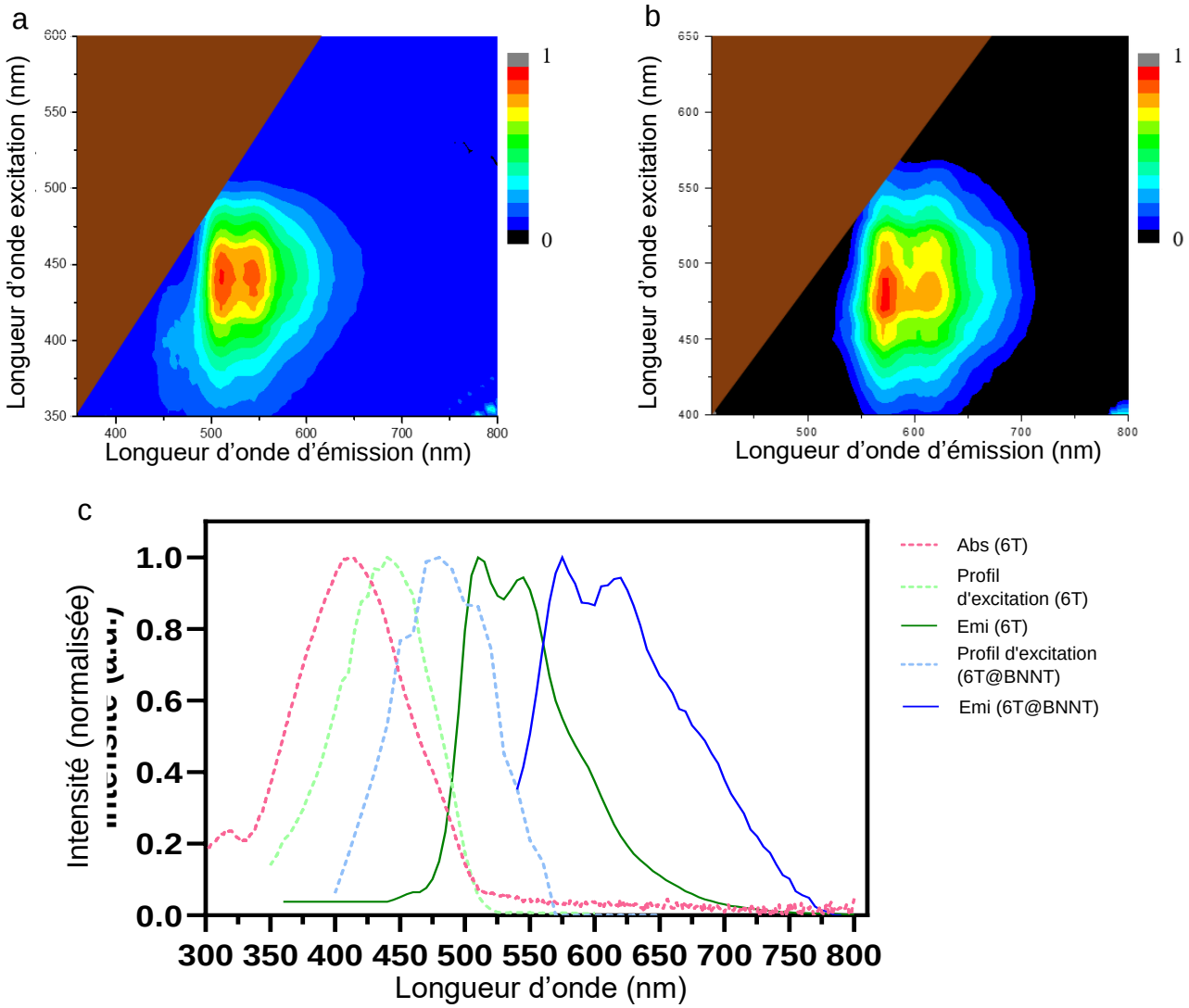


Figure 42 - Comparaison du signal de PL de molécules libres de 6T et de 6T@BNNT dans le DMF.
(a) PLE de 6T dans le DMF. (b) PLE de 6T@BNNT dans le DMF (c) En rose, le spectre d'absorption du 6T dans le DMF, en vert clair et vert foncé respectivement le profil d'excitation et d'émission de 6T à leur maximum d'absorption soit ƛEx=440nm et en bleu clair et bleu foncé respectivement spectre d'absorption et d'émission de 6T@BNNT à leur maximum d'absorption soit ƛEx=480nm.

2.1. Comparaison de la fluorescence des solutions de molécules libres et encapsulées

2.1.1. 6T vs 6T@BNNT en solution

Figure 42a,b présente les cartographies de photoluminescence résolue en excitation (PLE) de molécules libres de 6T et de 6T@BNNT dans du DMF. Une première observation est un léger décalage entre le spectre d'absorption et le maximum du profil d'excitation (

Figure 42c). Pour la suite de l'étude nous avons systématiquement utilisé le profil d'excitation plutôt que le profil d'absorption pour des raisons de praticité. Une seconde observation est le décalage vers l'infrarouge de 40nm du maximum d'absorption des molécules de 6T@BNNT encapsulées par rapport aux molécules libres et on observe un décalage de 70nm pour l'émission entre ces deux espèces. Ce résultat est connu et il est expliqué par une agrégation J des molécules à l'intérieur des BNNT[19]. La théorie des agrégats moléculaires est décrite dans le Chapitre 1. L'élargissement des profils d'excitation et d'émission des molécules encapsulées par rapport aux molécules libres peut être expliqué par l'hétérogénéité des diamètres de 6T@BNNT et donc des états d'agrégation différents suivant les diamètres résultant en une enveloppe de profils d'absorption et d'émission issus de *n* 6T@BNNT. Ces résultats renforcent la nécessité d'une étude individuelle des 6T@BNNT (section 2.3 de ce chapitre).

2.1.2. MePTCDI vsMePTCDI@BNNT et C_{96}-8Bu vs C_{96}-8Bu@BNNT

Dans le cadre d'une collaboration avec S.Reich et d'une autre avec S.Campidelli nous avons aussi encapsulé les molécules de MePTCDI et C_{96}-8Bu et caractérisé leur réponse optique une fois encapsulées dans les BNNT. La structure des molécules et les protocoles d'encapsulation sur SiO_2 sont disponibles en Chapitre 2. On observe pour la molécule MePTCDI un décalage de 31nm vers l'infrarouge de l'émission après encapsulation (**Figure 43a**). Ce résultat suggère aussi la formation d'agrégats J à l'intérieur des BNNT. Cependant, pour la molécule C_{96}-8Bu (**Figure 43b**), il est difficile de voir une variation de l'émission après l'encapsulation. Une explication à cette faible variation pourrait provenir de la grande taille de la molécule constituée de 4 cycles aromatiques en largeur. Le nombre de dipôles en tête à queue pour la formation J d'un agrégat dans le BNNT est rendu plus difficile.

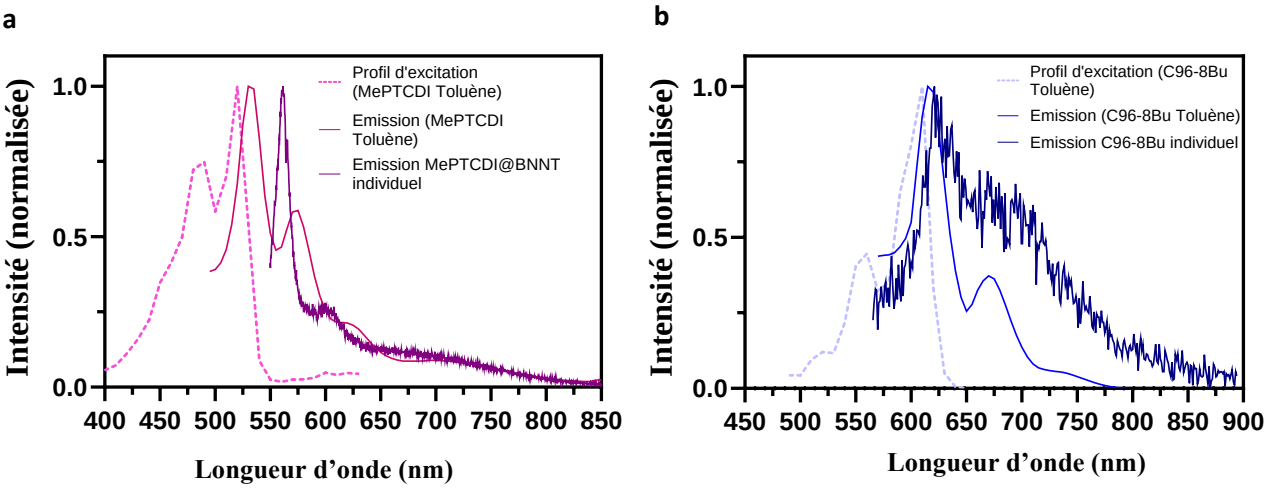


Figure 43 - Comparaison du signal de PL de molécules libres de MePTCDI vs MePTCDI @BNNT et de C96-8Bu vs C96-8Bu@BNNT dans le Toluène et sur SiO2 pour l'étude de mol@BNNT individuel.
(a) En rose, le profil d'excitation de la molécule de MePTCDI dans le Toluène. En rouge, le spectre d'émission de MePTCDI dans le Toluène avec ƛEx=490nm. En violet, le spectre d'émission de MePTCDI@BNNT individuel sur SiO2 avec ƛEx=532nm. En bleu clair, le profil d'excitation de la molécule de C96-8Bu dans le Toluène. En bleu, le spectre d'émission de C96-8Bu dans le Toluène avec ƛEx=490nm. En bleu marine, le spectre d'émission de C96-8Bu@BNNT individuel sur SiO2 avec ƛEx=532nm.

Pour conclure, les molécules une fois encapsulées dans les BNNT suggèrent un mécanisme général de formation d'agrégats de type J. Cependant, l'amplitude du caractère J (décalage de 70nm pour 6T, 31nm pour MePTCDI, quelques nm pour C_{96}-8Bu) diffère selon la structure chimique des molécules et donc potentiellement de leur organisation et alignement dans le BNNT une fois encapsulées. Pour mieux comprendre cette organisation, nous avons dans la partie suivante étudié la réponse optique en polarisation de 6T@BNNT individuels déposés sur SiO_2.

2.2. Réponse en polarisation d'un 6T@BNNT individuel sur SiO_2

Le protocole de dépôt et du montage optique de capture de la fluorescence des 6T@BNNT sur SiO_2 sont décrits au Chapitre 2. Le spectre de 6T@BNNT en solution dans le DMF ainsi que le spectre de 6T@BNNT sur SiO_2 réalisés tous deux à température ambiante sont superposés en **Figure 44**. On remarque que le décalage spectral n'est pas particulièrement important même si le substrat SiO_2 semble avoir affiné la largeur des bandes d'émission. Par ailleurs on remarque une bande étroite à 547nm sur SiO_2. Ce pic correspond au signal Raman du silicium pour une excitation à 532nm.

Afin d'observer la réponse en polarisation de l'émission d'un 6T@BNNT individuel, nous avons d'abord observé un 6T@BNNT dans l'axe de l'échantillon soit un tube orienté à 0° à l'image et avec une excitation laser ƛ=532nm dans cette même orientation. Ce 6T@BNNT correspond à l'échantillon 1 présenté en **Tableau 4**. On observe en **Figure 44b** que le spectre ne change pas en fonction de la position de l'analyseur mais qu'il existe une modulation de l'intensité suivant la position de l'analyseur avec un maximum d'intensité à la position de l'analyseur à 0° et un minimum d'intensité pour l'analyseur à 90°. Une extinction totale n'est pas observée sur ce 6T@BNNT. On peut également ajouter qu'en faisant varier l'orientation du polariseur, on conserve le même spectre.

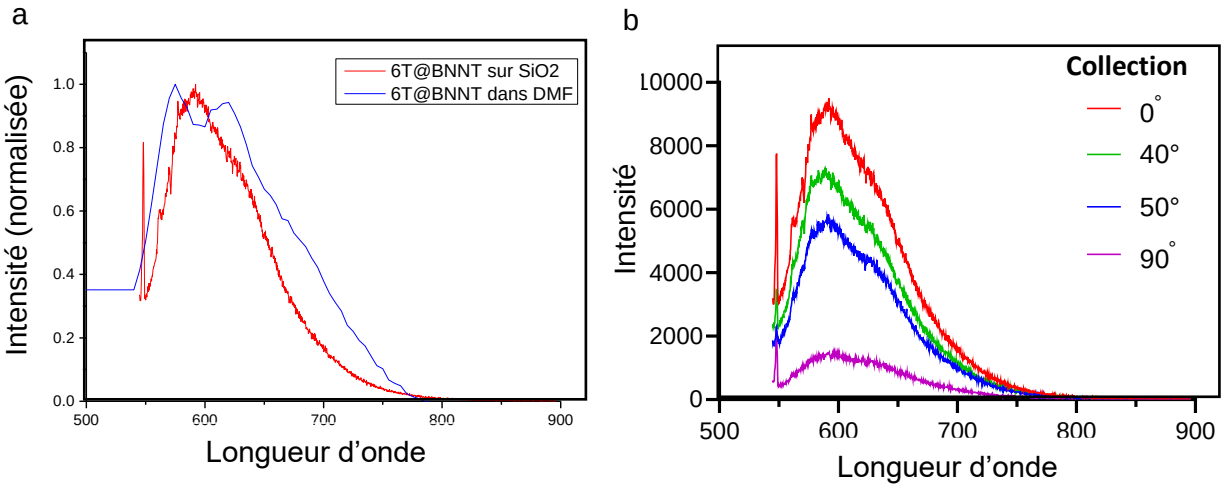


Figure 44 - Spectre d'émission de fluorescence de 6T@BNNT sur SiO_2.

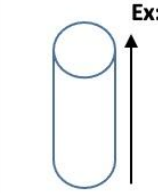
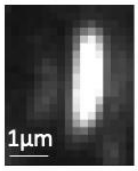
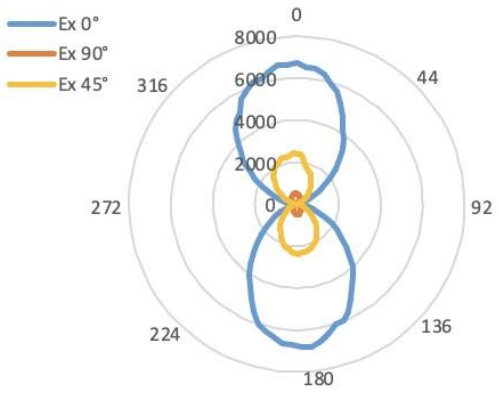
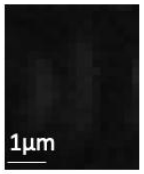
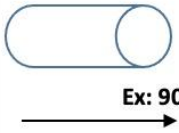
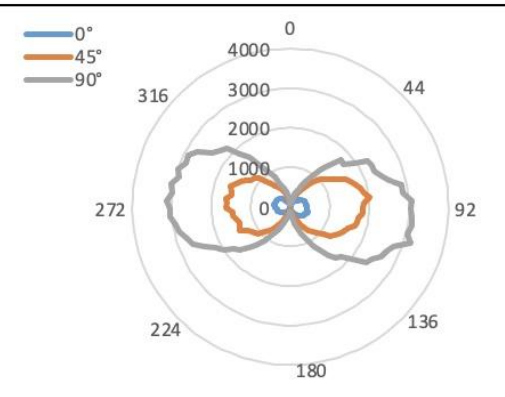
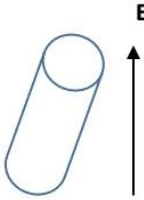
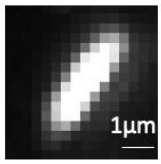
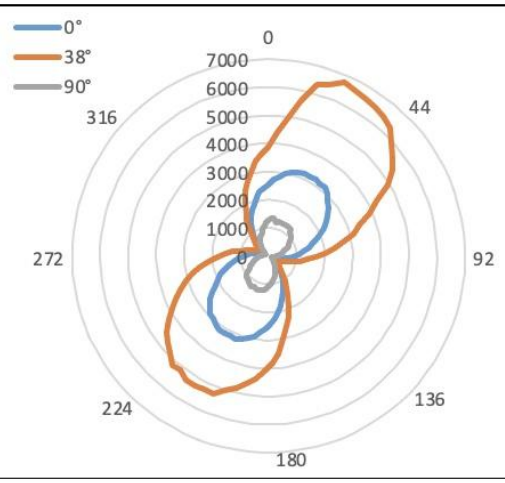
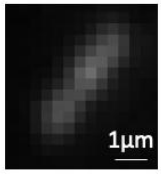
(a) Suivi du spectre d'émission de fluorescence de 6T@BNNT sur SiO_2 en fonction de la position de l'analyseur pour un BNNT droit d'orientation 0° et un polariseur à 0° avec λ_{Ex}=532nm. (b) Comparaison des spectres de 6T@BNNT sur SiO_2 et en solution de DMF.

Pour réaliser une étude plus précise de la dépendance en polarisation de l'excitation et de l'émission des 6T@BNNT, nous avons souhaité mesurer le facteur d'anisotropie de fluorescence des 6T@BNNT. La **Figure 44b** représente l'intensité intégrée de trois 6T@BNNT typiques en fonction de l'angle de polarisation du polariseur et de l'analyseur. Le rapport signal/bruit (s/b) est maximisé lorsqu'on excite un 6T@BNNT donné avec une lumière polarisée linéairement et parallèle à l'axe du nanotube comme nous l'avons observé dans le paragraphe précédent. Le premier 6T@BNNT (**Tableau 4**) présente une émission fortement polarisée avec un rapport $I_{II}/I_{=}$ maximum de 230 (I_{II} étant l'intensité dans l'axe du 6T@BNNT avec une excitation également dans l'axe du 6T@BNNT, et $I_{=}$ étant l'intensité à 90° de l'axe du BNNT avec une excitation également à 90° de l'axe du 6T@BNNT). Le facteur d'anisotropie r pour les trois échantillons est défini par :

$$r = \frac{I_{0-0} - GI_{0-90}}{I_{0-0} + 2GI_{0-90}} \tag{38}$$

Avec G, la correction du facteur optique de la configuration du montage (G = 1,12). Pour la démonstration de cette équation je renvoie vers le livre de JR. Lacowicz[258]. On obtient en moyenne r=0.90$\pm$0,04 soit une très forte anisotropie suivant l'axe du BNNT sur le substrat de SiO_2. En conséquence, et pour des conditions d'excitation en polarisation croisée ; le signal est proche de zéro, comme pour l'échantillon 1 et 2. Ce résultat met en évidence la capacité des BNNT à imposer des alignements moléculaires forts et homogènes le long de l'axe du nanotube pour des milliers de molécules. Néanmoins, on remarque comme l'illustre l'échantillon 3 (**Tableau 4**) des 6T@BNNT ayant des dépendances de polarisation légèrement plus complexes, mais toujours des molécules alignées suivant l'axe du BNNT. En effet, on voit que la « fermeture » de polarisation n'est pas complète dans ce cas. Cette observation peut être interprétée par une variation de diamètre interne du BNNT qui, s'il est supérieur aux seuils de trois rangées de molécules, peut offrir un degré de liberté suffisant aux molécules pour se désorganiser, comme discuté dans la **Figure 40**.

Tableau 4 - Etude de la polarisation de 6T@BNNT déposés sur un substrat SiO_2 avec différentes orientations.

	Polarisation à la collection (°)	Image de fluorescence (filtre à 532nm)	Intensité de la fluorescence en fonction de la position de l'analyseur
Échantillon 1 (Polarisation à l'excitation 0°,orientation du tube 0°) 	0		
	90		
Échantillon 2 (Polarisation à l'excitation 90°,orientation du tube 90°) 	0		
	90		
Échantillon 3 (Polarisation à l'excitation 38°, orientation du tube 38°) 	0		
	90		

Pour approfondir cette idée que la désorganisation des molécules une fois encapsulées peut être responsable de cette absence de « fermeture » de polarisation dans l'émission des 6T@BNNT, nous avons analysé des images TEM de 6T@BNNT (**Figure 45**).

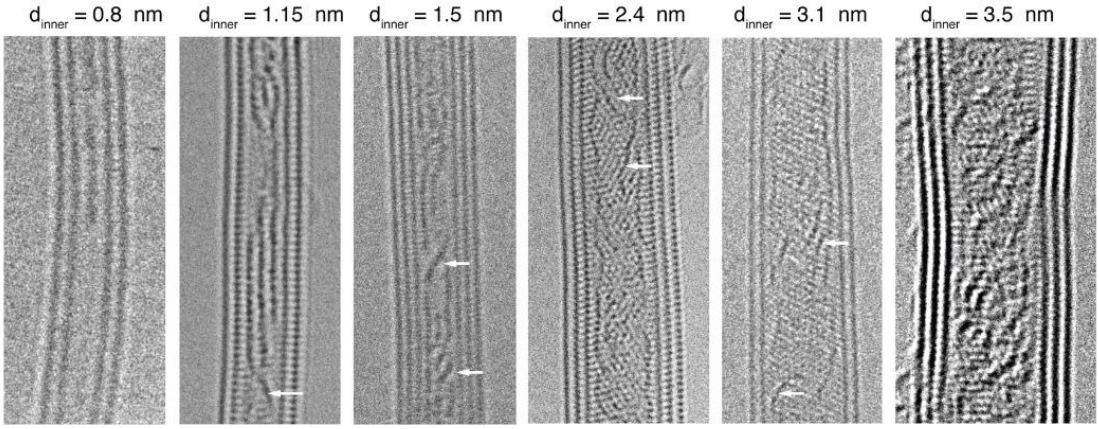


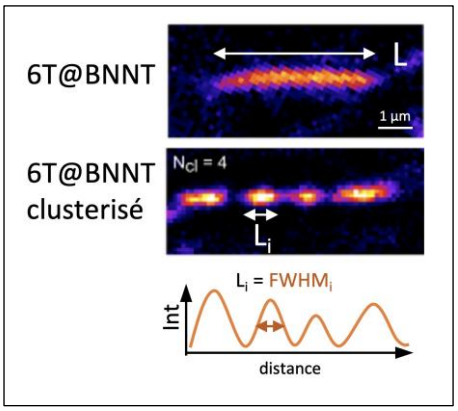
Figure 45 - Images HRTEM enregistrées à 80 kV de 6T@BNNT.
Les diamètres internes, « d_{inner} », sont compris entre 0,8 et 4,5 nm. Les flèches blanches mettent en évidence certaines molécules dont l'angle de déviation se situe entre 20° et 40°.

Une première observation est que les molécules sont alignées dans la direction du BNNT pour des diamètres permettant une ou deux rangées de molécules, et on peut observer que plus le diamètre interne augmente, plus il y a de molécules qui se désalignent par rapport à l'axe du BNNT mais que l'ensemble conserve un bon alignement. Ces désalignements sont mis en valeur par des flèches blanches dans les images TEM de la **Figure 45**. Les molécules de 6T ont naturellement tendance à former un modèle d'empilement incliné appelé « herringbone », qui est l'empilement préférentiel, dans les cristaux polymorphes de 6T[259–261]. En effet, les interactions faibles entre 6T et les forces répulsives le long de directions spécifiques sont équilibrées par divers angles d'inclinaison allant de 45° dans la phase à basse température à 65° dans la phase à haute température. Cependant, une autre force présente dans le BNNT est l'effet de l'angle de chiralité du BNNT lui-même, qui peut faire basculer l'empilement 6T dans l'orientation inclinée par rapport à l'axe du nanotube. Des angles de chiralité préférentiels de 15 à 30° ont été signalés dans les grands BNNT multi-parois[262], mais une distribution plate de 0° à 30° est plutôt courante dans les BNNT à une ou deux parois[263]. Compte tenu de la longueur des molécules de 6T et de l'espace permis par les BNNT avec les diamètres intérieurs considérés ici, la plupart de ces effets semblent simplement limités par l'espace disponible. Il est clair, cependant, que l'interaction dominante entre la paroi des BNNT et les molécules de 6T montrée en section 1.1 de ce chapitre explique le degré élevé d'alignement des 6T à l'intérieur des BNNT. Shin *et al.* ont d'ailleurs rapporté que les calculs de dynamique moléculaire appliqués à l'adsorption de poly(4-vinylpyridine) sur la paroi extérieure des nanotubes de nitrure de bore et sur la surface du nitrure de bore hexagonal montrent qu'une courbure décroissante, c'est-à-dire

un diamètre croissant, favorise l'adsorption moléculaire sur la paroi des BNNT[264]. Cette tendance peut également expliquer le rôle clé de la paroi des BNNT dans l'organisation des molécules au-delà de l'argument purement géométrique du confinement 1D dans les BNNT de grands diamètres étudiés ici.

2.3. Propriétés optiques des 6T@BNNT dans une matrice PMMA

On sait par les images HRTEM que l'encapsulation des 6T dans les BNNT est partielle avec un taux de remplissage oscillant entre 60% et 80%. L'étude suivante s'intéresse aux variations des intensités et des spectres de fluorescence de 6T@BNNT individuels insérés dans une matrice de PMMA. Pour cela nous avons utilisé deux types d'échantillons. Des 6T@BNNT directement issus de l'encapsulation puis dispersés dans du PMMA et des 6T@BNNT dans lesquels une étape de regroupement moléculaire a été réalisée, ce qui a conduit à la densification de certaines portions de 6T@BNNT, appelées clusters, et de zones de déplétion appelées gap. Ces 6T@BNNT sont appelés 6T@BNNT clustérisés (6T@BNNT-Cl par la suite. Le mécanisme d'obtention de ces clusters n'est pas décrit dans cette partie mais fait l'objet du Chapitre 4 (**Figure 57**). Néanmoins, l'encadré à droite donne un aperçu des images de fluorescence de ces deux types d'échantillon ainsi que les paramètres mesurés pour la détermination de leurs intensités.



2.3.1. Etude de l'intensité moyenne des 6T@BNNT et 6T@BNNT clustérisés

Nous avons donc étudié les propriétés optiques et les états d'agrégation des molécules de 6T confinées avant et après le phénomène de clustérisation. La première tâche a été d'obtenir de façon méthodique les intensités moyennes pour un ensemble de 6T@BNNT et de 6T@BNNT-Cl. L'intensité moyenne d'un 6T@BNNT est obtenue en faisant le rapport de l'intensité intégrée de long de L divisée par L :

$$I_{moy\ 6T@BNNT} = \frac{I_{6T@BNNT}}{L}$$

L'intensité moyenne des 6T@BNNT-Cl est obtenue en faisant la moyenne des intensités moyennes de chaque cluster composant le 6T@BNNT-Cl :

$$I_{moy\ 6T@BNNT-Cl} = \frac{1}{N_{cl}} \sum \frac{I_i}{L_i}$$

où N_{cl} est le nombre de cluster dans le 6T@BNNT-Cl. La longueur d'un cluster L_i est obtenue en extrayant la largeur à mi-hauteur de profil d'intensité du cluster.

La **Figure 46** donne une description des intensités obtenue en « violin plot ». Cette représentation permet de visualité une distribution de valeurs numériques. Dans notre cas, l'épaisseur de l'enveloppe donne la densité de cas obtenus pour une valeur d'intensité donnée. A titre d'indication, les violin plot attendus pour des distributions bimodale, uniforme et normale sont représentés dans l'encadré de la **Figure 46**.

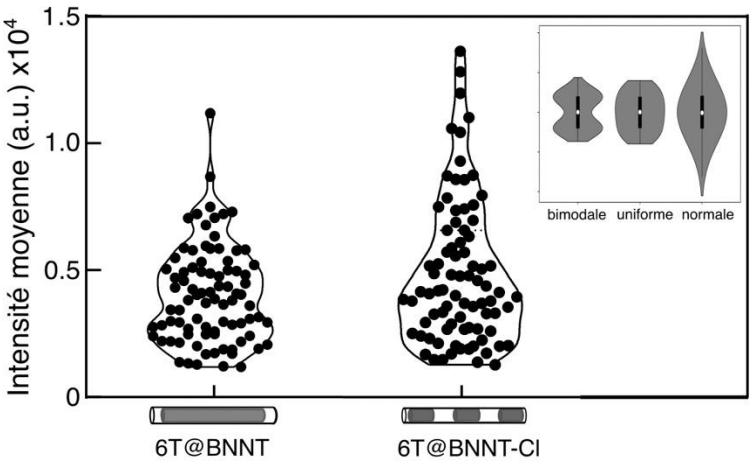


Figure 46 – Représentations violin plot des distributions d'intensité des 6T@BNNT et 6T@BNNT-Cl. Encadré : violin plot attendus pour des distributions bimodale, uniforme et normale

De manière surprenante, nous avons remarqué que l'enveloppe de la distribution des intensités moyennes indique une discrétisation des 6T@BNNT et 6T@BNNT-Cl en sous-populations autour d'intensités spécifiques. Pour analyser ces sous-populations, nous avons utilisé une méthode d'analyse de donnée appelée « partitionnement de donnée » ou « regroupement » traduit de l'anglais « clustering » ou « cluster analysis »[265]. Cette méthode d'analyse, fait appel au domaine d'analyse de problème d'optimisation combinatoire appelée k-moyen ou k-mean. Cette méthode de traitement de donnée consiste, à partir d'un ensemble de points et un entier *k*, à trouver une partition de ces points en k sous populations qui minimise la variance à l'intérieur de chaque sous population. Plus précisément, il s'agit de minimiser la somme des carrés des distances de chaque point à la moyenne des points de sa sous population.

L'algorithme k-means divise un ensemble de *N* échantillons en *k* sous populations disjointes, chacune étant décrite par la moyenne des échantillons du de la sous population μ_j. Les moyennes sont communément appelées « centroïdes » des sous populations. L'algorithme K-means vise à choisir des centroïdes qui minimisent l'inertie, ou le critère de la somme des carrés à l'intérieur d'une sous population :

$$\sum_{i=0}^{n} \underbrace{\min\left(\left\|x_i - \mu_j\right\|^2\right)}_{\mu_j \in C} \tag{39}$$

Cet algorithme est performant dans le cas d'un jeu de donnée convexes et isotropes, ce qui est le cas de notre jeu de donnée.

2.3.2. Analyse K-mean des intensités pour 6T@BNNT et 6T@BNNT-Cl

Pour cette étude, nous disposons de 85 6T@BNNT clustérisés et 86 6T@BNNT. Nous avons utilisé la bibliothèque sklearn.cluster.KMeans sur Python avec les paramètres suivants : model = KMeans(n_clusters = k, init='k-means++', max_iter=500, random_state=42). (k variant de 1 à 10). En appliquant cette fonction aux intensités moyennes locales, nous obtenons la valeur d'inertie pour chaque sous population k disponible (**Figure 47**). Si les données sont distribuées de manière homogène, la décroissance de l'inertie est linéaire. S'il y a réellement une structure en sous population, un coude sera observé pour le nombre de classes pertinent. En utilisant la fonction KElbowVisualizer de la bibliothèque Yellowbrick, nous pouvons localiser le nombre de sous populations pour lesquelles l'inertie commence à décroître linéairement. L'analyse du « coude », revient donc à déterminer le seuil de k pour lequel la courbe de l'inertie devient linéaire, et montre que les valeurs d'intensité se répartissent en quatre ou cinq sous-populations,

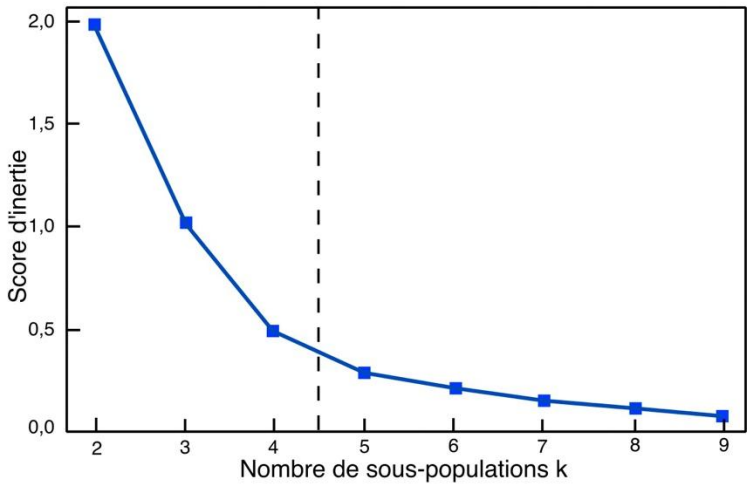


Figure 47 - Courbe des valeurs d'inertie en fonction du nombre de sous populations k.

Un autre outil d'analyse de données, toujours dans la famille des algorithmes K-mean, est le calcul du coefficient de silhouette de notre ensemble de données. Le coefficient de silhouette est utilisé lorsque le nombre de sous population est inconnu dans l'ensemble de données et calcule la densité des sous-populations.

L'équation permettant de calculer le coefficient de silhouette *S* pour un point de données *i* est définie par[266] :

$$S(i) = \frac{b(i) - a(i)}{max\{a(i), b(i)\}} \tag{40}$$

Où *a(i)* est la distance moyenne entre le point i et tous les autres points de données de la sous-population à laquelle il appartient. (Distance moyenne intra-sous population), b(i) la distance moyenne entre i et tous les sous-populations auxquels il n'appartient pas. (Distance moyenne inter-sous population).

Le score final du coefficient de silhouette de chaque groupe *k* est alors défini comme la moyenne des *S(i)* de chaque sous-population (indiqué par exemple avec une barre rouge en **Figure 48a**).

On obtient ainsi un score compris entre 1 et -1, où 1 correspond à des groupes très denses et -1 à un regroupement dispersé des points dans la sous population, rendant incorrect son utilisation.

Prenons par exemple la **Figure 48a** pour *k=2*. Pour chacune de ces deux sous-populations, l'algorithme trace la valeur *S(i)* pour chaque point, et les classe pas ordre décroissant de haut en bas, ce qui donne les aires coloriées vertes et bleues pour les groupe 1 et 2. Cette aire représente donc le volume de la sous-population. Il indique aussi le coefficient de silhouette *S* (moyenne de tous les *S(i)*) par une barre verticale en pointillés rouges.

Les représentations pour les découpage en nombre de sous-population *k=2..6* sont données de la même façon dans la **Figure 48a,b,c,d,e**. pour les valeur d'intensité des 6T@BNNT-Cl. Comme il n'y avait pas de valeurs négatives de *S(i)* pour l'ensemble de notre jeux de données, les graphiques commencent à 0 pour l'axe des abscisses (*S(i)*)

Les critères à respecter pour déterminer le bon nombre de sous-populations sont les suivants :

1 – Avoir un coefficient de silhouette *S* plus élevé que la moyenne des coefficients de silhouette obtenu pour l'ensemble des découpages. Dans notre cas, tous les coefficients de silhouette sont proches, entre 0,55 et 0,65. Ce n'est donc pas un critère discriminant ici.

2- Pour un découpage donné, avoir le plus de valeur de *S(i)* au-dessus du coefficient de silhouette. On observe que ce critère est difficilement respecté pour *k=2* (sous-population 1), *k=6* (sous-population 5).

3- Obtenir un minimum de sous-population qui associent faibles valeurs de *S(i)* devant le coefficient de silhouette et petite taille de sous-population (petite aire coloriées) comparativement aux autres sous-population du découpage. C'est le cas pour *k=3* (sous-population 2) et *k=6* (sous-population 5)

Il apparaît de cette analyse, que les découpages en *k=4* et *k=5* sont les meilleurs pour les 6T@BNNT-Cl ; cela conforte l'analyse du coude présentée plus haut. Pour que les populations de chaque sous-population soient les plus grande possible, nous avons choisi *k=4* plutôt que *k=5*. La répartition et le découpage des valeurs d'intensité par sous-population sont montrés dans la **Figure 48f.** Le même type de calcul a été réalisé pour les 6T@BNNT et donne des résultats similaire. Une décomposition en cinq sous populations est aussi possible mais elle ne change pas le résultat qui est l'existence de sous populations dans l'ensemble de des valeurs d'intensité.

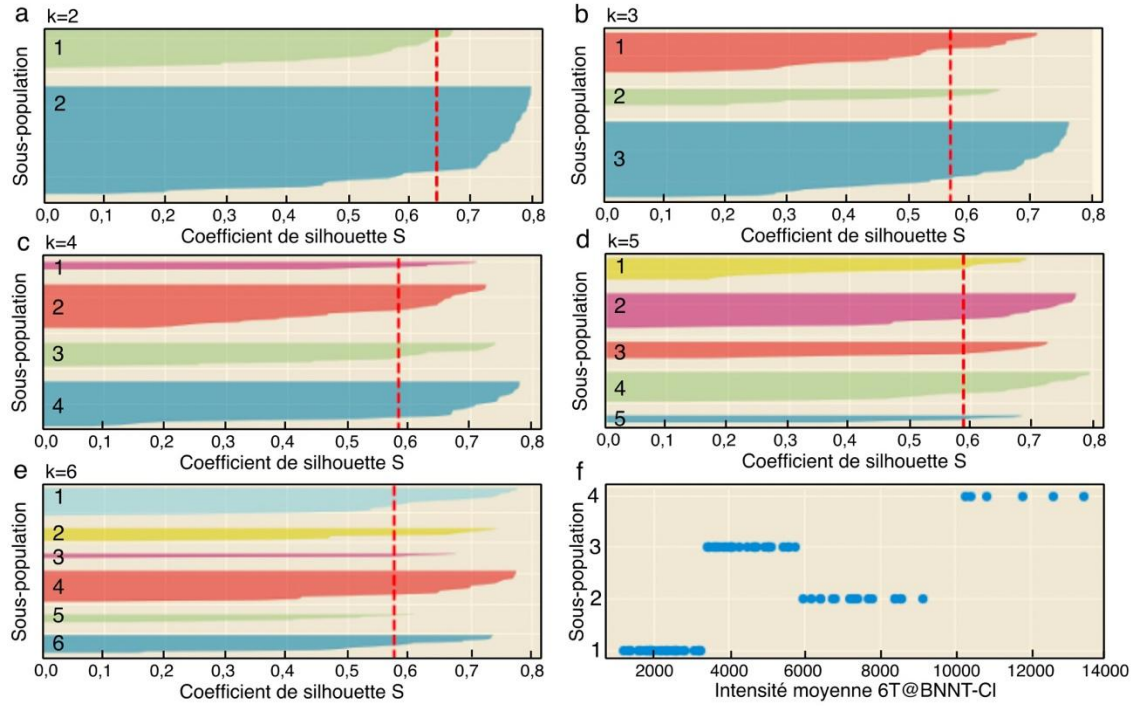


Figure 48 - (a-e) *Représentation du coefficient de silhouette pour des différents découpages en nombre de sous population.* ***(f)*** *Distribution de l'intensité moyenne des 85 BNNT regroupés pour chacun des quatre groupes.*

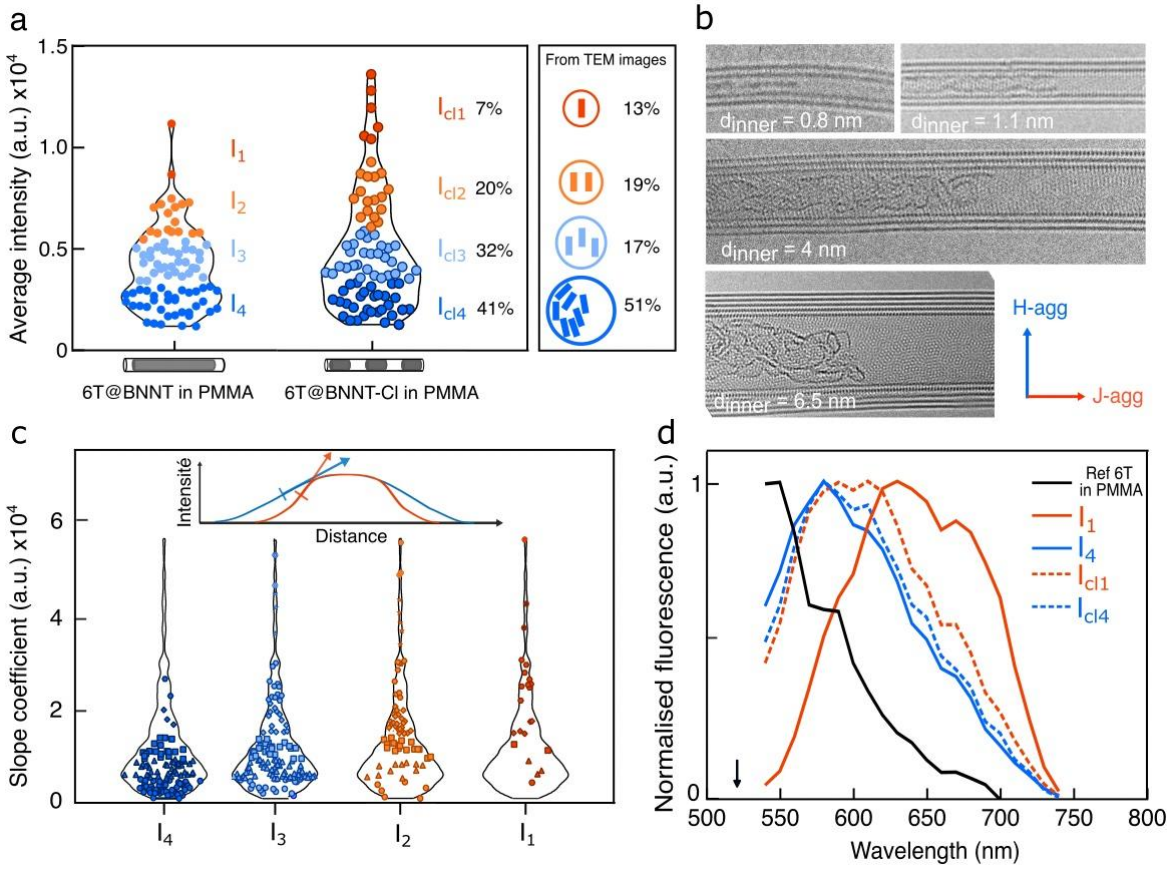


Figure 49 – Analyse des intensités e dest spectres de fluorescence des 6T@BNNT et 6T@BNNT-Cl clustérisés
(a) Comparaison de la distribution des l'intensités moyennes des parties fluorescentes des 6T@BNNT avant et après clusterisation. Les intensités I1,I2,I3,I4 et Icl1, Icl2, Icl3, Icl4 correspondent respectivement à l'intensité moyenne des

parties fluorescentes de chaque sous-population avant et après clusterisation. Encadré du panneau de droite : proportion de 6T@BNNT ayant n rangées de molécules à l'intérieur de la cavité du tube, adapté de ref[238]. (b) Image ac-HRTEM de 6T@BNNT de différents diamètres internes, adapté de ref[238] (c) Pente tangente à FWHM du profil d'intensité pour 320 clusters en fonction de leurs I1,I2,I3,I4 initiaux. (d) Spectres d'émission normalisés de 6T libres en PMMA, de PMMA-6T@BNNT à l'intensité moyenne I1 et I4, 6T@BNNT clustérisés en PMMA à l'intensité moyenne Icl1 et Icl4 avec un laser d'excitation à 520nm.

La **Figure 49**a présente les mêmes distributions que dans la **Figure 46** mais après application d'un code couleur définissant l'appartenance des points experimentaux aux 4 sous populations définies par l'analyse k-mean. Les sous-populations en intensités sont maintenant désignées ici par I_4,...,I_1 pour les 6T@BNNT et I_{cl4},...,I_{cl1} pour les 6T@BNNT-Cl. On note qu'elles sont réparties sur une plage d'intensités similaires, avec un facteur de 7 ±1 entre les valeurs d'intensité les plus faibles et les plus élevées. Il est intéressant de noter que la progression de nombre de cas par population dans les 6T@BNNT-Cl, indiquée par des pourcentages dans la **Figure 49**a suit la même tendance que la fraction de 6T@BNNT possédant 1, 2 ou 3 rangées de molécules dans la section de BNNT. Cette répartition ayant été préalablement observée par HRTEM est directement imposée par le diamètre interne du BNNT comme vu précédemment[238]. L'hypothèse dans cette discussion est qu'à un nombre de rangée de 6T donné, correspond une émission spécifique.

