Nanoparticules de silice fonctionnelles à base de cluster d'éléments de transition

Tangi Aubert

▶ **To cite this version:**

Tangi Aubert. Nanoparticules de silice fonctionnelles à base de cluster d'éléments de transition. Matériaux. Université Rennes 1, 2011. Français. NNT : 2011REN1S124 . tel-00668367

HAL Id: tel-00668367

https://theses.hal.science/tel-00668367

Submitted on 9 Feb 2012

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

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

N° d'ordre : 4477 **ANNÉE 2011**

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

pour le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1

Mention : Chimie

Ecole doctorale Sciences de la Matière

présentée par

Tangi Aubert

préparée à l'unité de recherche UMR-CNRS 6226 SCR
Sciences Chimiques de Rennes
UFR Sciences et Propriétés de la Matière

Nanoparticules de silice fonctionnelles à base de clusters d'éléments de transition

Thèse soutenue à Rennes
le 6 décembre 2011

devant le jury composé de :

Rabah Boukherroub
Directeur de Recherche CNRS, Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie, Lille / *Président*

Philippe Belleville
Directeur de Recherche, CEA Le Ripault / *rapporteur*

Serge Ravaine
Professeur des Universités, Centre de Recherche Paul Pascal, Bordeaux / *rapporteur*

Francisco Cabello-Hurtado
Maître de Conférences, Université de Rennes 1 / *examinateur*

Naoki Oashi
Directeur de Recherche, National Institute for Materials Science, Japon / *examinateur*

Stéphane Cordier
Directeur de Recherche CNRS, Université de Rennes 1 / *directeur de thèse*

Fabien Grasset
Maître de Conférences, Université de Rennes 1 / *directeur de thèse*

« Nous devons donc envisager l'état présent de l'univers comme l'effet de son état antérieur, et comme la cause de celui qui va suivre. Une intelligence qui pour un instant donné connaîtrait toutes les forces dont la nature est animée et la situation respective des êtres qui la composent, si d'ailleurs elle était assez vaste pour soumettre ses données à l'analyse, embrasserait dans la même formule les mouvements des plus grands corps de l'univers et ceux du plus léger atome : rien ne serait incertain pour elle, et l'avenir comme le passé serait présent à ses yeux »

Pierre-Simon de Laplace, *Essai philosophique sur les probabilités*, 1814

Au concevable,
à l'inconcevable qui pourtant l'est,
mais surtout au reste qui pourtant ne l'est pas…

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier mes deux directeurs de thèse : Monsieur Fabien Grasset, Maître de Conférences, et Monsieur Stéphane Cordier, Directeur de Recherche au CNRS, de l'équipe Chimie du Solide et Matériaux de l'Université de Rennes 1, pour l'efficacité et la complémentarité de leur encadrement. Je les remercie pour la confiance qu'ils ont très rapidement eue en moi, me permettant ainsi de prendre des initiatives dans mes recherches. Je remercie également Monsieur Francisco Cabello-Hurtado, Maître de Conférences dans l'équipe Mécanismes à l'Origine de la Biodiversité de l'Université de Rennes 1, pour m'avoir initié à la biologie végétale et guidé dans mes recherches d'écotoxicité.

Je remercie Monsieur Philippe Belleville, Directeur de Recherche au CEA Le Ripault, et Monsieur Serge Ravaine, Professeur des Universités au Centre de Recherche Paul Pascal à Bordeaux, pour avoir accepté d'être rapporteurs de mon travail de thèse. Je remercie respectueusement Monsieur Rabah Boukherroub, Directeur de Recherche au CNRS à l'Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie à Lille, qui a présidé mon jury de thèse. J'adresse mes remerciements chaleureux à Monsieur Naoki Ohashi, Directeur du département Environment and Energy Materials au National Institute for Materials Science (Japon), d'avoir fait le déplacement afin de participer à mon jury, mais aussi pour les bons moments passés ensemble à Tsukuba.

Je remercie toutes les personnes qui m'ont aidé au cours de ces travaux, notamment au travers des nombreuses techniques de caractérisation : Jo Le Lannic (MEB), Francis Gouttefangeas et Isabelle Peron (EDS), Agnès Burel (MET), Yann Le Gal (ICP), Thierry Guizouarn (SQUID), Thomas Delhaye (NanoSIMS), Laurent Le Pollès et Claire Roiland (RMN), Soraya Ababou-Girard et Cristelle Meriadec (XPS). Je les remercie tous pour le temps qu'ils m'ont consacré et la patience qu'ils ont eue à mon égard.

J'adresse toute ma gratitude à Valérie Marchi-Artzner, Directrice de Recherche au CNRS dans l'équipe Ingénierie Chimique et Molécules pour le Vivant à l'Université de Rennes 1, pour les nombreux équipements de laboratoire qu'elle a généreusement mis à ma disposition. Je remercie également les doctorants et post-doctorants de son groupe avec lesquels j'ai eu l'occasion de travailler : Victor, Marian, Nicolas, Cyrille et Thomas.

J’adresse mes plus sincères remerciements au Professeur Hajime Haneda, Directeur du Sensor Materials Center au NIMS, pour m’avoir accueilli dans son groupe, ainsi qu’à toute son équipe et en particulier au Dr. Noriko Saito pour son aide continue au cours de ces 6 mois passés au Japon. Je remercie également le Dr. Koji Kimoto, pour son temps précieux et les observations par microscopie HAADF-STEM.

Je remercie toute l’équipe Chimie du Solide et Matériaux, où se sont déroulés ces travaux de thèse. Je remercie en particulier Madame Marilyne Guilloux-Viry, Professeur des Universités et directrice de l’équipe, pour m’avoir donné les moyens de travailler dans les meilleures conditions. Je remercie Monsieur Yann Molard, Maître de Conférences, pour ses nombreux conseils. Je remercie également tous les étudiants que j’ai eu le plaisir d’encadrer : Han (M2), Alexandra (M2), Tristan (L3) et Iñaki (L3).

Enfin, je souhaite remercier plus largement toutes les personnes que j’ai côtoyées de près et qui ont rendu ces trois années très agréables : Quentin, Arnaud S., Sacha, Jérôme, Arnaud LF., Vincent, André, Fernando, Sébastien, Guillaume, Aurore, Stéphanie, Luis, Herbet, Thierry, Francis, Fabrice, Marie-Emmanuelle et bien d’autres. Merci spécial à Valérie avec qui j’ai partagé le bureau pendant ces trois ans.

Merci à tous.

Publications relatives à ces travaux

- Articles de journaux :

Functionnal silica nanoparticles synthesized by water-in-oil microemulsion process, T. Aubert, F. Grasset S. Mornet, E. Duguet, O. Cador, S. Cordier, Y. Molard, V. Demange, M. Mortier, H. Haneda, *Journal of Colloid and Interface Sciences 341 (2010) 201-208*.

Synthesis and characterization of $A_4[Re_6Q_8L_6]@SiO_2$ red emitting silica nanoparticles based on Re_6 metal atom clusters (A = Cs or K, Q = S or Se and L = OH or CN), T. Aubert, A.Y. Ledneva, F. Grasset, K. Kimoto, N. G. Naumov, Y. Molard, N. Saito, H. Haneda, S. Cordier, *Langmuir 26 (2010) 18512-18518*.

Synthesis and characterization of Eu^{3+}, Ti^{4+}@ZnO organosols and nanocrystalline c-$ZnTiO_3$ thin films aiming at high transparency and luminescence, T. Aubert, F. Grasset, M. Potel, V. Nazabal, T. Cardinal, S. Pechev, N. Saito, N. Ohashi, H. Haneda, *Science and Technology of Advanced Materials 11 (2010) 044401*.

Synthesis and characterisation of magnetic-luminescent composite colloidal nanostructures, V. Roullier, V. Marchi-Artzner, O. Cador, F. Dorson, T. Aubert, S. Cordier, Y. Molard, F. Grasset, S. Mornet, H. Haneda, *International Journal of Nanotechnology 7 (2010) 46-57*.

Fine tuning of emission through the engineering of colloidal crystals, J.-F. Dechézelles, T. Aubert, F. Grasset, S. Cordier, C. Barthou, C. Schwob, A. Maître, R. A. L. Vallée, H. Cramail, S. Ravaine, *Physical Chemistry Chemical Physics 12 (2010) 11993-11999*.

Root uptake and phytotoxicity of nanosized molybdenum octahedral clusters, T. Aubert A. Burel, M.-A. Esnault, S. Cordier, F. Grasset, F. Cabello-Hurtado, *soumis*.

- Chapitre de livre :

Functional silica nanoparticles synthesized by water-in-oil microemulsion, T. Aubert, S. Cordier, F. Grasset, dans *Silica Nanoparticles: Preparation, Properties and Uses*, Nova Science Publishers, Chap. 6, pp 179-204.

SOMMAIRE

Introduction Générale 1

Chapitre 1 : Nanoparticules de silice fonctionnelles 5

1. La silice colloïdale 7

1.1. Définitions 7

1.2. Propriétés et applications de la silice colloïdale 8

1.3. Synthèse de silice colloïdale 10

1.4. Mécanismes de formation 13

1.5. Stabilité des colloïdes de silice 14

2. Les nanoparticules de silice fonctionnelles 16

2.1. Enjeux et stratégies 16

2.2. Architectures et synthèses des nanoparticules de silice fonctionnelles 16

2.3. Fonctionnalisation de la surface des nanoparticules 18

3. Exemples de nanoparticules de silice fonctionnelles et applications aux biotechnologies 20

3.1. Intérêt des nanoparticules de silice pour les biotechnologies 20

3.2. Nanoparticules luminescentes 21

3.2.1. Principe de la photoluminescence 21

3.2.2. Imagerie optique *in vivo* 24

3.2.3. Fenêtre spectrale optimale 25

3.2.4. Autres applications 26

3.2.5. Exemples de nanoparticules de silice luminescentes 26

3.3. Nanoparticules magnétiques 29

3.3.1. Principe de l'imagerie par résonance magnétique (IRM) 29

3.3.2. Agents de contraste IRM 29

3.3.3. Autres applications 30

3.4. Nanoparticules plasmoniques 31

3.4.1. La résonance des plasmons de surface (RPS) 31

3.4.2. Applications aux biotechnologies 32

3.4.3. Exemples de nanoparticules plasmoniques 33
3.5. Nanoparticules multifonctionnelles 35
3.5.1. Nanoparticules magnétiques et luminescentes 35
3.5.2. Nanoparticules luminescentes et plasmoniques 35
4. Conclusion du chapitre 36
5. Références 37

Chapitre 2 : Les clusters d'éléments de transition en tant que luminophores 45

1. Les clusters d'éléments de transition 46
1.1. Description 46
1.2. Propriétés 48
2. Synthèse et caractérisation des composés à cluster 50
2.1. Composés à cluster Mo_6 50
2.1.1. Synthèse du $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$ 51
2.1.2. Métathèse cationique, formation du composé $((n\text{-}C_4H_9)_4N)_2[Mo_6Br_{14}]$ 54
2.1.3. Échange des ligands apicaux, formation du motif $[Mo_6Br^{i}_8(NCS)^{a}_6]^{2-}$ 55
2.2. Composés à cluster Re_6 56
2.2.1. $K_4[Re_6Se_8(OH)_6]$ et $K_4[Re_6S_8(OH)_6]$ 56
2.2.2. $Cs_4[Re_6S_8Br_6]$ 57
2.2.3. $Cs_{1,68}K_{2,32}[Re_6S_8(CN)_4(OH)_2]$ 57
2.3. Propriétés optiques des composés à cluster Mo_6 et Re_6 57
2.3.1. Absorption UV-visible et mécanismes de luminescence 57
2.3.2. Photoluminescence à l'état solide 59
2.3.3. Photoluminescence en solution 59
3. Conclusion du chapitre 60
4. Références 61

Chapitre 3 : Nanoparticules de silice fonctionnelles à base de clusters d'éléments de transition 63

1. Nanoparticules de silice fonctionnelles synthétisées par microémulsion eau-dans-huile 65

1.1. La microémulsion eau-dans-huile 66
1.1.2. Le diagramme ternaire 66
1.1.3. Le domaine de microémulsion eau-dans-huile 67
1.1.4. La micelle inverse : un milieu réactionnel confiné 67
1.1.5. L'échange intermicellaire 68
1.1.6. Choix des constituants de la microémulsion 69
1.1.7. La synthèse de silice en microémulsion 70
1.1.8. Mécanismes de formation des nanoparticules de silice 72
1.1.9. Contrôle de la taille des nanoparticules 73
1.1.10. Purification des nanoparticules 74

1.2. Nanoparticules de $Mo_6@SiO_2$ et $Re_6@SiO_2$ synthétisées par microémulsion 74
1.2.1. Synthèse des nanoparticules 75
1.2.1.1. Notre système d'étude : phase aqueuse/heptane/Brij®30 75
1.2.1.2. Mode opératoire 77
1.2.1.3. Encapsulation des composés à cluster 78
1.2.2. Centrifugation des nanoparticules 81
1.2.3. Etude de la taille et de la morphologie des nanoparticules 84
1.2.3.1. Etude par microscopie électronique à balayage (MEB) 84
1.2.3.2. Etude par microscopie électronique en transmission (MET) 85
1.2.3.3. Etude par manométrie d'adsorption d'azote 89
1.2.3.4. Contrôle de la taille des nanoparticules 89
1.3.4. Dosage des clusters encapsulés dans la silice 92
1.2.5. Etude des propriétés optiques des nanoparticules 96
1.2.5.1. Propriétés de luminescence à l'état solide 96
1.2.5.2. Absorption UV-visible et propriétés de luminescence en solution 98
1.2.6. Etude par spectroscopie Raman de nanoparticules de cluster@SiO_2 105
1.2.7. Etude par spectroscopie RMN ^{29}Si MAS de nanoparticules de cluster@SiO_2 108

2. Nanoparticules de silice fonctionnelles synthétisées par la méthode de Stöber 110

2.1. Le procédé Stöber 110

2.2. Nanoparticules de $Mo_6@SiO_2$ synthétisées par le procédé Stöber 111
2.2.1. Mode opératoire 111
2.2.2. Etude de la taille et de la morphologie des nanoparticules 112

2.2.3. Etude des propriétés de luminescence des nanoparticules 113

2.3. Applications en photonique 115

2.3.1. Cristaux photoniques colloïdaux : concepts et applications 115

2.3.2. Cristaux photoniques colloïdaux à base de nanoparticules de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$ 115

3. Discussion générale sur la nature des interactions entre les clusters et la matrice de silice 119

3.1. 1ère hypothèse : liaison hydrogène Si—O---H—O—M 120

3.2. 2ème hypothèse : liaison covalente Si—O—M 122

4. Conclusion du chapitre 123

5. Références 124

Chapitre 4 : Matériaux complexes multifonctionnels 131

1. Matériaux à base de clusters Mo_6 et de nanocristaux de ZnO 133

1.1. Le ZnO nanocristallin 134

1.1.1. Synthèse des colloïdes de ZnO 134

1.1.3. Caractérisations des nanocristaux de ZnO 136

1.1.3.1. Taille, structure et morphologie 136

1.1.3.2. Propriétés de luminescence 139

1.2. L'hybride cluster@ZnO 142

1.2.1. Propriétés de luminescence modulables de l'hybride cluster@ZnO 142

1.2.2. Limitations physico-chimiques à la mise en forme de l'hybride cluster@ZnO 143

1.2.3. Stabilisation de l'hybride $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@ZnO$ en solution aqueuse 144

1.3. Couches minces de $ZnO\text{-}Cs_2[Mo_6Br_{14}]@PVP$ 146

1.3.1. Préparation des couches minces de $ZnO\text{-}Cs_2[Mo_6Br_{14}]@PVP$ 146

1.3.2. Etude de l'épaisseur et de la morphologie des couches minces 147

1.3.3. Etude des propriétés optiques des couches minces 148

1.3.3.1. Absorption UV-visible 148

1.3.3.2. Propriétés de luminescence 148

1.4. Nanoparticules de $ZnO\text{-}Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$ 151

1.4.1. Synthèse des nanoparticules de $ZnO\text{-}Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$ 152

1.4.2. Etude de la taille et de la morphologie des nanoparticules 152

1.4.3. Etude des propriétés de luminescence des nanoparticules 153

1.4.4. Emission des nanoparticules de $ZnO\text{-}Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$ dans le diagramme de chromaticité CIE 155

2. Nanoparticules de silice multifonctionnelles synthétisées par encapsulation de nanocristaux hydrophobes 158

2.1. Encapsulation de cœurs hydrophobes par microémulsion eau-dans-huile 158

2.2. Nanoparticules luminescentes aux propriétés d'upconversion : $NaYF_4$:Er/Yb-cluster@SiO_2 . 159

2.2.1. Nanocristaux aux propriétés d'upconversion 160

2.2.2. Synthèse des nanoparticules de $NaYF_4$:Er/Yb-$Cs_2[Mo_6Br_{14}]$@SiO_2 161

2.2.3. Etude de la taille et de la morphologie des nanoparticules 162

2.2.4. Etude des propriétés de luminescence des nanoparticules 163

2.3. Nanoparticules luminescentes et magnétiques : γ-Fe_2O_3-cluster@SiO_2 165

2.3.1. Synthèse et caractérisation des colloïdes de γ-Fe_2O_3 166

2.3.2. Synthèse des nanoparticules de γ-Fe_2O_3-$Cs_4[Re_6S_8Br_6]$@SiO_2 170

2.3.3. Etude de la taille et de la morphologie des nanoparticules 171

2.3.4. Etude des propriétés de luminescence des nanoparticules 172

2.3.5. Etude des propriétés magnétiques des nanoparticules 173

2.3.6. Mise en évidence du caractère bifonctionnel : luminescent et magnétique 175

3. Les clusters en tant qu'agent réducteur 176

3.1. Les propriétés redox des clusters 176

3.2. Synthèse des nanoparticules de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$@SiO_2-Ag et de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$@SiO_2-Au 178

3.3. Etude par diffraction des rayons X 178

3.4. Etude de la taille et de la morphologie des nanoparticules 179

3.5. Etude de l'influence de la silice et de la lumière sur la réaction de réduction 180

3.6. Etude des propriétés optiques des nanoparticules 182

3.6.1. Absorption UV-visible 182

3.6.2. Propriétés de luminescence 183

4. Conclusion du chapitre et perspectives 184

5. Références 186

Chapitre 5 : Etudes de toxicité 191

1. Généralités 192

1.1. Introduction à la nanotoxicité 192

1.2. Rappels de biologie végétale 193

2. Etude de la phytotoxicité des clusters Mo_6 196

2.1. Système de culture 196
2.1.1. Description des systèmes de culture 196
2.1.2. Caractérisation des systèmes de culture 197
2.1.2. Caractérisation des systèmes de culture 197
2.1.2.1. Caractérisation des substrats 197
2.1.2.2. Caractérisation des phases liquides 199
2.1.2.3. Caractérisation des agrégats de clusters 202
2.2. Influence des clusters sur la croissance des plantes 204
2.2.1. Effet d'une concentration élevée de clusters 204
2.2.2. Effet des espèces ioniques 205
2.2.3. Courbes dose-réponse 206
2.3. Effet des clusters sur la morphologie des plantes 207
2.3.1. Observations visuelles 207
2.3.2. Etude de la morphologie des racines par microscopie électronique à balayage 208
2.4. Etude de la pénétration des clusters dans les plantes 210
2.4.1. Etude de la pénétration des clusters par MEB 210
2.4.2. Etude de la pénétration des clusters par microscopie ionique à haute résolution (NanoSIMS) 212
2.5. Discussion et bilan de la phytotoxicité des clusters Mo_6 214
3. Etude de la phytotoxicité de nanoparticules de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$ 217
3.1. Description des nanoparticules utilisées 217
3.2. Description du système de culture 217
3.3. Influence des nanoparticules sur la croissance des plantes 218
3.4. Influence des nanoparticules sur la morphologie des plantes 219
4. Conclusion du chapitre et perspectives 220
5. Références 221
Conclusion générale 223
Annexe 1 : Techniques expérimentales 227
Annexe 2 : Données cristallographiques 245
Annexe 3 : Spectre RMN 251
Annexe 4 : Liste des abréviations 253

Introduction générale

Ces travaux de thèse sont dédiés à l'élaboration et à la caractérisation de nanoparticules de silice fonctionnelles. Ces matériaux, qui font l'objet d'un intérêt croissant dans la communauté scientifique, peuvent présenter un très grand nombre de propriétés telles que des propriétés luminescentes, magnétiques, plasmoniques, ou encore catalytiques. Elles peuvent aussi présenter des fonctions de surface permettant la reconnaissance spécifique de cellules ou leur auto-assemblage. Un des grands domaines d'application de ces nanoparticules de silice fonctionnelles sont les biotechnologies. Leur caractère multifonctionnel leur permet de jouer simultanément le rôle de nano-sonde, d'agent de contraste, de vecteur de principes actifs, et/ou d'agent thérapeutique.

Dans une très élégante analogie, illustrée sur la Figure I.1, Liz-Marzán *et al.* ont fait le parallèle entre les nanoparticules de silice fonctionnelles et la planète Terre [1]. En effet, de par sa structure celle-ci est, à une échelle largement supérieure au vivant (10^7 m), ce que nous nous efforçons à reproduire à l'échelle nanoscopique, largement inférieur au vivant (10^{-9} m). Toutes les deux sont constituées d'un cœur fonctionnel (magnétique), situé au centre d'une écorce de silice. En plus d'en assurer l'intégrité physico-chimique, cette écorce de silice abrite des fonctionnalités internes. La surface de cette écorce de silice quant à elle constitue une plateforme idéale pour un grand nombre d'activités biologiques.

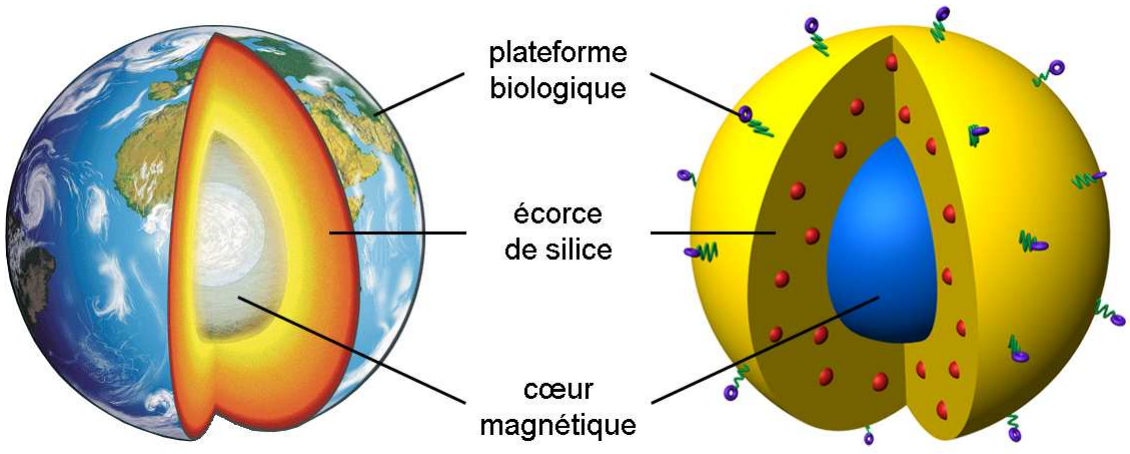


Figure I.1. Analogie entre la structure et les fonctionnalités communes de la Terre et d'une nanoparticule de silice fonctionnelle.

L'analogie entre la Terre et les nanoparticules de silice peut même s'étendre à leur formation. Il s'agit d'une approche ascendante dite « bottom-up » qui consiste à assembler des

fragments de matière jusqu'à obtenir l'objet final. Dans le cadre de ces travaux les nanoparticules de silice fonctionnelles ont principalement été synthétisées par microémulsion eau-dans-huile. Basées sur des nano-réacteurs aqueux, cette technique, illustrée sur la Figure I.2, est un outil très puissant pour l'élaboration de nanoparticules avec des architectures complexes et surtout contrôlées.

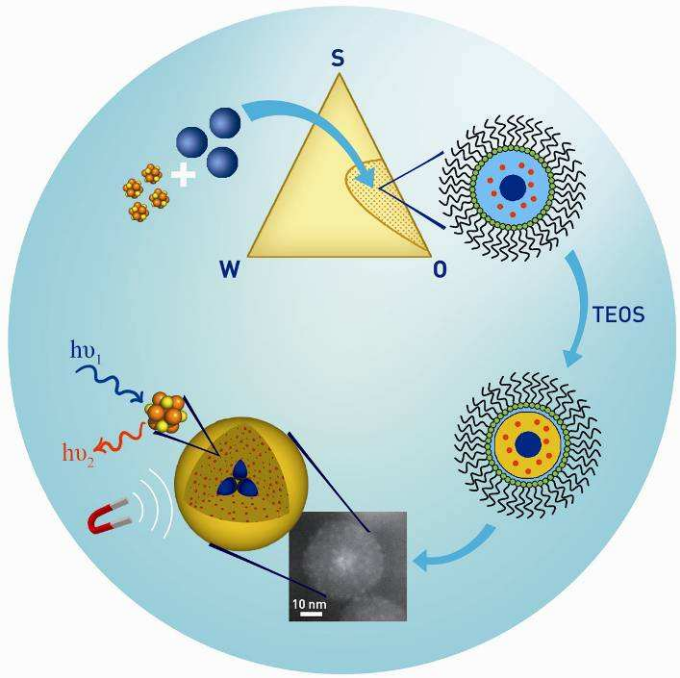


Figure I.2. Illustration de l'élaboration de nanoparticules de silice multifonctionnelles par le procédé de microémulsion eau-dans-huile (couverture du Journal of Colloid and Interface Science, 2010, volume 341, issue 2 [2]).

Ces travaux ont en particulier visé à évaluer le potentiel des clusters d'éléments de transition en tant que luminophores dans l'élaboration de nanoparticules de silice fonctionnelles. L'étude de ces clusters et de leurs propriétés constitue une thématique de recherche historique et très active au sein de l'équipe Chimie du Solide et Matériaux. Cette thèse s'appuie par conséquent sur l'expérience du laboratoire dans le domaine des clusters d'éléments de transition, mais aussi dans le domaine des colloïdes de silice ou de ZnO [3-5].

Ce manuscrit se divise en 5 chapitres. Après quelques rappels et définitions sur la silice colloïdale, le premier chapitre sera consacré à un état de l'art (non-exhaustif) des nanoparticules de silice fonctionnelles et de leurs applications en biotechnologie. Les enjeux de ces matériaux ainsi que les stratégies mises en œuvre pour leur élaboration seront mis en avant.

Le deuxième chapitre sera consacré quant à lui aux clusters d'éléments de transition et à leur potentiel en tant que luminophores. Les synthèses et principales propriétés des composés à cluster étudiés dans ces travaux seront présentées.

Le troisième chapitre traitera de l'encapsulation de ces composés à cluster dans des nanoparticules de silice, principalement par un procédé de microémulsion eau-dans-huile, mais aussi par le procédé Stöber. Les nanoparticules obtenues seront caractérisées en détail et un intérêt particulier sera porté aux interactions entre les clusters et la matrice de silice. Ce chapitre présentera également le potentiel de ces nanoparticules dans la réalisation de cristaux photoniques colloïdaux.

Le quatrième chapitre franchira une étape supplémentaire, avec l'élaboration de nanoparticules complexes et multifonctionnelles. Nous verrons ainsi des nanoparticules luminescentes, magnétiques et/ou plasmoniques, obtenues en associant des clusters avec des nanocristaux de ZnO, de $NaYF_4$:Er/Yb, de γ-Fe_2O_3, d'or ou d'argent.

Enfin, dans le cinquième chapitre, nous étudierons la toxicité des matériaux élaborés au cours de ces travaux. Un modèle environnemental, des plantes de colza, a été choisi comme système d'étude. Nous verrons l'écotoxicité des clusters de molybdène ainsi que l'efficacité de la protection fournie par la matrice de silice contre ces effets toxiques.

Cette thèse a été réalisée au sein de l'équipe Chimie du Solide et Matériaux de l'UMR 6226 Sciences Chimiques de Rennes, sous la direction de Fabien Grasset et de Stéphane Cordier. La partie salaire de cette thèse a été financée par une bourse ARED de la Région Bretagne et la partie fonctionnement par des crédits équipe et contrats. Au cours de ces trois années, un séjour de 6 mois a été effectué au National Institute for Materials Science à Tsukuba au Japon, où j'ai été accueilli dans l'équipe du Prof. Hajime Haneda. Ce séjour au Japon a été en partie financé par une bourse du Collège Doctoral Franco-Japonais. Ces travaux ont aussi fait l'objet de collaborations avec l'équipe du Prof. Serge Ravaine du Centre de Recherche Paul Pascal à Bordeaux où j'ai réalisé un séjour de trois semaines, avec l'équipe de Francisco Cabello-Hurtado de l'UMR 6553 Ecobio de l'Université de Rennes 1, avec l'équipe du Prof. Yong Zhang de la National University of Singapore et avec l'équipe de Nikolay G. Naumov du Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry de Novosibirsk en Russie. Enfin, ils ont aussi donné lieu à l'encadrement de deux stages de Master 2 (Wang Han et Alexandra Marin) et de deux stages de Licence 3 (Tristan Le Luherne et Iñaki Guillen).

Références

1. Guerrero-Martínez, A.; Pérez-Juste, J.; Liz-Marzán, L. M., *Adv. Mater.* **2010**, *22* (11), 1182-1195.

2. Aubert, T.; Grasset, F.; Mornet, S.; Duguet, E.; Cador, O.; Cordier, S.; Molard, Y.; Demange, V.; Mortier, M.; Haneda, H., *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, *341* (2), 201-208.

3. Grasset, F.; Dorson, F.; Cordier, S.; Molard, Y.; Perrin, C.; Marie, A. M.; Sasaki, T.; Haneda, H.; Bando, Y.; Mortier, M., *Adv. Mater.* **2008**, *20* (1), 143-148.

4. Grasset, F.; Dorson, F.; Molard, Y.; Cordier, S.; Demange, V.; Perrin, C.; Marchi-Artzner, V.; Haneda, H., *Chem. Commun.* **2008**, (39), 4729-4731.

5. Grasset, F.; Molard, Y.; Cordier, S.; Dorson, F.; Mortier, M.; Perrin, C.; Guilloux-Viry, M.; Sasaki, T.; Haneda, H., *Adv. Mater.* **2008**, *20* (9), 1710-1715.

Chapitre 1 : Nanoparticules de silice fonctionnelles

1. La silice colloïdale 7

1.1. Définitions 7

1.2. Propriétés et applications de la silice colloïdale 8

1.3. Synthèse de silice colloïdale 10

1.4. Mécanismes de formation 13

1.5. Stabilité des colloïdes de silice 14

2. Les nanoparticules de silice fonctionnelles 16

2.1. Enjeux et stratégies 16

2.2. Architectures et synthèses des nanoparticules de silice fonctionnelles 16

2.3. Fonctionnalisation de la surface des nanoparticules 18

3. Exemples de nanoparticules de silice fonctionnelles et applications aux biotechnologies 20

3.1. Intérêt des nanoparticules de silice pour les biotechnologies 20

3.2. Nanoparticules luminescentes 21

3.2.1. Principe de la photoluminescence 21

3.2.2. Imagerie optique *in vivo* 24

3.2.3. Fenêtre spectrale optimale 25

3.2.4. Autres applications 26

3.2.5. Exemples de nanoparticules de silice luminescentes 26

3.3. Nanoparticules magnétiques 29

3.3.1. Principe de l'imagerie par résonance magnétique (IRM) 29

3.3.2. Agents de contraste IRM 29

3.3.3. Autres applications 30

3.4. Nanoparticules plasmoniques 31

3.4.1. La résonance des plasmons de surface (RPS) 31

3.4.2. Applications aux biotechnologies 32

3.4.3. Exemples de nanoparticules plasmoniques 33

3.5. Nanoparticules multifonctionnelles 35

3.5.1. Nanoparticules magnétiques et luminescentes 35

3.5.2. Nanoparticules luminescentes et plasmoniques 35

4. Conclusion du chapitre 36

5. Références 37

Ce chapitre a pour objectif de présenter de façon générale la silice colloïdale et les nanoparticules de silices fonctionnelles. Nous aborderons en particulier l'exemple des nanoparticules de silice luminescentes, magnétiques et/ou plasmoniques. Leurs voies de synthèse ainsi que leurs principales propriétés et applications seront décrites. Enfin, l'utilisation de ces nanoparticules de silice fonctionnelles dans le domaine des biotechnologies sera détaillée.

1. La silice colloïdale

1.1. Définitions

Une solution colloïdale de silice consiste en une dispersion homogène dans un liquide de particules de silice dont la taille est comprise entre 2 et 1000 nm. Les particules de silice en solution sont alors désignées en tant que silice colloïdale, ou colloïde de silice. Un colloïde est dit monodisperse lorsque les particules ont toute la même taille. En pratique, nous considérerons un colloïde comme monodisperse lorsque la dispersion en taille des particules (écart type des diamètres) ne dépasse pas 10 % de leur taille moyenne. Les solutions colloïdales sont principalement caractérisées par leur stabilité. Les particules ne s'agrègent pas et ne sédimentent pas instantanément. De plus, en fonction de la taille des particules l'aspect des solutions colloïdales varie. Elles apparaissent complètement transparentes dans le visible lorsque le diamètre des particules est inférieur à 50 nm (en l'absence de phénomènes d'absorption trop importants), et complètement opaques lorsque le diamètre des particules est supérieur à 100 nm (et pour des concentrations suffisantes). Ces différences d'opacité sont dues au phénomène de diffusion de la lumière visible (gamme spectrale : 400 à 800 nm) par les particules. Lorsque la taille des particules est inférieure à un $1/10^{ème}$ de la longueur d'onde (soit approximativement inférieure à 50 nm) elles suivent la théorie de Rayleigh qui indique que l'intensité de la lumière diffusée varie avec la taille des particules à la puissance 6 et inversement avec la longueur d'onde à la puissance 4. Lorsque la taille des particules est proche de la longueur d'onde, elles suivent alors la théorie de Mie qui indique que la diffusion dépend peu de la longueur d'onde et que la lumière diffusée présente une couleur similaire à la lumière incidente (blanche dans le cas de la lumière du jour).

Les nanoparticules sont identifiées par la norme ISO TS/27687 comme étant des particules dont le diamètre est inférieur à 100 nm [1]. Cependant, dans le cas de la silice colloïdale

j'étendrai cette définition aux particules submicroniques (diamètre inférieure à 1 µm). En effet, la silice colloïdale ne présente pas de différence de propriétés dans cette gamme de taille, si ce n'est une diffusion de la lumière accrue et une sédimentation plus rapide à mesure que le diamètre des particules augmente. Enfin, dans ce manuscrit les solutions de particules solides dont la taille est inférieure à 2 nm seront désignées en tant que sol.

1.2. Propriétés et applications de la silice colloïdale

Les propriétés de la silice colloïdale en font depuis longtemps un matériau de choix, souvent en tant qu'additif ou support, pour un grand nombre de produits commerciaux dont quelques-uns sont illustrés sur la Figure 1.1. Ces produits concernent des domaines d'applications variées tels que l'optique, la catalyse, l'électronique, les cosmétiques, les médicaments, le renforcement de matériaux composites, les revêtements, les abrasifs, l'industrie alimentaire, l'industrie textile, l'industrie papetière, etc. Le Tableau 1.1 résume l'évolution depuis 1990 de la consommation de silice colloïdale en fonction du champ d'application. Ces chiffres, extraits du Chemical Economics Handbook sur la silice et les silicates [2], sont le résultat d'une étude réalisée en 2005, et les chiffres présentés pour l'année 2009 sont basés sur une estimation qui avait été faite alors.

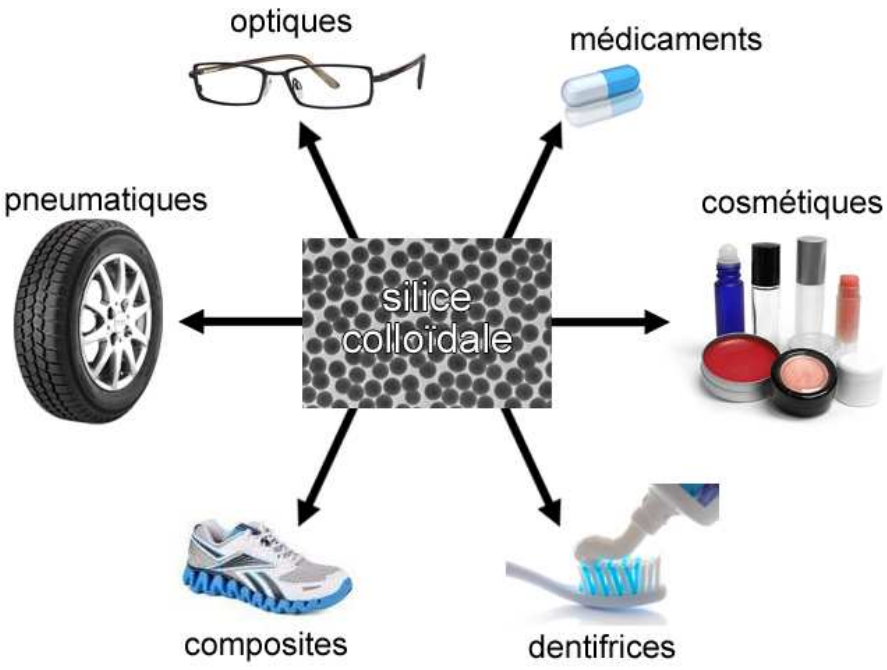


Figure 1.1. Illustration de quelques domaines d'applications de la silice colloïdale dans des produits du quotidien.

Tableau 1.1. Consommation de silice colloïdale en Europe de l'Ouest entre 1990 et 2005 (en millier de tonnes) [2]. * consommation pour l'année 2009 basée sur une estimation réalisée en 2005.

	papier	matériaux réfractaires	matériaux de moulage	électronique	textile	boisson	autre	total
1990	2,4	2,7	2,1	1	1,3	1,2	1	11,7
1995	3	2,8	2,2	1,1	1,4	1,3	1,1	12,8
2000	3,5	2,9	2,4	1,5	1,5	1,3	1,3	14,4
2005	4,1	3,3	2,7	2,5	1,6	1,5	1,7	17,4
2009*	4,5	3,5	3	3,2	1,7	1,7	2	19,5

La silice est un matériau peu onéreux dont les voies de synthèse sont globalement connues et maîtrisées. Parmi les propriétés qui font de la silice amorphe et de la silice colloïdale des matériaux très usités, nous pouvons citer :

- la transparence de l'ultraviolet (UV) jusque dans l'infrarouge (IR),
- la biocompatibilité et la non-toxicité,
- une grande stabilité physico-chimique,
- une grande stabilité colloïdale en solution aqueuse,
- une surface facilement fonctionnalisable,
- une barrière de diffusion de l'oxygène,
- un faible indice de réfraction.

La recherche, fondamentale et appliquée, sur la silice colloïdale sous toutes ses formes est également très développée. Le moteur de recherche de Web of Knowledge^{SM} de Thomson Reuters donne 15071 résultats pour une recherche effectuée le 1er septembre 2011 à partir des mots clés qui désignent la silice colloïdale. La Figure 1.2 présente les paramètres de cette recherche ainsi que la répartition des résultats en fonction de l'année de publication et du pays d'origine. Il s'agit à 91 % d'articles de recherche. Les publications sont à 97 % en anglais. L'article le plus cité est celui de Stöber, Fink et Bohn [3] avec 3728 citations. Les domaines de recherche sur la silice colloïdale sont aussi variés, voire plus, que ses champs d'applications. A tel point qu'en 1911, H. C. Bastian publie un livre, sobrement intitulé « The Origin of Life », dans lequel il prétend avoir recréer la vie à partir de colloïdes de silice [4]. Bien qu'il s'agisse d'un matériau connu depuis très longtemps, la Figure 1.2b illustre très bien l'intérêt nouveau que la communauté scientifique lui a porté au cours de ces 20 dernières années.

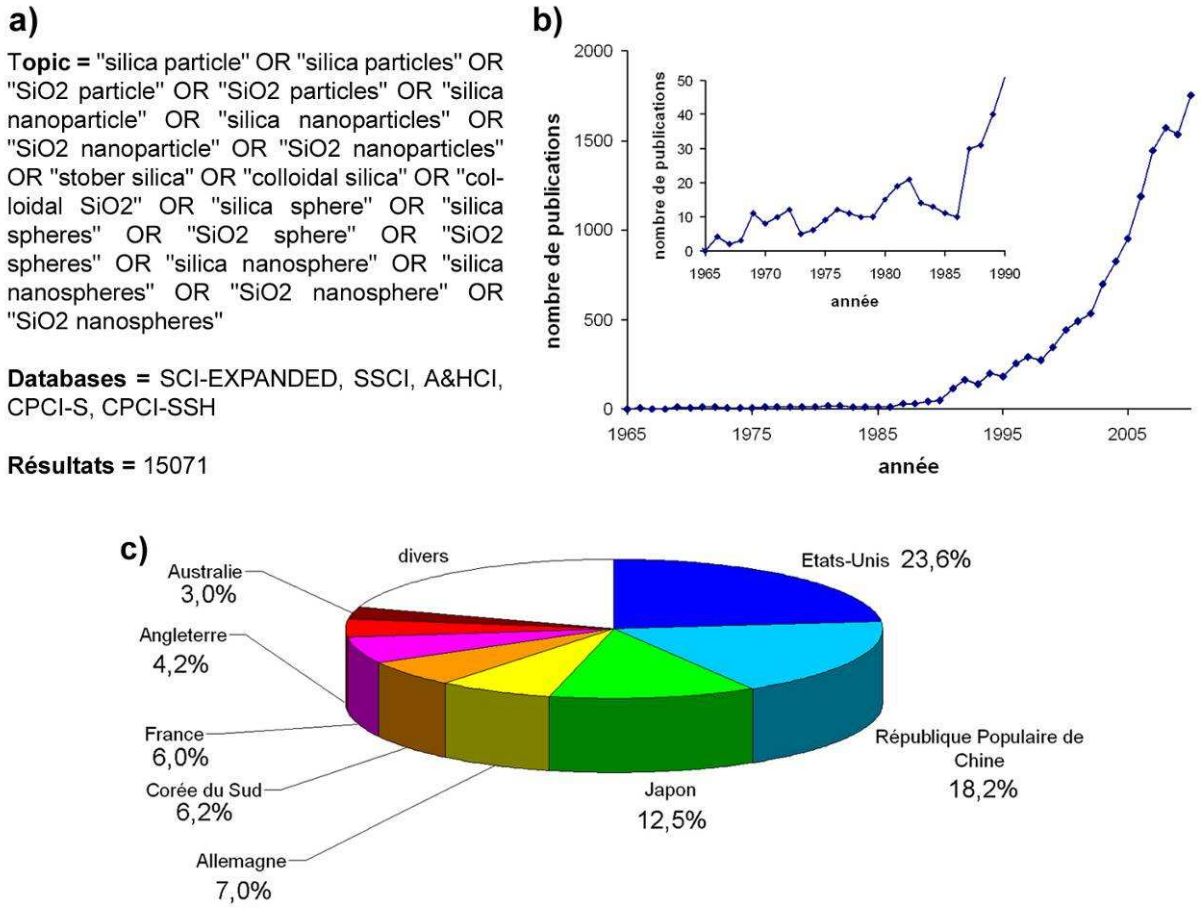


Figure 1.2. Résultats d'une recherche bibliographique sur la silice colloïdale, réalisée le 1er septembre 2011 avec le moteur de recherche de Web of Knowledge℠ de Thomson Reuters. Cette figure présente les paramètres et le nombre de résultats de la recherche (a), la répartition des publications par année (b), et la répartition des publications par pays d'origine (c).

1.3. Synthèse de silice colloïdale

Les premiers colloïdes de silice ont été préparés et rapportés en tant que tels dans les années 1860 par Thomas Graham [5-6]. Le terme « colloïde » a été proposé par ce dernier d'après le mot grec « kolla » qui signifie « colle » car il leur trouvait une apparence similaire. Cependant, on trouve des références à des « semi-solutions de silice » ou à de la « silice hydratée » dès le 18ème siècle [7]. Il existe de nombreuses voies de synthèse possibles pour l'élaboration de silice colloïdale telles que l'électrodialyse, la peptisation de gels, l'échange d'ions, l'atomisation, la lyophilisation. La plupart de ces techniques ne permettent de préparer que des solutions relativement diluées, sans un réel contrôle de la taille et de la monodispersité des colloïdes [7]. Le procédé de synthèse de silice colloïdale le plus répandu dans l'industrie utilise le silicate de sodium Na_2SiO_3, aussi appelé « water glass », en tant que précurseur [8-10]. La technique consiste à éliminer les ions sodium par passage d'une solution de silicate de sodium sur une résine échangeuse de cations pour former de l'acide silicique.

Les monomères de silice ainsi activés sont alors précipités en milieu alcalin. Cette méthode est cependant peu adaptée à la synthèse de colloïdes monodisperses, ce qui la rend peu intéressante pour le milieu de la recherche.

- Le procédé sol-gel

Dans le domaine de la recherche, la silice colloïdale est généralement préparée par la voie sol-gel. Ce procédé consiste en une hydrolyse acide ou basique d'un alkoxysilane tel que le tétraéthoxysilane (TEOS), suivie de la condensation en milieu basique des monomères de silice hydrolysés pour former des particules de silice. Ce procédé est illustré sur la Figure 1.3 dans le cas du TEOS en tant que précurseur de silice. Il est résumé par les équations suivantes dans le cas général des alkoxysilanes :

hydrolyse $Si\text{-}(OR)_4 + 4\ H_2O \rightarrow Si\text{-}(OH)_4 + 4\ ROH$ (1)

condensation

$Si\text{-}OH + Si\text{-}OH \rightarrow Si\text{-}O\text{-}Si + H_2O$ (2)

$Si\text{-}OH + Si\text{-}OR \rightarrow Si\text{-}O\text{-}Si + ROH$ (3)

Ce procédé produit donc une silice amorphe, les ponts siloxanes Si-O-Si se formant par réaction d'oxolation (2) ou d'alcoxolation (3) *via* un mécanisme de substitution nucléophile de type SN2. De plus, la formation de ces ponts siloxanes est incomplète et la silice présente aussi des groupements silanols Si-OH, notamment à sa surface.

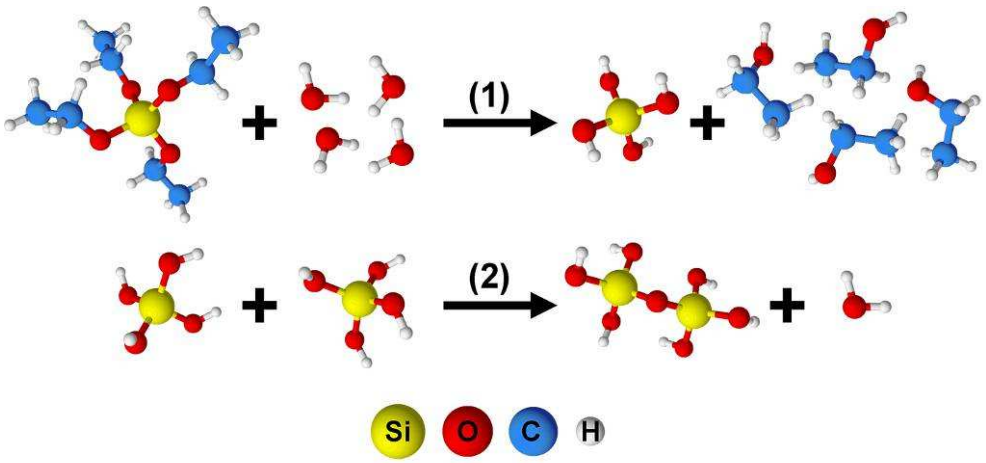


Figure 1.3. Illustration du procédé sol-gel pour la synthèse de silice avec l'hydrolyse du TEOS (1), suivi de la condensation des monomères de silice hydrolysés (2).

- Le procédé Stöber

En 1968, Stöber, Fink et Bohn ont mis au point un protocole de synthèse de silice colloïdale qui est à présent connu sous le nom de « procédé Stöber » [3]. Il s'agit du premier procédé réellement efficace permettant de synthétiser des colloïdes de silice concentrés, monodisperses et de diamètre contrôlé (Figure 1.4). Ce procédé est aujourd'hui le plus répandu dans le domaine de la recherche pour l'élaboration de silice colloïdale. Il s'agit d'un procédé sol-gel à catalyse basique et à température ambiante, en présence d'eau et d'ammoniaque dans une solution alcoolique. En faisant varier les concentrations des réactifs, le solvant alcoolique ou encore le précurseur de silice, Stöber *et al.* ont réussi à synthétiser des particules monodisperses et de taille contrôlée dans la gamme 50-2000 nm. Ce procédé, parfois appelé procédé « batch », a par la suite donné lieu à de nombreuses variantes telles que le procédé dit ensemencé ou « semi-batch » dans lequel les nanoparticules de silice croissent par un apport continu et contrôlé du précurseur de silice [11-13]. De nombreux procédés, dits de « Stöber modifié », ont également été mis au point : ils s'appuient sur des températures de réaction différentes [14], l'utilisation d'électrolytes [15-16], ou encore des ultrasons [17].

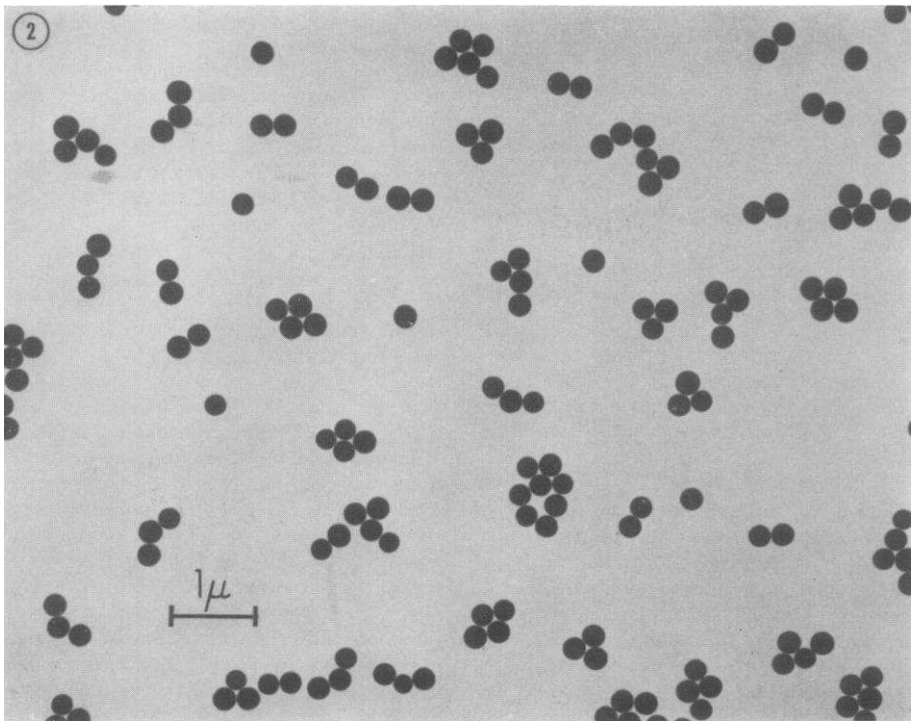


Figure 1.4. Image de microscopie électronique en transmission (MET) d'un colloïde de silice monodisperse obtenu par Stöber *et al.* en 1968 [3].

- Les procédés en milieu biphasique

En contraste avec ces procédés où le milieu de synthèse est continu, c'est-à-dire monophasique, d'autres procédés ont été développés dans lesquels le milieu de synthèse est biphasique. Parmi eux, le procédé de microémulsion eau-dans-huile, apparu dans les années 1990 [18-20], est certainement le deuxième procédé le plus répandu après le procédé Stöber. Cette technique consiste en une dispersion homogène de nanogouttelettes d'eau dans une phase organique appelée huile, et stabilisées à leur interface par des molécules de tensioactif. Ces nanogouttelettes, aussi appelées micelles inverses, sont utilisées en tant que nanoréacteurs pour la synthèse de nanoparticules. Ce procédé de microémulsion eau-dans-huile étant celui qui a été privilégié au cours de cette thèse pour la synthèse de nanoparticules, il sera plus longuement détaillé dans la suite de ce manuscrit. Récemment, Yokoi *et al.* ont développé une autre méthode pour la synthèse de nanoparticules de silice, mettant aussi en œuvre un système biphasique et utilisant des acides aminés pour catalyser l'hydrolyse et la condensation du précurseur de silice [21-23]. Contrairement à la microémulsion, dans ce nouveau système biphasique, la phase aqueuse et la phase organique sont complètement démixées. Le point commun de ces techniques en milieu biphasique est que le précurseur de silice est initialement localisé dans la phase organique. L'hydrolyse et la condensation de ce précurseur interviennent par conséquent à l'interface des deux phases, ce qui permet un bon contrôle de la taille et de la monodispersité des nanoparticules synthétisées.

1.4. Mécanismes de formation

De nombreuses études ont porté sur la formation des particules de silice *via* le procédé sol-gel. En se basant sur l'étude des mécanismes de formation de la silice et sur la cinétique des processus mis en jeu (hydrolyse et condensation) différents groupes de recherche ont cherché à prédire la taille des particules de silice en fonction des paramètres de synthèse. Plusieurs modèles, parfois contradictoires, ont été proposés pour décrire les mécanismes de formation des particules de silice. Le modèle de LaMer est généralement utilisé comme modèle de base [24]. Il décrit la formation de nucléi primaires par nucléation spontanée lorsqu'un matériau initialement soluble, dans notre cas des monomères de silice, atteint une concentration de sursaturation. C'est le mécanisme de croissance des particules à partir de ces nucléi qui fait débat. Matsoukas et Gulari confirment le modèle de croissance de LaMer pour la synthèse de silice colloïdale par le procédé Stöber. Pour eux, la croissance des particules de silice se fait exclusivement par diffusion et condensation de monomères à la surface des nucléi, qui sont

générés uniquement pendant les premières étapes de la réaction [25-26]. De leur côté, Bogush et Zukoski ont proposé un autre modèle dans lequel la croissance des particules se fait par coagulation des nucléi primaires, qui sont dans ce cas générés de manière continue, jusqu'à former une particule de taille suffisamment importante pour être stable, la croissance de la particule formée se faisant ensuite exclusivement par l'agrégation de nouveaux nucléi primaires [12, 27]. Enfin, van Blaaderen *et al.* d'un côté [28] et Giesche de l'autre [29], ont proposé un autre modèle qui combine les deux précédents car ils décrivent l'agrégation de nucléi primaires jusqu'à atteindre une taille de particule stable, puis une croissance par addition de monomères de silice. Ces modèles ont été établis en prenant comme système d'étude des procédés de type Stöber. Bien qu'ils s'appuient sur ces modèles, les mécanismes de formation de la silice en microémulsion eau-dans-huile seront traités plus loin dans ce manuscrit.

1.5. Stabilité des colloïdes de silice

Une des principales caractéristiques des colloïdes est leur stabilité en solution. Elle se caractérise de façon apparente par l'absence d'agrégation ou de floculation des particules et par l'absence d'un phénomène de sédimentation instantané. Cependant, cette stabilité colloïdale est plus cinétique que réellement thermodynamique. En effet, à plus ou moins long terme, une solution colloïdale finira toujours par sédimenter. La stabilité colloïdale est généralement expliquée par la théorie DLVO, du nom de ses inventeurs : Derjaguin et Landau d'un côté [30-31], et Verwey et Overbeek de l'autre [30-31]. Cette théorie, dont le principe est illustré sur la Figure 1.5, se base sur l'opposition entre les forces d'attraction et de répulsion. Les forces d'attraction résultent principalement des forces de Van der Waals qui se créent par interactions entre dipôles et/ou dipôles induits. Les forces de répulsion quant à elles résultent principalement de l'interaction entre les doubles couches électriques des particules. Cette double couche électrique, illustrée sur la Figure 1.5a, est composée des contre-ions qui s'opposent aux charges de surface et créent par conséquent un potentiel électrique qui décroît avec l'éloignement de la surface. A ces interactions s'ajoute parfois une force d'attraction par déplétion entre deux particules, ou encore une répulsion stérique lorsqu'un agent de surface tel qu'un polymère est adsorbé à la surface des particules. Dans certains cas, pour le lavage d'un colloïde par exemple, les solutions colloïdales sont déstabilisées par diminution de la barrière électrostatique. Cette force répulsive, qui découle de l'interaction entre les doubles couches électriques des particules, peut être écrantée par l'ajout de sels, par modification du

pH ou encore par modification de la constante diélectrique du solvant. La déstabilisation d'un colloïde se traduit alors par la floculation et sédimentation des particules.

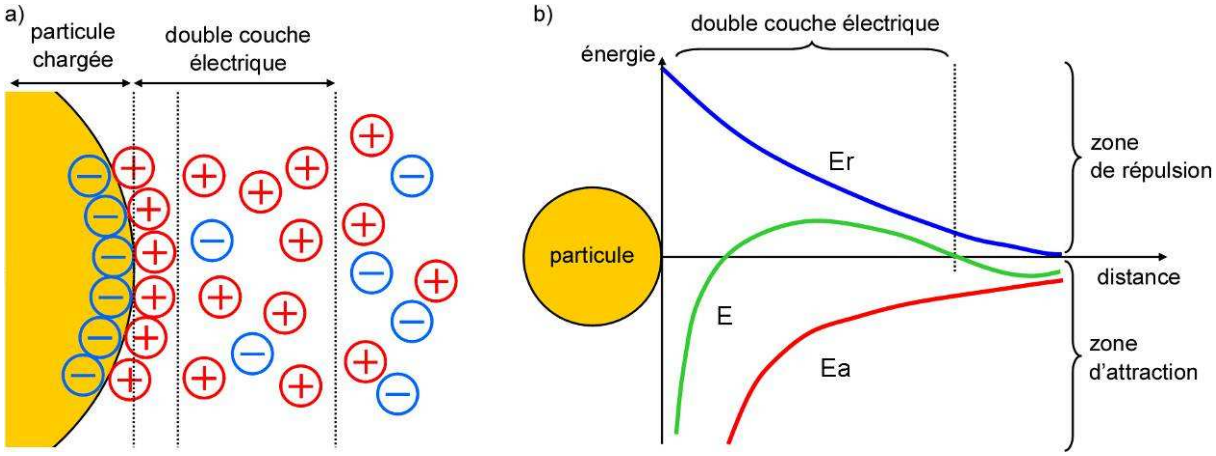


Figure 1.5. Illustration de la double couche électrique (a) et de la stabilité colloïdale selon la théorie DLVO (b). L'énergie d'interaction entre deux particules du colloïde (E) est la somme des énergies de répulsion (Er), qui découlent principalement de la répulsion électrostatique entre doubles couches, et des énergies d'attraction (Ea), qui découlent principalement des interactions de type Van der Waals.

La stabilité des colloïdes aqueux de silice est parfois qualifiée d'anormale [32]. En effet, certains colloïdes restent stables pour des forces ioniques très élevées ou des valeurs de pH très faibles [33-34]. Ce n'est cependant pas le cas des colloïdes préparés par la voie sol-gel qui eux suivent bien le modèle DLVO [35]. Les colloïdes de silice aqueux préparés par la voie sol-gel sont des matériaux basiques, ils sont stables à pH > 8, avec un point de charge nulle à pH = 2-3. De plus, la silice colloïdale préparée par la voie sol-gel présente une importante microporosité [29]. Du fait de cette dernière, la densité de charge n'est pas portée uniquement par la surface des particules, il s'agit en réalité d'une densité de charge volumique répartie dans l'ensemble du volume de la particule [36]. En effet, en fonction de la base utilisée celle-ci peut pénétrer à l'intérieur du volume des particules afin de déprotoner les groupements silanols qui y sont présents. Typiquement les bases avec des cations de petite taille, tels que les ions ammoniums de l'ammoniaque ou les ions alcalins, ont accès au réseau poreux des particules et créent d'importantes densités de charge, alors que ceux des amines alkylées, telles que l'hydroxyde de tétraméthylammonium (TMAOH), ne peuvent pas y pénétrer [36-37]. Or cette densité de charge joue un rôle essentiel dans la synthèse de colloïdes parfaitement sphériques et monodisperses [28]. Dès 1968, Stöber *et al.* ont souligné l'importance de l'ammoniaque en tant que base pour la catalyse des réactions d'hydrolyse et de condensation du précurseur, mais aussi en tant que catalyseur morphologique pour l'obtention de particules sphériques *via* leur procédé [3].

2. Les nanoparticules de silice fonctionnelles

2.1. Enjeux et stratégies

Les nanoparticules de silice fonctionnelles sont généralement élaborées par encapsulation d'éléments luminescents, magnétiques, plasmoniques, ou encore ayant des propriétés catalytiques [38]. A l'origine de l'engouement pour les nanoparticules de silice fonctionnelles se trouve celui pour le développement de nouveaux nanomatériaux. La réduction de la taille de certains matériaux jusqu'à atteindre l'échelle nanoscopique fait apparaître de nouvelles propriétés, offrant de nouvelles perspectives en terme de synthèses mais aussi d'applications. Cependant, l'essor des nanotechnologies et le développement de ces nanomatériaux s'accompagnent de nouvelles limitations physico-chimiques pour la manipulation et la mise en œuvre de ces matériaux. En effet, du fait de leur importante surface spécifique, les nanomatériaux présentent souvent une faible stabilité ou une importante réactivité chimique, ce qui peut conduire à des effets d'agrégation ou de floculation non désirés, ou à la perte des propriétés liées à l'état nanoscopique. Dans ce contexte, l'encapsulation de ces nouveaux nanomatériaux dans des nanoparticules de silice permet de surmonter ces limitations, tout en conservant leurs propriétés spécifiques [39]. Appliquant cette stratégie, Matijevic *et al.* ont rapporté dès le début des années 1990 l'élaboration de particules de silice magnétiques, *via* l'encapsulation de particules d'oxyde de fer [40], ou luminescentes, *via* l'encapsulation de pigments organiques [41-42]. Comme cela a été précédemment mentionné, la matrice de silice fournit, entre autres, une bonne stabilité colloïdale et physico-chimique au matériau. De plus, la chimie de surface de la silice permet le greffage de nombreux groupes fonctionnels [43]. Cette étape de fonctionnalisation de surface est d'ailleurs très souvent indispensable en vue de la mise en œuvre du matériau. Enfin, la structure même de la silice peut être une source de fonctionnalité, comme c'est notamment le cas de la silice mésoporeuse [44]. Ce dernier point ne sera toutefois pas abordé ici.

2.2. Architectures et synthèses des nanoparticules de silice fonctionnelles

L'élaboration de nanoparticules de silice avec des propriétés spécifiques et parfois multifonctionnelles implique la création d'architectures complexes [45]. La Figure 1.6 illustre certaines architectures qu'il est possible de créer pour des nanoparticules de silice en fonction de la nature, de la taille ou de l'affinité des éléments encapsulés avec cette matrice vitreuse. Si les éléments encapsulés sont de petite taille (inférieure à quelques nanomètres), ils se

répartissent au sein de la matrice de silice, et les nanoparticules présentent alors une architecture appelée « homogène ». Si les éléments encapsulés sont plus gros (de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres) ou si ils subissent des phénomènes d'agrégation, ils se retrouvent localisés au centre de la nanoparticule qui présente alors une architecture de type « cœur-écorce ». En combinant ces deux stratégies, la co-encapsulation de petits et de gros éléments conduit à l'obtention de nanoparticules à architecture « bifonctionnelle ». Bien que ces architectures soient les plus couramment observées, d'autres nanoparticules fonctionnelles ont été rapportées dans la littérature, présentant des architectures de type « couche-par-couche ». Grâce à la porosité de la matrice de silice, il est ensuite possible d'éliminer un matériau sacrificiel de nanoparticules présentant des architectures « cœur-écorce » ou « couche-par-couche » pour obtenir des architectures dites de type « hochet » ou « creuses ». L'espace vacant peut alors être utilisé pour la synthèse d'un nouveau matériau [46].

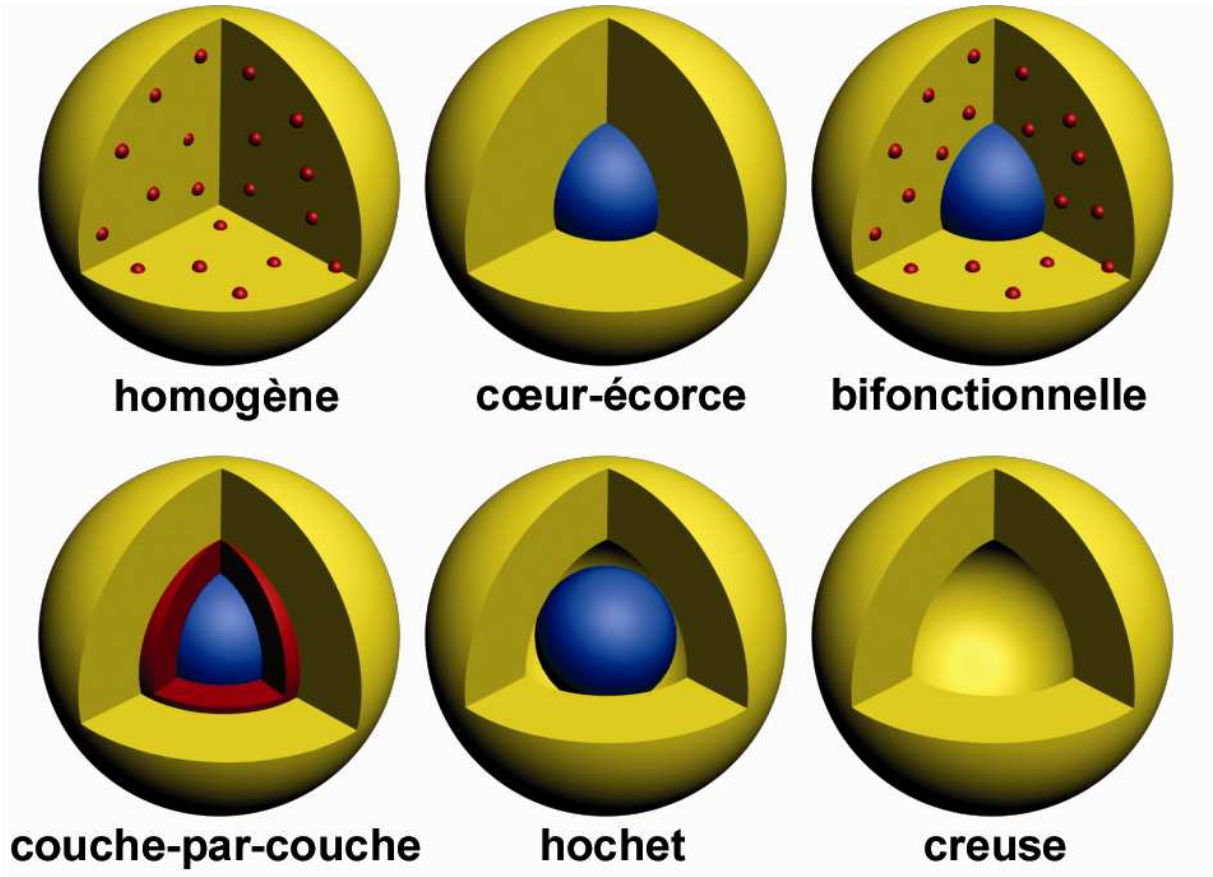


Figure 1.6. Exemples d'architectures de nanoparticules de silice fonctionnelles. Ces architectures résultent de l'encapsulation d'un ou plusieurs matériaux (illustrés en rouge et bleu). Ces matériaux peuvent ensuite être sacrifiés pour former des nanoparticules présentant des cavités.

Ces nanoparticules fonctionnelles et leurs diverses architectures sont élaborées par les procédés précédemment évoqués pour la synthèse de silice. Cependant, les procédés nécessitent parfois d'être modifiés en fonction de la nature, de la stabilité ou de l'affinité des éléments à encapsuler dans la silice. En particulier, le procédé Stöber nécessite une étape de pré-silanisation ou de stabilisation pour l'encapsulation de nanoparticules vitréophobes ou hydrophobes. Bien que ce procédé soit le plus répandu car relativement simple à mettre en œuvre, le procédé de microémulsion s'avère quant à lui particulièrement efficace pour l'élaboration de nanoparticules de petite taille avec des architectures complexes. En effet, la microémulsion est dédiée à la synthèse de nanoparticules de 20 à 100 nm de diamètre alors que le procédé Stöber est plutôt dédié à la synthèse de nanoparticules de plus de 100 nm de diamètre. Le procédé de microémulsion est particulièrement bien reproductible alors que le procédé Stöber peut se montrer quant à lui relativement versatile. Ceci est principalement dû à la stabilité thermodynamique des microémulsions et au caractère confiné des nanoréacteurs que constituent les micelles inverses. De plus, cette propriété des microémulsions permet de contrôler la concentration en éléments encapsulés au sein des nanoparticules de silice et ainsi d'obtenir des nanoparticules très concentrées avec une épaisseur de silice de quelques nanomètres seulement. Elle permet aussi l'utilisation d'autres bases que l'ammoniaque, qui est le catalyseur indispensable au procédé Stöber pour l'obtention de particules sphériques. L'emploi de bases telles que le TMAOH a conduit à l'obtention de nanoparticules de silice parfaitement sphériques et monodisperses *via* ce procédé de microémulsion. Enfin, grâce au caractère biphasique de ce milieu de synthèse, cette technique permet aussi l'encapsulation de nanoparticules hydrophobes sans nécessiter d'étape de pré-silanisation. Le mécanisme d'une telle encapsulation sera présenté plus en détails dans la suite de ce manuscrit. La technique de microémulsion eau-dans-huile présente par conséquent de nombreux avantages, qui en font une technique complémentaire au procédé plus classique que constitue la voie Stöber.

2.3. Fonctionnalisation de la surface des nanoparticules

L'utilisation des nanoparticules de silice fonctionnelles comme matériaux applicatifs nécessite généralement une étape de fonctionnalisation de surface. De nombreuses applications sont alors envisageables, telles que la détection et manipulation d'ADN/ARN, le ciblage de cellules, la vectorisation de principes actifs, les biosenseurs ou l'auto-assemblage de nanoparticules [43, 47-49] . Cette fonctionnalisation de surface peut se faire par greffage covalent de molécules présentant des fonctions d'intérêt. Ceci est généralement réalisé par

l'emploi d'organosilanes, tels que des alkoxysilanes avec un groupe amine, phosphate, etc. Dans le cas de particules préparées par la voie Stöber, cette fonctionnalisation se fait par addition post-synthèse de l'organosilane, alors que dans le cas de la synthèse par microémulsion, cette étape peut se faire directement au cours de la synthèse. Les additions de nombreux organosilanes différents dans des microémulsions ont déjà été rapportées afin de produire des nanoparticules présentant en surface des fonctions amines, phosphonates, aldéhydes, carboxylates, octadécyliques, époxydes, vinyliques, thiols, etc. [19, 50-55]. Comme l'illustre la Figure 1.7, ces fonctions permettent ensuite de conjuguer les nanoparticules de silice avec d'autres molécules plus complexes, telles que de la fluorescéine, des protéines, des enzymes [56], de l'ADN [52], etc.

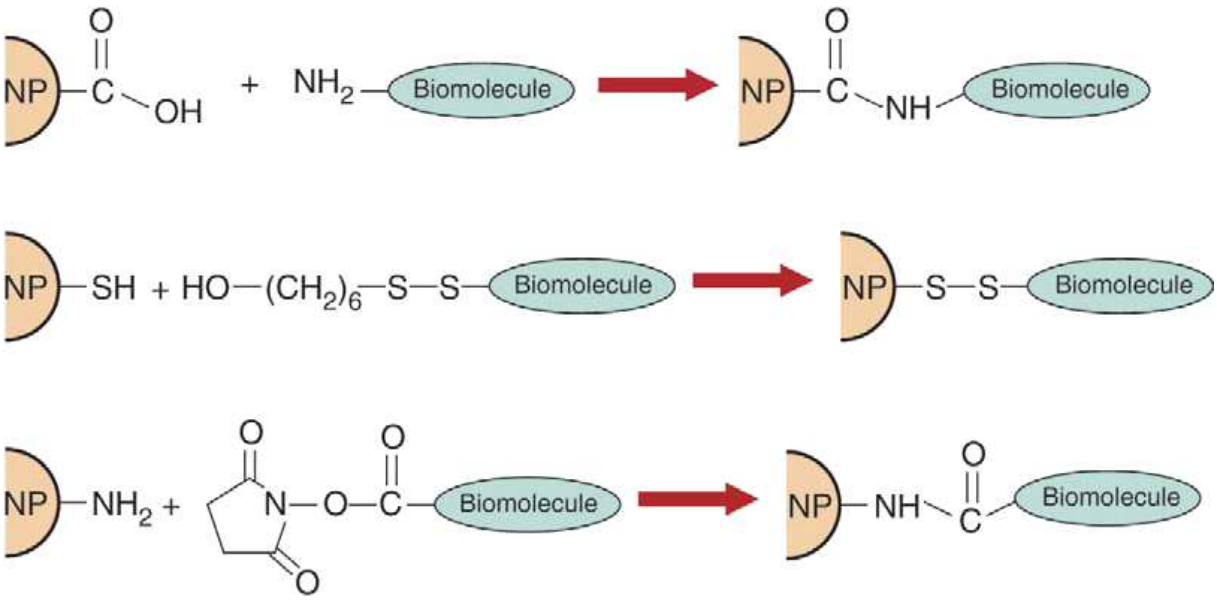


Figure 1.7. Illustration de la conjugaison de nanoparticules de silice (NP) fonctionnalisées en surface avec des biomolécules [57].

3. Exemples de nanoparticules de silice fonctionnelles et applications aux biotechnologies

Les nanoparticules de silice fonctionnelles trouvent des applications dans un très large éventail de domaines, tels que les biotechnologies, la photonique, la catalyse, la cosmétique, la lithographie colloïdale, etc. Dans le cadre de cette thèse, les matériaux élaborés visent principalement des applications dans le domaine de la biotechnologie. Par conséquent, seuls des exemples en relation avec ce domaine seront abordés dans cette section.

3.1. Intérêt des nanoparticules de silice pour les biotechnologies

L'utilisation de nanoparticules fonctionnelles en biotechnologie est un domaine en pleine expansion qui a fait l'objet de nombreux articles de revues ou de livres [43, 47-49, 58-60]. Les nanoparticules de silice constituent une catégorie particulièrement intéressante, principalement du fait de la biocompatibilité de ce matériau, de sa transparence de l'UV au proche infrarouge et de sa grande stabilité physico-chimique. De plus, comme cela a déjà été mentionné, la surface de la silice est facilement fonctionnalisable, ce qui est généralement une étape indispensable pour les applications en biotechnologie. Enfin, les techniques de synthèse actuelles permettent de contrôler efficacement la taille des nanoparticules de silice dans une grande gamme de tailles. Ce point est particulièrement important pour les applications *in vivo* qui nécessitent des objets de taille similaire aux biomolécules usuelles, c'est-à-dire généralement en dessous de 50 nm [43]. Les trois principales fonctionnalités recherchées pour des applications en biotechnologie sont la luminescence, le magnétisme et la plasmonique. En 2009, Knopp *et al.* ont publié une revue sur les nanoparticles de silice fonctionnelles [43], dans laquelle ils répertorient et font une étude statistique des ces trois principales catégories. La Figure 1.8 présente leurs résultats sur la répartition des articles en fonction de la nature de l'élément fonctionnel encapsulé.

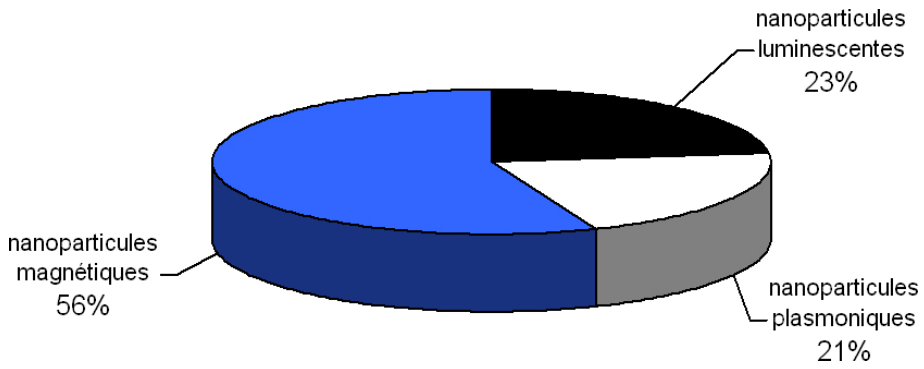


Figure 1.8. Importance respective des trois principales catégories de nanoparticules de silice fonctionnelles. Les résultats sont présentés en pourcentage d'articles publiés entre 1999 et 2008 d'après une étude menée par Knopp *et al.* [43].

L'utilisation des nanoparticules de silice fonctionnelles en biotechnologie relève essentiellement du diagnostic de maladies par des techniques de bio-imagerie *in vitro et in vivo*, qui permettent de détecter, et d'imager des cellules, tumeurs ou autres tissus biologiques. Les nanoparticules ont aussi des applications thérapeutiques, comme la vectorisation de principes actifs qui permet de diminuer les doses et les possibles effets secondaires, ou par l'action directe des nanoparticules telle que la thermothérapie ou la photochimiothérapie.

3.2. Nanoparticules luminescentes

Les nanoparticules de silice ayant des propriétés de photoluminescence ont des applications potentielles principalement en bio-imagerie optique.

3.2.1. Principe de la photoluminescence

La photoluminescence, également couramment désignée par le terme de luminescence, est un processus par lequel une substance absorbe puis émet des photons. Les principaux mécanismes de la photoluminescence que sont l'absorption, la fluorescence et la phosphorescence sont illustrés sur la Figure 1.9. L'absorption correspond au passage d'un électron de l'état singulet fondamental (S0) à un état singulet d'énergie supérieure dit excité (S1). La relaxation de l'énergie de l'état excité à l'état fondamental (S1 → S0) donne lieu à l'émission d'un photon, c'est le processus de fluorescence. Cependant, l'électron dans l'état singulet excité S1 peut passer à un état triplet T1 de moindre énergie par un transfert non-radiatif. La relaxation de cet état triplet à l'état fondamental (T1 → S0) donne aussi lieu à l'émission d'un photon, c'est le processus de phosphorescence. La transition d'un état singulet à un état singulet (fluorescence) est autorisée selon les règles de sélection de la

mécanique quantique. Par conséquent, les temps de vie de fluorescence sont très courts, de l'ordre de la dizaine de nanosecondes. La transition d'un état triplet à un état singulet (phosphorescence) est quant à elle interdite selon les règles de sélection de la mécanique quantique, mais elle est rendue possible par un couplage spin-orbite. La très faible probabilité de cette transition rend les temps de vie de phosphorescence plus longs, allant de la microseconde à la milliseconde, voire dans certains cas à la seconde.

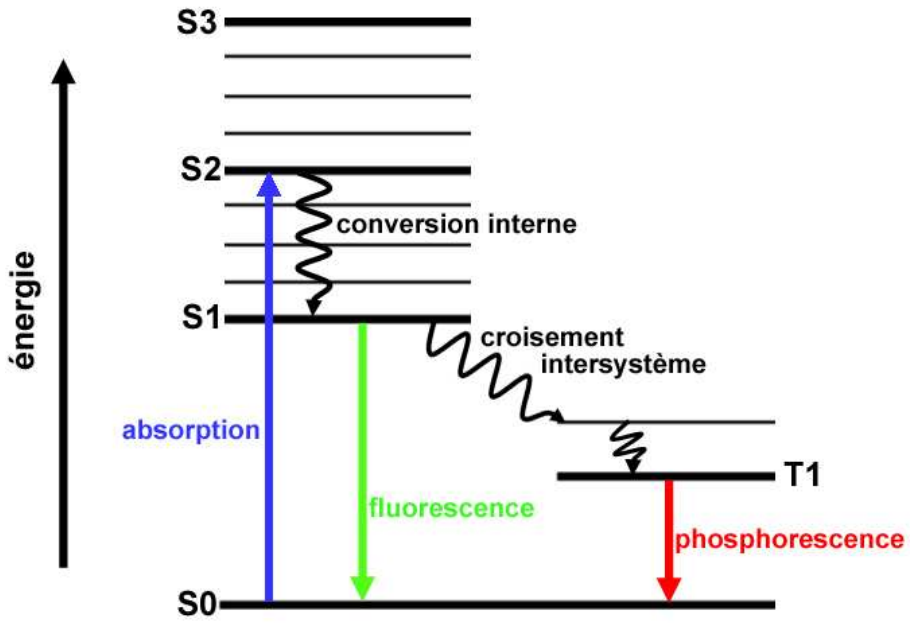


Figure 1.9. Illustration du principe de la photoluminescence selon le diagramme de Jablonski. Les flèches droites représentent les processus d'absorption ou d'émission radiatives de photons, et les flèches ondulées représentent les processus de relaxation non-radiatifs.

Les processus de photoluminescence sont généralement caractérisés par un décalage entre les spectres d'absorption et les spectres d'émission vers les plus longues longueurs d'onde, c'est-à-dire vers de plus faibles énergies de photon. En effet, la relation inversement proportionnelle entre l'énergie d'un photon et sa longueur d'onde est donnée par la formule $E = hc/\lambda$, avec h la constante de Planck, et c la célérité de la lumière dans le vide. Ce phénomène, illustré sur la Figure 1.10, est appelé décalage de Stokes et est dû à une perte d'énergie par des relaxations vibrationnelles non-radiatives (flèches ondulées sur la Figure 1.9) des états excités avant une complète relaxation par l'émission radiative de photons (flèches droites sur la Figure 1.9). La Figure 1.9 montre clairement que cette perte d'énergie est plus importante dans le cas d'un processus de phosphorescence, c'est pourquoi le décalage de Stokes est plus important dans ce cas que dans celui d'un processus de fluorescence.

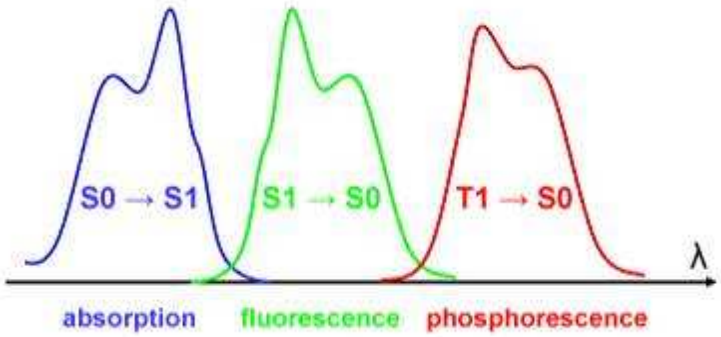


Figure 1.10. Illustration du décalage de Stokes avec des spectres d'absorption et d'émission (fluorescence ou phosphorescence).

Enfin, il existe un autre mécanisme dit d'« upconversion » de photons selon lequel les photons sont réémis à une plus haute énergie (plus faible longueur d'onde) que les photons d'excitation. Il s'agit d'un processus optique non linéaire caractérisé par l'absorption successive de deux photons ou plus, *via* l'intermédiaire de niveaux d'énergies à longue durée de vie. Les états excités sont alors relaxés par l'émission de photons à une longueur d'onde plus courte que celle des photons d'excitation dits pompés. Il existe principalement 3 mécanismes d'upconversion : l'absorption à l'état excité, l'upconversion par transfert d'énergie, et l'avalanche de photons [61]. Ces mécanismes sont illustrés sur la Figure 1.11.

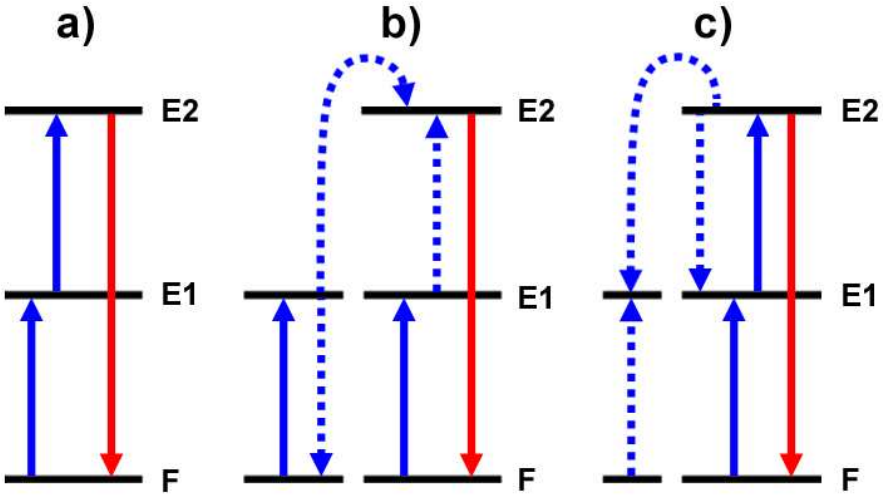


Figure 1.11. Principaux mécanismes d'upconversion : l'absorption à l'état excité (a), l'upconversion par transfert d'énergie (b), et l'avalanche de photons (c). Sur la figure sont représentée les processus d'excitation par absorption de photons (traits pleins bleus), les transferts d'énergie (traits pointillés bleus) et les processus d'émission (traits rouges) [61].

L'absorption à l'état excité consiste à passer de l'état fondamental F à un état excité E1 par l'absorption d'un photon, puis de l'état excité E1 à un état excité E2 plus énergétique par l'absorption d'un deuxième photon. Le mécanisme par transfert d'énergie consiste à faire

passer deux ions de leur état fondamental F à un état excité E1. Si les deux ions sont suffisamment proches, l'un d'eux va transférer de manière non-radiative son énergie au second qui atteint alors un état excité plus énergétique E2. Le processus par avalanche de photons correspond au passage d'un ion à l'état excité de haute énergie E2 selon le mécanisme de l'absorption à l'état excité, puis cet ion relaxe une partie de son énergie en la transférant à un ion voisin. Les deux ions sont alors dans l'état excité E1 et passent à l'état excité E2 par absorption à l'état excité. Ce processus par avalanche de photons maximise l'état d'occupation des niveaux E2 et par conséquent maximise l'émission par upconversion.

3.2.2. Imagerie optique *in vivo*

Il s'agit de techniques non-invasives permettant d'imager des parties du corps humain par contraste d'intensité, de longueur d'onde, de cohérence, d'interférence, de temps de vie, ou encore par des effets d'optique non-linéaire [48, 62]. Il existe de nombreuses techniques de bio-imagerie optique, dont certaines reposent sur des propriétés de luminescence. C'est las cas de l'épifluorescence, la tomographie moléculaire de fluorescence, l'imagerie par durée de vie de fluorescence, l'imagerie par bioluminescence, etc. Les nanoparticules de silice avec des propriétés de luminescence peuvent être utilisées en tant qu'agent de contraste dédié à ces techniques. Le principe de fonctionnement de ce type d'agent de contraste est illustré sur la Figure 1.12. La fonctionnalisation de la surface de nanoparticules de silice luminescentes permet de cibler des cellules d'intérêt, telles que des cellules cancéreuses par exemple. Une fois les nanoparticules greffées à ces cellules, leur propriété de luminescence permet de les localiser et d'imager la zone infectée.

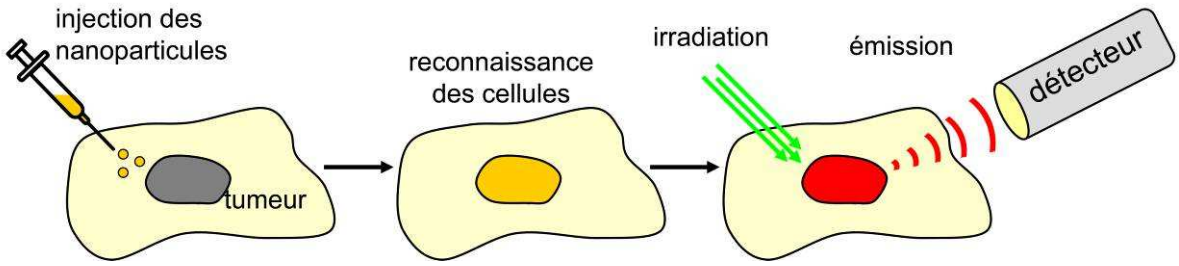


Figure 1.12. Illustration de l'utilisation de nanoparticules luminescentes en tant qu'agent de contraste pour la localisation de tumeurs par imagerie de fluorescence [48].

3.2.3. Fenêtre spectrale optimale

Un des paramètres clés ou limitants des techniques de bio-imagerie optique *in vivo* est la profondeur de tissu que le signal lumineux peut traverser sans perte d'informations. Les principales limitations à l'utilisation d'un signal optique dans le corps humain sont la diffusion, l'auto-fluorescence et l'absorption par les fluides et les tissus. La fenêtre spectrale optimale pour les techniques de bio-imagerie *in vivo* est par conséquent très réduite. Elle se situe principalement dans le proche infrarouge (650-900 nm) [63]. En effet, cette fenêtre, illustrée sur la Figure 1.13, correspond au minimum d'absorption de l'eau et de l'hémoglobine qui sont les principaux absorbeurs du corps humain. Alors que les techniques utilisant des longueurs d'onde du domaine visible ne peuvent imager que jusqu'à quelques mm, les longueurs d'onde du proche infrarouge peuvent pénétrer jusqu'à plusieurs cm [48]. Cette fenêtre échappe aussi à l'auto-fluorescence de la matière biologique qui se situe généralement dans la gamme 300-600 nm [64]. De plus, les longueurs d'onde correspondant à cette fenêtre sont peu énergétiques et par conséquent présentent moins de risques pour les tissus biologiques.

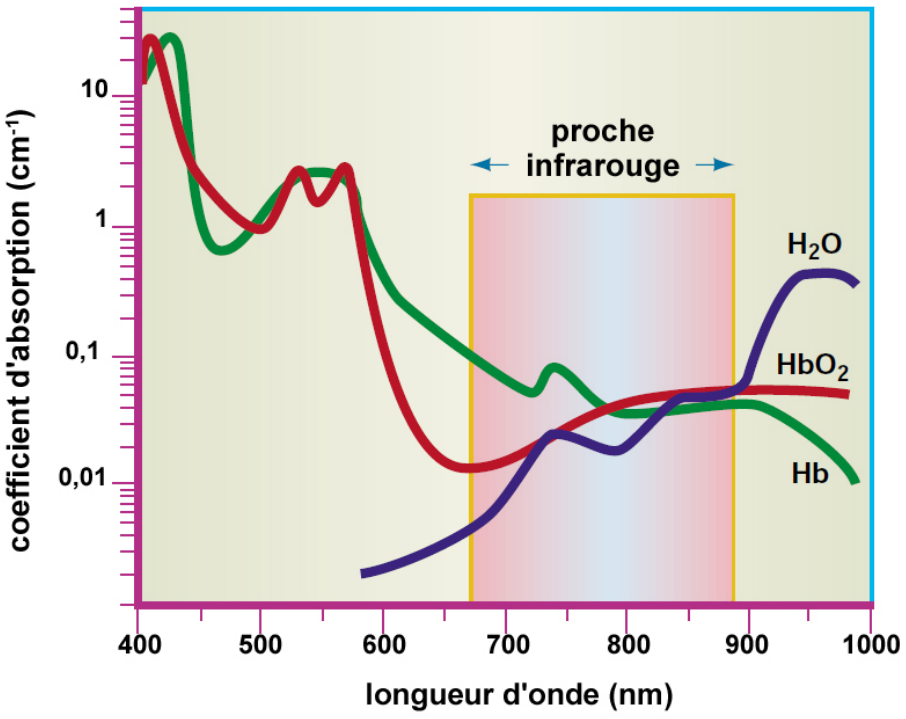


Figure 1.13. Fenêtre spectrale optimale (650-900 nm) pour l'utilisation de nanoparticules luminescentes en bio-imagerie optique [63]. Cette fenêtre correspond aux minimums d'absorption de l'eau (H_2O) et l'hémoglobine (Hb et HbO_2).

3.2.4. Autres applications

Les nanoparticules de silice luminescentes ont des applications *in vivo* thérapeutiques, telles que la photochimiothérapie qui utilise la production d'oxygène singulet sous irradiation de certains luminophores [65]. C'est le cas des clusters d'éléments de transition qui en solution relaxent leurs états excités *via* la production d'oxygène singulet [66]. Comme nous le verrons par la suite, l'encapsulation de ces clusters dans une matrice de silice limite la production d'oxygène singulet. Cependant, Gray *et al.* ont montré que des clusters encapsulés dans des nanoparticules de silice (probablement localisés à proximité de la surface de la nanoparticule) peuvent toujours produire de l'oxygène singulet sous irradiation [67]. Cette production d'oxygène singulet se fait généralement par transfert d'énergie depuis un luminophore dans un état excité vers de l'oxygène moléculaire, initialement dans un état triplet fondamental, et qui passe à un état singulet excité. L'oxygène singulet étant une substance très toxique pour un grand nombre de cellules, cette technique permet de traiter certaines maladies comme notamment les cancers de la peau.

Enfin, les nanoparticules de silice luminescentes ont également des applications biotechnologiques *in vitro*. En effet, la taille et la possibilité d'adresser ces nanoparticules permettent d'étudier des processus biologiques à l'échelle nanométrique par la détection optique d'une seule nanoparticule [68]. Elles peuvent aussi être utilisées pour de la cytométrie en flux, ou plus généralement dans le marquage cellulaire. Pour ces applications *in vitro*, bien que les problèmes de fenêtre spectrale et de viabilité du « sujet » soient moins importants, les phénomènes d'auto-fluorescence sont quant à eux toujours présents.

3.2.5. Exemples de nanoparticules de silice luminescentes

De très nombreuses études sur des nanoparticules de silice luminescentes obtenues *via* l'encapsulation d'un grand nombre de luminophores différents ont déjà été rapportées. Parmi les luminophores les plus employés, nous pouvons citer :

- les pigments organiques [41-42, 69-73]. Il s'agit de luminophores moléculaires, généralement des dérivés de la rhodamine, de la fluorescéine ou de cyanine. Le caractère moléculaire de ces luminophores leur confère de nombreux avantages : leurs synthèses sont hautement reproductibles, ils présentent des spectres d'émissions fins et parfaitement définis avec des rendements quantiques pouvant avoisiner les 100 % dans le visible. Enfin, ils peuvent être liés de façon covalente avec la matrice de silice. Les principaux inconvénients

des pigments organiques sont d'une part des effets de photoblanchiment, c'est-à-dire une perte des propriétés de luminescence liée à la photodégradation de la molécule, et d'autre part des effets d'auto-extinction de la luminescence par interaction entre les molécules elles-mêmes [74-75]. De plus, les pigments organiques émettant dans le proche infrarouge ont des rendements quantiques de quelques pourcents seulement [76].

- **les complexes organométalliques** [77-80]. Il s'agit principalement de complexes de ruthénium et de lanthanides (Eu, Tb, Er, etc.). En tant que luminophores moléculaires, ils présentent les mêmes avantages que les pigments organiques, sans toutefois souffrir du phénomène de photoblanchiment. De plus, ils présentent un déplacement de Stokes important, ce qui permet de facilement distinguer l'émission de l'excitation.

- **les boîtes quantiques, ou « quantum dots » (QDs)** [81-87]. Il s'agit de nanocristaux de matériaux semi-conducteurs (CdSe, CdTe, ZnS, PbSe, etc.). Le confinement quantique des excitons du matériau entraîne l'apparition de niveaux d'énergie discrets. Il en résulte des propriétés de luminescence avec des intensités très élevées et une couleur d'émission qui dépend directement de la taille des nanocristaux. L'utilisation de ces luminophores est toutefois limitée par la toxicité des éléments qui les composent. De plus, leurs propriétés de luminescence sont parfois très sensibles aux variations de pH et présentent des effets de clignotement [88].

- **les nanocristaux dopés avec des ions lanthanides** [89-91]. Les ions lanthanides Ln^{3+} (Ln = Er, Yb, Tm, etc.) inclus dans des nanocristaux inorganiques ($NaYF_4$, Y_2O_3, Gd_2O_3, ZnO, etc.) constituent des luminophores particulièrement intéressants, car ils peuvent présenter des propriétés d'« upconversion » de photons. Cette propriété leur permet d'émettre à une longueur d'onde plus courte que la longueur d'onde d'excitation. Ces systèmes permettent notamment de pouvoir à la fois exciter et émettre dans le proche infrarouge [92].

- **les clusters métalliques** [67, 93-95]. Il s'agit de groupements finis d'atomes métalliques limités en nombre (entre 2 et 40 atomes par cluster). Dans cette catégorie, nous trouvons bien entendu les clusters d'éléments de transition, dont l'encapsulation constitue l'un des principaux objectifs de ces travaux de thèse, mais aussi des clusters d'or [95].

Le meilleur exemple de nanoparticules de silice luminescentes illustrant les applications en biotechnologie est sans doute celui des « Cornell Dots » de Wiesner *et al.* [70, 72, 96]. Il s'agit de nanoparticules de silice dont la taille peut varier de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres en fonction des applications visées, et dans lesquelles sont encapsulées des pigments organiques. La particularité de ces « Cornell Dots », illustrés sur la

Figure 1.14, est que ces nanoparticules sont constituées d'un cœur très riche en luminophores liés de façon covalente à de la silice, auquel s'ajoute une écorce de silice protectrice. Le fait d'appliquer cette écorce de silice supplémentaire permet d'exalter les propriétés de luminescence des pigments et d'obtenir des intensités comparables à celles obtenues avec des QDs de semi-conducteurs. Après avoir démontré sur des souris la non-toxicité et l'élimination de leur matériau par l'organisme [97], Wiesner *et al.* ont récemment obtenu l'autorisation de l'U.S. Food and Drug Administration pour passer aux tests cliniques sur des humains [98]. Cette autorisation constitue une avancée considérable pour le développement des nanobiotechnologies car il s'agit des toutes premières nanoparticules inorganiques avec des diamètres inférieurs à 10 nm à être testées *in vivo* dans le corps humain aux Etats-Unis.

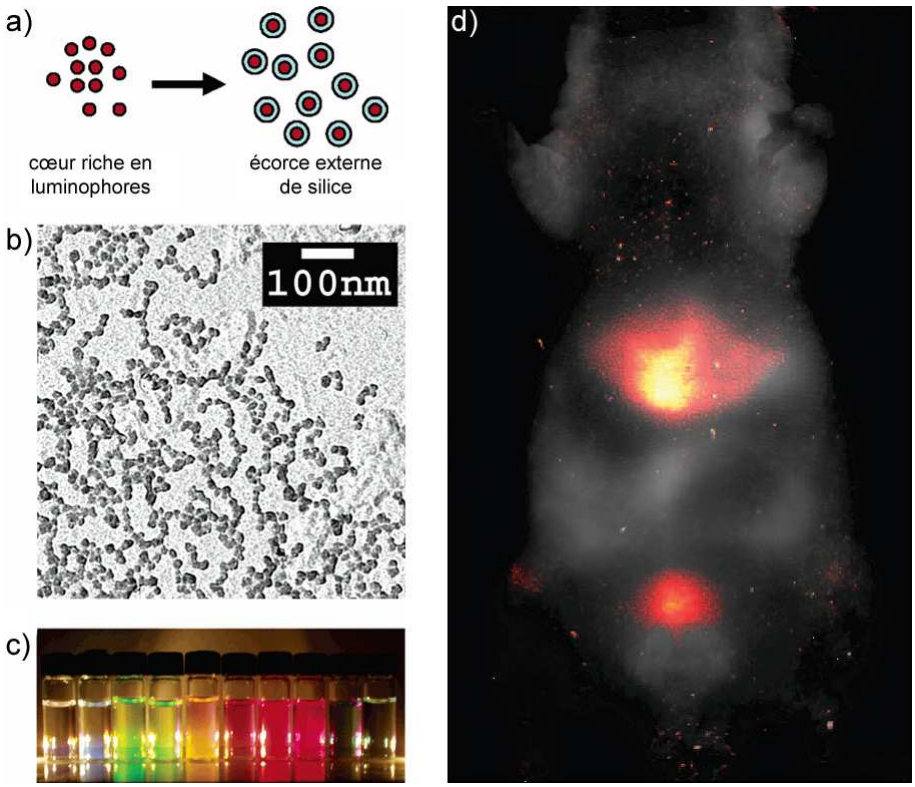


Figure 1.14. Illustration des Cornell Dots de Wiesner *et al.* (a), avec une image MET présentant des nanoparticules de 30 nm (b), et la couleur d'émission en fonction du pigment organique encapsulé [70]. L'émission de ces nanoparticules les rend aisément localisables *in vivo*, dans un corps de souris par exemple (d) [97].

3.3. Nanoparticules magnétiques

Les nanoparticules de silice présentant des propriétés magnétiques ont des applications potentielles dans le diagnostic médical, notamment en tant qu'agent de contraste pour l'imagerie par résonance magnétique (IRM).

3.3.1. Principe de l'imagerie par résonance magnétique (IRM)

Il s'agit d'une technique non-invasive pour l'imagerie *in vivo* des tissus mous. Cette technique, basée sur le principe de la résonance magnétique nucléaire (RMN), permet d'obtenir des images par contraste de signal RMN émis par les noyaux des atomes d'hydrogène qui se trouvent dans des environnements physiologiques différents à travers l'organisme. Les moments magnétiques de spin sont alignés sous l'effet d'un champ magnétique, puis l'application de radiofréquences modifie l'alignement des spins. Le retour à l'équilibre des spins donne lieu à un signal électromagnétique. C'est ce signal électromagnétique (signal RMN) qui est détecté et permet de créer une image. Les principaux paramètres qui assurent le contraste d'une image IRM sont les temps de relaxation T_1 et T_2 qui sont des constantes du signal RMN, ainsi que la densité de protons. Le temps T_1 est le temps de relaxation longitudinal ou temps de relaxation spin-matrice, il est lié aux transferts d'énergie depuis les spins des protons vers leur environnement. Le temps T_2 est le temps de relaxation transversal ou temps de relaxation spin-spin, il est lié aux transferts d'énergie entre les spins de protons adjacents.

3.3.2. Agents de contraste IRM

Les tissus présentent des temps T_1 et T_2 différents en fonction de leur environnement. Il est par conséquent possible de pondérer volontairement une image IRM en utilisant des agents de contraste en T_1 ou en T_2. Leur rôle est de faciliter les processus de relaxation T_1 et T_2 par altération de l'environnement magnétique local des protons qui se trouvent à proximité. Ces agents de contrastes sont des composés présentant des propriétés magnétiques, qui se distinguent en 2 catégories :

- **agent de contraste en T_1**. Il s'agit principalement de composés à base de gadolinium(III) qui est paramagnétique. Ces agents de contraste ont pour effet de diminuer le temps de relaxation T1, et on parle alors de contraste positif (zones ciblées plus claires). Ce type d'agent de contraste est aujourd'hui le plus répandu.

- agent de contraste en T_2. Il s'agit principalement d'oxydes de fer telles que la maghémite (Fe_2O_3), la magnétite (Fe_3O_4) ou autres structures spinelles de type MFe_2O_4 (M = Co, Mn, etc.). A température ambiante, ces matériaux sont généralement ferrimagnétiques à l'état massif, mais deviennent superparamagnétiques lorsqu'ils sont sous forme de nanoparticules (diamètre inférieur à quelques dizaines de nm). Le rôle de ces agents de contraste est de diminuer le temps de relaxation T_2, et on parle alors de contraste négatif (zones ciblées plus sombres).

L'élaboration de nanoparticules de silice présentant des propriétés magnétiques a déjà fait l'objet de nombreuses publications. Ces nanoparticules ont parfois été obtenues par encapsulation de gadolinium(III) [99], mais surtout par encapsulation de nanocristaux d'oxyde de fer [40, 100-106]. Ces matériaux, paramagnétiques (à base de Gd) ou superparamagnétiques (à base de Fe), ne possèdent pas d'aimantation spontanée à température ambiante, mais lorsqu'ils sont soumis à un champ magnétique extérieur, ils acquièrent une aimantation dirigée dans le même sens que le champ magnétique. Lorsque le champ magnétique extérieur est retiré, le matériau perd son aimantation, sans présenter d'aimantation rémanente. Les matériaux superparamagnétiques ont une susceptibilité magnétique beaucoup plus grande que les matériaux paramagnétiques.

3.3.3. Autres applications

Les nanoparticules de silice présentant des propriétés magnétiques ont aussi des applications thérapeutiques telles que la thermothérapie magnétique [106]. Cette technique permet de détruire des cellules cancéreuses par hyperthermie, c'est-à-dire par élévation locale de la température à proximité de ces cellules. Ainsi, une température comprise entre 41 et 46°C peut provoquer une réponse immunitaire des cellules ciblées et conduire à leur mort par apoptose (suicide cellulaire), et une température comprise entre 46 et 56°C peut même directement détruire une tumeur par nécrose, coagulation ou carbonisation des cellules cancéreuses. Dans le cas de nanoparticules superparamagnétiques, de l'énergie est dégagée sous forme de chaleur lorsque le moment magnétique est relaxé pour revenir à son état d'équilibre et par rotation de la nanoparticule sur elle-même. Ces nanoparticules de silice magnétiques peuvent aussi être utilisées pour la vectorisation magnétique de principe actif [107-109]. Enfin, les nanoparticules de silice magnétiques trouvent aussi des applications

dans les biotechnologies *in vitro*, comme la séparation magnétique de cellules pour les tests immuno-sérologiques (analyses de sang) [110].