Il est cependant contre-intuitif, si on se base sur une proportionnalité entre nombre de molécules et intensité, que les 6T@BNNT formés d'une ou de deux rangées d'émetteurs 6T apparaissent dans la **Figure 49a** plus brillants que les 6T@BNNT constitués de 4 rangées ou plus. Une hypothèse est que cette variation en intensité peut être attribuée à l'état d'agrégation des molécules 6T confinées, dont l'émissivité est directement liée à la morphologie et à l'ordre d'empilement. Par exemple, un empilement face à face des molécules génère des agrégats H, dont l'état est caractérisé par une faible émission et une longueur d'onde décalée dans le bleu[267]. En revanche, une organisation tête-queue des molécules produit des agrégats J très brillants à des longueurs d'onde décalées vers le rouge. Les images ac-HRTEM des 6T@BNNT de la **Figure 49b** montrent que des états d'agrégation H et J de poids différents coexistent dans un 6T@BNNT donné. Cette coexistence peut être expliquée par un nombre de rangées et des degrés d'alignement moléculaire différents imposés par le diamètre interne de chaque BNNT. Par exemple, les 6T@BNNT de petits diamètres n'ont qu'une ou deux rangées de 6T. Par conséquent, le caractère d'agrégation J devrait dominer parce que l'espace radial intérieur disponible est restreint. Inversement, dans les grands diamètres intérieurs, l'agrégation H peut entrer en compétition avec l'agrégation J, ce qui se traduirait par une émissivité plus faible (voir **Figure 50**). La densification moléculaire induite lors du phénomène de clusterisation dans le 6T@BNNT devrait amplifier ces comportements puisqu'il a pour effet de rapprocher les molécules.

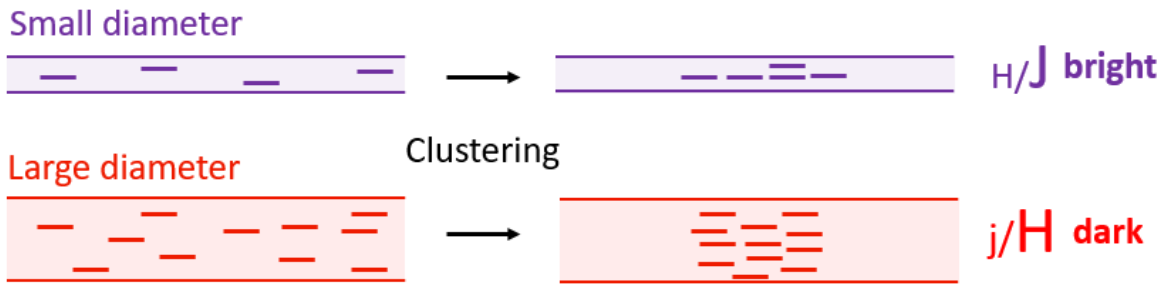


Figure 50 - Schéma explicatif de la coexistence des états d'agrégation J et H dans les 6T@BNNT après la formation de clusters et en fonction du diamètre.

2.3.3. Etude spectrale des 6T@BNNT clustérisés et non clusterisés

Pour étudier plus avant cette hypothèse, nous avons enregistré les spectres de fluorescence de 6T@BNNT et 6T@BNNT-Cl sélectionnés dans les sous-populations I_4/I_{cl4} et I_1/I_{cl1} (**Figure 49d**). Les résultats montrent d'abord que les molécules confinées dans les BNNT, indépendamment de la sous-population ont une longueur d'onde d'émission décalée d'au moins 50 nm par rapport à celle des molécules libres dans le PMMA (courbe noire foncé). Ce décalage est une forte empreinte de l'agrégation J dans les 6T@BNNT. Il est cohérent avec un bon alignement des molécules à l'intérieur des BNNT, comme discuté dans les références[19,238]. En outre, on peut noter que les sous-populations les plus lumineuses I_1/I_{cl1} présentent un décalage vers le rouge accentué par rapport aux sous-populations les moins lumineuses I_4/I_{cl4}. Ceci renforce l'hypothèse d'une agrégation mixte H/J dans les 6T@BNNT avec une agrégation J renforcée pour les BNNT de plus petits diamètres internes. Par conséquent, la densification des molécules, induite par leur diffusion dans les agrégats renforce le couplage intermoléculaire au sein des agrégats, et conduit à une émission de fluorescence plus brillante, en particulier pour les BNNT de petits diamètres.

2.3.4. Analyse des pentes des profils d'intensité des clusters dans les 6T@BNNT

Les images de la **Figure 45** montrent que les 6T@BNNT ont un facteur de remplissage hétérogène et un ordre local d'organisation plus faible des molécules pour les grands diamètres intérieurs. En revanche, des interfaces abruptes cluster/gap sont observées dans les petits diamètres intérieurs, qui présentent tous des frontières vides/remplies nettes. Cette observation peut rendre compte aussi de l'état d'agrégation des molécules plutôt en agrégat J ou H en fonction du diamètre interne des BNNT. L'idée est donc d'essayer d'observer des variations dans le profil d'intensité de chaque cluster le long de l'axe de chaque 6T@BNNT-Cl. Pour cela, nous avons tracé pour chaque sous-population, I_4...I_1, la valeur de la pente de la tangente pour chaque cluster à mi-hauteur du profil d'intensité (FWHM), comme indicateur de la « brutalité » des interfaces vides/remplis dans 6T@BNNT (**Figure 49c**). Une augmentation progressive de la pente de I_4 (intensité plus faible) à I_1 (intensité plus élevée) est clairement observée. Ces résultats renforcent le lien entre l'intensité, l'état d'agrégation et le diamètre interne des 6T@BNNT.

Pour étudier de façon plus approfondie ces questions, ils sera nécessaire corréler image/ spectre de fluorescence de 6T@BNNT individuel et microscopie électronique. Une autre approche sera de réaliser l'encapsulation sur des BNNT triés en diamètres internes et comparer leurs émissions en fluorescence. Cependant de tels échantillons de BNNT ne sont pas encore disponibles.

2.4. Analyse de la polarisation d'un 6T@BNNT clustérisé dans une matrice de PMMA

Le processus de densification moléculaire lors de la formation des clusters induit une désorganisation momentanée moléculaire. Nous avons voulu vérifier l'impact de cette densification moléculaire sur les propriétés de polarisation de la fluorescence émise par ces agrégats. Pour cela, nous avons caractérisé sur le banc optique un 6T@BNNT clustérisé avec deux positions de polarisation à l'excitation 0° et 90° (voir **Figure 51**). On observe que la réponse en polarisation suit l'orientation du 6T@BNNT dans la matrice avec un maximum entre 70° et 90° due à la petite courbure du 6T@BNNT dans la matrice polymère. En calculant le facteur d'anisotropie de fluorescence du 6T@BNNT « r » (voir équation 38), on obtient un facteur d'anisotropie $r_{cluster}$=0.8. Le facteur d'anisotropie $r_{cluster}$ est légèrement inférieur à celui calculé précédemment (chapitre 3) pour un 6T@BNNT (r=0.9). On peut interpréter ce résultat par un moins bon alignement au niveau moléculaire des rangées de molécules de 6T ou simplement par un diamètre interne plus grand de ce 6T@BNNT clustérisé. Cependant, une étude statistique sur une cinquantaine de BNNT pourrait permettre de conclure avec plus de précision sur la comparaison du facteur d'anisotropie de ces deux systèmes. D'un point de vue plus général même après le phénomène de cluster, l'émission de fluorescence des molécules de 6T encapsulées reste très polarisée dans l'axe du BNNT. Une perspective possible d'amélioration de ce travail est d'être capable d'analyser le même 6T@BNNT avant et après formation des clusters. Cette expérience est difficile car elle nécessite d'intégrer le processus de densification sous le microscope et de pouvoir repérer et retrouver un 6T@BNNT particulier dans la matrice polymère.

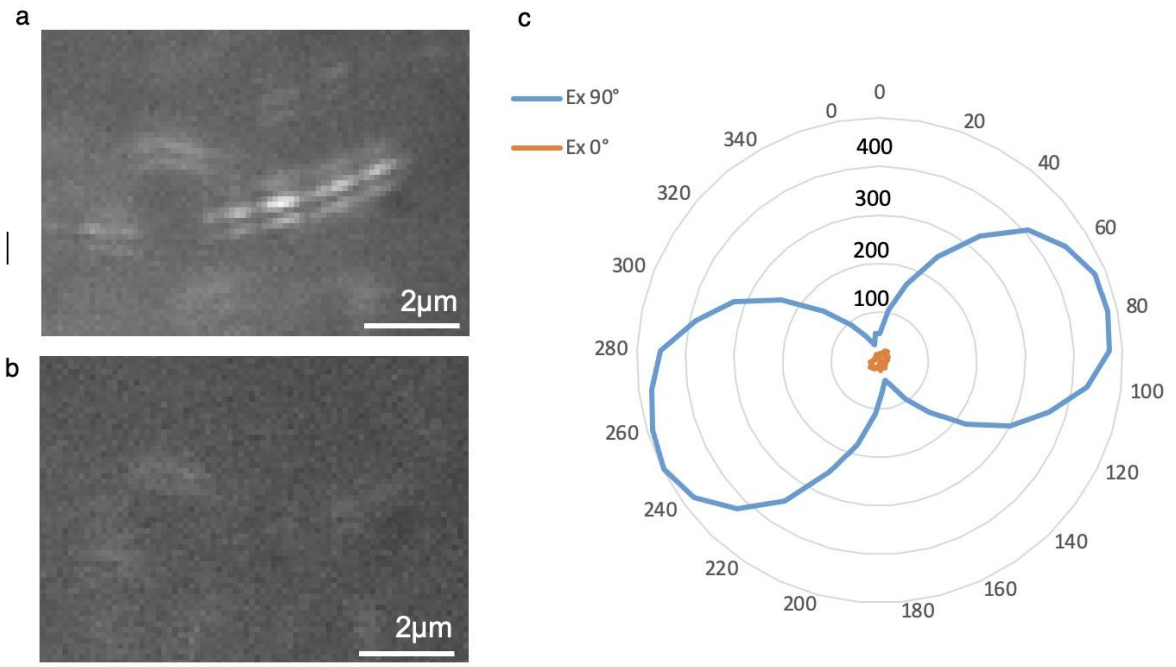


Figure 51-Etude de polarisation d'un 6T@BNNT clustérisé dans la matrice de PMMA avec une orientation entre 70 et 90°.
(a) Image de fluorescence avec le polariseur et l'analyseur du banc optique à 90° et avec ƛEx=532nm. (b) Image de fluorescence de la même zone de l'échantillon mais avec le polariseur et l'analyseur du banc optique à 0° et avec ƛEx=532nm. (c) Diagramme de polarisation suivant la position du polariseur 0° et 90° pour chaque position de l'analyseur.

3. Etude de l'anisotropie de fluorescence par alignement d'un ensemble de 6T@BNNT dans une matrice polymère

La forte dépendance à la polarisation des 6T@BNNT individuels représente donc un intérêt évident pour générer des populations de nano-émetteurs polarisés. La question scientifique était de savoir s'il est possible de créer à partir d'un ensemble de 6T@BNNT un matériau avec une anisotropie de fluorescence macro. Pour cela, nous nous sommes inspirés des études antérieures sur l'alignement de nanotubes de carbone et d'autres nanomatériaux dans une matrice polymère[268,269] dans le but d'observer macroscopiquement un effet collectif de l'émission polarisée des 6T@BNNT. Ainsi, nous avons commencé par préparer une matrice polymère extensible (PMMA) chargée en 6T@BNNT.

3.1. Réalisation de films chargés en 6T@BNNT alignés

Pour fabriquer ces échantillons nous avons mis en solution des granulés de PMMA dans du DMF. Après une complète dispersion nous avons ajouté une solution de 6T@BNNT (DMF). Après 1 heure d'agitation, la solution obtenue a été séchée sur une plaque chauffante pour former un film mince d'environ 180 µm d'épaisseur, le protocole détaillé est décrit dans le Chapitre 2. Les films PMMA-6T@BNNT ont été découpés pour obtenir des échantillons de mêmes dimensions, soit 5 mm de large et 15 mm de longueur (voir **Figure 52a,b**). Ces films sont transparents et faciles à manipuler. Les mors de la machine de traction sont espacés de 5mm avant étirement. C'est à partir de cette section (5mm) que les mesures de déformation ont été

effectuées. L'ensemble machine et film est placé sur une plaque chauffante à 150°C. La traction s'effectue à une température d'environ 150°C et les films sont récupérés après des déformations allant de 40% à 200% à une vitesse de d'étirement de 0.38mm/min. Cette vitesse de traction permet un allongement progressif du film sans rupture rapide car la température est légèrement au-dessus de la température de transition vitreuse du PMMA. Tous les échantillons ont été retirés de la machine de traction avant rupture du film (**Figure 52d**).

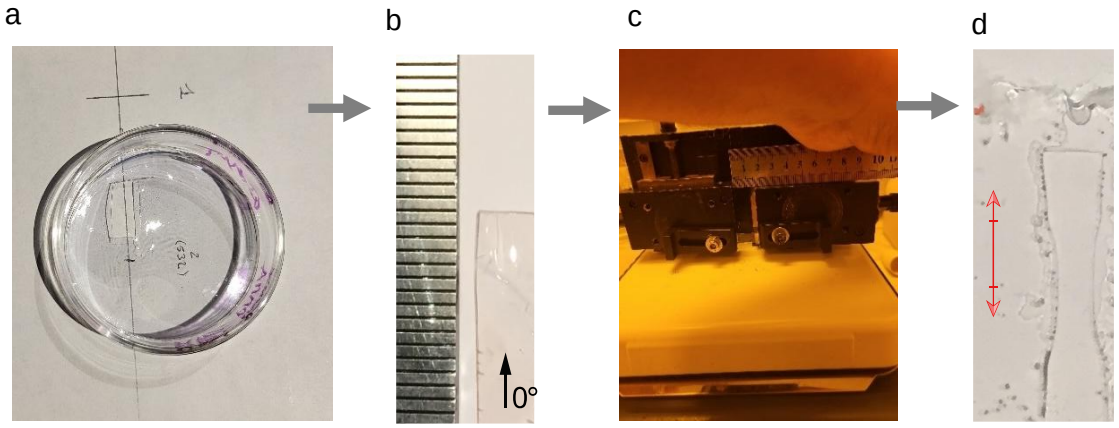


Figure 52 - Image des films PMMA-6T@BNNT obtenus après séchage et après traction.
(a) Boite de pétri en verre avec un film de PMMA-6T@BNNT (un texte est écrit en arrière-plan pour mettre en valeur le caractère transparent du film). (b) Echantillon standard découpé dans la boite de pétri de 5mm de large et 15mm de haut. (c) Machine de traction disposée sur une plaque chauffante. La température au niveau du film est d'environ 150°C. (d) Film de PMMA-6T@BNNT après étirement.

3.2. Caractérisation de l'alignement des 6T@BNNT en fonction de la déformation du film et analyse statistique

Les films étirés ainsi que leur référence sans étirement ont été caractérisés par imagerie de fluorescence confocale 3D avec une longueur d'onde d'excitation de 530 nm et une fenêtre spectrale de collecte allant de 600 nm à 750 nm et un pas en z de 600 nm (**Figure 53a**). Des cubes de données d'un volume de 52x52x31µm^3 ont été enregistrés pour analyser post-traitement l'orientation de l'ensemble des 6T@BNNT présents dans le volume. Une projection de la pile de fluorescence est réalisée dans la **Figure 55a** pour obtenir une meilleure visualisation de tous les 6T@BNNT de l'ensemble du volume dans une seule image. Le protocole de préparation des échantillons pour observation en microscopie confocale est disponible dans le Chapitre 2. Ces mesures et traitements d'image ont été effectués en collaboration avec Gaëlle Recher.

3.2.1. Traitement d'image et segmentation 3D

Pour analyser ces données qui contiennent des milliers de 6T@BNNT, il est nécessaire de réaliser une segmentation en 3D des BNNT qui composent le volume du film de PMMA-6T@BNNT. Cette étape permet d'attribuer à chaque 6T@BNNT un numéro pour pouvoir le retrouver dans le volume de données. Cette étape a été réalisée grâce au logiciel Fiji. Pour permettre la meilleure segmentation possible, il est nécessaire de nettoyer les images du bruit de fond. Ainsi, chaque couche de la pile de données a été traitée avec une boule roulante ou « rolling ball » de rayon 50 pixels (chaque image (couche) fait 512x512 pixels), c'est-à-dire qu'une valeur

d'arrière-plan locale est déterminée pour chaque pixel en calculant la moyenne d'un cercle d'un certain rayon autour du pixel. Cette valeur est ensuite soustraite de l'image originale, dans le but de supprimer les grandes variations spatiales de l'intensité de l'arrière-plan. Un flou gaussien de rayon 2 a ensuite été appliqué sur les piles. Un flou gaussien est un filtre linéaire qui permet également de lisser une image et de réduire le bruit en modulant le signal d'un pixel avec une fonction gaussienne. La **Figure 53** présente une couche de la pile ayant subi l'ensemble des traitements décrits ci-dessus.

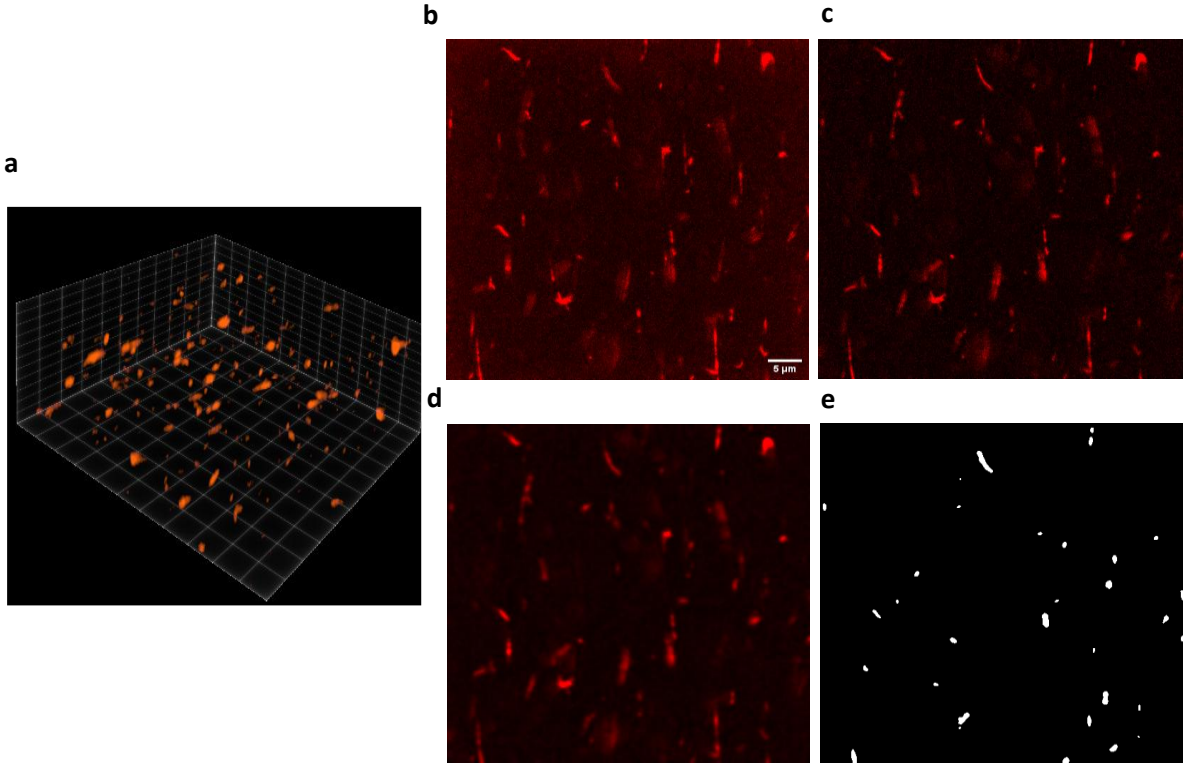


Figure 53 - Représentation en 3D et de couche du plan 3D après les différentes étapes de traitement d'image.
(a) Représentation en 3D des 6T@BNNT dans la matrice de PMMA. (b) Plan de la pile de 6T@BNNT. (c) Même plan après le traitement d'image avec une boule roulante. (d) Même plan après le traitement d'image flou gaussien. (e) Même plan après le traitement d'image de segmentation 3D en appliquant les fonctions Extended maxima 3D.

Segmentation 3D :

Après l'étape de traitement des images, l'étape de segmentation est possible. Pour cela, nous avons utilisé la fonction Extented Maxima 3d (plugin MorpholibJ) avec une connectivité de 26 et une dynamique de 1000 [ref [270]]. Cette étape permet de localiser dans l'ensemble de la pile les pixels de forte intensité sur plusieurs couches et de les connecter ensemble. La fonction 3D Manager (plugin 3Dsuite) permet de segmenter les différents nanotubes sur toute la hauteur de la pile d'images. L'ensemble des 6T@BNNT détectés suivant les échantillons est présenté dans le **Tableau 5**.

Analyse de l'orientation des 6T@BNNT :

Pour chaque objet, la fonction 3D Region Analysis (plugin MorpholibJ) a été appliquée pour extraire le centroïde (centre de gravité) ainsi que la taille et l'orientation de l'ellipse ou de l'ellipsoïde des 6T@BNNT détectés. Seuls les 6T@BNNT avec un indice d'Euler égal à 1 (pas de rupture dans la continuité de l'objet) et dont l'indice de sphéricité est inférieur à 0,6 ont été retenus pour être en accord avec la géométrie filamentaire des nanotubes (**Tableau 5**).

Tableau 5 - Présentation des populations analysées pour étudier l'orientation des BNNT.

	Allongement du film			
	Référence (0%)	40%	100%	200%
6T@BNNT détectés dans la pile	738	743	375	1023
6T@BNNT pris en compte avec le critère d'indice de sphéricité <0.6	246	263	114	235

Les populations de 6T@BNNT retenues (voir **Tableau 5**) sont assez importantes pour être représentatives, ce qui permet de comparer les échantillons entre eux.

3.2.2. Etude de l'orientation des 6T@BNNT par rapport à l'axe de traction

Les orientations des 6T@BNNT des différents échantillons sont présentées en **Figure 54**. Les pourcentages présentés sont en pourcentages cumulés pour représenter au mieux l'orientation globale des différents échantillons dans une même figure, et la comparer avec une représentation individuelle de chaque population. On observe un léger décalage entre l'échantillon référence, c'est-à-dire l'échantillon chauffé et non étiré, et une répartition complétement aléatoire théorique des 6T@BNNT dans l'espace. Ce décalage est très probablement dû à la présence d'une force de cisaillement pendant les mouvements de convection lors du séchage sur la plaque chauffante qui génère des micros-alignements locaux. Pour l'ensemble des autres échantillons, on voit une progression de l'alignement des 6T@BNNT par rapport à l'axe de traction avec un écart angulaire de plus en plus faible par rapport à l'axe de traction du film. Par exemple, pour les 6T@BNNT de l'échantillon référence on observe que 7.3% des 6T@BNNT sont orientés à moins de 10° de l'axe d'étirement de l'échantillon contre 25.1% pour l'échantillon avec une déformation de 200%.

Si on compare maintenant l'orientation des 6T@BNNT avec un angle de moins de 45° par rapport à l'axe de traction représentant 50% de l'orientation aléatoire théorique, on obtient que l'échantillon après déformation de 40% possède 57.5% de ses 6T@BNNT alignés et les échantillons après déformation de 100% et 200% 73.21% et 71.3% respectivement. Ce léger décalage de 2% peut s'expliquer par une population inférieure pour l'échantillon 100% (114) par rapport aux autres échantillons ou bien par un effet de stabilisation de l'orientation après une certaine déformation. Nous n'avons pas cherché à expliquer plus finement cette différence. Pour conclure, on remarque qu'un étirement plus important permet une meilleure orientation des BNNT le long de l'axe d'étirement des échantillons.

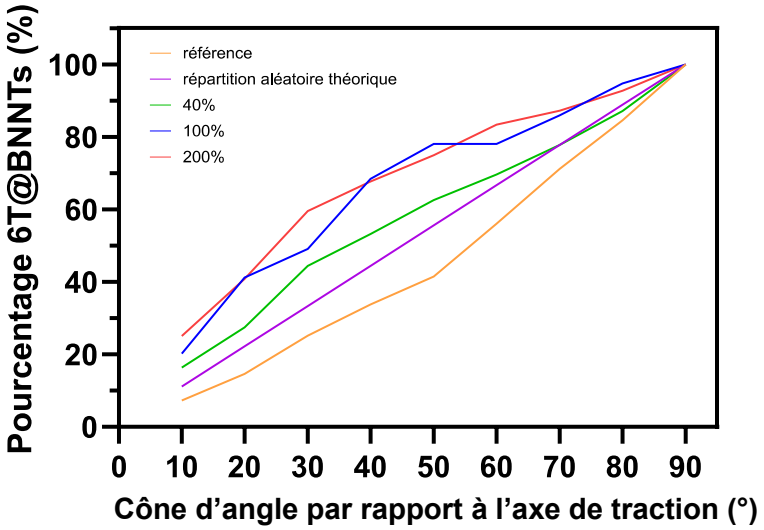


Figure 54 - Etude de l'alignement des 6T@BNNT par rapport à l'axe de traction des films en fonction de la déformation finale des différents échantillons. Les pourcentages sont en pourcentage cumulé.

3.3. Caractérisation de l'anisotropie de PL des films de PMMA-6T@BNNT

Sur la base de l'étude précédente et dans l'objectif d'augmenter nos chances d'observer une possible anisotropie de fluorescence dans les films de PMMA-6T@BNNT, nous avons augmenté la concentration de 6T@BNNT dans un film de 6T@BNNT par trois. Deux échantillons ont été réalisés, le premier étant une référence chauffée sur la machine de traction mais pas étiré et le second étiré jusqu'à atteindre une déformation de 100% et à une vitesse de déformation de 0.38mm/min. Un volume de 40x40x3µm^3 a été analysé sur chaque échantillon. En appliquant la même technique de caractérisation que précédemment nous avons 1138 objets identifiés dans la pile de l'échantillon de référence et 1191 objets dans l'échantillon étiré. En appliquant les conditions de l'indice de sphéricité, on obtient 387 objets comme population du film de référence et 437 objets comme population du film étiré. Une projection de l'ensemble des deux volumes analysés est disponible en **Figure 55a,b**.

On obtient pour le film référence des 6T@BNNT une orientation aléatoire des 6T@BNNT (**Figure 55a**). Cette orientation n'est pas complétement aléatoire car l'analyse quantitative de la répartition des angles dans la **Figure 55c** révèle un léger alignement des 6T@BNNT le long de la direction 90° (même observation que précédemment avec les films moins concentrés) ce qui renforce l'hypothèse de la présence d'une force pendant l'évaporation du solvant de la préparation 6T@BNNT-PMMA et les étapes de séchage sur la plaque chauffante (protocole chapitre 2).

Alors que les 6T@BNNT sont légèrement orientés dans le sens opposé à l'axe d'étirement, nous avons clairement observé un fort réalignement le long de la direction d'étirement du film. Plus quantitativement, 43% des 6T@BNNT détectés présentent un angle de déviation par rapport à la direction d'étirement inférieur à 20° (**Figure 55c)**. Ces résultats sont bien en accord avec les résultats précédents avec des films moins concentrés en 6T@BNNT.

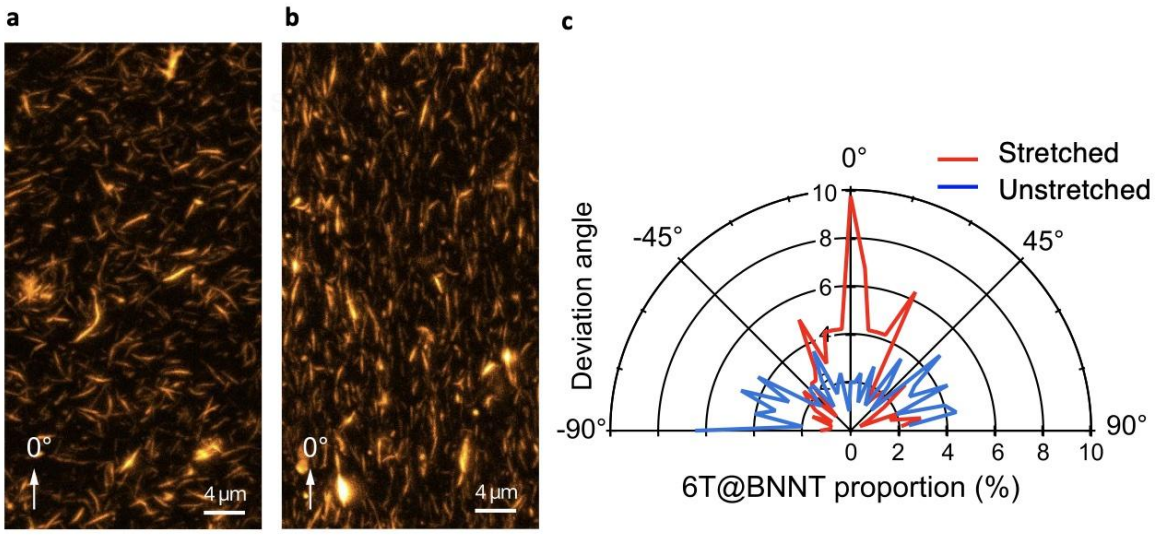


Figure 55 - Cartographie de fluorescence polarisée confocale à partir de films minces transparents à base de 6T@BNNT dans du PMMA.
(a-b) z-Projection des volumes analysés des films non étirés et étirés. (c) Représentation du pourcentage de 6T@BNNT en fonction de l'angle de déviation par rapport à la direction d'étirement (0°).

Enfin, nous avons effectué des mesures statistiques de polarisation pour étudier l'impact de l'étirement du polymère sur la polarisation de la lumière émise par les films minces. La **Figure 56** présente l'intensité normalisée de la fluorescence, polarisée parallèlement (I0-0, I0-90) et orthogonalement (I90-0, I90-90) par rapport à la polarisation incidente sur une surface de 15x25µm^2. Pour cet échantillon de référence, les propriétés de polarisation de la fluorescence sont conformes à ce qui est attendu pour des fluorophores uniaxiaux immobilisés et dispersés de manière aléatoire. Néanmoins, nous avons remarqué que les valeurs de I0-0 et I90-90, qui sont censées être très similaires, diffèrent légèrement, en raison de l'alignement involontaire mentionné ci-dessus le long de la direction 90°. En revanche, l'alignement des 6T@BNNT dans la matrice de PMMA étirée, illustré dans la **Figure 55** et **Figure 56**, est révélé dans le diagramme de fluorescence, principalement le long de la direction d'étirement. Pour mieux mettre en évidence l'effet polarisant induit à la fois par le confinement des molécules de 6T à l'intérieur des BNNT et par l'alignement des BNNT dans la matrice de PMMA, nous avons estimé le facteur d'anisotropie à $r = 0{,}500 \pm 0{,}014$ pour le film étiré, contre $r = 0{,}185 \pm 0{,}005$ pour le film non étiré.

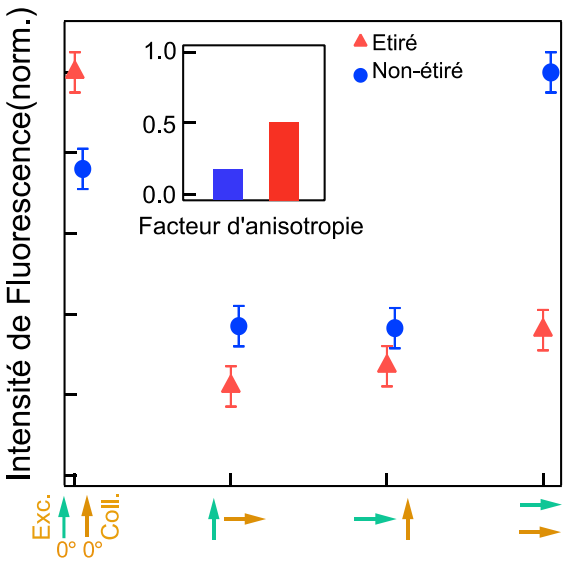


Figure 56 - Intensité de fluorescence normalisée enregistrée à partir du film de PMMA lorsqu'il n'est pas étiré et lorsqu'il est étiré.
Pour différentes conditions de polarisation parallèle, orthogonale et croisée de l'excitation et de la collection, comme indiqué par les flèches vertes et orange, respectivement. Encadré : Facteur d'anisotropie pour l'échantillon non étiré (à gauche) et étiré (à droite) estimé à partir des données présentées dans le même panneau.

Ces résultats démontrent clairement que les BNNT agissent, en raison de leur anisotropie et de leur surface d'adsorption moléculaire interne, comme un puissant système 1D pour aligner des molécules organiques de l'échelle nanométrique à l'échelle macroscopique.

4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'impact du confinement 1D sur l'arrangement et les propriétés optiques des 6T dans les BNNT. Nous avons estimé les diamètres internes de BNNT nécessaires à l'encapsulation d'une, de deux, et de trois rangées de molécules de 6T. Nous avons comparé ces diamètres théoriques à ceux observés expérimentalement par l'analyse d'images ac-HRTEM de 6T@BNNT. Cette comparaison confirme notre modèle pour deux et trois rangées de molécules. De façon surprenante, nous avons observé des encapsulations d'une rangée de molécules de 6T pour des diamètres internes de l'ordre de 0.7nm, alors que notre modèle donne une valeur de diamètre de l'ordre de 1.07nm. Ce résultat n'est pas expliqué et reste une question ouverte.

Nous avons ensuite observé un fort décalage spectral de l'émission vers l'infrarouge pouvant atteindre 70nm et 31nm respectivement entre les molécules libres et les molécules encapsulées (6T@BNNT, MePTCDI@BNNT). Ce décalage spectral est relié à l'état d'agrégation de type J des molécules dans le BNNT. Le degré d'agrégation J, et donc l'efficacité du décalage spectral varie suivant la structure moléculaire des molécules encapsulées mais aussi suivant le diamètre des BNNT. L'étude de l'émission de 6T@BNNT clustérisés a révélé que dans la compétition HJ, la population la plus intense attribuée aux petits diamètres favorise le caractère J.

L'étude en polarisation de la fluorescence des 6T@BNNT de diamètres internes compris entre 0,7 nm et 4,5 nm souligne une corrélation claire entre l'alignement préférentiel des molécules

observées par microscopie électronique à transmission et la forte dépendance de la polarisation de l'émission de luminescence des molécules par rapport à l'axe du nanotube. L'alignement global des molécules (pour des diamètres internes variant de 0.8nm à 3nm) le long de l'axe des BNNT individuels avec un positionnement préférentiel le long de la paroi interne du BNNT permet d'obtenir des émissions de fluorescence de ces nano-systèmes individuels hautement polarisées pour tous les 6T@BNNT observés, un ratio d'intensité pouvant atteindre 230 entre la configuration du polariseur et de l'analyseur en positionnement parallèle et dans la configuration croisée a été mesurée dans les échantillons. Enfin, nous avons utilisé les 6T@BNNT comme émetteurs de lumière polarisés dans des films minces transparents et flexibles de PMMA. Ces résultats montrent que les films de PMMA-6T@BNNT possèdent une forte anisotropie de fluorescence macroscopique après alignement de l'ensemble des 6T@BNNT dans la matrice.

Chapitre 4 : *Modulation spatiale du signal d'émission des molécules organiques encapsulées dans les BNNT*

Ce chapitre a donné lieu à un article qui est actuellement soumis :

-Titre: "Forming 1D Periodic J-aggregates by Mechanical Bending of BNNTs: Evidence of Activated Molecular Diffusion"

-Auteurs : J.-B. Marceau, J. Le Balle, D.-M Ta, A. Aguilar, A. Loiseau, R. Martel, P. Bon, R. Voituriez, G. Recher, and E. Gaufrès

-Journal : arXiv:2402.17537

Abstract:

"Driving molecular assembly into micrometer-scale patterns is key for defining advanced materials of interest in various fields, including life sciences, photovoltaics, and quantum photonics. However, the driving process competes with other forces, such as Brownian motion, ripening phenomena, capillary forces, and non-specific adsorption. Here we report on a guided diffusion mechanism of luminescent dye molecules encapsulated inside boron nitride nanotubes (BNNTs). Correlative measurements between BNNT bending and molecular position along the BNNT axis reveal an efficient and long-range migration of dyes from curved to straight regions of the nanotube. This curvature activated diffusion forms clusters of bright J-aggregates in periodic patterns of well-defined spacing and length. A phenomenological model of guided molecular transport in bended BNNTs is used to describe this directed 1D diffusion inside BNNT. It is shown to accurately predict the position and morphologies of a J-aggregate as a function of nanotube length. Coupling topological stimuli to 1D molecular diffusion at the nanoscale is here presented as an interesting tool capable of reconfiguring various emissive patterns of functional molecules at the mesoscopic scale."

Le contrôle de l'agrégation des molécules organiques fluorescentes à l'échelle nanométrique est un outil important pour induire des motifs fonctionnels dans les matériaux avancés pour des domaines aussi divers que la bio-imagerie, l'électronique, la photovoltaïque, la photonique quantique, pour n'en citer que quelques-uns[190,271]. Il est toutefois difficile de piloter le mouvement des molécules pour former des superstructures spécifiques. Alors que des interactions chimiques spécifiques peuvent être utilisées pour former des assemblages bien définis à l'échelle du micromètre, le processus d'assemblage dans le régime de van der Waals (ordre du nanomètre) est souvent en compétition avec d'autres processus à longue portée qui n'ont pas la sélectivité requise pour induire des motifs à méso-échelle plus importants : la diffusion brownienne, les processus de mûrissements, les effets capillaires et de migration génèrent, par exemple, une grande quantité de mouvements indésirables, qui altèrent à la fois la morphologie et les propriétés optiques des superstructures. Les superstructures formées sont également sujettes à des mécanismes de dégradation irréversibles, tels que l'oxydation et le photoblanchiment, et nécessitent souvent une protection supplémentaire contre l'environnement. Ce problème est particulièrement aigu pour les agrégats de colorants organiques émettant de la lumière, dont les propriétés optiques sont extrêmement sensibles, non seulement au type

d'agrégation, mais aussi au désordre diélectrique et chimique qui les entoure dans les premiers nanomètres de leur environnement.

Comme nous l'avons montré dans le chapitre précédent, le BNNT est particulièrement adapté pour stabiliser et aligner les molécules. La question désormais est de savoir s'il est possible d'obtenir une modulation de la densité moléculaire le long de l'axe du BNNT. Une piste a été d'explorer la possibilité d'induire une migration contrôlée des molécules après leur encapsulation. Dans ce chapitre je vais présenter deux procédés ayant permis une modulation spatiale de l'émission des molécules au sein et le long de l'axe des BNNT. La première par stimuli mécanique à l'intérieur d'une matrice en PMMA et la seconde technique par stimuli optique conduisant à l'extinction de la luminescence. L'ensemble des images confocales de fluorescence a été réalisé en collaboration avec Gaëlle Recher, (CNRS, LP2N) dans l'équipe « BioImagerie et OptoFluidique » sur une plateforme d'imagerie au « *Bordeaux Imaging Center* » (BIC).

1. Observation d'une modulation de la luminescence des molécules encapsulées le long de l'axe du BNNT

Le phénomène exposé dans la **Figure 57** a été observé pour la première fois, de façon fortuite lors de la capture d'image des films de PMMA-6T@BNNT étirés utilisé pour l'étude de l'orientation des 6T@BNNT dans la matrice au Chapitre 3. Pour rappel, l'expérience consistait à étirer une matrice polymère chargée de 6T@BNNT en chauffant le système à une température de l'ordre de la température de transition vitreuse du PMMA. Le protocole expérimental est décrit dans le Chapitre 2. Une déconvolution a été effectuée sur toutes les images avant l'analyse des motifs observés en suivant la procédure décrite au Chapitre 2. La **Figure 57**, présente différentes configurations typiquement observées.

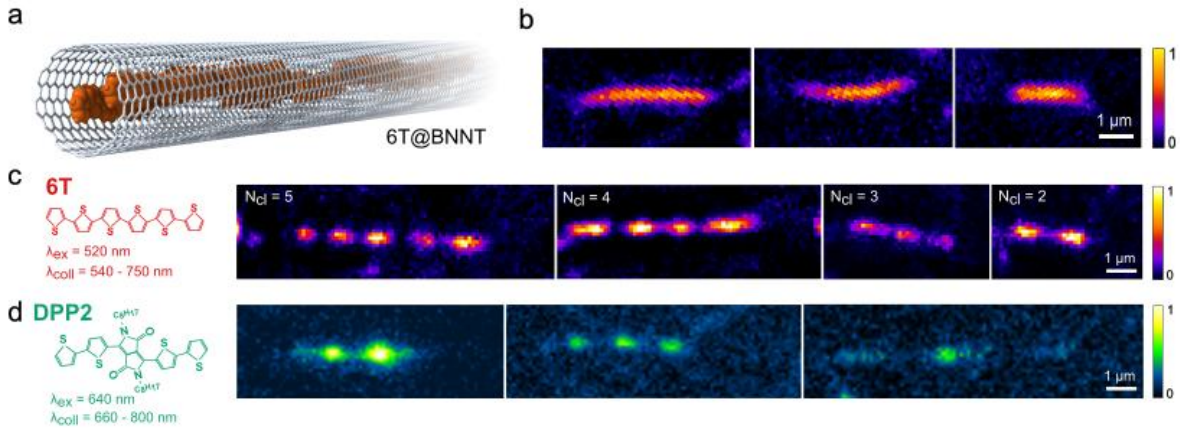


Figure 57 - Imagerie confocale de fluorescence et de réflectance super-résolue de 6T@BNNT et de DPP2@BNNT.
(a) Représentation schématique d'un BNNT rempli de molécules de 6T. (b-c) Imagerie confocale de fluorescence après déconvolution de 6T@BNNT-PMMA avant (b) et après (c) l'étape d'étirement à 150°C. Les mêmes conditions ont été testées avec des DPP2@BNNT (d). gauche : dessin des molécules 6T et DPP2 avec indication des conditions d'excitation et de collecte utilisées pour l'imagerie de fluorescence.

Avant l'étirement (**Figure 57b**), les 6T@BNNT présentent une distribution homogène du signal de fluorescence provenant des molécules de 6T tout au long de l'axe du BNNT. Le signal est uniforme à l'échelle de la résolution optique de notre dispositif (~180 nm). Ce résultat est

cohérent avec des travaux antérieurs sur l'uniformité de remplissage moléculaire sur la longueur des nanotubes[19]. Après étirement, une modulation de la fluorescence est observée sur certains 6T@BNNT (comme le montre la **Figure 57c,d)** conduisant à des segments lumineux périodiques et stables de molécules (2 à 10) d'une longueur comprise entre 0.5 et 2µm, espacés par un segment non luminescent variant de 0.1µm à 1.3µm. Cette observation est surprenante et n'a jamais été reportée dans la littérature.

2. Origine de la modulation spatiale du signal d'émission des molécules organiques encapsulées dans les BNNT

2.1. Extinction ou migration ?

Deux origines physiques peuvent expliquer l'absence de signal de luminescence dans un tel système : 1-Une extinction (« *quenching* ») locale de la fluorescence. 2-Une migration des molécules dans le BNNT menant à une déplétion locale des molécules.

Pour départager ces deux possibilités de mécanisme, une expérience en collaboration avec Pierre Bon, (au laboratoire XLIM à Limoges) a été réalisée, afin de démontrer la présence ou l'absence de molécules dans les zones noires des 6T@BNNT entre les clusters.

Pour cela, des images corrélatives du même 6T@BNNT ont été réalisées en utilisant deux modalités différentes: en réflectance confocale super-résolue (~100nm de résolution) et en microscopie de fluorescence. Alors que la fluorescence est due à la recombinaison radiative des excitons, le contraste en réflectance provient du changement d'indice de réfraction, ce qui implique un changement de structure ou de nature de la matière. Les deux modalités de microscopie de la **Figure 58** indiquent une forte corrélation spatiale entre les segments sombres et lumineux. En sachant que les 6T@BNNT vides ou avec du solvant (DMF) dans le PMMA présentent un signal nul en réflectance du fait d'un indice optique proche n_{DMF}=1.43 ref[272] et n_{PMMA}=1.49 ref[273] à 20°C pour une excitation de 588nm), cette comparaison démontre que les molécules sont absentes dans les parties sombres. Nous avons donc écarté l'hypothèse de l'extinction périodique de la fluorescence d'agrégats encapsulés de manière homogène le long de l'axe des BNNT. En outre, les images de la **Figure 58b** montrent que les deux signaux sont très dépendants de la polarisation de la lumière par rapport à l'axe du tube, ce qui indique la conservation de l'alignement moléculaire à l'intérieur des BNNT après migration[238,274].