3.4. Nanoparticules plasmoniques

Les nanoparticules de silice encapsulant des cœurs d'or ou d'argent trouvent des applications en biotechnologie, pour l'imagerie par contraste colorimétrique ou pour l'élaboration de biosenseurs, grâce au phénomène de résonance des plasmons de surface.

3.4.1. La résonance des plasmons de surface (RPS)

La RPS est un phénomène physique propre aux nanostructures métalliques (principalement d'or et d'argent) dont l'une des dimensions au moins est nanométrique. Il peut donc s'agir de nanosphères, nanobâtonnets, ou encore de nanoprismes, mais aussi de films de quelques nanomètres d'épaisseur. Ce phénomène est illustré sur la Figure 1.15. Les plasmons de surface consistent en une oscillation cohérente d'électrons de conduction à l'interface entre les nano-objets métalliques et un milieu diélectrique sous l'effet d'une radiation électromagnétique. C'est une onde à caractère évanescent, son amplitude décroît exponentiellement avec la distance par rapport à l'interface. Dans le cas des films, l'onde se propage parallèlement à l'interface. A l'échelle du nano-objet, un dipôle est créé qui oscille en phase avec le champ électrique de la radiation électromagnétique (Figure 1.15) et entre en résonance à une fréquence qui dépend de la composition du nano-objet, de sa taille, de sa forme, d'éventuels ligands de surface, et de son environnement diélectrique local. La RPS se traduit par un phénomène d'absorption amplifiée dont la position spectrale correspond à la fréquence de résonance.

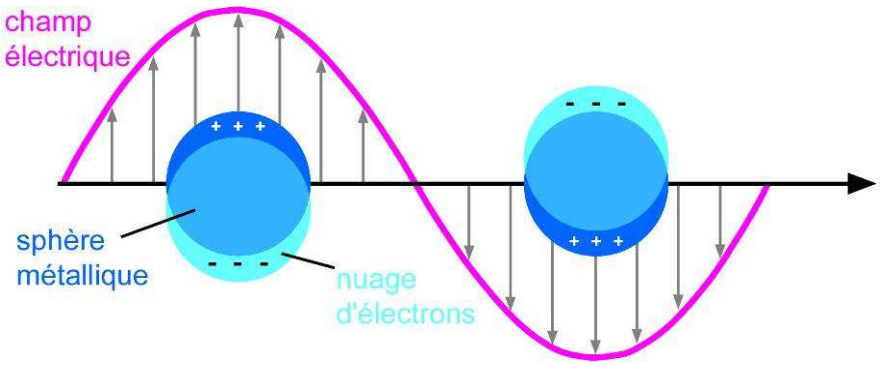


Figure 1.15. Illustration du phénomène de RPS pour une nanosphère métallique, montrant le déplacement du nuage d'électrons [111].

Ce phénomène explique les différentes colorations observées pour des solutions colloïdales d'or ou d'argent. La Figure 1.16 montre par exemple comment la couleur varie du bleu, au jaune ou au rouge, en fonction de la composition de nanoparticules constituées d'un alliage d'or et d'argent, du rapport d'aspect de nanobâtonnets d'or, c'est-à-dire du rapport longueur/diamètre, ou encore de la taille latérale de nanoprismes d'argent [112].

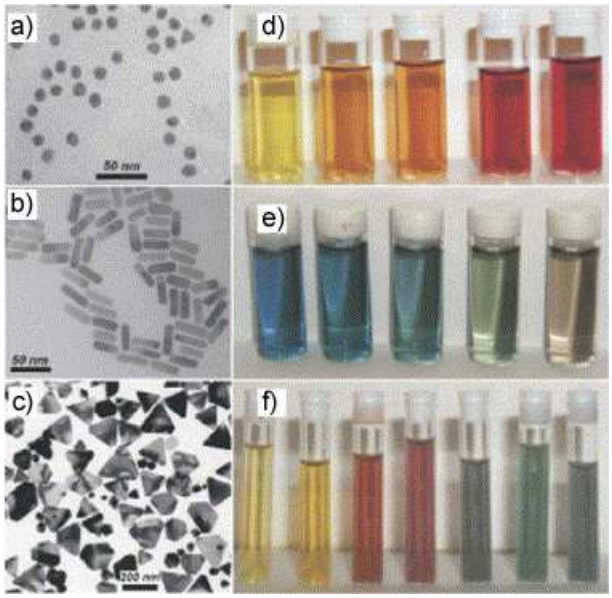


Figure 1.16. Images MET de nanoparticules d'or (a), de nanobâtonnets d'or (b) et de nanoprismes d'argent (c). Photographies de solutions colloïdales de nanoparticules constituées d'un alliage d'or et d'argent avec une concentration en or croissante (d), de nanobâtonnets d'or avec un rapport d'aspect croissant (e) et de nanoprismes d'argent avec une taille latérale croissante (f) [112].

3.4.2. Applications aux biotechnologies

Bien que les nanoparticules plasmoniques ne soient pas luminescentes, elles peuvent néanmoins être utilisées en bio-imagerie par contraste colorimétrique ou par spectroscopie Raman par amplification de surface (SERS pour Surface Enhanced Raman Spectroscopy) [113]. Le principe de fonctionnement d'un agent de contraste plasmonique est illustré sur la Figure 1.17. La fréquence de RPS, c'est-à-dire la position spectrale de l'absorption, varie en fonction de la taille et de la forme du nano-objet plasmonique, mais également avec son environnement direct. Une nanoparticule plasmonique équipée d'une fonction de reconnaissance présente alors une signature spécifique lorsqu'elle est conjuguée avec une biomolécule ou à une cellule et les nanoparticules présenteront alors une coloration différente. D'autre part, la proximité d'une molécule avec une nanoparticule plasmonique peut augmenter l'intensité de sa diffusion Raman par un facteur allant de 10^4 à 10^{15}. Ce phénomène, dénommé SERS, fournit une signature Raman très spécifique et permet la

détection de molécules avec une sensibilité très élevée, pouvant aller jusqu'à la détection d'une molécule unique [114].

En se basant sur ces mêmes concepts de la signature colorimétrique ou de la signature Raman spécifiques, les nanoparticules plasmoniques ont aussi des applications *in vitro* en tant que biosenseurs pour des tests immuno-sérologiques. La RPS est déjà largement utilisée dans des biosenseurs basés sur des surfaces plasmoniques [115], cependant l'intégration de nanoparticules dans ces dispositifs améliorerait considérablement leur efficacité.

Enfin, les nanoparticules plasmoniques ont des applications thérapeutiques par photothermie [116]. Comme la thermothérapie magnétique, la thérapie photothermique consiste à élever localement la température afin de détruire des cellules cancéreuses. Dans ce cas, la chaleur est dégagée par dissipation de l'énergie absorbée par la nanoparticule plasmonique à sa fréquence de RPS. Cependant, la fréquence RPS de nanoparticules sphériques d'or n'atteint le domaine proche infrarouge optimal pour les applications *in vivo*, que pour des diamètres supérieurs à 100 nm. Pour atteindre ce domaine de fréquences avec des objets de plus petites tailles, des matériaux sont développés par encapsulation de nanobâtonnets, ou en réalisant une architecture en cœur-écorce inversée, à savoir un cœur de silice enrobé d'une écorce d'or [116].

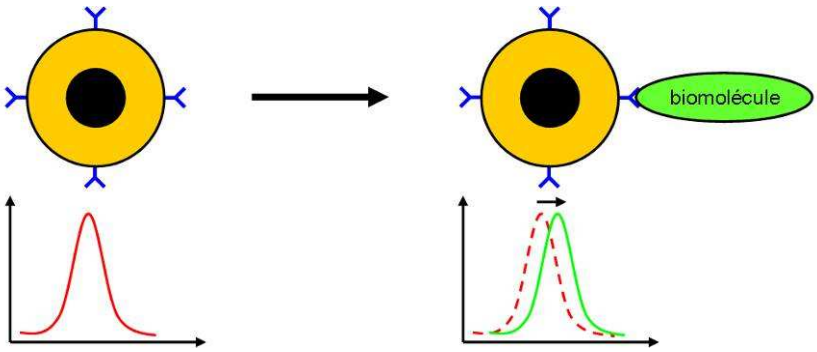


Figure 1.17. Illustration de l'utilisation de nanoparticules de silice plasmoniques en tant qu'agent de contraste pour la bio-imagerie optique. Lorsqu'une nanoparticule de silice avec un cœur plasmonique et des fonctions de reconnaissance se conjugue avec une biomolécule, son signal RPS change et par conséquent sa couleur change.

3.4.3. Exemples de nanoparticules plasmoniques

L'encapsulation de nanoparticules d'or ou d'argent peut s'avérer difficile du fait de la nature vitréophobe de ces matériaux, c'est-à-dire de leur faible affinité pour la silice. Plusieurs solutions, dont certaines sont illustrées sur la Figure 1.18, ont déjà été apportées. La plus

ancienne est la méthode de Liz-Marzan *et al.* qui consiste à pré-silaniser les colloïdes plasmoniques avec des organosilanes puis du silicate de sodium avant de faire croître une écorce de silice de façon plus classique avec du TEOS [117-118]. La méthode de Graf *et al.* consiste à stabiliser les colloïdes en adsorbant à leur surface un polymère hydrosoluble, du poly(vinyl) pyrrolidone (PVP), avant de pouvoir les transférer dans un milieu alcoolique et d'encapsuler les nanoparticules par un procédé de Stöber [119]. Liu et Han ont aussi proposé une méthode pour encapsuler des nanoparticules d'or dans de la silice en secouant énergétiquement le milieu réactionnel plutôt qu'en utilisant une agitation magnétique ou mécanique [120]. Han *et al.* ont aussi encapsulé des nanoparticules d'or et d'argent dans de la silice par un procédé de microémulsion inverse [55]. En contraste avec ces méthodes qui consistent à encapsuler des colloïdes pré-synthétisés en amont, Li *et al.* ont synthétisé des nanoparticules d'argent puis les ont encapsulées dans de la silice au cours de la même synthèse par microémulsion [121]. Cavaliere-Jaricot *et al.* ont fait croître des cœurs d'or au sein de nanoparticules de silice creuses [46]. Enfin, Wang *et al.* ont rapporté l'incorporation de nanocristaux d'argent *via* la réduction photochimique d'ions d'argent infiltrés dans des nanoparticules de silice [122].

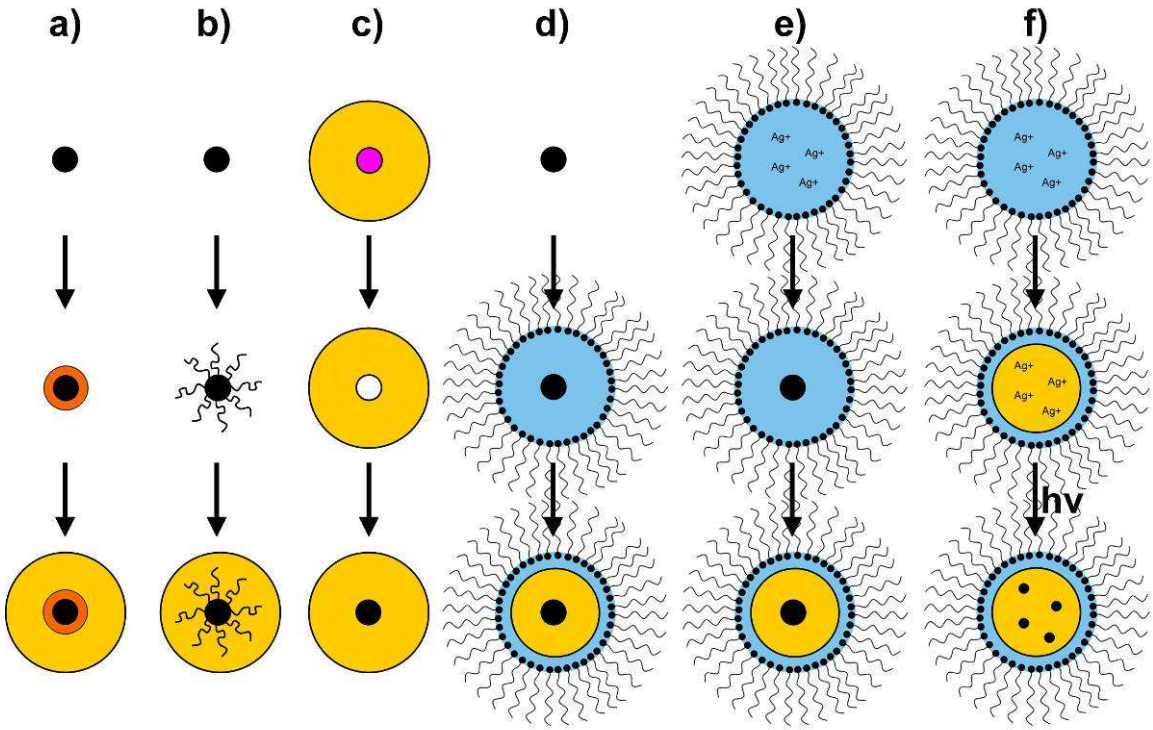


Figure 1.18. Illustration de l'encapsulation de nanoparticules plasmoniques dans de la silice par la méthode organosilane/silicate de sodium (a), PVP (b), nanoparticule creuse (c), microémulsion (d), microémulsion avec synthèse *in situ* d'un cœur d'argent (e), microémulsion avec réduction photochimique d'ions d'argent (f).

3.5. Nanoparticules multifonctionnelles

Aujourd'hui pour des applications technologiques de plus en plus poussées il est nécessaire de développer des matériaux de plus en plus complexes. L'enjeu consiste maintenant à associer plusieurs fonctionnalités au sein du même système. Les nanoparticules de silice multifonctionnelles sont généralement obtenues en associant des propriétés de luminescence avec des propriétés magnétiques ou plasmoniques.

3.5.1. Nanoparticules magnétiques et luminescentes

Les nanoparticules multifonctionnelles les plus courantes sont celles présentant à la fois des propriétés magnétiques et des propriétés de luminescence. Elles présentent toutes les propriétés et applications précédemment mentionnées pour ces fonctionnalités. Le caractère bifonctionnel permet de coupler les techniques (imagerie optique et imagerie magnétique) simultanément. De plus, la propriété de luminescence permet de localiser une nanoparticule pour ensuite en utiliser les propriétés magnétiques. Ces nanoparticules multifonctionnelles permettent donc de faire de l'imagerie multimodale, avec diagnostic et thérapie simultanés [123]. De nombreux systèmes luminescents et magnétiques ont été rapportés dans la littérature *via* la co-encapsulation des luminophores précédemment cités avec des cœurs d'oxyde de fer ou du gadolinium(III) [124-132]. Des nanoparticules luminescentes et magnétiques sont aussi obtenues en co-encapsulant des clusters d'éléments de transition avec des nanoparticules d'oxyde de fer [133]. Un système proche de ce dernier ayant été élaboré au cours de ces travaux de thèse, il sera présenté plus en détail dans la suite de ce manuscrit. La complexité et la multifonctionnalité de ces nanoparticules luminescentes et magnétiques peuvent être accrues en y rajoutant une matrice de silice microporeuse [134-136]. Cette matrice poreuse peut alors être chargée avec un principe actif qui sera délivré par vectorisation magnétique dans une zone bien ciblée du corps humain.

3.5.2. Nanoparticules luminescentes et plasmoniques

De nombreux articles rapportent l'obtention de nanoparticules de silice multifonctionnelles par la co-encapsulation de luminophores et de nanoparticules plasmoniques. Cette association permet d'augmenter l'émission du luminophore par un processus connu sous le nom de Surface Enhanced Fluorescence (SEF) [113]. L'interaction entre les états excités d'un

luminophore et la RPS d'une nanoparticule plasmonique peut augmenter les rendements quantiques et les temps de vie. L'intensité de l'émission se trouve alors augmentée d'un facteur pouvant aller de 2 à 1000. Ce phénomène de SEF dépend fortement de la distance entre les luminophores et le centre plasmonique. Les luminophores ne doivent pas se situer trop loin de la nanoparticule plasmonique afin que l'interaction se fasse, ni trop près de la nanoparticule plasmonique, ce qui risquerait d'éteindre l'émission. Dans cet but, un enrobage de silice peut servir d'espaceur entre la nanoparticule plasmonique et les luminophores [137]. De plus, l'association de luminophores avec des cœurs plasmoniques d'or permet de limiter les effets d'auto-extinction des pigments organiques [138] et/ou de clignotement dans le cas des QDs [139]. Enfin, en intégrant un cœur d'or au sein de leurs « Cornell Dots », Wiesner *et al.* ont récemment mis au point un laser nanoscopique se basant sur l'effet « spaser » (Surface Plasmon Amplification by Stimulated Emission of Radiation) [140].

4. Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons présenté l'intérêt des nanoparticules de silice en tant que matrice pour l'élaboration de matériaux multifonctionnels avec des architectures complexes. Nous avons aussi vu les nombreuses applications potentielles de ces matériaux, notamment dans le domaine des biotechnologies. L'élaboration de nanoparticules multifonctionnelles par l'association de propriétés de luminescence avec des propriétés magnétiques et/ou plasmoniques, constitue un challenge important pour la communauté scientifique. Ces nanoparticules doivent, entre autres, remplir le cahier des charges suivant :

- l'utilisation de matériaux non-toxiques et bio-compatibles,
- la possibilité de cibler des biomolécules dont la taille est généralement inférieure à 50 nm,
- des propriétés de luminescence dans le proche infrarouge.

L'élaboration de nouvelles nanoparticules de silice fonctionnelles à base de clusters d'éléments de transition constitue le principal objectif de ces travaux de thèse. Le chapitre suivant est dédié à la description des clusters d'éléments de transition et à leur potentiel en tant que luminophores dans l'élaboration de nanoparticules de silice fonctionnelles.

5. Références

1. Ricaud, M.; Witschger, O., *Les nanomatériaux : définitions, risques toxicologiques, caractérisation de l'exposition professionnelle et mesures de prévention*; Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS): **2009**.

2. Lauriente, D.; Yokose, K., *Chemical Economics Handbook*. SRI Consulting: **2005**.

3. Stöber, W.; Fink, A.; Bohn, E., *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, *26* (1), 62-69.

4. Bastian, H. C., *The Origin of Life*. G. P. Putnam's Sons, The Knickerbocker Press: **1911**.

5. Graham, T., *J. Chem. Soc.* **1862**, *15*, 216-270.

6. Graham, T., *J. Chem. Soc.* **1864**, *17*, 318-327.

7. Payne, C. C., Applications of Colloidal Silica: Past, Present, and Future. In *Advances in Chemistry*, American Chemical Society: **1994**; Vol. 234, pp 581-594.

8. Harman, R. W., *J. Phys. Chem.* **1928**, *32* (1), 44-60.

9. Bird, P. G., Colloidal solutions of inorganic oxides. U.S. Patent 2244325, **1941**.

10. Tsai, M.-S., *Mater. Sci. Eng., B* **2004**, *106* (1), 52-55.

11. Bogush, G. H.; Tracy, M. A.; Zukoski Iv, C. F., *J. Non-Cryst. Solids* **1988**, *104* (1), 95-106.

12. Bogush, G. H.; Zukoski Iv, C. F., *J. Colloid Interface Sci.* **1991**, *142* (1), 1-18.

13. Giesche, H., *J. Eur. Ceram. Soc.* **1994**, *14* (3), 205-214.

14. Tan, C. G.; Bowen, B. D.; Epstein, N., *J. Colloid Interface Sci.* **1987**, *118* (1), 290-293.

15. Kim, S.-S.; Kim, H.-S.; Kim, S. G.; Kim, W.-S., *Ceram. Int.* **2004**, *30* (2), 171-175.

16. Rahman, I. A.; Vejayakumaran, P.; Sipaut, C. S.; Ismail, J.; Abu Bakar, M.; Adnan, R.; Chee, C. K., *Ceram. Int.* **2006**, *32* (6), 691-699.

17. Rao, K. S.; El-Hami, K.; Kodaki, T.; Matsushige, K.; Makino, K., *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *289* (1), 125-131.

18. Yamauchi, H.; Ishikawa, T.; Kondo, S., *Colloids Surf.* **1989**, *37*, 71-80.

19. Espiard, P.; Mark, J.; Guyot, A., *Polym. Bull.* **1990**, *24* (2), 173-179.

20. Arriagada, F. J.; Osseo-Asare, K., *Colloids Surf.* **1992**, *69* (2-3), 105-115.

21. Yokoi, T.; Sakamoto, Y.; Terasaki, O.; Kubota, Y.; Okubo, T.; Tatsumi, T., *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (42), 13664-13665.

22. Yokoi, T.; Wakabayashi, J.; Otsuka, Y.; Fan, W.; Iwama, M.; Watanabe, R.; Aramaki, K.; Shimojima, A.; Tatsumi, T.; Okubo, T., *Chem. Mater.* **2009**, *21* (15), 3719-3729.

23. Hartlen, K. D.; Athanasopoulos, A. P. T.; Kitaev, V., *Langmuir* **2008**, *24* (5), 1714-1720.

24. LaMer, V. K.; Dinegar, R. H., *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72* (11), 4847-4854.

25. Matsoukas, T.; Gulari, E., *J. Colloid Interface Sci.* **1988**, *124* (1), 252-261.

26. Matsoukas, T.; Gulari, E., *J. Colloid Interface Sci.* **1989**, *132* (1), 13-21.

27. Bogush, G. H.; Zukoski Iv, C. F., *J. Colloid Interface Sci.* **1991**, *142* (1), 19-34.

28. van Blaaderen, A.; van Geest, J.; Vrij, A., *J. Colloid Interface Sci.* **1992**, *154* (2), 481-501.

29. Giesche, H., *Journal of European Ceramic Society* **1994**, *14* (3), 189-204.

30. Derjaguin, B.; Landau, L., *Acta Physico Chemica URSS* **1941**, *14*, 633.

31. Verwey, E. J. W.; Overbeek, J. T. G., *Theory of the stability of lyophobic colloids*. Elsevier: **1948**.

32. Healy, T. W., Stability of Aqueous Silica Sols. In *The Colloid Chemistry of Silica*, American Chemical Society: **1994**; Vol. 234, pp 147-159.

33. Allen, L. H.; Matijevic, E., *J. Colloid Interface Sci.* **1969**, *31* (3), 287-296.

34. Depasse, J.; Watillon, A., *J. Colloid Interface Sci.* **1970**, *33* (3), 430-438.

35. Skarba, M., *Interactions of Colloidal Particles with Simple Electrolytes and Polyelectrolytes*. Université de Genève, **2008**.

36. de Keizer, A.; van der Ent, E. M.; Koopal, L. K., *Colloids Surf., A* **1998**, *142* (2-3), 303-313.

37. Despas, C.; Walcarius, A.; Bessière, J., *Langmuir* **1999**, *15* (9), 3186-3196.

38. Jin, Y.; Li, A.; Hazelton, S. G.; Liang, S.; John, C. L.; Selid, P. D.; Pierce, D. T.; Zhao, J. X., *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253* (23-24), 2998-3014.

39. Guerrero-Martínez, A.; Pérez-Juste, J.; Liz-Marzán, L. M., *Adv. Mater.* **2010**, *22* (11), 1182-1195.

40. Ohmori, M.; Matijevic, E., *J. Colloid Interface Sci.* **1992**, *150* (2), 594-598.

41. Giesche, H.; Matijevic, E., *Dyes Pigm.* **1991**, *17* (4), 323-340.

42. Hsu, W. P.; Yu, R.; Matijevic, E., *Dyes Pigm.* **1992**, *19* (3), 179-201.

43. Knopp, D.; Tang, D.; Niessner, R., *Anal. Chim. Acta* **2009**, *647* (1), 14-30.

44. Slowing, I. I.; Vivero-Escoto, J. L.; Trewyn, B. G.; Lin, V. S. Y., *J. Mater. Chem.* **2010**, *20* (37), 7924-7937.

45. Chang, S.-Y.; Liu, L.; Asher, S. A., *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116* (15), 6745-6747.

46. Cavaliere-Jaricot, S.; Darbandi, M.; Nann, T., *Chem. Commun.* **2007**, (20), 2031-2033.

47. Niemeyer, C. M., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40* (22), 4128-4158.

48. Sharma, P.; Brown, S.; Walter, G.; Santra, S.; Moudgil, B., *Adv. Colloid Interface Sci.* **2006**, *123-126*, 471-485.

49. Hom, L.; Tamanoi, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 6308-6316.

50. Deng, G.; Markowitz, M. A.; Kust, P. R.; Gaber, B. P., *Mater. Sci. Eng., C* **2000**, *11* (2), 165-172.

51. Markowitz, M. A.; Deng, G.; Gaber, B. P., *Langmuir* **2000**, *16* (15), 6148-6155.

52. He, X.-X.; Wang, K.; Tan, W.; Liu, B.; Lin, X.; He, C.; Li, D.; Huang, S.; Li, J., *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (24), 7168-7169.

53. Bagwe, R. P.; Hilliard, L. R.; Tan, W., *Langmuir* **2006**, *22* (9), 4357-4362.

54. Zhang, B.; Gong, X.; Hao, L.; Cheng, J.; Han, Y. C. J., *Nanotechnology* **2008**, *19* (46).

55. Han, Y.; Jiang, J.; Lee, S. S.; Ying, J. Y., *Langmuir* **2008**, *24* (11), 5842-5848.

56. Qhobosheane, M.; Santra, S.; Zhang, P.; Tan, W., *Analyst* **2001**, *126* (8), 1274-1278.

57. Yan, J.; Estévez, M. C.; Smith, J. E.; Wang, K.; He, X.; Wang, L.; Tan, W., *Nano Today* **2007**, *2* (3), 44-50.

58. Tan, W.; Wang, K.; He, X.; Zhao, X. J.; Drake, T.; Wang, L.; Bagwe, R. P., *Med. Res. Rev.* **2004**, *24* (5), 621-638.

59. De, M.; Ghosh, P. S.; Rotello, V. M., *Adv. Mater.* **2008**, *20* (22), 4225-4241.

60. Bulte, J. W.; Modo, M. M., *Nanoparticles in biomedical imaging*. Spinger Science+Business Media LLC: **2007**; Vol. 3.

61. Wang, F.; Liu, X., *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38* (4), 976-989.

62. Weissleder, R.; Ntziachristos, V., *Nat. Med.* **2003**, *9* (1), 123-128.

63. Weissleder, R., *Nat. Biotechnol.* **2001**, *19* (4), 316-317.

64. Zipfel, W. R.; Williams, R. M.; Christie, R.; Nikitin, A. Y.; Hyman, B. T.; Webb, W. W., *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2003**, *100* (12), 7075-7080.

65. Allison, R. R.; Downie, G. H.; Cuenca, R.; Hu, X.-H.; Childs, C. J. H.; Sibata, C. H., *Photodiagn. Photodyn.* **2004**, *1* (1), 27-42.

66. Jackson, J. A.; Turro, C.; Newsham, M. D.; Nocera, D. G., *J. Phys. Chem.* **1990**, *94* (11), 4500-4507.

67. Gao, L.; Peay, M. A.; Gray, T. G., *Chem. Mater.* **2010**, *22* (23), 6240-6245.

68. Dahan, M.; Lévi, S.; Luccardini, C.; Rostaing, P.; Riveau, B.; Triller, A., *Science* **2003**, *302* (5644), 442-445.

69. van Blaaderen, A.; Vrij, A., *Langmuir* **1992**, *8* (12), 2921-2931.

70. Ow, H.; Larson, D. R.; Srivastava, M.; Baird, B. A.; Webb, W. W.; Wiesner, U., *Nano Lett.* **2005**, *5* (1), 113-117.

71. Zhao, X.; Bagwe, R. P.; Tan, W., *Adv. Mater.* **2004**, *16* (2), 173-176.

72. Burns, A.; Ow, H.; Wiesner, U., *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 1028-1042.

73. Santra, S.; Dutta, D.; Moudgil, B. M., *Food Bioprod. Process.* **2005**, *83* (2), 136-140.

74. Melhuish, W. H., *J. Phys. Chem.* **1961**, *65* (2), 229-235.

75. Imhof, A.; Megens, M.; Engelberts, J. J.; de Lang, D. T. N.; Sprik, R.; Vos, W. L., *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103* (9), 1408-1415.

76. Photonique & Horizons. CNRS & INSIS: **2010**.

77. Santra, S.; Zhang, P.; Wang, K.; Tapec, R.; Tan, W., *Anal. Chem.* **2001**, *73* (20), 4988-4993.

78. Bagwe, R. P.; Yang, C.; Hilliard, L. R.; Tan, W., *Langmuir* **2004**, *20* (19), 8336-8342.

79. Soares-Santos, P. C. R.; Nogueira, H. I. S.; Félix, V.; Drew, M. G. B.; Sa Ferreira, R. A.; Carlos, L. D.; Trindade, T., *Chem. Mater.* **2003**, *15* (1), 100-108.

80. Yuan, J.; Wang, G., *Trends Anal. Chem.* **2006**, *25* (5), 490-500.

81. Chang, S.-Y.; Liu, L.; Asher, S. A., *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116* (15), 6739-6744.

82. Mulvaney, P.; Liz-Marzan, L. M.; Giersig, M.; Ung, T., *J. Mater. Chem.* **2000**, *10* (6), 1259-1270.

83. Gerion, D.; Pinaud, F.; Williams, S. C.; Parak, W. J.; Zanchet, D.; Weiss, S.; Alivisatos, A. P., *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105* (37), 8861-8871.

84. Darbandi, M.; Thomann, R.; Nann, T., *Chem. Mater.* **2005**, *17* (23), 5720-5725.

85. Selvan, S. T.; Tan, T. T.; Ying, J. Y., *Adv. Mater.* **2005**, *17* (13), 1620-1625.

86. Tan, T. T.; Selvan, S. T.; Zhao, L.; Gao, S.; Ying, J. Y., *Chem. Mater.* **2007**, *19* (13), 3112-3117.

87. Koole, R.; van Schooneveld, M. M.; Hilhorst, J.; de Mello Donegá, C.; Hart, D. C. t.; van Blaaderen, A.; Vanmaekelbergh, D.; Meijerink, A., *Chem. Mater.* **2008**, *20* (7), 2503-2512.

88. Roullier, V., *Micelles de nanocristaux fluorescents et magnétiques comme sondes pour la bio-imagerie*. Université de Rennes 1, **2009**.

89. Li, Z.; Zhang, Y., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45* (46), 7732-7735.

90. Sivakumar, S.; Diamente, P. R.; van Veggel, F. C. J. M., *Chem. Eur. J.* **2006**, *12* (22), 5878-5884.

91. Nagarajan, S.; Li, Z.; Marchi-Artzner, V.; Grasset, F.; Zhang, Y., *Med. Biol. Eng. Comput.* **2010**, *48* (10), 1033-1041.

92. Nyk, M.; Kumar, R.; Ohulchanskyy, T. Y.; Bergey, E. J.; Prasad, P. N., *Nano Lett.* **2008**, *8* (11), 3834-3838.

93. Grasset, F.; Dorson, F.; Cordier, S.; Molard, Y.; Perrin, C.; Marie, A. M.; Sasaki, T.; Haneda, H.; Bando, Y.; Mortier, M., *Adv. Mater.* **2008**, *20* (1), 143-148.

94. Aubert, T.; Ledneva, A. Y.; Grasset, F.; Kimoto, K.; Naumov, N. G.; Molard, Y.; Saito, N.; Haneda, H.; Cordier, S., *Langmuir* **2010**, *26* (23), 18512-18518.

95. Le Guével, X.; Hotzer, B.; Jung, G.; Schneider, M., *J. Mater. Chem.* **2011**, *21* (9), 2974-2981.

96. Burns, A.; Sengupta, P.; Zedayko, T.; Baird, B.; Wiesner, U., *Small* **2006**, *2* (6), 723-726.

97. Burns, A. A.; Vider, J.; Ow, H.; Herz, E.; Penate-Medina, O.; Baumgart, M.; Larson, S. M.; Wiesner, U.; Bradbury, M., *Nano Lett.* **2009**, *9* (1), 442-448.

98. Donaldson, L., *Mater. Today* **2011**, *14* (4), 131-131.

99. Kobayashi, Y.; Imai, J.; Nagao, D.; Takeda, M.; Ohuchi, N.; Kasuya, A.; Konno, M., *Colloids Surf., A* **2007**, *308* (1-3), 14-19.

100. Philipse, A. P.; van Bruggen, M. P. B.; Pathmamanoharan, C., *Langmuir* **1994**, *10* (1), 92-99.

101. Butterworth, M. D.; Bell, S. A.; Armes, S. P.; Simpson, A. W., *J. Colloid Interface Sci.* **1996**, *183* (1), 91-99.

102. Mornet, S.; Grasset, F.; Duguet, E.; J, P., In *Silica nanoparticles with a g-Fe2O3 magnetic core. Synthesis, thermal behaviour and magnetic properties*, Proceedings of the Eighth International Conference on Ferrites, Kyoto and Tokyo, Japan, 2000; of Powder, J. S.; Metallurgy, P., Eds. 2000.

103. Mornet, S.; Grasset, F.; Portier, J.; Duguet, E., *Eur. Cell. Mater.* **2002**, *3* (2), 110-113.

104. Grasset, F.; Labhsetwar, N.; Li, D.; Park, D. C.; Saito, N.; Haneda, H.; Cador, O.; Roisnel, T.; Mornet, S.; Duguet, E.; Portier, J.; Etourneau, J., *Langmuir* **2002**, *18* (21), 8209-8216.

105. Vestal, C. R.; Zhang, Z. J., *Nano Lett.* **2003**, *3* (12), 1739-1743.

106. Mornet, S.; Vasseur, S.; Grasset, F.; Duguet, E., *J. Mater. Chem.* **2004**, *14* (14), 2161-2175.

107. Deng, Y.; Wang, C.; Shen, X.; Yang, W.; Jin, L.; Gao, H.; Fu, S., *Chem. Eur. J.* **2005**, *11* (20), 6006-6013.

108. Law, W.-C.; Yong, K.-T.; Roy, I.; Xu, G.; Ding, H.; Bergey, E. J.; Zeng, H.; Prasad, P. N., *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112* (21), 7972-7977.

109. Chen, F. H.; Gao, Q.; Ni, J. Z., *Nanotechnology* **2008**, *19* (16), 165103.

110. Yang, H.-H.; Zhang, S.-Q.; Chen, X.-L.; Zhuang, Z.-X.; Xu, J.-G.; Wang, X.-R., *Anal. Chem.* **2004**, *76* (5), 1316-1321.

111. Stewart, M. E.; Anderton, C. R.; Thompson, L. B.; Maria, J.; Gray, S. K.; Rogers, J. A.; Nuzzo, R. G., *Chem. Rev.* **2008**, *108* (2), 494-521.

112. Liz-Marzan, L., *Mater. Today* **2004**, *7* (2), 26-31.

113. Rycenga, M.; Cobley, C. M.; Zeng, J.; Li, W.; Moran, C. H.; Zhang, Q.; Qin, D.; Xia, Y., *Chem. Rev.* **2011**, *111* (6), 3669-3712.

114. Nie, S.; Emory, S. R., *Science* **1997**, *275* (5303), 1102-1106.

115. Wijaya, E.; Lenaerts, C.; Maricot, S.; Hastanin, J.; Habraken, S.; Vilcot, J.-P.; Boukherroub, R.; Szunerits, S., *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2011**, *15* (5), 208-224.

116. Jain, P. K.; El-Sayed, I. H.; El-Sayed, M. A., *Nano Today* **2007**, *2* (1), 18-29.

117. Liz-Marzán, L. M.; Giersig, M.; Mulvaney, P., *Langmuir* **1996**, *12* (18), 4329-4335.

118. Liz-Marzán, L. M.; Giersig, M.; Mulvaney, P., *Chem. Commun.* **1996**, (6), 731-732.

119. Graf, C.; Vossen, D. L. J.; Imhof, A.; van Blaaderen, A., *Langmuir* **2003**, *19* (17), 6693-6700.

120. Liu, S. H.; Han, M. Y., *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15* (6), 961-967.

121. Li, T.; Moon, J.; Morrone, A. A.; Mecholsky, J. J.; Talham, D. R.; Adair, J. H., *Langmuir* **1999**, *15* (13), 4328-4334.

122. Wang, W.; Asher, S. A., *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (50), 12528-12535.

123. Kim, J.; Piao, Y.; Hyeon, T., *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38* (2), 372-390.

124. Levy, L.; Sahoo, Y.; Kim, K.-S.; Bergey, E. J.; Prasad, P. N., *Chem. Mater.* **2002**, *14* (9), 3715-3721.

125. Yoon, T.-J.; Kim, J. S.; Kim, B. G.; Yu, K. N.; Cho, M.-H.; Lee, J.-K., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44* (7), 1068-1071.

126. Salgueiriño-Maceira, V.; Correa-Duarte, M. A.; Spasova, M.; Liz-Marzán, L. M.; Farle, M., *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16* (4), 509-514.

127. Guo, J.; Yang, W.; Wang, C.; He, J.; Chen, J., *Chem. Mater.* **2006**, *18* (23), 5554-5562.

128. Gerion, D.; Herberg, J.; Bok, R.; Gjersing, E.; Ramon, E.; Maxwell, R.; Kurhanewicz, J.; Budinger, T. F.; Gray, J. W.; Shuman, M. A.; Chen, F. F., *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111* (34), 12542-12551.

129. Corr, S. A.; Rakovich, Y. P.; Gun'ko, Y. K., *Nanoscale Res. Lett.* **2008**, *3*, 87-104.

130. Liu, Z.; Yi, G.; Zhang, H.; Ding, J.; Zhang, Y.; Xue, J., *Chem. Commun.* **2008**, (6), 694-696.

131. Insin, N.; Tracy, J. B.; Lee, H.; Zimmer, J. P.; Westervelt, R. M.; Bawendi, M. G., *ACS Nano* **2008**, *2* (2), 197-202.

132. Yang, P.; Ando, M.; Murase, N., *New J. Chem.* **2009**, *33*, 1457-1461.

133. Grasset, F.; Dorson, F.; Molard, Y.; Cordier, S.; Demange, V.; Perrin, C.; Marchi-Artzner, V.; Haneda, H., *Chem. Commun.* **2008**, (39), 4729-4731.

134. Kim, J.; Lee, J. E.; Lee, J.; Yu, J. H.; Kim, B. C.; An, K.; Hwang, Y.; Shin, C.-H.; Park, J.-G.; Kim, J.; Hyeon, T., *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (3), 688-689.

135. Lin, Y.-S.; Wu, S.-H.; Hung, Y.; Chou, Y.-H.; Chang, C.; Lin, M.-L.; Tsai, C.-P.; Mou, C.-Y., *Chem. Mater.* **2006**, *18* (22), 5170-5172.

136. Liong, M.; Lu, J.; Kovochich, M.; Xia, T.; Ruehm, S. G.; Nel, A. E.; Tamanoi, F.; Zink, J. I., *ACS Nano* **2008**, *2* (5), 889-896.

137. Liaw, J.-W.; Liu, C.-L.; Tu, W.-M.; Sun, C.-S.; Kuo, M.-K., *Opt. Express* **2010**, *18* (12), 12788-12797.

138. Martini, M.; Perriat, P.; Montagna, M.; Pansu, R.; Julien, C.; Tillement, O.; Roux, S., *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113* (41), 17669-17677.

139. Ma, X.; Tan, H.; Kipp, T.; Mews, A., *Nano Lett.* **2010**, *10* (10), 4166-4174.

140. Noginov, M. A.; Zhu, G.; Belgrave, A. M.; Bakker, R.; Shalaev, V. M.; Narimanov, E. E.; Stout, S.; Herz, E.; Suteewong, T.; Wiesner, U., *Nature* **2009**, *460*, 1110-1112.

Chapitre 2 : Les clusters d'éléments de transition en tant que luminophores

1. Les clusters d'éléments de transition..... 46

1.1. Description 46

1.2. Propriétés 48

2. Synthèse et caractérisation des composés à cluster..... 50

2.1. Composés à cluster Mo_6 50

2.1.1. Synthèse du $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$..... 51

2.1.2. Métathèse cationique, formation du composé $((n\text{-}C_4H_9)_4N)_2[Mo_6Br_{14}]$ 54

2.1.3. Échange des ligands apicaux, formation du motif $[Mo_6Br^i_8(NCS)^a_6]^{2-}$ 55

2.2. Composés à cluster Re_6..... 56

2.2.1. $K_4[Re_6Se_8(OH)_6]$ et $K_4[Re_6S_8(OH)_6]$..... 56

2.2.2. $Cs_4[Re_6S_8Br_6]$..... 57

2.2.3. $Cs_{1,68}K_{2,32}[Re_6S_8(CN)_4(OH)_2]$ 57

2.3. Propriétés optiques des composés à cluster Mo_6 et Re_6..... 57

2.3.1. Absorption UV-visible et mécanismes de luminescence..... 57

2.3.2. Photoluminescence à l'état solide 59

2.3.3. Photoluminescence en solution..... 59

3. Conclusion du chapitre..... 60

4. Références 61

L'objet de ce chapitre est de faire des rappels sur les clusters d'éléments de transition et les composés à cluster. Il s'agit d'entités inorganiques nanométriques dont certaines ont la particularité d'être photoluminescentes. Les clusters d'éléments de transition sont par conséquent des candidats potentiels en tant que luminophores dans un grand nombre d'applications, et notamment dans le domaine des biotechnologies, comme cela a été mentionné dans le premier chapitre. Dans ce chapitre nous verrons principalement leur synthèse et la caractérisation de leurs propriétés de luminescence.

1. Les clusters d'éléments de transition

1.1. Description

L'étude des clusters d'éléments de transition constitue une des thématiques principales de l'équipe « Chimie du Solide et Matériaux », depuis la découverte au sein du laboratoire des phases de Chevrel dans les années 70 [1]. Le terme « metal atom cluster » a été introduit pour la première fois en 1964 par F.A. Cotton. [2] de la façon suivante :

« The term cluster seems an appropriate one for a finite group of metal atoms which are held together mainly, or at least to a significant extent, by bonds directly between the metal atoms, even though some nonmetal atoms may also be intimately associated with the cluster. »

Il s'agit donc d'un groupe fini d'atomes métalliques directement liés entre eux par des liaisons métal-métal. Les clusters peuvent présenter différents types de géométrie en fonction du nombre d'atomes métalliques les constituant. La Figure 2.1 représente des clusters à géométrie linéaire, triangulaire ou tétraédrique, obtenus à partir de deux, trois ou quatre atomes métalliques respectivement.

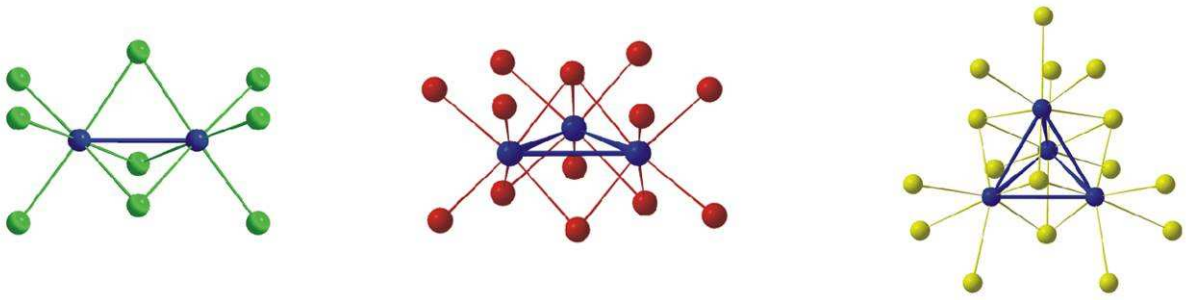


Figure 2.1. Illustration schématique de motifs avec des clusters présentant des géométries linéaire, triangulaire ou tétraédrique (de gauche à droite). Les clusters métalliques sont représentés en bleu et les ligands non métalliques en vert, rouge, ou jaune.

Dans le cadre de cette thèse, je me suis intéressé exclusivement à des clusters présentant une géométrie octaédrique (M_6). Comme l'indique F.A. Cotton, les clusters peuvent être associés avec des ligands non-métalliques, notés L, formant ainsi des motifs à cluster. Les clusters octaédriques peuvent engendrer 2 types de motif, notés M_6L_{14} et M_6L_{18}. Les motifs à cluster étudiés au cours de cette thèse sont tous de type M_6L_{14}, car ce sont les seuls à présenter des propriétés de luminescence. Par conséquent, les motifs de type M_6L_{18} ne seront pas abordés par la suite. La Figure 2.2 illustre de façon schématique la structure d'un motif à cluster octaédrique de type M_6L_{14}. Il est constitué d'un octaèdre de 6 atomes métalliques (M), sur lequel viennent se lier 8 ligands dits inners (L^i) qui coiffent les faces de l'octaèdre, formant ainsi un cœur $M_6L^i_8$ rigide. Ce cœur est stabilisé par 6 autres ligands dits apicaux (L^a) situés aux positions terminales de l'octaèdre, formant ainsi un motif à cluster dénoté $M_6L^i_8L^a_6$ selon la notation de Schäfer [3]. La taille des motifs à cluster est généralement de l'ordre de 1 nm.

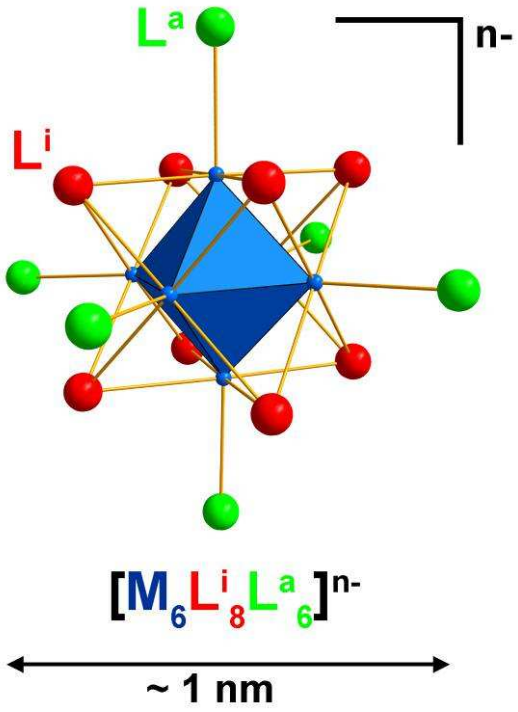


Figure 2.2. Illustration schématique d'un motif à cluster octaédrique de type $[M_6L^i_8L^a_6]^{n-}$. Il est composé d'un octaèdre de 6 atomes métalliques (M_6, représenté avec des faces pleines) auquel se lient 8 ligands inners (L^i) qui coiffent ses faces et 6 ligands apicaux (L^a) aux positions terminales.

En fonction de la nature des atomes métalliques et des ligands, le motif à cluster peut être soit neutre soit chargé négativement. Dans ce dernier cas, la charge doit être contre-balancée par un contre-cation (A), généralement Cs^+ ou K^+, mais qui peut aussi être un contre-cation organique tel que $(n\text{-}C_4H_9)_4N^+$. À l'état solide, les motifs à cluster co-cristallisent avec les

contre-cations pour former des composés à cluster, dénotés $A_n[M_6L^i_8L^a_6]$. La terminologie qui sera utilisée tout au long de ce manuscrit pour différencier les clusters des motifs à cluster, des cœurs de motifs à cluster et des composés à cluster, est résumée dans le Tableau 2.1.

Tableau 2.1. Terminologie utilisée pour différencier les clusters des motifs à cluster, des cœurs de motifs à cluster et des composés à cluster (avec M = atomes métalliques, L = ligands non-métalliques, et A = contre-cations), dans le cas de clusters octaédriques et de motifs de type M_6L_{14}.

cluster	M_6
coeur de motif à cluster	$M_6L^i_8$
motif à cluster	$M_6L^i_8L^a_6$
composé à cluster	$A_n[M_6L^i_8L^a_6]$

De nombreux composés à cluster d'éléments de transition ont déjà été rapportés dans la littérature, notamment à base de clusters octaédriques de molybdène (Mo_6), rhénium (Re_6) et tungstène (W_6). Les ligands inners qui se lient à ces clusters sont généralement des halogènes (Cl^-, Br^-, I^-) ou des chalcogènes (S, Se). La nature covalente de la liaison M-L^i rend ce cœur $M_6L^i_8$ particulièrement rigide, alors que le caractère plus ionique de la liaison M-L^a rend les ligands apicaux beaucoup plus labiles. De ce fait, la nature des ligands apicaux peut être très variable, et leur labilité est à la base de la chimie de coordination des clusters. En effet, à partir d'un motif à cluster, il est possible d'échanger les ligands apicaux afin de créer de nouveaux motifs. Ainsi de nombreux motifs à cluster ont déjà été publiés, avec comme ligands apicaux des halogènes (F^-, Cl^-, Br^-, I^-), des groupes OH^-, ou encore des groupes CN^-. Mais des groupes fonctionnels beaucoup plus complexes ont aussi été greffés, tels que des fonctions acide méthyle métacrylate [4], des groupements triflates [5], des pyridines [6], etc. Ces nouveaux motifs à cluster peuvent alors être utilisés comme nano-briques élémentaires pour l'élaboration de nouveaux matériaux, tels que des hybrides organiques-inorganiques [7-9], des surfaces fonctionnelles [10] ou des cristaux liquides luminescents appelés clustomésogènes [11].

1.2. Propriétés

Les clusters d'éléments de transition se caractérisent principalement par leurs liaisons métal-métal qui les distinguent ainsi des composés métal-oxo. Ces liaisons permettent la délocalisation des électrons sur tous les centres métalliques, ce qui confère aux motifs et aux composés à cluster des propriétés spécifiques (magnétique, optique, oxydo-réductrice, etc.).

La Figure 2.3 présente le diagramme d'orbitales moléculaires d'un motif à cluster octaédrique de type $[M_6L_{14}]^{n-}$. Pour les composés basés sur ce type de motif, le diagramme d'orbitales moléculaires reste inchangé, du fait de la faible interaction entre les motifs. En effet, tous les composés à cluster étudiés dans le cadre de cette thèse sont basés sur des motifs isolés. La cohésion du composé à clusters est, principalement, assurée par des liaisons ioniques entre les motifs et les contre-cations. Ils ont un nombre d'électrons de valence ou VEC (Valence Electron Count) pouvant varier entre 20 et 24 (Figure 2.3). Au final, leurs propriétés physico-chimiques dépendent de la nature du métal, des ligands et du VEC. Ainsi, les motifs ayant un VEC pair sont diamagnétiques, alors que les motifs ayant un VEC impair sont magnétiques [12]. Du point de vue des propriétés oxydo-réductrices, les motifs de type $[M_6L_{14}]^{n-}$ sont des réducteurs qui peuvent facilement donner un électron de façon irréversible [10, 13]. L'oxydation du cluster s'accompagne alors d'une diminution de son VEC. En ce qui concerne les propriétés de transport, ces composés à faible interaction entre les motifs se comporteront toujours comme des isolants. Dans le cadre de cette thèse, je me suis particulièrement intéressé aux propriétés optiques des composés à motifs M_6L_{14}, car ils sont généralement photoluminescents. Cette propriété sera détaillée plus longuement dans la suite du chapitre. Enfin, le contre-cation intervient lui principalement dans les propriétés de solubilisation et de stabilité des composés à cluster.

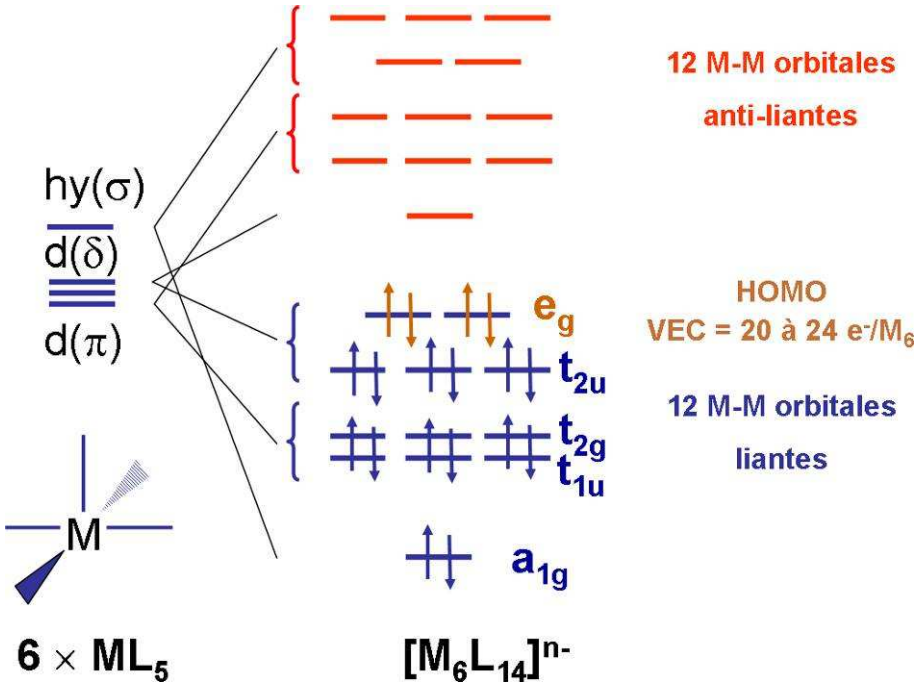


Figure 2.3. Diagramme d'orbitales moléculaires d'un motif à cluster de type $[M_6L_{14}]^{n-}$, construit à partir de 6 fragments pyramidaux à base carrée ML_5 et en considérant une symétrie idéale O_h.