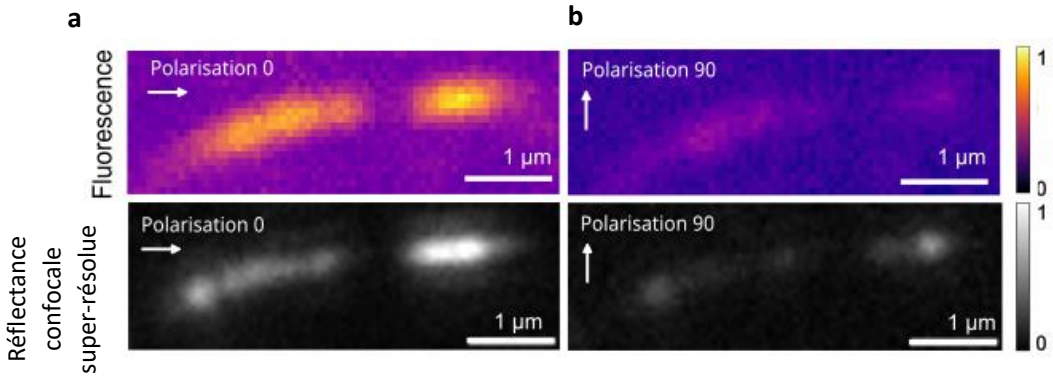


Figure 58 - Signaux de fluorescence provenant d'un 6T@BNNT (en haut) comparés à son image en réflectance confocale super-résolue (en bas).
(a) Dépendance de la polarisation de la fluorescence et de la réflectance provenant du 6T@BNNT clustérisé présenté en (b).

Ces observations en **Figure 57** et en **Figure 58** indiquent une migration efficace à longue portée des molécules formant des motifs périodiques à l'échelle du micromètre. Désormais, ces segments clairs et sombres sont appelés respectivement « clusters » et « gap ».

2.2. Conditions expérimentales d'obtention des clusters

Pour mieux comprendre la nature physique de ce phénomène, nous avons commencé par étudier qualitativement les conditions expérimentales pouvant influencer la formation de ces motifs tel que : la température, la nature de la matrice polymère avec un élastomère (PDMS) et un thermoplastique (PMMA) mais aussi la cinétique de réaction en étirant plus ou moins rapidement le film, l'influence du pourcentage d'élongation pour relier le mécanisme à une contrainte et enfin, le type de molécule. Nous avons essayé deux molécules différentes pour vérifier que le phénomène n'est pas strictement lié à la structure chimique et la géométrie des 6T. L'ensemble des essais expérimentaux est récapitulé qualitativement dans le **Tableau 6**.

Tableau 6 - Ensemble des expériences ayant été menées pour l'étude des Polymères-MOL@BNNT.

Echantillon (Déformation %, Vitesse d'étirement du film en mm/min)	**Température**	**Apparition de clusters**	**Molécule encapsulée**
PMMA-MOL@BNNT (200%-0.19mm/min)	150°±15°C	Oui (++)	6T
PMMA-MOL@BNNT (200%-0.38mm/min)	150°±15°C	Oui (+++)	6T,DPP2
PMMA-MOL@BNNT (200%-0.65mm/min)	150°±15°C	Oui (+++)	6T,DPP2
PMMA-MOL@BNNT (50%-0.38mm/min)	150°±15°C	Oui (+)	6T
PMMA-MOL@BNNT (3%-0.38mm/min)	150°±15°C	Non	6T
PMMA-MOL@BNNT (0%-0 mm/min)	150°±15°C	Non	6T,DPP2
PMMA-MOL@BNNT (0%-0 mm/min)	25°C	Non	6T,DPP2
PDMS-MOL@BNNT (100%-0.38mm/min)	25°C	Oui (++)	6T
PDMS-MOL@BNNT (0%-0 mm/min)	25°C	Non	6T

Il ressort de cette étude qualitative que l'étirement est le critère principal à la formation des clusters et que la vitesse d'étirement joue un rôle plutôt secondaire. Nous avons trouvé des clusters lors de l'étirement à température ambiante des PDMS-MOL@BNNT (**Figure 59**). Ce résultat montre que ni la température ni la nature de la matrice polymère ne sont des critères déterminants à l'apparition de ces motifs.

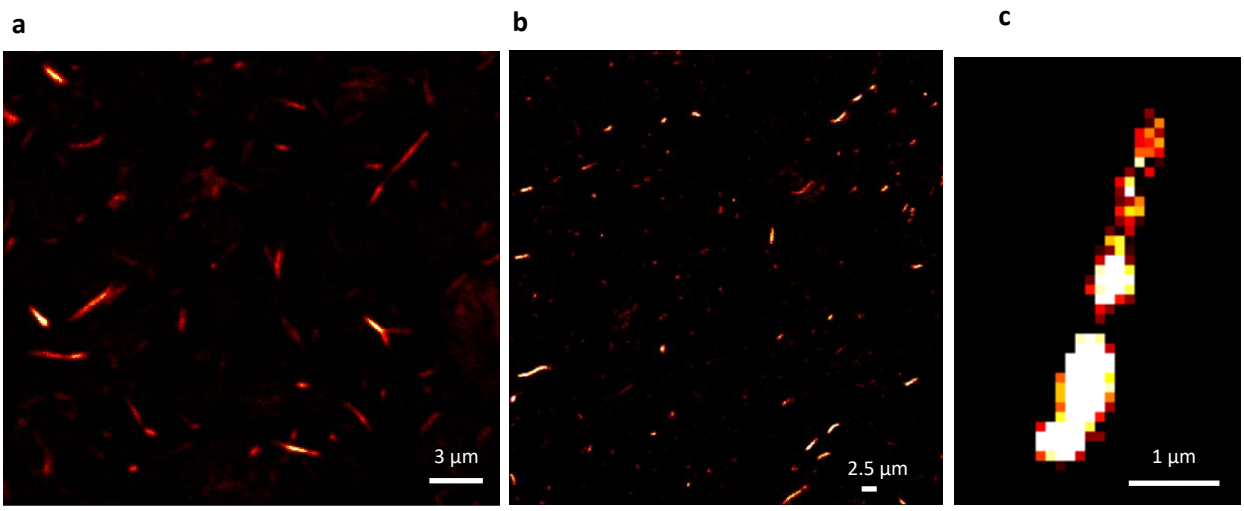


Figure 59 - Image de fluorescence confocale de 6T@BNNT dans le PMMA ou PDMS.
(a) Image de fluorescence confocale (λEx=514nm et λcoll=540-750nm) de PMMA-6T@BNNT non étiré, sans chauffage. (b) Image de fluorescence confocale (λEx=514nm et λcoll=540-750nm) de PMMA-6T@BNNT non étiré mais chauffé à 150°C. (c) Image de fluorescence confocale (λEx=514nm et λcoll=540-750nm) d'un 6T@BNNT clustérisé dans l'échantillon de PDMS-6T@BNNT étiré à température ambiante (298K).

L'ensemble de ces résultats ne permet pas, à ce stade de l'étude, de déterminer un mécanisme physique responsable de cette clusterisation. Cependant, ils indiquent clairement que la migration moléculaire dans les BNNT est :

(i) Associée à un mouvement de la matrice polymère accueillant les 6T@BNNT.
(ii) Indépendante de la température dans la gamme de température testée (25-150°C).
(iii) N'est pas affectée par le type de molécules ou la matrice polymère étudiés.

3. Analyse de la morphologie et de l'arrangement des clusters

Notre hypothèse de travail était que l'analyse d'un grand nombre de clusters et de gaps en fonction de la longueur des BNNT nous donnerait des indications sur le mécanisme à l'œuvre dans ces échantillons.

Par ailleurs, deux hypothèses ont été formulées avant l'analyse de ces résultats :

1- L'absence de rupture des BNNT en considérant que trois ordres de grandeur existent entre le module d'Young de la matrice polymère en PMMA (1.8-3GPa) et le BNNT (TPa) ainsi qu'une absence de fonctionnalisation des BNNT pour améliorer l'adhésion et donc la transmission des forces entre la matrice et les 6T@BNNT. De plus dans la **Figure 60**, nous présentons des cas de 6T@BNNT non parfaitement clustérisés qui démontrent l'absence de rupture dans ces BNNT.
2- Il n'y a pas de désencapsulation des molécules de 6T lors de l'étirement.

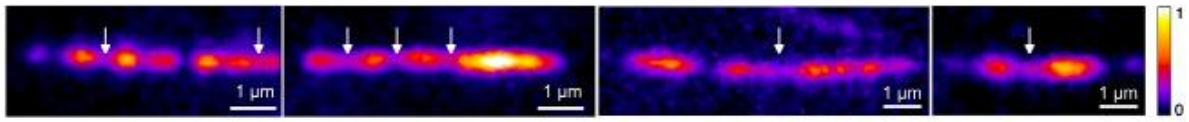


Figure 60 - Cas de 6T@BNNT clustérisés montrant une luminescence résiduelle entre clusters. Les flèches blanches mettent en valeur cette luminescence résiduelle.

3.1. Etude de la longueur et de l'alignement des 6T@BNNT clustérisés vs 6T@BNNT non-clustérisés

Nous avons observé qu'une partie des 6T@BNNT demeurait non clustérisée. Nous avons cherché à savoir ce qui les différencie des 6T@BNNT clustérisés. Pour cela, nous avons réalisé une étude statistique systématique sur une population de N=85 clusters détectés dans des datacubes de fluorescence confocale de 40x40x30 μm^3 acquis à partir des films de PMMA-6T@BNNT et autant de 6T@BNNT non-clusterisée sur les mêmes images. Cette analyse a été réalisée en caractérisant chaque 6T@BNNT de manière individuelle dans les films car la segmentation 3D utilisée précédemment dans le chapitre 3 ne fonctionne pas en raison des différentes morphologies (différentes longueurs de clusters et de « gap ») observées. En effet, même en ajoutant des critères de distance entre objets, la segmentation considère les clusters comme étant des 6T@BNNT différents alors que ces clusters alignés et proches ne forment qu'un unique 6T@BNNT.

L'étude de l'orientation des 6T@BNNT dans la matrice de PMMA est exposée en **Figure 61a**. On observe qu'une fraction des 6T@BNNT reste non-clustérisés. Il est intéressant de noter que cette sous-population correspond à des 6T@BNNT peu ou pas orientés dans le film par rapport à la direction d'étirement du film. En revanche, près de 70% des 6T@BNNT avec des clusters (après étirement) étaient alignés à moins de 10° le long de l'axe d'étirement.

Ces résultats montrent que non seulement un mouvement de la matrice est nécessaire, mais qu'un mouvement des BNNT eux-mêmes dans la matrice est requis pour que la formation des clusters soit possible.

L'analyse de la longueur des 6T@BNNT en **Figure 61b** permet aussi de distinguer deux comportements. Pour des longueurs de 6T@BNNT inférieures à 2µm on observe l'absence de 6T@BNNT clustérisés et un maximum de 6T@BNNT non clustérisés, alors que pour des longueurs supérieures à 3µm, on observe le phénomène inverse, soit un maximum de 6T@BNNT clustérisés et la faible présence de 6T@BNNT non clustérisés. Ces résultats montrent qu'une condition de longueur du BNNT est nécessaire à l'apparition de clusters et que, plus le 6T@BNNT est long, plus la formation de clusters est probable.

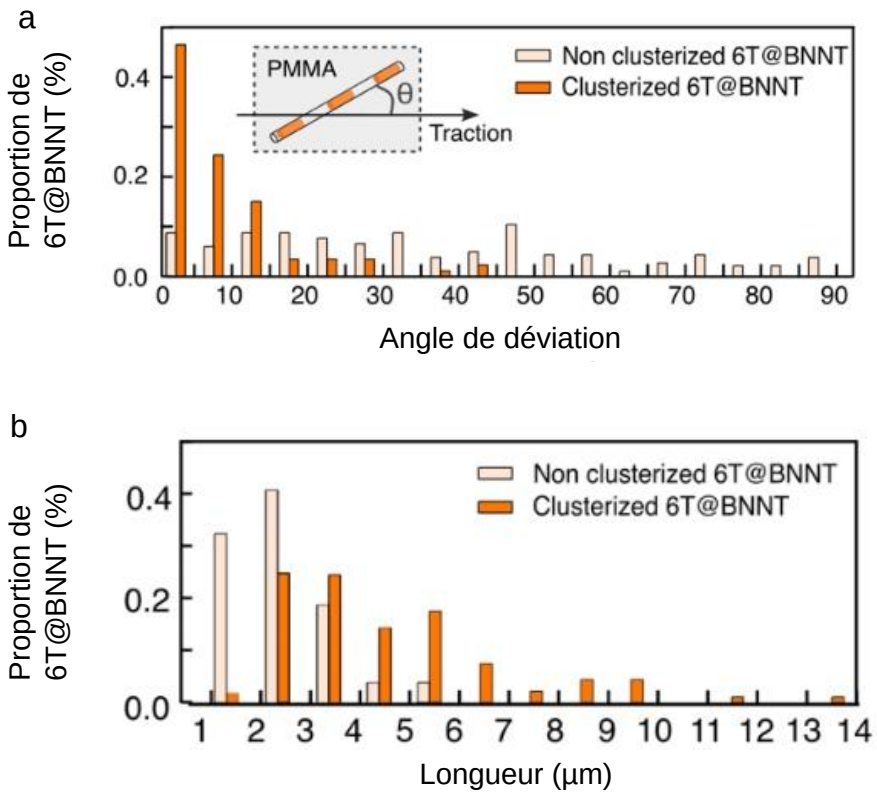


Figure 61 - Longueur et alignement des 6T@BNNT clustérisés et non clustérisés dans la matrice de PMMA.
(a) Proportion de 6T@BNNT en fonction de l'axe de traction. (b) Longueur des 6T@BNNT après étirement et différentiation selon si les 6T@BNNT sont clustérisés.

3.2. Etude de paramètres géométriques quantitatifs liés aux 6T@BNNT clustérisés

A partir du même ensemble de 6T@BNNT utilisé dans la section précédente, nous avons défini d'autres paramètres, plus quantitatifs, que l'on pouvait extraire d'un fit gaussien appliqué au signal de fluorescence le long de l'axe des 6T@BNNT (voir **Figure 62**) : le nombre de clusters dans un 6T@BNNT, l'espace moyen entre clusters dans un 6T@BNNT, la largeur moyenne d'un cluster, la largeur moyenne du « gap » (l_{gap}) dans un BNNT. Ces observables sont définies comme suit :

$$l_{gap} = (xMaxPic_i - 0.5 * FWHM_i) - \left(xMaxPic_j + 0.5 * FWHM_j\right) \quad (41)$$

L'intensité maximum d'un 6T@BNNT clustérisé (Imax) est calculée comme :

$$Imax = \sum I_i \quad (42)$$

L'intensité moyenne d'un 6T@BNNT clustérisé (Imoy) est calculée comme :

$$Imoy = \frac{\sum A_i}{n} \quad (43)$$

Avec A l'aire sous le profil d'intensité d'un cluster. Pour comparer l'intensité le long d'un 6T@BNNT non clustérisé et d'un 6T@BNNT, un autre paramètre a été introduit. Il traduit physiquement l'émissivité moyenne locale d'un cluster et est défini comme :

$$\frac{Imoy}{FWHMmoy} = \frac{\frac{\sum A_i}{n}}{\frac{\sum FWHM_i}{n}} \quad (44)$$

Les valeurs minimum, maximum, et moyenne de ces paramètres sont données dans le tableau de la **Figure 62**.

a

	Longueur du BNNT (L) (µm)	Nombre de cluster	Période on (µm)	Largeur moyenne du noir "gap" (µm)	Largeur à mi-hauteur (FWHM) (µm)	Intensité maximum (Imax)	Intensité moyenne (Im/FWHM) (Count/µm)
Minimum	2.48	3.00	0.68	0.06	0.48	2853	1187
Maximum	13.62	10.00	2.52	1.30	2.78	104924	13417
Médiane	5.29	3.00	1.32	0.33	1.02	12913	3952
Moyenne	5.42	3.81	1.38	0.42	1.00	20472	4655

b

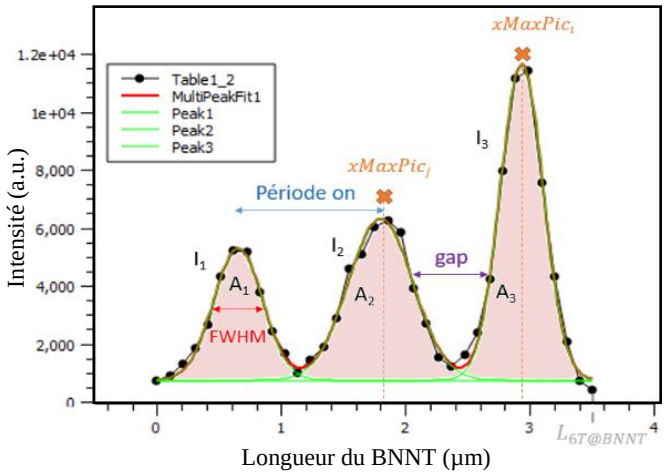


Figure 62 - Tableau des paramètres observables utilisés dans l'analyse des clusters.
(a) Tableau des paramètres avec les valeurs minimum, maximum, médiane et moyenne. (b) Représentation des courbes extraites d'un profil d'intensité d'un 6T@BNNT standard clustérisé à trois clusters.

On observe qu'il n'y a pas de cluster de largeur plus petit que 0.48µm. Cette valeur est au-dessus de la résolution optique de notre système ($\sim 200nm$). La valeur minimum de largeur du gap (60nm) est expliquée par les cas présentés sur de la **Figure 60**. Il existe deux ordres de grandeur entre Imin et Imax. Ces différences d'intensité ont déjà été discutées dans le Chapitre 3 en fonction de l'état d'agrégation.

En analysant les données, nous avons aussi observé que certains paramètres semblaient être corrélés. Par exemple, plus un BNNT était long plus la longueur et le nombre de clusters semblait augmenter. Dans une approche plus systématique pour l'ensemble des paramètres et du fait du grand nombre de paramètres, une analyse en composante principale (ACP) a été effectuée pour trouver des corrélations entre paramètres en utilisant la bibliothèque sklearn.decomposition sur Python. La matrice de données et le cercle des corrélations sont présentés en **Figure 63**.

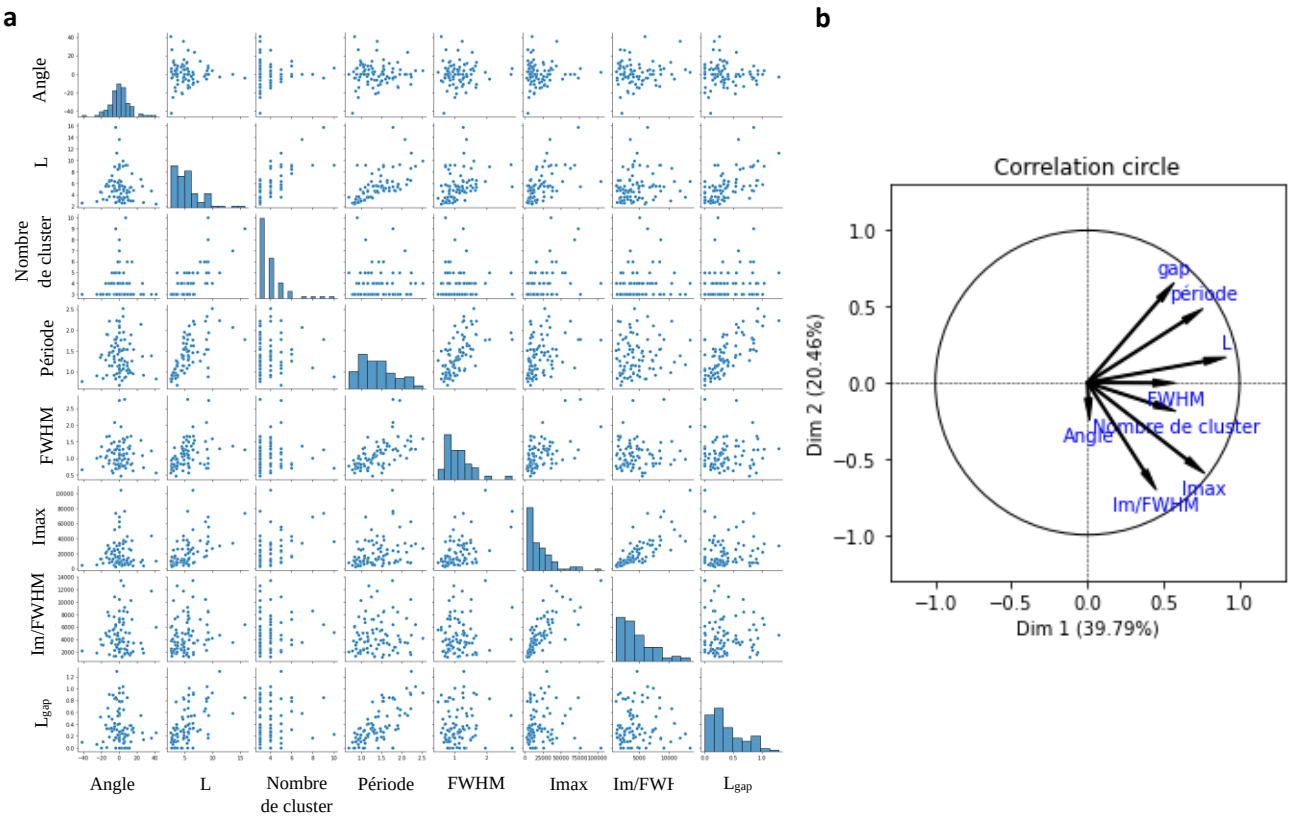


Figure 63 - Résultat de l'analyse en composante principale.
(a) la matrice des données. (b) le cercle des corrélations.

Le cercle des corrélations peut être interprété facilement comme une visualisation des corrélations entre les paramètres dans un plan 2D. Deux paramètres sont corrélés s'il existe un angle aigu entre ces paramètres, à condition que la flèche soit suffisamment grande pour être représentée par une des deux dimensions. Deux paramètres ne sont pas corrélés s'il existe un angle de 90° entre ces paramètres.

On observe que les deux premières composantes principales représentent 60% de la variance du jeu de données. On peut donc considérer avec prudence les corrélations possibles entre paramètres. Premièrement, le paramètre angle n'est pas interprétable dans le cercle des corrélations en **Figure 63b** car il n'est pas exprimable suivant les deux dimensions. Pour conclure, cette analyse a permis de confirmer et de pointer des corrélations entre les facteurs : longueur du tube, nombre de clusters, période, longueur du gap, et également d'autres corrélations entre l'intensité maximum, l'intensité moyenne locale et le nombre de clusters. Enfin, il n'apparait pas de corrélation entre les paramètres liés à une longueur et ceux liés à une intensité, ce qui est concordant avec une densité moléculaire indépendante de la longueur du BNNT ainsi qu'une émission très intense localisée dans un cluster lumineux au sein d'un BNNT.

4. Déformation des BNNT et mécanisme de formation des clusters

Le grand rapport d'aspect du cluster induit par le BNNT, c'est-à-dire de l'ordre du micromètre en longueur et du nanomètre en diamètre, permet d'exclure des mécanismes de formation tels que le mûrissement d'Ostwald, les instabilités de Plateau-Rayleigh, les effets de mouillage et la transition de phase spinodale quasi 1D. En effet, ces mécanismes s'appliquent sur des architectures tubulaires solides ou liquides et conduisent généralement à la formation d'amas dont la taille et l'espacement sont de l'ordre du diamètre du tubule [275–278] , ce qui devrait correspondre dans notre cas à des agrégats de 1-10 nm de longueur, ce qui n'est pas le cas puisque le petit cluster observé a une longueur de 480nm. La taille et la périodicité des motifs à l'échelle du micron permettent également d'écarter l'hypothèse d'une migration des molécules induite par le flambage et le pincement des BNNT, car celle-ci ne peut se produire que lors de la flexion de segments de BNNT de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres [77,279,280].

Les corrélations observées, en particulier le lien entre le nombre de clusters et la longueur des BNNT, nous orientent vers une relation mécanique entre matrice/BNNT/cluster.

Comme vu précédemment, la déformation de la matrice et par conséquent l'alignement des 6T@BNNT dans l'axe de traction et l'apparition de clusters permettent de penser à un lien entre migration moléculaire à l'intérieur des 6T@BNNT et flexion des BNNT dans la matrice de PMMA. Pour renforcer ce lien, nous avons étudié le début de l'étape d'étirement en sondant des films PMMA-6T@BNNT étirés de moins de 3% de déformation, soit une déformation insuffisante pour induire l'alignement complet des 6T@BNNT. Nous avons retiré le film de la plaque chauffante immédiatement après l'étirement, pour figer l'état « structural » du film. La **Figure 64** montre des images de fluorescence confocales représentatives des 6T@BNNT détectés dans ces échantillons.

Premièrement, les 6T@BNNT présentent des formes courbes ou ondulées, qui contrastent radicalement avec les formes de tiges droites, systématiquement trouvées dans les 6T@BNNT, que ce soit avant ou après l'étirement complet. Deuxièmement, les clusters sont déjà bien formés, ce qui indique une migration dirigée rapide et à longue distance de milliers de molécules en quelques dizaines de secondes seulement, bien qu'elles soient très confinées à l'intérieur d'un canal 1D. De manière plus frappante, la superposition dans la **Figure 64b** des profils de courbure des BNNT avec ceux des profils d'intensité de la fluorescence 6T, tous deux extraits le long de l'axe des tubes mis en évidence dans la **Figure 64b**, révèle une corrélation claire entre les positions des clusters et des lacunes (gap) avec les déformations le long des BNNT. La courbure des 6T@BNNT a été extraite avec le plugin Kappa sur FIJI. En effet, les maxima de courbure le long des BNNT coïncident avec le début ou la fin d'un cluster. En corollaire, les maxima d'intensité des clusters sont principalement situés dans les parties droites des BNNT.

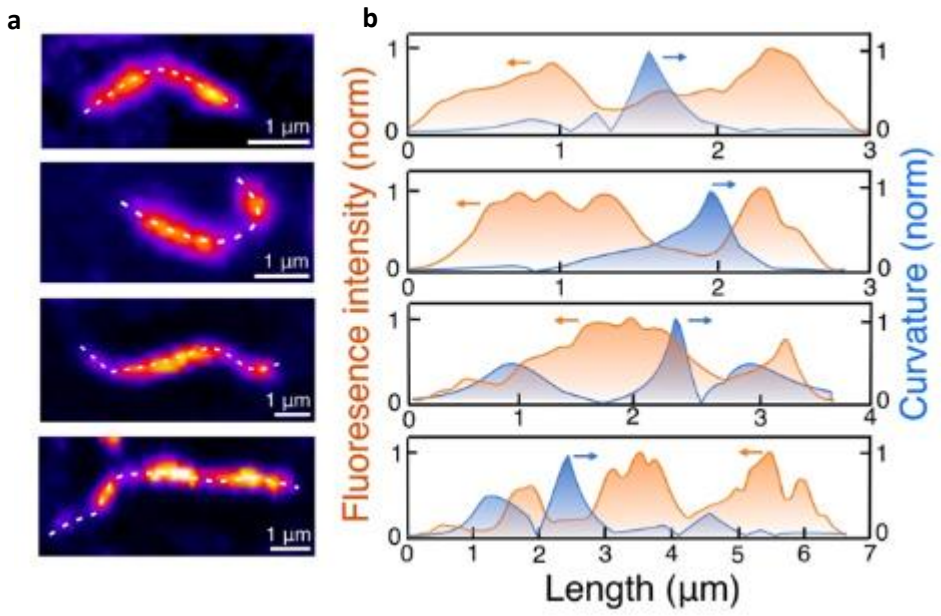


Figure 64 - Force motrice de la diffusion moléculaire active dans les 6T@BNNT.
(a) Images confocales de fluorescence représentative de 6T@BNNT courbés enregistrées au début de l'étape d'étirement du PMMA-6T@BNNT (3%). (b) Superposition des profils d'intensité des 6T@BNNT courbés en fonction de l'axe du tube. Les lignes blanches en pointillé mettent en évidence l'axe du tube le long duquel les profils d'intensité sont extraits.

Une modulation de l'affinité moléculaire avec la paroi du BNNT en fonction de la courbure longitudinale peut expliquer à la fois la diffusion guidée des molécules et la rupture de symétrie le long de l'axe des BNNT, nécessitant par conséquent un faible coût énergétique pour le déplacement des molécules.

Ce faible coût énergétique pour le déplacement peut être expliqué par un fort confinement 1D qui est induit par la paroi des BNNT et se produit sur une section transversale de l'ordre de quelques distances de van der Waals (4 - 10 Å), ce qui confère une symétrie radiale aux forces de van der Waals pouvant s'exercer. Le confinement produit des forces concurrentes à celle de la migration moléculaire sur les molécules et réduit la force d'adsorption exercée entre les molécules et la paroi. En outre, la nature cristalline des parois des BNNT garantit une équivalence énergétique entre deux sites d'adsorption adjacents à l'échelle de la molécule unique, ce qui réduit le coût énergétique associé à l'étape de mouvement élémentaire. Cette facilité de déplacement est visible grâce à la taille des « gap » observée, qui est de l'ordre du micromètre, ce qui est équivalent à un déplacement de molécules sur des distances correspondant à 1000 fois leur propre taille. Par conséquent, la barrière énergétique entre l'adsorption et la diffusion des molécules dans les BNNT doit être considérablement abaissée dans le processus.

La symétrie axiale des molécules favorise leur alignement le long de l'axe du tube. Lorsque celui-ci est courbé, cet alignement est brisé, ce qui concourt statistiquement à la migration des molécules vers les parties non courbées par minimisation d'énergie. Bien qu'il soit difficile de donner des ordres de grandeurs énergétiques au phénomène, une proposition de modèle phénoménologique théorique du critère de diffusion dans les BNNT a été effectuée en collaboration avec le théoricien Raphaël Voituriez du laboratoire Jean Perrin.

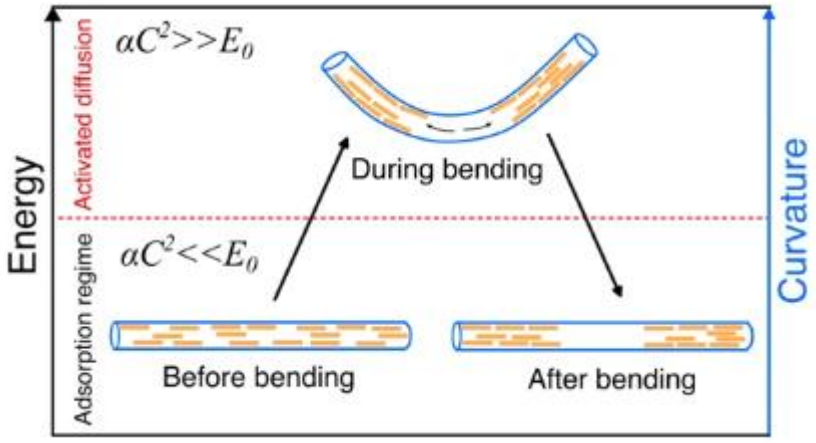


Figure 65 - Diagramme d'énergie potentielle de la diffusion des molécules de 6T à l'intérieur des BNNT induite par la courbure.

Suite à ces considérations, nous proposons un modèle phénoménologique du transport moléculaire dans les BNNT ; son hypothèse microscopique centrale est que l'énergie d'adsorption E des molécules sur la paroi des BNNT dépend de la courbure locale, telle que mis en évidence dans la **Figure 65**. Cette énergie peut s'écrire de façon minimale comme $E=\alpha C^2-E_0$, où $\alpha > 0$ est une constante phénoménologique qui dépend de C la courbure locale du BNNT, et $E_0 > 0$ l'énergie d'adsorption pour les BNNT droits. Le taux de déliaison des molécules des parois peut alors être écrit comme $K=K_0 e^{\beta E}$, où β est l'inverse de la température. Cela conduit à l'équation de diffusion suivante pour la concentration c(x,t) des molécules le long d'un BNNT.

$$\partial_t c(x,t) = \partial_x^2 \big(D(x)c(x,t)\big) \tag{45}$$

Où x représente la coordonnée le long du BNNT. Le coefficient de diffusion, D(x), dépend de la courbure selon $D(x) \propto K(x)$[281].La stabilité observée des motifs pour les tubes droits après la phase d'étirement suggère que $\beta E_0 >> 1$. Ceci est cohérent avec une disparition de D pour les tubes droits, et donc une dynamique arrêtée de la migration des molécules dans cette phase. Cependant, pendant la phase d'étirement, la déformation locale de la matrice polymère déclenche des déformations aléatoires des BNNT, et les domaines avec $C \gtrsim \sqrt{E_0/\alpha}$ deviennent activés avec un D non-nul. Pour une configuration déformée donnée pendant la phase d'étirement et en supposant que la dynamique de déformation des BNNT due à l'étirement est plus lente que la relaxation de c(x), le profil de concentration stationnaire dans les domaines activés est satisfaisant :

$$c(x) \propto \frac{1}{D(x)}) \propto \frac{1}{K(x)} \propto e^{-\beta\alpha C^2} \tag{46}$$

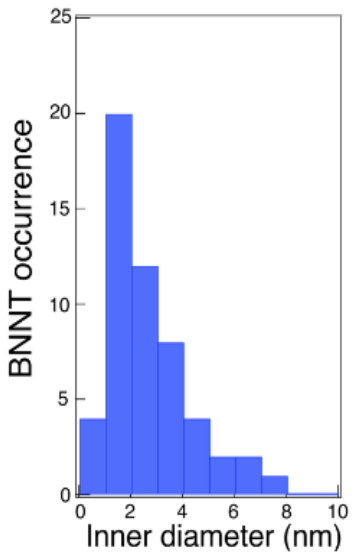
Cet argument montre que la concentration de molécules est minimisée dans les domaines BNNT à courbure maximale, et est donc maximisée dans les domaines droits, comme observé expérimentalement.

5. Longueur de persistance

Nous avons proposé précédemment l'hypothèse selon laquelle la courbure des BNNT est responsable de la diffusion moléculaire dans les 6T@BNNT et induit la formation de clusters. Pour tester cette hypothèse, nous avons cherché à caractériser cette courbure et à la relier aux propriétés mécaniques des BNNT. La courbure des 6T@BNNT peut être reliée aux paramètres intrinsèques du BNNT. La capacité de déformation par sa rigidité est liée à la longueur des BNNT. La rigidité d'un tube est directement liée à sa longueur de persistance, son module d'Young et à son diamètre par la relation[282,283]:

$$l_p = \frac{\pi}{64}\frac{Ed^4}{k_b T} \tag{47}$$

Avec l_p la longueur de persistance, k_b la constante de Boltzmann et T, la température en Kelvin, E, le module d'Young des BNNT et d, le diamètre intérieur des BNNT. Il est admis qu'un tube de longueur (L)< $1.5l_p$ est rigide et ne se déforme pas. Les tubes équivalents à $2l_p$ ou supérieurs à $2l_p$ se déforment (longueur du segment statistique de Kuhn[284]).



On a estimé une valeur de l_p sur la base des données expérimentales. Pour un diamètre compris entre 0,7 et 8 nm, nous avons obtenu l_p =2µm à l_p =34 mm en prenant E=1 TPa[285,286] et T=423.15K. Le maximum de la population dans la distribution de diamètre interne dans nos échantillons de BNNT se situe à 1,5 nm, ce qui correspond à l_p =44µm (voir **Figure 66**). La fluctuation thermique peut « plier » le nanotube comme un polymère semi-flexible si sa longueur de contour dépasse $2l_p$. Dans notre cas, 92% des nanotubes ont une longueur largement inférieure à $2l_p$. Nous pouvons donc considérer que la fluctuation thermique ne peut pas expliquer la flexion des 6T@BNNT dans la matrice PMMA à 150°C.

Figure 66 - Distribution du diamètre interne des BNNT de nos échantillons.

Le paramètre l_p ne pouvant pas expliquer la courbure des BNNT observée dans la **Figure 64**, nous avons considéré une autre grandeur physique : la longueur de persistance statique (l_{sp}). La longueur de persistance statique (l_{sp}) représente la longueur rectiligne maximale dans un filament courbé par une déformation statique (voir **Figure 67**). Pour effectuer cette caractérisation, nous nous sommes appuyés sur le travail de Lee et al, [287]. La longueur de persistance statique l_{sp} peut être dérivée du vecteur « bout à bout » *end to end* du nanotube en prenant sa distance quadratique moyenne $\langle \boldsymbol{R}^2 \rangle$ et du rapport de flexion D_b d'une bobine de tige aléatoire rigide formée par des points de flexion statiques répartis de manière aléatoire $(\{\phi\} = (\phi_1, \phi_2, \ldots, \phi_k))$ le long de l'axe BNNT[287], comme décrit dans l'équation 48 :

$$\langle \boldsymbol{R}^2 \rangle = N^2 \sum_{i=1}^{k} \sum_{j=1}^{k} (\phi_i . \boldsymbol{r_i}) . (\phi_j . \boldsymbol{r_j}) = N^2 b^2 D_b \quad (48)$$

Où *N* est le nombre total de segments unitaires, *k* est le nombre de points de flexion statiques sur une bobine et $\boldsymbol{r}_i$ est le vecteur du segment dans la direction *i* de longueur *b*. En supposant une longueur de segment constante pour la normalisation [288] ($\phi_i = \frac{2l_{p0}}{L}$ et $k = \frac{L}{2l_{p0}}$) et un petit angle (θ) entre les segments adjacents, D_b peut être exprimé par l'équation 49:

$$D_b \equiv \frac{\langle \boldsymbol{R}^2 \rangle}{L^2} \simeq \left(\frac{2l_{p0}}{L}\right)\left(\frac{1+\cos(\theta)}{1-\cos(\theta)}\right) = M\left(\frac{2l_{p0}}{L}\right) = \frac{2l_{sp}}{L} \quad (49)$$

Où $l_{sp} = Ml_{p0}$ étant la longueur de persistance statique, l_{p0} une longueur constante et M une constante pour un angle de flexion fixe qui dépend de la rigidité des BNNT.

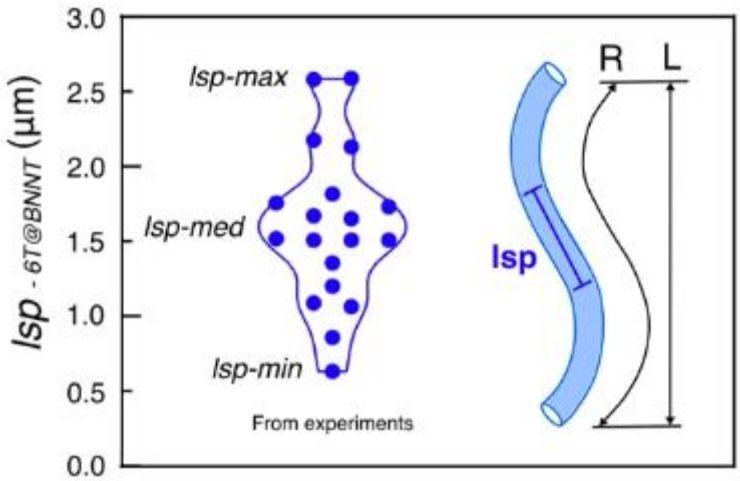


Figure 67 - Distribution des longueurs de persistance statiques mesurées sur 19 6T@BNNT courbés (à gauche). *A droite, représentation schématique de la longueur de persistance de la courbure statique (lsp).*

Nous avons donc mesuré expérimentalement la distribution des valeurs de $l_{sp\text{-}6T@BNNT}$ dans nos échantillons en mesurant $\langle \boldsymbol{R}^2 \rangle_{6T@BNNT}$ et $L_{6T@BNNT}$ à partir d'un ensemble statistique de 19 6T@BNNT courbés, comme le montre la **Figure 67**. À partir de cette distribution, nous avons défini $l_{sp\text{-}min}$ = 630 nm, $l_{sp\text{-}max}$ =2.6 µm et $l_{sp\text{-}med}$ = 1.5 µm, comme étant les valeurs extrema et médianes de $l_{sp\text{-}6T@BNNT}$. Les valeurs de $l_{sp\text{-}6T@BNNT}$ sont bien inférieures à la longueur de persistance l_p[288] des BNNT, que nous avons calculée précédemment (44 microns pour l'hypothèse d'un diamètre interne de 1,5nm).

6. Confrontation du modèle basé sur l_{sp} aux résultats expérimentaux

6.1. Nombre de clusters et l_{sp}

L'objectif de cette partie était de tester l'hypothèse et le modèle décrits précédemment pour savoir si en utilisant uniquement des critères de longueur de 6T@BNNT ainsi qu'une valeur de $l_{sp\text{-}6T@BNNT}$, indépendamment du diamètre des BNNT, nous pouvions prédire le nombre de clusters dans un 6T@BNNT.

Dans la **Figure 68b**, nous avons reporté le nombre de clusters (N_{cl}) par 6T@BNNT en fonction de la longueur des BNNT. Il apparaît tout d'abord qu'une valeur seuil minimale de 1,5±0,3 µm pour la longueur des BNNT est nécessaire à la formation de clusters. Comme illustré dans la **Figure 69a**, cette valeur correspond à deux fois $l_{sp\text{-}min}$ (630nm) à laquelle on ajoute une longueur de « gap » L_{gap} . D'une manière plus générale la longueur du 6T@BNNT peut s'exprimer comme :

$$L_{6T@BNNT} = N_{cl} * L_{cl} + N_{gap} * L_{gap} \quad (50)$$

Avec N_{gap} comme étant le nombre de "gap" dans un 6T@BNNT et L_{cl} la longueur d'un cluster lumineux représenté par sa largeur à mi-hauteur (FWHM). En prenant en compte notre modèle et donc l'introduction de $l_{sp\text{-}6T@BNNT}$ comme L_{cl}, l'expression précédente peut être formulée comme :

$$L_{6T@BNNT} = N_{cl} * L_{sp-6T@BNNT} + \text{Ɛ}(N_{cl} - 1) * L_{sp-6T@BNNT} \quad (51)$$

$$N_{cl} = \frac{L_{6T@BNNT} + \text{Ɛ}L_{sp-6T@BNNT}}{L_{sp-6T@BNNT}(1+\text{Ɛ})} \quad (52)$$

Où nous supposons que $N_{gap} = (N_{cl} - 1)$ et où Ɛ=0,3 est la valeur médiane expérimentale du rapport L_{gap} sur L_{cl}, (les données pour Ɛ sont disponibles en **Figure 68a**).

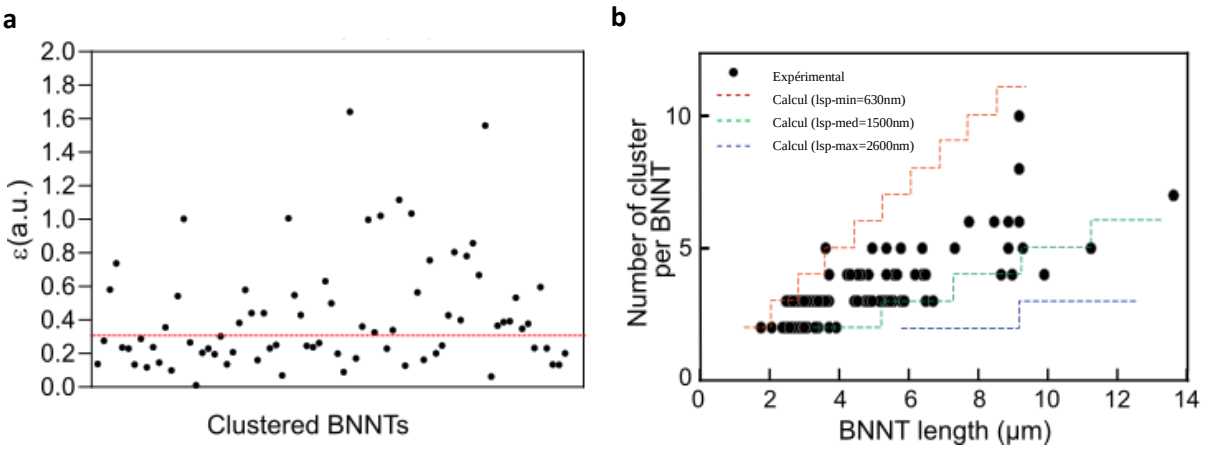


Figure 68 - Description morphologique des clusters dans les 6T@BNNT.
(a) Valeurs de Ɛ le rapport (L_{gap}/L_{cl}) pour chaque BNNT clustérisés. (b) Mesures expérimentales et modélisation du nombre de clusters en fonction de L 6T@BNNT en fonction de la longueur des BNNT.

Une modélisation prédictive du nombre de clusters dans les 6T@BNNT est donc possible en utilisant l'équation 52. En prenant, les valeurs de $l_{sp\text{-}min}$, $l_{sp\text{-}max}$ et $l_{sp\text{-}med}$ et en simulant $L_{6T@BNNT}$ on obtient l'évolution du nombre de clusters en fonction de la longueur des 6T@BNNT (en **Figure 68b**). On peut constater que toutes les valeurs expérimentales du nombre de cluster (Ncl) en fonction de la longueur des BNNT sont bien encadrées par les marches d'escalier simulées correspondant à $l_{sp\text{-}min}$ et $l_{sp\text{-}max}$. Pour généraliser le modèle on a fait tendre Ɛ vers 0, correspondant physiquement à une migration moléculaire moins bonne dans les BNNT lors de la formation de clusters, ce qui donne :

$$N_{cl} = \frac{L_{6T@BNNT} + \text{Ɛ}L_{sp-6T@BNNT}}{L_{sp-6T@BNNT}(1+\text{Ɛ})} \sim \frac{L_{6T@BNNT}}{L_{sp-6T@BNNT}} \qquad (53)$$

Les résultats sont présentés dans la **Figure 69c**. On observe qu'on obtient un meilleur encadrement des valeurs expérimentales. Cette amélioration provient selon nous de l'approximation de mesures dans les « gap ». En effet, par le calcul, on peut obtenir des distances qui sont inférieures à la résolution optique (180nm) et donc quand on calcule le facteur Ɛ on introduit une erreur qui a pour conséquence un meilleur résultat sans l'utilisation de ce pré-facteur. Néanmoins, ce facteur Ɛ est nécessaire pour pouvoir exprimer mathématiquement le nombre de cluster en fonction de sa longueur de persistance statique et de la longueur du BNNT. Une description physique d'une faible ou grande valeur (entre 0 et 1) de Ɛ permet de décrire l'efficacité de diffusion des molécules dans le BNNT.

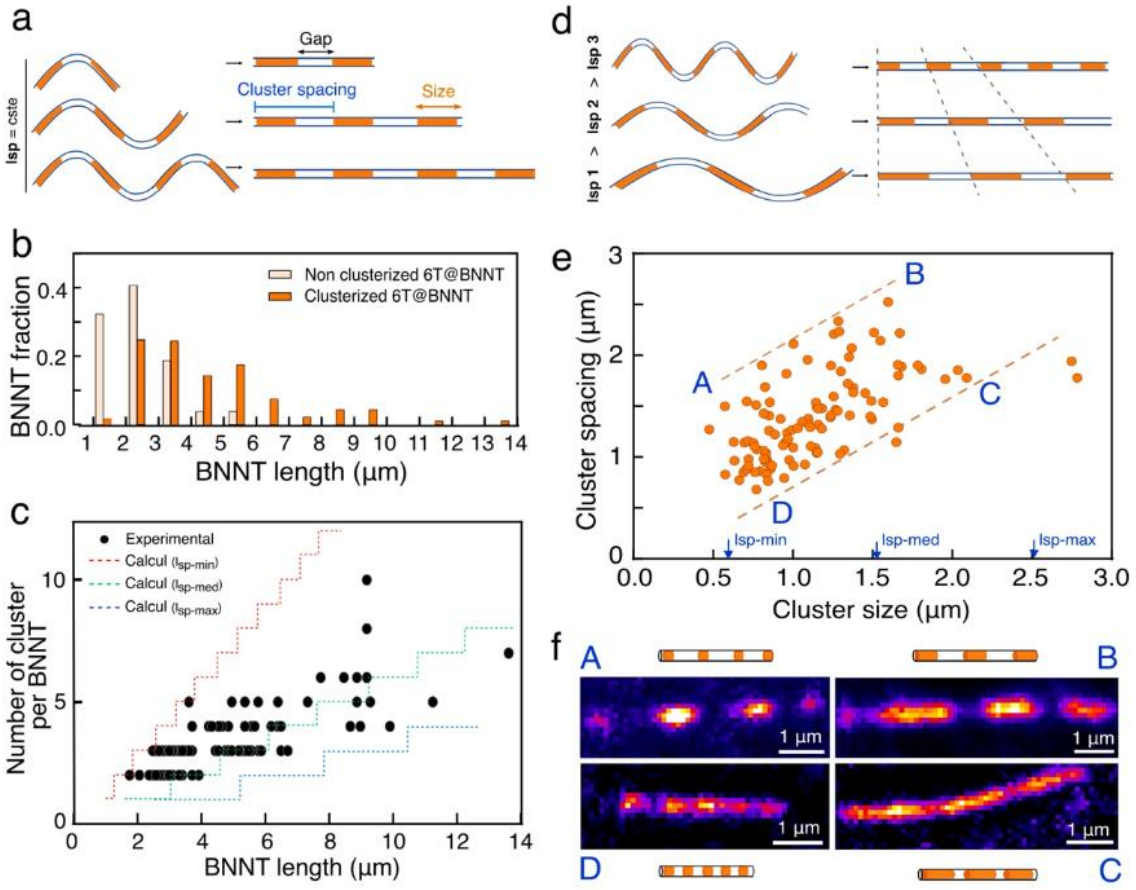


Figure 69 - Morphologie et motifs des clusters dans les 6T@BNNT.
(a) Représentation schématique d'un 6T@BNNT clustérisé à partir de $L_{sp-6T@BNNT}$ et à droite en faisant varier $L_{6T@BNNT}$. (b) Distribution de la population de 6T@BNNT clusterisés et non clusterisés en fonction de la longueur des BNNT. (c) Mesures calculées et expérimentales du nombre de clusters par 6T@BNNT en fonction de la longueur des BNNT. (d) Représentation schématique d'un 6T@BNNT en cluster à partir de 6T@BNNT de longueur constante et de différentes valeurs de $L_{sp-6T@BNNT}$. (e) Espacement moyen des clusters dans un 6T@BNNT en fonction de leur taille moyenne. (f) Exemples sélectionnés de 6T@BNNT en clusters de différentes tailles et périodes, correspondant aux régions A, B, C et D mises en évidence en (e).

6.2. Morphologie des clusters et l_{sp}

Tout d'abord, on constate que les longueurs de clusters les plus petites et les plus grandes mesurées correspondent à respectivement $l_{sp\text{-}min}$ et $l_{sp\text{-}max}$ dans la **Figure 69e**. Deuxièmement, une forte corrélation est observée entre la taille et l'espacement des clusters à l'intérieur d'un 6T@BNNT donné. Ceci est cohérent avec notre modèle de diffusion car une augmentation de $l_{sp\text{-}6T@BNNT}$ (taille du cluster) induit automatiquement un plus grand espacement entre deux maxima de courbure, comme illustré dans la **Figure 69a,d**. Cela implique aussi un allongement homothétique des clusters avec leur espacement. Ces résultats démontrent le lien étroit entre les propriétés mécaniques de flexion d'un BNNT et la morphologie des clusters, qui est déterminée par la longueur du BNNT et par son $l_{sp\text{-}6T@BNNT}$. Cependant, la limite de ce système est qu'il ne prend pas en compte les effets de diamètre interne des BNNT. Le volume interne du BNNT capable d'accueillir la migration moléculaire joue un rôle sur la distance entre clusters. On peut faire l'hypothèse que le diamètre interne des BNNT affecte l'efficacité de migration des

molécules et induit également une variation du facteur de remplissage initial qui fixe le volume libre dans le BNNT. Pour illustrer ces tendances, la **Figure 69f** présente les quatre extrema de distribution des clusters, qui correspondent aux 6T@BNNT en cluster sélectionnés dans la **Figure 69e** dans les zones étiquetées A, B, C et D.

Pour conclure, l'ensemble des résultats montrent que le phénomène n'est pas dépendant de la molécule encapsulée au premier ordre, seule la déformation mécanique du 6T@BNNT est nécessaire à l'apparition de ces clusters. De plus, il n'est pas possible aujourd'hui d'avoir des BNNT de même chiralité donc de même diamètre interne, ce qui ne permet pas d'étudier l'effet du diamètre sur ce phénomène. La compréhension totale du phénomène dans une matrice polymère semble difficile. Cependant, l'apparition des clusters n'est pas réduit au système Matrice-6T@BNNT et doit être observable dans d'autres conditions, par un autre type de stimuli mécanique. Pour tester cela, nous avons voulu induire une déformation mécanique du BNNT dans un autre système.

6.3. Déformation de 6T@BNNT sur un matériau 2D

Une dernière expérience a été réalisé avec Juliette Le BALLE (LP2N-ONERA) qui a rejoint l'équipe en 2024 en thèse. L'objectif de cette dernière expérience était de démontrer que ce phénomène est général et ne nécessite pas des conditions très particulières dans une matrice polymère pour exister. Pour ce faire, nous avons tiré parti des marches topologiques abruptes obtenues par exfoliation dans les matériaux 2D lamellaires (**Figure 70**). Des feuillets multicouches de MoS_2 ont été exfoliés et déposés sur Si/SiO_2 à l'aide de PDMS sur des substrats préalablement marqués avec des marques métalliques pour leur localisation. Les 6T@BNNT ont ensuite été déposés par « *drop cast* » et séchés sur la région d'intérêt (voir protocole Chapitre 2). L'imagerie simultanée en fluorescence confocale et par réflectance, combinée au profilage topologique par microscopie à force atomique pour localiser les 6T@BNNT ont permis de sonder leur profil d'intensité de fluorescence en fonction de la topologie du MoS_2. On observe qu'une modulation de la fluorescence se produit dans les $6T@BNNT/MoS_2$, qui s'apparente à celles observées dans les expériences précédentes (**Figure 70**).

Il est intéressant de noter que les régions caractérisées par une diminution du signal de luminescence sont localisées au niveau des marches topologiques formées par les changements abrupts d'épaisseur du MoS_2 dans la plage de 10 à 60 nm, comme le montre la **Figure 70c,d**. Cela démontre que la courbure des BNNT, induite par l'adsorption de van der Waals à travers les marches topologiques, conduit également à une diffusion activée des molécules des parties courbes vers les parties droites des BNNT. Enfin, une dépendance claire entre le taux de déplétion moléculaire dans le BNNT et l'épaisseur de la marche est observée **Figure 70g**, ce qui indique que plus les BNNT sont arqués localement, plus la diffusion des molécules est efficace.

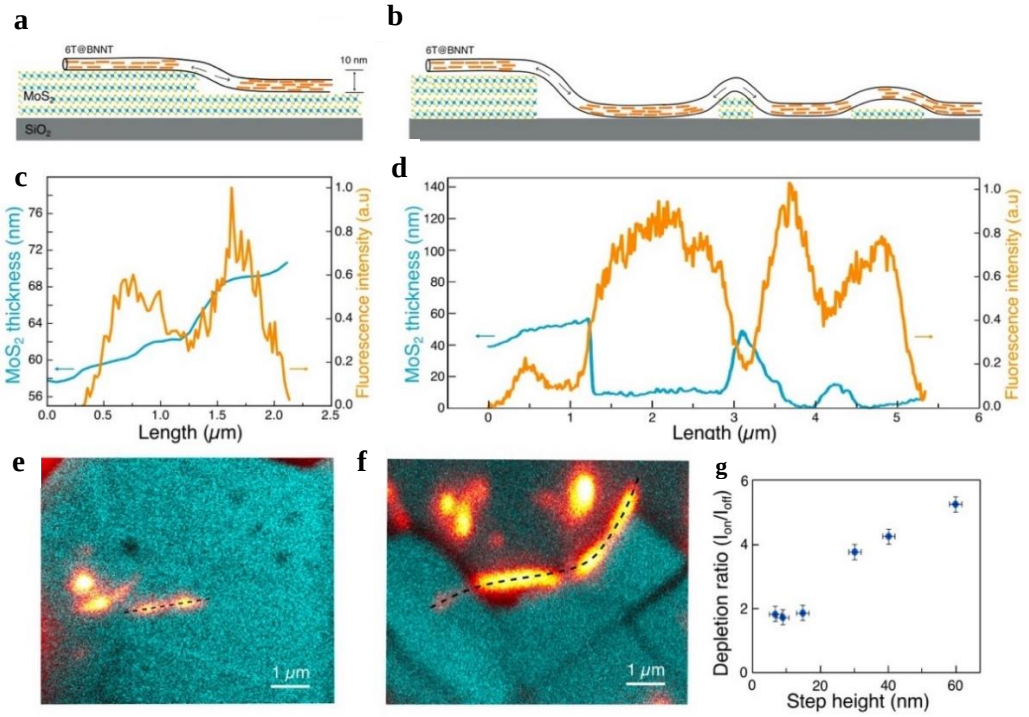


Figure 70 - Formation déterministe de clusters dans des 6T@BNNT déposés sur substrats de MoS2 exfoliés.
(a,b) Représentation schématique des 6T@BNNT déformés par les marches de MoS_2 montrées en (c) et (d). (c) et (d) Superposition de l'intensité de fluorescence (en orange) et du profil topologique de surface (en bleu turquoise) des 6T@BNNT présentés en (e) et (f) et mis en évidence par une ligne noire en pointillés. (e) et (f) Superposition de la réflectance (bleu turquoise) et de l'image de fluorescence (orange) de 6T@BNNT localisés, déposés sur des marches topologiques MoS_2/MoS_2 (e) et MoS_2/SiO_2 (f). (g) Evolution du ratio de déplétion, extrait du profil de fluorescence, en fonction de la hauteur de la marche topologique.

Une limite de cette expérience consiste dans la régularité de la taille des marches dans le flake de MoS_2. Nous avons donc envisagé dans le futur d'utiliser un substrat nano structuré par lithographie avec des tranches de hauteur et de largeur préalablement fixées. De sorte que le nombre d'émetteur/cluster dans un BNNT pourra être parfaitement contrôlé.

Pour résumer l'ensemble de cette première partie de chapitre, nous avons proposé un mécanisme expliquant le phénomène de formation de clusters dans les 6T@BNNT après une traction dans une matrice de PMMA. Notre étude révèle qu'une diffusion moléculaire efficace est activée dans la partie courbée des BNNT sous l'effet de stimuli mécaniques. Le phénomène peut être décrit comme une diffusion guidée à l'aide d'un modèle simple basé sur les régimes d'adsorption et de diffusion moléculaires dans les BNNT. Les résultats révèlent également que le gradient de courbure détermine la direction de la migration moléculaire le long de l'axe du BNNT. Ce nouveau mécanisme de diffusion post-encapsulation nous permet d'obtenir une formation périodique d'agrégats J brillants et alignés avec des espacements périodiques de l'ordre du micromètre et des longueurs finies. Cette découverte ouvre la voie à une nouvelle méthode déterministe pour élaborer des architectures supramoléculaires 1D fluorescentes avec des BNNT.

7. Modulation du signal de fluorescence des 6T@BNNT par stimuli photo induit

Nous abordons ici le deuxième moyen étudié pour induire une modulation du signal de fluorescence dans les 6T@BNNT: par excitation localisée sous flux lumineux intense. Pour cela, nous sommes venus sélectivement « éteindre » de manière irréversible la luminescence le long des 6T@BNNT. L'expérience consiste à imager un 6T@BNNT dispersé dans une matrice de PDMS et ensuite à balayer le faisceau d'excitation plusieurs fois sur le même segment du 6T@BNNT jusqu'à extinction de la luminescence (voir **Figure 71**). Deux hypothèses sur l'origine de cette extinction ont été étudiées, toute deux liées à l'absorption des molécules encapsulés dans les BNNT : la première est un photoblanchiment et la seconde un mécanisme photo thermique dans les 6T@BNNT. Dans cette partie, nous avons d'abord étudié le phénomène à l'échelle du 6T@BNNT individuel puis nous l'avons utilisé sur des ensembles de 6T@BNNT pour créer des motifs 1D et 2D.

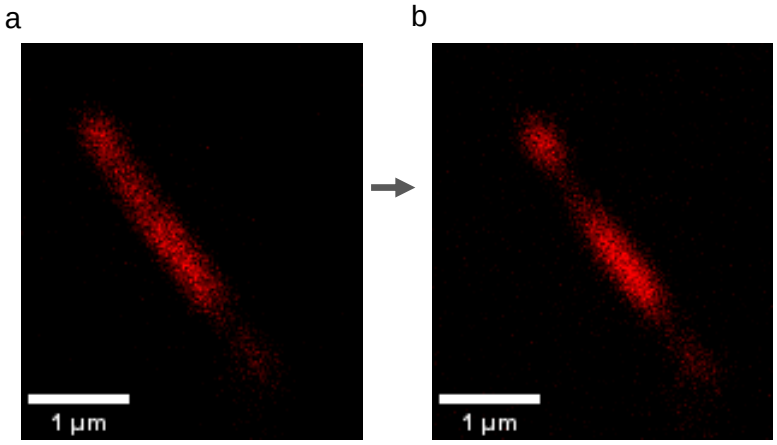


Figure 71 - Image de fluorescence cofocale d'un 6T@BNNT dans une matrice de PDMS.
Avec λEx=514nm et une collection entre 540 -776nm avant (a) et après (b) avoir concentré trois lasers (λEx=498nm, λEx=506nm, λEx=516nm) d'une puissance de 24µW pendant 5min avec un temps de résidence sur pixel 83.5µs, et 16 répétitions (image de droite).

7.1. Etude du mécanisme d'extinction photo induit par caractérisation optique

Le but de l'expérience est de regarder l'influence de la longueur d'onde d'excitation sur le phénomène d'extinction afin d'étudier une possible corrélation avec la longueur d'onde d'absorption des molécules dans le BNNT. Pour cela, nous avons sélectionné un 6T@BNNT bien homogène (voir **Figure 72c**) pour tester des expositions à différentes longueurs d'onde sur le même 6T@BNNT dans les mêmes conditions de puissance et de temps d'exposition. Les résultats de l'expérience sont montrés dans la **Figure 72**.

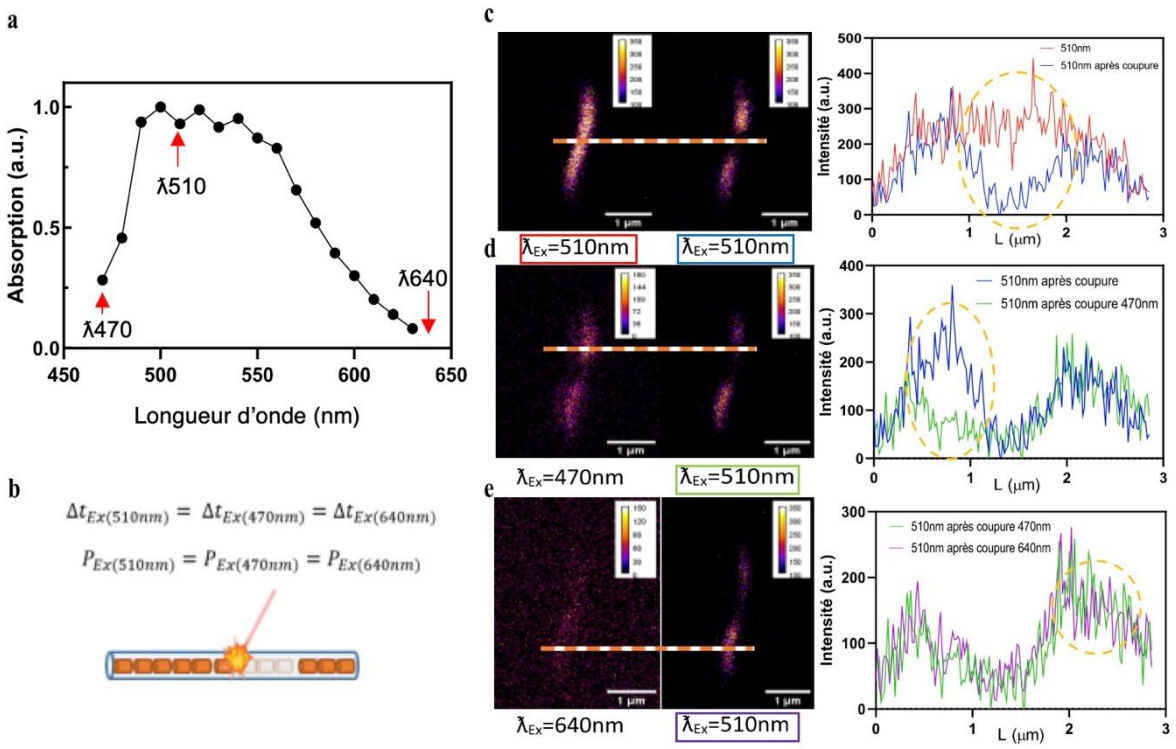


Figure 72 - Etude du phénomène d'extinction photo induit en fonction de la résonance optique des 6T.
(a) Profil d'excitation d'un 6T@BNNT dans une matrice de PDMS. (b) Description des paramètres de l'expérience (Δt=8min, P=24µW, temps de résidence sur pixel 83.5µs, 16 répétitions et somme de la valeur des pixels de la ligne). (c) A gauche, image confocale du 6T@BNNT avant et après quenching à λEx=510nm. A droite, intensité avant et après quenching. (d) A gauche, image confocale du 6T@BNNT avant et après quenching à λEx=470nm. A droite, intensité avant (λEx=470nm) et après quenching (λEx=510nm). (e) A gauche, image confocale du 6T@BNNT avant et après quenching à λEx=640nm. A droite, intensité avant (λEx=640nm) et après quenching (λEx=510nm).

Nous avons premièrement réalisé une série d'image de fluorescence de ce 6T@BNNT avec différents λ_{Ex}, tous les 10nm entre 470 et 630nm et tracé son intensité de fluorescence pour connaitre son profil d'excitation. On observe que le maximum d'absorption du 6T@BNNT dans le PDMS se situe vers 510nm (**Figure 72a**). Dans un deuxième temps et en fonction du profil d'excitation, nous avons réalisé l'expérience de photo extinction. Pour cette expérience, nous avons travaillé à la même puissance et pendant la même durée (8min) mais en sélectionnant trois longueurs d'onde dans le profil (**Figure 72a)** de façon à encadrer la résonance (**Figure 72b**). La plage d'observation du signal de PL est comprise entre 650 et 751 nm pour l'ensemble de l'expérience. On définit l'efficacité d'extinction de la PL comme le rapport d'intensité avant et après excitations aux différentes longueurs d'onde puis en imageant avec λ_{Ex}=510nm.

On observe une extinction quasiment complète du signal de PL pour une excitation à λ_{Ex}=510nm (**Figure 72c**). Cette extinction représentera 100% d'efficacité pour la suite. En répétant l'expérience à λ_{Ex}=470nm on obtient une extinction efficace à 27%. Enfin en répétant l'expérience avec λ_{Ex}=640nm, donc presque hors du domaine d'absorption du PDMS-6T@BNNT, on obtient une efficacité de 0%. La portion de 6T@BNNT éteinte est de 270nm environ.

Si on compare ces résultats avec ceux en absorption (**Figure 72a**), on observe que pour λ_{Ex}=470nm on a une efficacité d'absorption de 28% alors qu'elle est de 100% pour λ_{Ex}=510nm

(100%). Ces résultats montrent que l'efficacité d'extinction de la PL est reliée aux propriétés d'absorption des molécules de 6T encapsulées.

Le deuxième paramètre étudié est la puissance du laser pour une même longueur d'onde d'excitation (λ_{Ex}=510nm, P=24µW, temps de résidence sur pixel de 83.5µs, 10 répétitions et somme de la valeur des pixels de la ligne). Les résultats de l'expérience sont présentés dans la **Figure 73.** Les conditions expérimentales d'imagerie sont décrites dans le Chapitre 2. On observe une perte de signal de 74% pour une largeur d'extinction de 280nm avec 100% de puissance du laser λ_{Ex}=510nm (**Figure 73a**). Pour une puissance de 66%, dans les mêmes conditions, on obtient une perte d'intensité de 40% (**Figure 73b**). Enfin pour une puissance de 33%, dans les mêmes conditions, il n'est pas possible de voir une variation significative de l'intensité du signal (**Figure 73c**). Ces résultats illustrent qu'une augmentation de la puissance du laser à temps d'illumination constant engendre une extinction plus importante de la PL.

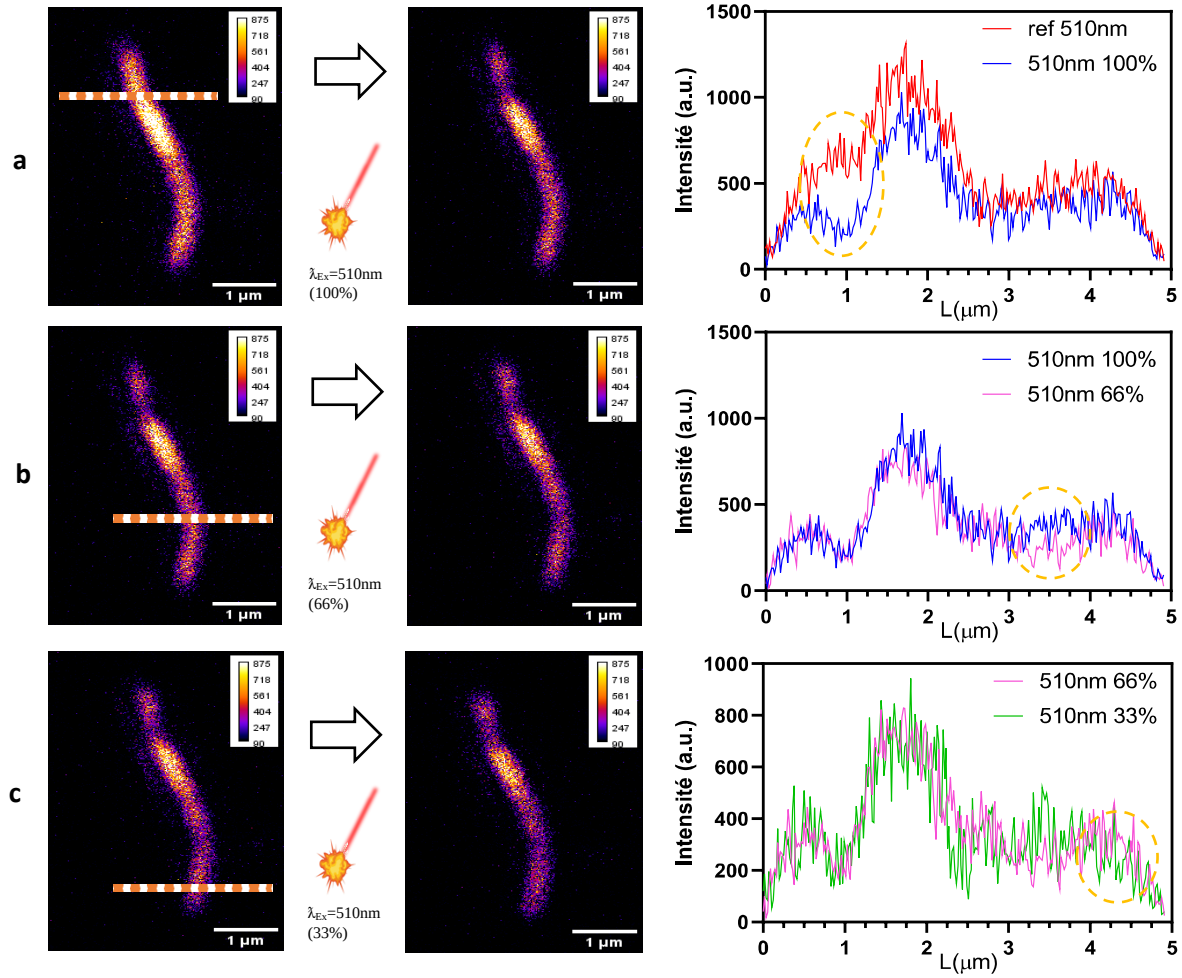


Figure 73 - Etude de l'efficacité en fonction de la puissance d'excitation λEx=510nm avec une collection de la PL entre 650 et 751nm. *(a) A gauche, image confocale de la PL d'un 6T@BNNT à λEx=510nm, au centre, le même tube après 40s après illumination à 100% de λEx=510nm, à droite le spectre d'intensité du 6T@BNNT avant et après illumination. (b) A gauche, image confocale de la PL du 6T@BNNT à λEx=510nm, au centre, le même tube après 40s après illumination à 66% de λEx=510nm, à droite le spectre d'intensité du 6T@BNNT avant et après illumination. (c) A gauche, image confocale de la PL d'un 6T@BNNT à λEx=510nm, au centre, le même tube après 40s après illumination à 33% de λEx=510nm, à droite le spectre d'intensité du 6T@BNNT avant et après illumination.*

Enfin deux dernières expériences ont été réalisées avec pour but d'orienter vers un phénomène de dégradation thermique responsable de l'extinction ou bien d'une réaction de polymérisation des 6T dans le BNNT, déjà observée récemment dans des 6T@CNTs exposés à des températures variant entre 200 et 400°C refs[218,220] et sur substrats Ag(001) et Au(001) dès 150°C ref[289]. La première expérience consiste à étudier qualitativement cette extinction en variant la nature du substrat utilisé pour déposer les 6T@BNNT présenté dans le **Tableau 7**:

Tableau 7 - Présentation des différents échantillons utilisés lors de cette étude et de leur valeur de conductivité thermique.

	Extinction de la PL	**Conductivité thermique ($W.m^{-1}.K^{-1}$) à 25°C**
Lamelle de verre	Non	1
Dans du PDMS	Oui +++	0.25
Dans du PMMA	Oui +++	0.21
Sur du PDMS	Oui ++	(0.025-0.25)
Air		0.025
BNNT		55-170[290]

On remarque dans le tableau 7 que le BNNT est un excellent conducteur thermique et que le PDMS et PMMA sont plutôt de mauvais conducteurs thermiques. Nous avons remarqué que plus le substrat est conducteur thermique moins le phénomène d'extinction est observé. Cette observation oriente vers un mécanisme thermique reponsable de l'extinction. On peut également considèrer le *photobleaching* comme un mécanisme possible de cette extinction. Cependant, l'accès à des dérivés réactifs de l'oxygène (DRO), une des causes les plus courantes de *photobleaching* pour les colorants organiques, est plus difficile dans les matrices de PMMA ou PDMS qu'à l'air libre. Or c'est dans la matrice que l'extinction est la plus efficace. Par ailleurs, il a déjà été montré que les 6T@BNNT ont des propriétés de résistance au photobleaching en comparaison à la molécule libre de 6T[19].

Une deuxième expérience pour explorer l'hypothèse d'une dégradation thermique est une étude Raman du 6T@BNNT. Pour cela, nous avons déposé des 6T@BNNT sur substrat SiO_2 par drop cast puis nous avons excité un 6T@BNNT en excitation focalisé à λ_{Ex}=532nm et une puissance de 900µW) ce qui a conduit à une extinction importante de la PL du 6T@BNNT en 210s (**Figure 74**). L'ensemble du protocole est décrit au Chapitre 2. Le spectre de PL du 6T@BNNT, il est en accord avec ceux déjà observés (**Figure 74a**). Nous avons également réalisé un spectre Raman du 6T@BNNT et bien identifié le mode de résonance du 6T à 1460cm^{-1} correspondant au mode C=C dans les 6T (Chapitre 2). On observe une extinction linéaire de la PL (**Figure 74c,d**) en fonction du temps d'illumination ainsi qu'une diminution linéaire du pic d'intensité Raman. Plus précisément, on observe que la vitesse d'extinction de la PL est à peu près deux fois plus rapide que pour le Raman. Cette extinction est expliquable par une détérioration de la structure de la molécule de 6T. Une interprétation du phénomène de diminution linéaire est selon nous dû à une dégradation progressive des molécules présentes sous le faisceau, qui par conséquent ne s'abiment pas toutes en même temps mais à la même vitesse ce qui renforce l'hypothèse d'un phénomène diffusif comme une dégradation thermique.

L'absence d'élargissement spectral du mode Raman lors de sa diminution en intensité permet d'évacuer l'hypothèse de polymérisation[218]. La faible présence de dérivés réactifs de l'oxygène dans le PDMS nous conduit à conclure que la diminution de la PL et du pic Raman est induite par une dégradation structurelle plutôt d'origine thermique des molécules de 6T dans le BNNT.

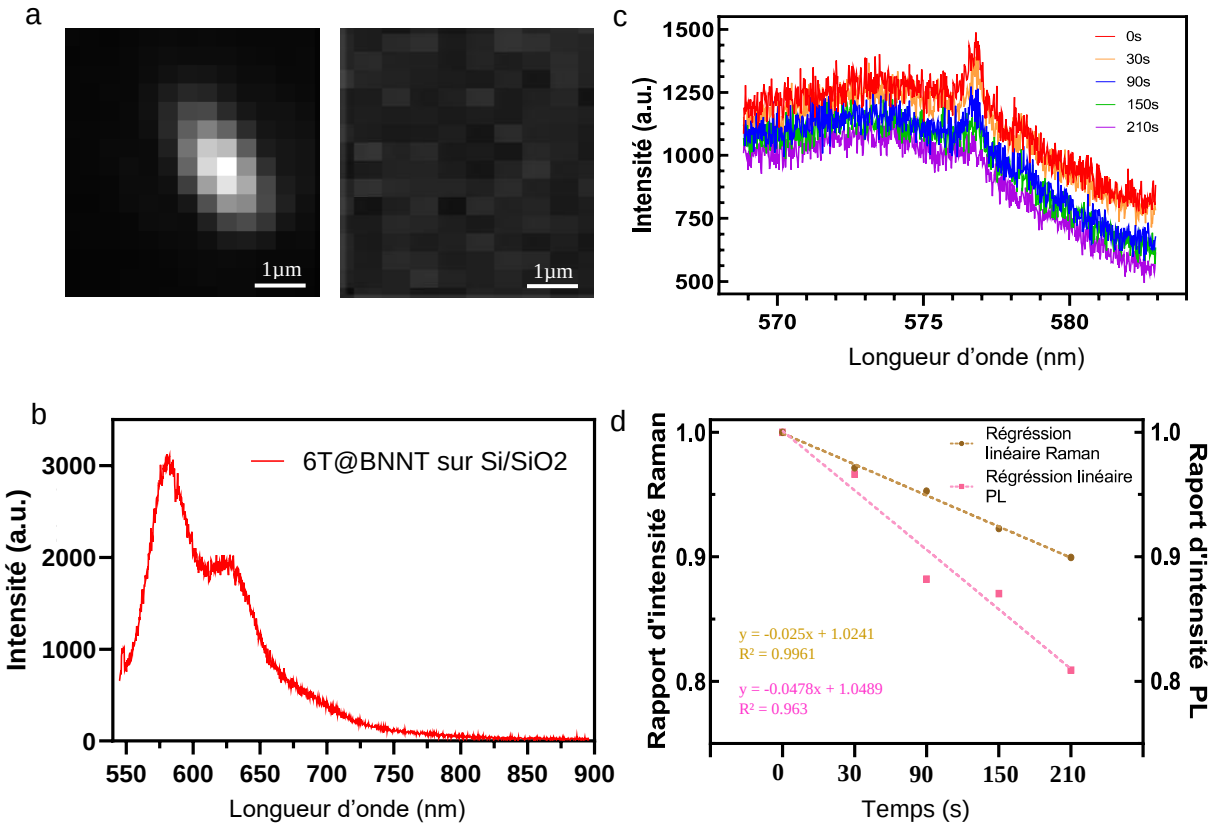


Figure 74 - Cinétique de dégradation photoinduite suivie par PL et Raman d'un 6T@BNNT.
(a) Image PL d'un 6T@BNNT sur surbstrat SiO2 avec λEx=532nm, une puissance de 500µW et 5s d'acquisition. (b) Spectre PL du 6T@BNNT (a) avec λEx=532nm, une puissance de 500µW et 30s d'acquisition. (c) Spectre Raman du 6T@BNNT (a) avec λEx=532nm, une puissance de 900µW et un temps d'acquisition variant entre 0s et 210s. (d) Graphique de comparaison de la diminution du signal Raman (rapport du pic Raman sur ligne de base) et de la PL en fonction du temps extrait de (c).

7.2. Utilisation de l'extinction photo induite pour le nano codage d'information

L'objectif est de démontrer que nous pouvons mettre en œuvre ce mécanisme d'extinction locale pour encoder une information le long d'un 6T@BNNT individuel dans un premier temps puis dans un ensemble de 6T@BNNT dans un deuxième temps. Une première modulation du signal a été effectuée pour venir sélectivement écrire une lettre en codage Morse à l'intérieur d'un 6T@BNNT de longueur 4,5µm dans une matrice de PDMS (**Figure 75**). En répétant l'opération sur plusieurs 6T@BNNT, il est possible d'assembler plusieurs 6T@BNNT pour permettre la transmission d'informations ici le mot « CNRS » (**Figure 75**).

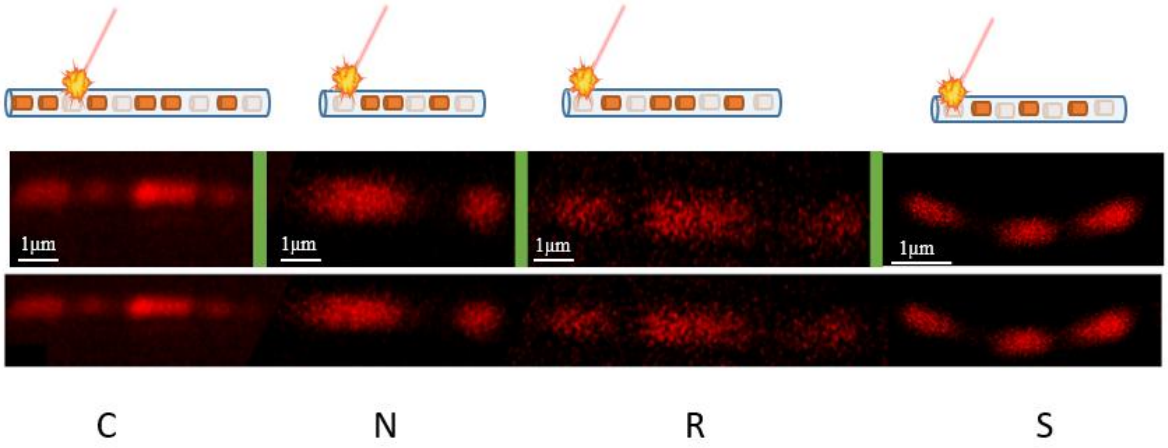


Figure 75 - Réalisation d'un message en codage Morse au sein de plusieurs 6T@BNNT insérés dans une matrice de PDMS.
Représentation de l'extinction sélective au sein des 6T@BNNT et image de fluorescence confocale de la PL (540-776nm) de 6T@BNNT dans le PDMS avec ƛEx=514nm représentant le message CNRS en codage Morse.

Sur la base de ces résultats, on peut imaginer la réalisation d'un encodage en 2D fluorescent comme un QR code par exemple. L'idée pour la réalisation de ce QR-Code est de transmettre de l'information de manière cachée (liée à la taille du QR-code 80µm, et aux propriétés fluorescentes (le film n'émet pas de signal si on ne l'excite pas) et de façon durable grâce aux propriétés de stabilisation des colorants dans les BNNT vis-à-vis des conditions de leur environnement. L'idée à la réalisation de ce QR-Code était d'encoder de l'information de manière confidentielle de par sa taille, de l'ordre de 100µm, et de par ses propriétés de fluorescence puisque le motif n'est visible que s'il est excite photo-excité. De plus la fluorescence est protégée de façon durable grâce à la paroi du BNNT.

La réalisation de ce QR-code débute par le dépôt d'un film de 6T@BNNT sur du PDMS car c'est un mauvais conducteur thermique et qui est facilement manipulable (voir chapitre 2 pour plus de détails sur le protocole expérimental) (**Figure 76)** . On vient ensuite sélectivement exposer certaines régions d'intérêt pour écrire un damier dans le film déposé.

La **Figure 76a,b,c** présente les résultats obtenus pour un damier 2x2 (10µmx10µm). Cette technique est très similaire à la lithographie laser.

Enfin la **Figure 76d,e**, est une représentation simulée du QR-code en prenant comme pixel allumé et éteint ceux du damier. Il existe cependant deux contraintes à sa réalisation. La première est la durée nécessaire à notre équipement pour faire le motif, la réalisation d'un motif de 20µmx20µm nécessite 2 heures d'illumination avec 6 lasers à pleine puissance dans le domaine d'absorption de 6T@BNNT. Un motif entier prendrait 32 heures avec notre équipement et cette technique. La deuxième contrainte est la qualité du film de BNNT, en effet suivant la technique de déposition par transfert de film de 6T@BNNT ou bien par une succession de « drop-cast » de 6T@BNNT qu'on vient laisser sécher à la surface du substrat, l'épaisseur et l'homogénéité du film n'est pas la même (chapitre 2 pour plus de détails sur les protocoles expérimentaux). La réalisation d'un QR code entier étant très chronophage, nous avons décidé de mettre de côté sa réalisation. Ces résultats confirment néanmoins en principe la réalisation possible de ce genre de motif 2D.

A titre de discussion, ce système possède selon nous deux grands avantages par rapport à d'autres systèmes luminescent à ces échelles[195,196]. Le premier avantage est dans la sécurisation face à une reproduction, en effet en fonction des molécules encapsulées la signature spectrale ne sera pas la même. Et le deuxième avantage est dans la rapidité de transmission de l'information. Le temps de vie de fluorescence de ces systèmes est d'une centaine de picosecondes. L'ajustement du temps de vie par la composition moléculaire et le couplage superradiant (Chapitre 5) est aussi un degré de liberté supplémentaire pour le codage et représente une plus-value significative par rapport à d'autre systèmes, comme les billes fluorescentes ou les surface nanostructurées. Cependant, le QR doit être dans ce cas observé par un microscope à fluorescence résolue en temps pour vérifier la signature spectrale et temporelle du système ce qui semble compliqué et trop onéreux à l'heure actuelle.

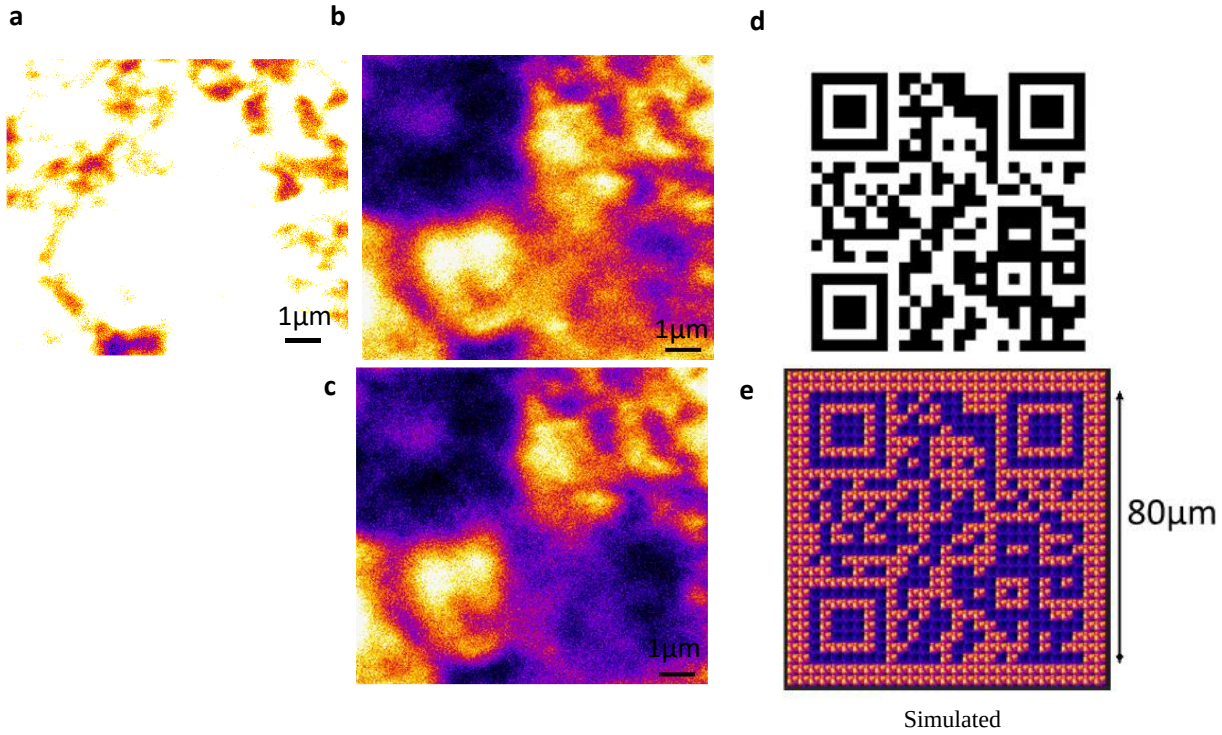


Figure 76 - Développement d'un motif QR code basé sur l'extinction sélective d'un film de 6T@BNNT sur PDMS.
(a) Image confocale de la PL comprise entre 536 et 776nm avec λEx=514nm d'un film de 6T@BNNT (b) Même image après illumination sélective d'une zone de 5µmx5µm. (c) Même image après illumination sélective d'une deuxième zone de 5µmx5µm2. (d) Exemple d'un QR code. (e) Représentation de ce QR code avec les carrés allumé et éteint de (b) et (c).

8. Conclusion

Nous avons montré dans ce chapitre que la modulation de signal le long de l'axe du 6T@BNNNT (post-encapsulation) pouvait être réalisée efficacement par deux méthodes complémentaires et distinctes : Premièrement par stimuli mécanique, dépendant de la courbure locale du BNNT qui induit un mécanisme de diffusion moléculaire fortement relié aux propriétés morphologiques et mécaniques des BNNT (diamètre, longueur, module d'Young). Deuxièmement, par stimuli photo-induit, essentiellement relié aux propriétés d'absorption des molécules et par conséquent à un effet thermique entrainant l'extinction de la photoluminescence par dégradation de la structure des 6T. Ces deux techniques ouvrent la voie

à un contrôle déterministe et stable (>24 mois) de l'organisation spatiale et de l'émission des MOL@BNNT permettant le stockage et la transmission d'informations.