2. Synthèse et caractérisation des composés à cluster

Dans le cadre de cette thèse je me suis uniquement intéressé à des composés à cluster Mo_6 et Re_6. Les composés à cluster octaédrique $A_n[M_6L^i_8L^a_6]$ ($A = Cs^+$, K^+, NH_4^+ ou $(n\text{-}C_4H_9)_4N^+$; M = Mo ou Re ; L^i = Br, S ou Se ; L^a = Br, OH, CN ou NCS) sont synthétisés par chimie du solide, par réaction à haute température.

2.1. Composés à cluster Mo_6

Le composé ternaire $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$ a été le plus étudié au cours de cette thèse. Il a été privilégié car il est plus facile à produire et est plus stable chimiquement que ses homologues $Cs_2[Mo_6X_{14}]$ (X = Cl, I) ou que les composés à cluster de W_6. De plus, son coût de production est beaucoup plus faible que celui des composés à cluster Re_6. Une fois le $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$ synthétisé, il est possible d'échanger le contre-cation de ce composé par métathèse, ou même d'échanger les ligands Br apicaux pour d'autres fonctions d'intérêt. Ces synthèses sont schématisées sur la Figure 2.4.

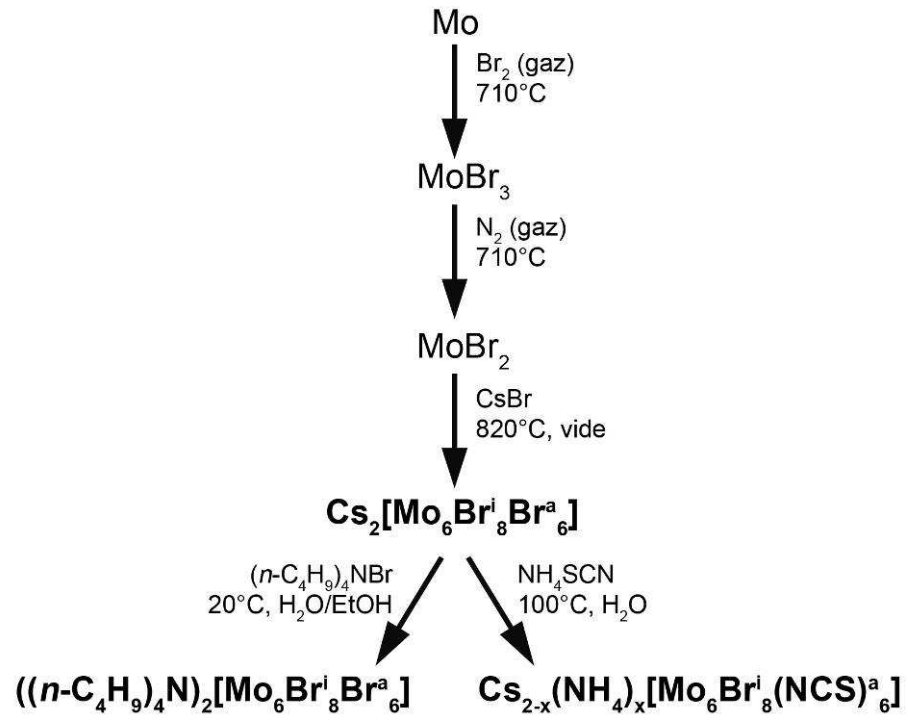


Figure 2.4. Synthèses des composés à cluster Mo_6 (en gras).

2.1.1. Synthèse du $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$

La synthèse du $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$ a été mise au point au sein du laboratoire [14]. J'ai consacré une partie de ce travail de thèse à l'optimisation du rendement de cette synthèse. Le $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$ s'obtient en plusieurs étapes.

- Formation du $MoBr_3$

La première étape consiste à synthétiser le binaire $MoBr_2$, selon une procédure décrite par Schäfer *et al.* [15]. Du molybdène métallique est tout d'abord chauffé à 900°C sous H_2. Ceci permet d'éliminer toute trace d'oxyde qui aurait pu se former par contact avec l'air, et de conférer au molybdène une plus grande réactivité. Ce molybdène purifié est placé dans un tube au centre d'un four ouvrant à 710°C. Dans ce tube circule un flux de brome gazeux entraîné par de l'azote. Le brome réagit avec le molybdène, ce qui forme un gaz bleu de $MoBr_3$ qui est à son tour entraîné par le flux d'azote. Ce gaz condense à la sortie du four et forme un bouchon de $MoBr_3$ solide. Cette étape de formation du $MoBr_3$ est illustrée sur la Figure 2.5. Le bouchon de $MoBr_3$ est ensuite déplacé au centre du four à 710°C pour être décomposé sous flux d'azote. Il se dismute pour former du $MoBr_2$ et du $MoBr_4$. Le $MoBr_4$ est gazeux à 710°C et est entraîné par le flux d'azote, alors que le $MoBr_2$ est solide et peut lui être récupéré au centre du tube. Au cours de cette étape de décomposition un nouveau bouchon de taille plus réduite se forme à nouveau à la sortie du four. Il peut être à son tour décomposé à 710°C. Le composé obtenu après cette deuxième décomposition contient bien du $MoBr_2$, comme cela a été confirmé par diffraction des rayons X (DRX) sur poudre. Ceci permet donc d'augmenter la quantité de $MoBr_2$ obtenue à partir d'une même quantité de Mo.

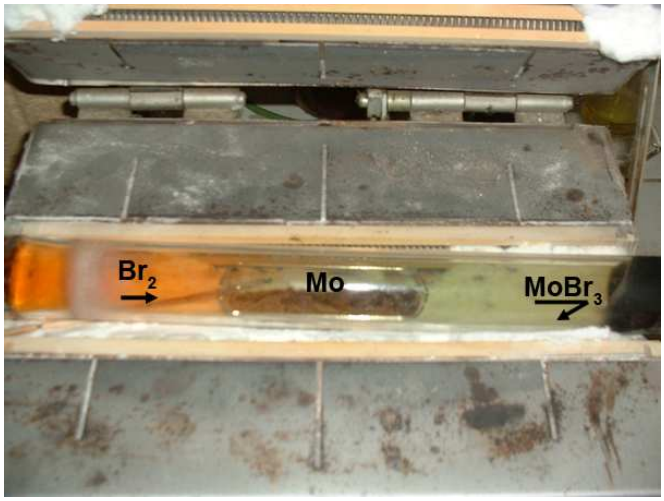


Figure 2.5. Formation du $MoBr_3$ dans un four tubulaire à 710°C.

- Formation du $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$

Pour obtenir du $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$, le $MoBr_2$ est introduit en proportion stoechiométrique avec du CsBr dans une ampoule en silice qui est ensuite scellée sous vide. Ce mélange est placé à 820°C pendant 48 heures. Le composé $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$ obtenu peut alors être broyé pour obtenir une poudre d'aspect marron. Cette coloration sombre est due à la présence d'impuretés. Des analyses EDS ont montré que ces impuretés sont principalement constituées de molybdène. Afin de purifier le produit, la poudre de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$ brute est solubilisée dans un volume minimum d'acétone sous agitation pendant toute une nuit. La solution obtenue est filtrée sur célite et le solvant est éliminé par évaporateur rotatif. La poudre de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$ pure présente alors un aspect orange vif caractéristique de ce composé à cluster (Figure 2.6).

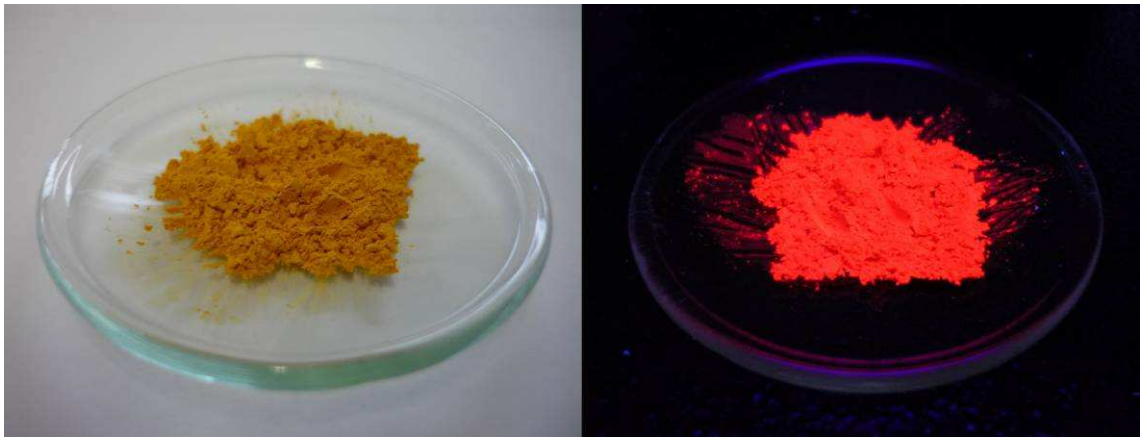


Figure 2.6. Poudre de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$ après purification, photographiée à la lumière du jour (gauche) et sous excitation à 365 nm (droite).

- Etude par diffraction des rayons X (DRX)

Le produit obtenu a été systématiquement caractérisé par DRX sur poudre afin de vérifier que la bonne phase cristalline avait été obtenue. En effet, le composé $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$, dont le diagramme de diffraction des rayons X est reporté sur la Figure 2.7, cristallise à haute température dans le groupe d'espace *P*-31*c* (maille rhomboédrique) [14]. Cependant, j'ai pu observer qu'au cours de sa purification une évaporation trop lente du solvant conduit à la formation d'une phase cristalline différente. Or cette nouvelle phase présente l'inconvénient d'être moins bien soluble dans des solvants alcooliques.

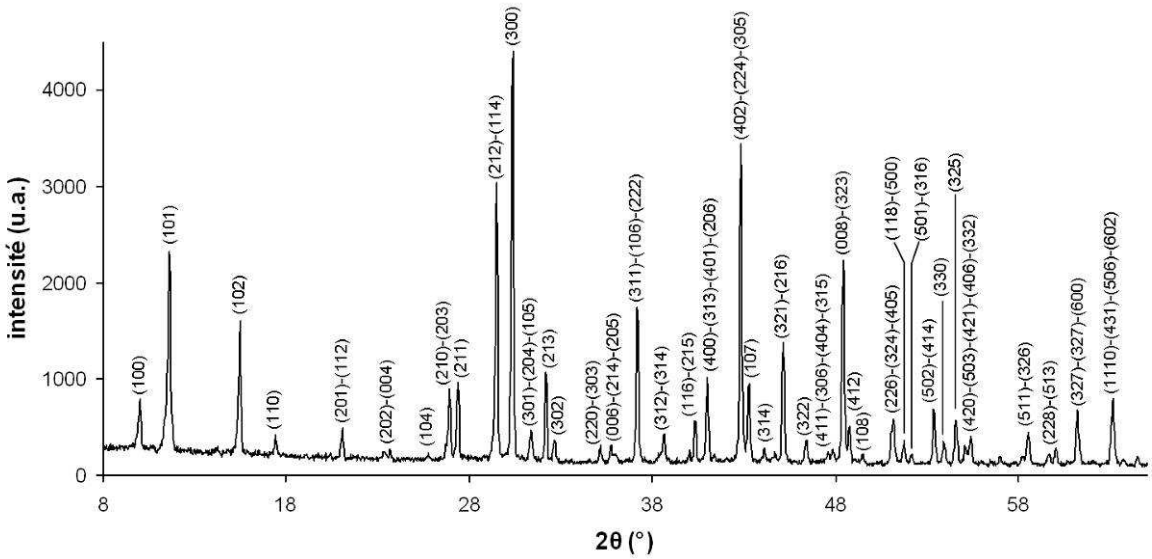


Figure 2.7. Diagramme de diffraction des rayons X sur poudre du $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$ (indexation dans le groupe d'espace *P*-31*c* à partir d'une résolution structurale sur monocristal (voire Annexe 2)).

- Analyse par spectrométrie de dispersion d'énergie (EDS)

Le produit purifié a également été analysé par spectrométrie de dispersion d'énergie (EDS) couplée à un microscope électronique à balayage (MEB) afin de vérifier que les pourcentages atomiques correspondent aux composé $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$ (Figure 2.8). Les résultats EDS indiquent que la poudre analysée présente une composition moyenne en Cs, Mo, et Br de 9 ± 5 %, 30 ± 5 %, et 61 ± 5 % respectivement. Ces résultats sont proches de la composition théorique qui est de 9 %, 27 %, et 64 %.

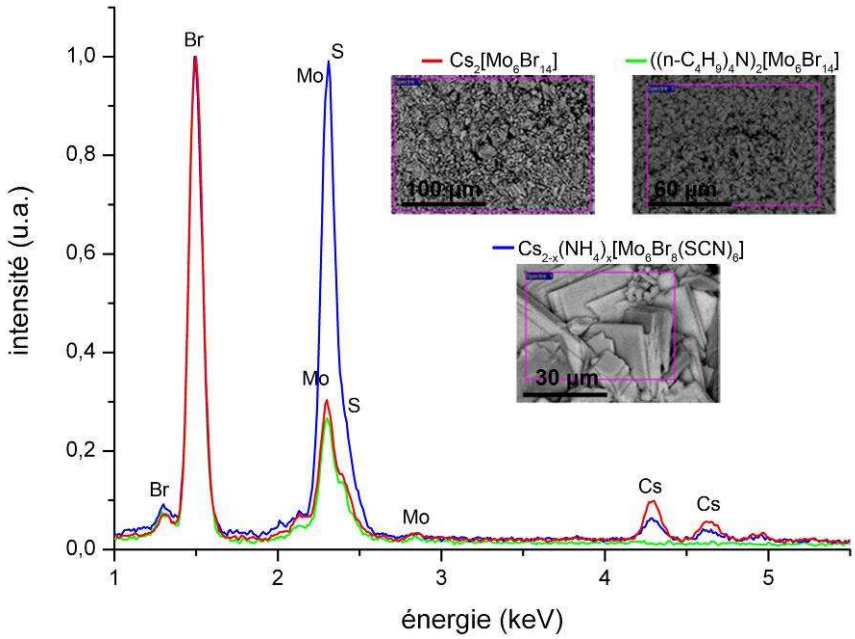


Figure 2.8. Spectres EDS des composés à cluster de molybdène (les intensités sont normalisées par rapport au pic majoritaire du brome). Encarts : images MEB des zones analysées.

- Solubilité et stabilité du $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$

Le $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$ est relativement peu soluble dans de l'éthanol absolu. En revanche, il est parfaitement soluble dans l'eau mais n'est pas stable en solution aqueuse pure, car il s'hydrolyse et forme un complexe aquahydroxo qui précipite [16]. Pour prévenir la formation d'aquahydroxo, $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$ est solubilisé dans un mélange eau/éthanol. Les sols de cluster ainsi préparés sont stables pendant plusieurs jours. Il est très facile d'atteindre des concentrations en $[Mo_6Br_{14}]^{2-}$ de l'ordre du mM dans des solutions d'éthanol à 95 %. Lorsque le motif à cluster est en solution, il est possible d'en mesurer le diamètre par diffusion dynamique de la lumière (DLS). Grasset *et al.* ont réalisé des mesures par DLS (Figure 2.9) sur des motifs de $[Mo_6Br_{14}]^{2-}$ en solution dans une mixture eau/éthanol (ratio volumique 1/1) et à pH 2. Ils ont montré que ces motifs ont un diamètre hydrodynamique de 2,5 nm. Ce résultat est en accord avec la taille du motif déduite des données cristallographiques qui est de l'ordre de 1 nm [17]. En effet, le diamètre hydrodynamique est toujours légèrement supérieur au diamètre réel, car il prend aussi en compte l'épaisseur de la couche de solvatation (voir Annexe 1).

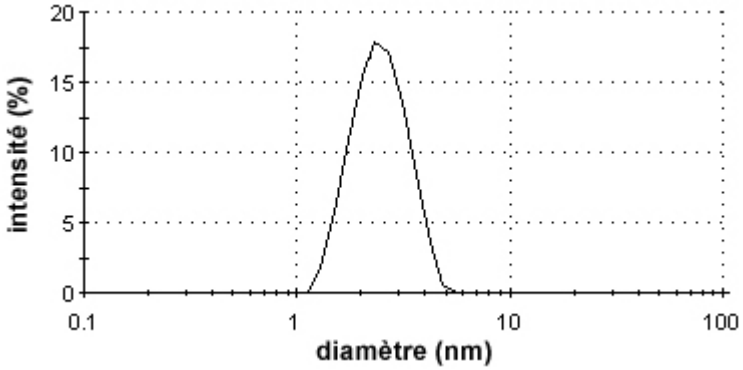


Figure 2.9. Mesure par DLS du diamètre hydrodynamique du motif $[Mo_6Br_{14}]^{2-}$.

2.1.2. Métathèse cationique, formation du composé $((n\text{-}C_4H_9)_4N)_2[Mo_6Br_{14}]$

Comme précédemment mentionné, le composé $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$ est préférentiellement soluble dans des phases hydro-alcooliques. Par une réaction de métathèse cationique, le cation Cs^+ est facilement échangé par $(n\text{-}C_4H_9)_4N^+$ par précipitation de $((n\text{-}C_4H_9)_4N)_2[Mo_6Br_{14}]$ qui est très soluble en milieu organique [14]. Pour réaliser cette métathèse, le composé $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$ est simplement mis en solution dans un mélange eau/éthanol (ratio volumique 1/1), en présence d'un excès de $(n\text{-}C_4H_9)_4NBr$. Un précipité de $((n\text{-}C_4H_9)_4N)_2[Mo_6Br_{14}]$ est rapidement obtenu et est récupéré par sédimentation. Le produit est ensuite lavé plusieurs fois avec des mélanges

eau/éthanol afin d'éliminer l'excès de $(n\text{-}C_4H_9)_4NBr$. L'échange du contre-cation lors de cette métathèse peut être vérifié par analyse EDS. La Figure 2.8 présente le spectre EDS de $((n\text{-}C_4H_9)_4N)_2[Mo_6Br_{14}]$ pour lequel les pics relatifs au Cs ont complètement disparu. Les analyses EDS indiquent une composition moyenne en Mo et Br de 34 ± 5 % et 66 ± 5 % respectivement. Les éléments N, C et H constituant le contre-cation ne peuvent quant à eux pas être dosés avec précision par cette technique (voir Annexe 1). Ces résultats sont proches de la composition théorique qui est de 30 % et 70 % en Mo et Br respectivement.

2.1.3. Échange des ligands apicaux, formation du motif $[Mo_6Br^i_8(NCS)^a_6]^{2-}$

Toujours à partir du composé $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$, il est possible d'échanger les ligands apicaux pour d'autres groupes fonctionnels. Ainsi, le motif $[Mo_6Br^i_8(NCS)^a_6]^{2-}$ a été obtenu en échangeant les bromes apicaux par des groupements thiocyanates. Dans ce cas, les nouveaux ligands apicaux se lient au cluster en formant des liaisons Mo-N, et c'est donc les atomes de soufre qui pointent vers l'extérieur du motif [18]. Yoshimura *et al.* ont montré pour des motifs à cluster Re_6 que l'échange des ligands Br apicaux pour des groupes NCS augmente considérablement le rendement quantique de luminescence de ces motifs [19]. Pour obtenir le motif $[Mo_6Br_8(NCS)_6]^{2-}$, le composé $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$ est solubilisé dans une solution aqueuse portée à ébullition de NH_4SCN en léger excès. Un précipité se forme rapidement et il est récupéré en portant la solution à sec. Afin de le purifier, le produit obtenu est tout d'abord solubilisé dans de l'éthanol et filtré sur célite. L'éthanol est ensuite évaporé en grande partie, mais alors qu'il est encore légèrement solvaté par l'éthanol, le produit est solubilisé dans du dichlorométhane. De cette solution, l'excès de NH_4SCN peut être extrait avec de l'eau qui solubilise le sel tandis que le composé à cluster reste dans la phase organique. Après complète évaporation du solvant, la poudre obtenue a été analysée par EDS (Figure 2.8). Les résultats indiquent une composition moyenne en Cs, Mo, Br, et S de 4 ± 5 %, 30 ± 5 %, 34 ± 5 %, et 32 % ± 5 % respectivement. La composition théorique du composé $Cs_2[Mo_6Br_8(NCS)_6]$ est Cs = 9 %, Mo = 27 %, Br = 37 %, et S = 27 %. La faible proportion en Cs obtenue par les analyses EDS peut s'expliquer par un échange partiel des contre-cations Cs^+ pour des contre-cations NH_4^+, la formule du composé étant alors $Cs_{2-x}(NH_4)_x[Mo_6Br_8(NCS)_6]$.

2.2. Composés à cluster Re_6

Les composés à cluster Re_6 ont été préparés par A. Y. Ledneva, une doctorante du Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry de Novosibirsk en Russie. Elle a effectué un séjour de 1 an au sein de l'équipe Chimie du Solide et Matériaux entre 2008 et 2009, dans le cadre d'un contrat PECO-NEI. Différents motifs à cluster Re_6 ont été étudiés à partir des composés suivants : $K_4[Re_6Se_8(OH)_6]$, $K_4[Re_6S_8(OH)_6]$, $Cs_4[Re_6S_8Br_6]$ et $Cs_{1,68}K_{2,32}[Re_6S_8(CN)_4(OH)_2]$. Les synthèses de ces composés sont rapidement décrites dans cette section et schématisées sur la Figure 2.10.

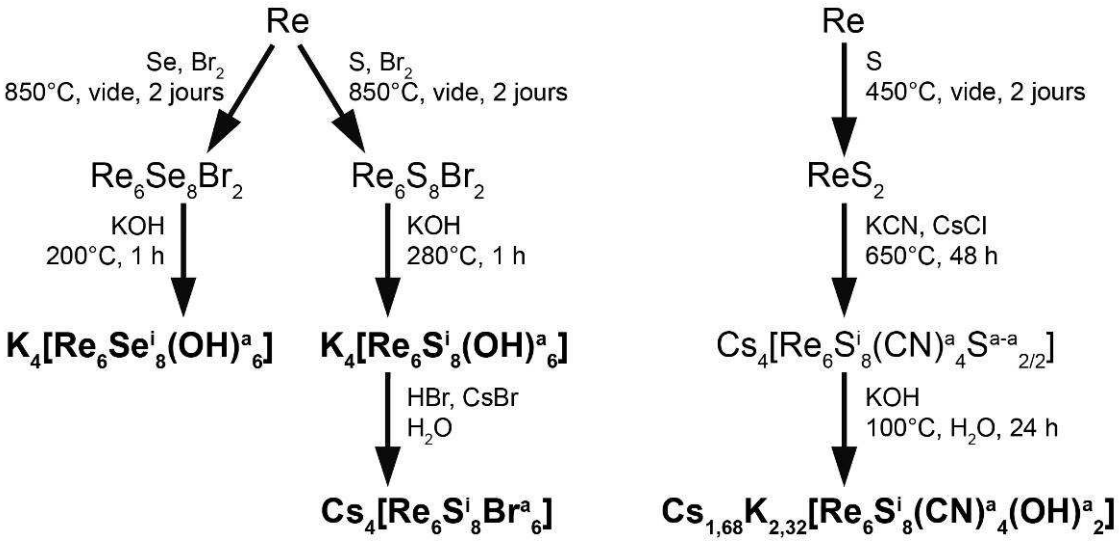


Figure 2.10. Synthèses des composés à cluster Re_6 (en gras).

2.2.1. $K_4[Re_6Se_8(OH)_6]$ et $K_4[Re_6S_8(OH)_6]$

Les composés $K_4[Re_6Se_8(OH)_6]$ et $K_4[Re_6S_8(OH)_6]$ ont été synthétisés d'après les protocoles décrits par Yarovoi *et al.* [20]. Du rhénium métallique est mélangé avec du sélénium (ou du soufre). Du brome liquide est ajouté en proportion stœchiométrique dans une ampoule de silice scellée sous vide et chauffée à 850°C pendant 2 jours pour obtenir le composé $Re_6Se_8Br_2$ (ou $Re_6S_8Br_2$ respectivement). Ce composé ternaire est ensuite mélangé avec de l'hydroxyde de potassium et chauffé à 200°C (ou 280°C respectivement) sous atmosphère ambiante afin d'obtenir le composé $K_4[Re_6Se_8(OH)_6]$ (ou $K_4[Re_6S_8(OH)_6]$ respectivement).

2.2.2. $Cs_4[Re_6S_8Br_6]$

Le composé $Cs_4[Re_6S_8Br_6]$ a été synthétisé d'après un protocole également décrit par Yarovoi *et al.* [20]. Il est obtenu par réaction du composé $K_4[Re_6S_8(OH)_6]$ avec du bromure de césium en solution aqueuse, le pH étant ajusté à 2 avec de l'acide bromique.

2.2.3. $Cs_{1,68}K_{2,32}[Re_6S_8(CN)_4(OH)_2]$

Le composé a été synthétisé d'après un protocole décrit par Naumov *et al.* [21]. Le binaire ReS_2 est d'abord obtenu par réaction entre du rhénium métallique et du soufre, chauffés à 450°C sous vide pendant 2 jours. Le composé $Cs_4[Re_6S_9(CN)_4]$ est ensuite préparé en faisant réagir le binaire ReS_2 avec du cyanure de potassium et en présence d'un excès de chlorure de césium à 650°C pendant 2 jours. Finalement, le composé $Cs_{1,68}K_{2,32}[Re_6S_8(CN)_4(OH)_2]$ est obtenu par réaction du $Cs_4[Re_6S_9(CN)_4]$ avec de l'hydroxyde de potassium en solution aqueuse portée à ébullition pendant 24 heures.

2.3. Propriétés optiques des composés à cluster Mo_6 et Re_6

Parmi les diverses propriétés de ces composés à cluster, celle qui nous intéresse est leur propriété de photoluminescence. En effet, sous excitation UV ou visible ils émettent dans le rouge et proche infrarouge (NIR).

2.3.1. Absorption UV-visible et mécanismes de luminescence

Les motifs à cluster Mo_6 et Re_6 présentent de larges bandes d'absorption depuis l'UV jusque dans le visible. À titre d'illustration le spectre d'absorption du motif $[Mo_6Br_{14}]^{2-}$ en solution dans un mélange eau/éthanol est présenté sur la Figure 2.11.

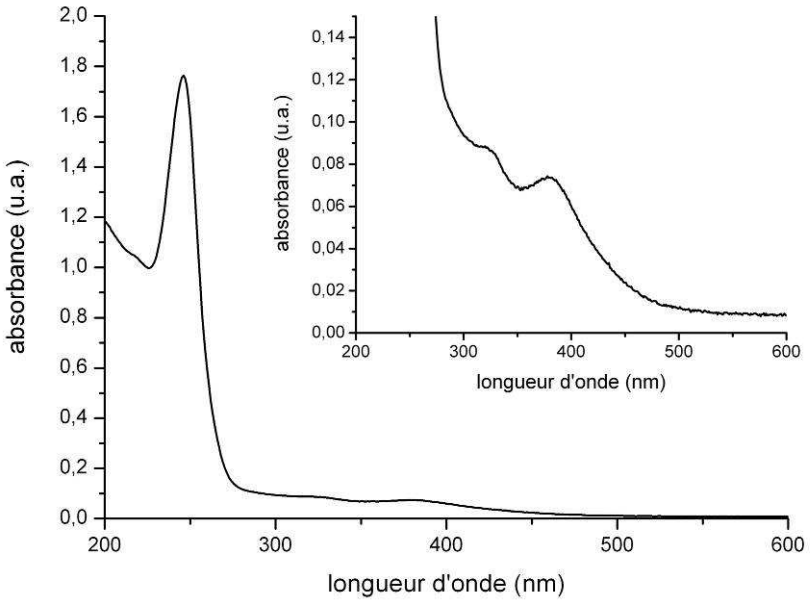


Figure 2.11. Spectre d'absorption UV-visible du motif $[Mo_6Br_{14}]^{2-}$ obtenu par solubilisation du composé $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$ dans une solution eau/éthanol (ratio volumique : 1/1, $C_{cluster}$ = 10^{-5} M). Encart : agrandissement sur les bandes d'absorption entre 300 et 400 nm.

La relaxation des états excités met en jeu des processus radiatifs produisant de larges bandes d'émission pouvant aller de 500 à 900 nm. Plusieurs études ont porté sur la détermination des mécanismes électroniques et des transitions énergétiques impliquées dans ces propriétés de photoluminescence. Ainsi, Honda *et al.* ont montré pour les motifs $[Mo_6Cl_{14}]^{2-}$ et $[Re_6S_8Cl_6]^{4-}$ que l'absorption et l'émission des motifs à cluster sont à la fois dues à des transitions localisées sur les centres métalliques, ainsi qu'à des transferts de charges des ligands vers les centres métalliques et des centres métalliques vers les ligands respectivement [22]. De même Gray *et al.* ont montré pour des motifs à cluster Re_6 que les bandes d'émission correspondent à la superposition de plusieurs contributions provenant de plusieurs états émissifs [23]. Enfin, Azumi *et al.* ont mis en évidence pour des motifs de $[Mo_6Cl_{14}]^{2-}$ que la relaxation des états excités passe par des états triplets, indiquant donc un processus de phosphorescence [24]. En effet, ces motifs à cluster présentent des temps de vie de luminescence particulièrement élevés, généralement supérieurs à 100 µs. De plus, ils sont également caractérisés par des rendements quantiques élevés. A titre d'exemple, Maverick *et al.* ont rapporté un temps de vie de 130 µs et un rendement de 23 % pour le motif $[Mo_6Br_{14}]^{2-}$ en solution dans de l'acétonitrile et à température ambiante [13]. Il est aussi intéressant de noter qu'à ce jour aucun effet de photoblanchiment ou de clignotement de la luminescence n'a été observé pour ces composés à cluster. Ce sont les plus petits luminophores inorganiques émettant dans le proche infrarouge existants. Ils combinent à la fois les avantages des luminophores organiques (taille moléculaire) et des quantums dots (stabilité de la

luminescence). De plus, leur fenêtre d'émission, allant du rouge au proche infrarouge, est peu énergétique et correspond au minimum d'absorption de l'eau, du sang et des tissus qui composent le corps humain comme cela a été évoqué dans le chapitre 1. Cette propriété, ajoutée à la grande stabilité ainsi qu'aux temps de vie et aux rendements quantiques parmi les plus élevés pour des entités inorganiques, font des composés à cluster de bons candidats en tant que luminophores pour des applications dans les biotechnologies.

2.3.2. Photoluminescence à l'état solide

Les propriétés de photoluminescence des composés à cluster utilisés dans ces travaux de thèse ont été étudiées par spectrométrie de luminescence à l'état solide (sur poudre). Les spectres d'émission et d'excitation des composés à cluster sont reportés sur la Figure 2.12. Bien que ces spectres soient corrigés par rapport à la sensibilité du détecteur (voir Annexe 1), l'allure des spectres est sans doute légèrement erronée au-delà de 800 nm. De plus, les composés à clusters luminescent suffisamment dans le visible pour être caractérisés sous lampe UV (Figure 2.6), et ce malgré le fait qu'une partie de leur émission soit située dans l'infrarouge.

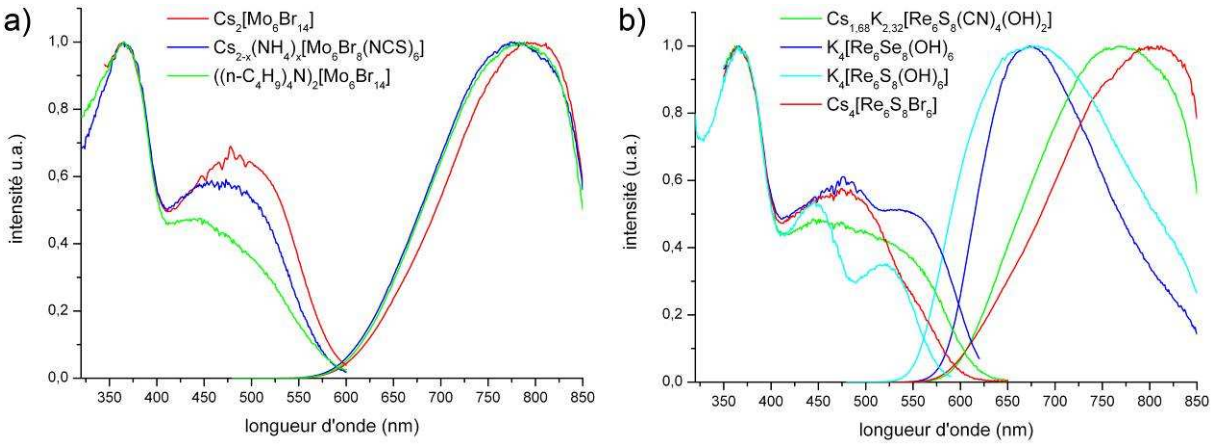


Figure 2.12. Spectres d'émission et d'excitation des composés à cluster de molybdène (a) et de rhénium (b). Les spectres sont corrigés par rapport à la sensibilité du détecteur (photomultiplicateur) et les intensités sont normalisées par rapport à leur maximum.

2.3.3. Photoluminescence en solution

En solution, l'émission est éteinte par la présence d'oxygène dissous. En effet, Jackson *et al.* ont montré dès les années 90 pour des composés à cluster de molybdène et de tungstène, que les états excités de ces composés peuvent se relaxer par la formation d'espèces réactives

telles que d'oxygène singulet [25]. Bien que les motifs à cluster de type $[M_6L_{14}]^{n-}$ à l'état excité soient de bons donneurs d'électrons [13, 26], Jackson *et al.* ont montré que cette formation d'oxygène singulet se fait exclusivement par transfert d'énergie. Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, la production d'oxygène singulet peut être une propriété intéressante pour des applications thérapeutiques, telle la photochimiothérapie [27-28]. Mais pour une application en imagerie, dans laquelle les matériaux à base de clusters seraient utilisés en tant qu'émetteurs, la propriété de luminescence doit bien entendu rester intacte même en présence d'oxygène. Une méthode efficace pour prévenir ces effets d'extinction est d'encapsuler les composés à cluster dans une matrice. Ainsi, leur encapsulation dans des nanoparticules de silice, qui a constitué l'essentiel de ces travaux de thèse, sera traitée dans le chapitre 3.

3. Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre nous avons présenté les synthèses et propriétés des différents composés à cluster qui ont été étudiés au cours de cette thèse. Nous avons aussi montré leur intérêt en tant que luminophores dans les biotechnologies. Une grande partie de ces travaux de thèse est dédiée à l'encapsulation de ces clusters d'éléments de transition dans des nanoparticules de silice, alors noté cluster@SiO_2. Le chapitre suivant sera par conséquent dédié à la synthèse et à la caractérisation des nanoparticules de cluster@SiO_2. Pour aller plus loin dans l'élaboration de matériaux multifonctionnels, ces clusters d'éléments de transition ont également été co-encapsulés avec d'autres nanoparticules, telles que des nanocristaux luminescents de ZnO, des nanocristaux magnétiques de γ-Fe_2O_3, des nanocristaux de $NaYF_4$:Er/Yb présentant des propriétés d'upconversion, ou encore des nanoparticules plasmoniques d'or et d'argent. L'élaboration et la caractérisation de ces matériaux multifonctionnels seront quant à elles traitées dans le chapitre 4.

4. Références

1. Chevrel, R.; Sergent, M.; Prigent, J., *J. Solid State Chem.* **1971**, *3* (4), 515-519.

2. Cotton, F. A., *Inorg. Chem.* **1964**, *3* (9), 1217-1220.

3. Schäfer, H.; Schnering, H. G., *Angew. Chem.* **1964**, *76* (20), 833-849.

4. Molard, Y.; Dorson, F.; Brylev, K. A.; Shestopalov, M. A.; Le Gal, Y.; Cordier, S.; Mironov, Y. V.; Kitamura, N.; Perrin, C., *Chem. Eur. J.* **2010**, *16* (19), 5613-5619.

5. Johnston, D. H.; Gaswick, D. C.; Lonergan, M. C.; Stern, C. L.; Shriver, D. F., *Inorg. Chem.* **1992**, *31* (10), 1869-1873.

6. Méry, D.; Plault, L.; Ornelas, C.; Ruiz, J.; Nlate, S.; Astruc, D.; Blais, J.-C.; Rodrigues, J.; Cordier, S.; Kirakci, K.; Perrin, C., *Inorg. Chem.* **2006**, *45* (3), 1156-1167.

7. Cordier, S.; Kirakci, K.; Pilet, G.; Méry, D.; Astruc, D.; Perrin, A.; Perrin, C., *Prog. Solid State Chem.* **2005**, *33* (2-4), 81-88.

8. Cordier, S.; Kirakci, K.; Méry, D.; Perrin, C.; Astruc, D., *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359* (6), 1705-1709.

9. Cordier, S.; Dorson, F.; Grasset, F.; Molard, Y.; Fabre, B.; Haneda, H.; Sasaki, T.; Mortier, M.; Ababou-Girard, S.; Perrin, C., *J. Cluster Sci.* **2009**, *20* (1), 9-21.

10. Ababou-Girard, S.; Cordier, S.; Fabre, B.; Molard, Y.; Perrin, C., *ChemPhysChem* **2007**, *8* (14), 2086-2090.

11. Molard, Y.; Dorson, F.; Circu, V.; Roisnel, T.; Artzner, F.; Cordier, S., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49* (19), 3351-3355.

12. Kirakci, K.; Cordier, S.; Shames, A.; Fontaine, B.; Hernandez, O.; Furet, E.; Halet, J.-F.; Gautier, R.; Perrin, C., *Chem. Eur. J.* **2007**, *13* (34), 9608-9616.

13. Maverick, A. W.; Najdzionek, J. S.; MacKenzie, D.; Nocera, D. G.; Gray, H. B., *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105* (7), 1878-1882.

14. Kirakci, K.; Cordier, S.; Perrin, C., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631* (2-3), 411-416.

15. Schäfer, H.; Schnering, H. G. V.; Tillack, J.; Kuhnen, F.; Wöhrle, H.; Baumann, H., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1967**, *353* (5-6), 281-310.

16. Sheldon, J. C., *J. Chem. Soc.* **1962**, 410-414.

17. Grasset, F.; Dorson, F.; Cordier, S.; Molard, Y.; Perrin, C.; Marie, A. M.; Sasaki, T.; Haneda, H.; Bando, Y.; Mortier, M., *Adv. Mater.* **2008**, *20* (1), 143-148.

18. Simsek, M. K.; Bublitz, D.; Preetz, W., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623* (12), 1885-1891.

19. Yoshimura, T.; Chen, Z.-N.; Itasaka, A.; Abe, M.; Sasaki, Y.; Ishizaka, S.; Kitamura, N.; Yarovoi, S. S.; Solodovnikov, S. F.; Fedorov, V. E., *Inorg. Chem.* **2003**, *42* (16), 4857-4863.

20. Yarovoi, S. S.; Mironov, Y. V.; Naumov, D. Y.; Gatilov, Y. V.; Kozlova, S. G.; Kim, S.-J.; Fedorov, V. E., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *2005* (19), 3945-3949.

21. Naumov, N.; Ledneva, A.; Kim, S.-J.; Fedorov, V., *J. Cluster Sci.* **2009**, *20* (1), 225-239.

22. Honda, H.; Noro, T.; Tanaka, K.; Miyoshi, E., *J. Chem. Phys.* **2001**, *114* (24), 10791-10797.

23. Gray, T. G.; Rudzinski, C. M.; Meyer, E. E.; Holm, R. H.; Nocera, D. G., *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (16), 4755-4770.

24. Azumi, T.; Saito, Y., *J. Phys. Chem.* **1988**, *92* (7), 1715-1721.

25. Jackson, J. A.; Turro, C.; Newsham, M. D.; Nocera, D. G., *J. Phys. Chem.* **1990**, *94* (11), 4500-4507.

26. Maverick, A. W.; Gray, H. B., *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103* (5), 1298-1300.

27. Allison, R. R.; Downie, G. H.; Cuenca, R.; Hu, X.-H.; Childs, C. J. H.; Sibata, C. H., *Photodiagn. Photodyn.* **2004**, *1* (1), 27-42.

28. Gao, L.; Peay, M. A.; Gray, T. G., *Chem. Mater.* **2010**, *22* (23), 6240-6245.

Chapitre 3 : Nanoparticules de silice fonctionnelles à base de clusters d'éléments de transition

1. Nanoparticules de silice fonctionnelles synthétisées par microémulsion eau-dans-huile 65

1.1. La microémulsion eau-dans-huile 66
1.1.2. Le diagramme ternaire 66
1.1.3. Le domaine de microémulsion eau-dans-huile 67
1.1.4. La micelle inverse : un milieu réactionnel confiné 67
1.1.5. L'échange intermicellaire 68
1.1.6. Choix des constituants de la microémulsion 69
1.1.7. La synthèse de silice en microémulsion 70
1.1.8. Mécanismes de formation des nanoparticules de silice 72
1.1.9. Contrôle de la taille des nanoparticules 73
1.1.10. Purification des nanoparticules 74

1.2. Nanoparticules de $Mo_6@SiO_2$ et $Re_6@SiO_2$ synthétisées par microémulsion 74
1.2.1. Synthèse des nanoparticules 75
1.2.1.1. Notre système d'étude : phase aqueuse/heptane/Brij®30 75
1.2.1.2. Mode opératoire 77
1.2.1.3. Encapsulation des composés à cluster 78
1.2.2. Centrifugation des nanoparticules 81
1.2.3. Etude de la taille et de la morphologie des nanoparticules 84
1.2.3.1. Etude par microscopie électronique à balayage (MEB) 84
1.2.3.2. Etude par microscopie électronique en transmission (MET) 85
1.2.3.3. Etude par manométrie d'adsorption d'azote 89
1.2.3.4. Contrôle de la taille des nanoparticules 89
1.3.4. Dosage des clusters encapsulés dans la silice 92
1.2.5. Etude des propriétés optiques des nanoparticules 96
1.2.5.1. Propriétés de luminescence à l'état solide 96
1.2.5.2. Absorption UV-visible et propriétés de luminescence en solution 98
1.2.6. Etude par spectroscopie Raman de nanoparticules de cluster@SiO_2 105
1.2.7. Etude par spectroscopie RMN ^{29}Si MAS de nanoparticules de cluster@SiO_2 108

2. Nanoparticules de silice fonctionnelles synthétisées par la méthode de Stöber 110

2.1. Le procédé Stöber 110

2.2. Nanoparticules de $Mo_6@SiO_2$ synthétisées par le procédé Stöber 111
2.2.1. Mode opératoire 111
2.2.2. Etude de la taille et de la morphologie des nanoparticules 112
2.2.3. Etude des propriétés de luminescence des nanoparticules 113
2.3. Applications en photonique 115
2.3.1. Cristaux photoniques colloïdaux : concepts et applications 115
2.3.2. Cristaux photoniques colloïdaux à base de nanoparticules de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$ 115

3. Discussion générale sur la nature des interactions entre les clusters et la matrice de silice 119

3.1. 1ère hypothèse : liaison hydrogène Si—O---H—O—M 120
3.2. 2ème hypothèse : liaison covalente Si—O—M 122

4. Conclusion du chapitre 123

5. Références 124

Comme cela a été mentionné dans le chapitre 2, la luminescence des clusters d'éléments de transition est éteinte en solution en raison de la présence d'oxygène dissous par simple exposition à l'air [1]. Leur utilisation en tant que luminophores dans des applications en biotechnologie implique d'éliminer ou de limiter ces effets d'extinction. Ceci est rendu possible en encapsulant les clusters dans une matrice protectrice, organique ou inorganique [2-3], afin d'éviter leur contact avec l'oxygène et de limiter la formation d'oxygène singulet, principal responsable de l'extinction.

La première partie de ce chapitre est dédiée à l'encapsulation de clusters Mo_6 et Re_6 dans des nanoparticules de silice de taille inférieure à 50 nm, par un procédé de microémulsion eau-dans-huile. Les synthèses qui ont été mises en œuvre et le choix du système de microémulsion reposent sur les précédents travaux de Grasset *et al.* [4-7]. L'étude des propriétés physico-chimiques des microémulsions, ainsi que celle des mécanismes et de la cinétique de formation de nanoparticules de silice en microémulsion, n'ont pas été abordées au cours de ces travaux. Des généralités sur la microémulsion, issues de la littérature, seront toutefois rappelées en début de chapitre.

Dans une seconde partie, l'encapsulation de clusters Mo_6 dans des nanoparticules de silice dans la gamme 200-400 nm par le procédé Stöber sera présentée. Des nanoparticules identiques ont été utilisées par Jean François Dechézelles au cours de sa thèse pour la fabrication de cristaux photoniques colloïdaux dans le cadre d'une collaboration avec l'équipe du Prof. Serge Ravaine du Centre de Recherche Paul Pascal (CRPP) à Bordeaux.

Pour conclure ce chapitre, la nature des interactions physico-chimiques entre les clusters et la matrice de silice sera discutée d'un point de vue général.

1. Nanoparticules de silice fonctionnelles synthétisées par microémulsion eau-dans-huile

Pour des applications en biotechnologies telles que l'imagerie *in vivo*, la taille des nanoparticules luminescentes doit être comparable à celle des biomolécules usuelles (< 50 nm) [8]. Le procédé de microémulsion eau-dans-huile est particulièrement bien adapté à la synthèse de nanoparticules de silice de petite taille avec des architectures complexes. Cette voie a donc été privilégiée pour l'élaboration de nouvelles nanoparticules fonctionnelles.

1.1. La microémulsion eau-dans-huile

1.1.2. Le diagramme ternaire

Le mélange de deux liquides non miscibles tels que l'eau et l'huile produit une émulsion par apport d'énergie (agitation, ultrasons, etc.). Mais les émulsions ainsi produites ne présentent pas d'ordre à l'échelle microscopique. De plus, même si elles sont cinétiquement stables, elles sont thermodynamiquement instables et les deux phases se démixent si la source d'énergie est retirée. Afin de stabiliser le système eau/huile, un troisième constituant est ajouté : un tensioactif. Les tensioactifs sont des molécules amphiphiles constituées d'une partie lipophile, généralement une longue chaîne alkyle, et d'une partie hydrophile, une tête polaire qui peut être cationique, anionique ou neutre. Ces molécules de tensioactif se placent à l'interface entre les phases aqueuse et huileuse, et structurent le système par auto-assemblage. En fonction des ratios eau/huile/tensioactif, le système peut présenter des structures hexagonales, cubiques, ou encore lamellaires, qui sont illustrées dans un diagramme ternaire sur la Figure 3.1.

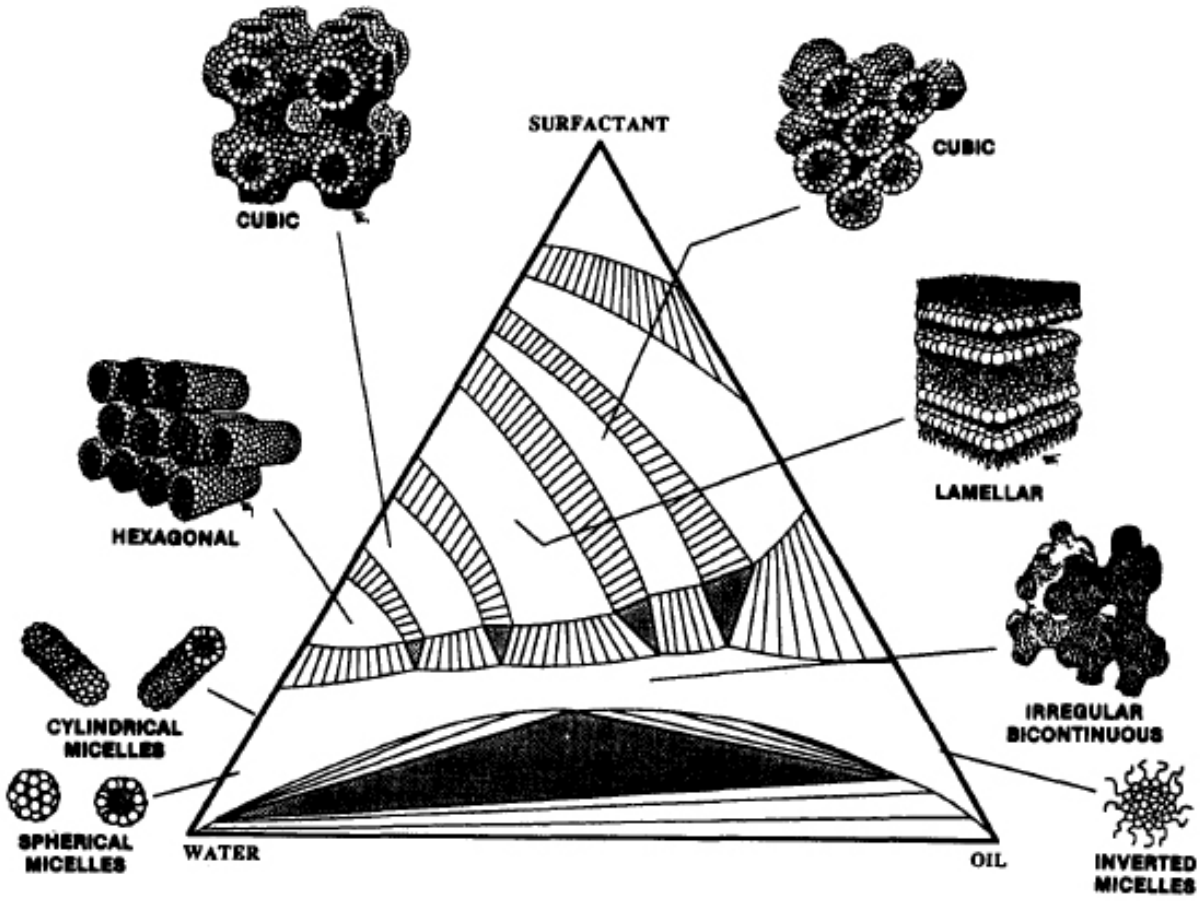


Figure 3.1. Diagramme ternaire d'un mélange eau/huile/tensioactif [9].

1.1.3. Le domaine de microémulsion eau-dans-huile

Le domaine de microémulsion eau-dans-huile consiste en une dispersion homogène de nano-gouttelettes d'eau dans une phase huileuse continue. Ces nano-gouttelettes d'eau sont stabilisées à leur interface avec l'huile par les molécules de tensioactif qui forment des micelles inverses (« inverted micelles » sur la Figure 3.1). Les ratios eau/huile/tensioactif constituent bien entendu les paramètres clés pour assurer la formation et la stabilité de la microémulsion, mais ils définissent aussi la taille et la forme des micelles inverses [9]. Les deux principales propriétés des microémulsions sont leur transparence et leur stabilité thermodynamique.

- Transparence des microémulsions

Les microémulsions sont optiquement isotropes, elles présentent le même indice de réfraction dans toutes les directions de propagation de la lumière. Cette propriété provient de la taille des micelles inverses, qui sont généralement de taille inférieure à 50 nm. La théorie de la diffusion de Rayleigh indique que la diffusion de la lumière par des objets dont la taille est inférieure à un dixième de la longueur d'onde est « négligeable ». Par conséquent, les microémulsions ne diffusent pas ou peu la lumière visible et apparaissent comme transparentes.

- Stabilité thermodynamique des microémulsions

Contrairement aux autres types d'émulsion, les microémulsions sont thermodynamiquement stables. Les phases aqueuse et huileuse d'une microémulsion ne se démixent pas, même sans apport d'énergie. En effet, l'adsorption des molécules de tensioactif à l'interface entre la phase continue (huile) et la phase dispersée (eau) peut diminuer la tension interfaciale suffisamment jusqu'à rendre l'énergie libre de Gibbs du système négative, d'où sa stabilité thermodynamique [10-11].

1.1.4. La micelle inverse : un milieu réactionnel confiné

Les micelles inverses qui constituent la microémulsion eau-dans-huile peuvent être utilisées en tant que nano-réacteurs pour la synthèse de nanoparticules. Le potentiel de cette technique a été révélé en 1982 par Boutonnet *et al.* avec la synthèse par microémulsion de nanoparticules métalliques [12]. Depuis, un très grand nombre de nanoparticules organiques,

inorganiques ou même hybrides ont été rapportées dans la littérature [13-20]. Le caractère confiné de ces nano-réacteurs constitue un atout majeur pour la synthèse de nanoparticules de taille et d'architecture contrôlées. Il existe principalement deux approches pour la synthèse de nanoparticules par microémulsion. La première approche consiste à préparer 2 microémulsions distinctes, contenant chacune des réactifs différents solubilisés dans leurs micelles, et à mélanger ces 2 microémulsions. Dans la seconde approche, les nanoparticules sont synthétisées à partir d'une seule microémulsion. Les réactifs sont ajoutés successivement dans la microémulsion et migrent, par affinité avec l'eau, dans les micelles. C'est cette deuxième approche qui a été mise en œuvre au cours de cette thèse pour la synthèse de nanoparticules de silice.

1.1.5. L'échange intermicellaire

La microémulsion est un système dynamique. Le mouvement brownien des micelles, induit par la chaleur et dont l'énergie cinétique est proportionnelle à k_BT (avec k_B la constante de Boltzmann et T la température), provoque des collisions entre ces micelles. Lorsque deux micelles entrent en collision, elles peuvent fusionner pour former un dimère et mettre en commun leur contenu. Ce phénomène, appelé échange intermicellaire, est illustré sur la Figure 3.2.

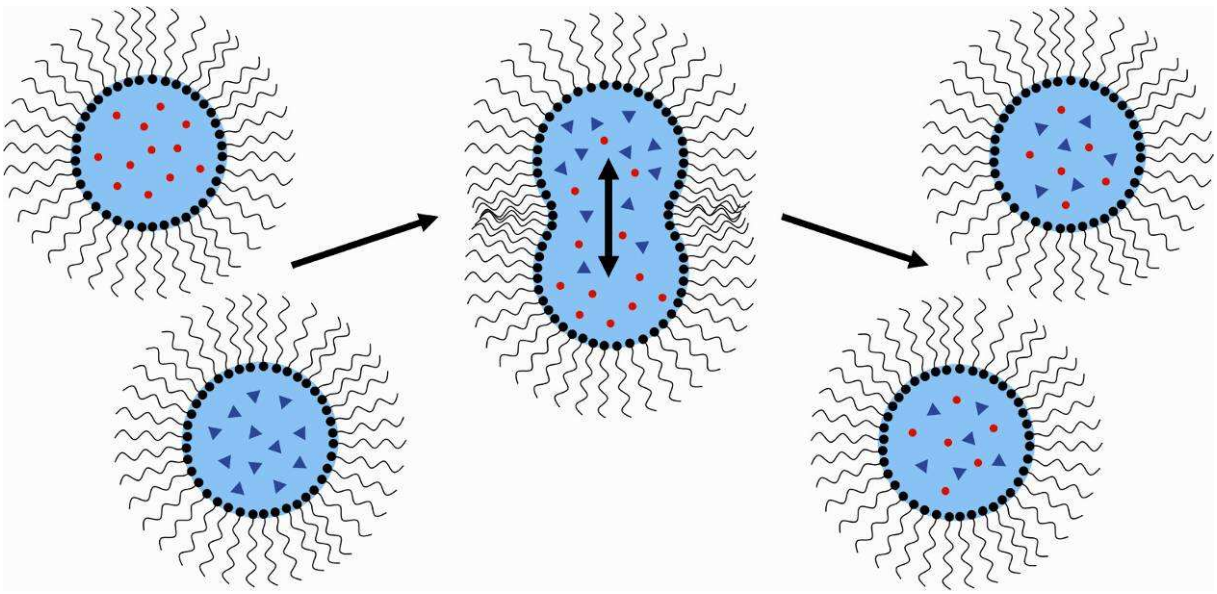


Figure 3.2. Illustration du processus d'échange intermicellaire. Les micelles inverses échangent une partie de leur contenu en fusionnant pour former un dimère. Après un temps d'échange caractéristique, le dimère se divise pour reformer deux micelles distinctes.

Au cours de l'échange intermicellaire, les micelles vont échanger leurs contenus. Après un certain temps d'échange, le dimère se divise en deux pour reformer deux nouvelles micelles. Ce temps d'échange, noté τ_{ex}, est un des paramètres importants d'une microémulsion. Il se situe dans l'intervalle 10 µs < τ_{ex} < 1 ms, en fonction de l'élasticité du film, c'est-à-dire en fonction du tensioactif utilisé [19, 21]. Ce paramètre peut être crucial pour la synthèse de nanoparticules, notamment dans le cas où celles-ci sont obtenues en mélangeant deux microémulsions distinctes.

1.1.6. Choix des constituants de la microémulsion

Le contrôle de la synthèse de nanoparticules par microémulsion passe inévitablement par le contrôle des paramètres de cette microémulsion. Le choix de ces constituants est très important dans la mesure où ils affecteront la fluidité interfaciale de la microémulsion, c'est-à-dire l'élasticité du film de tensioactif [14]. Ce paramètre a une influence directe sur l'échange intermicellaire et donc sur la taille des nanoparticules synthétisées.

- Le tensioactif

Le choix du tensioactif en particulier est crucial. De nombreuses études ont rapporté l'influence du tensioactif sur les propriétés de la microémulsion, en fonction de la longueur ou du nombre de chaînes alkyles, de la taille de la tête polaire ou de son caractère ionique [19, 22-24]. Il est globalement accepté que le choix du tensioactif aura des effets directs sur la forme, la taille et l'élasticité des micelles, ce qui aura des conséquences sur la taille des nanoparticules synthétisées dans ces micelles. Il existe un très grand nombre de tensioactifs différents actuellement disponibles sur le marché [25-26], aussi bien ioniques que non-ioniques, permettant ainsi de contrôler l'élasticité du film. Parmi les tensioactifs les plus utilisés, on peut citer le dioctyl sulfosuccinate de sodium (AOT), la série des Triton X, la série des Brij®, l'Igepal CO-520, le bromure de cétyl-triméthyl-ammonium (CTAB), le dodécyl sulfate de sodium (SDS), etc. De plus, il est souvent nécessaire d'utiliser un co-tensioactif afin d'augmenter la fluidité interfaciale. Si ce co-tensioactif peut être un de ceux précédemment cités, des alcools à longue chaîne tel que l'hexanol sont aussi fréquemment utilisés.

- La phase huileuse

La nature de la phase huileuse, ou solvant, peut aussi influencer la taille des nanoparticules synthétisées [16, 27-28], mais son choix est moins critique que pour le tensioactif. En effet,

son influence est de second ordre par rapport au tensioactif et ne se verra que pour des variations très importantes dans la longueur de chaîne [14]. Il va donc dépendre principalement de son affinité avec le tensioactif choisi ainsi que de sa relative toxicité. Cette phase huileuse est généralement du cyclohexane ou de l'heptane. Plus occasionnellement du toluène, du chloroforme, ou de l'octane sont utilisés.

- La phase aqueuse

En ce qui concerne la phase aqueuse, sa nature peut être très variable. En effet, c'est très souvent dans la phase aqueuse que sont solubilisés les précurseurs pour la synthèse *in situ* de nanoparticules. Elle peut aussi être un colloïde en elle-même, c'est-à-dire que les micelles contiennent des nanoparticules déjà pré-synthétisées. Le choix de la phase aqueuse (pH, constitution, etc.) est guidé par la solubilité ou la stabilité de ces éléments.

1.1.7. La synthèse de silice en microémulsion

Yamauchi *et al.* ont montré en 1989 la possibilité de synthétiser des nanoparticules de silice par microémulsion [29]. Au début des années 90, d'autres groupes de recherche ont confirmé que ce procédé est particulièrement bien adapté à la synthèse de nanoparticules de silice parfaitement sphériques et monodisperses, avec des tailles inférieures à 100 nm [30-32]. La réaction suit le procédé sol-gel classique décrit dans le chapitre 1 qui passe par l'hydrolyse d'un précurseur de silice, suivi de la condensation des monomères de silice formés. Dans le cas des microémulsions eau-dans-huile, la formation des nanoparticules a lieu au sein même des micelles inverses, selon un procédé illustré sur la Figure 3.3.

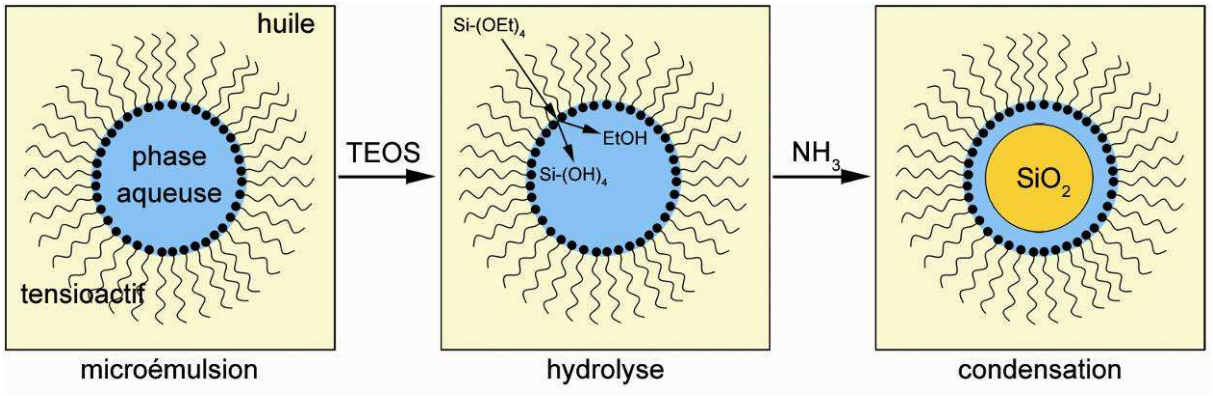


Figure 3.3. Illustration de la synthèse de nanoparticules de silice par microémulsion eau-dans-huile.

Le précurseur de silice, initialement soluble dans la phase huileuse, s'hydrolyse par diffusion au contact des micelles aqueuses. Les monomères de silice hydrolysés ainsi formés migrent dans la phase aqueuse où ils vont se condenser et former une nanoparticule. L'étape d'hydrolyse peut se faire soit par catalyse acide, soit par catalyse basique. L'étape de condensation quant à elle nécessite une catalyse qui ne peut être que basique pour l'obtention de nanoparticules sphériques. Cette étape requiert donc l'addition d'une base, généralement de l'ammoniaque, mais d'autres bases telles que de la soude (NaOH) ou encore de l'hydroxyde de tétraméthylammonium (TMAOH) peuvent aussi être utilisées avec des résultats similaires. Après un temps de réaction qui peut varier entre quelques heures et quelques jours, la microémulsion est généralement déstabilisée en ajoutant un grand volume d'alcool ou d'acétone. Les nanoparticules sont alors récupérées et lavées par des cycles de centrifugation.

- Exemples de nanoparticules de silice fonctionnelles synthétisées par microémulsion

Ce procédé est utilisé pour l'élaboration de nanoparticules fonctionnelles par encapsulation d'éléments aux propriétés spécifiques dans la silice, et aboutissant à des architectures complexes [33]. Ainsi, l'obtention de nanoparticules luminescentes par microémulsion a été rapportée *via* l'encapsulation de tout type de luminophores, tels que des quantum dots (QDs) [33-37], des pigments organiques [38-43], des complexes de ruthénium [23, 28, 44], ou encore des nanocristaux à base de lanthanides [45-47]. L'élaboration de nanoparticules de silice magnétiques par microémulsion est aussi largement documentée dans la littérature, *via* l'encapsulation de nanocristaux de maghemite, de magnétite ou d'autres structures de type spinelle [4, 22, 48-50]. De plus, ces deux propriétés ont parfois été combinées au sein d'une seule nanoparticule, pour former des systèmes à la fois luminescents et magnétiques [7, 51-55]. D'autres groupes de recherche ont encapsulé des métaux, tels que du platine, du palladium ou du rhodium [56-59], pour des applications dans la catalyse de réactions, telles que l'hydrogénation du monoxyde de carbone [56] ou la combustion du butane par exemple [58]. L'encapsulation par microémulsion de nanoparticules métalliques (Au et Ag) ayant des propriétés plasmoniques a aussi été rapportée [60-62].

- Stratégies pour l'encapsulation d'éléments fonctionnels par microémulsion

Il existe 2 stratégies, illustrées sur la Figure 3.4, pour l'encapsulation par microémulsion d'éléments cœurs dans des nanoparticules de silice [63]. Dans l'approche historique [33], les éléments à encapsuler sont synthétisés *in situ*, par une des méthodes décrites précédemment

(voir paragraphe 1.1.4.). Dans la seconde approche, développée à notre connaissance à la fin des années 90 par F. Grasset et S. Mornet à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB) dans l'équipe du Prof. E. Duguet, les éléments à encapsuler sont synthétisés *ex situ* et sont généralement introduits dans la microémulsion sous la forme de solutions colloïdales aqueuses [4, 48]. Cette deuxième approche, à présent la plus répandue, offre la possibilité d'augmenter la concentration des éléments à encapsuler sans déstabiliser la microémulsion [5]. Dans les deux cas, la matrice de silice est ensuite formée en ajoutant un précurseur de silice et une base dans la microémulsion.

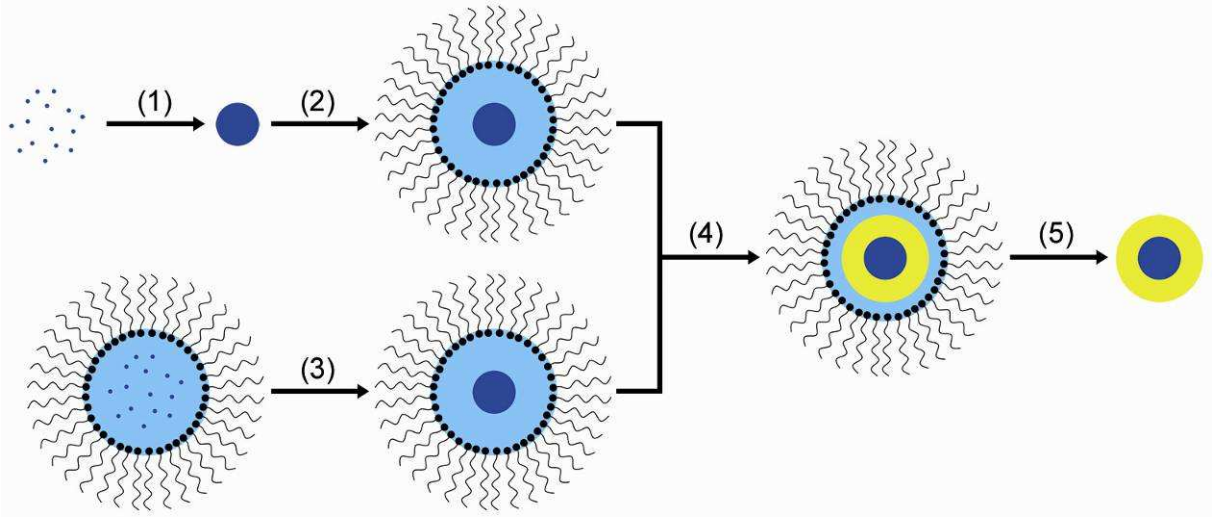


Figure 3.5. Représentation schématique des différentes stratégies pour encapsuler un élément cœur dans une nanoparticule de silice par microémulsion. L'élément cœur est synthétisé soit *ex situ* (1) et introduit dans les micelles *via* une solution colloïdale aqueuse (2), soit *in situ* directement dans les micelles (3). Dans les deux cas la matrice de silice est ensuite formée en ajoutant un précurseur de silice et une base dans la microémulsion (4). Enfin, après déstabilisation de la microémulsion, les nanoparticules sont récupérées et lavées par centrifugation (5).

1.1.8. Mécanismes de formation des nanoparticules de silice

Les mécanismes de formation des nanoparticules de silice au sein des micelles aqueuses ont été largement étudiés par Arriagada et Osseo-Asare [31-32, 64-66]. Ils se sont principalement basés sur des analyses statistiques entre le nombre de micelles inverses formées et la taille et le nombre de nanoparticules formées, ainsi que sur l'influence des paramètres de synthèse sur la cinétique des réactions d'hydrolyse et de condensation. Ils ont notamment mis en évidence l'importance du ratio molaire entre l'eau et le tensioactif, noté R ($R = [H_2O]/[\text{tensioactif}]$). Ce paramètre permet de faire varier la taille des micelles inverses, ainsi que la quantité d'eau « libre », c'est-à-dire qui n'est pas en interaction avec le film de tensioactif, et qui par conséquent est disponible pour l'hydrolyse du précurseur de silice. En

relation avec ce rapport R et en fonction de la concentration en précurseur de silice, la quantité de monomères de silice disponibles par micelle inverse va régir le mode de nucléation. Cette étape a lieu au niveau du film de tensioactif et peut se faire par condensation inter- ou intra-micellaire des monomères qui y sont adsorbés. Ces mécanismes, qui dépendent du rapport R, régissent le nombre de nanoparticules, et par conséquent leur taille (Figure 3.6). En se basant sur des analyses statistiques, Arriagada et Osseo-Asare ont montré que la croissance des nanoparticules de silice ne peut pas être expliquée en se basant uniquement sur les modèles de Matsoukas et Gulari [67-68] ou de Bogush et Zukoski [69-70] qui ont été décrits dans le chapitre 1. Ils en concluent comme Giesche *et al.* [71] ainsi que van Blaaderen *et al.* [72], que la croissance des nanoparticules se fait à la fois par l'agrégation de nucléi et par diffusion et condensation de monomères de silice à la surface de ces nucléi agrégés.

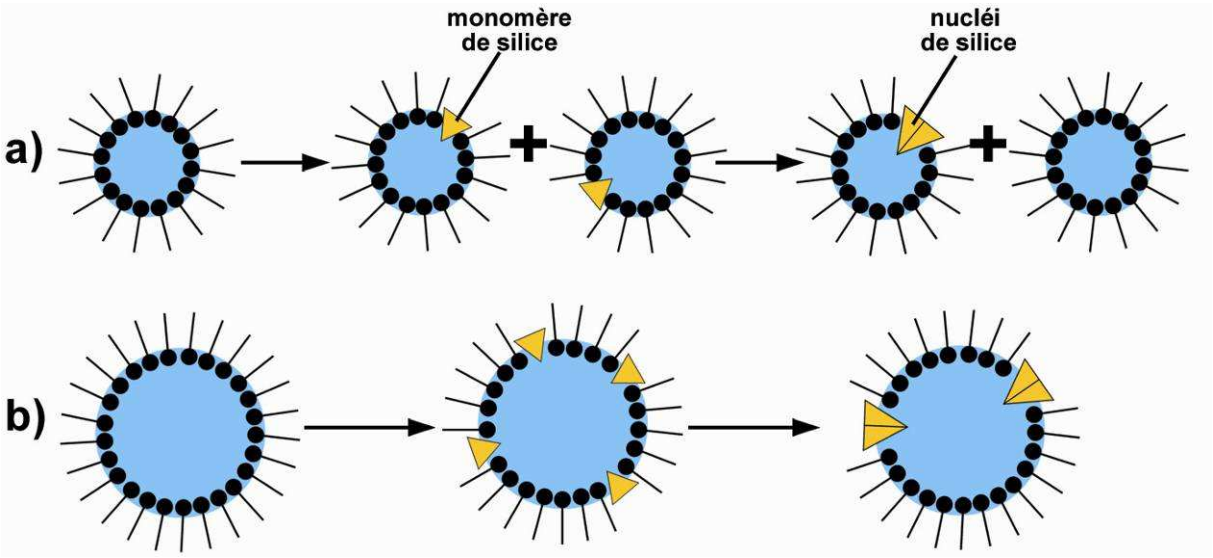


Figure 3.6. Schématisation des mécanismes de formation des nanoparticules de silice par microémulsion d'après le modèle proposé par Arriagada et Osseo-Asare [64], a) un rapport R faible entraîne une hydrolyse lente et favorise un mécanisme de nucléation inter-micellaire, b) un rapport R élevé entraîne une hydrolyse rapide et favorise un mécanisme de nucléation intra-micellaire, conduisant à des nanoparticules plus larges.

1.1.9. Contrôle de la taille des nanoparticules

De nombreuses études ont montré que ce procédé de microémulsion permet de contrôler la taille des nanoparticules de silice dans la gamme 20 à 100 nm. Comme nous venons de le voir, Arriagada *et al.* ont montré qu'il est possible de contrôler cette taille en jouant sur le rapport R [64]. Ce paramètre permet de faire varier la taille des micelles inverses, et donc par conséquent de faire varier la taille des nanoparticules synthétisées. D'autres groupes de recherche ont montré qu'il est également possible de contrôler cette taille en jouant sur le

temps de réaction [73-74], la nature de la phase huileuse [28], la quantité de précurseur de silice [74-75], ou encore l'ajout successif de petites fractions de ce précurseur [62, 76]. Enfin, la taille finale des nanoparticules sera également dépendante de celle de l'élément cœur dans le cas de l'encapsulation d'autres nanoparticules dans une matrice de silice [5].

1.1.10. Purification des nanoparticules

Une étape particulièrement délicate du procédé de microémulsion est le lavage et la redispersion des nanoparticules. En effet, lors de la déstabilisation de la microémulsion une importante quantité du tensioactif s'adsorbe à la surface des nanoparticules. La présence de ce tensioactif engendre de fortes interactions entre les nanoparticules et les rend difficilement redispersables en solution. Il est par conséquent nécessaire de laver les nanoparticules par centrifugation afin d'éliminer au maximum le tensioactif. Du fait de la grande stabilité colloïdale des solutions, une centrifugation à très haute vitesse est parfois nécessaire (au minimum 20000 tr/min, soit une force centrifuge relative de 40000 g dans notre cas). Lorsqu'un équipement permettant une telle centrifugation n'est pas disponible, les nanoparticules peuvent être raisonnablement bien lavées et collectées en les redispersant dans des mélanges alcool/huile. D'autres techniques ont été développées pour laver et récupérer les nanoparticules en réalisant par exemple un traitement alcalin fort sur les nanoparticules [77] ou encore en utilisant un procédé de refroidissement brutal pour déstabiliser la microémulsion [74].

1.2. Nanoparticules de $Mo_6@SiO_2$ et $Re_6@SiO_2$ synthétisées par microémulsion

Dans cette section sont présentés nos résultats sur l'encapsulation de clusters Mo_6 et Re_6 dans des nanoparticules de silice par le procédé de microémulsion qui vient d'être décrit. Comme cela a été montré dans le chapitre 2, en fonction de la nature du métal et des ligands, les composés à clusters présentent des propriétés de luminescence différentes. Pour déterminer les effets de la nature des éléments constituant le composé à cluster sur ses interactions avec la silice ainsi que sur les propriétés des nanoparticules, différents composés à cluster ont été utilisés : $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$ et $Cs_{2-x}(NH_4)_x[Mo_6Br_8(NCS)_6]$ en ce qui concerne les clusters de molybdène et $K_4[Re_6Se_8(OH)_6]$, $K_4[Re_6S_8(OH)_6]$, $Cs_4[Re_6S_8Br_6]$ et $Cs_{1,68}K_{2,32}[Re_6S_8(CN)_4(OH)_2]$ pour les clusters de rhénium. Dans ce manuscrit, les nanoparticules de cluster@SiO_2 préparées seront systématiquement dénotées

$A_n[M_6L_{14}]@SiO_2$, $A_n[M_6L_{14}]$ étant le composé à cluster impliqué dans la synthèse. Nous garderons cette nomenclature même si, comme nous le verrons, la formulation exacte du composé est parfois modifiée au cours de l'encapsulation.

1.2.1. Synthèse des nanoparticules

1.2.1.1. Notre système d'étude : phase aqueuse/heptane/Brij®30

Dans le cadre de cette thèse, les nanoparticules ont été synthétisées dans le système eau/heptane/Brij®30. Le Polyoxyéthylene (4) lauryl ether (Brij®30) a été choisi en tant que tensioactif car il a donné les meilleurs résultats dans des études précédentes menées par l'équipe Chimie du Solide et Matériaux. La structure du Brij®30, de formule $C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_4OH$, est représentée sur la Figure 3.7. Il s'agit d'un tensioactif non-ionique et est par conséquent peu sensible au pH et aux espèces ioniques dans la phase aqueuse. De plus, il ne nécessite pas l'utilisation d'un co-tensioactif, ce qui simplifie grandement son utilisation. Cependant, avec ce tensioactif la température doit être maintenue en dessous de 25°C afin d'éviter une possible inversion de phase. Le *n*-heptane a été choisi en tant que phase huileuse du fait de sa relative faible toxicité. La nature de la phase aqueuse (pH et composition) était quant à elle variable, puisqu'il s'agissait généralement de sols ou de solutions colloïdales d'éléments à encapsuler dans les nanoparticules de silice. L'influence de la nature de l'huile ou du tensioactif sur les matériaux synthétisés n'a pas été étudiée au cours de ces travaux.

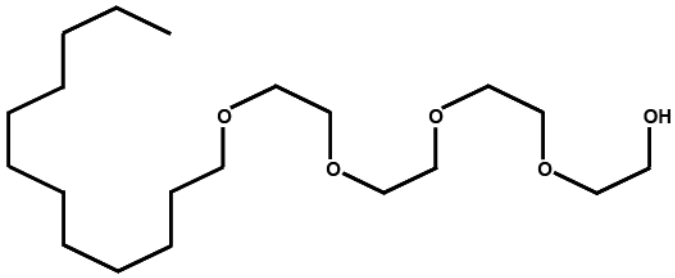


Figure 3.7. Représentation du Brij®30, le tensioactif utilisé au cours de ces travaux.

Le domaine de microémulsion dans le diagramme ternaire du système eau/heptane/Brij®30 a été déterminé au début de ces travaux. Il a été établi à température ambiante, en partant de mélanges heptane/Brij®30 avec différents ratios, puis en ajoutant à ces mélanges de petites fractions d'eau jusqu'à l'apparition d'une turbidité visible à l'œil et

persistante. La dernière fraction d'eau ajoutée avant apparition de la turbidité a alors été considérée comme la limite du domaine de microémulsion. Le domaine déterminé est représenté sur la Figure 3.8, avec les compositions eau, heptane et Brij®30 indiquées en fractions massiques. Les frontières du domaine de microémulsion n'ont pas été déterminées pour des concentrations trop faibles en Brij®30 (< 5 % massique) ou trop élevées (> 50 % massique).

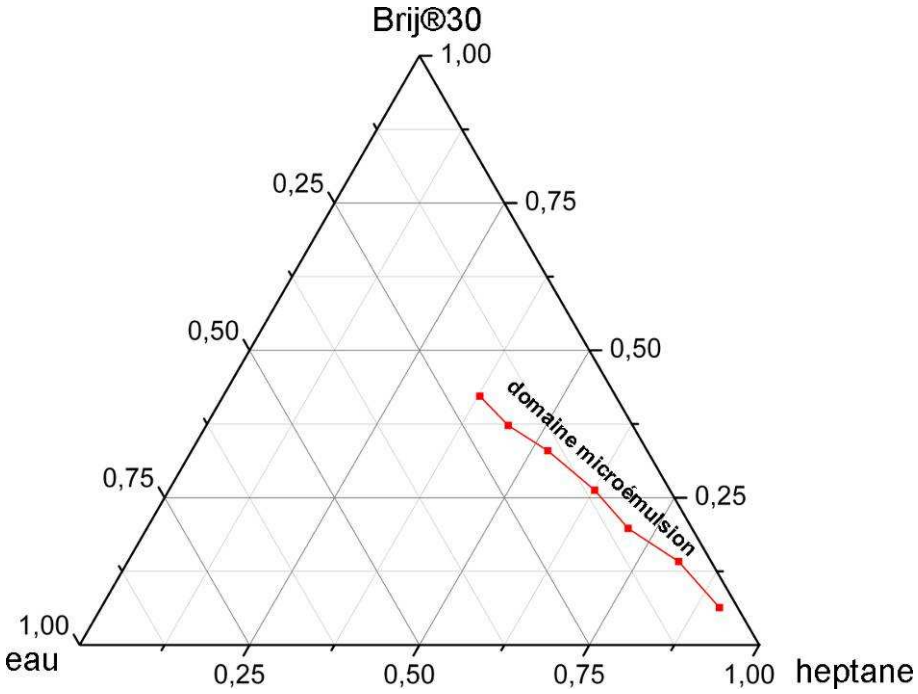


Figure 3.8. Diagramme ternaire du système eau/heptane/Brij®30 (obtenu à température ambiante) avec la limite du domaine de microémulsion (ligne rouge). Les compositions sont indiquées en fractions massiques.

Ce diagramme a été obtenu pour une phase aqueuse pure. Or, Arriagada et Osseo-Asare ont montré pour le système eau/cyclohexane/NP-5 que substituer de l'eau pure par une solution ammoniacale aqueuse réduit considérablement le domaine de microémulsion [64]. N. Gasbi Wolf a déterminé le domaine de microémulsion pour un système avec une phase aqueuse constituée à 29 % massique de NH_3 [78]. Elle n'a déterminé ce domaine de microémulsion que dans une zone très restreinte de compositions (Brij®30 < 15 % massique et solution aqueuse < 6 % massique), mais ses résultats concordent bien avec les nôtres. Ceci indiquerait que le Brij®30 est peu affecté par l'ajout d'ammoniaque, ce qui justifie le choix de ce tensioactif non-ionique.

1.2.1.2. Mode opératoire

Toutes les nanoparticules de cluster@SiO_2 présentées dans cette section ont été préparées à partir du protocole suivant :

Réactifs et quantités de départ :

- *n*-heptane = 47 ml
- Brij®30 = 15 ml
- sol aqueux de cluster = 1,6 ml
- ammoniaque (28 % dans H_2O) = 1,3 ml
- TEOS = 2 ml

Mode opératoire :

Le mode opératoire est illustré sur la Figure 3.9. L'heptane est d'abord mélangé avec le Brij®30. Après 15 min sous agitation, les phases aqueuses (sol de cluster et ammoniaque) sont ajoutées. L'ajout des phases aqueuses provoque l'apparition d'une légère turbidité qui disparaît rapidement sous agitation, ce qui indique la formation de la microémulsion. Le mélange est laissé sous agitation pendant 1 heure afin d'homogénéiser le système, puis le TEOS est ajouté. Après 3 jours de réaction, la microémulsion est déstabilisée en ajoutant un large volume d'éthanol (environ 80 ml), puis les nanoparticules sont lavées et récupérées par centrifugation. Les étapes de lavage seront décrites plus en détails dans la suite de ce chapitre.

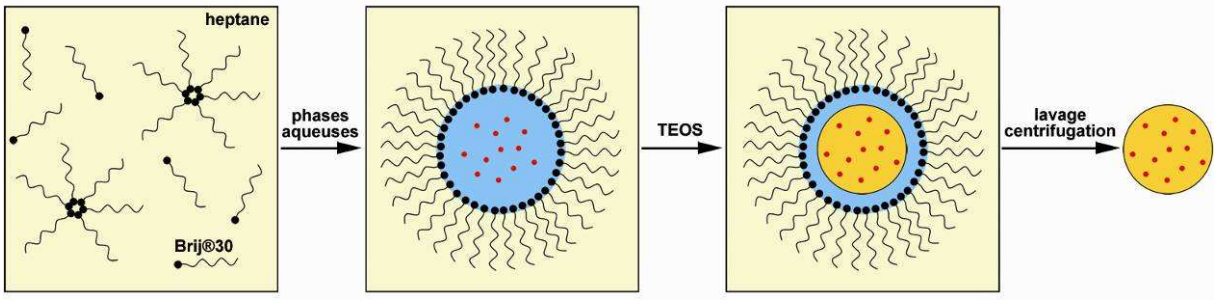


Figure 3.9. Illustration du mode opératoire de la synthèse de nanoparticules de cluster@SiO_2 par microémulsion eau-dans-huile.

1.2.1.3. Encapsulation des composés à cluster

Au final, le seul paramètre à ajuster a été la composition du sol aqueux de cluster qui dépend de la nature des éléments du motif à encapsuler. En effet, les clusters Mo_6 sont plutôt stables dans des mélanges hydro-alcooliques à pH acide alors que les clusters Re_6 sont quant à eux plus stables en solution aqueuse à pH basique.

- Encapsulation des clusters Mo_6

Initialement, les sols de clusters Mo_6 étaient préparés en solubilisant le composé à cluster dans une solution eau/éthanol (ratio volumique : 1/1) avec le pH ajusté à 2 avec de l'acide bromique, suivant ainsi la procédure mise au point par Grasset *et al.* [6]. Le pH était ajusté afin de prévenir l'hydrolyse du cluster et la formation du composé $[Mo_6Br_8(OH)_4(H_2O)_2]\cdot 12H_2O$ comme cela a été montré par Sheldon [79]. Ce composé étant insoluble en phase aqueuse, sa formation provoquerait la déstabilisation de la microémulsion. Cette procédure impliquait une catalyse acide de l'hydrolyse du TEOS et l'ammoniaque ne devait être ajoutée qu'une heure après le TEOS, afin de laisser le temps à celui-ci d'être complètement hydrolysé. Au cours de cette thèse, je me suis rendu compte que l'ajustement du pH du sol de cluster n'améliorait en rien la stabilité de celui-ci. Par conséquent, les sols de cluster Mo_6 ont finalement été préparés en solubilisant les composés à cluster directement dans des mélanges eau/éthanol (ratio volumique : 1/1) sans diminuer le pH. L'ammoniaque était ajoutée directement après le sol aqueux et le TEOS était alors hydrolysé par catalyse basique. Il est important de noter que l'augmentation du pH au sein des micelles par ajout d'ammoniaque n'a jamais provoqué de précipitation des clusters, certainement grâce au caractère confiné des micelles. Dans ces conditions, la concentration des sols de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$ était limitée à 20 mM (concentration finale en clusters de la phase aqueuse = 11 mM). Cependant, pour des synthèses avec des concentrations du sol de cluster supérieures à 15 mM (concentration finale en clusters de la phase aqueuse = 8 mM), le surnageant de la première centrifugation présentait une légère coloration orange indiquant que les clusters ne se retrouvaient pas intégralement encapsulés dans les nanoparticules de silice.

Le composé $Cs_{2-x}(NH_4)_x[Mo_6Br_8(NCS)_6]$ est insoluble dans l'eau, mais comme pour le $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$ (soluble mais instable dans l'eau) il l'est dans un mélange eau/éthanol. Lors du lavage des nanoparticules obtenues le surnageant de la première centrifugation est systématiquement apparu très coloré (coloration orangée indiquant la présence de clusters). De plus, les nanoparticules obtenues apparaissaient incolores et ne présentaient pas de

propriété de luminescence. Nous avons conclu que nos conditions de synthèse ne permettent donc pas l'encapsulation de ce composé dans des nanoparticules de silice. L'hypothèse la plus probable est que ces motifs à cluster migrent dans la phase huileuse au cours de la synthèse.

- Encapsulation des clusters Re_6

Les composés à cluster Re_6 sont parfaitement solubles en solution aqueuse. Brylev *et al.* [80] ont montré qu'en fonction du pH, les motifs à cluster de rhénium avec des groupes hydroxyles en position apicale peuvent former des complexes aquahydroxo ou hexaaqua de formule générale $[Re_6Q_8(H_2O)_n(OH)_{6-n}]^{n-4}$ (Q = S ou Se; n = 0-6). Ce phénomène, dû à la protonation des ligands OH apicaux, provoque des modifications de la composition et de la structure des composés à cluster, ce qui pourrait entraîner une perte des propriétés de luminescence. De plus, la formation de ces complexes provoque aussi la précipitation des clusters ce qui déstabiliserait la microémulsion. Par exemple, le motif $[Re_6Se_8(OH)_6]^{4-}$ est parfaitement stable dans l'eau à pH ~ 14, mais précipite à pH neutre en raison de la formation du composé $[Re_6Se_8(H_2O)_4(OH)_2]$ [80]. Afin d'éviter cet effet de précipitation, les sols de cluster Re_6 ont été mélangés avec l'ammoniaque avant d'être introduits dans la microémulsion. Les limites de solubilité des composés à cluster Re_6 n'ont pas été déterminées avec précision, mais elles varient grossièrement entre 5 et 25 mM en solution basique et en fonction du composé. Avec ces composés à cluster Re_6, les premiers surnageants de centrifugation n'ont jamais présenté de coloration, même en travaillant proche de leur limite de solubilité.

- Localisation de l'éthanol dans la microémulsion

L'encapsulation des clusters Mo_6 nécessite d'utiliser des sols hydro-alcooliques de clusters. Dans ce cas, la localisation de l'éthanol dans la microémulsion reste incertaine. Il peut soit rester dans la phase aqueuse, soit jouer le rôle de co-tensioactif, ou encore migrer dans la phase huileuse [32]. En fonction de sa localisation, l'éthanol peut modifier l'élasticité du film de tensioactif ou la taille des micelles inverses, qui sont tous deux des paramètres pouvant affecter la taille des nanoparticules synthétisées. Dans ses travaux de thèse [78], N. Gasbi Wolf a rapporté qu'à volume de phase aqueuse constant, l'addition d'éthanol dans le système eau/heptane/Brij®30 n'a aucune influence sur la taille des micelles inverses. Ce résultat doit être comparé aux nôtres avec précaution car N. Gasbi Wolf travaillait avec une proportion en phase aqueuse largement inférieure (1 % massique de la microémulsion). N. Gasbi Wolf

considère malgré tout que dans ses conditions l'intégralité du volume d'éthanol produit par l'hydrolyse du TEOS se situe dans la phase aqueuse.

La localisation de l'éthanol a été étudiée dans nos conditions grâce à un indicateur coloré, la phénolphtaléine, qui est principalement soluble dans l'éthanol. Il est incolore à pH acide et vire au rose à pH basique (zone de virage : 8,2 < pH < 10). Une microémulsion a été préparée dans les mêmes conditions que celles décrites précédemment pour l'encapsulation de clusters Mo_6, mais sans cluster. La phase aqueuse est donc un mélange eau/éthanol (ratio volumique : 1/1) dans lequel est solubilisé l'indicateur coloré mais sans clusters. L'ajout d'ammoniaque dans la microémulsion n'a pas provoqué de changement de couleur (Figure 3.10a). Des tests ont été réalisés afin de déterminer la raison de cette absence de coloration (Figure 3.10b-d). Il est apparu que le pH dans la phase aqueuse est suffisant pour faire virer l'indicateur coloré (Figure 3.10b). De plus, lorsque la phase aqueuse et l'heptane sont dans des proportions hors du domaine de microémulsion (Figure 3.10c-d), la phase aqueuse vire de couleur. L'indicateur coloré ne migre donc pas dans l'heptane dans ces conditions. Ces expériences suggèrent que dans les conditions de microémulsion, soit l'éthanol passe dans la phase huileuse et entraîne avec lui l'indicateur coloré, soit un effet de confinement induit un gradient de composition dans la micelle avec l'eau principalement localisée au centre et l'éthanol principalement dans la partie externe. L'indicateur est par conséquent soit dans l'heptane, soit associé avec le film de tensioactif et n'est en aucun cas en contact avec les ions OH^-, d'où l'absence de coloration dans la microémulsion.

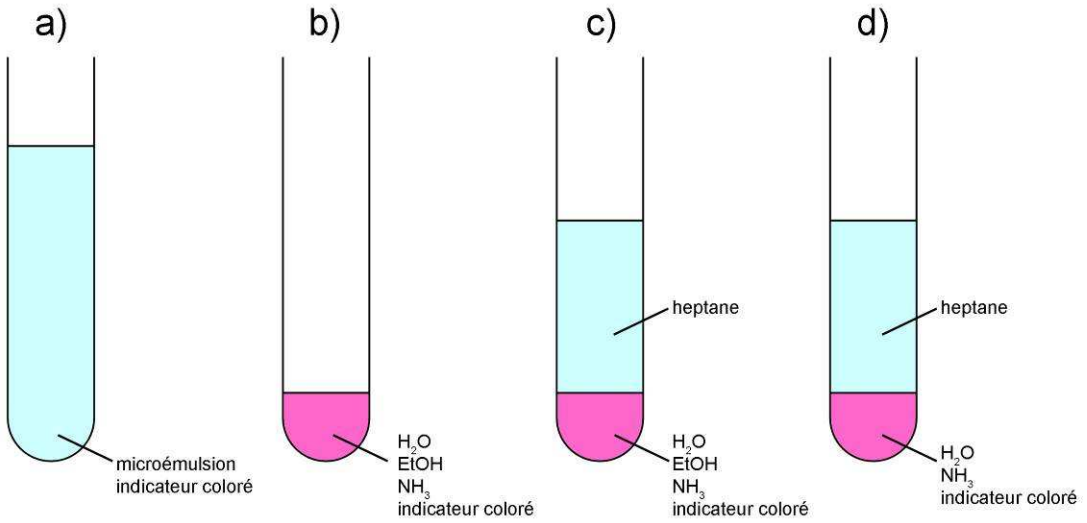


Figure 3.10. Illustration des tests réalisés pour déterminer la localisation de l'éthanol avec de la phénolphtaléine (indicateur coloré). a) microémulsion comme phase aqueuse un mélange H_2O/EtOH (ratio volumique : 1/1) dans lequel est initialement solubilisé l'indicateur coloré. b) phase aqueuse uniquement (pas d'heptane ni de Brij®30). c) phase aqueuse et heptane en proportion hors du domaine de microémulsion. d) idem c) sauf que la phase aqueuse est constituée uniquement d'eau.

La localisation de l'éthanol dans la microémulsion peut expliquer pourquoi le composé $Cs_{2-x}(NH_4)_x[Mo_6Br_8(NCS)_6]$ n'a pas pu être encapsulé dans des nanoparticules de silice. Si les motifs à cluster de ce composé ont une plus grande affinité pour l'éthanol que pour l'eau ils ont pu être entraînés par celui-ci dans la phase huileuse.

En résumé, sur les six de départ cinq composés basés sur des clusters et des cations différents ont été encapsulés avec succès et les nanoparticules suivantes ont été obtenues : $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$, $K_4[Re_6Se_8(OH)_6]@SiO_2$, $K_4[Re_6S_8(OH)_6]@SiO_2$, $Cs_4[Re_6S_8Br_6]@SiO_2$ et $Cs_{1,68}K_{2,32}[Re_6S_8(CN)_4(OH)_2]@SiO_2$. Bien que les motifs des composés à cluster soient chargés négativement, ils ont bien été encapsulés dans la silice. Ces résultats contredisent ceux de Gao *et al.* [81] qui ont rapporté pour l'encapsulation de clusters Re_6 que les motifs chargés négativement ou neutres ne peuvent pas être encapsulés dans de la silice et que seuls des motifs chargés positivement peuvent l'être. Dans les conditions de basicité de la synthèse, la silice et les nucléi formés au cours du processus sont chargés négativement. Gao *et al.* ont donc conclu à des interactions de type électrostatique entre leurs motifs chargés positivement et la matrice de silice. Notons toutefois que Gao *et al.* ne travaillaient pas en milieu confiné. Leur synthèse a consisté à ajouter les clusters une fois qu'un gel de silice a déjà commencé à se former. Nos résultats indiquent que des interactions, de nature autre que purement électrostatique, peuvent se créer entre la silice et des motifs chargés négativement. Les deux hypothèses sur la nature de ces interactions, qui peuvent être soit de type liaison hydrogène ou soit de type liaison covalente, seront discutées à la fin de ce chapitre. Ces hypothèses seront discutées en s'appuyant sur les résultats de la caractérisation des nanoparticules et de leurs propriétés qui vont maintenant être présentés.

1.2.2. Centrifugation des nanoparticules

Ainsi que cela a déjà été mentionné, le lavage et la redispersion des nanoparticules sont des étapes délicates des synthèses par microémulsion. Lorsque la microémulsion est déstabilisée, une partie importante du tensioactif s'adsorbe à la surface des nanoparticules, provocant leur agglomération et précipitation. Afin de disperser correctement les nanoparticules il est donc nécessaire d'éliminer ce tensioactif. Pour cela nous avons utilisé des cycles de centrifugation dans l'eau à très haute vitesse, avec des accélérations pouvant aller jusqu'à 40000 g. L'élimination par centrifugation du tensioactif à la surface des nanoparticules de silice a été vérifiée et évaluée par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du noyau ^1H à l'état

solide et par rotation à l'angle magique (RMN ^{1}H MAS). Plusieurs échantillons de nanoparticules de silice identiques ont été préparés dans les conditions indiquées dans le paragraphe 1.2.1.2. Ces nanoparticules ont été préparées en utilisant une solution eau/éthanol (ratio volumique 1/1) à la place du sol de cluster (conditions de synthèse des nanoparticules de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$ mais sans cluster). Ces échantillons ont été lavés par différents nombres de cycles de centrifugation. Ces différentes étapes de lavage sont indiquées dans le Tableau 3.1. Le solvant de la première étape était constitué de toute la microémulsion à laquelle étaient ajoutés environ 80 ml d'éthanol. Pour toutes les autres étapes, le produit a été dispersé sous ultrasons dans 50 ml du solvant indiqué.

Tableau 3.1. Etapes de lavage des nanoparticules par centrifugation. Les vitesses de centrifugation sont exprimées en force centrifuge relative (RCF pour Relative Centrifugial Force, voir Annexe 1).

étape	solvant	RCF (g)	temps (min)
1	microémulsion + éthanol	10000	10
2	éthanol	20000	20
3	eau	40000	30
4	eau	40000	30
5	eau	40000	30
6	eau	40000	30
7	eau	40000	30
8	eau	40000	30
9	eau	40000	30

Les spectres RMN ^{1}H MAS des nanoparticules enregistrés après chaque étape de centrifugation sont présentés sur la Figure 3.11. Sur ces spectres, la matière organique (tensioactif) est facilement identifiable en raison de la présence de deux bandes qui s'étendent de 0 à 1 ppm et de 2,5 à 3,5 ppm. A titre d'information, le spectre RMN ^{1}H liquide du Brij®30 est donné en Annexe 3. Le signal dont la position se déplace entre 4,5 et 5 ppm correspond aux protons de l'eau. L'encart de la Figure 3.11 montre clairement qu'après la 9ème étape de lavage, le signal correspondant au tensioactif a complètement disparu, ou plus exactement n'est plus visible dans nos conditions d'analyse. Ces résultats valident l'efficacité du processus de lavage de nos nanoparticules. Le protocole de lavage en 9 étapes résumé dans le Tableau 3.1 a donc été appliqué à l'ensemble des nanoparticules synthétisées dans cette thèse. Il faut préciser qu'un cycle de centrifugation supplémentaire à 1000 g pendant 10 min a parfois été appliqué entre la 8ème et la 9ème étape, afin d'éliminer les quelques gros agrégats. Après lavage, les nanoparticules de cluster@SiO_2 peuvent être dispersées dans de l'eau distillée, et les solutions colloïdales ainsi obtenues sont parfaitement limpides et stables (Figure 3.12).

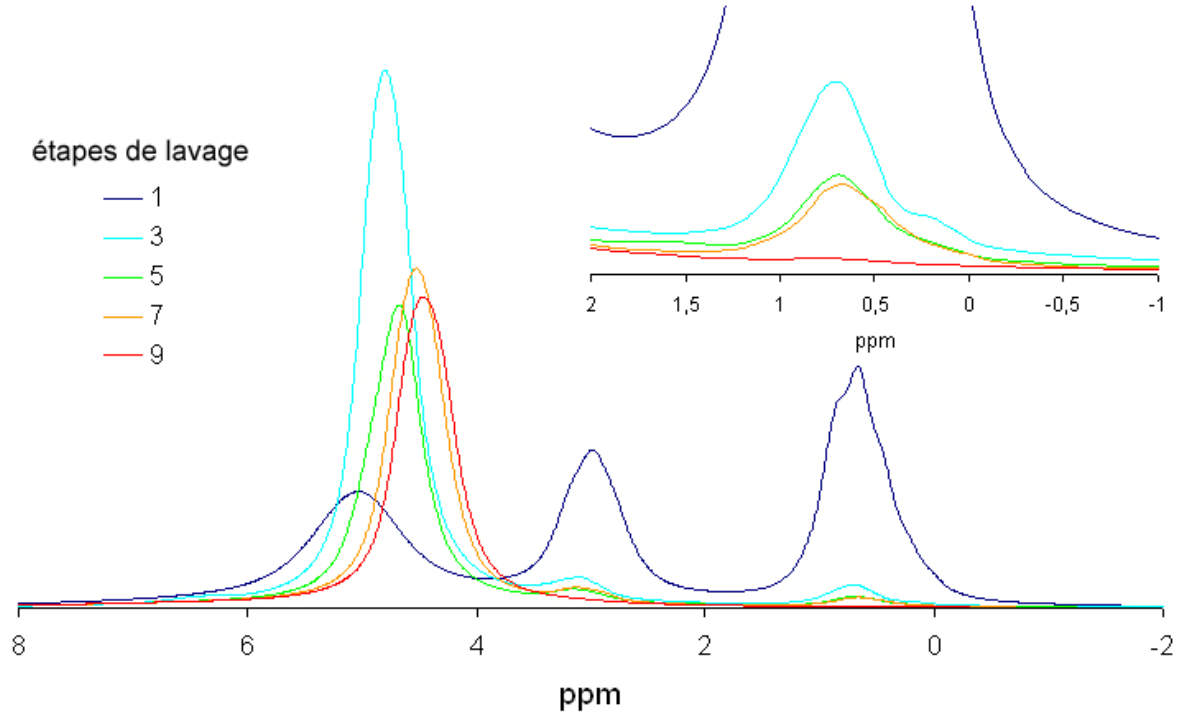


Figure 3.11. Spectres de RMN ^{1}H MAS de nanoparticules de silice en fonction du nombre d'étapes de lavage (voir Tableau 3 .1). Encart : agrandissement sur la bande principale du Brij®30 entre 0 et 1 ppm.

Figure 3.12. Solution colloïdale aqueuse de nanoparticules de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$ (concentration massique ~ 10 g/L).

1.2.3. Etude de la taille et de la morphologie des nanoparticules

1.2.3.1. Etude par microscopie électronique à balayage (MEB)

Les nanoparticules de cluster@SiO_2 ont été observées par MEB. Quel que soit le composé à cluster encapsulé, elles sont parfaitement sphériques et monodisperses en taille. La Figure 3.13 présente un échantillon de nanoparticules de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$ et un échantillon de $K_4[Re_6S_8(OH)_6]@SiO_2$. Ces images MEB ont été réalisées à l'aide d'un microscope Hitachi SU8000 au cours d'un séjour de 6 mois que j'ai effectué au National Institute for Materials Science (NIMS) à Tsukuba au Japon. Les échantillons ont été métallisés avec une très fine couche de platine (~ 3 nm). Ainsi que cela sera démontré par la suite, cette métallisation n'est pas responsable de l'aspect rugueux des nanoparticules. Les nanoparticules de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$ présentent un diamètre moyen de 45 nm. Les nanoparticules de $A_4[Re_6Q_8L_6]@SiO_2$ (A = Cs ou K ; Q = S ou Se ; L = OH, Br ou CN) présentent quant à elles un diamètre moyen de 30 nm, quel que soit le composé à cluster Re_6. De plus, tous les échantillons sont hautement monodisperses avec des écarts types inférieurs à 1,5 nm (i.e. inférieur à 5 % du diamètre moyen).

La différence entre les diamètres des nanoparticules de $Mo_6@SiO_2$ et de $Re_6@SiO_2$ peut s'expliquer par la différence de la nature des phases aqueuses. En effet, dans le cas de l'encapsulation de clusters Re_6, le sol de cluster est constitué uniquement d'eau alors que pour l'encapsulation des clusters Mo_6, ce sol est un mélange eau/éthanol. A même volume de sol de cluster, les nanoparticules de $Mo_6@SiO_2$ et $Re_6@SiO_2$ ont donc été synthétisées à des rapports R différents (2,3 et 3,4 respectivement). Arriagada et Osseo-Asare ont montré que la taille des nanoparticules diminue lorsque R augmente car les processus d'hydrolyse et de nucléation sont favorisés, conduisant à la formation d'un plus grand nombre de nanoparticules de plus petite taille [64]. Cette tendance n'est cependant valable que pour des valeurs de R faibles, pour lesquelles le mécanisme d'agrégation des nucléi de silice par échange intermicellaire n'est pas important.