Chapitre 5 : Propriétés optiques de chaines dipolaire encodées dans les BNNT

Les phénomènes d'interaction et de couplage entre molécules peuvent se traduire par des signatures dans le domaine spectral, comme nous l'avons observé pour l'agrégation J dans les 6T@BNNT, mais aussi dans le domaine temporel. En effet, les mécanismes de transferts d'énergie et ou d'effet collectifs dipolaires peuvent modifier profondément la dynamique excitonique des canaux radiatifs et la décroissance de fluorescence (temps de vie de fluorescence). Par exemple, il est attendu une diminution en 1/N du temps de vie de fluorescence pour un système superradiant constitué de *N* dipôles parfaitement couplés.

Nous avons souligné dans l'introduction qu'un enjeu majeur pour le contrôle des propriétés optiques d'un ensemble de molécules résidait essentiellement dans l'espacement et l'orientation relative des dipôles moléculaires à l'échelle du nanomètre. Dans l'hypothèse que le BNNT permettait de tendre dans cette direction, nous avons d'abord montré que le confinement 1D induisait un alignement des dipôles des 6T encapsulées et que le diamètre jouait un rôle important dans la façon dont s'agrègent les molécules de 6T (Chapitre 3). En revanche, ces systèmes 6T@BNNT ne permettent pas un positionnement contrôlé des dipôles le long de l'axe et encore moins de manipuler les dipôles à l'échelle de la molécule unique puisqu'un BNNT contient entre 300 et 1200 molécules environ par micron de longueur, suivant le diamètre et le taux de remplissage. Le réassemblage moléculaire par diffusion activée présenté dans le Chapitre 4 ne permet pas non plus d'agencer des émetteurs individuels dans les BNNT puisqu'il intervient sur de grands ensembles de centaines de molécules par cluster. Dans ce chapitre, nous avons donc cherché une stratégie pour contrôler la position de molécules uniques dans les BNNT.

Dans une expérience préliminaire, nous avons comparé les temps de vie de fluorescence de molécules de 6T confinées dans un BNNT lui-même inséré dans une matrice de PMMA, avec celui de molécules de 6T dispersées directement dans une matrice de PMMA à une densité de 850 molécules par microns cube, ce qui donne un espacement moyen d'environ 60 nm. L'espacement moyen des 6T dans les 6T@BNNT est de l'ordre du nm. Ces deux échantillons ont été caractérisés par FLIM à une longueur d'onde d'excitation de 488nm (**Figure 77**). Les détails de l'imagerie FLIM sont donnés au Chapitre 2

Le temps de vie de la molécule libre dans le PMMA est de 890ps. Cette valeur est comparable à celle de la littérature dans le PMMA (800ps)[150] ainsi que celle en solution (900ps)[154]. Le temps de vie de fluorescence des 6T@BNNT suit, quant à lui, une décroissance quasi mono-exponentielle avec une première composante (99.4%) à 127 ± 5 ps et une seconde composante (0.6%) à 1.546 ± 0.245 ns, soit un temps de vie moyen de fluorescence pondéré par l'amplitude de 0.135ps. Cette mesure de temps de vie a été répétée sur 13 6T@BNNT différents avec des résultats similaires (**Figure 77d**) (127 ps comme valeur médiane de la statistique des TVF). De manière surprenante le temps de vie de fluorescence (TVF) des 6T@BNNT est plus petit d'un facteur 7 comparativement aux 6T libres et laisse entrevoir l'hypothèse d'un effet collectif entre molécules de 6T dans le BNNT. La différence majeure entre ces deux échantillons est l'orientation des molécules, alignées dans les 6T@BNNT et aléatoirement orientées dans le

PMMA. Les espacements sont aussi diffèrents de près d'un ordre de grandeur (1nm vs 60 nm). Enfin, l'environnement diélectrique au contact des molécules est très différent entre les deux cas.

Pour mieux comprendre ce phénomène, nous avons souhaité étudier cet effet pour des cas d'espacements intermédiaires et contrôlés et dans un même environnement diélectrique. Plus précisément, explorer les interactions dipolaires entre molécules depuis une chaine de molécules uniques dont chacune est espacée de plus de la longueur d'onde, à l'agrégat moléculaire où les molécules sont seulement espacées de quelques Angströms.

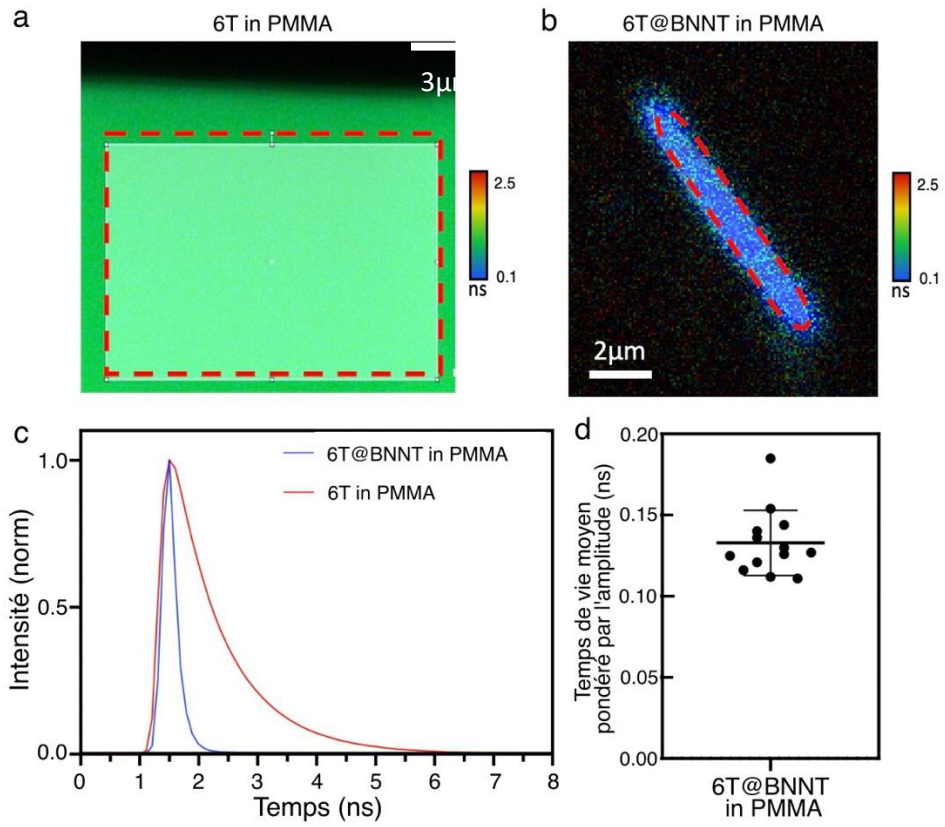


Figure 77 - Etude de temps de vie de fluorescence de molécules uniques de 6T figées dans du PMMA et de 6T@BNNT dispersés dans du PMMA.
Image confocale FLIM d'un film de PMMA chargé de molécules de 6T (a) ou de 6T@BNNT (b) avec une lonngueur d'onde d'excitation λ_{ex}=488nm et un intervalle de collection λ_{col} = [550 nm - 750 nm]. (c) Courbe de décroissance d'intensité de fluorescence du PMMA-6T et de PMMA-6T@BNNT. (d) Temps de vie moyen de fluorescence de 6T@BNNT-PMMA pondéré par l'amplitude des deux composantes.

1. Réalisation de chaines dipolaires encodées (CDE)

Dans ce contexte, nous avons développé le concept de chaine de dipôles encodée (CDE) dans lequel on utilise le BNNT comme gaine diélectrique pour « composer » une séquence de nano émetteurs de photon intercalés par des molécules sans activité optique dans le domaine de longueurs d'onde des émetteurs. La réalisation d'un CDE@BNNT implique donc l'encapsulation de deux types de molécules différentes dans un même BNNT. Jusqu'à présent, l'encapsulation dans les BNNT ne concernait qu'un seul type de molécules (6T ou DPP2, etc.). Le premier objectif de ce chapitre a donc été de réaliser l'encapsulation hétérogène dans les

BNNT avec deux types de molécules organiques. Le deuxième objectif a été de contrôler l'espacement entre molécules fluorescentes et de sonder leurs propriétés optiques.

1.1. Est-il possible d'encapsuler deux espèces de molécules différentes à l'intérieur d'un même BNNT ?

1.1.1. Défis pour l'encapsulation hétérogène et approche retenue

L'hypothèse générale que nous avons posée pour réaliser une encapsulation hétérogène est que la composition de l'ensemble de molécules confinées dans un BNNT est une image de la composition du réservoir de molécules à encapsuler. Pour un mélange de plusieurs types de molécules, cette hypothèse reste vraie si elles ont une même cinétique d'encapsulation. Pour remplir notre objectif d'étude, deux conditions sur les molécules sont posées : 1- les deux molécules doivent avoir des tailles et des formes compatibles avec le diamètre du BNNT pour être encapsulées. 2- La caractérisation optique du système doit permettre de distinguer les deux molécules dans les BNNT, c'est-à-dire que les signatures optiques des deux molécules doivent être spécifiques et discernables.

Les deux grandes voies d'encapsulation, phase gazeuse et phase liquide, ont été envisagées pour réaliser un tel remplissage des BNNT :

1-Encapsulation par voie gazeuse : Cette approche se base sur la sublimation sous vide d'une poudre de molécules en présence de BNNT vides. Comme il est difficile de contrôler la cinétique de sublimation et que chaque type de molécule n'a pas forcément la même température de sublimation, cette méthode a été mise de côté.

2-Encapsulation par voie liquide : Cette approche vise à mettre dans une même solution les deux molécules pour les encapsuler simultanément. L'hypothèse étant qu'en jouant sur les ratios de concentration moléculaire des deux types de molécules dans la solution d'encapsulation, il est possible de faire varier la proportion d'une molécule par rapport à une autre dans le BNNT. (**Figure 78**a)

Cette approche par voie liquide implique des conditions supplémentaires à remplir pour les molécules:

- Compatibilité chimique: Les deux molécules doivent être chimiquement compatibles pour éviter des réactions indésirables lors de l'encapsulation. Un solvant identique et compatible avec les deux molécules doit être utilisé.

- Cinétique : Les cinétiques d'encapsulation des deux molécules doivent être du même ordre de grandeur pour obtenir une encapsulation en accord avec les concentrations initiales.

Le choix de la première molécule s'est porté sur la molécule de 6T car c'est une molécule que nous connaissons bien et qui encapsule facilement dans les BNNT. Le cahier des charges pour le choix de la deuxième molécule était le suivant : 1- un rapport d'aspect allongé pour faciliter l'encapsulation même dans les petits diamètres de BNNT et 2- une absence d'activité optique dans la plage spectrale d'émission des 6T (500-700nm). Le choix s'est porté sur la molécule d'anthracène (**Figure 78b**) dont l'absorption et l'émission se situent proches de l'UV (**Figure 78c**). Ces deux types de molécules sont solubles dans le toluène et le DMF. Le protocole

d'encapsulation détaillé est disponible dans le Chapitre 2. Ces systèmes sont appelés 6T-A@BNNT par la suite. Un premier essai a été réalisé avec un ratio molaire 1:500 pour le couple 6T/Anthracène pour avoir un grand nombre de molécules intercalantes entre chaque 6T. Une fois l'encapsulation hétérogène réalisée, la caractérisation de la fluorescence de ces systèmes s'est effectuée de deux manières : la première par caractérisation en solution dans laquelle les 6T-A@BNNT sont dispersés dans du DMF. La deuxième par caractérisation individuelle de 6T-anthracène@BNNT déposés sur un substrat en verre ou de Si/SiO_2. Le protocole de dépôt est disponible dans le Chapitre 2.

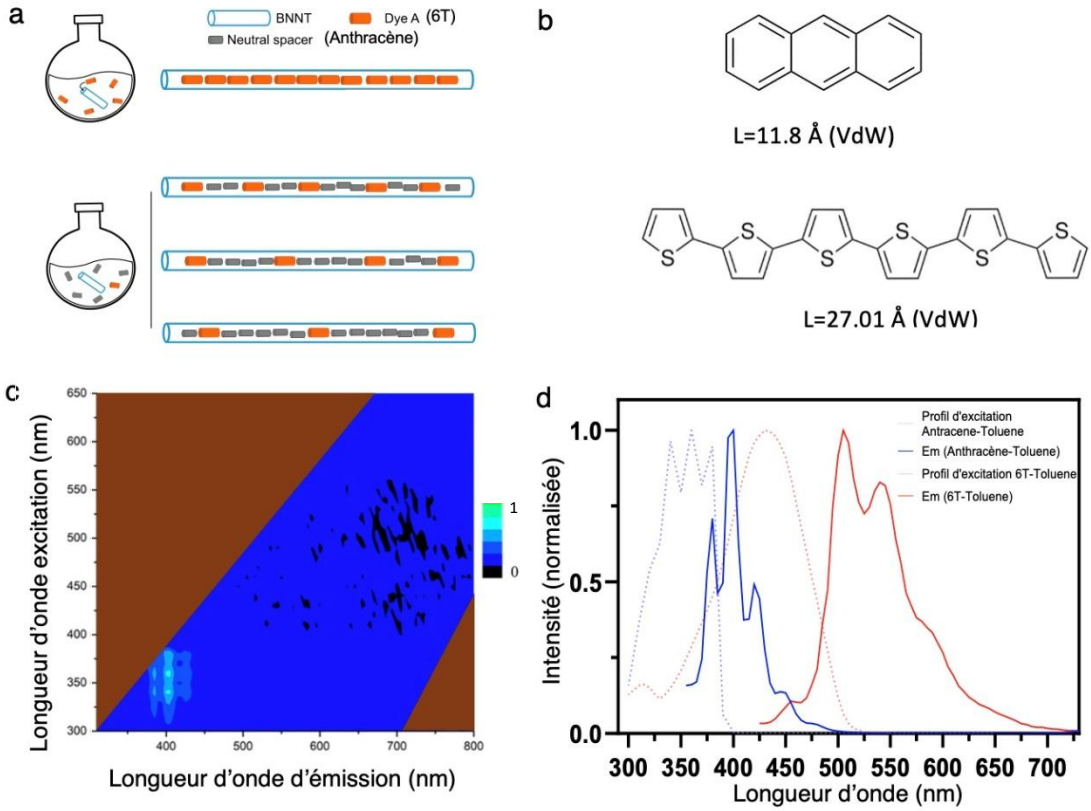


Figure 78 – Principe d'encapsulation hétérogène au sein d'un même BNNT.
(a) *Schéma de la stratégie d'encapsulation hétérogène. (b) Représentation d'une molécule d'anthracène (haut) et d'une molécule de sexithiophène (bas). (c) PLE de la molécule d'anthracène dans le toluène dans le domaine du visible. (d) Spectre d'excitation et d'émission des molécules de 6T et d'anthracène dans le toluène issu de la PLE présentée en (c).*

1.1.2. Caractérisation de la fluorescence des 6T-A@BNNT en solution

Afin de réaliser la PLE présentée en **Figure 79**, nous avons du reconcentrer la solution en 6T-A@BNNT car le nombre de molécules de 6T dans la solution était trop faible pour obtenir un signal. Pour cela, les 6T-A@BNNT ont été filtrés sur une membrane de PTFE (0,2µm) puis dispersés à nouveau dans un volume de DMF plus faible correspondant au volume de la cuvette en quartz (2ml). La PLE de cette solution reconcentrée est présentée en **Figure 79**. Bien que le signal soit faible et bruité par une pollution lumineuse de l'appareil à très faible niveau de signal (trainée périodique), trois zones d'intérêt (A, B, C) peuvent être notées :

La zone A est caractéristique de l'émission de molécules de 6T libres dans le DMF avec toutefois l'observation d'un léger un décalage spectral vers l'infrarouge. Ce décalage n'est toutefois pas

aussi important que celui observé pour entre 6T et 6T@BNNT. Cette contribution de fluorescence est attribuée à l'émission de molécules de 6T encapsulées dans les BNNT mais très espacées par les molécules d'anthracène, ce qui les leur confère des propriétés proches de la molécule individuelle. La zone B est attribuée à l'émission de molécules d'anthracène. La zone C est caractérisée par une bande d'émission correspondant à celle des molécules de 6T et par une bande d'excitation correspondant à celle de l'anthracène. Nous interprétons cette observation par un phénomène de FRET entre l'anthracène (donneur) vers le 6T (accepteur) dans les BNNT. Ce résultat, que nous n'avions pas prévu, ne contreviendra pas à l'objectif d'utiliser l'anthracène comme intercalant transparent pour le 6T puisque nous utilisons des longueurs d'ondes d'excitation ≥488nm dans la suite de l'étude, c'est à dire hors résonance de l'anthracène.

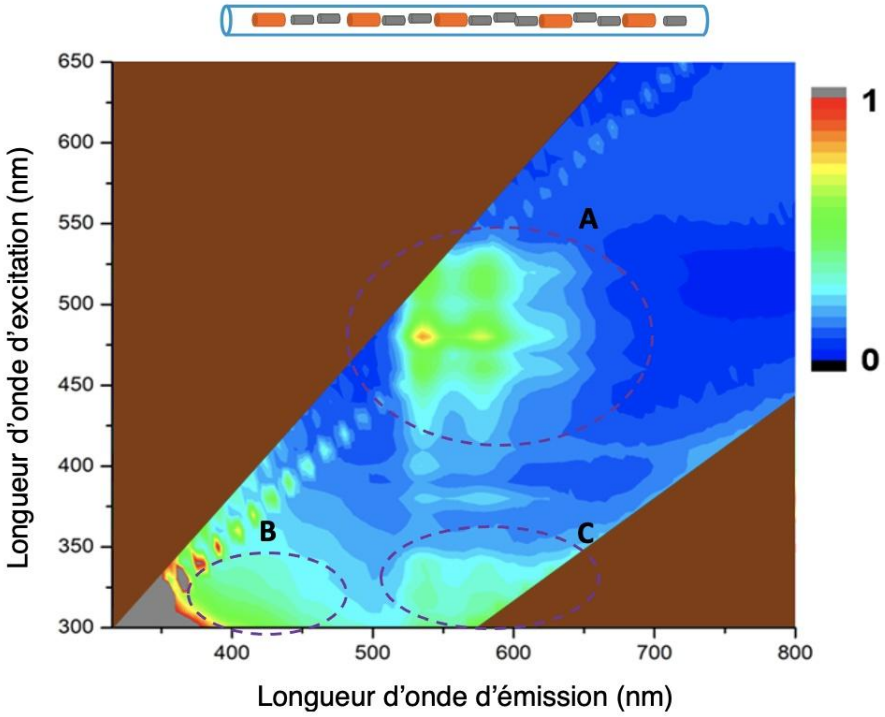


Figure 79 – Cartographie de fluorescence en excitation (PLE) des 6T-Anthracène@BNNT dispersés dans du DMF.

Il est difficile de caractériser l'efficacité de ce transfert d'énergie dans cette expérience. Toutefois, nous pouvons déjà affirmer que l'efficacité n'est pas totale car il est toujours observé la fluorescence des molécules d'anthracène (donneur) dans la PLE.

Ces résultats sont prometteurs car ils semblent pointer vers une encapsulation hétérogène réussie. Cependant, nous nous attendions à ce que la fluorescence des 6T dans les 6T-A@BNNT corresponde à un signal d'émission similaire à celui des molécules de 6T libres dans du DMF. Deux hypothèses peuvent expliquer ce décalage : 1- pour ce ratio de concentration, les molécules de 6T sont déjà assez rapprochées pour se coupler partiellement, 2- le changement d'environnement diélectrique provoque un décalage de la résonance optique du 6T. Il est donc nécessaire à ce stade de connaitre ou d'estimer la distance entre deux 6T dans un 6T-A@BNNT.

De plus, une caractérisation à l'échelle du 6T-A@BNNT individuel et isolé est nécessaire pour affiner cette discussion. Cette étude sera l'objet des prochains paragraphes.

1.1.3. Caractérisation des 6T-A@BNNT individuels et isolés sur substrat

Nous avons donc souhaité suffisamment espacer les molécules de 6T dans les 6T-A@BNNT pour d'une part éviter une possible interaction entre les 6T, et d'une autre part pouvoir résoudre optiquement leur signal. La résolution optique de notre microscope confocal est d'environ 180 nm. Afin de pouvoir distinguer les molécules de 6T dans les images de fluorescence, nous avons estimé le ratio de concentration 6T:anthracène nécessaire pour obtenir un espacement moyen d'environ 600 nm. Nous avons pour cela pris en compte les dimensions (VdW) de la molécule d'anthracène (4Å (largeur) x 7.8Å (hauteur) x11.8Å (longueur))[291] et de la molécule de 6T. Une cible de fraction molaire de 99.8% de molécule d'anthracène et de 0.2% de molécule de 6T (1:500) a été choisie, ce qui correspond à une interdistance 6T-6T théorique de 590nm pour un BNNT comportant une seule rangée de molécules. Afin d'avoir un échantillon intermédiaire dans lequel les 6T seraient plus proches, nous avons réalisé un deuxième échantillon avec une quantité double de 6T soit, une fraction molaire de 99.6% de molécules d'anthracène et 0.4% de molécules de 6T (ratio 1:250), ce ratio correspond à une distance théorique de 297nm entre chaque molécule de 6T. Cette valeur est toujours au-dessus de la résolution optique du microscope. Le protocole expérimental d'encapsulation pour ces deux ratios est disponible dans le Chapitre 2.

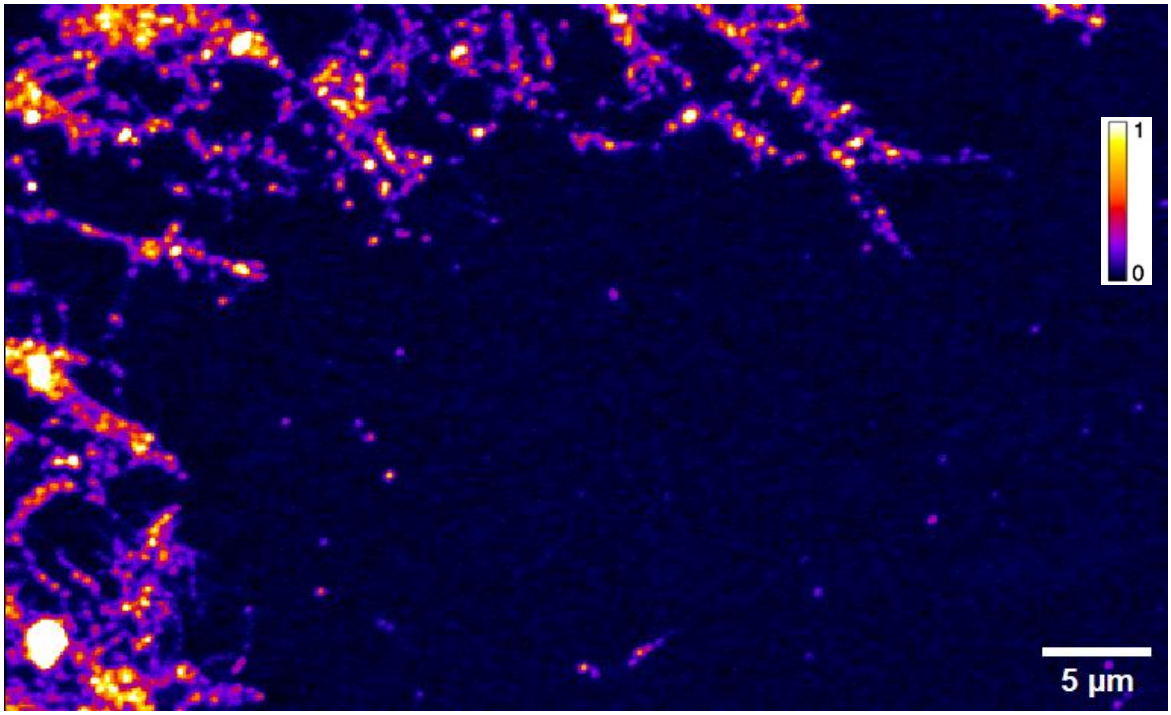


*Figure 80 - **Image de fluorescence confocale de 6T-A@BNNT déposés par drop cast sur une lamelle de verre de microscope avec une longueur d'onde d'excitation λ_{ex}=514 nm et un intervalle de collection λ_{col}=[514 nm 543 nm - 710 nm]***

La **Figure *80*** présente une image de fluorescence confocale champ large d'une monocouche partielle de 6T-A@BNNT déposés sur substrat par séchage de goutte (drop cast) sur lamelle de verre. Contrairement aux images de 6T@BNNT qui présentent une fluorescence homogène le long de l'axe des BNNT, le signal des 6T-A@BNNT est constitué d'une série de points lumineux le long de l'axe des BNNT. Cela est particulièrement visible lorsque les 6T@BNNT sont peu denses et isolés.

La **Figure 81a** présente des images de fluorescence typiques de 6T@BNNT et 6T-A@BNNT isolés. Pour analyser les images de fluorescence confocales des 6T-A@BNNT, nous avons extrait les profils d'intensité de 37 6T-A@BNNT pour le ratio (1 :500) et 31 6T-A@BNNT pour le ratio (1:250) avec le logiciel Fiji. Nous avons ajusté les profils d'intensité avec des fonctions gaussiennes avec le logiciel SciDAVis de la même manière que lors de l'analyse des clusters dans le Chapitre 4. La position exacte de chaque signal ponctiforme de fluorescence le long d'un 6T-A@BNNT a été déterminée pour déduire la moyenne des espacements dans un 6T-A@BNNT donné (**Figure 81b**).

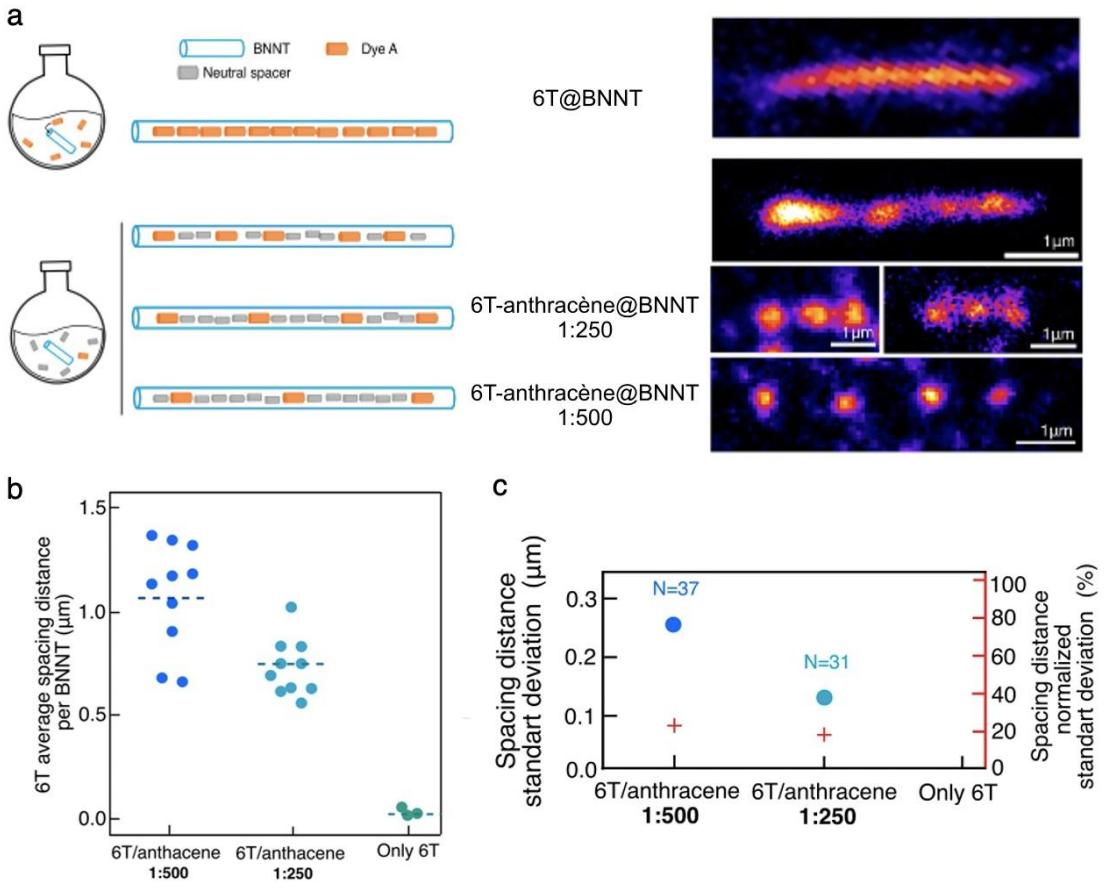


Figure 81 - Image de fluorescence confocale de 6T-A@BNNT individuels déposés sur une lamelle de verre.
(a*) Image de fluorescence confocale de 6T-A@BNNT individuel en fonction de la concentration de molécules de 6T à une longueur d'onde d'excitation de λ_{ex}=488nm et un intervalle de collection λ_{col} = [517 nm et 684 nm]. (b) Comparaison de la distance moyenne entre molécules de 6T dans un 6T-A@BNNT en fonction du ratio de concentration 6T:Anthracène dans*

la solution d'encapsulation. (c) Etude de la variation de distance entre molécules de 6T dans un même 6T-A@BNNT en fonction du ratio de concentration 6T:Anthracène dans la solution d'encapsulation.

Une observation globale est que, pour les deux ratio étudiés, un facteur deux est constaté entre les valeurs d'interdistance visées entre 6T (590 nm ou 297nm) et les valeurs observées (1100 nm ou 600 nm). Ce facteur peut être lié au taux de remplissage des molécules, considéré comme égal à 100% dans l'estimation. Néanmoins, les deux ratios de concentration mènent bien à une différence d'espacement moyen, qui va dans le sens d'une diminution de la distance moyenne entre deux molécules de 6T lors d'une augmentation de la concentration de 6T. On remarque aussi que la distribution des valeurs d'espacement d'un 6T-A@BNNT à l'autre est assez large, ce qui peut être expliquée par la variation de diamètres internes d'un BNNT à l'autre. En effet, entre un BNNT permettant le confinement d'une colonne de molécules et un BNNT avec un diamètre permettant le placement de deux colonnes de molécules, la distance moyenne entre deux 6T est divisée par deux. On observe parfois, comme dans les **Figure 81a** et **Figure 89**, que les molécules peuvent devenir trop proches dans certains BNNT et devenir indiscernables sous le microscope.

Par contre l'analyse statistique présentée en **Figure 81c** montre que, de manière surprenante, l'espacement entre les 6T au sein d'un même BNNT est quant à lui assez régulier. Deux hypothèses peuvent expliquer cela : 1- la structure neutre sans dipôle permanent des deux molécules permet d'éviter des phénomène de répulsion/attraction qui perturberait les cinétiques d'encapsulation 2- la grande quantité de molécules en solution donne un bain statistique très grand à l'entrée du BNNT pour les molécules lors de l'encapsulation

Pour affiner la compréhension de la relation entre ratio de concentration dans la solution et distribution des molécules dans les BNNT, il faudrait étudier plusieurs ratio de concentration sur des échantillons de BNNT triés en diamètre, tout en tenant compte du compromis résolution optique versus longueur des BNNT.

1.2. Avons-nous des molécules de 6T uniques dans les 6T-A@BNNT ?

L'objectif présenté au début de ce chapitre est de mesurer l'impact de l'espacement intermoléculaire moléculaire, à l'échelle sub-longueur d'onde, entre molécules fluorescentes uniques. La première question est donc de savoir si les signaux punctiformes observés le long de l'axe des BNNT correspondent bien à la fluorescence de molécules uniques. Une façon de prouver cela est de mesurer la statistique d'émission des photons et de montrer l'émission de photons uniques. Notre appareillage ne permet pas pour l'instant de réaliser cette expérience. Nous avons donc utilisé les observables utilisées lors du début de l'ère de la molécule unique pour prouver la présence de molécules uniques : observation de clignotements, distribution des valeurs d'intensité, étude du temps de vie.

1.2.1. Clignotement et stabilité de l'émission des 6T-A@BNNT

Le clignotement apparait dans la littérature comme une preuve de molécules uniques[143,292]. Il se caractérise par une diminution ou une disparition réversible de l'émission sur une échelle de temps allant de la microseconde à la minute. Il est souvent la conséquence d'une interaction avec son environnement[293] où de variation de charges qui font basculer la molécule dans un état noir et qui génèrent une population transitoire d'états noirs ou faiblement émissifs.

En faisant l'acquisition des images de fluorescence des 6T-A@BNNT, constituées typiquement de 8 balayages moyennés, nous avons observé que certaines molécules de 6T s'éteignent puis se rallument de nouveau d'un balayage à un autre. Ce clignotement n'avait jamais été observé sur les 6T@BNNT, peut-être dû au fait que les 6T@BNNT contiennent au moins 1000 molécules de 6T. Si celles-ci clignotent, le signal moyen apparaît constant à l'échelle de temps de la mesure. Pour essayer de mieux comprendre ce phénomène de clignotement, nous avons déposé des 6T-A@BNNT sur un substrat de SiO_2 et nous avons observé leur signal pendant 8 minutes avec un temps de balayage de 6s par image, durée qui correspond à notre limite de temps d'intégration instrumentale pour avoir un rapport signal sur bruit satisfaisant. (voir **Figure 82**). Dans la **Figure 82a** est présentée l'image de fluorescence de 6T-A@BNNT pour la zone considérée. Dans la **Figure 82b** est montrée une superposition des images du datacube temporel avec une coloration de pixel différente pour chaque image. De cette façon, plus l'émission d'une molécule est continue (ou clignote rapidement devant le temps d'intégration), plus elle apparaitra blanche dans l'image de superposition (somme de toute les couleurs). Suivant cette analyse, on remarque que toutes les molécules n'ont pas le même comportement de clignotement. De façon qualitative, les molécules isolées et les plus espacées clignotent (voir **Figure 82c**) tandis que les molécules les plus rapprochées semblent avoir un signal continu à la résolution temporelle considérée. En effet la résolution temporelle du balayage ne permettent pas toujours de résoudre temporellement des fréquence inférieures à 6 secondes.

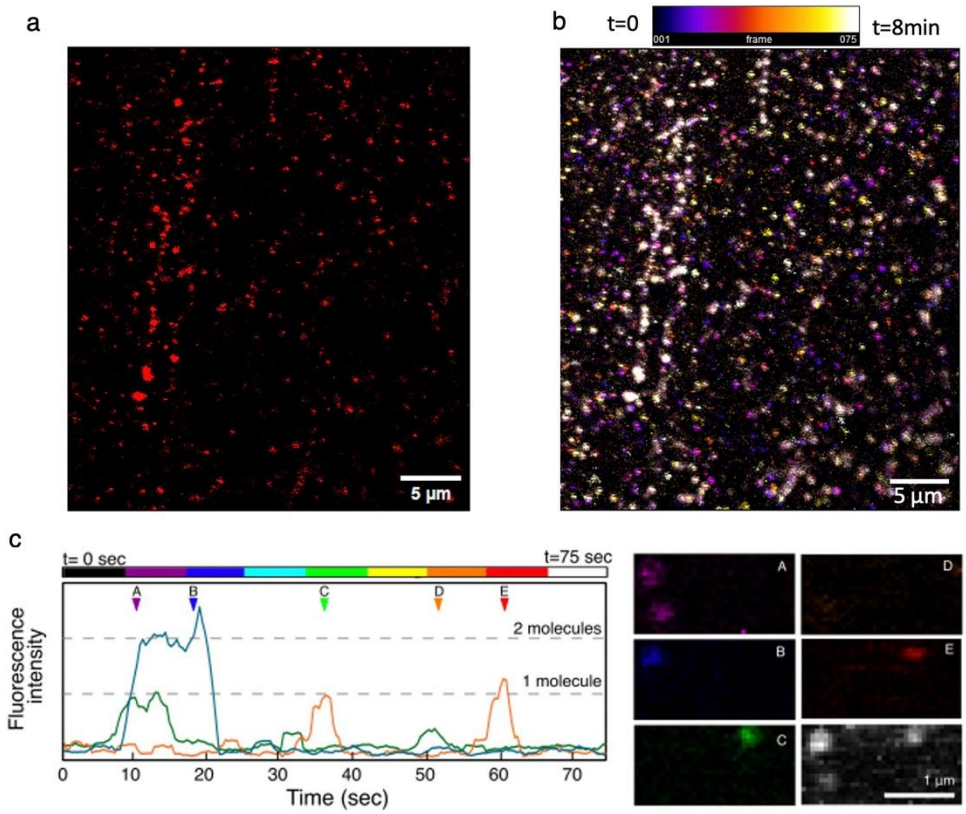


Figure 82 - Etude du clignotement des 6T-A@BNNT sur SiO2.
(a) Image confocale de fluorescence en réflexion de 6T-A@BNNT (λEx=514nm et λcoll=570-751nm). (b) Superposition de l'ensemble des 75 images prises toute les 6 secondes avec un code couleur correspondant aux nombre de fois où les molécules apparaissent dans les 8 min de capture. (c) Profil d'intensité de molécules de 6T qui clignotent en fonction du temps et image de fluorescence correspondante par code couleur.

Il est évident qu'une zoologie importante de comportement de clignotement est présente dans ces échantillons et que des études seraient intéressantes à mener pour en comprendre le détail. Cependant, la conclusion principale de cette expérience est que la majorité des molécules de 6T dans les 6T-A@BNNT clignotent, ce qui est une première preuve partielle de leur unicité. Un lien entre superradiance et clignotement des dipôles couplés sera à étudier, en fonction du réservoir de charges à proximité des 6T-A@BNNT. Nous avons essayé par la suite d'analyser les autres critères d'unicité en fonction de ce caractère clignotant ou continue des 6T-A@BNNT.

1.2.2. Etude de l'intensité des molécules de 6T dans les 6T-A@BNNT

Pour continuer à estimer l'unicité des 6T, nous avons mesuré le nombre de photons (par image) au niveau de chaque signal ponctiforme dans leur état allumé (**Figure 83a**). Premièrement, il est observé une distribution d'intensités similaire quel que soit le comportement de clignotement. Deuxièmement, l'occurrence des intensités présentée dans la **Figure 83b** montre une distribution principale autour de 500 coups, puis une autre sous-distribution d'intensité doublée, autour de 1000 coups, pouvant suggérer la présence de paquets de deux molécules de 6T dans un petit nombre de cas. L'observation de distributions d'intensité centrées sur des valeurs discrètes est une signature forte de la présence de molécules uniques. Par ailleurs, on observe dans tous les cas des profils d'intensités ponctiformes similaires et qui correspondent à la résolution optique

de notre microscope. (**Figure 83b,c**). Ces deux arguments nous confortent dans l'obtention de molécules uniques de 6T dans les 6T-A@BNNT.

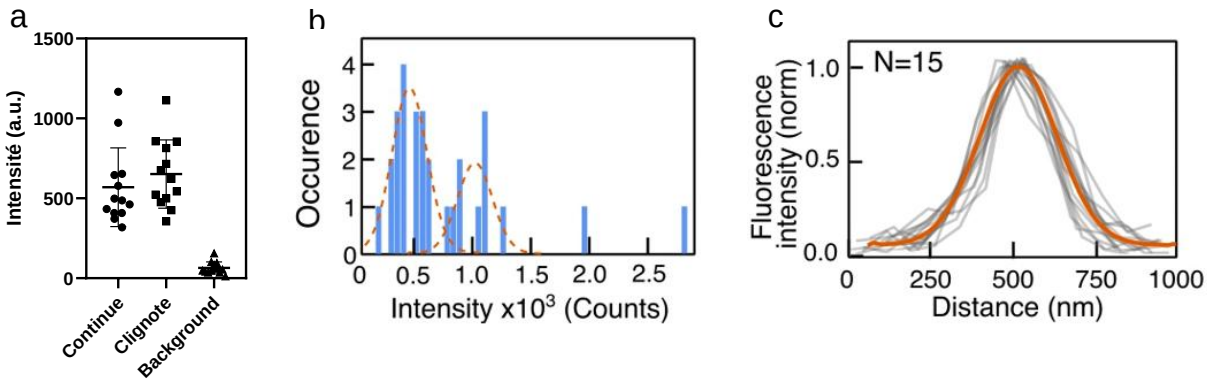


Figure 83 - Etude de l'émissivité et résolution spatiale des molécules de 6T dans les 6T-A@BNNT.
(a) *Etude de l'intensité de molécules de 6T (N=13 pour chaque type de clignotement). (b) Occurrence des intensités enregistrées pour chaque molécule de 6T dans l'état allumé. (c) Profils d'intensité d'une série de molécules de 6T (N=15) issues d'images de fluorescence confocales.*

1.2.3. Etude spectrale de la fluorescence d'une molécule unique de 6T dans un 6T-A@BNNT

Notre hypothèse ici est que si les molécules de 6T sont uniques dans les 6T-A@BNNT, leurs signatures optiques doivent être proches du signal d'émission d'une molécule libre de 6T dans un solvant. Pour cela, nous avons réalisé un spectre d'émission de fluorescence sur un 6T-A@BNNT individuel déposé sur une lamelle de verre avec une excitation à 488nm. Nous avons comparé ce spectre avec celui des molécules libres en solution dans du DMF et avec celui de 6T-A@BNNT en solution (DMF) ainsi qu'avec le spectre d'un 6T@BNNT individuel déposé sur SiO_2. Les résultats sont présentés dans la **Figure 84**.

On observe que l'émission de 6T-A@BNNT individuel est pratiquement similaire à ceux issus de 6T-A@BNNT en solution (DMF) et dont le spectre d'émission est toujours décalé vers l'infrarouge par rapport à la molécule libre de 6T en solution. Le spectre d'émission des 6T-A@BNNT individuels est néanmoins plus proche du spectre de la molécule libre que celui des 6T@BNNT. Ce comportement spectral penche aussi en faveur de la présence de molécules uniques de 6T dans les 6T-A@BNNT.

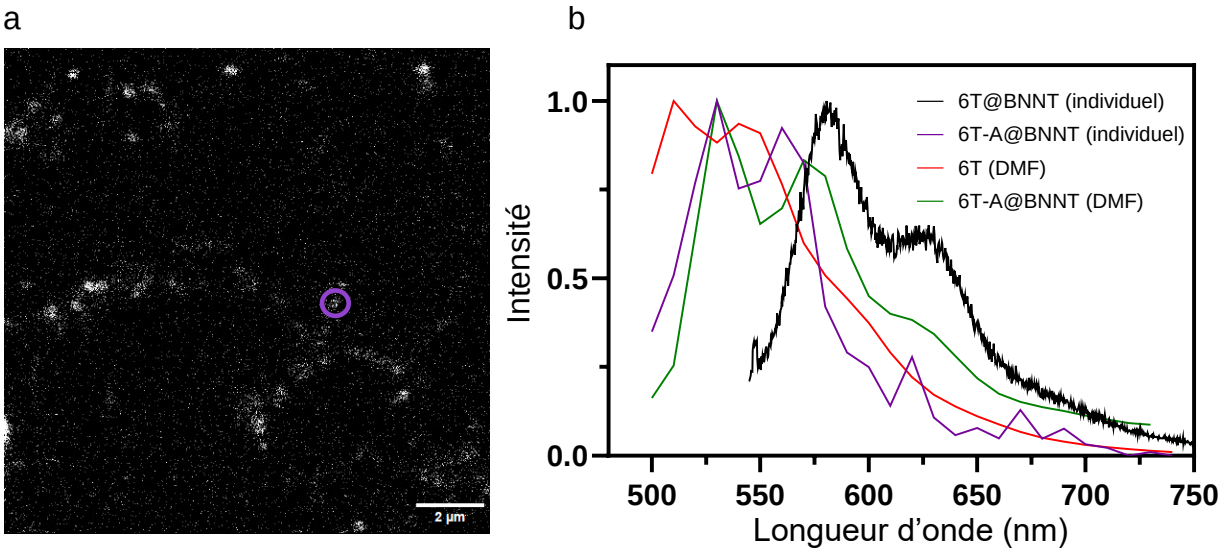


Figure 84 - Spectre d'émission d'une molécule unique de 6T-A@BNNT.
(a) Image de fluorescence confocale de 6T-A@BNNT (λ_{ex}=488nm et λ_{coll}= [500 nm - 740nm]). (b) Comparaison des spectres d'émission à λ_{ex}=488nm de 6T-A@BNNT déposés sur une lamelle de verre (de la molécule en cercle violet dans (a)), de 6T dans le DMF (rouge), de 6T-A@BNNT dans le DMF (vert) et λ_{ex}=532nm d'un 6T@BNNT individuel déposé sur Si/SiO_2.

1.2.4. Etude de la fluorescence résolue en temps des molécules de 6T dans les 6T-A@BNNT

1.2.4.1. Il y-a-t-il une différence dans le temps de vie de fluorescence des molécules suivant leur comportement en clignotement ?

Nous allons utiliser dans cette partie et pour la première fois dans ce chapitre la représentation *phasor* du TVF ; une introduction à cette représentation est disponible au Chapitre 2.

Nous avons effectué une étude de temps de vie de fluorescence par imagerie FLIM des molécules de 6T suivant leur comportement de clignotement, c'est à dire dont l'émission est continue (ou dont le clignotement est plus rapide que notre temps d'acqcuisition) ou dont l'émission clignote à l'échelle de la dizaine de seconde. La **Figure 85a,c** présente une image FLIM pour deux molécules types sélectionnées pour l'étude. Les représentations PHASOR associées aux pixels de ces deux molécules sont présentées en **Figure 85b,d**. Il apparaît clairement un TVF plus court pour les molécules à émission continue. Cette tendance est confirmée par les courbes de décroissance placées dans le panel **e**.

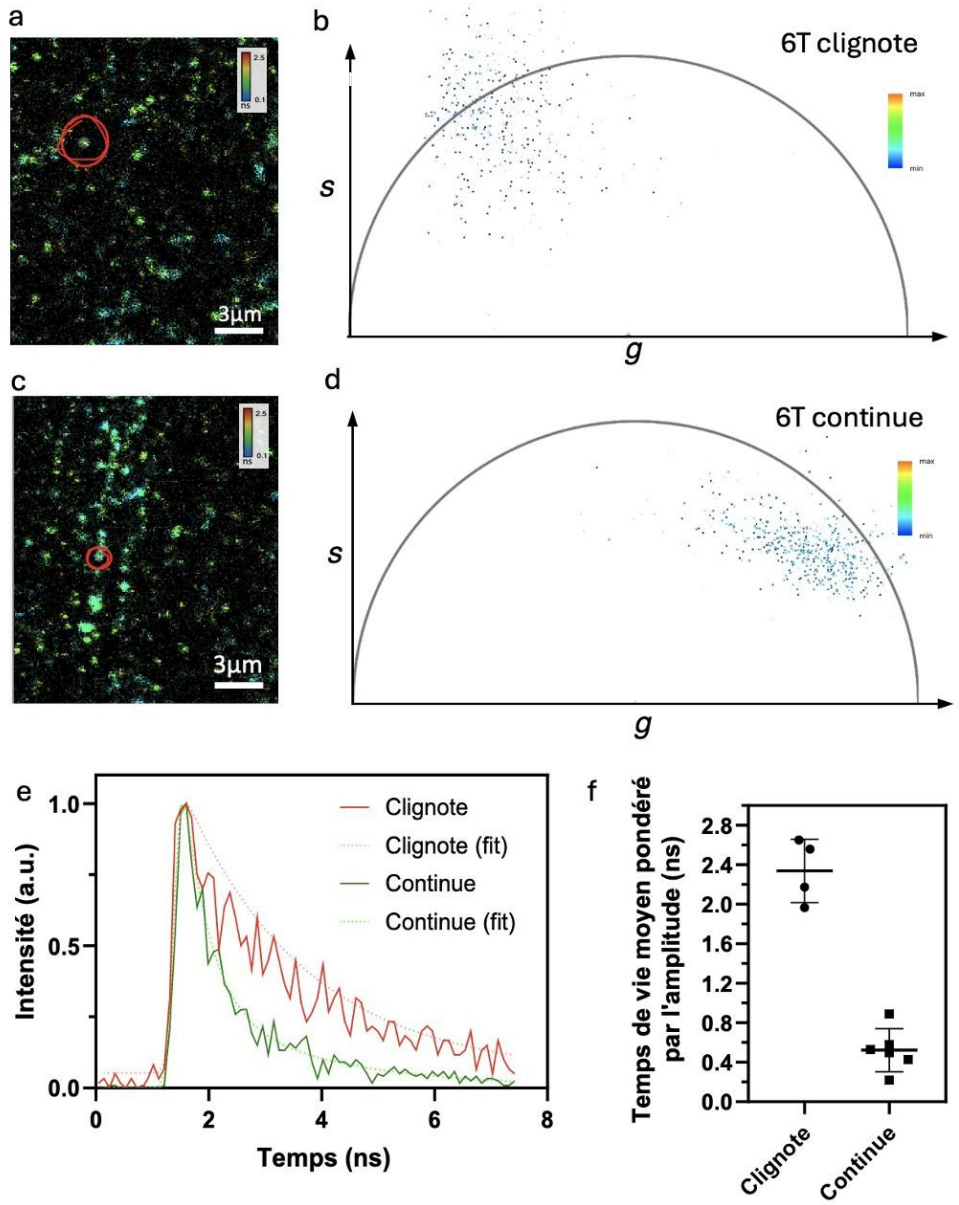


Figure 85 - Etude du TVF de molécules de 6T dans les 6T-A@BNNT déposés sur SiO_2, en fonction de leurs comportements en clignotement.

(a) Image confocale de fluorescence en microscopie FLIM en réflexion de 6T-A@BNNT à une longueur d'onde d'excitation λ_{ex}=514 nm et de collection λ_{coll}= [570 nm et 751 nm]. Le cercle rouge indique la molécule de 6T étudiée qui clignote. (b) Représentation phasor du TVF du cercle rouge en (a). (c) Même image que (a) mais avec une autre molécule à émission continue. (d) Représentation phasor du TVF du cercle rouge dans (c). (e) Courbe de décroissance d'intensité de fluorescence des molécules de (a) et (c). (f) Comparaison des TVF moyens pondérés par l'amplitude entre les molécules de 6T qui clignotent et celles à émission continue.

On observe une décroissance d'intensité de fluorescence mono-exponentielle avec un TVF de 2.3 ns pour le cas de la molécule de 6T qui clignote lentement, et une décroissance d'intensité de fluorescence bi-composantes de 0.469 ns (amplitude 117cnts) et 2.313 ns (amplitude 35cnts), soit un TVF moyen pondéré par l'amplitude de 0.893 ± 0.185ns pour la molécule de 6T a émission continue. Cette expérience a été répétée sur un ensemble de cas pour les deux types de comportement et la présentation des temps de vie moyens pondéré par l'amplitude des deux composantes est rassemblée dans la **Figure 85f**. De façon générale, le temps de vie des molécules

qui clignotent apparait plus long (2.3ns) que ceux reportés dans la littérature (900ps) pour des molécules de 6T libres en solution ou déposées en sous monocouche sur surface[150,154] (Il n'existe pas de mesure de TVF dans la littérature pour des molécules uniques de 6T). Dans un article récent, Smit et al[294] ont montré que des molécules organiques uniques déposées sur du h-BN voyaient leur émission stabilisée avec une augmentation du TVF. Il est possible que ce phénomène intervienne de la même façon dans les 6T@BNNT. En revanche, une baisse significative du TVF de plus d'un facteur deux est observé entre groupes de molécules. Ce résultat illustre une différence nette dans la dynamique de recombinaison radiative entre les molécules de 6T et nous conforte dans l'observation d'un phénomène d'interaction entre molécules dans le BNNT lorsque celles-ci sont à une distance inférieure à 0,8 micron et possèdent une émission continue. Ce phénomène est étudié dans la partie suivante avec le prisme de la superradiance.

2. Etude d'un phénomène collectif entre molécules dans les 6T-A@BNNT

2.1. Etude du temps de vie de fluorescence des 6T-A@BNNT en fonction de la distance entre molécules de 6T

Les résultats précédents orientent vers une interaction entre molécules de 6T dans les 6T-A@BNNT. L'hypothèse est que la force de cette interaction est reliée à la distance entre les émetteurs et au nombre d'émetteurs. Nous avons donc voulu rapprocher de manière progressive les molécules de 6T dans les 6T-A@BNNT pour étudier leur couplage et les signatures d'effets collectifs dans leur propriété de fluorescence. A partir des échantillons réalisés avec des ratio 6T-Anthracène de 1:500 et 1:250 et présentés en première partie du chapitre, nous avons mesuré, pour chaque 6T-A@BNNT, la distance moyenne entre deux émetteurs de 6T ainsi que leur temps de vie associé à température ambiante. Les résultats sont présentés dans la **Figure 86**.

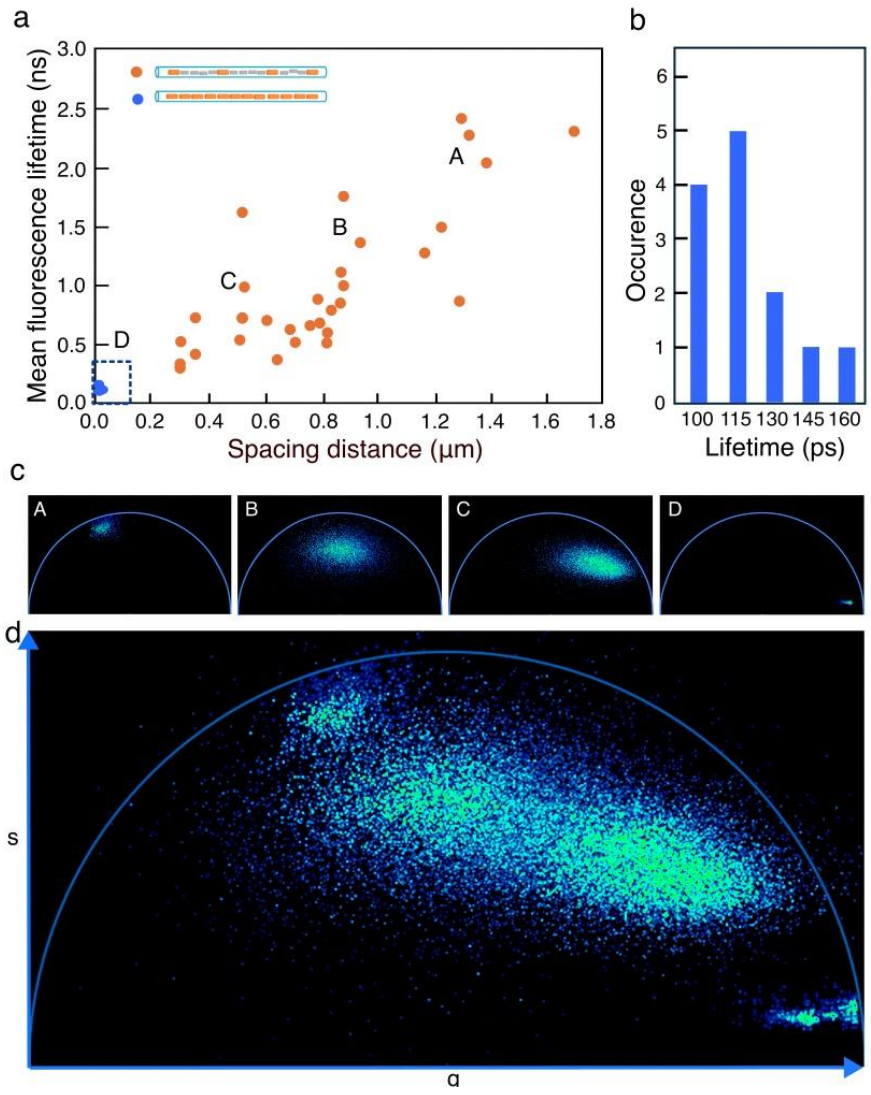


Figure 86 - Etude de dépendance du TVF en fonction de la distance moyenne entre molécules de 6T.
(a) Temps de vie de fluorescence moyen de molécules de 6T dans des 6T-A@BNNT en fonction de leur espacement (orange), comparés aux temps de vie de fluorescence de 6T dans des 6T@BNNT (bleu) (b) Distribution des valeurs de temps de vie observés dans un ensemble de 6T@BNNT. (c) Représentation PHASOR de temps de vie caractéristiques des zones A, B, C et D définies dans (a). (d) superposition des PHASOR montrés en (c).

On observe une variation significative du temps de vie de fluorescence en fonction de l'inter-distance des 6T dans le BNNT. Plus la distance entre émetteurs de 6T est faible plus le temps de vie diminue (voir **Figure 86a**). Pour des molécules isolées correspondant à des inter-distances supérieures à 1µm, on obtient des temps de vie de l'ordre de 2ns. Pour des distances comprises entre 1µm et 0.3 µm, on observe une diminution « linéaire » du TVF variant de 1.25ns à 0.3ns. Si on compare ces valeurs de TVF par rapport au TVF des 6T@BNNT reportées en bleu dans le même panel ($\sim 120ps$) et détaillées dans le panel à la **Figure 86b**, on obtient un rapport de 15 entre le TVF de molécules confinées dans les 6T@BNNT et de molécules isolées dans les 6T-A@BNNT. Cette tendance pointe vers un effet de couplage dipolaire et les représentations PHASOR (**Figure 86c,d)** des zones A-D, définies en **Figure 86**, illustrent la mise en place progressive de ce couplage. On peut y noter le caractère plutôt mono exponentiel des décroissances pour les zones A et D et le caractère plutôt bi-exponentiel pour les zones

d'espacements intermédiaires B et C. Cette caractéristique pour B et D peut être interprétée comme la coexistence de deux populations de molécules, couplées et non couplées, qui contribuent chacune suivant leur décroissance et TVF propre.

Au vu de ces résultats nous avons pensé à deux mécanismes physiques possible : 1-un phénomène de FRET entre molécules dans le 6T@BNNT, 2- un effet collectif de type superradiance dans les 6T@BNNT.

2.2. Cette diminution du temps de vie de fluorescence peut-elle être associée à du FRET ?

Le FRET (Förster Resonance Energy Transfer, défini succintement au Chapitre 1), correspond à un transfert d'énergie non radiatif d'un donneur vers un accepteur, via une interaction dipole-dipole. Il dépend principalement 1- du domaine de recouvrement spectral de l'émission du donneur et de l'absorption de l'accepteur. 2- du rendement quantique des molécules. 3- de la distance entre espèces ($\frac{1}{r^6}$). Nous nous proposons de discuter préalablement ces points au regard des systèmes 6T@BNNT et 6T-A@BNNT:

-Existence d'un couple donneurs/accepteurs: Dans les 6T@BNNT, la présence d'un même type de molécule rend le FRET assez peu probable. Cela diffère d'un assemblage de QDs, qui, par leur hétérogénité de structure, permet la coexistence d'un gradient de structure et de résonnances optiques dans une même population. Néanmoins, on peut toutefois imaginer que, parmi une population de 6T dans les 6T@BNNT, des variations d'agrégation locales le long du BNNT puissent créer des sous-populations qui pourraient se traduire en espèces donneur/accepteur. Cette hypothèse reste peu probable pour du FRET entre 6T lorsque les 6T sont isolées et espacées par des centaines de molécules d'anthracène (6T-A@BNNT).

-La distance entre espèces donneur et accepteur : Dans le cas des 6T-A@BNNT, la distance entre molécules uniques est supérieure à 100 nm et peut atteindre 1µm (**Figure 86a**). Or les mécanisme de FRET interviennent plutôt à des distances inférieures à 20 nm [295] Sur ce point aussi, la probabilité est très faible d'observer du FRET dans les 6T@BNNT.

Nous avons tout de même vérifié cette hypothèse. Si deux types de population donneur/accepteur coexistent dans les 6T@BNNT, alors des variations de TVF sont attendues en fonction de la longueur d'onde d'excitation et de collection. (diminution du temps de vie pour la population donneuse) [296]. Pour vérifier ce point, nous avons excité un même 6T@BNNT dans le PMMA à deux longueurs d'onde différentes (λ_{ex}=488nm et λ_{ex}=514nm), et avons collecté son émission de fluorescence par intervalle spectral de 15nm entre 550 et 730nm. Ces longueurs d'onde permettent de balayer les profils d'absorption et d'émission des molécules uniques et agrégées dans les 6T@BNNT.

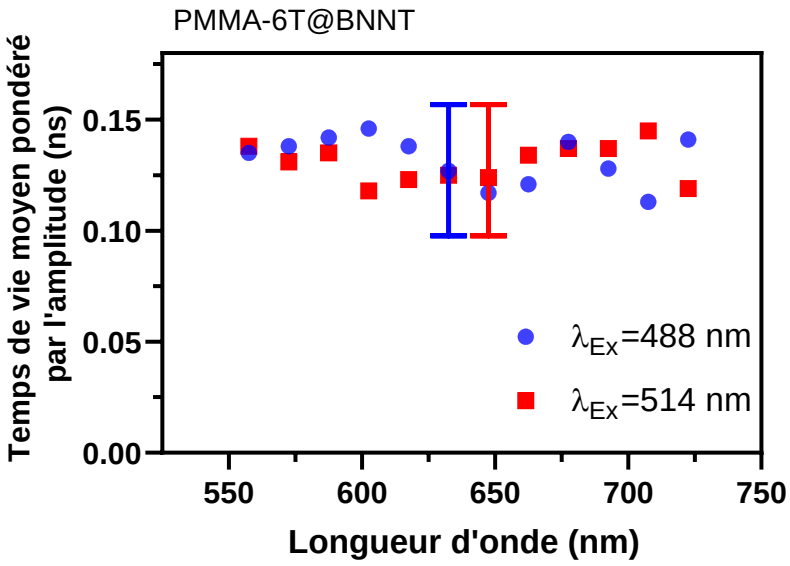


Figure 87 - Evolution du temps de vie de fluorescence d'un même 6T@BNNT dans une matrice PMMA en fonction de sa longueur d'onde d'émission, pour deux longueurs d'onde d'excitation différentes (488 et 514nm) et à puissance constante.

Les résultats, présentés dans la **Figure 87**, montrent qu'il n'y a pas de variations significatives du TVF des 6T@BNNT en fonction de leurs longueurs d'onde d'excitation et d'émission. Cela permet d'écarter l'hypothèse de sous-populations donneur/accepteur dans les 6T@BNNT et donc l'hypothèse d'un phénomène de FRET entre agrégats moléculaires de 6T au sein d'un 6T@BNNT.

2.3. Sur la piste de la superradiance ?

2.3.1. Distance entre émetteurs

Le deuxième mécanisme possible pour l'explication de la diminution du TVF en fonction de la distance entre molécules est la superradiance. La superradiance se caractérise par une diminution du temps de vie en *1/N*, *N* étant le nombre d'émetteurs couplés et d'une intensité variant en fonction du nombre d'émetteurs couplés au carré ($I \sim N^2$) (voir Chapitre 1). Le phénomène de superradiance n'est possible que pour des distances inférieures à la longueur d'onde du rayonnement électromagnétique[167,297,184,172]. Il est important de noter que la supperadiance est un état qui peut être temporaire entre dipoles des molécules par conséquent cette efficacité de couplage peut évoluer et donc tendre vers l'obtention de propriétés individuelles de molécules isolés (clignotement) ou bien un état superradiant.

Dans notre cas, nous avons des molécules de 6T caractérisées par un spectre optique très large, compris entre 500 nm et 800 nm à température ambiante. Par conséquent, selon la théorie de la superradiance de Dicke[167], nous pouvons théoriquement observer un couplage des molécules (TVF<2ns) pour des distances comprises entre la distance de VdW entre molécule et 800 nm. La **Figure 86a**, montre qu'on est bien dans cet ordre de grandeur. Nous soulignons cependant qu'il est quand même surprenant d'observer un tel effet à des distances d'espacement >100nm. Ces résultats nous laissent penser à un rôle possible du BNNT (guide d'onde ?, phonon ?,

défauts ?) sur l'induction du phénomène de superradiance dans les 6T@BNNT. Nous avons initié une collaboration avec S.Reich de l'Université libre de Berlin pour modéliser et expliquer ce phénomène.

2.3.2. Estimation du nombre d'émetteurs couplés

Dans l'hypothèse d'un phénomène de superradiance nous avons estimé le nombre de molécules couplées à partir des temps de vie de fluorescence mesurés pour déterminer si nous étions dans les bons ordres de grandeur. Si on considère le temps de vie moyen des molécules de 6T isolées (2ns) et le temps de vie moyen des 6T@BNNT (0.127ns), on obtient N~ $\frac{2}{0.127}$ ~15 molécules couplées dans les 6T@BNNT. On doit être prudent sur la signification de ce nombre. En effet, le couplage entre chaque molécule dépend fortement de la distance et de l'orientation des dipôles. De plus, pour le dipôle *n* dans une chaine 1D de dipôles régulièrement espacés et parfaitement alignés, la force de couplage du dipôle *n* aux dipôles *n-1* et *n+1* ne sera pas la même qu'aux dipôles *n-2* et *n+2* etc… On ne sait donc pas encore si le système est composé d'un large ensemble de molécules faiblement couplées ou d'un petit nombre de molécules plus fortement couplées. Par exemple, cela peut signifier qu'au lieu de 15 molécules couplées à 100% il y a 1500 molécules couplées à 1%. Si on compare ce nombre 15 à d'autres sytèmes, G.Rainò et al. ont montré un couplage effectif d'environ 28 perovskite QD à 6K[177]. Un autre système construit à base d'un film de molécules de sexithiophène montre un couplage effectif de 1.7 molécule de 6T à 4.2K[150]. Notre résultat est dans l'ordre de grandeur observé mais à température ambiante. Remarque : En géométrie 1D, la densité de plus proche voisin en fonction de l'espacement est plus faible que dans le cas d'une géométrie 2D ou 3D, ce qui doit aussi avoir un impact dans le couplage. Cette discussion souligne le fait qu'on est vraiment au début de la compréhension du couplage dipolaire dans ces systèmes 1D et appelle à d'autres expériences qui sont pour partie décrites dans la partie perspectives rassemblées à la fin de cette section.

2.3.3. Etude de l'émissivité par molécule de 6T

Considérons donc 15 molécules couplées de manière effective dans les 6T@BNNT. Par conséquent le ratio d'intensité $R = \frac{I_{15\ mol\ couplées}}{I_{15\ mol\ non\ couplées}}$ doit être, en suivant la théorie de Dicke, de $R=15^2/15= 15$

Nous avons donc cherché à comparer expérimentalement <u>l'intensité par molécule</u> pour une molécule non couplée et une molécule couplée avec 14 autres.

Nous avons accès à trois types d'échantillon pour cela :

- Ech 1 : Des 6T@BNNT dans lesquels il y a un grand nombre de 6T mais où il n'est pas possible de discerner chaque molécule. On a accès au temps de vie de l'ensemble du 6T@BNNT et à une intensité moyenne par molécule en divisant le nombre de photon issu de l'ensemble du 6T@BNNT imagé par le nombre de molécules dans le BNNT (estimé par des arguments géométriques et un facteur de remplissage). C'est dans ce type d'échantillon que l'on trouve un nombre d'émetteurs couplés de N=15.

- Ech 2 : Des 6T-A@BNNT dans lesquels les 6T sont suffisamment espacées par les molécules d'anthracène pour localiser et compter le nombre de 6T ainsi que mesurer leur l'intensité et leur temps de vie de façon individuelle. Cependant, la longueur des

BNNT et la résolution optique du montage impose un nombre limité de 6T le long de l'axe (3 à 5 molécules).

- Ech 3 : Des 6T-A@BNNT pour lesquels les 6T sont très espacées par les molécules d'anthracène (> 1 microns) et qui permettent d'obtenir les caractéristiques références en intensité et temps de vie d'une molécule non couplée.

Etude des intensités dans les Ech 1 :

Nous avons fait cette étude à partir de cinq 6T@BNNT. Comme la valeur de leur diamètre interne n'est pas connue, une hypothèse sur le nombre de molécules de 6T est d'abord réalisée. Pour faciliter le calcul, l'hypothèse d'une seule colonne de 6T est considérée à un taux de remplissage maximum de 100%. On obtient 370 molécules de 6T par longueur de BNNT de 1µm. Le nombre de molécules dans chacun des cinq 6T@BNNT est calculé.

Les valeurs d'intensité pour chacun de ces cinq BNNT sont divisées par leur nombre de molécules estimé. Ainsi on obtient une intensité par molécule de 6T dans ces 6T@BNNT. Ce calcul a été réalisé pour deux longueurs d'onde d'excitation. Les valeurs numériques sont résumées dans le **Tableau 8** :

Tableau 8: Intensité par molécules pour différents 6T@BNNT.

Ech 1	Intensité moyenne par molécule de 6T (488 nm) (Coups/molécule)	Intensité moyenne par molécule de 6T (514 nm) (Coups/molécule)
6T@BNNT #1	6145	7878
6T@BNNT #2	3282	6138
6T@BNNT #3	5445	4308
6T@BNNT #4	2112	3177
6T@BNNT #5	2723	6188
Moyenne	**3941**	**5538**

(Excitation à 488nm : Collection comprise entre 517 et 684nm)

(Excitation à 514nm : Collection comprise entre 534 et 710 nm)

Les variations d'intensités par molécule observées entre les deux longueurs d'onde d'excitation pour chaque 6T@BNNT sont associées à leur différence d'absorption à ces deux longueurs d'onde.

Une deuxième étape consiste à faire le ratio de cette intensité moyenne par molécule de 6T dans les 6T@BNNT avec l'intensité émise par une seule molécule de 6T très isolée dans un 6T-A@BNNT (Ech 3) dans ces mêmes conditions d'excitation et de collection soit :

Ech 3	Intensité pour 1 molécule de 6T (488 nm) (Coups/molécule)	Intensité pour 1 molécule de 6T (514 nm) (Coups/molécule)
6T/A@BNNT	57787	69802

On observe une grande différence entre Ech1 et Ech 3. Les rapports d'intensité donnent des ratios de 0.07 et 0.08 pour λ_{Ex}=488 nm et λ_{Ex}=514 nm respectivement et la condition d'intensité du modèle de Dicke est loin d'être vérifiée ici.

Deux éléments de discussion sont apportés ici. Le premier est que dans la littérature, cette condition sur l'intensité n'a pas été souvent montrée, pour ne pas dire jamais. Une raison invoquée est que la délocalisation de l'excitation et la génération d'un super dipôles recouvrant l'ensemble des émetteurs rendent la fluorescence très sensible à la présence de pièges défauts/impuretés présents dans l'environnement proche du système. Le deuxième point est que le temps de vie dans ce type d'échantillon 1 est à la limite de la résolution temporelle de notre système et qu'il est possible qu'on ne collecte pas tous les photons émis à chaque impulsion. Enfin les Ech 1 et 3 ont été réalisés à des mois d'intervalle, ce sont des échantillons différents et il n'est pas possible de garantir un même focus sur les deux ni une fonction d'appareil équivalente du microscope. Enfin l'estimation du nombre de molécules par BNNT fait appel à beaucoup d'hypothèses qu'il est difficile de vérifier.

Pour s'affranchir de ces limitations nous nous sommes plutôt tournés vers l'échantillon 2 où le nombre et l'espacement entre molécules sont connus, ou tous les 6T-A@BNNT sont sur le même échantillon, souvent dans la même image, et qui ont pu être caractérisés dans un laps de temps très court. L'intensité et le temps de vie de 22 molécules uniques de 6T dans des 6T-A@BNNT contenant principalement 3 ou 4 molécules de 6T par 6T-A@BNNT ont été mesurés à une excitation λ_{Ex}=488nm et une collection à λ_{coll}=543-711nm.

Ces résultats sont présentés dans la **Figure 88** et montrent une corrélation entre temps de vie de fluorescence et intensité dans des 6T. Lorsque le temps de vie décroit d'un facteur 3, (ce qui correspond à une réduction de l'espacement entre 6T de 800 à 400 nm), l'intensité augmente d'un facteur 4. L'ensemble de ces résultats va dans le sens de l'observation d'un phénomène de superradiance dans un système de 3<N<4 émetteurs couplés.

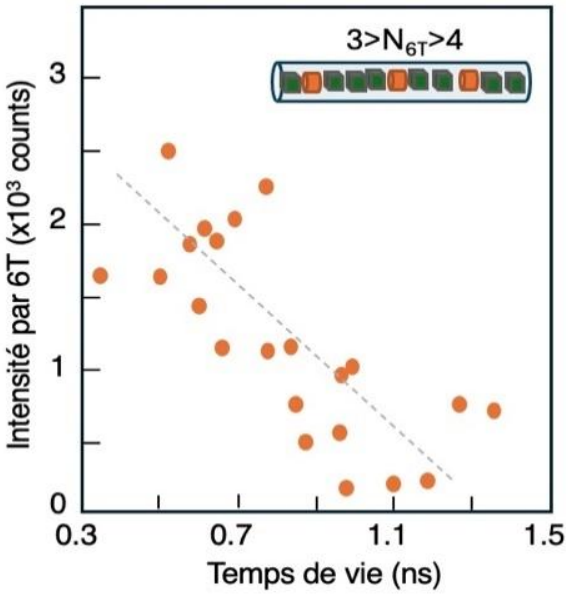


Figure 88 - Évolution de l'intensité de molécules de 6T individuelles dans des 6T-A@BNNT en fonction de leurs temps de vie à une excitation de 488 nm. Les 6T-A@BNNT considérés ne comporte que 3 ou 4 molécules de 6T espacées de 400 nm à 800 nm.

Perspectives : Il est envisagé de faire des mesures de corrélation de photons $g^{(2)}(t)$ ($Hanbury\ Brown\ Twiss$) pour voir si les 6T isolés dans les 6T-A@BNNT sont des émetteurs de photons uniques mais aussi et pour regarder la cohérence et la statistique de l'émission des 6T@BNNT ou 6T-A@BNNT couplés. De plus, il est nécessaire d'observer les variations d'intensité et de TVF pour des espacements 6T-6T inférieurs à la résolution optique et temporelle de notre équipement, soit idéalement entre 1 et 200nm pour la résolution optique et entre 10 et 100ps pour la résolution temporelle. L'ensemble de ces mesures permettrait de conforter et de mieux comprendre le phénomène de superradiance dans ces systèmes.

2.3.3.1. Etude d'un cas particulier de 6T-A@BNNT

Pour certains 6T-A@BNNT issus d'une encapsulation 6T-Anthracène 1:250, nous avons observé une densité de 6T assez importante avec des variations dans le signal d'émission le long de l'axe du BNNT comme cet exemple montré dans la **Figure 89**. Les molécules de 6T sont si peu espacées que l'émission de ce 6T-A@BNNT semble presque identique à l'émission homogène d'un 6T@BNNT. Nous avons analysé les images FLIM de ce cas particulier en comparaison avec celles de 6T@BNNT (**Figure 77**) où nous savons que les molécules de 6T sont à des distances de l'ordre du nm. La **Figure 89a,b** met en regard les images de fluorescence et FLIM où il est observé des variations importantes du signal le long de l'axe du BNNT. Trois zones (A,B,C) sont étudiées plus en détails dans la **Figure 89c,d**. Nous avons pour la zone A un TVF à deux composantes $\tau_1 = 0.17$ ns (amplitude 877cnts) et $\tau_2 = 0.88$ ns (amplitude 93cnts), soit un TVF moyen pondéré par les amplitudes de 0.24 ± 0.03ns. On observe pour la zone B un TVF à deux composantes de 0.252 ns (amplitude 408 cnts) et 2.01 ns (amplitude 40 cnts), soit un TVF moyen pondéré par les amplitudes de 0.42 ± 0.04 ns, et pour la zone C un TVF à deux composantes 0.34 ns (amplitude 192 cnts) et 2.05 ns (amplitude 56 cnts) pour un TVF moyen pondéré par les amplitudes de 0.73 ± 0.14 ns. Ces images contrastent avec l'homogénéité de TVF le long de l'axe des 6T@BNNT (**Figure 77**). De ces images apparaît aussi une corrélation entre intensité et temps de vie au sein d'un même 6T-A@BNNT. Plus l'intensité est importante, plus le temps de vie décroit (Zone A).

Ce résultat est selon nous décisif dans la compréhension de la superradiance car il permet d'observer de nouveau le lien espacement/intensité/temps dans un même système.

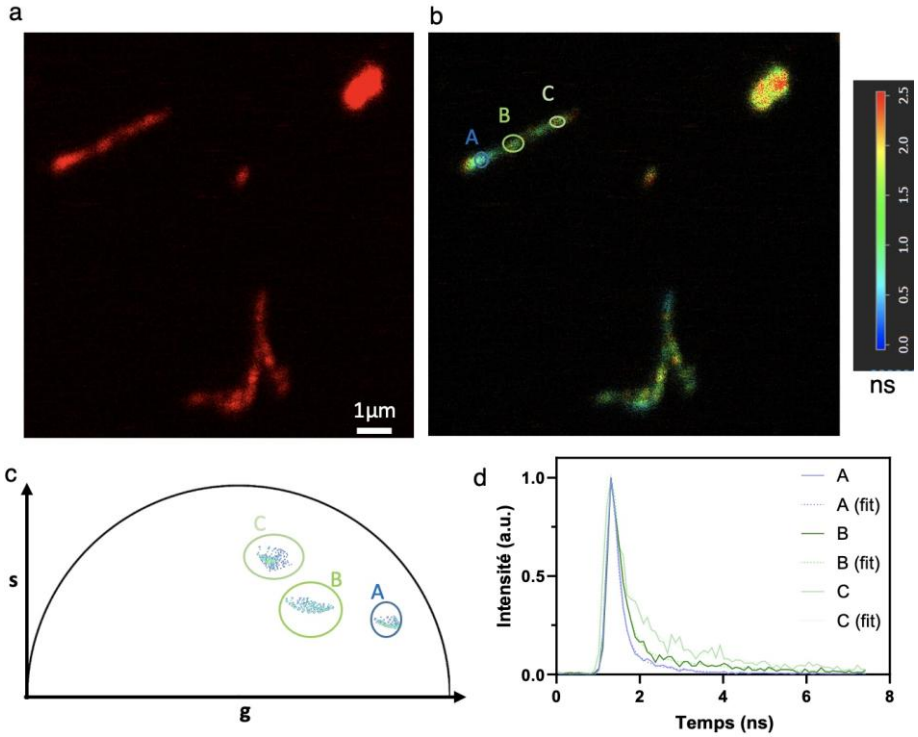


Figure 89 - Caractérisation temporelle de la fluorescence d'un 6T-A@BNNT (1 :250) avec des molécules de 6T très proches <200nm.
(a) Image confocale de fluorescence de 6T-A@BNNT avec λ_{ex}=488nm et une collection entre 543-711nm. (b) Même image que (a) mais en microscopie confocale de fluorescence FLIM de 6T-A@BNNT avec λ_{ex}=488nm et une collection entre 543-711nm. (c) Représentation « phasor » des TVF moyen des zones A, B et C. (d) Courbe de décroissance d'intensité de fluorescence des zones A, B et C dans un 6T-A@BNNT.

3. Est-il possible d'observer du FRET entre molécules différentes avec une activité dans le visible dans les BNNT ?

3.1. Caractérisation spectrale des DPP2@BNNT en solution

Nous avons montré précédemment que le FRET n'était pas le mécanisme prévilégié pour expliquer la diminution du TVF dans les 6T@BNNT et 6T-A@BNNT. Cependant, le confinement moléculaire 1D dans le BNNT pourrait être un bon système pour observer du FRET si les conditions sur le couple donneur/accepteur sont réunies. Nous avons donc sélectionné un couple de molécules donneur/accepteur parmi les molécules dont nous avons déjà prouvé l'encapsulation, soit la molécule de 6T et la molécule de DPP2 parce que le domaine d'absorption des molécules DPP2 se superpose bien au domaine d'émission des molécules de 6T (voir **Figure 91b**).

Une caractérisation de la fluorescence de la molécule de DPP2 dans une solution de DMF à température ambiante est présentée en **Figure 90c,d,e**. On observe, comme pour la molécule de 6T, un décalage vers l'infrarouge de l'absorption et de l'émission de fluorescence lors de l'encapsulation des DPP2@BNNT par rapport à la molécule de DPP2 libre. Ce résultat est en accord avec le même type d'encapsulation réalisée par Allard *et al*[19]. On observe également une

superposition de l'émission de la molécule libre de DPP2 avec le domaine d'absorption des DPP2@BNNT.

Cette solution et sa caractérisation optique avaient été effectuées lors de ma première année de doctorat, (le protocole expérimental est disponible en Chapitre 2). Par curiosité, j'ai caractérisé à nouveau la solution de DPP2@BNNT préparée deux ans auparavant et stockée à l'abri de la lumière (voir **Figure 90f**). On observe toujours bien le signal de fluorescence caractéristique des DPP2@BNNT mais aussi celui de molécules de DPP2 libres qui n'était pas présent dans PLE de 2021. Ce résultat est particulièrement intéressant car il semble démontrer qu'une dé-encapsulation lente de ces molécules dans les BNNT est possible ce qui rejoindrait partiellement les résultats obtenus sur la dé-encapsulation dans les BNNT par Niskanen et al[18]. Jusqu'à présent, la dé-encapsulation dans nos échantillons n'a jamais été observée sur des temps plus courts (semaine, mois). A titre de discussion, la stabilité de ces systèmes est robuste et nous pensons que cette dé-encapsulation intervient pour les BNNT de grands diamètres internes de BNNT (>5nm) contenant plusieurs rangées de molécules. Dans ce cas, les rangées de molécules au centre du BNNT sont sans interaction avec la paroi interne des BNNT. Or, l'interaction molécule-molécule étant plus faible que l'interaction molécule-paroi du BNNT (Chapitre 3), ces molécules ont donc une probabilité plus grande de dé-encapsuler. Un travail supplémentaire serait nécessaire pour étudier les éventuels paramètres pouvant influencer la dé-encapsulation et sa cinétique en fonction des solvants et du type de molécules.

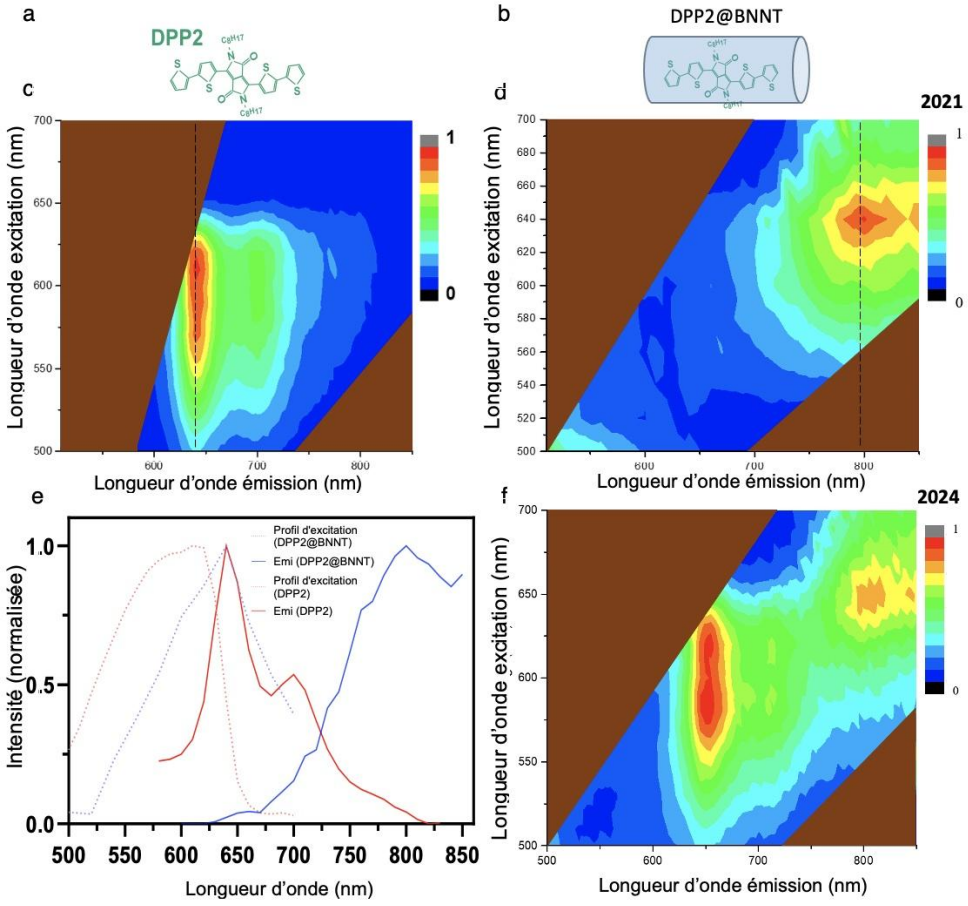


Figure 90 - Caractérisation de la molécule de DPP2 avant et après encapsulation.

(a) Structure chimique de la molécule de DPP2 avant encapsulation dans un BNNT. (b) Représentation de la molécule de DPP2 après encapsulation dans un BNNT. (c) PLE de la molécule libre de DPP2 dans du DMF. (d) PLE des DPP2@BNNT dans du DMF. (e) Extraction des PLE des profils d'excitation à 630nm et d'émission des molécules libres de DPP2 et des DPP2@BNNT dans du DMF. (f) PLE du même échantillon que (d) mais caractérisé deux années plus tard.

3.2. Caractérisation spectrale d'un mélange de de 6T et de DPP2 en solution

Avant de tester l'encapsulation de 6T et DPP2 dans les BNNT, nous avons caractérisé la photoluminescence d'un mélange de molécules libres de 6T et de DPP2 dans du DMF. Nous avons réalisé une solution de 33.3% de fraction molaire de 6T et 66.6% de DPP2 (voir **Figure 91a**) dans du DMF. Nous observons dans cette solution sans BNNT une émission entre 640 et 740nm correspondante à celle de la molécule de DPP2 avec une excitation à 420nm (voir **Figure 91a**). Ces résultats confirment bien que les molécules de 6T sont les espèces donneuses et les molécules de DPP2 les espèces accepteuses dans le mécanisme de FRET.

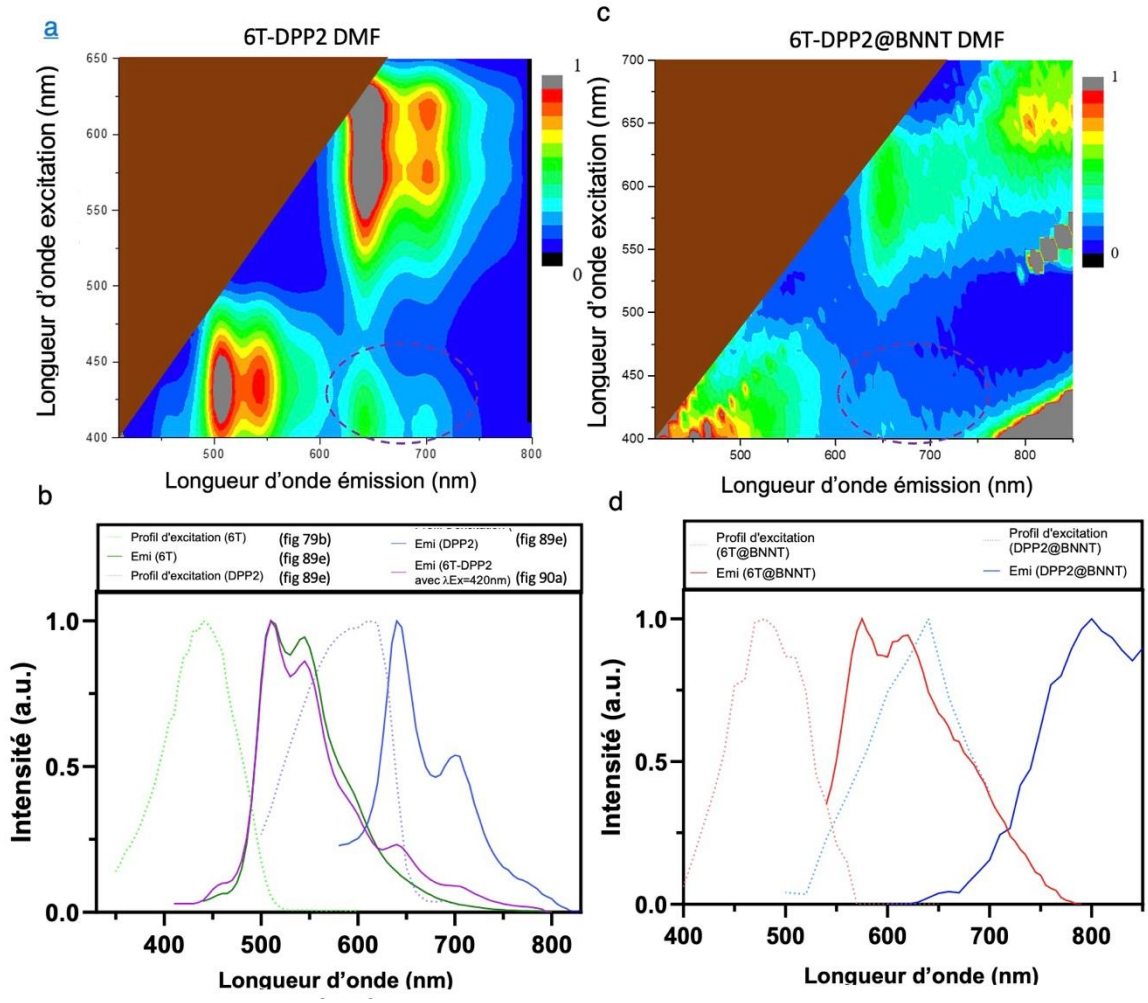


Figure 91-Caractérisation du FRET entre les molécules de 6T et de DPP2 dans le DMF puis de 6T-DPP2@BNNT dans le DMF.