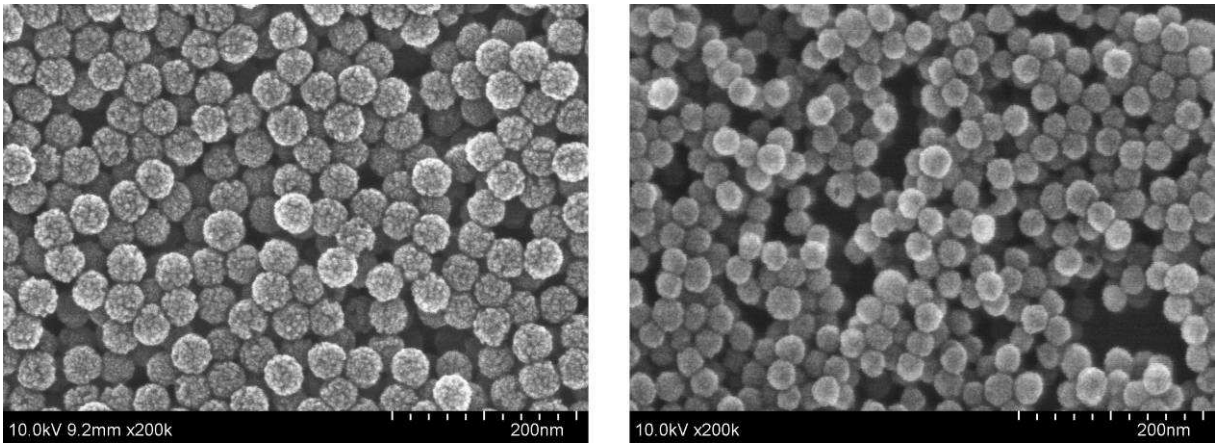


Figure 3.13. Images MEB de nanoparticules de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$ (gauche) et de $K_4[Re_6S_8(OH)_6]@SiO_2$ (droite).

L'influence de la concentration en clusters sur la taille des nanoparticules a été étudiée dans le cas de nanoparticules de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$ en faisant varier la concentration du sol aqueux de 0,005 M à 0,02 M (tous les autres paramètres de synthèse restant identiques). Aucune différence significative sur le diamètre moyen des nanoparticules n'a été observée. Ceci démontre bien l'efficacité de cette technique pour contrôler la concentration en clusters des nanoparticules de silice sans en changer la morphologie. De plus, cette technique est hautement reproductible. La synthèse, dont les conditions sont décrites dans le paragraphe 1.2.1.2, a été répétée 4 fois sans générer de différence significative dans les diamètres moyens obtenus (l'écart type entre les diamètres moyens est inférieur à 2 nm).

1.2.3.2. Etude par microscopie électronique en transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission conventionnelle ne permet pas de distinguer les clusters au sein des nanoparticules de silice (Figure 3.14). En effet, la taille nanométrique de ceux-ci est généralement en dessous de la résolution limite des appareillages classiques, et notamment celle du MET accessible sur le campus de Villejean de l'Université de Rennes 1 (tension d'accélération : 120 kV, source d'électrons : filament de tungstène). L'image MET de la Figure 3.14 confirme néanmoins le caractère rugueux et poreux des nanoparticules synthétisées.

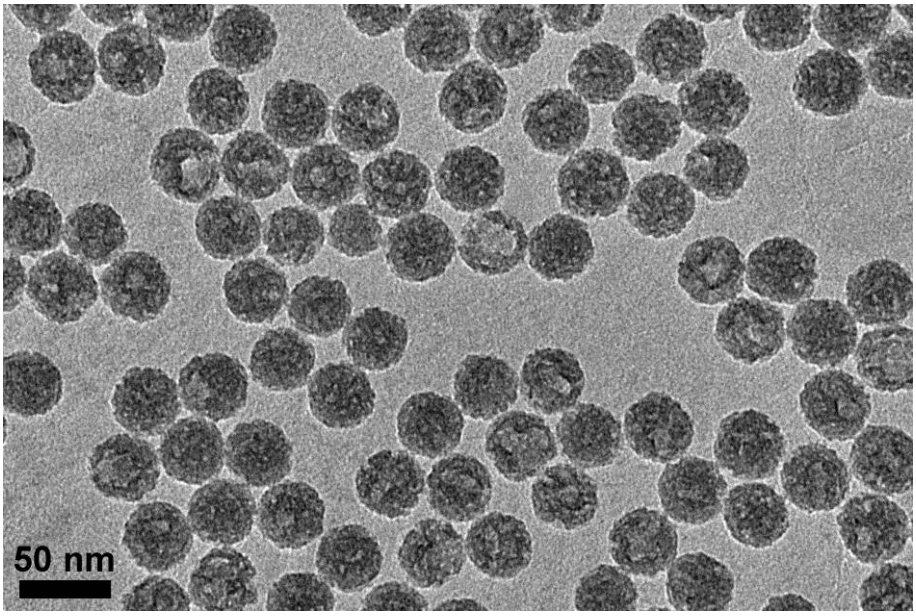


Figure 3.14. Image MET de nanoparticules de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$.

Une technique efficace pour observer les clusters au sein des nanoparticules est la microscopie électronique en transmission à balayage en champ sombre et par détection annulaire des électrons diffusés aux grands angles (HAADF-STEM). Cette technique permet d'obtenir une image dont le contraste est fonction du numéro atomique Z (voir Annexe 1). La grande différence dans la valeur de Z entre les éléments qui composent la silice (Si et O) et les atomes métalliques (Mo ou Re) permet d'observer les clusters au sein des nanoparticules de silice. Des images par microscopie HAADF-STEM ont été obtenues au cours de mon séjour au NIMS, en collaboration avec le groupe de microscopie électronique du Dr. Koji Kimoto. Le microscope, mis au point dans le laboratoire du Dr. Kimoto et dont les détails de la configuration sont donnés en Annexes 1, dispose d'une résolution spatiale de 1 Å avec un déplacement de l'échantillon inférieur à 2 Å/min [82-84]. La Figure 3.15 présente des images HAADF-STEM de nanoparticules de $K_4[Re_6S_8(OH)_6]@SiO_2$, où les clusters apparaissent sous la forme de points plus clairs. La taille moyenne de ces points est de l'ordre de 5 Å, ce qui correspond bien à la taille des clusters (i.e. uniquement l'octaèdre M_6) déterminée à partir des données cristallographiques. Ces images permettent de confirmer l'architecture homogène des nanoparticules synthétisées. En effet, les clusters apparaissent isolés les uns des autres et sont dispersés de façon homogène dans la matrice de silice. Des résultats similaires avaient déjà été obtenus par Grasset *et al.* sur des nanoparticules de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$ [6]. Cette interprétation n'est cependant vraie que pour une analyse en 2 dimensions des nanoparticules. Une analyse par tomographie avec la même technique serait nécessaire afin de confirmer la distribution homogène des clusters dans les 3 dimensions de l'espace.

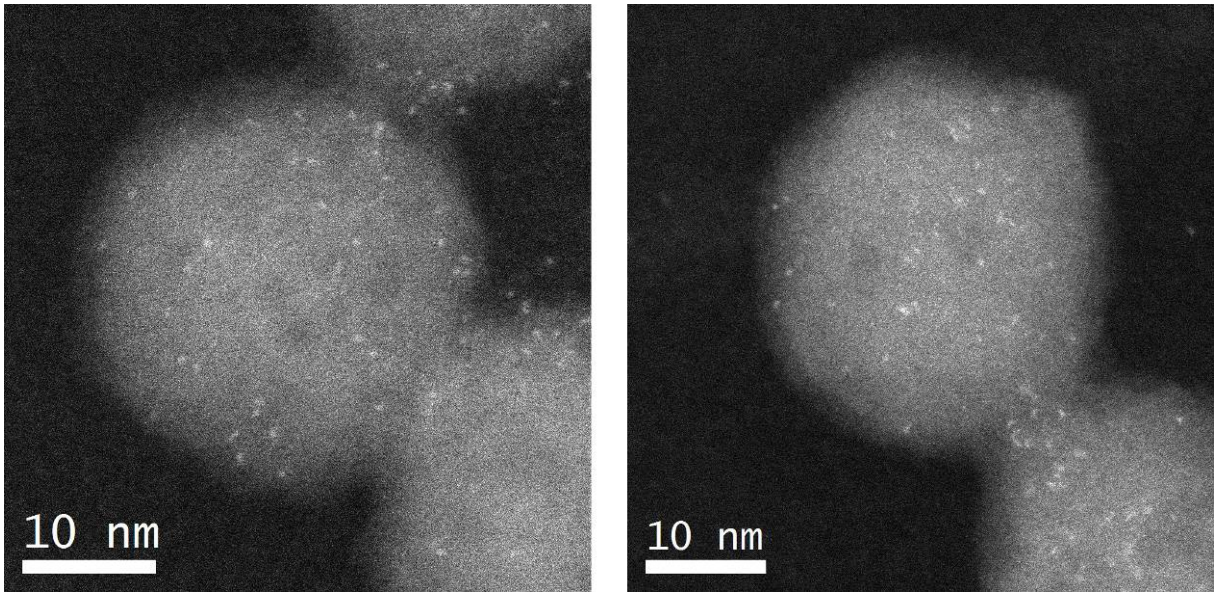


Figure 3.15. Images HAADF-STEM de nanoparticules de $K_4[Re_6S_8(OH)_6]@SiO_2$ (gauche et droite). Les clusters apparaissent sous la forme de points clairs dans la matrice de silice.

Des objets de plus grande taille (entre 20 et 40 nm) ont parfois été observés à l'intérieur de nanoparticules de $K_4[Re_6S_8(OH)_6]@SiO_2$ (Figure 3.16). Ils ont été observés dans un échantillon obtenu au cours d'une synthèse avec un sol aqueux de cluster très proche de sa limite de solubilité. Il est très probable que ces objets soient des nanocristaux de composé à cluster qui n'ont pas été complètement solubilisés. En effet, ces objets sont constitués d'un arrangement périodique de points clairs, dont les centres sont espacés d'environ 8 Å. Cette distance est en bon accord avec la structure du composé $K_4[Re_6S_8(OH)_6]$. En effet, elle correspond à la distance centre à centre des clusters (paramètre de maille = 8,5 Å, voir Annexe 2). Les zones plus sombres entre les points clairs correspondent alors à l'espace occupé par les ligands et les contre-cations.

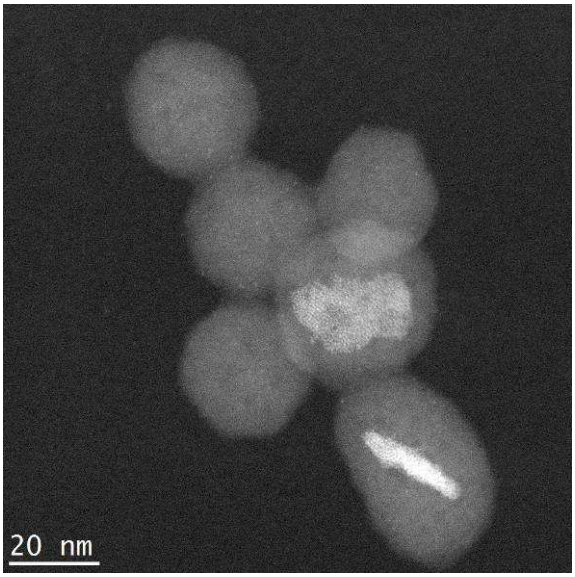


Figure 3.16. Image HAADF-STEM de nanoparticules de $K_4[Re_6S_8(OH)_6]@SiO_2$. Les clusters apparaissent sous la forme de points plus clairs et de cristaux non solubilisés.

- Stabilité des clusters sous un faisceau d'électrons

La technique HAADF-STEM a permis de contrôler la stabilité des clusters au sein de la matrice de silice sous irradiation d'électrons. Pour cela, une même zone d'un échantillon a été imagée avant et après 20 minutes sous le faisceau d'électrons (tension d'accélération : 200 kV). La comparaison des 2 images HAADF-STEM (Figure 3.17) montre que les clusters ne se déplacent pas ou très peu. Les très légers déplacements de certains clusters peuvent en réalité être attribués à des déplacements de la matrice de silice. En effet, au cours de cette expérience nous avons aussi observé la disparition de taches sombres dans la matrice, ce qui correspond certainement à la complétion des pores de la silice.

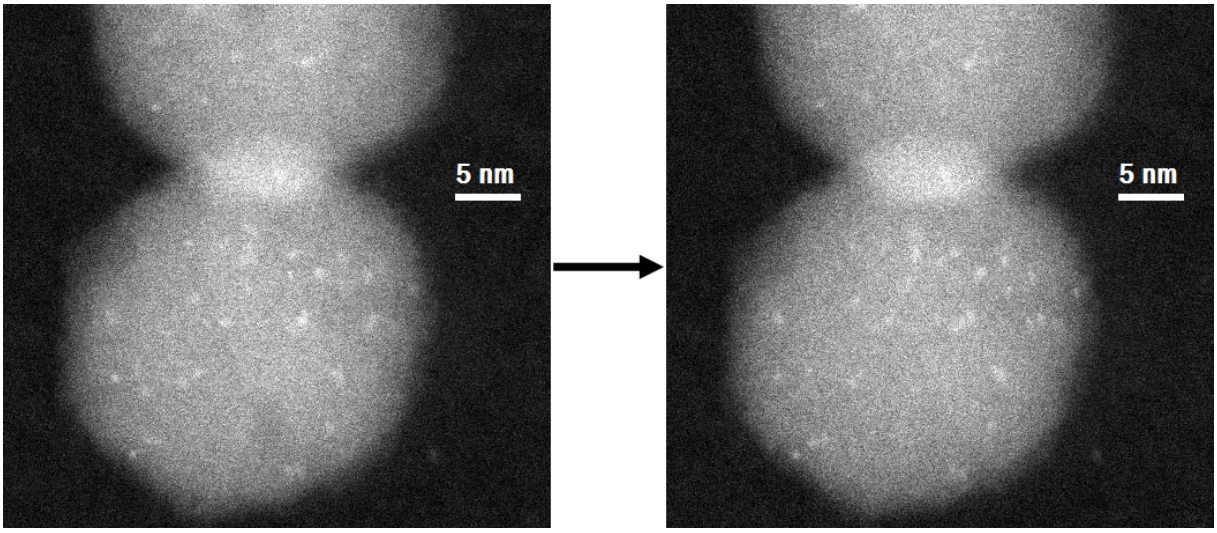


Figure 3.17. Images HAADF-STEM de nanoparticules de $K_4[Re_6S_8(OH)_6]@SiO_2$ avant (gauche) et après (droite) 20 minutes sous le faisceau d'électrons.

1.2.3.3. Etude par manométrie d'adsorption d'azote

La surface spécifique des nanoparticules a été mesurée par manométrie d'adsorption d'azote, en utilisant le modèle BET (pour Brunauer, Emmett et Teller qui ont développé la théorie sur laquelle se basent ces mesures). Les mesures ont été réalisées à l'IUT de Saint Brieuc par la méthode dite « BET 5 points » (voir Annexe 1), à la fois sur des nanoparticules de SiO_2 et sur des nanoparticules de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$. Les deux échantillons ont été préparés selon le même mode opératoire, les phases aqueuses étant des mélanges eau/éthanol (ratio volumique : 1/1). Les nanoparticules de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$ ont été préparées avec une concentration du sol de cluster de 0,015 M. Les nanoparticules de SiO_2 et de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$ présentent une surface spécifique de 327,6 ± 12,6 m^2/g et de 347,7 ± 9,5 m^2/g respectivement. Cette différence n'est pas significative, et nous pouvons donc considérer que les clusters n'ont pas d'influence sur la surface spécifique des nanoparticules de silice. Ces deux échantillons sont constitués de nanoparticules de 45 nm de diamètre. Pour comparaison, la surface spécifique théorique développée par des nanoparticules parfaitement lisses et non poreuses avec tel un diamètre et une masse volumique de $2{,}2.10^6$ g/m^3 est de 60 m^2/g. Cette valeur théorique pour des nanoparticules denses illustre bien le caractère rugueux et/ou poreux des nanoparticules synthétisées, dont la surface spécifique réelle est près de 5 fois supérieure.

1.2.3.4. Contrôle de la taille des nanoparticules

L'objectif de ces travaux était d'obtenir des nanoparticules de moins de 50 nm de diamètre. Quelques essais ont toutefois été réalisés afin de faire varier la taille des nanoparticules synthétisées jusqu'à une centaine de nm. Les compositions des synthèses et leurs positions dans le diagramme ternaire ont été calculées en considérant l'ammoniaque dans la phase aqueuse ($m_{phase\ aqueuse} = m_{H2O} + m_{NH3}$) et le TEOS dans la phase huileuse ($m_{phase\ huileuse} = m_{heptane} + m_{TEOS}$). Les calculs ont donc été effectués pour de la composition initiale. Au cours de la réaction, le TEOS consomme de l'eau, produit de l'éthanol et forme des monomères de silice hydrolysés qui migrent dans la phase aqueuse.

- Effet du rapport R (R = [H_2O]/[Brij®30])

La première méthode pour faire varier la taille des nanoparticules a consisté à faire varier le rapport R entre 3 et 7. Les compositions de plusieurs synthèses sont reportées sur le diagramme ternaire de la Figure 3.18. Pour chaque synthèse une image MEB des nanoparticules obtenues est présentée et le diamètre moyen ainsi que le rapport R sont indiqués. Avec cette méthode, des nanoparticules ont été obtenues dans la gamme 30-40 nm. De plus, nous avons déjà vu auparavant (paragraphe 1.2.3.1.) que substituer la moitié du sol aqueux par de l'éthanol permet d'obtenir des nanoparticules de 45 nm de diamètre. En faisant varier le rapport R, N. Gasbi Wolf a, quant à elle, réussi à synthétiser dans le système eau/heptane/Brij®30 des nanoparticules de silice dans la gamme 30-50 nm. Nous avons également synthétisé des nanoparticules à partir du même rapport R mais avec des compositions phase aqueuse/phase huileuse/Brij®30 différentes (Figure 3.18). Les nanoparticules obtenues présentent des diamètres moyens différents. Le rapport R n'est donc pas un paramètre suffisant pour ajuster la taille des nanoparticules au-delà de 50 nm.

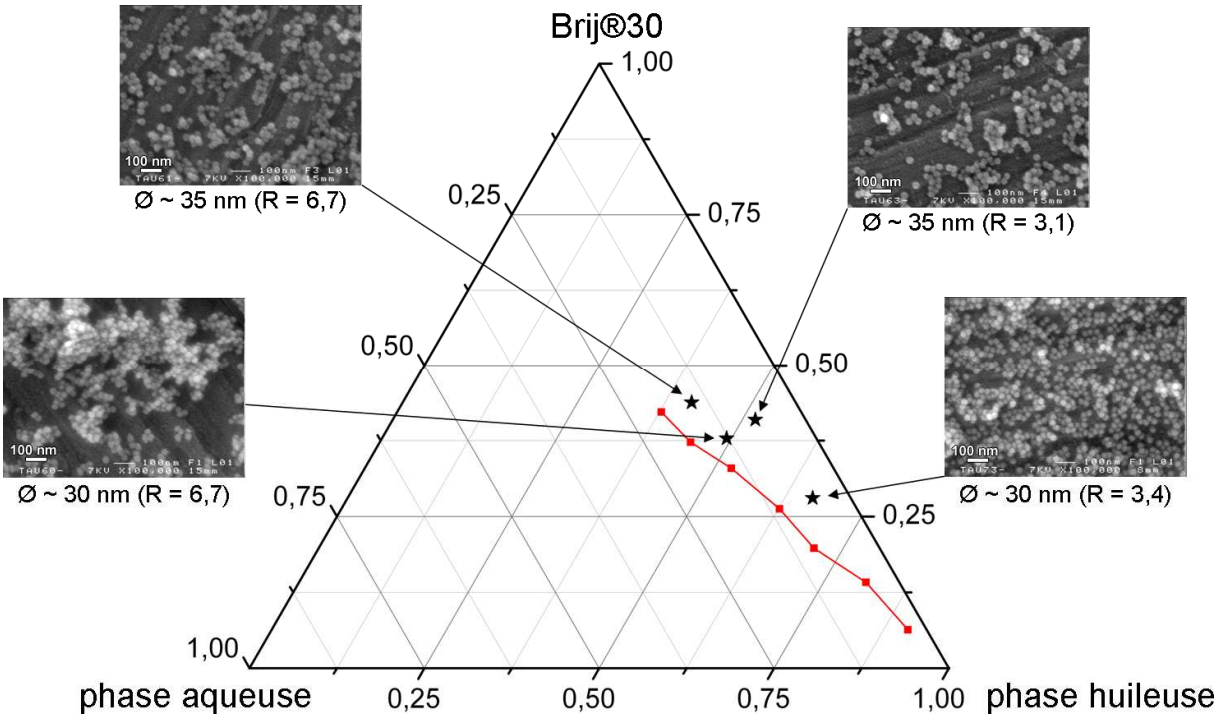


Figure 3.18. Diagramme ternaire du système phase aqueuse/heptane/Brij®30. La limite du domaine de microémulsion (ligne rouge) est celle qui a été déterminée dans le cas où la phase aqueuse est uniquement constituée d'eau (cf. Figure 3.8), alors que dans le cas des synthèses, la phase aqueuse est constituée d'eau et d'ammoniaque. Les compositions sont indiquées en fractions massiques. Les étoiles représentent les compositions de départ des synthèses de nanoparticules de silice. Pour chaque synthèse sont reportés le rapport R, une image MEB des nanoparticules obtenues et leur diamètre moyen.

- Effet de la quantité du précurseur de silice introduit

Une technique relativement simple pour faire varier la taille des nanoparticules consiste à faire varier la quantité de précurseur de silice introduit. Des nanoparticules de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$ ont été synthétisées en faisant varier la concentration en TEOS dans la microémulsion (tous les autres paramètres restant identiques, R = 2,8). Les diamètres moyens des nanoparticules obtenues sont reportés sur la Figure 3.19. Dans la gamme étudiée, la taille des nanoparticules augmente linéairement avec la concentration en TEOS, ce qui est conforme aux résultats obtenus par Arriagada et Osseo-Asare pour des temps de réactions relativement « courts » (21 heures) [65]. Cependant, ces auteurs ont également montré que pour des temps de réaction supérieurs à 1 mois, la tendance s'inverse, la taille des nanoparticules diminue quand la concentration en TEOS augmente. Ces résultats ont été justifiés par une consommation incomplète du TEOS pour des temps de réactions courts. Dans leur système, l'augmentation de la concentration en TEOS favorise la formation d'un plus grand nombre de nanoparticules de plus petite taille, mais cet effet n'est visible que pour des temps de réaction longs pour lesquels la consommation du TEOS est complète. De plus, la vitesse de croissance des nanoparticules augmente avec la concentration en TEOS. Par conséquent, avec des temps de réaction courts pour lesquels la consommation du TEOS est incomplète, la taille des nanoparticules augmente avec la concentration en TEOS.

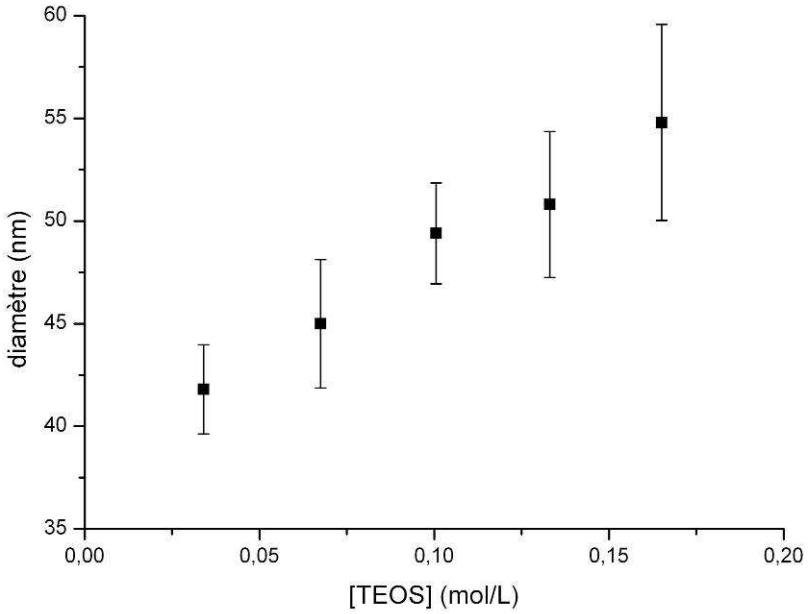


Figure 3.19. Diamètre moyen des nanoparticules de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$ en fonction de la concentration en TEOS dans la microémulsion (tous les autres paramètres restant identiques, avec R = 2,8).

- Effet de la nature du précurseur de silice introduit

Des nanoparticules de tailles plus importantes ont été préparées en combinant le TEOS avec d'autres précurseurs de silice, tels que des organosilanes. La figure 3.20 montre notamment des nanoparticules de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$ obtenues en remplaçant le volume de TEOS par le même volume d'un mélange de TEOS et de 3-aminopropyltrimethoxysilane (APTMS), tous les autres paramètres restant identiques à ceux décrits dans le paragraphe 1.2.1.2. Les nanoparticules présentent alors des diamètres pouvant être supérieurs à 100 nm. L'augmentation du diamètre des nanoparticules s'accompagne d'une augmentation de leur polydispersité. Ceci est probablement lié à une déstabilisation de la microémulsion au fur et à mesure que les nanoparticules croissent à l'intérieur des micelles.

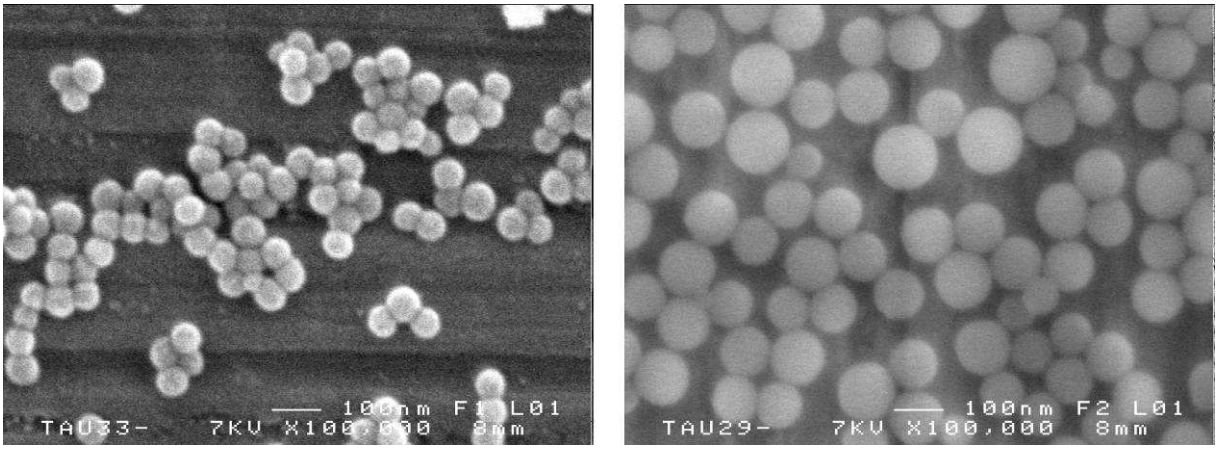


Figure 3.20. Images MEB de nanoparticules de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$ présentant des diamètres moyens de 70 nm (gauche) et 105 nm (droite). Elles ont été obtenues par microémulsion en utilisant des mélanges TEOS/APTMS en différentes proportions comme précurseurs de silice (ratios volumiques TEOS/APTMS de 3/1 et 1/1 pour obtenir des nanoparticules de 70 nm et 105 nm de diamètre respectivement).

1.3.4. Dosage des clusters encapsulés dans la silice

Afin de quantifier les clusters présents dans les nanoparticules de silice, des échantillons de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$ ont été analysés par spectrométrie d'émission optique par torche plasma (ICP-OES pour Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry). Les éléments Si, Mo, Br et Cs ont été dosés par cette technique. Les concentrations trouvées sont relatives car elles dépendent fortement de la quantité de matière qui a été perdue au cours des cycles de centrifugation. Pour cette raison, les résultats des analyses par ICP-OES sont présentés dans cette section sous la forme de ratios molaires entre les éléments du composé à cluster et le silicium. Ces ratios nous permettent d'évaluer la concentration en clusters dans les nanoparticules de silice. Les valeurs expérimentales ont également été comparées aux valeurs

théoriques qui ont été calculées en considérant que l'intégralité du TEOS a été condensée en SiO_2 et que l'intégralité du composé à cluster introduit dans la synthèse a été encapsulée dans la silice.

- Influence de la centrifugation sur la concentration en clusters dans les nanoparticules de silice

Etant donné les forces centrifuges mises en œuvre dans les cycles de lavage, nous pouvions craindre qu'une partie des clusters soit éliminée des nanoparticules par un procédé physico-chimique de type osmotique, qui serait mécaniquement assisté au cours de la centrifugation. Afin de vérifier la stabilité des clusters dans les nanoparticules, plusieurs échantillons de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$ identiques ont été synthétisés selon le protocole décrit dans le paragraphe 1.2.1.2. ($C_{sol\ cluster}$ = 0,015 mol/L). Les échantillons ont subi plusieurs étapes de lavage, selon le protocole en 9 étapes décrit dans le paragraphe 1.2.2. Les nanoparticules ont ensuite été dispersées dans de l'eau puis analysées par ICP-OES. Les résultats sont reportés sur la Figure 3.21 en fonction du nombre d'étapes de lavage. Il apparaît que la concentration en clusters dans les nanoparticules de silice n'évolue pas de façon significative en fonction du nombre d'étapes de lavage. La centrifugation à haute vitesse ne provoque pas le départ des motifs à cluster Mo_6 hors des nanoparticules.

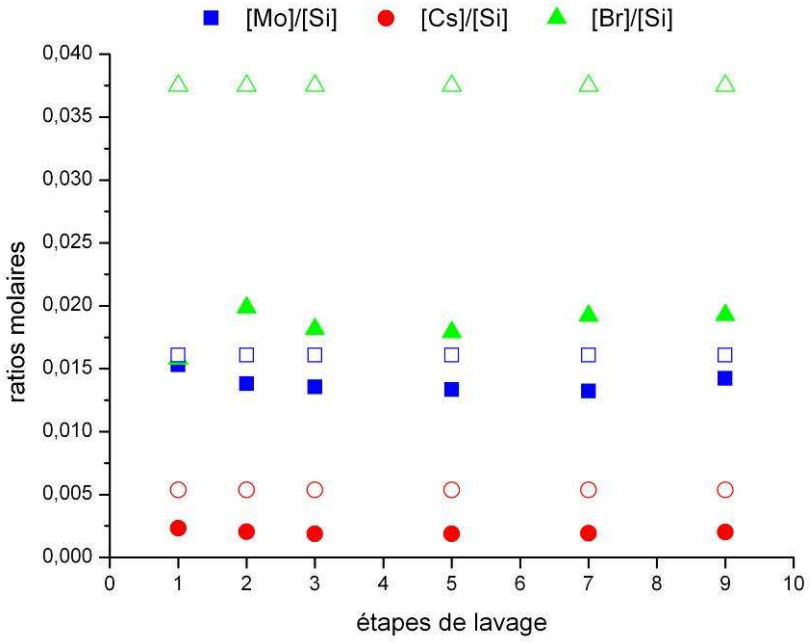


Figure 3.21. Ratios molaires entre les éléments du composé à cluster et le silicium, mesurés par ICP-OES (symboles pleins) et théoriques (symboles vides), pour une concentration initiale du sol de cluster de 0,015 mol/L.

- Efficacité de l'encapsulation

La Figure 3.21 montre que la concentration en clusters dans les nanoparticules est systématiquement inférieure à la concentration théorique. Cette différence est due à une encapsulation incomplète des clusters dans la silice. Afin d'étudier l'efficacité de l'encapsulation des clusters, des échantillons ont été préparés à partir de sols de cluster de différentes concentrations (quantité de TEOS constante). La Figure 3.22 présente les résultats des analyses ICP-OES sur ces échantillons après 5 étapes de lavage. La concentration en clusters dans les nanoparticules de silice évolue linéairement avec la concentration du sol de cluster. Cependant, l'écart entre les ratios théoriques et les ratios expérimentaux augmente en même temps que la concentration du sol de cluster. Il apparaît donc que le rendement d'encapsulation du composé à cluster diminue lorsque la quantité du composé augmente. Ceci est en bon accord avec l'observation d'une coloration dans le premier surnageant de centrifugation pour des synthèses avec des concentrations en cluster élevées.

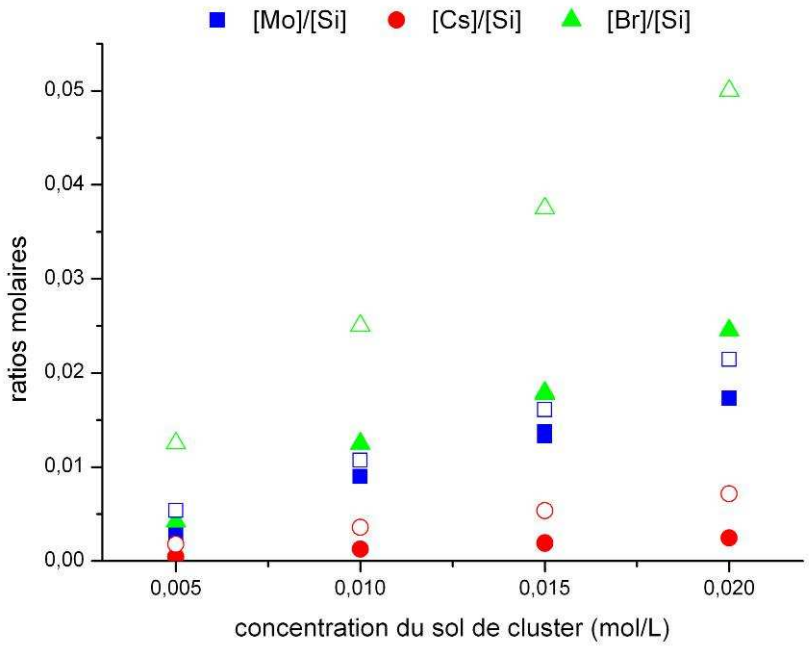


Figure 3.22. Ratios molaires entre les éléments du composé à cluster et le silicium, mesurés par ICP-OES (symboles pleins) et théoriques (symboles vides), en fonction de la concentration initiale du sol de cluster, et après 5 étapes de lavage (voir Tableau 3.1).

- Etude des ratios [Mo]/[Br] et [Mo]/[Cs]

Nous venons de voir que les ratios entre les éléments du composé à cluster et le silicium sont inférieurs aux ratios théoriques. Les résultats des analyses ICP-OES montrent aussi que l'écart est plus important pour le Br que pour le Mo. Ceci peut s'expliquer par un départ des ligands Br apicaux au cours de la synthèse. En effet, les ratios [Mo]/[Br], reportés sur la

Figure 3.23a, indiquent un ratio [Mo]/[Br] moyen de 0,73. En considérant 6 atomes de Mo, ce ratio donne un équivalent de 8,2 atomes de Br. Ce qui correspond particulièrement bien au départ des 6 Br apicaux sur les 14 atomes de Br par motif à cluster. Il est possible que ces ligands Br soient remplacés par exemple par des groupes OH. Ce point sera discuté plus loin dans ce chapitre avec l'étude des propriétés de luminescence. En ce qui concerne le césium, les analyses montrent un ratio [Mo]/[Cs] moyen de 7,0. En considérant 6 atomes de Mo, ce ratio donne un équivalent de 0,9 atomes de Cs. Dans les nanoparticules le césium n'est cependant pas nécessairement associé aux motifs, il peut aussi servir de contre cation pour la silice qui est chargée négativement dans nos conditions de synthèse.

Malgré ces observations, les nanoparticules continueront à être dénotées $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$ tout au long de ce manuscrit.

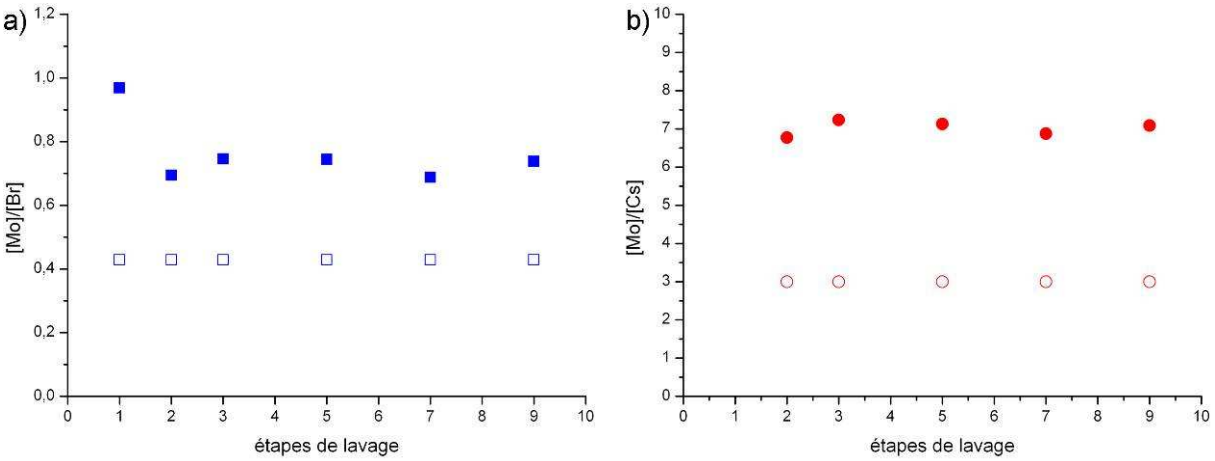


Figure 3.23. Ratios molaires [Mo]/[Br] (a) et [Mo]/[Cs] (b) mesurés par ICP-OES (symboles pleins) et théoriques (symboles vides), pour des nanoparticules de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$ préparées à partir d'une concentration initiale du sol de cluster de 0,015 mol/L.

Aucune analyse n'a été réalisée à ce jour sur des nanoparticules de $Re_6@SiO_2$. Cependant, j'ai pu observer dans le cas des nanoparticules de $Cs_{1,68}K_{2,32}[Re_6S_8(CN)_4(OH)_2]@SiO_2$ qu'un cycle de centrifugation à 40000 g dans de l'eau distillée fait sortir le composé à cluster de la silice. En effet, le surnageant d'une telle centrifugation apparaissait alors très coloré et les nanoparticules récupérées apparaissaient quant à elles parfaitement incolores. De plus, les nanoparticules ne présentent alors plus de propriété de luminescence. Ce phénomène n'a pas été observé pour les autres nanoparticules de $Re_6@SiO_2$, qui ont supporté la centrifugation à haute vitesse sans perdre leurs propriétés de luminescence.

1.2.5. Etude des propriétés optiques des nanoparticules

1.2.5.1. Propriétés de luminescence à l'état solide

Les propriétés de luminescence des nanoparticules ont été étudiées sur poudre. Les spectres d'émission et d'excitation des nanoparticules de cluster@SiO_2 ont été enregistrés dans les mêmes conditions, et ont été comparés à ceux des composés à cluster correspondants (Figure 3.24). Les nanoparticules de cluster@SiO_2 présentent des spectres d'émission similaires à ceux des composés à cluster de départ. Nous pouvons toutefois noter des décalages du maximum du spectre d'émission suite à l'encapsulation de la plupart des composés à cluster. Le composé $Cs_{1,68}K_{2,32}[Re_6S_8(CN)_4(OH)_2]$ est le seul à ne pas présenter de décalage significatif (inférieur à 10 nm). Les composés avec des ligands OH en positions apicales, à savoir $K_4[Re_6Se_8(OH)_6]$ et $K_4[Re_6S_8(OH)_6]$, présentent des décalages de 15 et 20 nm respectivement vers de plus grandes longueurs d'onde. Gao *et al.* ont aussi observé des décalages des maximums d'émission dans le cas d'encapsulation de clusters Re_6 dans des nanoparticules de silice [81]. Dans leur cas, ces décalages sont hypsochromique (vers le bleu), alors que nous avons mis en évidence des décalages bathochromiques (vers le rouge). Gao *et al.* ont attribué ces décalages à un effet rigidochromique de la matrice de silice sur les clusters. Il s'agit d'un effet propre aux complexes de coordination qui intervient lorsque l'environnement des molécules devient plus rigide [85]. Des modifications dans l'environnement des clusters et par conséquent des déplacements énergétiques sont probablement à l'origine des ces faibles décalages. L'interprétation de ces effets sera à nouveau abordée à la fin de ce chapitre.

Des différences plus importantes sont observées pour les composés à cluster avec des ligands Br en positions apicales. L'encapsulation des composés $Cs_4[Re_6S_8Br_6]$ et $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$ dans les nanoparticules a pour effet un décalage de l'émission vers de plus faibles longueurs d'onde de 100 et 70 nm respectivement. Notons aussi que le spectre d'émission de $Cs_4[Re_6S_8Br_6]@SiO_2$ (Figure 3.24d) est identique à celui de $K_4[Re_6S_8(OH)_6]@SiO_2$ (Figure 3.24b). Au regard des différents résultats, ces décalages sont très certainement dus au départ des ligands Br apicaux de ces motifs à cluster au cours de leur encapsulation. En effet, ce départ a déjà été envisagé suite aux analyses par ICP-OES dans le cas des nanoparticules de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$. Les ligands Br apicaux peuvent être remplacés soit par des groupes OH, soit par des groupes « OSi », c'est-à-dire en formant un pont oxygène entre les clusters et la matrice de silice (M−O−Si). Ces hypothèses étant liées à la

discussion sur l'interaction entre les clusters et la silice, elles seront traitées à la fin de ce chapitre.

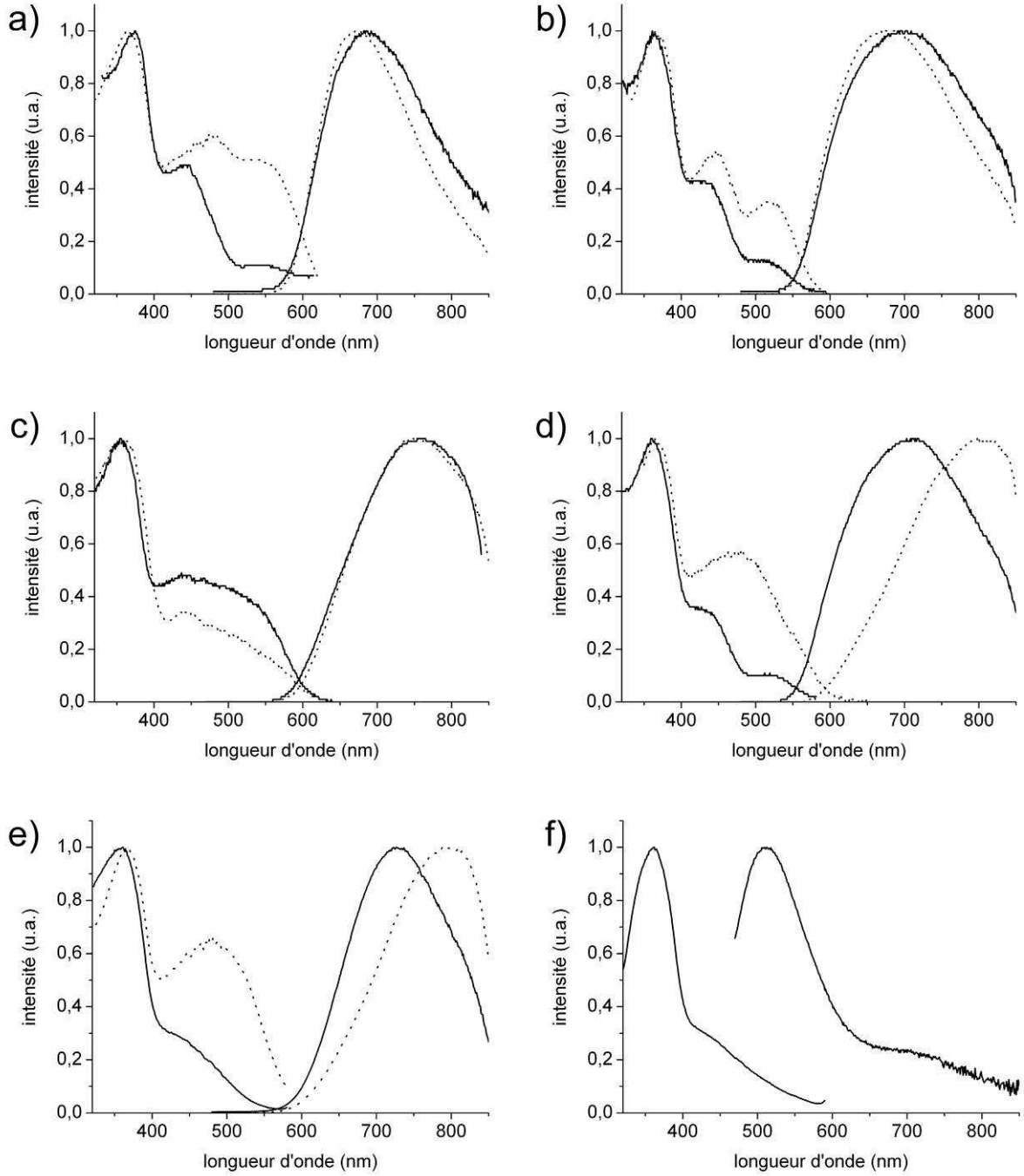


Figure 3.24. Spectres d'émission et d'excitation des nanoparticules de cluster@SiO_2 (traits pleins) comparés avec ceux du composé à cluster correspondant (traits pointillés) pour a) $K_4[Re_6Se_8(OH)_6]@SiO_2$, b) $K_4[Re_6S_8(OH)_6]@SiO_2$, c) $Cs_{1,68}K_{2,32}[Re_6S_8(CN)_4(OH)_2]@SiO_2$, d) $Cs_4[Re_6S_8Br_{14}]@SiO_2$, e) $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$ et f) SiO_2. Tous les spectres d'émission sont obtenus pour une excitation à 450 nm. Les spectres d'excitation sont obtenus en enregistrant l'émission au maximum du spectre d'émission non corrigé obtenu pour une excitation à 450 nm (entre 600 et 700 nm en fonction du composé), sauf pour la silice (f) dont le spectre d'excitation a été obtenu en enregistrant l'émission à 700 nm.

L'allure des spectres d'excitation est quant à elle sujette à questionnement. Tous les spectres d'excitation présentent une bande centrée à 350 nm, y compris pour l'échantillon de silice pure (Figure 3.24f). Elle ne peut donc pas être attribuée à un phénomène de luminescence des composés à cluster. De plus, ces spectres d'excitation ont été enregistrés pour une émission à 700 nm. Or la silice n'émet pas à 700 nm. Il est donc probable que cette bande d'excitation soit un artefact. Par conséquent, il est difficile de comparer et de commenter l'évolution des spectres d'excitation. Nous pouvons toutefois noter que le spectre d'excitation des nanoparticules de $Cs_4[Re_6S_8Br_6]@SiO_2$ est identique à celui des nanoparticules de $K_4[Re_6S_8(OH)_6]@SiO_2$. Cette observation va dans le même sens que celle faite sur les spectres d'émission.

1.2.5.2. Absorption UV-visible et propriétés de luminescence en solution

L'étude complète des propriétés optiques en solution a été réalisée sur les nanoparticules de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$.

- Absorption UV-visible

Après lavage et redispersion dans de l'eau, le spectre d'absorption UV-visible de nanoparticules de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$ a été enregistré. La Figure 3.25 présente les spectres d'absorption de nanoparticules de SiO_2, de nanoparticules de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$, d'une solution de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$ dans de l'éthanol et d'une solution de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$ dans de l'eau. Le spectre d'absorption de la solution de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$ dans de l'éthanol correspond bien à celui des motifs $[Mo_6Br_{14}]^{2-}$ qui sont stables dans ce milieu. En solution aqueuse, ces motifs ne sont pas stables et s'hydrolysent, ce qui se traduit par un échange des ligands Br apicaux pour des groupes OH^- et H_2O, observable par une modification du spectre d'absorption. Or il apparaît, à un facteur de dilution près, que le spectre d'absorption des nanoparticules de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$ correspond bien à celui de la solution de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$ dans de l'eau, et non pas à celui de la solution de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$ dans de l'éthanol. Cette nouvelle observation confirme les précédentes sur l'échange des ligands Br apicaux au cours du procédé de microémulsion.

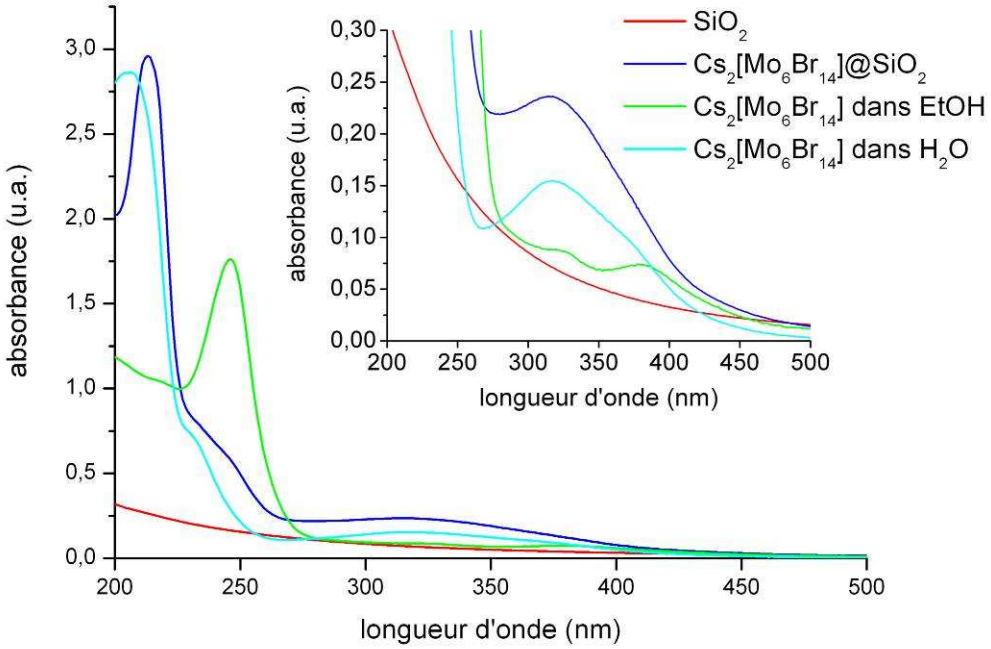


Figure 3.25. Spectres d'absorption UV-visible de nanoparticules de SiO_2, de nanoparticules de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$, d'une solution de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$ dans de l'éthanol et d'une solution de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$ dans de l'eau. Encart : agrandissement sur les bandes d'absorption entre 300 et 400 nm.

- Propriétés de luminescence des nanoparticules en solution en fonction de la teneur en oxygène

Ainsi que cela a déjà été mentionné dans le chapitre 2, la luminescence des composés à cluster est éteinte en solution en raison de la présence d'oxygène dissous [1]. Une simple observation sous lampe UV permet de constater que les nanoparticules de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO2$ restent luminescentes lorsqu'elles sont dispersées dans de l'eau (Figure 3.26). Sur la Figure 3.27 sont présentées des solutions de motifs $[Re_6S_8(OH)_6]^{4-}$ avant et après encapsulation dans des nanoparticules de silice. Ces photographies montrent que ces motifs ne sont luminescents dans l'eau que s'ils sont encapsulés dans des nanoparticules de silice.

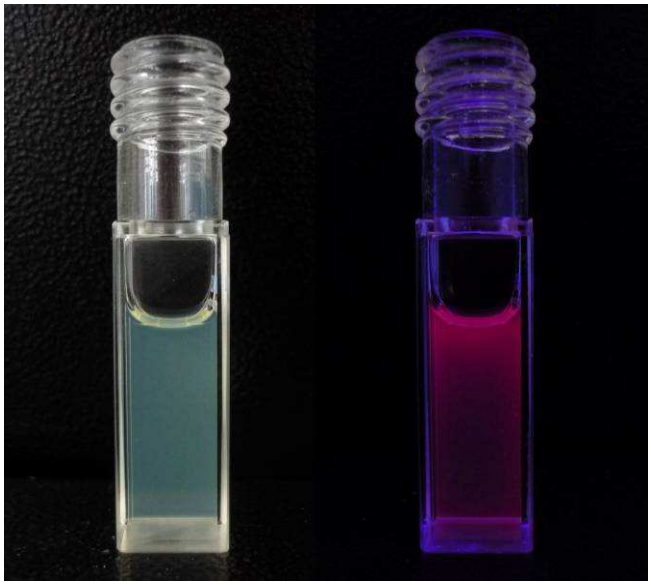


Figure 3.26. Nanoparticules de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$ dispersées dans de l'eau, photographiées à la lumière du jour (gauche) et sous irradiation UV à 365 nm (droite).

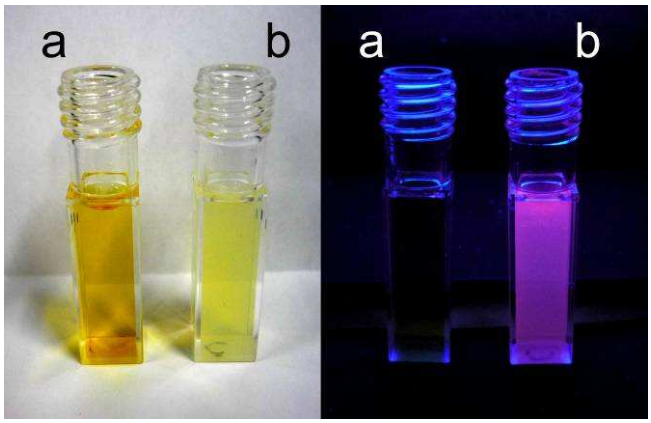


Figure 3.27. Solutions aqueuses de $Cs_4[Re_6S_8Br_6]$ (a) et de $Cs_4[Re_6S_8Br_6]@SiO_2$ (b), photographiées à la lumière du jour (gauche) et sous irradiation UV à 365 nm (droite).

Nous avons déjà montré que la silice synthétisée par notre procédé est poreuse. L'eau, et par conséquent l'oxygène, ont toujours accès aux clusters. Nous avons donc mené une étude afin de déterminer dans quelle mesure les propriétés de luminescence des nanoparticules de cluster@SiO_2 sont affectées en solution par la présence d'oxygène dissous. Pour cela, des nanoparticules de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$ ont été dispersées dans de l'eau après lavage. Cette solution colloïdale a été placée dans une cellule étanche en quartz aux quatre faces polies et le spectre d'émission des nanoparticules a été enregistré. Puis nous avons fait buller de l'argon pendant 3 heures dans la cellule afin de d'éliminer l'oxygène dissous dans la solution, et le spectre d'émission a de nouveau été enregistré. Enfin, nous avons fait buller de l'oxygène dans la cellule pendant 24 heures en enregistrant le spectre d'émission après 5 min, 10 min, 20 min, 1 h 20, et 24 h. A chaque fois, le spectre d'émission a été enregistré en même temps

que celui d'une solution standard de rhodamine. La Figure 3.28 présente l'ensemble de ces spectres qui ont été normalisés par rapport au standard de rhodamine afin d'éliminer les potentielles fluctuations dues à l'appareillage. La Figure 3.28 montre clairement que l'émission des nanoparticules peut être augmentée en désoxygénant la solution. Par contre, la présence d'oxygène fait chuter cette émission de près de 70 %. Il est intéressant de noter qu'une exposition prolongée à de l'oxygène ne fait pas chuter d'avantage l'intensité de l'émission. Il serait toutefois nécessaire de reproduire l'expérience afin de vérifier que la légère augmentation de l'intensité d'émission après 24h d'exposition à l'oxygène soit significative. En effet, cette différence peut être due à des calibrages différents de l'appareil entre 2 analyses espacées dans le temps.

Il existe donc bien une fraction des clusters qui est protégée par la silice qui joue le rôle de barrière de diffusion pour l'oxygène. Cette fraction pourrait certainement être augmentée en travaillant sur la densité des nanoparticules ou en les enrobant, après synthèse, d'une nouvelle couche de silice par la méthode dite « ensemencée » [86]. En effet, Wiesner *et al.* ont montré que rajouter une nouvelle « écorce » de silice par ce procédé permet de limiter l'accessibilité du solvant aux luminophores encapsulés dans un « cœur » de silice [87].

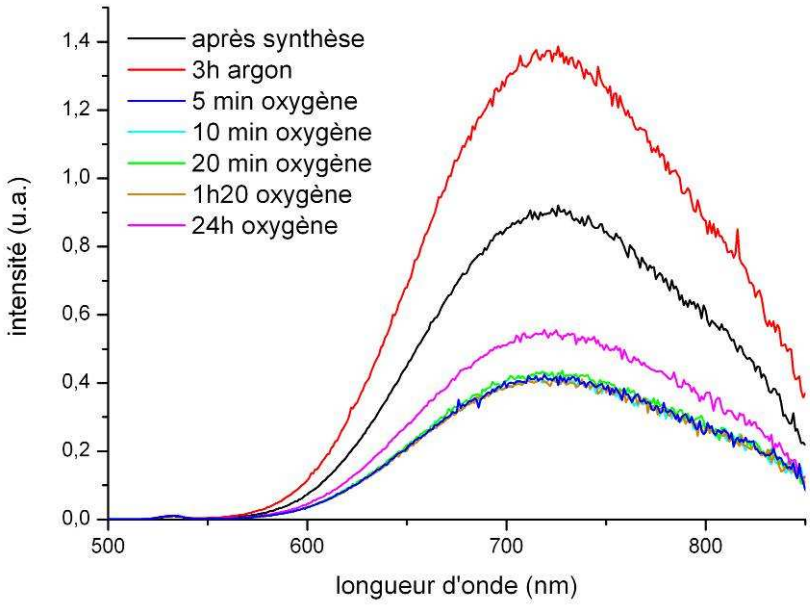


Figure 3.28. Spectres d'émission de nanoparticules de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$ dispersées dans de l'eau en fonction de l'exposition à de l'oxygène.

- Propriétés de luminescence en fonction du pH

Il était aussi important de vérifier la stabilité de la luminescence de ces nanoparticules en fonction du pH de la solution. En effet, la luminescence de certains luminophores, tels que les QDs, est affectée en solution par le pH [88-89]. Comme précédemment, des nanoparticules de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$ ont été dispersées dans de l'eau après lavage. Le pH de la solution a été mesuré (pH = 9,5), et les spectres d'émission et d'excitation ont été enregistrés. Le pH a ensuite été ajusté à 12 avec une solution de NaOH, et les spectres ont à nouveau été enregistrés. Puis le pH a été ajusté à 10, 9, 8, 7, 6, 4 et 2 avec une solution de HCl. A chaque fois les spectres d'émission et d'excitation ont été enregistrés en même temps qu'une solution standard de rhodamine. La Figure 3.29 regroupe l'ensemble de ces spectres qui ont été normalisés par rapport au standard de rhodamine afin d'éliminer les potentielles fluctuations dues à l'appareillage. Cette manipulation a été répétée deux fois, et les maximums des spectres d'émissions pour les deux séries d'expériences sont reportés sur la Figure 3.30. Même si l'intensité de l'émission fluctue légèrement en fonction du pH, ces variations ne semblent pas représentatives d'un effet d'extinction de la luminescence. Nous pouvons conclure que l'intensité d'émission des nanoparticules de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$ n'est pas ou peu influencée par le pH.

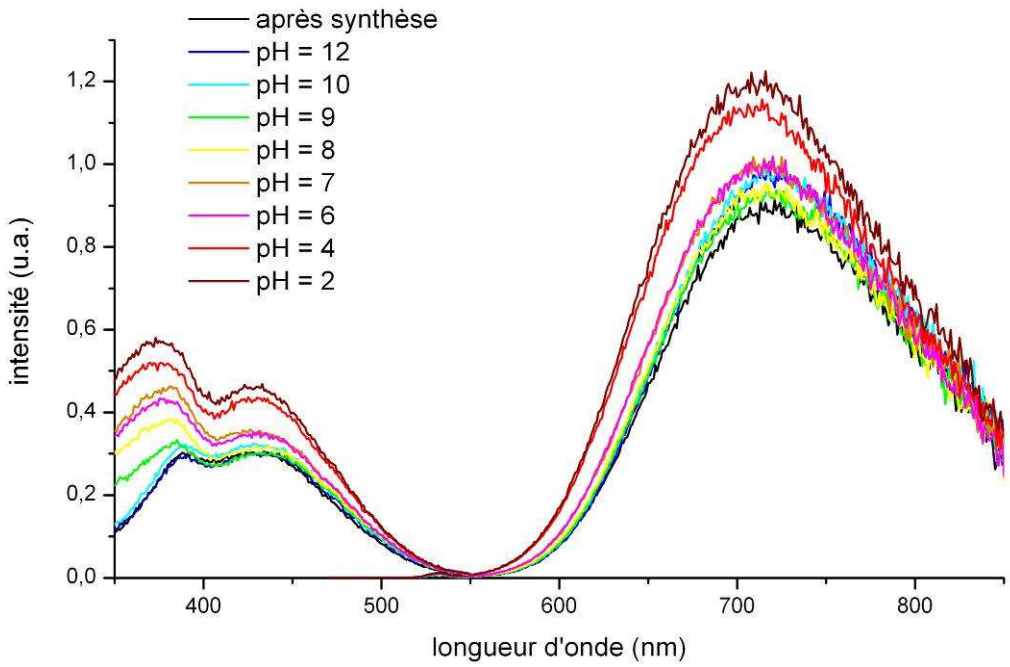


Figure 3.29. Spectres d'émission et d'excitation de nanoparticules de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$ dispersées dans de l'eau en fonction du pH. Les spectres sont corrigés par rapport à la sensibilité du détecteur (photomultiplicateur) et les intensités sont normalisées par rapport à un standard de rhodamine.

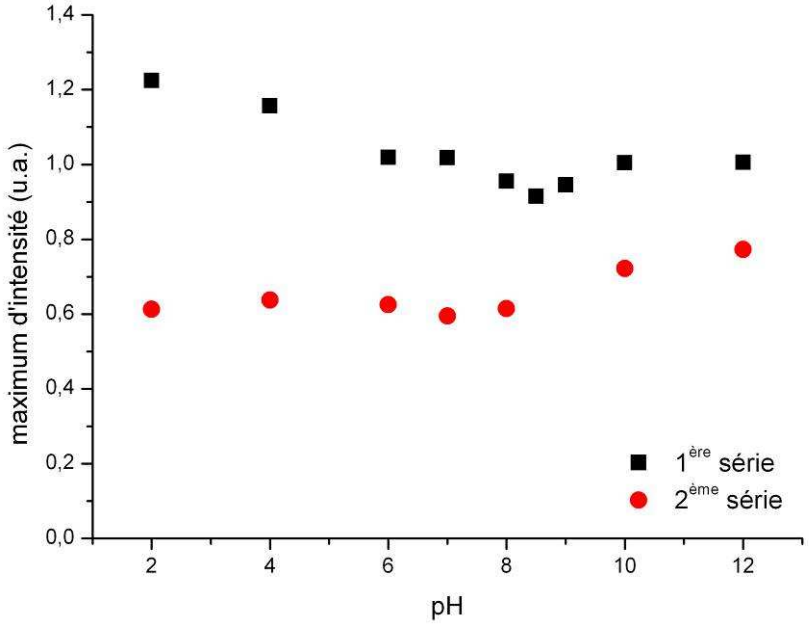


Figure 3.30. Maximum du spectre d'émission de nanoparticules de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$ dispersées dans de l'eau en fonction du pH. Le graphique présente les résultats de deux séries de mesure, réalisées sur deux échantillons préparés dans les mêmes conditions. Les spectres sont corrigés par rapport à la sensibilité du détecteur (photomultiplicateur) et les intensités ont été normalisées par rapport à un standard de rhodamine.

La Figure 3.31 présente les mêmes spectres d'émission que la Figure 3.29, sauf que cette fois les spectres sont normalisés par rapport au maximum d'émission. Nous remarquons alors que le maximum d'émission se décale vers les plus faibles longueurs d'onde lorsque le pH diminue. Dans l'hypothèse où les ligands Br apicaux sont remplacés par des groupes OH, ce décalage pourrait être dû à une protonation de ces ligands à pH acide. Ce décalage est de 15 nm entre le spectre obtenu à pH = 12, et celui obtenu à pH = 2. Il reste donc très minime, et peut aussi être une conséquence de l'artefact de diffusion qui est discuté dans la suite de ce paragraphe.

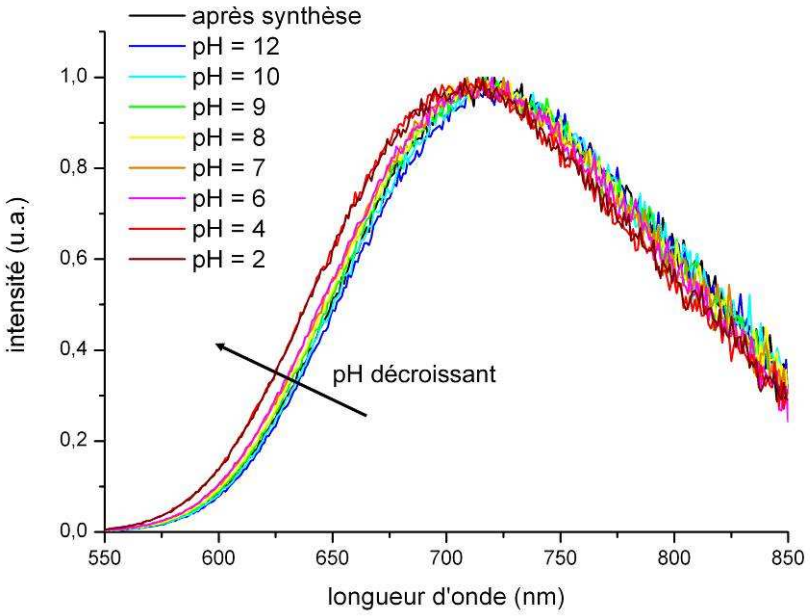


Figure 3.31. Spectres d'émission de nanoparticules de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$ dispersées dans de l'eau en fonction du pH. Les spectres sont corrigés par rapport à la sensibilité du détecteur (photomultiplicateur) et les intensités sont normalisées par rapport au maximum d'émission.

L'allure des spectres d'excitation sur la Figure 3.29 donne une autre information intéressante. En effet, nous pouvons remarquer que l'allure de ces spectres est différente de celle qui avait été obtenue sur une poudre de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$ (Figure 3.24e). Le spectre d'excitation obtenu sur poudre présente une bande centrée à 350 nm largement majoritaire, alors que les spectres enregistrés sur la solution colloïdale présentent deux maximums, d'intensités comparables. Le premier est situé aux alentours de 380 nm et le deuxième à 430 nm. La Figure 3.32 présente les mêmes spectres d'excitation que la Figure 3.29 mais cette fois les spectres sont normalisés par rapport au maximum à 430 nm. Cette nouvelle présentation des résultats nous permet de constater qu'en réalité la position du premier maximum se déplace de 390 à 370 nm avec la diminution du pH de 12 à 2. De plus, la Figure 3.32 montre que le rapport entre les intensités du maximum à 430 nm et celui entre 370 et 390 nm évolue aussi en fonction du pH. La bande qui se déplace vers les plus faibles longueurs d'onde et dont l'intensité augmente lorsque le pH diminue a très certainement la même origine que la bande majoritaire à 350 nm observée sur le spectre d'excitation obtenu sur poudre (Figure 3.24). Cette bande pourrait être un artefact lié à la diffusion de l'échantillon, ce phénomène étant plus prononcé lorsque les nanoparticules s'agrègent avec la diminution du pH. Cette hypothèse n'a cependant pas pu être validée par d'autres résultats expérimentaux.

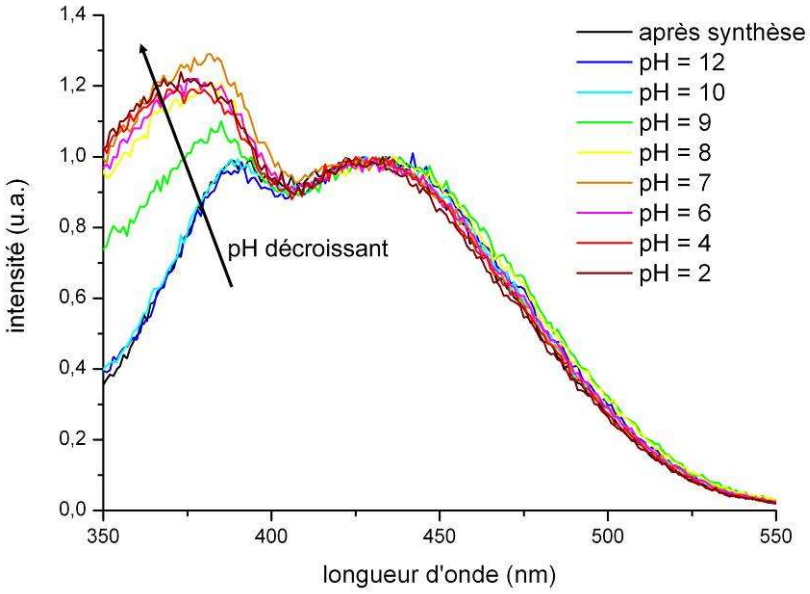


Figure 3.32. Spectres d'excitation de nanoparticules de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$ dispersées dans de l'eau en fonction du pH. Les spectres sont corrigés par rapport à la sensibilité du détecteur (photomultiplicateur) et les intensités sont normalisées par rapport au maximum d'excitation centré à 430 nm.

1.2.6. Etude par spectroscopie Raman de nanoparticules de cluster@SiO_2

Les modes vibrationnels des composés à cluster et des nanoparticules de cluster@SiO_2 ont été étudiés par spectroscopie Raman sur poudre. Cette technique a été utilisée afin d'obtenir des informations structurales sur les clusters à l'intérieur de la matrice de silice. L'objectif était d'étudier l'évolution de la signature Raman des clusters et de chercher l'apparition de nouveaux modes de vibration pouvant résulter d'une interaction entre les clusters et la silice. La caractérisation des motifs à cluster de type M_6L_{14} par spectroscopie Raman n'est pas usuelle. Les quelques études rapportées dans la littérature ont mis en évidence des modes de vibration caractéristiques des motifs à cluster, principalement entre 50 et 500 cm^{-1}. L'attribution de ces bandes Raman à des modes de vibration peut être particulièrement délicate, notamment lorsque la géométrie du motif M_6L_{14} dévie de la symétrie idéale O_h. Nous nous sommes appuyés sur les travaux de Gray *et al.* [90] pour l'attribution des bandes Raman dans le cas des composés à cluster Re_6 et sur les travaux de Bublitz et Preetz [91] pour les composés à cluster Mo_6.

L'ensemble des spectres Raman pour les composés à cluster et les nanoparticules de cluster@SiO_2 correspondantes sont regroupés sur la Figure 3.33. Les échantillons de cluster@SiO_2 ont été préparés avec des sols de cluster proches de leur limite de solubilité,

sauf dans le cas de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$ qui a été préparé avec une concentration du sol de cluster de 0,01 mol/L (environ deux fois inférieure à la limite de solubilité). Les spectres des composés à cluster ont été enregistrés avec la puissance du laser réglée à 30 mW afin de ne pas brûler l'échantillon alors que pour les échantillons de cluster@SiO_2 le laser a été réglé à 60 mW afin d'obtenir suffisamment de signal. Aucune dégradation des échantillons n'a été observée dans ces conditions.

- Etude des composés à cluster Re_6 et des nanoparticules de $Re_6@SiO_2$

Pour tous les motifs à cluster Re_6 avec des atomes de soufre en position inner (Figure 3.33b, 3.33c et 3.33d), les bandes intenses à 280 et 430 cm^{-1} sont facilement identifiables dans les spectres des nanoparticules de cluster@SiO_2 correspondantes et sont respectivement attribuées aux modes de vibration de symétrie T_{2g} et A_{1g} du cœur Re_6S_8. Pour $Cs_{1,68}K_{2,32}[Re_6S_8(CN)_4(OH)_2]@SiO_2$, une autre bande très intense est facilement identifiable à 2120 cm^{-1} (données non présentées ici). Elle est due au mode de vibration A_{1g} des groupes CN. En ce qui concerne $K_4[Re_6Se_8(OH)_6]@SiO_2$ (Figure 3.33a), les deux bandes intenses à 200 et 260 cm^{-1} sont observables et sont respectivement attribuées aux modes de vibration T_{2g} et A_{1g} du cœur Re_6Se_8, bien qu'elles soient légèrement décalées d'environ 10 cm^{-1} par rapport au composé à cluster initial. Les spectres des nanoparticules de $K_4[Re_6Se_8(OH)_6]@SiO_2$, $K_4[Re_6S_8(OH)_6]@SiO_2$ et $Cs_{1,68}K_{2,32}[Re_6S_8(CN)_4(OH)_2]@SiO_2$ démontrent donc que ces composés à cluster ont bien été encapsulés dans la silice sans modification de leur structure. En revanche, le spectre de $Cs_4[Re_6S_8Br_6]@SiO_2$ ne correspond pas parfaitement à la signature Raman du $Cs_4[Re_6S_8Br_6]$. Il apparaît que l'allure du spectre de $Cs_4[Re_6S_8Br_6]@SiO_2$ (Figure 3.33d) est très similaire à celui de $K_4[Re_6S_8(OH)_6]@SiO_2$ (Figure 3.33b). De plus, sur la Figure 3.33d les deux bandes intenses à 140 et 160 cm^{-1} sont clairement identifiables pour le composé $Cs_4[Re_6S_8Br_6]$ mais elles sont absentes pour les nanoparticules $Cs_4[Re_6S_8Br_6]@SiO_2$. Or Gray *et al.* ont justement attribué ces bandes Raman aux modes de vibration des liaisons Re-Br^a. Cette observation confirme donc encore une fois le départ des ligands Br apicaux du motif $[Re_6S_8Br_6]^{4-}$ au cours du processus d'encapsulation et est en bon accord avec les conclusions établies à partir des propriétés de luminescence.

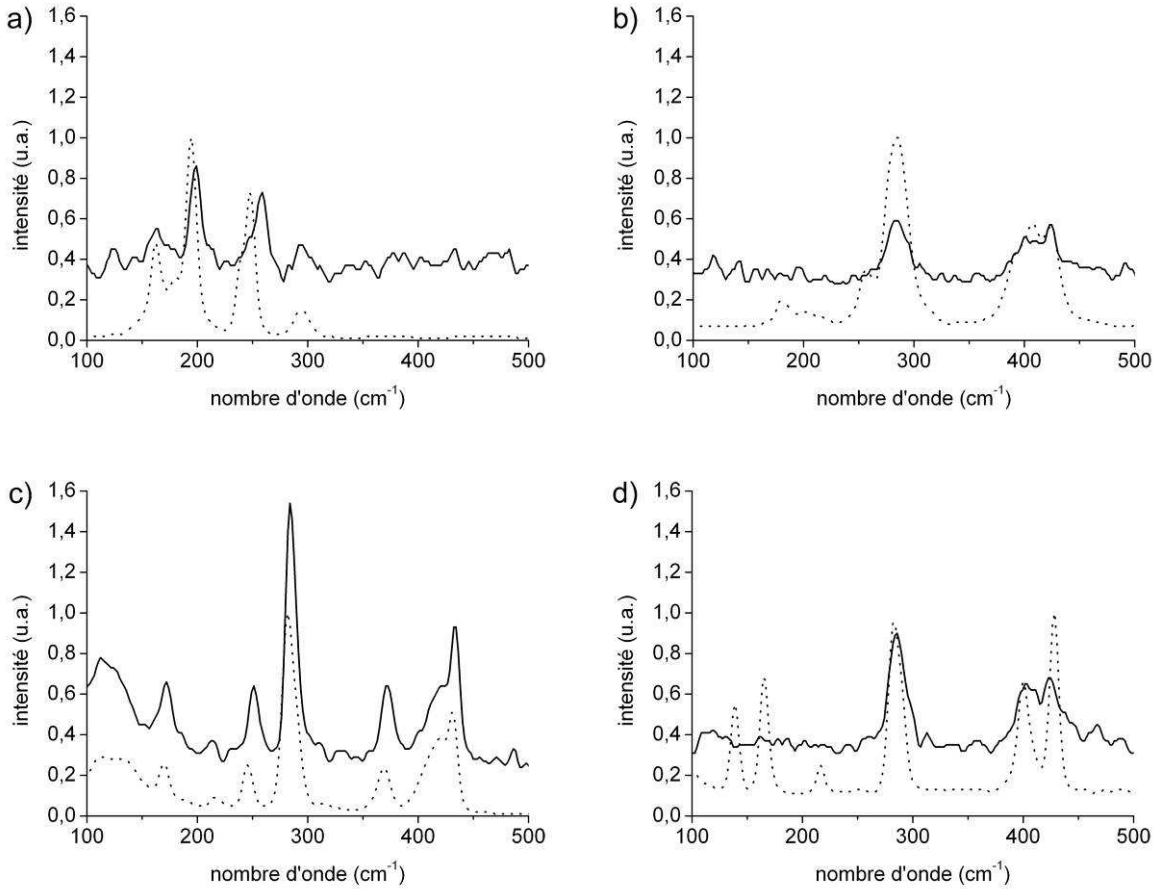


Figure 3.33. Spectres Raman des composés à clusters $A_n[Re_6L_{14}]$ (traits pointillés) et des nanoparticules $A_n[Re_6L_{14}]@SiO_2$ (traits pleins) pour $A_n[Re_6L_{14}]$ = $K_4[Re_6Se_8(OH)_6]$ (a), $K_4[Re_6S_8(OH)_6]$ (b), $Cs_{1,68}K_{2,32}[Re_6S_8(CN)_4(OH)_2]$ (c), et $Cs_4[Re_6S_8Br_{14}]$ (d).

- Etude du $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$ et des nanoparticules $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$

Dans le cas du composé à cluster Mo_6 (Figure 3.34), seule la bande à 209 cm^{-1} du $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$ est réellement identifiable dans les nanoparticules de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$. Bublitz et Preetz ont attribué cette bande Raman à un mode de vibration A_{1g} des ligands du motif $[Mo_6Br_{14}]^{2-}$ avec une contribution majoritaire des ligands inners. Notons que cette bande est décalée de 5 cm^{-1} pour les nanoparticules de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$ par rapport au composé de départ. Les autres bandes caractéristiques du $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$ à 126, 132, 155 et 172 cm^{-1} sont probablement masquées dans le bruit de fond de la silice dont le spectre Raman est également reporté sur la Figure 3.34. En particulier, il n'est pas possible de suivre l'évolution de la bande à 155 cm^{-1}, que Bulbitz et Preetz ont attribué à un mode de vibration des ligands Br apicaux. Afin de mieux caractériser ce composé, il serait nécessaire d'analyser des nanoparticules avec une concentration en clusters plus importante.

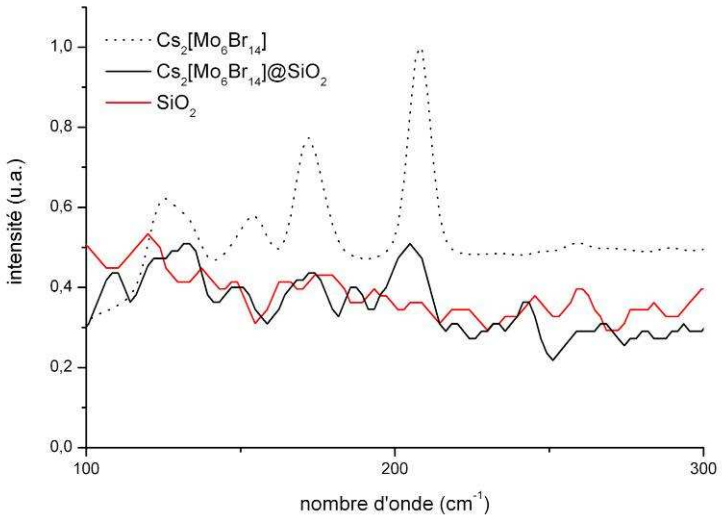


Figure 3.34. Spectres Raman du composé $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$ (trait pointillé noir), de nanoparticules de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$ (trait plein noir) et de nanoparticules de SiO_2 (trait plein rouge).

1.2.7. Etude par spectroscopie RMN ^{29}Si MAS de nanoparticules de cluster@SiO_2

Pour obtenir des informations microstructurales sur la matrice de silice, la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du noyau ^{29}Si à l'état solide et par rotation à l'angle magique (RMN ^{29}Si MAS) est une technique de choix. Par convention, les atomes de silicium sont notés Q_n, avec n le nombre d'oxygènes pontants liés à l'atome central de Si. La Figure 3.35 illustre l'environnement des atomes de silicium de type Q_2 (silanol géminal), Q_3 (silanol libre) et Q_4 (pont siloxane) dont les déplacements chimiques apparaissent généralement à -90, -100 et -110 ppm respectivement, en considérant une référence de triméthylsilane (TMS) [92].

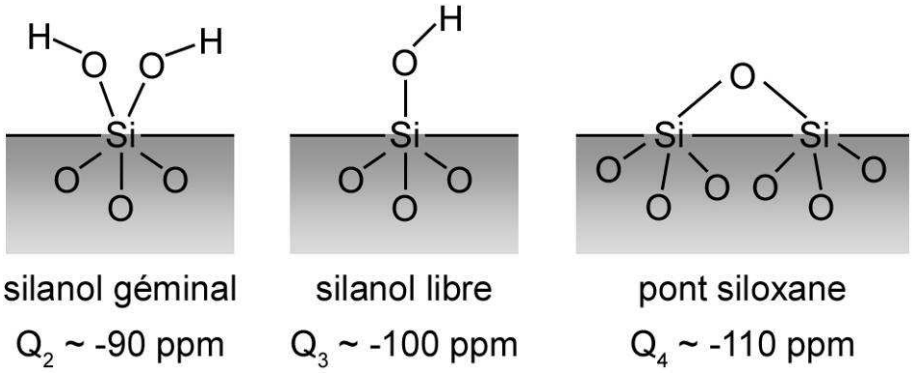
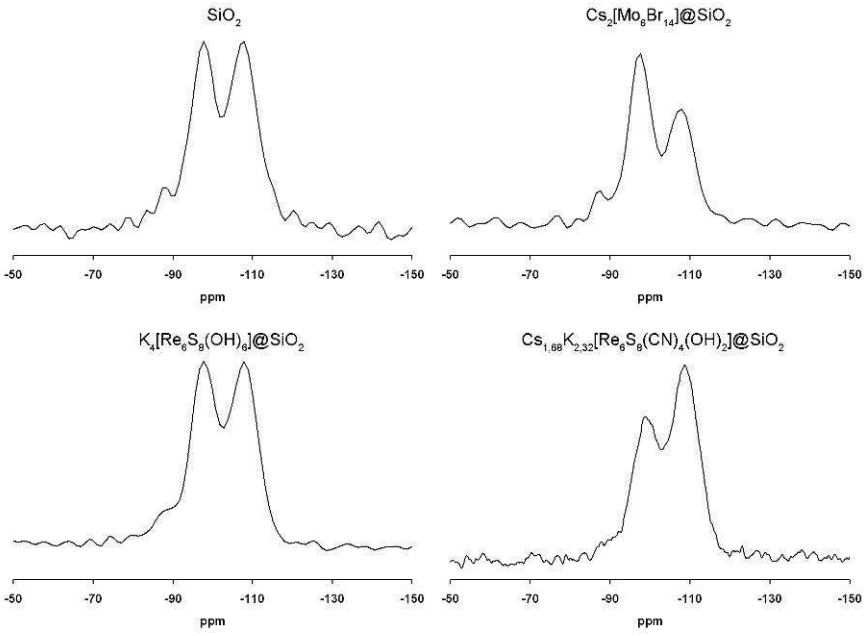


Figure 3.35. Illustration de l'environnement des atomes de silicium de type Q_2, Q_3 et Q_4 dans la silice ainsi que les déplacements chimiques généralement observés pour ces noyaux (en considérant une référence de TMS).

Au cours de cette thèse, des poudres de SiO_2, de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$, de $K_4[Re_6S_8(OH)_6]@SiO_2$ et de $Cs_{1,68}K_{2,32}[Re_6S_8(CN)_4(OH)_2]@SiO_2$ ont été analysées par RMN ^{29}Si MAS. L'ensemble des spectres obtenus ainsi que les résultats de l'ajustement des courbes sont présentés sur la Figure 3.36. La silice pure, dont le spectre RMN ^{29}Si MAS est présenté sur la Figure 3.36, a été obtenue dans les conditions de synthèse de nanoparticules de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$. Des analyses supplémentaires ont montré que dans nos conditions générales de synthèse, la microstructure des nanoparticules de silice (i.e. les proportions en silicium Q_2, Q_3 et Q_4) n'est pas ou peu sensible aux variations du protocole de synthèse (i.e. utilisation d'éthanol ou légères variations du pH). Il apparaît qu'en fonction de leur nature, l'encapsulation des composés à cluster peut influencer la microstructure de la silice. L'encapsulation du composé $K_4[Re_6S_8(OH)_6]$ ne modifie pas le ratio silanol/siloxane, c'est-à-dire le ratio $(Q_2+Q_3)/Q_4$, alors que l'encapsulation de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$ augmente ce même ratio et l'encapsulation de $Cs_{1,68}K_{2,32}[Re_6S_8(CN)_4(OH)_2]$ le diminue. L'évolution de ce ratio est peut-être corrélée à différents modes d'interaction entre les motifs à cluster et la matrice de silice, la présence de ligand OH sur le cluster pouvant induire une interaction de type liaison hydrogène avec les silanols présents dans la silice. Cet aspect sera discuté en fin de chapitre.



	Q_2 (-90 ppm)	Q_3 (-100 ppm)	Q_4 (-110 ppm)
SiO_2	17,5	29	53,5
$Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$	11	46	43
$K_4[Re_6S_8(OH)_6]@SiO_2$	10	40	50
$Cs_{1,68}K_{2,32}[Re_6S_8(CN)_4(OH)_2]@SiO_2$	5	36	59

Figure 3.36. Spectres RMN ^{29}Si MAS de poudres de SiO_2, $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$, $K_4[Re_6S_8(OH)_6]@SiO_2$ et $Cs_{1,68}K_{2,32}[Re_6S_8(CN)_4(OH)_2]@SiO_2$. Dans le tableau sont indiqués les pourcentages en silicium Q_2, Q_3 et Q_4 déterminés à partir de ces spectres.

2. Nanoparticules de silice fonctionnelles synthétisées par la méthode de Stöber

Bien que la voie microémulsion ait largement été privilégiée pendant ces travaux pour la synthèse de nanoparticules de cluster@SiO_2, la voie Stöber a également été abordée dans le cadre d'une collaboration avec l'équipe du Prof. S. Ravaine du Centre de Recherche Paul Pascal à Bordeaux (CRPP) où j'ai réalisé un séjour de 3 semaines. L'objectif était de préparer des nanoparticules de cluster@SiO_2 de diamètres situés dans la gamme 200-400 nm et compatibles avec des applications en photonique visible. En parallèle du procédé de microémulsion, des nanoparticules de silice luminescentes ont donc été obtenues à partir du composé à cluster $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$ par le procédé Stöber. Ces synthèses ont permis de comparer les avantages et inconvénients des deux techniques de synthèse et de vérifier leur complémentarité.

2.1. Le procédé Stöber

Le procédé Stöber est un procédé sol-gel pour l'élaboration de particules de silice parfaitement sphériques et monodisperse [93]. De nombreux groupes de recherche ont étudié l'influence des paramètres de synthèse, en particulier les concentrations en réactifs, la nature de l'alcool, ou encore la température, sur la taille et la monodispersité des particules [94-96]. De manière générale, l'influence des paramètres de synthèses est étudiée du point de vue de la cinétique et de la compétition entre les réactions d'hydrolyse et de condensation. Les mécanismes de croissances des particules ont largement été étudiés [67-72, 97]. Ces aspects n'ont pas fait l'objet d'une attention particulière au cours de cette thèse.

Les synthèses mises en œuvre et présentées dans ce chapitre sont basées sur un protocole à température relativement élevée (50-70°C), qui permet d'obtenir facilement et rapidement des particules parfaitement sphériques et monodisperses. En effet, comme l'ont montré Tan *et al.* [94], le fait de travailler à des températures élevées augmente considérablement la constante de la réaction d'hydrolyse du TEOS. Cette technique permet de contrôler efficacement le nombre de nucléi initiaux, donc de contrôler le nombre de particules synthétisées et par conséquent la taille de celles-ci. Ainsi, à partir d'une quantité de précurseur de silice donnée, une température plus élevée entraîne la formation d'un plus grand nombre de nucléi, ce qui génère donc des particules plus petites.

2.2. Nanoparticules de $Mo_6@SiO_2$ synthétisées par le procédé Stöber

2.2.1. Mode opératoire

Les nanoparticules de $Mo_6@SiO_2$ préparées par la voie Stöber ont toutes été obtenues à partir du composé à cluster $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$ en suivant le protocole décrit ci-dessous :

Conditions de synthèse :

Les conditions de synthèse (quantités des réactifs et température) sont résumées dans le Tableau 3.2. Elles sont divisées en trois lots. Les lots A et B diffèrent seulement par la température de synthèse (70 et 50°C respectivement), alors les quantités des réactifs sont différentes pour le lot C. Pour chaque échantillon d'un même lot, les conditions de synthèse restent identiques, à l'exception de la concentration en $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$ qui varie.

Tableau 3.2. Conditions de synthèse des nanoparticules de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$ préparées par le procédé Stöber et diamètres moyens obtenus.

échantillon	$Cs_2[Mo_6Br_{14}]$ (mg)	EtOH (ml)	H_2O (ml)	NH_4OH (25%) (ml)	TEOS (ml)	T (°C)	diamètre (nm)
LOT A							
A1	0	23,5	3,25	1,75	1,5	70	160 ± 11
A2	5	23,5	3,25	1,75	1,5	70	305 ± 13
A3	10	23,5	3,25	1,75	1,5	70	375 ± 16
A4	15	23,5	3,25	1,75	1,5	70	399 ± 12
A5	20	23,5	3,25	1,75	1,5	70	394 ± 20
LOT B							
B1	0	23,5	3,25	1,75	1,5	50	213 ± 14
B2	5	23,5	3,25	1,75	1,5	50	290 ± 10
B3	10	23,5	3,25	1,75	1,5	50	328 ± 7
B4	15	23,5	3,25	1,75	1,5	50	351 ± 8
B5	20	23,5	3,25	1,75	1,5	50	315 ± 12
LOT C							
C1	0	23,5	3,5	1,68	2	70	140 ± 9
C2	2,5	23,5	3,5	1,68	2	70	174 ± 9
C3	5	23,5	3,5	1,68	2	70	329 ± 13
C4	7,5	23,5	3,5	1,68	2	70	255 ± 11
C5	10	23,5	3,5	1,68	2	70	248 ± 7
C6	12,5	23,5	3,5	1,68	2	70	309 ± 10
C7	15	23,5	3,5	1,68	2	70	396 ± 12
C8	20	23,5	3,5	1,68	2	70	337 ± 14
C9	25	23,5	3,5	1,68	2	70	425 ± 25

Mode opératoire :

Le composé à cluster $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$ est solubilisé dans un mélange d'éthanol, d'eau et d'une solution d'ammoniaque à 25 % dans de l'eau. Le mélange est placé sous agitation magnétique dans un ballon équipé d'un réfrigérant. Une fois le mélange porté à la température souhaitée, le TEOS est ajouté. Le milieu réactionnel est maintenu sous agitation pendant 24 heures afin d'assurer la complète consommation du TEOS. Les nanoparticules sont ensuite lavées par centrifugation dans l'éthanol puis dans l'eau distillée (RCF = 10000 g, 20 min).

2.2.2. Etude de la taille et de la morphologie des nanoparticules

Les diamètres moyens observés en fonction de la concentration en $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$ sont reportés sur la Figure 3.37, toutes les nanoparticules obtenues étant parfaitement sphériques et monodisperses. La Figure 3.38 présente des images MEB de nanoparticules de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$ obtenues à partir de 10 mg de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$ et pour les trois conditions de synthèse. Ainsi que cela était attendu, la taille des nanoparticules dépend des conditions de synthèse, c'est-à-dire des concentrations en réactifs (éthanol, eau, ammoniaque, TEOS) et de la température. Il apparaît également que la taille des nanoparticules dépend grandement de la quantité de composé à cluster introduite. Contrairement au procédé de microémulsion, le procédé Stöber ne permet pas de contrôler la concentration en clusters dans la silice tout en gardant le contrôle sur la taille des nanoparticules. De manière générale, la taille des nanoparticules a plutôt tendance à augmenter avec la concentration en clusters, avec dans certains cas (lot C) d'importantes fluctuations. Ceci pourrait être dû au caractère ionique des motifs à cluster et de leurs contre-cations. En effet, Bogush et Zukoski ont rapporté les premiers que l'addition d'un électrolyte (NaCl dans leur cas) augmente considérablement la taille des particules [69]. Ils ont utilisé ce résultat pour argumenter sur leur modèle de croissance par agrégation. Plus tard, Nagao *et al.* [98-99] ont montré que l'augmentation de la force ionique du milieu réactionnel ainsi que la diminution du potentiel électrique de surface par l'adsorption de cations à la surface des particules de silice, favorisent l'agrégation des nucléi initiaux décrite dans le modèle de Bogush et Zukoski, et par conséquent la formation de particules plus larges. Kim *et al.* [100] ont montré que l'addition d'électrolyte à de faible concentration pouvait augmenter la charge de surface conduisant à des nanoparticules plus petites, alors qu'à des concentrations trop élevées, la charge est neutralisée conduisant à des nanoparticules plus grosses. Rhaman *et al.* [101] ont quant à eux rapporté que les anions de sels d'ammonium ont pour effet de réduire la taille des nanoparticules. Les variations du

diamètre des nanoparticules de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$ peuvent par conséquent être attribuées à une compétition entre les effets des espèces ioniques en solution qui réduisent ou augmentent la taille des particules.

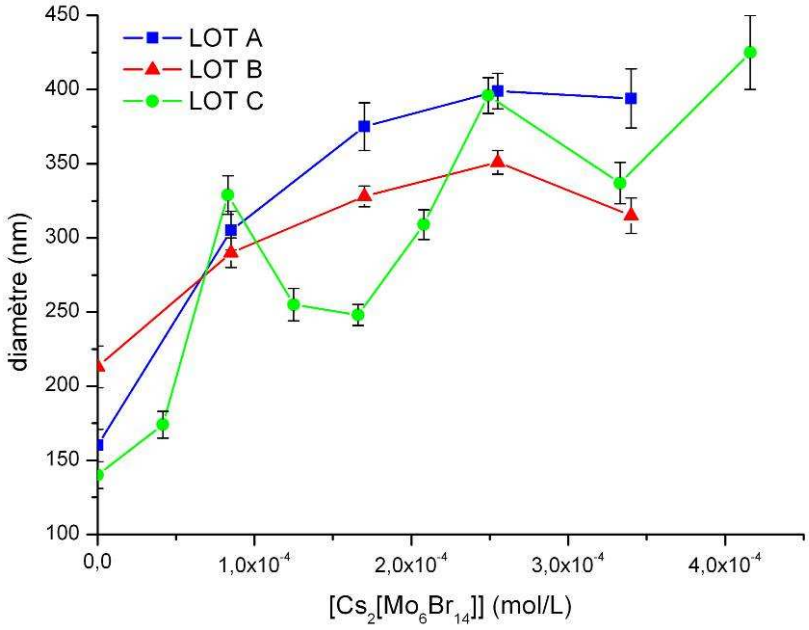


Figure 3.37. Taille des nanoparticules de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$ en fonction de la concentration en $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$ pour les trois conditions de synthèse (voir Tableau 3.2).

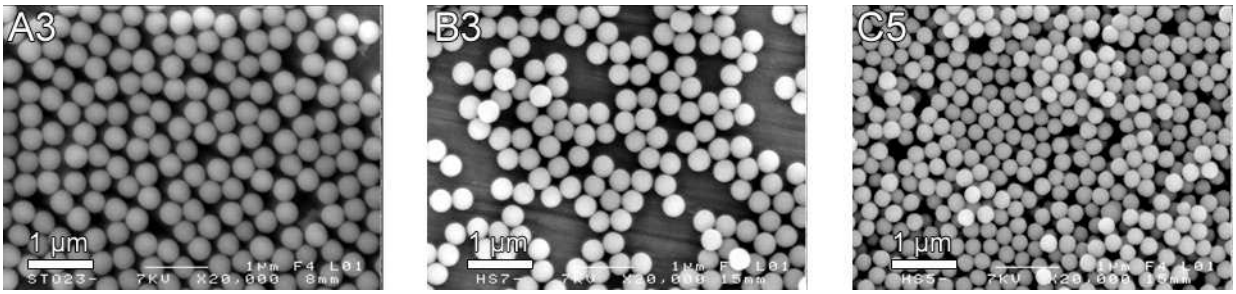


Figure 3.38. Images MEB de nanoparticules de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$ obtenues pour chaque lot de synthèse à partir de 10 mg de composé à cluster (échantillons A3, B3 et C5). Ces nanoparticules présentent des diamètres moyens de 375, 328 et 248 nm respectivement.

2.2.3. Etude des propriétés de luminescence des nanoparticules

Les propriétés de luminescence des nanoparticules de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$ ont été étudiées à l'état solide. La Figure 3.39 présente les spectres d'émission et d'excitation de poudres de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$ et de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$. Comme dans le cas des nanoparticules préparées par microémulsion, après encapsulation l'émission des clusters est décalée de 65 nm vers les plus faibles longueurs d'onde par rapport au composé initial. Ce décalage est à nouveau attribué à un départ des ligands Br apicaux lors de la synthèse. En effet, des analyses ICP-OES ont aussi

montré dans le cas de nanoparticules de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$ préparées par le procédé Stöber, que le rapport [Mo]/[Br] moyen est de 0,91 ce qui confirme le départ des ligands Br apicaux.

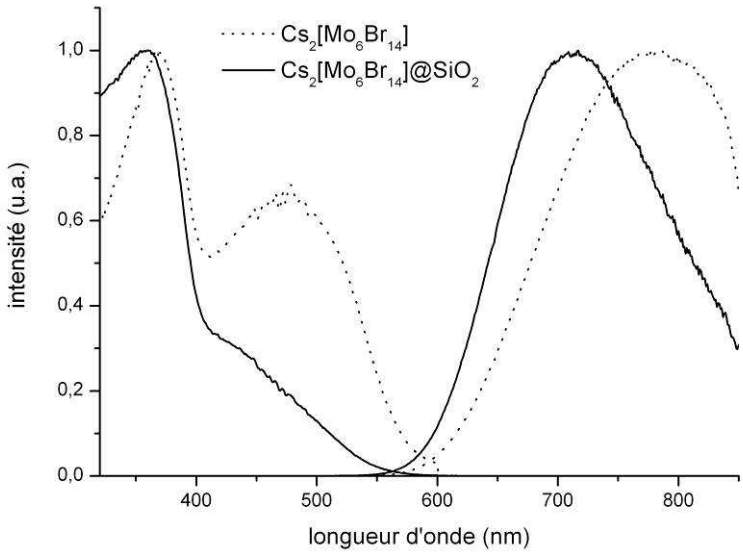


Figure 3.39. Spectres d'émission et d'excitation de poudres de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$ et $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$. Les spectres d'émissions sont obtenus pour une longueur d'onde d'excitation de 450 nm et les spectres d'excitation sont enregistrés pour le maximum d'émission. Les spectres sont corrigés par rapport à la sensibilité du détecteur (photomultiplicateur) et les intensités sont normalisées par rapport à leur maximum.

En solution, comme pour les nanoparticules préparées par microémulsion, l'encapsulation des clusters dans une matrice de silice par la voie Stöber les protège des effets d'extinction dus à l'oxygène. Les nanoparticules sont luminescentes même quand elles sont dispersées dans de l'eau distillée (Figure 3.40).

Figure 3.40. Nanoparticules de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$ dispersées dans de l'eau (concentration massique ~ 10 g/L), vues à la lumière du jour (gauche) et sous excitation à 365 nm (droite).

2.3. Applications en photonique

Préalablement aux résultats présentés au paragraphe précédent, des nanoparticules de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$ préparées par la voie Stöber ont été utilisées dans l'élaboration de cristaux photoniques colloïdaux. La synthèse des nanoparticules, ainsi que la fabrication et la caractérisation de ces matériaux ont été réalisées par Jean-François Dechézelles, doctorant au CRPP. Les résultats ont fait l'objet d'une partie de sa thèse [102] et d'une publication commune [103].

2.3.1. Cristaux photoniques colloïdaux : concepts et applications

Les structures et propriétés physiques des cristaux colloïdaux sont très analogues à celles des cristaux « conventionnels ». Un cristal « conventionnel » est un arrangement périodique d'atomes et s'il est constitué d'un matériau semi-conducteur, il présente généralement une bande interdite électronique. Un cristal photonique consiste quant à lui en un arrangement périodique d'un matériau diélectrique à l'échelle colloïdale et présente une bande interdite photonique [104-105]. Il existe plusieurs types de cristaux photoniques, présentant différentes caractéristiques. En particulier la dimensionnalité (1D, 2D ou 3D), la symétrie, la topologie, le paramètre du réseau, l'indice de réfraction effectif, ainsi que le contraste d'indice de réfraction, sont les paramètres essentiels qui conditionnent les propriétés finales des cristaux photoniques. Ces paramètres vont notamment déterminer la position et les caractéristiques de la bande interdite photonique. Celle-ci se concrétise par un maximum de réflexion du matériau, ou autrement dit, un minimum de transmission, et on parle alors de bande stoppante. Les cristaux photoniques permettent en quelque sorte de manipuler la lumière, en la confinant, la guidant ou en la contrôlant. Ces matériaux trouvent donc naturellement des applications en tant que guides d'onde, sources lumineuses modulables, transistors optiques, etc. [106].

2.3.2. Cristaux photoniques colloïdaux à base de nanoparticules de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$

Les cristaux photoniques colloïdaux qui ont été préparés sont des assemblages 3D de nanoparticules de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$ avec un arrangement hexagonal compact. Les nanoparticules ont été déposées couche par couche sur un substrat de verre par la technique de

Langmuir-Blodgett. Pour un cristal colloïdal de ce type, illustré sur la Figure 3.41, la position de la bande interdite photonique, ou bande stoppante, est donnée par la loi de Bragg-Snell :

$$\lambda_{max} = 2 \times (2/3)^{1/2} \times D \times (n_e^2 - \sin^2 \alpha)^{1/2}$$

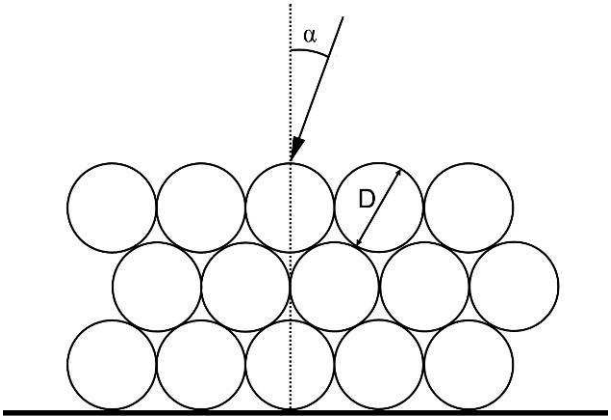


Figure 3.41. Illustration d'un cristal photonique colloïdale et d'un faisceau incident.

avec λ_{max} la longueur d'onde de diffraction de Bragg, c'est-à-dire la position du centre de la bande stoppante, D le paramètre du réseau, qui est dans notre cas le diamètre des particules, n_e l'indice de réfraction du cristal et α l'angle d'incidence du faisceau de photons (Figure 3.41). Cette loi de Bragg-Snell illustre parfaitement l'analogie entre les cristaux « conventionnels » et les cristaux colloïdaux étant donné qu'elle dérive de la loi de Bragg, initialement utilisée pour décrire les phénomènes de diffraction dans les cristaux « conventionnels ». Dans le cas d'un cristal photonique constitué de particules de silice et pour un faisceau de photon avec une incidence normale sur le cristal (α = 0°), la bande interdite est centrée à une longueur d'onde qui correspond à 2,2 fois la taille des particules. La Figure 3.42a montre l'image MEB d'un cristal photonique constitué de 25 couches de nanoparticules de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$ de 330 nm de diamètre. Ce cristal photonique possède donc une bande interdite centrée à 726 nm pour une incidence normale et qui se décale vers de plus faibles longueurs d'onde lorsque α augmente. La Figure 3.42b montre le déplacement de cette bande stoppante ainsi que son influence sur les propriétés d'émission du cristal photonique. Il apparaît que l'émission du cristal photonique, qui découle de l'émission du composé à clusters, est inhibée au niveau de la bande stoppante.