(a) PLE d'un mélange d'une fraction molaire de 33% 6T et de 66.6% de molécules de DPP2 dans le DMF. (b) Comparaison des profils d'excitation et d'émission des molécules de DPP2 et de 6T dans le DMF, en violet spectre d'émission extrait de (a) pour λ=420nm. (c) PLE de 6T-DPP2@BNNT dans le DMF avec une fraction molaire de 99.6% de DPP2 et 0.4% de 6T lors de l'encapsulation. (d) Comparaison des profils d'excitation et d'émission des molécules de DPP2@BNNT et de 6T@BNNT dans le DMF.

3.3. Caractérisation spectrale des 6T-DPP2@BNNT en solution

On observe dans la **Figure 91e** que le domaine d'émission des 6T@BNNT se superpose à l'absorption des DPP2@BNNT mais également au molécules de DPP2 libres dans le DMF ou aux molécules DPP2 individuelles dans 6T-DPP2@BNNT. Pour préparer la solution d'encapsulation, nous avons fait le choix de nous placer dans le cas d'une majorité d'espèces accepteurs DPP2, pour être sûrs de les détecter dans le cas d'une dynamique d'encapsulation en faveur des 6T. Une fraction molaire de 99.6% de DPP2 et 0.4% de 6T a donc été choisie.

La PLE des 6T-DPP2@BNNT est montrée en **Figure 91c**. On observe la présence du signal d'émission de molécules de 6T libres (ou individuelles dans les 6T-DPP2@BNNT) entre 450 et 600nm. On observe aussi l'émission de molécules libres de DPP2 entre 630 et 700nm et l'émission caractéristique de DPP2@BNNT après 750nm. On note aussi la signature de molécules libres de DPP2 dans la solution malgré les étapes de rinçage, comme en atteste le seuil élevé de son signal dans la PLE. Une autre explication est la présence de 6T-DPP2@BNNT avec une majorité de molécule de 6T et quelques molécules de DPP2 isolées dans le BNNT qui pourraient aussi expliquer ce signal.

On observe la présence de FRET entre les molécules de 6T libres dans la solution vers le DPP2 libre dans la solution pour une excitation entre 400 et 450nm. Il n'est pas cependant pas possible d'observer la présence ou l'absence de FRET entre de 6T et DPP2 dans 6T-DPP2@BNNT car il y a la réflexion du laser qui masque l'éventuel signal.

Pour conclure, la caractérisation des 6T-DPP2@BNNT en solution est limitée pour étudier un mécanisme de FRET car elle ne permet pas d'identifier clairement du FRET entre molécules de 6T et DPP2 encapsulées dans les BNNT. Pour tenter d'y parvenir, nous avons étudié les 6T-DPP2@BNNT à l'échelle individuelle sur substrat pour s'affranchir le plus possible des signatures parasites et de l'éventuelle pollution de molécules libres en solution.

3.4. Caractérisation résolue en temps de la fluorescence de DPP2@BNNT individuels

Une étape préliminaire à la caractérisation de 6T-DPP2@BNNT individuels a été de caractériser le temps de vie de fluorescence des DPP2@BNNT individuels et des molécules de DPP2 libres dans une matrice de PMMA. Les protocoles expérimentaux sont présentés dans le Chapitre 2. Les résultats ont été obtenus par caractérisation par microscopie confocale FLIM et sont présentés dans la **Figure 93**.

On obtient un temps de vie moyen de fluorescence pondéré par l'amplitude pour les DPP2-PMMA avec une mono-exponentielle décroissante de 1.85 ± 0.07ns. Pour les DPP2@BNNT-PMMA, une bi-exponentielle décroissante avec une première composante à 0.11 ± 0.07ns (1.610 kcnt) et 1.17 ± 0.38ns (0.294 kcnt) est observée, soit un temps de vie moyen de fluorescence pondéré par l'amplitude de 0.28ns. On remarque premièrement que le TVF des DPP2@BNNT (0.28ns) est nettement plus bas que le TVF de la molécule libre de DPP2

(1.85ns). Cette réduction du temps de vie est similaire à celle observée pour les molécules de 6T et 6T@BNNT et peut être expliquée de la même manière par un phénomène de superradiance, qui apparait en général dans ces systèmes Mol@BNNT. Ces résultats nous donnent donc une référence de temps de vie pour les DPP2@BNNT.

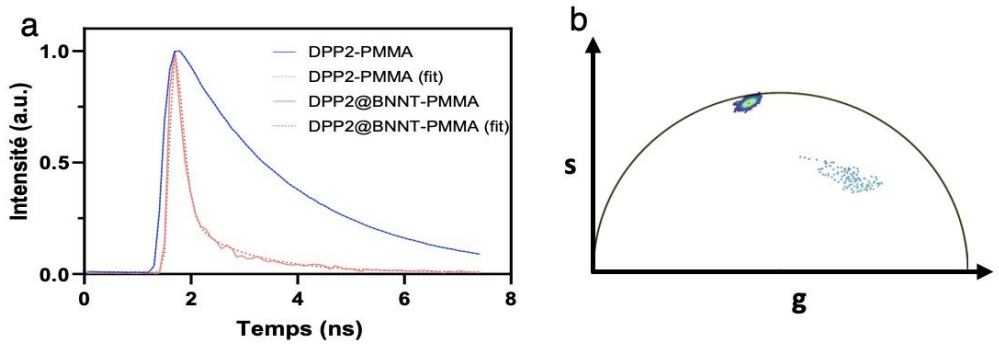


Figure 92 - Comparaison du temps de vie de fluorescence entre des molécules de DPP2 libre et DPP2@BNNT individuel dans un film de PMMA.
(a) Courbe de décroissance d'intensité de fluorescence en fonction du temps des molécules de DPP2 et DPP2@BNNT. (b) Représentation phasor du temps de vie des molécules de DPP2 et de DPP2@BNNT.

Nous avons ensuite caractérisé la fluorescence résolue en temps d'un échantillon de 6T-DPP2@BNNT individuels (fraction molaire 99.6% de DPP2 et 0.4% de 6T) déposés sur du verre par microscopie confocale de fluorescence FLIM (voir **Figure 93**). On observe premièrement différentes morphologies dans l'encapsulation, comme en témoignent les cas A et B, C et D de la **Figure 93a**. Ces différentes morphologies sont une signature claire d'encapsulation partielle : Les cas A et B semblent montrer un chapelet de molécules individuelles bien qu'il n'y ait pas de molécule d'anthracène dans cette encapsulation. On observe dans les morphologies A et B une différenciation par temps de vie de fluorescence (TVF) (voir **Figure 93b**). On obtient un temps de vie moyen pondéré par amplitude de 0.495ns ($\tau 1 = 218ps$ et $\tau 2 = 2.019ns$, A1=610cnts et A2=111cnts) pour la molécule A et de 0.160 ns ($\tau 1 = 119$ps et $\tau 2 = 880$ps , A1=1004cnts et A2=57cnts) pour les molécules B. Les représentations PHASOR de ces TVF moyen pondéré par l'amplitude ont été choisies pour faciliter la discussion de l'observation. Une représentation de ce TVF pour A et B est présentée en figure **Figure 93b,c**. A ce stade, il est encore trop difficile de conclure sur la nature des molécules A et B bien qu'on émette l'hypothèse que B soit la molécule de DPP2 et A soit la molécule de 6T avec un TVF différent par rapport à la molécule libre.

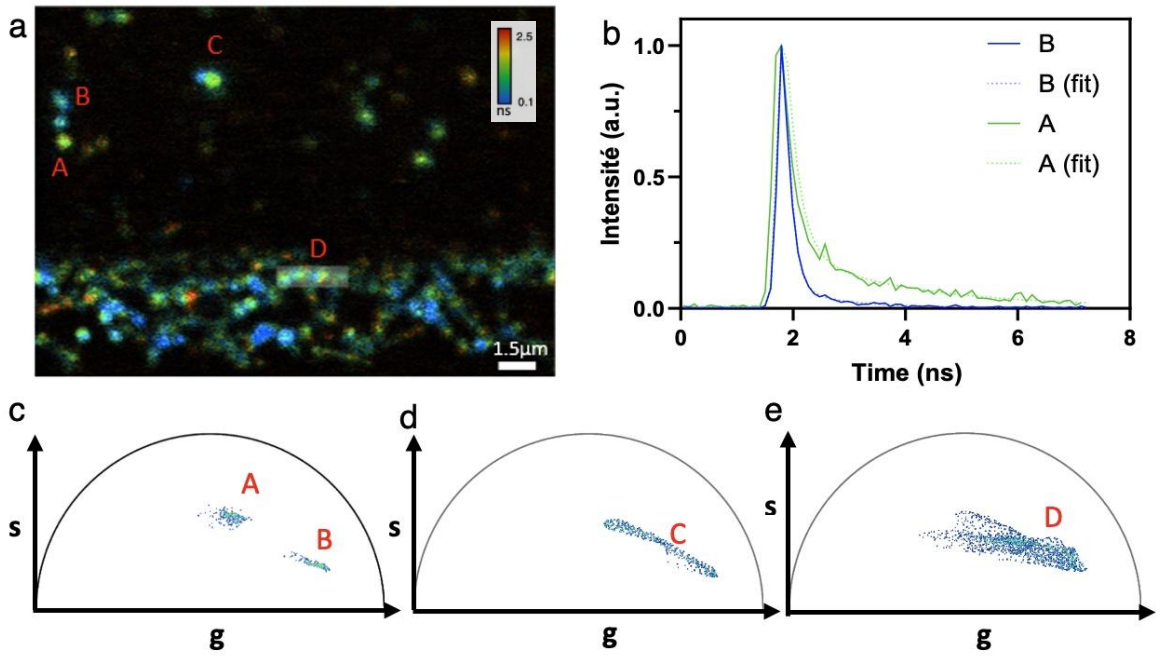


Figure 93 - Etude du temps de vie de fluorescence des molécules de 6T et de DPP2 et leurs interactions dans un BNNT. *(a) Image confocale de temps de vie de fluorescence par microscopie FLIM avec λex=488nm et une collection entre 499 et 774nm. (b) Courbe de décroissance d'intensité de fluorescence en fonction du temps de vie des molécules A et B de (a). (c) Représentation « phasor » des temps de vies correspondants aux molécules A et B de (a). (d) Représentation « phasor » des temps de vies correspondants aux 6T-DDP2@BNNT C de (a). (e) Représentation « phasor » des temps de vies correspondants aux 6T-DDP2@BNNT D de (a).*

Nous avons donc réalisé une analyse en imagerie spectrale dans le but d'associer les molécules A et B au 6T ou au DPP2. Les deux longueurs d'onde d'absorption pour les molécules de 6T et DPP2 sont respectivement 450nm et 530nm. Cependant, nous nous sommes limités aux longueurs d'onde de 488nm et 514nm du microscope FLIM, ce qui ne permet pas d'être totalement sélectif pour les deux types de molécules. Les résultats de cette analyse sont présentés en **Figure 94**.

On observe dans la **Figure 94a,b,c** que la molécule A est beaucoup plus intense que B avec λ_{ex}=488nm qu'avec λ_{ex}=633nm, ce qui va dans le sens que A est une molécule de 6T et que B correspond à deux molécules de DPP2. Ces résultats, associés aux mesures de temps de vie (**Figure 93**) montrent qu'il n'y a pas de FRET évident dans ce BNNT.

L'analyse de la morphologie de l'objet C montre un TVF intermédiaire de 0.224ns. De plus la représentation « phasor » (**Figure 93d**) de C montre une trace entre les deux temps de vie ce qui est interprétable comme une signature de FRET[298]. Enfin la morphologie de D (**Figure 93e**) confirme les résultats obtenus pour C avec toutefois une deuxième progression du TVF un peu décalée, ce qui laisse penser qu'on observe un deuxième canal de FRET entre molécules ou agrégats légèrement différents qu'en C, en effet la zone D montre un agglomérat de 6T-DPP2@BNNT causé par le procédé de déposition des BNNT (« *drop-cast* »). Ces résultats sont une preuve par le temps de vie corrélé à des images spectrales de fluorescence d'un mécanisme de FRET du 6T vers le DPP2 dans un BNNT.

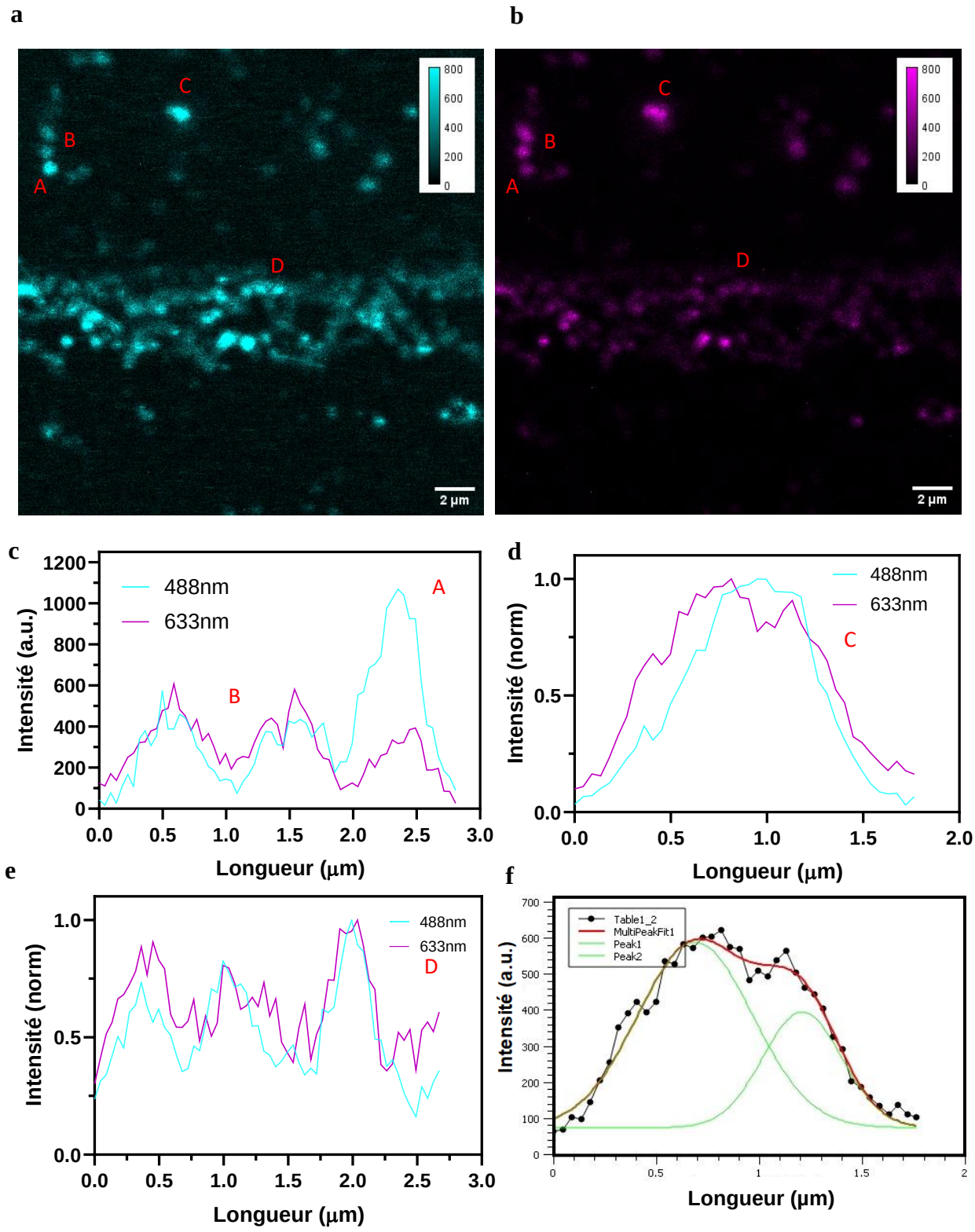


Figure 94 - Imagerie spectrale de 6T-DPP2@BNNT déposés sur une lamelle de microscope avec deux excitations (488 et 633nm) et à puissance de laser égale pour les deux longueurs d'onde.
(a) Image confocale de fluorescence de 6T-DPP2@BNNT avec λex=488nm et avec une collection entre 499 et 616nm. (b) Même image que (a) mais avec λex=633nm et une collection entre 649 et 766nm. (c) Profil d'intensité de la zone A,B pour λex=488nm et λex=633nm. (d) Profil d'intensité de la zone C pour λex=488nm et λex=633nm. (e) Profil d'intensité de la zone D pour λex=488nm et λex=633nm. (f) Fit par deux fonctions gaussiennes du profil d'intensité (d) avec λex=633nm.

On observe ensuite dans la **Figure 94d** pour le nanotube C un profil gaussien de l'intensité pour λ_{ex}=488nm et une convolution de deux profils gaussiens avec un léger décalage de ce profil pour λ_{ex}=633nm avec un coefficient de corrélation r^2=0.99 (voir **Figure 94f**). Ces résultats démontrent par conséquent la signature d'une molécule de 6T et de deux molécules de DPP2 pour C. On observe pour D une bonne superposition des profils d'intensité pour λ_{ex}=488nm et λ_{ex}=633nm avec cependant des FWHM un peu plus larges pour λ_{ex}=633nm qui sont dûs à la résolution optique moins bonne vers l'IR.

Une dernière mesure a été effectuée sur ces échantillons pour s'assurer de la présence de molécules de 6T et de DPP2 ainsi que de FRET. Elle consiste à exciter à λ_{ex}=488nm les différentes zones et à collecter entre 649 et 766nm et inversement (λ_{ex}=633nm et collection entre 499 et 616nm), pour observer uniquement le signal lié au FRET. Les résultats sont présentés en **Figure 95**. De manière surprenante on observe dans la **Figure 95a,** du signal dans certaines zones alors que l'on s'attendait à n'observer aucun signal puisqu'on collecte à plus haute énergie que l'excitation. Nous expliquons cette présence de signal par une réflexion du laser sur l'échantillon. Dans la **Figure 95b** on observe du signal pour la molécule A. Ce résultat laisse donc penser à la présence de molécules de DPP2 car la molécule de 6T n'absorbe pas à λ_{ex}=633nm. On observe dans la figure **Figure 95c** du signal pour l'ensemble des 6T-DPP2@BNNT dans l'image. On peut expliquer ce résultat par une absorption résiduelle du DPP2 à λ_{ex}=488nm. Enfin dans la **Figure 95d**, on observe bien une émission forte du DPP2 à la longueur d'onde d'excitation du 6T dans les zone ou 6T et DPP2 sont proches.

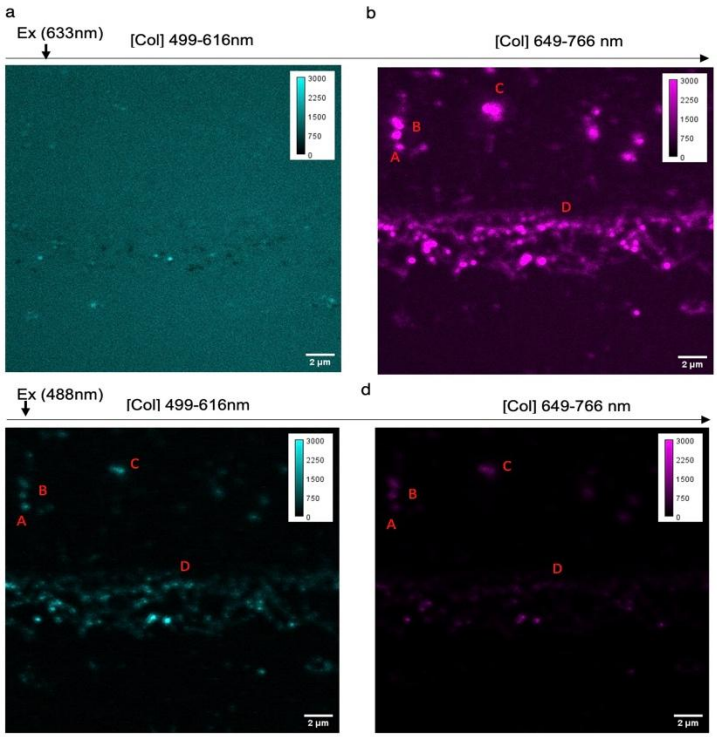


Figure 95 - Comparaison de l'intensité des molécules de 6T et de DPP2 suivant leurs canaux de collection avec une seule longueur d'onde d'excitation.

(a) Image confocale de fluorescence de 6T-DPP2@BNNT avec λex=633nm et avec une collection entre 499 et 616nm. (b) Image confocale de fluorescence de 6T-DPP2@BNNT avec λex=633nm et avec une collection entre 649 et 766nm. (c) Image confocale de fluorescence de 6T-DPP2@BNNT avec λex=488nm et avec une collection entre 499 et 616nm. (d) Image confocale de fluorescence de 6T-DPP2@BNNT avec λex=488nm et avec une collection entre 649 et 766nm.

Pour conclure cette partie :

Ces résultats sont prometteurs pour mettre en évidence du FRET entre molécules encapsulées dans les BNNT. Il est nécessaire d'augmenter la statistique pour confirmer les résultats. Il est également nécessaire d'augmenter la résolution optique pour une caractérisation à l'échelle des molécules, en utilisant un montage SNOM par exemple. L'utilisation d'un laser accordable permettant d'excité exclusivement une ou l'autre molécule du couple donneur/accepteur sera aussi nécessaire. Une autre façon de faire serait de corréler STEM-EELS et imagerie spectrale de fluorescence sur un même Mol@BNNT. Le choix d'un autre couple de molécules avec des structures atomiques bien différentes pourra aider à la caractérisation avec le risque d'une absence de compatibilité pour l'encapsulation.

4. Conclusion du chapitre 5

Nous avons réussi l'encapsulation hétérogène dans les EDC@BNNT en utilisant les molécules de 6T et d'anthracène au sein d'un même BNNT par un procédé en solution. Cette encapsulation nous a permis de mettre en lumière deux phénomènes d'interactions entre molécules émettrices :

1- Le premier se traduisant par une chute du temps de vie en fonction de la distance entre molécules au sein du BNNT et l'augmentation de l'intensité par molécule dans les systèmes 6T@BNNT. Ces signatures préliminaires sont associées à un mécanisme de superradiance dans les Mol@BNNT La superradiance pourrait être utilisée dans le développement de la technologie OLED[168], les applications de capteurs d'environnement ou des applications biologiques nécessitant des marqueurs de fluorescence avec des temps de vie très rapides. Cette plateforme nano pour accorder le temps de vie de systèmes fluorescents fait l'objet de l'écriture d'un article et d'un dépôt de brevet.

2- Le second phénomène porte sur l'observation d'un phénomène de FRET partiel entre molécules de 6T donneuses et molécules de DPP2 acceptrices encapsulées dans les BNNT.

Conclusion et perspectives

Cette thèse est consacrée à l'encapsulation, l'agencement et la caractérisation de molécules organiques fluorescentes dans des BNNT. La question générale sous-jacente à ces différentes études était de savoir dans quelles mesures l'ordre et le désordre local dans ces systèmes d'hétérostructures 1D Mol@BNNT permettaient d'obtenir des propriétés optiques originales qu'il n'était pas possible d'atteindre ou difficilement observables dans d'autres milieux dilués moléculaires. Le positionnement, l'alignement et l'interaction des dipôles confinés dans les BNNT ont été le cœur de ce travail de thèse.

La caractérisation statistique en polarisation de la fluorescence de milliers de molécules confinées dans des BNNT individuels déposés sur un substrat SiO_2 a été d'abord été réalisée. L'observation d'une fluorescence fortement polarisée avec un facteur d'extinction pouvant aller jusqu'à 700 a démontré l'alignement fort des molécules de 6T par le BNNT. Nous avons montré que cet alignement était renforcé par une adsorption préférentielle des molécules sur la paroi du BNNT par rapport à l'adsorption des molécules entre elles. Afin d'étendre ces propriétés de polarisation de l'échelle nanométrique (6T@BNNT individuel) à l'échelle d'un matériau, nous avons mis au point une méthode de fabrication d'un matériau composite, basées sur celles reportées dans la littérature pour les nanotubes de carbone. Elle consiste en une dispersion de 6T@BNNT dans un film de PMMA que l'on étire pour imposer une orientation des 6T@BNNT suivant dans l'axe de traction. Jusqu'à 60% des 6T@BNNTs sont orientés avec un écart de moins de 30° par rapport à l'axe de traction des films. Ces films composites PMMA-6T@BNNT, présentent une forte anisotropie de fluorescence de 0.500 contre 0.185 pour les films de références sans alignement des 6T@BNNT.

Lors de l'étirement de ces films composites, nous avons observé une modulation du signal de fluorescence le long de l'axe des BNNT menant à des motifs lumineux de tailles submicroniques régulièrement espacés. Cette observation est surprenante et n'a jamais été reportée dans la littérature. Ce phénomène est apparu général, indépendant de la température et non spécifique à un type de molécule ou à la nature de la matrice. Nous avons démontré que ce phénomène était causé par une migration périodique des molécules et identifié qu'un mouvement des BNNT dans la matrice était nécessaire à cette migration. A partir d'une étude statistique de la morphologie de ces agrégats périodiques, nous avons proposé et vérifié un mécanisme de diffusion moléculaire activé par la courbure locale du BNNT sous déformation statique. Ce modèle, basé sur la longueur de persistance statique permet de prédire le nombre de motifs finaux en fonction de la longueur de BNNT. La taille de ces motifs est fortement influencée par la raideur et le diamètre du BNNT. L'analyse spectrale des motifs périodiques 6T@BNNT a montré des signatures d'agrégation J plus ou moins prononcées en fonction du diamètre interne des BNNT. Ces motifs se sont avérés être stables dans leur structure et dans leur émissivité sur au moins deux années.

Une dernière expérience a été réalisée dans le but de démontrer que le phénomène est général et n'est pas circonscrit à l'utilisation d'une matrice polymère pour déformer les BNNT. Nous avons déposé des 6T@BNNT sur un matériau 2D (MoS_2) préalablement exfolié sur un substrat de

Si/SiO_2. Nous avons montré que, lorsque les 6T@BNNT étaient adsorbés à cheval sur une marche topologique induite par une différence de hauteur de MoS_2, des déplétions du signal de fluorescence des 6T@BNNT apparaissaient localisées au niveau de la marche du MoS_2.

Nous avons montré qu'il est également possible d'éteindre de manière irréversible et localisée la fluorescence le long de l'axe des mol@BNNT par un stimuli photo-induit avec une résolution de 200 nm. Nous avons démontré que ce phénomène est relié aux propriétés d'absorption des molécules de 6T encapsulées dans le BNNT. Ce phénomène est d'autant plus efficace que la puissance du laser d'excitation est élevée. Le type de dégradation s'oriente plus vers une dégradation thermique de la molécule de 6T. Ce procédé permet la réalisation de motifs 1D tel que du codage en langage Morse au sein d'un nanotube, ou d'un motif 2D à partir d'un film 2D de 6T@BNNT tel qu'un damier, qui permet d'imaginer des motifs plus complexes comme un QR-code.

Suite à l'observation d'une diminution significative, d'un facteur 7 à température ambiante, du temps de vie de fluorescence des molécules confinées dans un BNNT (6T@BNNT) par rapport aux mêmes molécules librement réparties dans une matrice de PMMA et d'un 6T@BNNT dans le PMMA. Nous avons voulu étudier l'hypothèse d'un phénomène d'interaction dipolaire possible entre molécules encapsulées dans les BNNT. Pour cela, nous avons développé un nouveau procédé d'encapsulation pour permettre l'encapsulation par voie liquide de deux molécules différentes au sein d'un même BNNT. Le procédé a permis l'encapsulation d'une molécule sans activité optique dans le visible, l'anthracène, et d'une autre molécule, le 6T, émettrice dans le visible. Le procédé permet de contrôler l'espacement entre émetteurs. La caractérisation par imagerie de fluorescence résolue en temps (FLIM) de ces héterostructures 1D a permis de montrer une forte dépendance en fonction de la distance entre émetteurs, caractérisée par une diminution progressive du temps de vie de fluorescence lors de la diminution de l'interdistance entre émetteurs entre 1 microns et quelques nanomètres. Cette diminution du temps de vie est associée aussi à une augmentation de l'émissivité par molécule d'un facteur 9 sur la plage d'inter distances variant de 1 micron à 400 nm. Ces résultats représentent deux signatures claires de superradiance dans les 6T@BNNT. Ce même procédé d'encapsulation a permis l'encapsulation de deux molécules émettrices dans le visible : le 6T et le DPP2. Nous avons pu observer un phénomène de FRET partiel entre ces molécules émettrices.

A l'issue de ce travail de thèse, les systèmes Mol@BNNT apparaissent être une plateforme d'intérêt pour la photonique, en particulier lorsque le positionnement et l'agencement d'un groupe de dipôles à l'échelle sous-longueur d'onde est importante. Les signatures de superradiance, bien que préliminaires, apportent apporte une compréhension plus approfondie des effets collectifs dipolaires dans ces systèmes 1D, et permettent d'envisager des études fondamentales et appliquées en photonique quantique pour la réalisation de sources de photons intriquées.

Ce projet de thèse ouvre plusieurs perspectives d'études à court, moyen et long termes. Nous allons les décrire succinctement tout en rappelant les freins quant à leur réalisation.

Premièrement, à court terme :

- Mécanisme d'encapsulation : La capture vidéo avec une caméra ultra rapide et des filtres optique adaptés permettrait la capture du phénomène d'encapsulation *in situ* à l'échelle de l'événement unique apporterait beaucoup à notre compréhension de la diffusion moléculaire dans les BNNT.

- Limite de la superradiance dans les EDC@BNNT. Nous avons été limités dans ce travail par la résolution temporelle de la mesure de temps de vie de fluorescence de notre appareillage (<110ps). La mesure exacte du temps de vie de la fluorescence 6T@BNNT dans la gamme 1 ps – 100 ps à basse température sera importante pour connaitre le nombre maximum d'émetteurs couplés et ou la longueur de cohérence.

Deuxièmement, à moyen / long terme :

-La création de mémoires 1D, 2D reconfigurables avec des molécules photo-switch encapsulées dans des grands diamètres de BNNT. Comme ces molécules l'ont montré récemment[299], il est nécessaire d'avoir un certain volume pour permettre le changement de conformations de ces molécules photo-switch.

- Statistique des photons émis par les EDC@BNNT. Des mesures de corrélation de photon (TCSPC Hamburry-Brown-Twiss et Hong-Ou-Mandel) et la mesure d'un $g^2(t)$ sur les systèmes 6T-antracène@BNNT pour démontrer que l'on peut obtenir, suivant la structure choisie, soit des sources de photons uniques, soit des sources superradiantes de photon intriqués.

-La réalisation d'autres motifs 1D, 2D, 3D superradiants pour des applications dans les technologies quantiques.

Il existe cependant des freins technologiques à la réalisation de ces études visant à mieux comprendre ou utiliser ces nano-hybrides. On peut noter qu'il est encore difficile de se procurer des BNNT de bonne pureté et en grande quantité. Il n'est aujourd'hui pas possible de travailler exclusivement sur des diamètres fixes de BNNT. Il est également très difficile d'avoir uniquement des mono parois.

Bibliographie :

1. C.A.S. Hoffmann, A. W. K. Mineralsystem des Herrn Inspektor Werners. *Bergmännisches Journal* **1**, 369–386 (1789).
2. Perkin, W. H. LXXIV.—On mauveine and allied colouring matters. *J. Chem. Soc., Trans.* **35**, 717–732 (1879).
3. Jelley, E. E. Spectral Absorption and Fluorescence of Dyes in the Molecular State. *Nature* **138**, 1009–1010 (1936).
4. Scheibe, G., Kandler, L. & Ecker, H. Polymerisation und polymere Adsorption als Ursache neuartiger Absorptionsbanden von organischen Farbstoffen. *Naturwissenschaften* **25**, 75–75 (1937).
5. Kasha, M., El-Bayoumi, M. A. & Rhodes, W. Excited states of nitrogen base-pairs and polynucleotides. *J. Chim. Phys.* **58**, 916–925 (1961).
6. Kasha, M. Energy Transfer Mechanisms and the Molecular Exciton Model for Molecular Aggregates. *Radiation Research* **20**, 55 (1963).
7. Kasha, M., Rawls, H. R. & Ashraf El-Bayoumi, M. The exciton model in molecular spectroscopy. *Pure and Applied Chemistry* **11**, 371–392 (1965).
8. Orrit, M. & Bernard, J. Single pentacene molecules detected by fluorescence excitation in a *p* -terphenyl crystal. *Phys. Rev. Lett.* **65**, 2716–2719 (1990).
9. Moerner, W. E. & Kador, L. Optical detection and spectroscopy of single molecules in a solid. *Phys. Rev. Lett.* **62**, 2535–2538 (1989).
10. Feynman, R. P. There's Plenty of Room at the Bottom. *Engineering and Science* **23**, 22–36 (1960).
11. Egeblad, K., Christensen, C. H., Kustova, M. & Christensen, C. H. Templating Mesoporous Zeolites. *Chem. Mater.* **20**, 946–960 (2008).
12. Haldar, R. & Wöll, C. Hierarchical assemblies of molecular frameworks—MOF-on-MOF epitaxial heterostructures. *Nano Res.* **14**, 355–368 (2021).
13. Ajayan, P. M. & Lijima, S. Capillarity-induced filling of carbon nanotubes. *Nature* **361**, 333–334 (1993).
14. Dillon, A. C. *et al.* Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes. *Nature* **386**, 377–379 (1997).
15. Smith, B. W., Monthioux, M. & Luzzi, D. E. Encapsulated C60 in carbon nanotubes. *Nature* **396**, 323–324 (1998).
16. Rubio, A., Corkill, J. L. & Cohen, M. L. Theory of graphitic boron nitride nanotubes. *Phys. Rev. B* **49**, 5081–5084 (1994).
17. Blase, X., Rubio, A., LOUIE, S. & COHEN, M. Stability and Band Gap Constancy of Boron Nitride Nanotubes. *EUROPHYSICS LETTERS* **28**, 335–340 (1994).
18. Niskanen, J. *et al.* Boron nitride nanotubes as vehicles for intracellular delivery of fluorescent drugs and probes. *Nanomedicine* **11**, 447–463 (2016).
19. Allard, C. *et al.* Confinement of Dyes inside Boron Nitride Nanotubes: Photostable and Shifted Fluorescence down to the Near Infrared. *Advanced Materials* **32**, (2020).
20. Bistritzer, R. & MacDonald, A. H. Moiré bands in twisted double-layer graphene. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **108**, 12233–12237 (2011).

21. Novoselov, K. S. *et al.* Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* **306**, 666–669 (2004).
22. Xia, F., Wang, H., Xiao, D., Dubey, M. & Ramasubramaniam, A. Two-dimensional material nanophotonics. *Nature Photonics* **8**, 899–907 (2014).
23. Saito, R., Dresselhaus, G. & Dresselhaus, M. S. Trigonal warping effect of carbon nanotubes. *Phys. Rev. B* **61**, 2981–2990 (2000).
24. Balmain, W. H. XLVI. Observations on the formation of compounds of boron and silicon with nitrogen and certain metals. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **21**, 270–277 (1842).
25. Petrescu, M. I. & Balint, M. Structure and properties modifications in boron nitride. Part I: Direct polymorphic transformations mechanisms. *UPB Scientific Bulletin, Series B: Chemistry and Materials Science* **69**, 35–42 (2007).
26. Pease, R. S. An X-ray study of boron nitride. *Acta Crystallographica* **5**, 356–361 (1952).
27. Blase, X., Rubio, A., Louie, S. G. & Cohen, M. L. Quasiparticle band structure of bulk hexagonal boron nitride and related systems. *Phys. Rev. B* **51**, 6868–6875 (1995).
28. Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* **354**, 56–58 (1991).
29. Iijima, S. & Ichihashi, T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature* **363**, 603–605 (1993).
30. Bethune, D. S. *et al.* Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. *Nature* **363**, 605–607 (1993).
31. Langlois, B. Propriétés optiques hors-équilibre des nanotubes de carbone nus ou fonctionnalisés.
32. Chopra, N. G. *et al.* Boron nitride nanotubes. *Science* **269**, 966–967 (1995).
33. Loiseau, A., Willaime, F., Demoncy, N., Hug, G. & Pascard, H. Boron Nitride Nanotubes with Reduced Numbers of Layers Synthesized by Arc Discharge. *Phys. Rev. Lett.* **76**, 4737–4740 (1996).
34. Yeh, Y.-W., Raitses, Y., Koel, B. E. & Yao, N. Stable synthesis of few-layered boron nitride nanotubes by anodic arc discharge. *Sci Rep* **7**, 3075 (2017).
35. Shimizu, Y. *et al.* Concurrent preparation of carbon, boron nitride and composite nanotubes of carbon with boron nitride by a plasma evaporation method. *Thin Solid Films* **316**, 178–184 (1998).
36. Kim, M. *et al.* Synthesis of boron nitride nanotubes using triple DC thermal plasma reactor with hydrogen injection. *Chemical Engineering Journal* **395**, 125148 (2020).
37. Kim, K. S. *et al.* Insight into BN Impurity Formation during Boron Nitride Nanotube Synthesis by High-Temperature Plasma. *ACS Omega* **XXXX**, (2021).
38. Golberg, D. *et al.* Nanotubes in boron nitride laser heated at high pressure. *Applied Physics Letters* **69**, 2045–2047 (1996).
39. Lee, R. S. *et al.* Catalyst-free synthesis of boron nitride single-wall nanotubes with a preferred zig-zag configuration. *Phys. Rev. B* **64**, 121405 (2001).
40. Chen, Y., Fitz Gerald, J., Williams, J. S. & Bulcock, S. Synthesis of boron nitride nanotubes at low temperatures using reactive ball milling. *Chemical Physics Letters* **299**, 260–264 (1999).
41. Li, L., Liu, X., Li, L. & Chen, Y. High yield BNNTs synthesis by promotion effect of milling-assisted precursor. *Microelectronic Engineering* **110**, 256–259 (2013).

42. Li, L. *et al.* Mechanically activated catalyst mixing for high-yield boron nitride nanotube growth. *Nanoscale Res Lett* **7**, 417 (2012).
43. Kim, J. *et al.* Synthesis and growth of boron nitride nanotubes by a ball milling–annealing process. *Acta Materialia* **59**, 2807–2813 (2011).
44. Shelimov, K. B. & Moskovits, M. Composite Nanostructures Based on Template-Grown Boron Nitride Nanotubules. *Chem. Mater.* **12**, 250–254 (2000).
45. Lourie, O. R. *et al.* CVD growth of boron nitride nanotubes. **12**,.
46. Tang, C., Bando, Y., Sato, T. & Kurashima, K. A novel precursor for synthesis of pure boron nitride nanotubes. *Chem. Commun.* 1290–1291 (2002) doi:10.1039/B202177C.
47. Ma, R., Bando, Y. & Sato, T. CVD synthesis of boron nitride nanotubes without metal catalysts. *Chemical Physics Letters* **337**, 61–64 (2001).
48. Huang, Y. *et al.* Bulk synthesis, growth mechanism and properties of highly pure ultrafine boron nitride nanotubes with diameters of sub-10 nm. *Nanotechnology* **22**, 145602 (2011).
49. Yang, Z. *et al.* Synthesis, characterization and properties of novel BN nanocages from a single-source precursor. *Chemical Physics Letters* **405**, 229–233 (2005).
50. Oku, T., Nishiwaki, A. & Narita, I. Formation and atomic structures of BnNn (*n*=24–60) clusters studied by mass spectrometry, high-resolution electron microscopy and molecular orbital calculations. *Physica B: Condensed Matter* **351**, 184–190 (2004).
51. Cumings, J. & Zettl, A. Mass-production of boron nitride double-wall nanotubes and nanococoons. *Chemical Physics Letters* **316**, 211–216 (2000).
52. Zhang, H., FitzGerald, J. D., Chadderton, L. T., Yu, J. & Chen, Y. Growth and structure of prismatic boron nitride nanorods. *Phys. Rev. B* **74**, 045407 (2006).
53. Golberg, D., Mitome, M., Bando, Y., Tang, C. C. & Zhi, C. Y. Multi-walled boron nitride nanotubes composed of diverse cross-section and helix type shells. *Appl. Phys. A* **88**, 347–352 (2007).
54. Yeadon, M. *et al.* Direct observation of boron nitride nanocage growth by molecular beam nitridation and liquid-like motion of Fe–B nanoparticles. *J. Mater. Chem.* **13**, 2573–2576 (2003).
55. Maguer, A. *et al.* Purification of Single-Walled Boron Nitride Nanotubes and Boron Nitride Cages. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **7**, 3528–3532 (2007).
56. Zhi, C. *et al.* Purification of Boron Nitride Nanotubes through Polymer Wrapping. *J. Phys. Chem. B* **110**, 1525–1528 (2006).
57. Chen, H., Chen, Y., Yu, J. & Williams, J. S. Purification of boron nitride nanotubes. *Chemical Physics Letters* **425**, 315–319 (2006).
58. Chen, Y., Zou, J., Campbell, S. J. & Le Caer, G. Boron nitride nanotubes: Pronounced resistance to oxidation. *Applied Physics Letters* **84**, 2430–2432 (2004).
59. Golberg, D., Bando, Y., Kurashima, K. & Sato, T. Synthesis and characterization of ropes made of BN multiwalled nanotubes. in *Scripta materialia* vol. 44 1561–1565 (2001).
60. Chang, C. W. *et al.* Isotope Effect on the Thermal Conductivity of Boron Nitride Nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* **97**, 085901 (2006).
61. Shin, H. *et al.* Covalent Functionalization of Boron Nitride Nanotubes via Reduction Chemistry. *ACS Nano* **9**, 12573–12582 (2015).
62. Thibeault, S. A. *et al.* Nanomaterials for radiation shielding. *MRS Bulletin* **40**, 836–841 (2015).

63. Radiation Shielding Materials Containing Hydrogen, Boron, and Nitrogen: Systematic Computational and Experimental Study - Phase I.
64. Wang, P., Orimo, S., Matsushima, T., Fujii, H. & Majer, G. Hydrogen in mechanically prepared nanostructured h-BN: a critical comparison with that in nanostructured graphite. *Applied Physics Letters* **80**, 318–320 (2002).
65. Ma, R. *et al.* Hydrogen Uptake in Boron Nitride Nanotubes at Room Temperature. *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 7672–7673 (2002).
66. Tang, C., Bando, Y., Ding, X., Qi, S. & Golberg, D. Catalyzed Collapse and Enhanced Hydrogen Storage of BN Nanotubes. *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 14550–14551 (2002).
67. Wei, X., Wang, M.-S., Bando, Y. & Golberg, D. Tensile Tests on Individual Multi-Walled Boron Nitride Nanotubes. *Advanced Materials* **22**, 4895–4899 (2010).
68. Chopra, N. G. & Zettl, A. Measurement of the elastic modulus of a multi-wall boron nitride nanotube. *Solid State Communications* **105**, 297–300 (1998).
69. Tanur, A. E. *et al.* Diameter-Dependent Bending Modulus of Individual Multiwall Boron Nitride Nanotubes. *J. Phys. Chem. B* **117**, 4618–4625 (2013).
70. Zheng, M. *et al.* Radial Mechanical Properties of Single-Walled Boron Nitride Nanotubes. *Small* **8**, 116–121 (2012).
71. Yu, M.-F. *et al.* Strength and Breaking Mechanism of Multiwalled Carbon Nanotubes Under Tensile Load. *Science* **287**, 637–640 (2000).
72. Nakhmanson, S. M., Calzolari, A., Meunier, V., Bernholc, J. & Buongiorno Nardelli, M. Spontaneous polarization and piezoelectricity in boron nitride nanotubes. *Phys. Rev. B* **67**, 235406 (2003).
73. Snapp, P. *et al.* Tunable Piezoelectricity of Multifunctional Boron Nitride Nanotube/Poly(dimethylsiloxane) Stretchable Composites. *Advanced Materials* **32**, 2004607 (2020).
74. Kang, J. H. *et al.* Multifunctional Electroactive Nanocomposites Based on Piezoelectric Boron Nitride Nanotubes. *ACS Nano* **9**, 11942–11950 (2015).
75. Ban, C., Jiang, X., Li, L. & Liu, X. The piezoelectric and dielectric properties of flexible, nanoporous, self-assembled boron nitride nanotube thin films. *J Mater Sci* **54**, 14074–14084 (2019).
76. Li, X., Sun, M., Wei, X., Shan, C.-X. & Chen, Q. 1D Piezoelectric Material Based Nanogenerators: Methods, Materials and Property Optimization. *Nanomaterials* **8**, 188 (2018).
77. Ghassemi, H. M., Lee, C. H., Yap, Y. K. & Yassar, R. S. In situ observation of reversible rippling in multi-walled boron nitride nanotubes. *Nanotechnology* **22**, 115702 (2011).
78. Arenal, R. *et al.* Optical Gap Measurements on Individual Boron Nitride Nanotubes by Electron Energy Loss Spectroscopy. *Microscopy and Microanalysis* **14**, 274–282 (2008).
79. Lee, C. H., Xie, M., Kayastha, V., Wang, J. & Yap, Y. K. Patterned Growth of Boron Nitride Nanotubes by Catalytic Chemical Vapor Deposition. *Chem. Mater.* **22**, 1782–1787 (2010).
80. Lauret, J. S. *et al.* Optical Transitions in Single-Wall Boron Nitride Nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* **94**, 037405 (2005).
81. Zhi, C. *et al.* Phonon characteristics and cathodolumininescence of boron nitride nanotubes. *Applied Physics Letters* **86**, 213110 (2005).
82. Berzina, B. *et al.* Exciton luminescence of boron nitride nanotubes and nano-arches. *physica status solidi (b)* **243**, 3840–3845 (2006).

83. Jaffrennou, P. *et al.* Optical Properties of Multiwall Boron Nitride Nanotubes. *PHYSICA STATUS SOLIDI B-BASIC SOLID STATE PHYSICS* **244**, 4147–4151 (2007).
84. Jaffrennou, P. *et al.* Near-band-edge recombinations in multiwalled boron nitride nanotubes: Cathodoluminescence and photoluminescence spectroscopy measurements. *Physical Review B* **77**, 235422 (2008).
85. Ghosh, S., Bachilo, S. M. & Weisman, R. B. Advanced sorting of single-walled carbon nanotubes by nonlinear density-gradient ultracentrifugation. *Nature Nanotech* **5**, 443–450 (2010).
86. Mistry, K. S., Larsen, B. A. & Blackburn, J. L. High-Yield Dispersions of Large-Diameter Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes with Tunable Narrow Chirality Distributions. *ACS Nano* **7**, 2231–2239 (2013).
87. Ko, J. *et al.* Highly Pure, Length-Sorted Boron Nitride Nanotubes by Gel Column Chromatography. *Chem. Mater.* **33**, 4723–4732 (2021).
88. Allard, C. *et al.* Advanced 1D heterostructures based on nanotube templates and molecules. *Chem. Soc. Rev.* **53**, 8457–8512 (2024).
89. Castillo, C. S. T., Bruel, C. & Tavares, J. R. Chemical affinity and dispersibility of boron nitride nanotubes. *Nanoscale Adv.* **2**, 2497–2506 (2020).
90. Chen, S.-Y. *et al.* Promoting the aerobic Baeyer-Villiger oxidation of ketones over carboxylic multi-walled carbon nanotubes. *Molecular Catalysis* **438**, 152–158 (2017).
91. Nabae, Y. *et al.* Catalysis by Carbon Materials for the Aerobic Baeyer–Villiger Oxidation in the Presence of Aldehydes. *ACS Catal.* **3**, 230–236 (2013).
92. Sun, Y.-P., Fu, K., Lin, Y. & Huang, W. Functionalized carbon nanotubes: properties and applications. *Acc Chem Res* **35**, 1096–1104 (2002).
93. Mickelson, E. T. *et al.* Fluorination of single-wall carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters* **296**, 188–194 (1998).
94. Pekker, S., Salvetat, J.-P., Jakab, E., Bonard, J.-M. & Forro, L. Hydrogenation of Carbon Nanotubes and Graphite in Liquid Ammonia. *Journal of Physical Chemistry B - J PHYS CHEM B* **105**, (2001).
95. Graupner, R. *et al.* Nucleophilic-alkylation-reoxidation: a functionalization sequence for single-wall carbon nanotubes. *J Am Chem Soc* **128**, 6683–6689 (2006).
96. Franceschi, W. *et al.* Functionalization of Multi-Walled Carbon Nanotube and Mechanical Property of Epoxy-Based Nanocomposite. *Journal of Aerospace Technology and Management* **7**, 289–293 (2015).
97. Huang, W. *et al.* Attaching Proteins to Carbon Nanotubes via Diimide-Activated Amidation. *Nano Lett.* **2**, 311–314 (2002).
98. Zhi, C., Bando, Y., Tang, C. & Golberg, D. Immobilization of Proteins on Boron Nitride Nanotubes. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 17144–17145 (2005).
99. Yu, X. *et al.* Carbon Nanotube Amplification Strategies for Highly Sensitive Immunodetection of Cancer Biomarkers. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 11199–11205 (2006).
100. Williams, K. A., Veenhuizen, P. T. M., de la Torre, B. G., Eritja, R. & Dekker, C. Nanotechnology: carbon nanotubes with DNA recognition. *Nature* **420**, 761 (2002).
101. Gul, H., Lu, W., Xu, P., Xing, J. & Chen, J. Magnetic carbon nanotube labelling for haematopoietic stem/progenitor cell tracking. *Nanotechnology* **21**, 155101 (2010).

102. Yang, W., Thordarson, P., Gooding, J. J., Ringer, S. P. & Braet, F. Carbon nanotubes for biological and biomedical applications. *Nanotechnology* **18**, 412001 (2007).
103. Smart, S. K., Cassady, A. I., Lu, G. Q. & Martin, D. J. The biocompatibility of carbon nanotubes. *Carbon* **44**, 1034–1047 (2006).
104. Ciofani, G., Danti, S., Genchi, G. G., Mazzolai, B. & Mattoli, V. Boron nitride nanotubes: biocompatibility and potential spill-over in nanomedicine. *Small* **9**, 1672–1685 (2013).
105. Toxicité des nanotubes de carbone envers l'homme et l'environnement. *Techniques de l'Ingénieur* https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/innovation-th10/nanosciences-reglementation-securite-et-toxicite-42680210/toxicite-des-nanotubes-de-carbone-envers-l-homme-et-l-environnement-nm8155/.
106. Kotchey, G. P., Zhao, Y., Kagan, V. E. & Star, A. Peroxidase-mediated Biodegradation of Carbon Nanotubes in vitro and in vivo. *Adv Drug Deliv Rev* **65**, 1921–1932 (2013).
107. Zhi, C. *et al.* Covalent Functionalization: Towards Soluble Multiwalled Boron Nitride Nanotubes. *Angewandte Chemie International Edition* **44**, 7932–7935 (2005).
108. Pal, S., C. Vivekchand, S. R., Govindaraj, A. & R. Rao, C. N. Functionalization and solubilization of BN nanotubes by interaction with Lewis bases. *Journal of Materials Chemistry* **17**, 450–452 (2007).
109. McWilliams, A. D. S. *et al.* Surfactant-assisted individualization and dispersion of boron nitride nanotubes. *Nanoscale Adv.* **1**, 1096–1103 (2019).
110. Lee, C. H., Zhang, D. & Yap, Y. K. Functionalization, Dispersion, and Cutting of Boron Nitride Nanotubes in Water. *J. Phys. Chem. C* **116**, 1798–1804 (2012).
111. Li, X. *et al.* Boron nitride nanotubes functionalized with mesoporous silica for intracellular delivery of chemotherapy drugs. *Chem. Commun.* **49**, 7337–7339 (2013).
112. Kim, D. *et al.* Dispersion of Boron Nitride Nanotubes in Aqueous Solution by Simple Aromatic Molecules. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **14**, 3028–3033 (2014).
113. Clavé, G. *et al.* Functionalization of Carbon Nanotubes through Polymerization in Micelles: A Bridge between the Covalent and Noncovalent Methods. *Chem. Mater.* **25**, 2700–2707 (2013).
114. Tsutsumi, Y., Fujigaya, T. & Nakashima, N. Polymer synthesis inside a nanospace of a surfactant–micelle on carbon nanotubes: creation of highly-stable individual nanotubes/ultrathin cross-linked polymer hybrids. *RSC Adv.* **4**, 6318–6323 (2014).
115. Dalton, A. B. *et al.* Selective Interaction of a Semiconjugated Organic Polymer with Single-Wall Nanotubes. *J. Phys. Chem. B* **104**, 10012–10016 (2000).
116. Fong, D. & Adronov, A. Recent developments in the selective dispersion of single-walled carbon nanotubes using conjugated polymers. *Chemical Science* **8**, 7292–7305 (2017).
117. Jakubka, F. *et al.* Effect of Polymer Molecular Weight and Solution Parameters on Selective Dispersion of Single-Walled Carbon Nanotubes. *ACS Macro Lett.* **1**, 815–819 (2012).
118. Zheng, M. *et al.* Structure-Based Carbon Nanotube Sorting by Sequence-Dependent DNA Assembly. *Science* **302**, 1545–1548 (2003).
119. Zhi, C. *et al.* DNA-Mediated Assembly of Boron Nitride Nanotubes. *Chemistry – An Asian Journal* **2**, 1581–1585 (2007).
120. Meng, W., Huang, Y., Fu, Y., Wang, Z. & Zhi, C. Polymer composites of boron nitride nanotubes and nanosheets. *J. Mater. Chem. C* **2**, 10049–10061 (2014).

121. Qian, H., Greenhalgh, E. S., Shaffer, M. S. P. & Bismarck, A. Carbon nanotube-based hierarchical composites: a review. *J. Mater. Chem.* **20**, 4751–4762 (2010).
122. Lahiri, D. *et al.* Insight into reactions and interface between boron nitride nanotube and aluminum. *Journal of Materials Research* **27**, 2760–2770 (2012).
123. Goyal, A., Wiegand, D. A., Owens, F. J. & Iqbal, Z. Enhanced yield strength in iron nanocomposite with in situ grown single-wall carbon nanotubes. *Journal of Materials Research* **21**, 522–528 (2006).
124. Aharonovich, I. & Neu, E. Diamond Nanophotonics. *Advanced Optical Materials* **2**, 911–928 (2014).
125. Shen, J. & Zhu, Q. Stability strategies of perovskite quantum dots and their extended applications in extreme environment: A review. *Materials Research Bulletin* **156**, 111987 (2022).
126. Li, J. *et al.* Biological impact of lead from halide perovskites reveals the risk of introducing a safe threshold. *Nat Commun* **11**, 310 (2020).
127. Ekimov, A. I. & Onushchenko, A. A. Quantum Size Effect in Three-Dimensional Microscopic Semiconductor Crystals. *Jetp Lett.* **118**, S15–S17 (2023).
128. Brus, L. Electronic wave functions in semiconductor clusters: experiment and theory. *J. Phys. Chem.* **90**, 2555–2560 (1986).
129. Alivisatos, A. P. Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots. *Science* **271**, 933–937 (1996).
130. García de Arquer, F. P. *et al.* Semiconductor quantum dots: Technological progress and future challenges. *Science* **373**, eaaz8541 (2021).
131. Banhart, F., Kotakoski, J. & Krasheninnikov, A. V. Structural Defects in Graphene. *ACS Nano* **5**, 26–41 (2011).
132. Khossossi, N., Singh, D., Ainane, A. & Ahuja, R. Recent progress of defect chemistry on 2D materials for advanced battery anodes. *Chemistry – An Asian Journal* **15**, 3390–3404 (2020).
133. Spano, F. C., Clark, J., Silva, C. & Friend, R. H. Determining exciton coherence from the photoluminescence spectral line shape in poly(3-hexylthiophene) thin films. *The Journal of Chemical Physics* **130**, 074904 (2009).
134. Ramli, S., Nair, G., Irwanto, M., AbdulMalek, M. & Yusoff, M. Potential of Purple Cabbage, Coffee, Blueberry and Turmeric as Nature Based Dyes for Dye Sensitized Solar Cell (DSSC). *Energy Procedia* **79**, 799–807 (2015).
135. Velusamy, M., Justin Thomas, K. R., Lin, J. T., Hsu, Y.-C. & Ho, K.-C. Organic Dyes Incorporating Low-Band-Gap Chromophores for Dye-Sensitized Solar Cells. *Org. Lett.* **7**, 1899–1902 (2005).
136. Antony Paulraj, B., Solomon, V., Vedha, S. & Merlin, J. Enhanced luminescence efficiency of structurally tailored new coumarin-based heterocyclic organic materials: a DFT/TD-DFT study. *Theoretical Chemistry Accounts* **138**, (2019).
137. Sharifzadeh, S., Biller, A., Kronik, L. & Neaton, J. B. Quasiparticle and optical spectroscopy of the organic semiconductors pentacene and PTCDA from first principles. *Phys. Rev. B* **85**, 125307 (2012).
138. Omary, M. & Patterson, H. H. Luminescence, Theory. in *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry* 636–653 (2016). doi:10.1016/B978-0-12-803224-4.00193-X.

139. Murthy, K. V. R. & Virk, H. Luminescence Phenomena: An Introduction. *Defect and Diffusion Forum* **347**, 1–34 (2013).
140. Crochet, J., Clemens, M. & Hertel, T. Quantum Yield Heterogeneities of Aqueous Single-Wall Carbon Nanotube Suspensions. *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 8058–8059 (2007).
141. Atkins, P. & Paula, J. de. *Atkins' Physical Chemistry*. (OUP Oxford, 2010).
142. Demchenko, A. P. Photobleaching of organic fluorophores: quantitative characterization, mechanisms, protection*. *Methods Appl. Fluoresc.* **8**, 022001 (2020).
143. Gensch, T., Böhmer, M. & Aramendía, P. F. Single Molecule Blinking and Photobleaching Separated by Wide-Field Fluorescence Microscopy. *J. Phys. Chem. A* **109**, 6652–6658 (2005).
144. Sassella, A. *et al.* Optical properties of highly oriented quaterthiophene thin films grown by organic molecular-beam deposition. *Phys. Rev. B* **62**, 11170–11176 (2000).
145. Charra, F., Fichou, D., Nunzi, J.-M. & Pfeffer, N. Picosecond photoinduced dichroism in solutions of thiophene oligomers. *Chemical Physics Letters* **192**, 566–570 (1992).
146. Geiger, F., Stoldt, M., Schweizer, H., Bäuerle, P. & Umbach, E. Electroluminescence from oligothiophene-based light-emitting devices. *Advanced Materials* **5**, 922–925 (1993).
147. Marks, R. N. *et al.* Disorder influenced optical properties of α-sexithiophene single crystals and thin evaporated films. *Chemical Physics* **227**, 49–56 (1998).
148. Horowitz, G. *et al.* Growth and Characterization of Sexithiophene Single Crystals. *Chem. Mater.* **7**, 1337–1341 (1995).
149. Brillante, A., Bilotti, I., Biscarini, F., Della Valle, R. G. & Venuti, E. Polymorphs of α-sexithiophene probed by lattice phonon Raman microscopy. *Chemical Physics* **328**, 125–131 (2006).
150. Da Como, E., Loi, M. A., Murgia, M., Zamboni, R. & Muccini, M. J-Aggregation in α-Sexithiophene Submonolayer Films on Silicon Dioxide. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 4277–4281 (2006).
151. Taliani, C. & Blinov, L. M. The electronic structure of solid α-sexithiophene. *Advanced Materials* **8**, 353–359 (1996).
152. Oelkrug, D., Egelhaaf, H.-J., Worrall, D. R. & Wilkinson, F. Fluorescence yields and molecular orientation of thin organic films: Vapor-Deposited Oligothiophenes α3T–α8T. *J Fluoresc* **5**, 165–170 (1995).
153. Chosrovian, H. *et al.* Time-resolved fluorescence studies on thiophene oligomers in solution. *Synthetic Metals* **60**, 23–26 (1993).
154. Becker, R. S., Seixas de Melo, J., Maçanita, A. L. & Elisei, F. Comprehensive Evaluation of the Absorption, Photophysical, Energy Transfer, Structural, and Theoretical Properties of α-Oligothiophenes with One to Seven Rings. *J. Phys. Chem.* **100**, 18683–18695 (1996).
155. Colditz, R., Grebner, D., Helbig, M. & Rentsch, S. Theoretical studies and spectroscopic investigations of ground and excited electronic states of thiophene oligomers. *Chemical Physics* **201**, 309–320 (1995).
156. Louarn, G., Buisson, J. P., Lefrant, S. & Fichou, D. Vibrational Studies of a Series of .alpha.-Oligothiophenes as Model Systems of Polythiophene. *J. Phys. Chem.* **99**, 11399–11404 (1995).
157. Degli Esposti, A., Fanti, M., Muccini, M., Taliani, C. & Ruani, G. The polarized infrared and Raman spectra of α-T6 single crystal: An experimental and theoretical study. *The Journal of Chemical Physics* **112**, 5957–5969 (2000).

158. Weinberg-Wolf, J. R. & McNeil, L. E. Resonant Raman spectroscopy on α-hexathiophene single crystals. *Phys. Rev. B* **69**, 125202 (2004).
159. de Heer, W. A. The physics of simple metal clusters: experimental aspects and simple models. *Rev. Mod. Phys.* **65**, 611–676 (1993).
160. Kroto, H. W., Heath, J. R., O'Brien, S. C., Curl, R. F. & Smalley, R. E. C60: Buckminsterfullerene. *Nature* **318**, 162–163 (1985).
161. Degrève, L. & da Silva, F. L. B. Large ionic clusters in concentrated aqueous NaCl solution. *The Journal of Chemical Physics* **111**, 5150–5156 (1999).
162. Davydov, A. S. THE THEORY OF MOLECULAR EXCITONS. *Sov. Phys. Usp.* **7**, 145 (1964).
163. Hestand, N. J. & Spano, F. C. Expanded Theory of H- and J-Molecular Aggregates: The Effects of Vibronic Coupling and Intermolecular Charge Transfer. *Chem. Rev.* **118**, 7069–7163 (2018).
164. Spano, F. C. The Spectral Signatures of Frenkel Polarons in H- and J-Aggregates. *Acc. Chem. Res.* **43**, 429–439 (2010).
165. Spano, F. C. Modeling disorder in polymer aggregates: The optical spectroscopy of regioregular poly(3-hexylthiophene) thin films. *The Journal of Chemical Physics* **122**, 234701 (2005).
166. Spectroscopy of the Excited State | SpringerLink. https://link.springer.com/book/10.1007/978-1-4684-2793-6.
167. Dicke, R. H. Coherence in Spontaneous Radiation Processes. *Phys. Rev.* **93**, 99–110 (1954).
168. Rainò, G., Utzat, H., Bawendi, M. G. & Kovalenko, M. V. Superradiant emission from self-assembled light emitters: From molecules to quantum dots. *MRS Bulletin* **45**, 841–848 (2020).
169. Senellart, P., Solomon, G. & White, A. High-performance semiconductor quantum-dot single-photon sources. *Nature Nanotech* **12**, 1026–1039 (2017).
170. Lounis, B. & Moerner, W. E. Single photons on demand from a single molecule at room temperature. *Nature* **407**, 491–493 (2000).
171. Gross, M., Fabre, C., Pillet, P. & Haroche, S. Observation of Near-Infrared Dicke Superradiance on Cascading Transitions in Atomic Sodium. *Phys. Rev. Lett.* **36**, 1035–1038 (1976).
172. Glicenstein, A. *et al.* Collective Shift in Resonant Light Scattering by a One-Dimensional Atomic Chain. *Phys. Rev. Lett.* **124**, 253602 (2020).
173. Florian, R., Schwan, L. O. & Schmid, D. Time-resolving experiments on Dicke superfluorescence of $\mathrm{O}_{2}^{}{}_{}{}^{\ensuremath{-}}$ centers in KCl. Two-color superfluorescence. *Phys. Rev. A* **29**, 2709–2715 (1984).
174. Wang, H. Z., Zheng, X. G., Zhao, F. L., Gao, Z. L. & Yu, Z. X. Superradiance of High Density Frenkel Excitons at Room Temperature. *Phys Rev Lett* **74**, 4079–4082 (1995).
175. Itoh, T., Ikehara, T. & Iwabuchi, Y. Quantum confinement of excitons and their relaxation processes in CuCl microcrystals. *Journal of Luminescence* **45**, 29–33 (1990).
176. Biliroglu, M. *et al.* Room-temperature superfluorescence in hybrid perovskites and its origins. *Nat. Photon.* **16**, 324–329 (2022).
177. Rainò, G. *et al.* Superfluorescence from lead halide perovskite quantum dot superlattices. *Nature* **563**, 671–675 (2018).
178. Fidder, H., Knoester, J. & Wiersma, D. A. Superradiant emission and optical dephasing in J-aggregates. *Chemical Physics Letters* **171**, 529–536 (1990).

179. Meinardi, F., Cerminara, M., Sassella, A., Bonifacio, R. & Tubino, R. Superradiance in Molecular H Aggregates. *Phys. Rev. Lett.* **91**, 247401 (2003).
180. Spano, F. C. & Mukamel, S. Excitons in confined geometries: Size scaling of nonlinear susceptibilities. *The Journal of Chemical Physics* **95**, 7526–7540 (1991).
181. Potma, E. O. & Wiersma, D. A. Exciton superradiance in aggregates: The effect of disorder, higher order exciton-phonon coupling and dimensionality. *The Journal of Chemical Physics* **108**, 4894–4903 (1998).
182. Bonifacio, R. & Lugiato, L. A. Cooperative radiation processes in two-level systems: Superfluorescence. II. *Phys. Rev. A* **12**, 587–598 (1975).
183. Asenjo-Garcia, A., Moreno-Cardoner, M., Albrecht, A., Kimble, H. J. & Chang, D. E. Exponential Improvement in Photon Storage Fidelities Using Subradiance and "Selective Radiance" in Atomic Arrays. *Phys. Rev. X* **7**, 031024 (2017).
184. Masson, S. J. & Asenjo-Garcia, A. Universality of Dicke superradiance in arrays of quantum emitters. *Nat Commun* **13**, 2285 (2022).
185. Karnieli, A., Rivera, N., Arie, A. & Kaminer, I. Superradiance and Subradiance due to Quantum Interference of Entangled Free Electrons. *Phys. Rev. Lett.* **127**, 060403 (2021).
186. Trebbia, J.-B., Deplano, Q., Tamarat, P. & Lounis, B. Tailoring the superradiant and subradiant nature of two coherently coupled quantum emitters. *Nat Commun* **13**, 2962 (2022).
187. DeVoe, R. G. & Brewer, R. G. Observation of Superradiant and Subradiant Spontaneous Emission of Two Trapped Ions. *Phys. Rev. Lett.* **76**, 2049–2052 (1996).
188. Koga, K., Gao, G. T., Tanaka, H. & Zeng, X. C. Formation of ordered ice nanotubes inside carbon nanotubes. *Nature* **412**, 802–805 (2001).
189. Agrawal, K. V., Shimizu, S., Drahushuk, L. W., Kilcoyne, D. & Strano, M. S. Observation of extreme phase transition temperatures of water confined inside isolated carbon nanotubes. *Nature Nanotech* **12**, 267–273 (2017).
190. Kaufman, A. M. & Ni, K.-K. Quantum science with optical tweezer arrays of ultracold atoms and molecules. *Nat. Phys.* **17**, 1324–1333 (2021).
191. Cafferty, B. J. *et al.* Storage of Information Using Small Organic Molecules. *ACS Central Science* (2019) doi:10.1021/acscentsci.9b00210.
192. Clelland, C. T., Risca, V. & Bancroft, C. Hiding messages in DNA microdots. *Nature* **399**, 533–534 (1999).
193. Gunay, U. S. *et al.* Chemoselective Synthesis of Uniform Sequence-Coded Polyurethanes and Their Use as Molecular Tags. *Chem* **1**, 114–126 (2016).
194. Martens, S. *et al.* Multifunctional sequence-defined macromolecules for chemical data storage. *Nat Commun* **9**, 4451 (2018).
195. Kunwar, P., Hassinen, J., Bautista, G., Ras, R. H. A. & Toivonen, J. Sub-micron scale patterning of fluorescent silver nanoclusters using low-power laser. *Sci Rep* **6**, 23998 (2016).
196. Lübkemann, F. *et al.* Patterning of Nanoparticle-Based Aerogels and Xerogels by Inkjet Printing. *Small* **15**, 1902186 (2019).
197. Pederson, M. R. & Broughton, J. Q. Nanocapillarity in fullerene tubules. *Phys. Rev. Lett.* **69**, 2689–2692 (1992).
198. Rao, A. M., Eklund, P. C., Bandow, S., Thess, A. & Smalley, R. E. Evidence for charge transfer in doped carbon nanotube bundles from Raman scattering. *Nature* **388**, 257–259 (1997).

199. Nemes, N. M. Electronic and structural properties of alkali doped SWNT. in *AIP Conference Proceedings* vol. 633 259–262 (AIP, Kirchberg, Tirol (AUSTRIA), 2002).
200. Zhou, Z., Gao, X., Yan, J., Song, D. & Morinaga, M. Enhanced Lithium Absorption in Single-Walled Carbon Nanotubes by Boron Doping. *J. Phys. Chem. B* **108**, 9023–9026 (2004).
201. Campo, J. *et al.* Optical Property Tuning of Single-Wall Carbon Nanotubes by Endohedral Encapsulation of a Wide Variety of Dielectric Molecules. *ACS Nano* **15**, 2301–2317 (2021).
202. Larsen, B. A. *et al.* Effect of Solvent Polarity and Electrophilicity on Quantum Yields and Solvatochromic Shifts of Single-Walled Carbon Nanotube Photoluminescence. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 12485–12491 (2012).
203. Cambré, S. *et al.* Nanotube-Based 1D Heterostructures Coupled by van der Waals Forces. *Small* **17**, 2102585 (2021).
204. Mickelson, W., Aloni, S., Han, W.-Q., Cumings, J. & Zettl, A. Packing C_{60} in Boron Nitride Nanotubes. *Science* **300**, 467–470 (2003).
205. García-Toral, D. *et al.* Encapsulation of Pollutant Gaseous Molecules by Adsorption on Boron Nitride Nanotubes: A Quantum Chemistry Study. *ACS Omega* **6**, 14824–14837 (2021).
206. Zarghami Dehaghani, M. *et al.* α-Helical Antimicrobial Peptide Encapsulation and Release from Boron Nitride Nanotubes: A Computational Study. *Int J Nanomedicine* **16**, 4277–4288 (2021).
207. Zarghami Dehaghani, M. *et al.* Theoretical Encapsulation of Fluorouracil (5-FU) Anti-Cancer Chemotherapy Drug into Carbon Nanotubes (CNT) and Boron Nitride Nanotubes (BNNT). *Molecules* **26**, 4920 (2021).
208. Rodrigues, A. M. *et al.* Encapsulation ability of silicon carbide and boron nitride nanotubes for spilanthol molecule. *J Nanostruct Chem* **11**, 203–213 (2021).
209. Lee, S.-H., Kim, M. J., Ahn, S. & Koh, B. Purification of Boron Nitride Nanotubes Enhances Biological Application Properties. *International Journal of Molecular Sciences* **21**, 1529 (2020).
210. Walker, K. E. *et al.* Growth of Carbon Nanotubes inside Boron Nitride Nanotubes by Coalescence of Fullerenes: Toward the World's Smallest Coaxial Cable. *Small Methods* **1**, 1700184 (2017).
211. Bocquet, L. Nanofluidics coming of age. *Nat. Mater.* **19**, 254–256 (2020).
212. Qin, J.-K. *et al.* Raman response and transport properties of tellurium atomic chains encapsulated in nanotubes. *Nat Electron* **3**, 141–147 (2020).
213. Arenal, R. & Lopez-Bezanilla, A. In Situ Formation of Carbon Nanotubes Encapsulated within Boron Nitride Nanotubes via Electron Irradiation. *ACS Nano* **8**, 8419–8425 (2014).
214. Sang Jones, R., Maciejewska, B. & Grobert, N. Synthesis, characterisation and applications of core–shell carbon–hexagonal boron nitride nanotubes. *Nanoscale Advances* **2**, 4996–5014 (2020).
215. Kataura, H. *et al.* wetting. *Synthetic Metals* **121**, 1195–1196 (2001).
216. Loi, M. A. *et al.* Encapsulation of Conjugated Oligomers in Single-Walled Carbon Nanotubes: Towards Nanohybrids for Photonic Devices. *Advanced Materials* **22**, 1635–1639 (2010).
217. Alvarez, L. *et al.* Charge Transfer Evidence between Carbon Nanotubes and Encapsulated Conjugated Oligomers. *J. Phys. Chem. C* **115**, 11898–11905 (2011).
218. Miyaura, K. *et al.* Extended-conjugation π-electron systems in carbon nanotubes. *Sci Rep* **8**, 8098 (2018).

219. Kataura, H. *et al.* High-yield fullerene encapsulation in single-wall carbon nanotubes. *Synthetic Metals* **121**, 1195–1196 (2001).
220. Cadena, A., Botka, B., Székely, E. & Kamaras, K. Encapsulation of Sexithiophene Molecules in Single-Walled Carbon Nanotubes Using Supercritical CO 2 at Low Temperature. *physica status solidi (b)* **257**, (2020).
221. Gaufrès, E. *et al.* Aggregation Control of α-Sexithiophene via Isothermal Encapsulation Inside Single-Walled Carbon Nanotubes. *ACS Nano* **10**, 10220–10226 (2016).
222. Pagona, G. *et al.* Azafullerenes Encapsulated within Single-Walled Carbon Nanotubes. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 6062–6063 (2008).
223. Khlobystov, A. N. *et al.* Low temperature assembly of fullerene arrays in single-walled carbon nanotubes using supercritical fluids. *J. Mater. Chem.* **14**, 2852–2857 (2004).
224. Poliakoff, M. & King, P. Phenomenal fluids. *Nature* **412**, 125–125 (2001).
225. Cadena, A., Botka, B. & Kamarás, K. Organic molecules encapsulated in single-walled carbon nanotubes. *Oxford Open Materials Science* **1**, itab009 (2021).
226. Yanagi, K., Miyata, Y. & Kataura, H. Highly Stabilized β-Carotene in Carbon Nanotubes. *Advanced Materials* **18**, 437–441 (2006).
227. Yanagi, K. *et al.* Photosensitive Function of Encapsulated Dye in Carbon Nanotubes. *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 4992–4997 (2007).
228. Okazaki, T. *et al.* Coaxially Stacked Coronene Columns inside Single-Walled Carbon Nanotubes. *Angewandte Chemie International Edition* **50**, 4853–4857 (2011).
229. Roquelet, C. *et al.* Light harvesting with non covalent carbon nanotube/porphyrin compounds. *Chemical Physics* **413**, 45–54 (2013).
230. van Bezouw, S. *et al.* Diameter-Dependent Optical Absorption and Excitation Energy Transfer from Encapsulated Dye Molecules toward Single-Walled Carbon Nanotubes. *ACS Nano* **12**, 6881–6894 (2018).
231. Kim, K. S. *et al.* Hydrogen-Catalyzed, Pilot-Scale Production of Small-Diameter Boron Nitride Nanotubes and Their Macroscopic Assemblies. *ACS Nano* **8**, 6211–6220 (2014).
232. Tamayo, A. B., Tantiwiwat, M., Walker, B. & Nguyen, T.-Q. Design, Synthesis, and Self-assembly of Oligothiophene Derivatives with a Diketopyrrolopyrrole Core. *J. Phys. Chem. C* **112**, 15543–15552 (2008).
233. Gaufrès, E. *et al.* Aggregation Control of α-Sexithiophene via Isothermal Encapsulation Inside Single-Walled Carbon Nanotubes. *ACS Nano* **10**, 10220–10226 (2016).
234. Sage, D. *et al.* DeconvolutionLab2: An open-source software for deconvolution microscopy. *Methods* **115**, 28–41 (2017).
235. Boens, N. *et al.* Fluorescence Lifetime Standards for Time and Frequency Domain Fluorescence Spectroscopy. *Anal. Chem.* **79**, 2137–2149 (2007).
236. Weber, G. Resolution of the fluorescence lifetimes in a heterogeneous system by phase and modulation measurements. *J. Phys. Chem.* **85**, 949–953 (1981).
237. Digman, M. A., Caiolfa, V. R., Zamai, M. & Gratton, E. The Phasor Approach to Fluorescence Lifetime Imaging Analysis. *Biophysical Journal* **94**, L14–L16 (2008).
238. Badon, A. *et al.* Fluorescence anisotropy using highly polarized emitting dyes confined inside BNNTs. *Mater. Horiz.* **10**, 983–992 (2023).

239. Brasselet, S. *et al.* Imaging Molecular Order in Cell Membranes by Polarization-Resolved Fluorescence Microscopy. in *Fluorescent Methods to Study Biological Membranes* (eds. Mély, Y. & Duportail, G.) 311–337 (Springer, Berlin, Heidelberg, 2013). doi:10.1007/4243_2012_51.
240. MacQueen, R. W. & Schmidt, T. W. Molecular Polarization Switching for Improved Light Coupling in Luminescent Solar Concentrators. *J. Phys. Chem. Lett.* **4**, 2874–2879 (2013).
241. Lukishova, S. G. *et al.* Single-Photon Source for Quantum Information Based on Single Dye Molecule Fluorescence in Liquid Crystal Host. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* (2006) doi:10.1080/15421400600653977.
242. Ha, T., Enderle, Th., Chemla, D. S., Selvin, P. R. & Weiss, S. Single Molecule Dynamics Studied by Polarization Modulation. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3979–3982 (1996).
243. Forkey, J. N., Quinlan, M. E., Shaw, M. A., Corrie, J. E. T. & Goldman, Y. E. Three-dimensional structural dynamics of myosin V by single-molecule fluorescence polarization. *Nature* **422**, 399–404 (2003).
244. Betzig, E. & Chichester, R. J. Single Molecules Observed by Near-Field Scanning Optical Microscopy. *Science* **262**, 1422–1425 (1993).
245. Harms, G. S., Sonnleitner, M., Schütz, G. J., Gruber, H. J. & Schmidt, T. Single-Molecule Anisotropy Imaging. *Biophysical Journal* **77**, 2864–2870 (1999).
246. Sengupta, S. & Würthner, F. Chlorophyll J-Aggregates: From Bioinspired Dye Stacks to Nanotubes, Liquid Crystals, and Biosupramolecular Electronics. *Acc. Chem. Res.* **46**, 2498–2512 (2013).
247. Manzano, H. *et al.* Unprecedented J-Aggregated Dyes in Pure Organic Solvents. *Advanced Functional Materials* **26**, 2756–2769 (2016).
248. Herbst, S. *et al.* Self-assembly of multi-stranded perylene dye J-aggregates in columnar liquid-crystalline phases. *Nat Commun* **9**, 2646 (2018).
249. Heyne, B. Self-assembly of organic dyes in supramolecular aggregates. *Photochem Photobiol Sci* **15**, 1103–1114 (2016).
250. Chen, Z., Lohr, A., Saha-Möller, C. R. & Würthner, F. Self-assembled π-stacks of functional dyes in solution: structural and thermodynamic features. *Chem. Soc. Rev.* **38**, 564–584 (2009).
251. Yokoyama, T., Yokoyama, S., Kamikado, T., Okuno, Y. & Mashiko, S. Selective assembly on a surface of supramolecular aggregates with controlled size and shape. *Nature* **413**, 619–621 (2001).
252. Song, T., Yu, J., Cui, Y., Yang, Y. & Qian, G. Encapsulation of dyes in metal–organic frameworks and their tunable nonlinear optical properties. *Dalton Trans.* **45**, 4218–4223 (2016).
253. Calzaferri, G., Huber, S., Maas, H. & Minkowski, C. Host–Guest Antenna Materials. *Angewandte Chemie International Edition* **42**, 3732–3758 (2003).
254. Kiel, M., Duncker, K., Hagendorf, C. & Widdra, W. Molecular structure and chiral separation in $\ensuremath{\alpha}$-sexithiophene ultrathin films on Au(111): Low-energy electron diffraction and scanning tunneling microscopy. *Phys. Rev. B* **75**, 195439 (2007).
255. Lin, R. *et al.* Spontaneous dissociation of a conjugated molecule on the Si(100) surface. *The Journal of Chemical Physics* **117**, 321–330 (2002).
256. Almadori, Y. *et al.* Chromophore Ordering by Confinement into Carbon Nanotubes. *J. Phys. Chem. C* **118**, 19462–19468 (2014).

257. Chenouf, J. *et al.* Encapsulation effect of π -conjugated quaterthiophene on the radial breathing and tangential modes of semiconducting and metallic single-walled carbon nanotubes. *Journal of Computational Chemistry* **41**, 2420–2428 (2020).
258. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. (Springer US, Boston, MA, 2006). doi:10.1007/978-0-387-46312-4.
259. Klett, B., Cocchi, C., Pithan, L., Kowarik, S. & Draxl, C. Polymorphism in α-sexithiophene crystals: relative stability and transition path. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 14603–14609 (2016).
260. Horowitz, G. *et al.* Growth and Characterization of Sexithiophene Single Crystals. *Chem. Mater.* **7**, 1337–1341 (1995).
261. Lorch, C. *et al.* Growth of Competing Crystal Phases of α-Sexithiophene Studied by Real-Time in Situ X-ray Scattering. *J. Phys. Chem. C* **119**, 819–825 (2015).
262. Celik-Aktas, A., Zuo, J. M., Stubbins, J. F., Tang, C. & Bando, Y. Structure and chirality distribution of multiwalled boron nitride nanotubes. *Applied Physics Letters* **86**, 133110 (2005).
263. Arenal, R., Kociak, M., Loiseau, A. & Miller, D.-J. Determination of chiral indices of individual single- and double-walled boron nitride nanotubes by electron diffraction. *Applied Physics Letters* **89**, 073104 (2006).
264. Shin, H., Yeverovich, E. & Kim, K. S. Poly(4-vinylpyridine) adsorption on boron nitride nanotubes and hexagonal boron nitride: A comparative molecular dynamics study. *Journal of Materials Research* **37**, 4483–4495 (2022).
265. MacQueen, J. Some methods for classification and analysis of multivariate observations. in *Proceedings of the Fifth Berkeley Symposium on Mathematical Statistics and Probability, Volume 1: Statistics* vol. 5.1 281–298 (University of California Press, 1967).
266. Silhouette Visualizer — Yellowbrick v1.5 documentation. https://www.scikit-yb.org/en/latest/api/cluster/silhouette.html.
267. Brixner, T., Hildner, R., Köhler, J., Lambert, C. & Würthner, F. Exciton Transport in Molecular Aggregates – From Natural Antennas to Synthetic Chromophore Systems. *Advanced Energy Materials* **7**, 1700236 (2017).
268. Badaire, S. *et al.* Correlation of properties with preferred orientation in coagulated and stretch-aligned single-wall carbon nanotubes. *Journal of Applied Physics* **96**, 7509–7513 (2004).
269. Jin, L., Bower, C. & Zhou, O. Alignment of carbon nanotubes in a polymer matrix by mechanical stretching. *Applied Physics Letters* **73**, 1197–1199 (1998).
270. Legland, D., Arganda-Carreras, I. & Andrey, P. MorphoLibJ: integrated library and plugins for mathematical morphology with ImageJ. *Bioinformatics* **32**, 3532–3534 (2016).
271. Bricks, J. L., Slominskii, Y. L., Panas, I. D. & Demchenko, A. P. Fluorescent J-aggregates of cyanine dyes: basic research and applications review. *Methods Appl. Fluoresc.* **6**, 012001 (2017).
272. Ghazy, R. Suitable Solvent of a New Copolymer as a Pre-Investigation of its Static Laser Scattering. (2008).
273. Sultanova, N., Kasarova, S. & Nikolov, I. Dispersion Properties of Optical Polymers. *ACTA PHYSICA POLONICA A* **116**, 585–587 (2009).
274. Gaufrès, E. *et al.* Giant Raman scattering from J-aggregated dyes inside carbon nanotubes for multispectral imaging. *Nature Photon* **8**, 72–78 (2014).

275. Qin, Y., Lee, S.-M., Pan, A., Gösele, U. & Knez, M. Rayleigh-Instability-Induced Metal Nanoparticle Chains Encapsulated in Nanotubes Produced by Atomic Layer Deposition. *Nano Lett.* **8**, 114–118 (2008).
276. Zhu, L. *et al.* Ripening of silver nanoparticles on carbon nanotubes. *NANO* **02**, 149–156 (2007).
277. Toimil Molares, M. E., Balogh, A. G., Cornelius, T. W., Neumann, R. & Trautmann, C. Fragmentation of nanowires driven by Rayleigh instability. *Applied Physics Letters* **85**, 5337–5339 (2004).
278. Chen, J.-T. *et al.* Fabrication of Polymer Nanopeapods in the Nanopores of Anodic Aluminum Oxide Templates Using a Double-Solution Wetting Method. *Macromolecules* **47**, 5227–5235 (2014).
279. Golberg, D. *et al.* Direct Force Measurements and Kinking under Elastic Deformation of Individual Multiwalled Boron Nitride Nanotubes. *Nano Lett.* **7**, 2146–2151 (2007).
280. Huang, Y. *et al.* Thin boron nitride nanotubes with exceptionally high strength and toughness. *Nanoscale* **5**, 4840–4846 (2013).
281. Bouchaud, J.-P. & Georges, A. Anomalous diffusion in disordered media: Statistical mechanisms, models and physical applications. *Physics Reports* **195**, 127–293 (1990).
282. Flexural rigidity of microtubules and actin filaments measured from thermal fluctuations in shape. *J Cell Biol* **120**, 923–934 (1993).
283. Landau, L.D. & Lifshitz, E.M. *Statistical Physics*. vol. p. §127 (Pergamon Press, 1969).
284. Sano, M., Kamino, A., Okamura, J. & Shinkai, S. Ring Closure of Carbon Nanotubes. *Science* **293**, 1299–1301 (2001).
285. Arenal, R., Wang, M.-S., Xu, Z., Loiseau, A. & Golberg, D. Young modulus, mechanical and electrical properties of isolated individual and bundled single-walled boron nitride nanotubes. *Nanotechnology* **22**, 265704 (2011).
286. Kim, J. H., Pham, T. V., Hwang, J. H., Kim, C. S. & Kim, M. J. Boron nitride nanotubes: synthesis and applications. *Nano Convergence* **5**, 17 (2018).
287. Lee, H. S., Yun, C. H., Kim, H. M. & Lee, C. J. Persistence Length of Multiwalled Carbon Nanotubes with Static Bending. *J. Phys. Chem. C* **111**, 18882–18887 (2007).
288. Gennes, P.-G. de. *Scaling Concepts in Polymer Physics*. (Cornell University Press, 1979).
289. Sander, A., Hammer, R., Duncker, K., Förster, S. & Widdra, W. Thermally and photoinduced polymerization of ultrathin sexithiophene films. *The Journal of Chemical Physics* **141**, 104704 (2014).
290. Belkerk, B. E. *et al.* Thermal conductivity of vertically aligned boron nitride nanotubes. *Appl. Phys. Express* **9**, 075002 (2016).
291. Zhang, Y., Sluch, M., Somoza, M. & Berg, M. Ultrafast dichroism spectroscopy of anthracene in solution. I. Inertial versus diffusive rotation in benzyl alcohol. *The Journal of Chemical Physics* **115**, 4212–4222 (2001).
292. Osad'ko, I. S. Blinking fluorescence of single molecules and semiconductor nanocrystals. *Phys.-Usp.* **49**, 19 (2006).
293. Schuster, J., Cichos, F. & von Borczyskowski, C. Blinking of single molecules in various environments. *Opt. Spectrosc.* **98**, 712–717 (2005).

294. Smit, R., Tebyani, A., Hameury, J., van der Molen, S. J. & Orrit, M. Sharp zero-phonon lines of single organic molecules on a hexagonal boron-nitride surface. *Nat Commun* **14**, 7960 (2023).
295. Shrestha, D., Jenei, A., Nagy, P., Vereb, G. & Szöllősi, J. Understanding FRET as a Research Tool for Cellular Studies. *International Journal of Molecular Sciences* **16**, 6718 (2015).
296. He, P. *et al.* Observation of Quasi-Invariant Photocarrier Lifetimes in PbS Nanocrystal Assemblies Coupled to Resonant and Nonresonant Arrays of Optical Antennas. *ACS Photonics* **11**, 437–444 (2024).
297. Gross, M. Contribution théorique et expérimentale à l'étude du phénomène de superradiance. (Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 1980).
298. Bücherl, C., Bader, A., Westphal, A., Laptenok, S. & Borst, J. W. FRET-FLIM applications in plant systems. *Protoplasma* **251**, (2014).
299. Dubuis, S. *et al.* Nonlinear Optical Responses of Photoswitchable Donor–Acceptor Stenhouse Adducts. *J. Am. Chem. Soc.* **145**, 10861–10871 (2023).