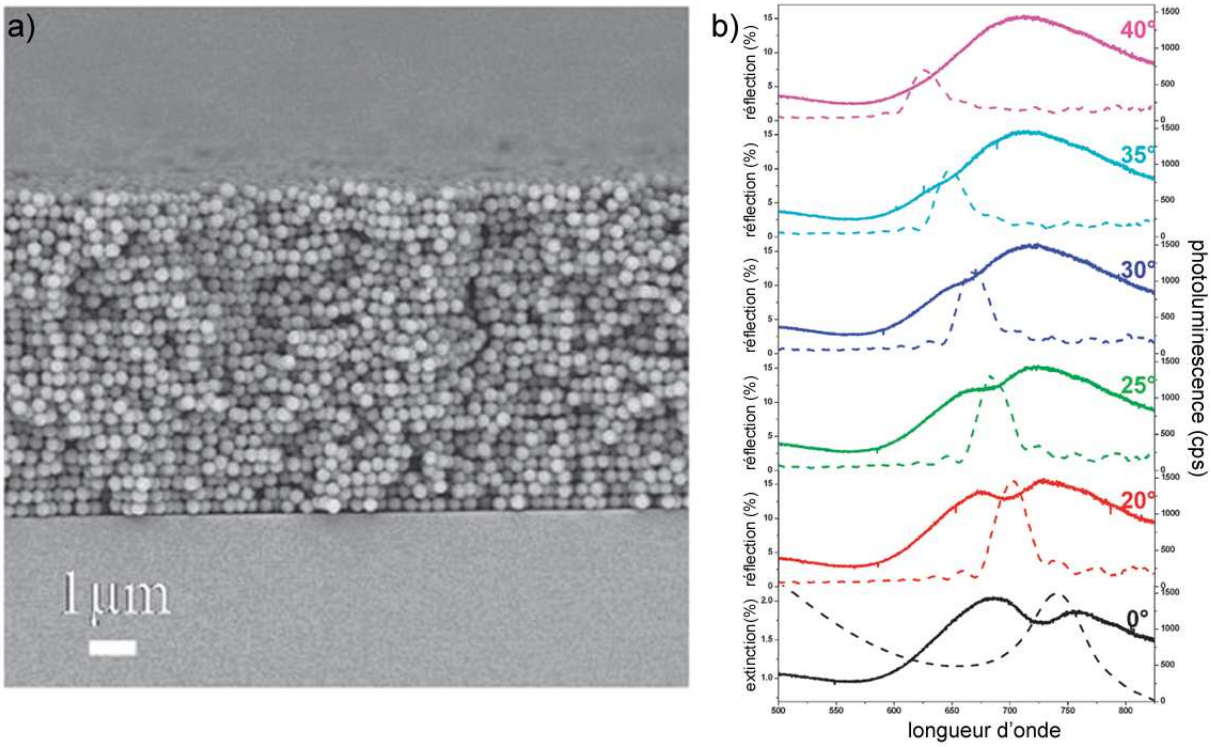


Figure 3.42. a) Image MEB d'un cristal photonique colloïdal constitué de 25 couches de nanoparticules de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$ de 330 nm de diamètre. b) Spectres d'extinction (pour α = 0°) et de réflexion (pour α > 0°) (traits pointillés), et spectres d'émission (traits pleins) du cristal photonique obtenus pour une longueur d'onde d'excitation de 337 nm [103].

Par une nouvelle analogie avec les cristaux conventionnels de semi-conducteurs, l'insertion contrôlée de défauts crée des niveaux donneurs au sein des bandes interdites. Dans le cas des cristaux photoniques, ceci est réalisable en insérant une couche de particules de diamètre supérieur à celui des particules constituant le cristal hôte, et se traduit par l'apparition d'une bande passante au sein de la bande stoppante. La position de cette bande passante coïncide avec le maximum de la bande stoppante si le diamètre des particules constituant la couche de défauts est 1,5 fois supérieure au diamètre des particules constituant le cristal hôte [102]. Ainsi, la Figure 3.43a présente un cristal photonique constitué de 10 couches de nanoparticules de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$ de 330 nm de diamètre, au centre duquel est insérée une couche constituée de nanoparticules de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$ de 460 nm de diamètre afin de créer un défaut d'empilement. Le spectre d'extinction de ce cristal photonique présente toujours une bande stoppante, mais celle-ci est diminuée en son centre par l'existence de la bande passante, donnant lieu à deux maximums d'extinction. Sur le spectre d'émission du cristal photonique (Figure 3.43b), cela se traduit par une diminution de l'intensité de l'émission au niveau des maximums d'extinction, ainsi que par une augmentation de l'intensité entre ceux-ci. En effet, Dechézelles *et al.* ont montré que le cristal photonique n'agit pas juste comme un simple filtre. Une redistribution de la densité locale

d'états photoniques permet d'exalter l'émission au niveau de la bande passante [103, 107]. Cet effet et l'exaltation de l'émission se déplacent à nouveau vers les plus faibles longueurs d'onde lorsque l'angle d'incidence de l'excitation augmente. La mise en forme des nanoparticules de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$ dans un cristal photonique permet donc de moduler les propriétés de luminescence du matériau. A terme, ce type de dispositif permettrait d'obtenir pour une longueur d'onde d'excitation fixe des sources lumineuses de type laser dont la longueur d'onde d'émission serait facilement modulable.

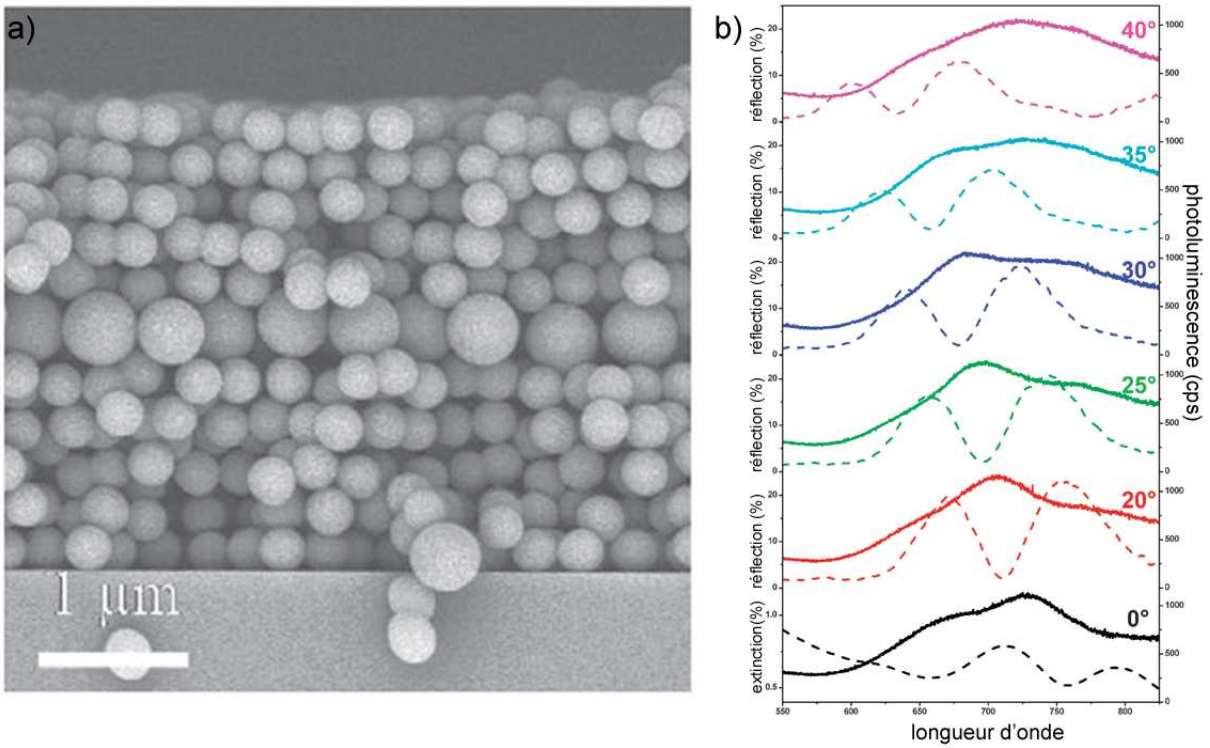


Figure 3.43. a) Image MEB d'un cristal photonique colloïdal constitué de 10 couches de nanoparticules de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$ de 330 nm de diamètre, au centre duquel est insérée une couche défaut constituée de nanoparticules de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$ de 460 nm de diamètre. b) Spectres d'extinction (pour $\alpha = 0°$) et de réflexion (pour $\alpha > 0°$) (traits pointillés), et spectres d'émission (traits pleins) du cristal photonique obtenus pour un longueur d'onde d'excitation de 337 nm [103].

3. Discussion générale sur la nature des interactions entre les clusters et la matrice de silice

Dans ce chapitre nous avons vu que :

- la plupart des motifs à cluster étudiés sont encapsulables dans la silice, bien qu'ils soient chargés négativement, tout comme les particules et nucléi de silice étant donné la basicité du milieu de synthèse. Ce résultat contredit ceux de Gao *et al.* qui ont proposé que seuls des motifs chargés positivement peuvent être encapsulés et que ceux-ci créent des interactions de type électrostatique avec la silice [81].
- l'encapsulation des clusters dans la silice protège ceux situés au cœur des nanoparticules des effets d'extinction dus principalement à la présence d'oxygène en solution.
- les motifs à cluster sont dispersés de façon homogène au sein des nanoparticules synthétisées par microémulsion. La taille des nanoparticules préparées par la voie Stöber ne permet pas de les observer par microscopie HAADF-STEM.
- les motifs à clusters sont stables dans la matrice de silice sous un faisceau d'électrons ou sous l'effet d'une importante force centrifuge, sauf dans le cas du composé $Cs_{1,68}K_{2,32}[Re_6S_8(CN)_4(OH)_2]$ qui est facilement éliminé de la silice par centrifugation à haute vitesse.
- l'encapsulation des clusters peut conduire à un déplacement du maximum des spectres d'émission. Le déplacement est faible et bathochromique (vers le rouge) pour les composés Re_6 avec 6 ligands OH en positions apicales. Il est important et hypsochromique (vers le bleu) pour les composés Re_6 et Mo_6 avec des ligands Br en positions apicales. Il est nul pour le composé avec 4 ligands CN et 2 ligands OH en positions apicales.
- l'encapsulation de motifs à cluster présentant initialement des ligands Br en positions apicales entraîne un départ de ces ligands. Ce départ a été mis en évidence par ICP-OES, absorption UV-visible, propriétés de luminescence et spectroscopie Raman.
- l'encapsulation des clusters a une influence directe sur la taille des particules de cluster@SiO_2 lorsque celles-ci sont préparées dans un milieu non-confiné (procédé Stöber).
- les analyses par RMN ^{29}Si MAS ont montré que les variations de nos conditions de synthèse (légères différences de pH ou ajout d'éthanol) n'ont pas d'influence significative sur les proportions en silanols (siliciums Q_2 + Q_3) par rapport aux ponts siloxanes (siliciums Q_4). Par conséquent, les différences dans ces proportions observées pour les nanoparticules de cluster@SiO_2 sont dues à la présence des clusters dans la synthèse.

Toutes ces observations sont autant d'éléments qui vont maintenant nous permettre de discuter sur la nature des interactions entre les clusters et la matrice de silice qui les entoure. La grande stabilité des motifs à cluster sous l'effet d'une importante force centrifuge ou d'un faisceau d'électrons, ainsi que la protection effective de la matrice de silice contre les effets d'extinction *via* la formation d'oxygène singulet, et ce malgré la porosité de celle-ci, nous indiquent qu'il existe une liaison forte entre les motifs à cluster et la silice. Nous pouvons de ce fait éliminer les interactions faibles du type Van der Waals, et nous concentrer sur deux hypothèses : la liaison hydrogène Si—O---H—O—M et la liaison covalente Si—O—M.

3.1. 1ère hypothèse : liaison hydrogène Si—O---H—O—M

Nous pouvons émettre l'hypothèse que les clusters sont en interaction avec la matrice de silice par l'intermédiaire de liaisons hydrogène, formant ainsi un matériau hybride de classe I [108]. Après encapsulation, les motifs à cluster ayant initialement des ligands Br en positions apicales, présentent des propriétés identiques à celles de leur homologue ayant des groupes OH en positions apicales (absorption UV-visible, propriétés de luminescence et spectres Raman). Une des hypothèses proposées est que ces ligands Br sont remplacés par des groupes OH au cours du processus d'encapsulation. Si on se base sur cette hypothèse, il apparaît que tous les motifs à clusters qui ont été encapsulés avec succès présentent des ligands OH en positions apicales. Ils peuvent donc tous créer des liaisons hydrogènes avec les atomes d'oxygène de la silice. Comme le montre le schéma de la Figure 3.44a, chaque ligand OH apical peut occuper deux silanols de la silice et les rendre indisponibles pour condenser et former des ponts siloxanes. Ceci se traduirait en RMN ^{29}Si MAS par une augmentation du signal Q_3 qui correspond aux silanols.

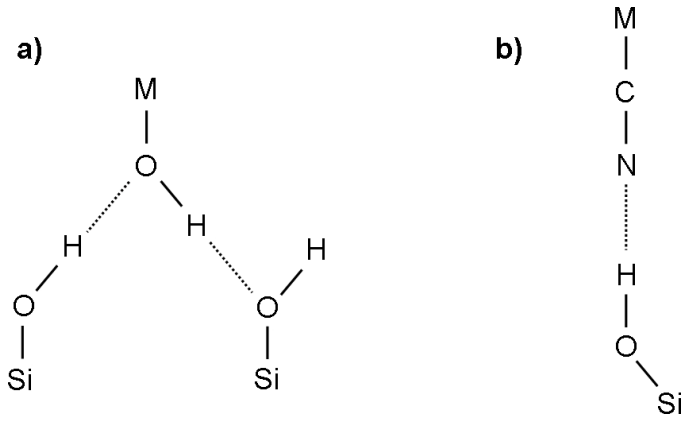


Figure 3.44. Schématisation de liaisons hydrogènes entre un motif à cluster (M = Mo ou Re) et des silanols, pour des ligands apicaux OH (a) ou CN (b).

- Cas des clusters Mo_6

Dans le cas du $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$, la liaison Mo-Br^a est très labile dans l'eau et l'échange des Br apicaux par des groupements OH est très favorable. Cette substitution en milieu aqueux basique a par ailleurs déjà été mise en évidence par J. C. Sheldon [79]. Les nanoparticules de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$, qui seraient plutôt d'après cette hypothèse des nanoparticules de $Cs_2[Mo_6Br_8(OH)_6]@SiO_2$, présentent une importante augmentation de la proportion en silicium Q_3 par rapport à de la silice pure. Ce résultat est en accord avec la formation de nombreuses liaisons hydrogènes qui occupent les silanols empêchant la formation de ponts siloxanes (silicium Q_4).

- Cas des clusters Re_6

L'encapsulation du composé $K_4[Re_6S_8(OH)_6]$ n'augmente pas la proportion en silanols dans la silice, bien que 6 groupements OH par motif soient également disponibles pour former des liaisons hydrogènes. Une des différences du composé $K_4[Re_6S_8(OH)_6]$ par rapport au $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$ est le nombre de contre-cations. Comme cela a été mentionné précédemment, l'adsorption de cations à la surface de particules/nucléi de silice diminue le potentiel électrique de surface, ce qui favorise l'agrégation des nucléi pour former des particules de silice plus grosses. Cependant, nous avons aussi vu que dans la microémulsion, la concentration en clusters n'affecte pas le diamètre des particules. Dans le cadre d'une synthèse en milieu confiné que constitue la micelle inverse, l'agrégation des nucléi est limitée par d'autres paramètres, tel que le temps caractéristique de l'échange intermicellaire. Par conséquent, dans ce système, l'adsorption des contre-cations n'a pas d'influence significative sur ce phénomène d'agrégation mais provoquerait un plus haut taux de réticulation de la silice, c'est-à-dire une augmentation de la proportion en ponts siloxanes. Les nanoparticules de $K_4[Re_6S_8(OH)_6]@SiO_2$ présentent donc une répartition équivalente en siliciums Q_3 et Q_4 que la silice pure car les ligands OH sont liés à des fonctions silanols qui deviennent indisponibles pour former des ponts siloxanes. En parallèle, l'abondance de cations favorise la condensation des silanols non occupés par les motifs à cluster.

Le composé $Cs_{1,68}K_{2,32}[Re_6S_8(CN)_4(OH)_2]$ présente quant à lui peu de ligands OH apicaux, et rien n'indique le départ des ligands CN apicaux. Ce composé ne peut donc pas occuper beaucoup de silanols, car les ligands CN ne peuvent former de liaison hydrogène qu'avec un seul silanol comme le montre la Figure 3.44b. Ceci peut d'une part expliquer pourquoi ce composé à cluster est relativement peu stable dans la silice comparé aux autres, et d'autre part la présence moindre de silicium Q_3, compte tenu du peu de silanols occupés par le motif.

L'encapsulation de ce composé entraîne aussi une proportion en silicium Q_4 supérieure à celle de la silice pure, ce qui peut à nouveau être dû à l'abondance de contre-cations, dont l'effet serait ici moins masqué par l'occupation des silanols.

- Limitations au modèle de la liaison hydrogène

Il reste de nombreuses limitations à cette hypothèse de la liaison hydrogène. Même si pour le composé $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$ il a déjà été montré que les ligands Br apicaux s'échangent facilement pour des groupements OH [79], cet échange aurait dû conduire à l'agrégation des clusters. Or, dans les nanoparticules de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$, les clusters apparaissent isolés et dispersés de manière homogène dans la matrice de silice [6]. D'autre part, dans les conditions de basicité de nos synthèses, de nombreux silanols sont déprotonnés, ce qui limite le nombre de liaisons hydrogènes potentiels. Une étude par spectroscopie infrarouge permettrait de savoir si l'interaction entre des clusters et des silanols par liaison hydrogène diminue la quantité d'eau associée avec ces silanols [109].

3.2. 2ème hypothèse : liaison covalente Si—O—M

Nous pouvons émettre l'hypothèse que les clusters sont liés de façon covalente avec la matrice de silice par l'intermédiaire de ponts oxygènes de type Si-O-M, formant ainsi un matériau hybride de classe II [108]. Cette hypothèse impliquerait une co-condensation entre les monomères de silice hydrolysés et les motifs à cluster, conduisant à la formation de liaisons covalentes par le mécanisme réactionnel suivant (catalyse basique) :

$$Si\text{-}OH + HO^- \rightarrow Si\text{-}O^- + H_2O$$
$$Si\text{-}O^- + M\text{-}L^a \rightarrow Si\text{-}O\text{-}M + L^-$$

Robinson *et al.* ont montré pour des cœurs Mo_6Cl_8 que cette liaison peut se former lorsque les ligands apicaux sont labiles [110], ce qui est le cas des motifs à clusters avec des ligands Br aux positions apicales utilisés dans ces travaux.

Dans cette hypothèse, les Br apicaux des composés $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$ et $Cs_4[Re_6S_8Br_6]$ ne seraient plus substitués par des groupes OH mais par des groupes « OSi ». Dans le cas où les ligands apicaux sont des Br ou des OH, la liaison covalente est relativement favorable car ces deux ligands ont une électronégativité relativement élevée. Les ligands apicaux CN du composé $Cs_{1,68}K_{2,32}[Re_6S_8(CN)_4(OH)_2]$ sont quant à eux peu électronégatifs et la liaison covalente a donc beaucoup moins de chance de se créer entre ce motif et la silice. Ceci

pourrait expliquer pourquoi, dans cette hypothèse, ce motif à cluster est moins stable dans la silice que les autres motifs.

Cette hypothèse de la liaison covalente expliquerait les décalages des spectres d'émission suite à l'encapsulation des composés à cluster. Ce décalage est faible pour les composés $K_4[Re_6Se_8(OH)_6]$ et $K_4[Re_6S_8(OH)_6]$ car l'échange de ligands OH pour des ligands « OSi » modifie peu le diagramme des orbitales moléculaires du motif. Il est important pour les composés $Cs_4[Re_6S_8Br_{14}]$ et $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$ car l'échange de ligands Br pour des ligands « OSi » modifie le diagramme des orbitales moléculaires du motif de façon plus importante. En revanche, le décalage pour le composé $Cs_{1,68}K_{2,32}[Re_6S_8(CN)_4(OH)_2]$ est quasiment nul car peu de ligands sont affectés par cette liaison covalente et le diagramme des orbitales moléculaires n'est pas modifié de façon significative.

Aucun résultat expérimental n'a permis de justifier cette hypothèse. Par ailleurs, celle-ci ne permet pas d'expliquer les variations structurales de la silice qui ont été observées par RMN ^{29}Si MAS. De plus, la liaison Si-O-Mo n'a pas été mise en évidence par spectroscopie Raman ou par spectroscopie RMN. Arnold *et al.* ont montré que la liaison Si-O-Mo possède un mode de vibration visible par spectroscopie infrarouge [111]. Des analyses préliminaires utilisant cette technique ont été réalisées, mais cette liaison n'a toujours pas été détectée. Celle-ci pourrait être mise en évidence par spectroscopie photoélectronique X (XPS), cette technique ne permettant cependant que d'analyser les quelques premiers nanomètres du matériau, ou par une technique de spectroscopie de masse permettant d'ioniser le motif à cluster sans le détruire.

4. Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons vu l'encapsulation de composés à cluster par deux procédés : la microémulsion eau-dans-huile et le procédé Stöber. Les diverses caractérisations des nanoparticules synthétisées ont permis de déterminer l'influence de l'encapsulation des clusters sur leurs propriétés. En particulier, il a été mis en évidence que les motifs à cluster avec des ligands Br aux positions apicales perdent ces ligands au cours de leur encapsulation.

Un point essentiel de ces résultats est la protection effective de la matrice de silice contre l'extinction de la luminescence des clusters due à la présence d'oxygène dissous en solution.

Cet aspect constituait un des principaux objectifs de ces travaux, et peut être considéré en grande partie atteint. Afin d'optimiser cette protection, une perspective pourra par exemple consister à « post-enrober » les nanoparticules d'une couche de silice supplémentaire. Afin de mieux comprendre l'effet protecteur, il reste à élucider plus précisément la nature des interactions entre les clusters et la matrice de silice. Aucune preuve expérimentale n'a permis d'identifier des liaisons covalentes entre les motifs à cluster et la matrice de silice. Les résultats obtenus suggèrent donc plutôt une interaction de type liaison hydrogène.

L'intérêt du procédé de microémulsion par rapport au procédé Stöber a également été mis en évidence. Il permet notamment de contrôler la concentration en clusters dans les nanoparticules de silice tout en gardant un contrôle sur la taille des particules.

En terme d'application, la possibilité d'utiliser ces nanoparticules en photonique a été démontrée en collaboration avec le groupe du Prof. S. Ravaine au CRPP à Bordeaux par l'élaboration de cristaux colloïdaux. L'élaboration de nanomatériaux plus complexes et surtout multifonctionnels fait l'objet du chapitre suivant. L'utilisation de ces nanoparticules en tant que nano-sonde pour les biotechnologies est actuellement en cours d'étude, notamment avec des expériences de cytométrie de flux en temps retardé (TGFC, pour Time Gated Flow Cytometry) et de microscopie de luminescence en temps retardé (TGLM, pour Time Gated Luminescence Microscopy) réalisées en collaboration avec le groupe du Prof. Marc Verelst du Centre d'Elaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales à Toulouse.

5. Références

1. Jackson, J. A.; Turro, C.; Newsham, M. D.; Nocera, D. G., *J. Phys. Chem.* **1990**, *94* (11), 4500-4507.

2. Molard, Y.; Dorson, F.; Brylev, K. A.; Shestopalov, M. A.; Le Gal, Y.; Cordier, S.; Mironov, Y. V.; Kitamura, N.; Perrin, C., *Chem. Eur. J.* **2010**, *16* (19), 5613-5619.

3. Dorson, F., *Nanomatériaux hybrides luminescents à base de clusters d'éléments de transition*. Université de Rennes 1, **2010**.

4. Grasset, F.; Labhsetwar, N.; Li, D.; Park, D. C.; Saito, N.; Haneda, H.; Cador, O.; Roisnel, T.; Mornet, S.; Duguet, E.; Portier, J.; Etourneau, J., *Langmuir* **2002**, *18* (21), 8209-8216.

5. Grasset, F.; Marchand, R.; Marie, A. M.; Fauchadour, D.; Fajardie, F., *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *299* (2), 726-732.

6. Grasset, F.; Dorson, F.; Cordier, S.; Molard, Y.; Perrin, C.; Marie, A. M.; Sasaki, T.; Haneda, H.; Bando, Y.; Mortier, M., *Adv. Mater.* **2008**, *20* (1), 143-148.

7. Grasset, F.; Dorson, F.; Molard, Y.; Cordier, S.; Demange, V.; Perrin, C.; Marchi-Artzner, V.; Haneda, H., *Chem. Commun.* **2008**, (39), 4729-4731.

8. Knopp, D.; Tang, D.; Niessner, R., *Anal. Chim. Acta* **2009**, *647* (1), 14-30.

9. Larson, R. G., *J. Chem. Phys.* **1989**, *91* (4), 2479-2488.

10. Ruckenstein, E., *Chem. Phys. Lett.* **1978**, *57* (4), 517-521.

11. Vayssieres, L., *Int. J. Nanotechnol.* **2005**, *2* (4), 411-439.

12. Boutonnet, M.; Kizling, J.; Stenius, P.; Maire, G., *Colloids Surf.* **1982**, *5* (3), 209-225.

13. Eastoe, J.; Warne, B., *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **1996**, *1* (6), 800-805.

14. Eastoe, J.; Hollamby, M. J.; Hudson, L., *Adv. Colloid Interface Sci.* **2006**, *128-130*, 5-15.

15. Pileni, M. P., *J. Phys. Chem.* **1993**, *97* (27), 6961-6973.

16. Pileni, M. P., *Langmuir* **1997**, *13* (13), 3266-3276.

17. Pileni, M.-P., *C. R. Chimie* **2003**, *6* (8-10), 965-978.

18. López-Quintela, M. A., *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2003**, *8* (2), 137-144.

19. López-Quintela, M. A.; Tojo, C.; Blanco, M. C.; Rio, L. G.; Leis, J. R., *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2004**, *9* (3-4), 264-278.

20. Cushing, B. L.; Kolesnichenko, V. L.; O'Connor, C. J., *Chem. Rev.* **2004**, *104* (9), 3893-3946.

21. Kumar, P.; Mittal, K. L., *Handbook of Microemulsion Science and Technology*. Marcel Dekker, Inc., New-York: **1999**.

22. Santra, S.; Tapec, R.; Theodoropoulou, N.; Dobson, J.; Hebard, A.; Tan, W., *Langmuir* **2001**, *17* (10), 2900-2906.

23. Bagwe, R. P.; Yang, C.; Hilliard, L. R.; Tan, W., *Langmuir* **2004**, *20* (19), 8336-8342.

24. Bumajdad, A.; Zaki, M. I.; Eastoe, J.; Pasupulety, L., *Langmuir* **2004**, *20* (25), 11223-11233.

25. Hait, S.; Moulik, S., *J. Surfactants Deterg.* **2001**, *4* (3), 303-309.

26. Lawrence, M. J.; Rees, G. D., *Adv. Drug Delivery Rev.* **2000**, *45* (1), 89-121.

27. Petit, C.; Lixon, P.; Pileni, M. P., *J. Phys. Chem.* **1993**, *97* (49), 12974-12983.

28. Jin, Y.; Lohstreter, S.; Pierce, D. T.; Parisien, J.; Wu, M.; Hall, C.; Zhao, J. X., *Chem. Mater.* **2008**, *20* (13), 4411-4419.

29. Yamauchi, H.; Ishikawa, T.; Kondo, S., *Colloids Surf.* **1989**, *37*, 71-80.

30. Espiard, P.; Mark, J.; Guyot, A., *Polym. Bull.* **1990**, *24* (2), 173-179.

31. Osseo-Asare, K.; Arriagada, F. J., *Colloids Surf.* **1990**, *50*, 321-339.

32. Arriagada, F. J.; Osseo-Asare, K., *Colloids Surf.* **1992**, *69* (2-3), 105-115.

33. Chang, S.-Y.; Liu, L.; Asher, S. A., *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116* (15), 6739-6744.

34. Selvan, S. T.; Tan, T. T.; Ying, J. Y., *Adv. Mater.* **2005**, *17* (13), 1620-1625.

35. Darbandi, M.; Thomann, R.; Nann, T., *Chem. Mater.* **2005**, *17* (23), 5720-5725.

36. Koole, R.; van Schooneveld, M. M.; Hilhorst, J.; de Mello Donegá, C.; Hart, D. C. t.; van Blaaderen, A.; Vanmaekelbergh, D.; Meijerink, A., *Chem. Mater.* **2008**, *20* (7), 2503-2512.

37. Jing, L.; Yang, C.; Qiao, R.; Niu, M.; Du, M.; Wang, D.; Gao, M., *Chem. Mater.* **2010**, *22* (2), 420-427.

38. Zhao, X.; Bagwe, R. P.; Tan, W., *Adv. Mater.* **2004**, *16* (2), 173-176.

39. Santra, S.; Dutta, D.; Moudgil, B. M., *Food Bioprod. Process.* **2005**, *83* (2), 136-140.

40. Gao, F.; Wang, L.; Tang, L.; Zhu, C., *Microchim. Acta* **2005**, *152*, 131-135.

41. Deng, T.; Li, J. S.; Jiang, J. H.; Shen, G. L.; Yu, R. Q., *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16* (16), 2147-2155.

42. Wu, W.-B.; Liu, C.; Wang, M.-L.; Huang, W.; Zhou, S.-R.; Jiang, W.; Sun, Y.-M.; Cui, Y.-P.; Xu, C.-X., *J. Solid State Chem.* **2009**, *182* (4), 862-868.

43. Song, X.; Li, F.; Ma, J.; Jia, N.; Xu, J.; Shen, H., *J. Fluoresc.* **2011**, 1-8.

44. Santra, S.; Zhang, P.; Wang, K.; Tapec, R.; Tan, W., *Anal. Chem.* **2001**, *73* (20), 4988-4993.

45. Darbandi, M.; Hoheisel, W.; Nann, T., *Nanotechnology* **2006**, *17* (16).

46. Jalil, R. A.; Zhang, Y., *Biomaterials* **2008**, *29* (30), 4122-4128.

47. Ehlert, O.; Thomann, R.; Darbandi, M.; Nann, T., *ACS Nano* **2008**, *2* (1), 120-124.

48. Mornet, S.; Grasset, F.; Portier, J.; Duguet, E., *Eur. Cell. Mater.* **2002**, *3* (2), 110-113.

49. Vestal, C. R.; Zhang, Z. J., *Nano Lett.* **2003**, *3* (12), 1739-1743.

50. Tago, T.; Hatsuta, T.; Miyajima, K.; Kishida, M.; Tashiro, S.; Wakabayashi, K., *J. Am. Ceram. Soc.* **2002**, *85* (9), 2188-2194.

51. Yi, D. K.; Selvan, S. T.; Lee, S. S.; Papaefthymiou, G. C.; Kundaliya, D.; Ying, J. Y., *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (14), 4990-4991.

52. Lin, Y.-S.; Wu, S.-H.; Hung, Y.; Chou, Y.-H.; Chang, C.; Lin, M.-L.; Tsai, C.-P.; Mou, C.-Y., *Chem. Mater.* **2006**, *18* (22), 5170-5172.

53. Lu, C.-W.; Hung, Y.; Hsiao, J.-K.; Yao, M.; Chung, T.-H.; Lin, Y.-S.; Wu, S.-H.; Hsu, S.-C.; Liu, H.-M.; Mou, C.-Y.; Yang, C.-S.; Huang, D.-M.; Chen, Y.-C., *Nano Lett.* **2007**, *7* (1), 149-154.

54. Lai, C.-W.; Wang, Y.-H.; Lai, C.-H.; Yang, M.-J.; Chen, C.-Y.; Chou, P.-T.; Chan, C.-S.; Chi, Y.; Chen, Y.-C.; Hsiao, J.-K., *Small* **2008**, *4* (2), 218-224.

55. Yu, J.; Zhao, H.; Ye, L.; Yang, H.; Ku, S.; Yang, N.; Xiao, N., *J. Mater. Chem.* **2009**, *19* (9), 1265-1270.

56. Tago, T.; Hanaoka, T.; Dhupatemiya, P.; Hayashi, H.; Kishida, M.; Wakabayashi, K., *Catal. Lett.* **2000**, *64*, 27-31.

57. Bae, D.-S.; Han, K.-S.; Adair, J. H., *J. Mater. Chem.* **2002**, *12* (10), 3117-3120.

58. Yu, K. M. K.; Yeung, C. M. Y.; Thompsett, D.; Tsang, S. C., *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107* (19), 4515-4526.

59. Park, J. C.; Kim, J. Y.; Heo, E.; Park, K. H.; Song, H., *Langmuir* **2010**, *26* (21), 16469-16473.

60. Li, T.; Moon, J.; Morrone, A. A.; Mecholsky, J. J.; Talham, D. R.; Adair, J. H., *Langmuir* **1999**, *15* (13), 4328-4334.

61. Wang, W.; Asher, S. A., *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (50), 12528-12535.

62. Han, Y.; Jiang, J.; Lee, S. S.; Ying, J. Y., *Langmuir* **2008**, *24* (11), 5842-5848.

63. Guerrero-Martínez, A.; Pérez-Juste, J.; Liz-Marzán, L. M., *Adv. Mater.* **2010**, *22* (11), 1182-1195.

64. Arriagada, F. J.; Osseo-Asare, K., *J. Colloid Interface Sci.* **1999**, *211* (2), 210-220.

65. Arriagada, F. J.; Osseo-Asare, K., *Colloids Surf., A* **1999**, *154* (3), 311-326.

66. Osseo-Asare, K.; Arriagada, F. J., *J. Colloid Interface Sci.* **1999**, *218* (1), 68-76.

67. Matsoukas, T.; Gulari, E., *J. Colloid Interface Sci.* **1988**, *124* (1), 252-261.

68. Matsoukas, T.; Gulari, E., *J. Colloid Interface Sci.* **1989**, *132* (1), 13-21.

69. Bogush, G. H.; Zukoski Iv, C. F., *J. Colloid Interface Sci.* **1991**, *142* (1), 1-18.

70. Bogush, G. H.; Zukoski Iv, C. F., *J. Colloid Interface Sci.* **1991**, *142* (1), 19-34.

71. Giesche, H., *Journal of European Ceramic Society* **1994**, *14* (3), 189-204.

72. van Blaaderen, A.; van Geest, J.; Vrij, A., *J. Colloid Interface Sci.* **1992**, *154* (2), 481-501.

73. Wang, J.; Tsuzuki, T.; Sun, L.; Wang, X., *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**, *2* (4), 957-960.

74. Vogt, C.; Toprak, M. S.; Muhammed, M.; Laurent, S.; Bridot, J. L.; Muller, R. N., *J. Nanopart. Res.* **2010**, *12* (4), 1137-1147.

75. Stjerndahl, M.; Andersson, M.; Hall, H. E.; Pajerowski, D. M.; Meisel, M. W.; Duran, R. S., *Langmuir* **2008**, *24* (7), 3532-3536.

76. Darbandi, M.; Urban, G.; Krüger, M., *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, *351* (1), 30-34.

77. Mornet, S., *Synthèse et modification chimique de la surface de nanoparticules de maghémite à des fins d'applications biomédicales*. Université de Bordeaux 1, **2002**.

78. Gasbi Wolf, N., *Etude et modélisation de la précipitation de la silice selon le procédé Stöber en phase homogène et en émulsion*. Institut National Polytechnique de Lorraine (Université de Nancy), **2007**.

79. Sheldon, J. C., *J. Chem. Soc.* **1962**, 410-414.

80. Brylev, K. A.; Mironov, Y. V.; Yarovoi, S. S.; Naumov, N. G.; Fedorov, V. E.; Kim, S.-J.; Kitamura, N.; Kuwahara, Y.; Yamada, K.; Ishizaka, S.; Sasaki, Y., *Inorg. Chem.* **2007**, *46* (18), 7414-7422.

81. Gao, L.; Peay, M. A.; Gray, T. G., *Chem. Mater.* **2010**, *22* (23), 6240-6245.

82. Kimoto, K.; Nakamura, K.; Aizawa, S.; Isakozawa, S.; Matsui, Y., *J. Electron Microsc.* **2007**, *56* (1), 17-20.

83. Kimoto, K.; Asaka, T.; Nagai, T.; Saito, M.; Matsui, Y.; Ishizuka, K., *Nature* **2007**, *450* (7170), 702-704.

84. Kimoto, K.; Asaka, T.; Yu, X.; Nagai, T.; Matsui, Y.; Ishizuka, K., *Ultramicroscopy* **2010**, *110* (7), 778-782.

85. Lees, A. J., *Comments Inorg. Chem.* **1995**, *17* (6), 319-346.

86. Kang, S.; Hong, S. I.; Choe, C. R.; Park, M.; Rim, S.; Kim, J., *Polymer* **2001**, *42* (3), 879-887.

87. Ow, H.; Larson, D. R.; Srivastava, M.; Baird, B. A.; Webb, W. W.; Wiesner, U., *Nano Lett.* **2005**, *5* (1), 113-117.

88. Sun, Y. H.; Liu, Y. S.; Vernier, P. T.; Liang, C. H.; Chong, S. Y.; Marcu, L.; Gundersen, M. A., *Nanotechnology* **2006**, *17* (17).

89. Zhang, Y.; Mi, L.; Wang, P.-N.; Ma, J.; Chen, J.-Y., *J. Lumin.* **2008**, *128* (12), 1948-1951.

90. Gray, T. G.; Rudzinski, C. M.; Meyer, E. E.; Holm, R. H.; Nocera, D. G., *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (16), 4755-4770.

91. Bublitz, D.; Preetz, W., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622* (7), 1107-1117.

92. Leonardelli, S.; Facchini, L.; Fretigny, C.; Tougne, P.; Legrand, A. P., *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114* (16), 6412-6418.

93. Stöber, W.; Fink, A.; Bohn, E., *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, *26* (1), 62-69.

94. Tan, C. G.; Bowen, B. D.; Epstein, N., *J. Colloid Interface Sci.* **1987**, *118* (1), 290-293.

95. Harris, M. T.; Brunson, R. R.; Byers, C. H., *J. Non-Cryst. Solids* **1990**, *121* (1-3), 397-403.

96. Green, D. L.; Lin, J. S.; Lam, Y.-F.; Hu, M. Z. C.; Schaefer, D. W.; Harris, M. T., *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, *266* (2), 346-358.

97. Bogush, G. H.; Tracy, M. A.; Zukoski Iv, C. F., *J. Non-Cryst. Solids* **1988**, *104* (1), 95-106.

98. Nagao, D.; Satoh, T.; Konno, M., *J. Colloid Interface Sci.* **2000**, *232* (1), 102-110.

99. Nakabayashi, H.; Yamada, A.; Noba, M.; Kobayashi, Y.; Konno, M.; Nagao, D., *Langmuir* **2010**, *26* (10), 7512-7515.

100. Kim, S.-S.; Kim, H.-S.; Kim, S. G.; Kim, W.-S., *Ceram. Int.* **2004**, *30* (2), 171-175.

101. Rahman, I. A.; Vejayakumaran, P.; Sipaut, C. S.; Ismail, J.; Abu Bakar, M.; Adnan, R.; Chee, C. K., *Ceram. Int.* **2006**, *32* (6), 691-699.

102. Dechézelles, J.-F., *Propriétés d'émission de luminophores incorporés au sein de cristaux photoniques colloidaux d'architecture contrôlée*. Université de Bordeaux 1, **2009**.

103. Dechézelles, J.-F.; Aubert, T.; Grasset, F.; Cordier, S.; Barthou, C.; Schwob, C.; Maitre, A.; Vallée, R. A. L.; Cramail, H.; Ravaine, S., *PCCP* **2010**, *12* (38), 11993-11999.

104. Yablonovitch, E., *Phys. Rev. Lett.* **1987**, *58* (20), 2059.

105. John, S., *Phys. Rev. Lett.* **1987**, *58* (23), 2486.

106. Joannopoulos, J. D.; Johnson, S. G.; Winn, J. N.; Meade, R. D., *Photonic Crystals: Molding the Flow of Light*. Princeton University Press: **2008**.

107. Dechézelles, J. F.; Mialon, G.; Gacoin, T.; Barthou, C.; Schwob, C.; Maître, A.; Vallée, R. A. L.; Cramail, H.; Ravaine, S., *Colloids Surf., A* **2011**, *373* (1-3), 1-5.

108. Sanchez, C.; Ribot, F., *New J. Chem.* **1994**, *18* (10), 1007-1047.

109. Bruni, S.; Cariati, F.; Casu, M.; Lai, A.; Musinu, A.; Piccaluga, G.; Solinas, S., *Nanostruct. Mater.* **1999**, *11* (5), 573-586.

110. Robinson, L. M.; Lu, H.; Hupp, J. T.; Shriver, D. F., *Chem. Mater.* **1995**, *7* (1), 43-49.

111. Arnold, U.; Serpa da Cruz, R.; Mandelli, D.; Schuchardt, U., *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, *165* (1-2), 149-158.

Chapitre 4 : Matériaux complexes multifonctionnels

1. Matériaux à base de clusters Mo_6 et de nanocristaux de ZnO..... 133

1.1. Le ZnO nanocristallin 134
1.1.1. Synthèse des colloïdes de ZnO 134
1.1.3. Caractérisations des nanocristaux de ZnO 136
1.1.3.1. Taille, structure et morphologie 136
1.1.3.2. Propriétés de luminescence 139

1.2. L'hybride cluster@ZnO 142
1.2.1. Propriétés de luminescence modulables de l'hybride cluster@ZnO 142
1.2.2. Limitations physico-chimiques à la mise en forme de l'hybride cluster@ZnO 143
1.2.3. Stabilisation de l'hybride $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$@ZnO en solution aqueuse 144

1.3. Couches minces de ZnO-$Cs_2[Mo_6Br_{14}]$@PVP 146
1.3.1. Préparation des couches minces de ZnO-$Cs_2[Mo_6Br_{14}]$@PVP 146
1.3.2. Etude de l'épaisseur et de la morphologie des couches minces 147
1.3.3. Etude des propriétés optiques des couches minces 148
1.3.3.1. Absorption UV-visible 148
1.3.3.2. Propriétés de luminescence 148

1.4. Nanoparticules de ZnO-$Cs_2[Mo_6Br_{14}]$@SiO_2 151
1.4.1. Synthèse des nanoparticules de ZnO-$Cs_2[Mo_6Br_{14}]$@SiO_2 152
1.4.2. Etude de la taille et de la morphologie des nanoparticules 152
1.4.3. Etude des propriétés de luminescence des nanoparticules 153
1.4.4. Emission des nanoparticules de ZnO-$Cs_2[Mo_6Br_{14}]$@SiO_2 dans le diagramme de chromaticité CIE 155

2. Nanoparticules de silice multifonctionnelles synthétisées par encapsulation de nanocristaux hydrophobes 158

2.1. Encapsulation de cœurs hydrophobes par microémulsion eau-dans-huile 158

2.2. Nanoparticules luminescentes aux propriétés d'upconversion : $NaYF_4$:Er/Yb-cluster@SiO_2 . 159
2.2.1. Nanocristaux aux propriétés d'upconversion 160
2.2.2. Synthèse des nanoparticules de $NaYF_4$:Er/Yb-$Cs_2[Mo_6Br_{14}]$@SiO_2 161
2.2.3. Etude de la taille et de la morphologie des nanoparticules 162
2.2.4. Etude des propriétés de luminescence des nanoparticules 163

2.3. Nanoparticules luminescentes et magnétiques : γ-Fe_2O_3-cluster@SiO_2 165
2.3.1. Synthèse et caractérisation des colloïdes de γ-Fe_2O_3 166
2.3.2. Synthèse des nanoparticules de γ-Fe_2O_3-$Cs_4[Re_6S_8Br_6]$@SiO_2 170

2.3.3. Etude de la taille et de la morphologie des nanoparticules 171
2.3.4. Etude des propriétés de luminescence des nanoparticules 172
2.3.5. Etude des propriétés magnétiques des nanoparticules 173
2.3.6. Mise en évidence du caractère bifonctionnel : luminescent et magnétique 175

3. Les clusters en tant qu'agent réducteur 176

3.1. Les propriétés redox des clusters 176
3.2. Synthèse des nanoparticules de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$-Ag et de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$-Au 178
3.3. Etude par diffraction des rayons X 178
3.4. Etude de la taille et de la morphologie des nanoparticules 179
3.5. Etude de l'influence de la silice et de la lumière sur la réaction de réduction 180
3.6. Etude des propriétés optiques des nanoparticules 182
3.6.1. Absorption UV-visible 182
3.6.2. Propriétés de luminescence 183

4. Conclusion du chapitre et perspectives 184

5. Références 186

L'encapsulation des clusters d'éléments de transition dans des nanoparticules de silice et l'étude de leurs propriétés de luminescence ont été présentées dans le chapitre 3. Ce chapitre 4 est quant à lui dédié à des systèmes plus complexes, dans lesquels les clusters sont, cette fois, associés à d'autres nanoparticules fonctionnelles (optiques, magnétiques ou plasmoniques) au sein des mêmes nanoparticules de silice. Ces études comportent un fort aspect exploratoire et une prise de risque relativement importante. Certaines parties ont commencé seulement en troisième année de thèse et elles constituent des pistes extrêmement intéressantes dont certaines sont à poursuivre afin d'optimiser les synthèses et les propriétés.

Dans ce chapitre, plusieurs systèmes sont être étudiés :

- l'association de clusters avec des nanocristaux de ZnO pour l'élaboration de matériaux avec des propriétés de luminescence modulables.
- l'association de clusters avec des nanocristaux de $NaYF_4$:Er/Yb aux propriétés optiques d'upconversion, afin de créer un système qui pourrait à la fois être excité et émettre dans le proche infrarouge. Ce projet fait l'objet d'une collaboration avec l'équipe du Prof. Zhang Yong de la National University of Singapour.
- l'association de clusters avec des nanocristaux de γ-Fe_2O_3 conduisant à l'obtention de matériaux bifonctionnels avec des propriétés de luminescence et de magnétisme.
- l'association de clusters avec des nanoparticules métalliques (Au et Ag), dans l'objectif de faire interagir les propriétés optiques des clusters (absorption, luminescence) avec la résonance des plasmons de surface des nanoparticules métalliques.

1. Matériaux à base de clusters Mo_6 et de nanocristaux de ZnO

Dans le cadre de cette thèse, des nanocristaux de ZnO de 5 nm de diamètre, préparés par la voie sol-gel, ont été étudiés. Ils ont, entre autres, la particularité d'émettre dans le visible (émission centrée à 550 nm) sous excitation UV. Dans une étude antérieure, ces nanocristaux ont été associés avec des composés à cluster de molybdène pour former un hybride noté cluster@ZnO [1]. Cet hybride présente des propriétés d'émission modulables dans le visible. En effet, en fonction de la longueur d'onde d'excitation, il combine à la fois les propriétés de luminescence du ZnO et du composé à cluster. Cette association conduit ainsi à un matériau présentant un spectre d'émission très large qui couvre la quasi-totalité du domaine visible [1]. Ce type de matériau pourrait être intégré dans des dispositifs d'émission de lumière blanche

tels que des WLED (White Light Emitting Diode). Cependant, les propriétés physico-chimiques de ce composite cluster@ZnO n'étant pas satisfaisantes en milieu aqueux, il a été entrepris pendant cet thèse d'encapsuler cet hybride dans des nanoparticules de silice. L'objectif, à terme, est d'utiliser ces nanoparticules, notées ZnO-cluster@SiO_2, pour la réalisation de cristaux photoniques colloïdaux, et d'élargir ainsi le domaine de modulation de l'émission. Ce projet fait l'objet d'une collaboration avec le groupe du Prof. Serge Ravaine du Centre de Recherche Paul Pascal de Bordeaux.

1.1. Le ZnO nanocristallin

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau avec une structure hexagonale de type würtzite. Il est bien connu en tant que semi-conducteur pour sa large bande interdite de 3,37 eV à température ambiante. Il présente des propriétés de photoluminescence, de piézoélectricité, ou encore de conduction. Le ZnO trouve donc naturellement de nombreuses applications dans des domaines très variés tels que l'optique, les capteurs, l'électronique, ou encore la cosmétique. Les nanostructures à base de ZnO présentent un grand nombre de morphologies différentes telles que des nano-sphères, nano-bâtonnets, nano-pointes, nano-fils, nano-ressorts, etc. [2]. Ces diverses morphologies sont accessibles par un choix tout aussi varié de synthèses, aussi bien chimiques que physiques, en solution ou en phase gazeuse. En particulier, la voie sol-gel permet de préparer des nanocristaux de ZnO de taille inférieure à 10 nm, sous forme de colloïdes alcooliques [3]. Cette voie permet aussi de doper ou fonctionnaliser ces nanocristaux de ZnO afin d'élaborer des matériaux fonctionnels, dénotés M@ZnO, où M est un atome d'élément de transition ou de terre rare [4]. Cette approche conduit à l'obtention des matériaux présentant des propriétés optiques particulières, telles que des propriétés de photoluminescence ou de photoactivité [5-6].

1.1.1. Synthèse des colloïdes de ZnO

La synthèse de ZnO nanocristallin par voie sol-gel a initialement été décrite par Koch *et al.* en 1985 [7] puis par Bahnemann *et al.* en 1987 [8]. On trouve de nombreuses variantes de cette synthèse dans la littérature dont, entres autres, la méthode de Spanhel *et al.* pour préparer des colloïdes fortement concentrés [9]. La synthèse employée dans ces travaux s'inspire de celle mise au point par Schmidt *et al.* [10]. Les colloïdes de ZnO ont été préparés selon le protocole suivant :

Réactifs et quantités de départ :

- acétate de zinc dihydraté ($Zn(Ac)_2 \cdot 2H_2O$) = 4,39 g
- *n*-propanol = 40 ml
- hydroxyde de tétraméthylammonium (TMAOH) à 25 % dans du méthanol = 9 ml

Mode opératoire :

L'acétate de zinc et le propanol sont mélangés dans un ballon de 50 ml. Le mélange est chauffé pendant 5 minutes à 125°C et à pression atmosphérique à l'aide d'un évaporateur rotatif afin de distiller 9 ml du solvant. Alors que le milieu est encore chaud (~ 60°C), le TMAOH est introduit afin de catalyser la condensation des nanocristaux de ZnO. L'addition du TMAOH provoque l'apparition d'une importante turbidité, qui disparaît sous agitation en quelques minutes. Le colloïde ainsi obtenu est parfaitement limpide et reste stable pendant plusieurs semaines.

- Purification des colloïdes de ZnO

Le rendement de la synthèse de ZnO colloïdal n'atteint jamais 100 %. De nombreux résidus de réaction sont encore présents en solution, dont principalement de l'acétate de zinc qui n'a pas réagi [11]. Le colloïde doit donc être purifié, afin d'éliminer ces résidus, mais aussi afin de remplacer les solvants (propanol et méthanol) par de l'éthanol. Pour cela, le colloïde est déstabilisé par addition d'heptane (ratio volumique colloïde/heptane = 1/2). Comme le montre les travaux de Meulenkamp *et al.*, ceci permet de faire floculer le ZnO et de le récupérer par centrifugation (20 min à 10000 g dans notre cas) [12]. L'intégralité de la poudre ainsi récupérée est dispersée dans 20 ml d'éthanol absolu. La concentration en ZnO du colloïde a été mesurée par spectrométrie d'émission optique par torche plasma (ICP-OES pour Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry). La concentration en ZnO obtenue est de l'ordre de 0,5 M, ce qui indique un rendement minimum de 50 % lors de l'ajout de TMAOH. Après lavage, le colloïde reste stable à température ambiante pendant quelques semaines, puis l'agrégation des nanocristaux fait apparaître une certaine turbidité dans la solution. La Figure 4.1 montre une photographie d'un colloïde de ZnO fraîchement préparé par la méthode décrite précédemment.

Figure 4.1. Colloïde de ZnO photographié à la lumière du jour (gauche) et sous excitation à 365 nm (droite).

1.1.3. Caractérisations des nanocristaux de ZnO

1.1.3.1. Taille, structure et morphologie

- Etude par diffraction des rayons X (DRX)

Après précipitation du colloïde, le ZnO peut être séché au lieu d'être redispersé. De la poudre de ZnO ainsi obtenue a été caractérisée par DRX et la taille des nanocristaux a été déterminée à partir du diffractogramme (Figure 4.2). Un affinement de la microstructure a été réalisé par la méthode dite de « pattern matching » à l'aide du logiciel FullProf, en considérant le groupe d'espace $P6_3mc$ et les paramètres de maille de la phase würtzite (Figure 4.2). Le résidu de l'affinement est quasiment nul, ce qui confirme qu'il s'agit bien de cette structure cristalline. La formule de Scherrer appliquée à cet affinement indique une taille apparente (ε_β) de 4,2 nm. La taille réelle des nanocristaux est déduite à partir de cette taille apparente en la multipliant par un facteur de forme [13]. Dans notre cas, les nanocristaux sont considérés comme des sphères, soit un facteur de forme de 4/3, ce qui donne un diamètre moyen de 5,6 nm.

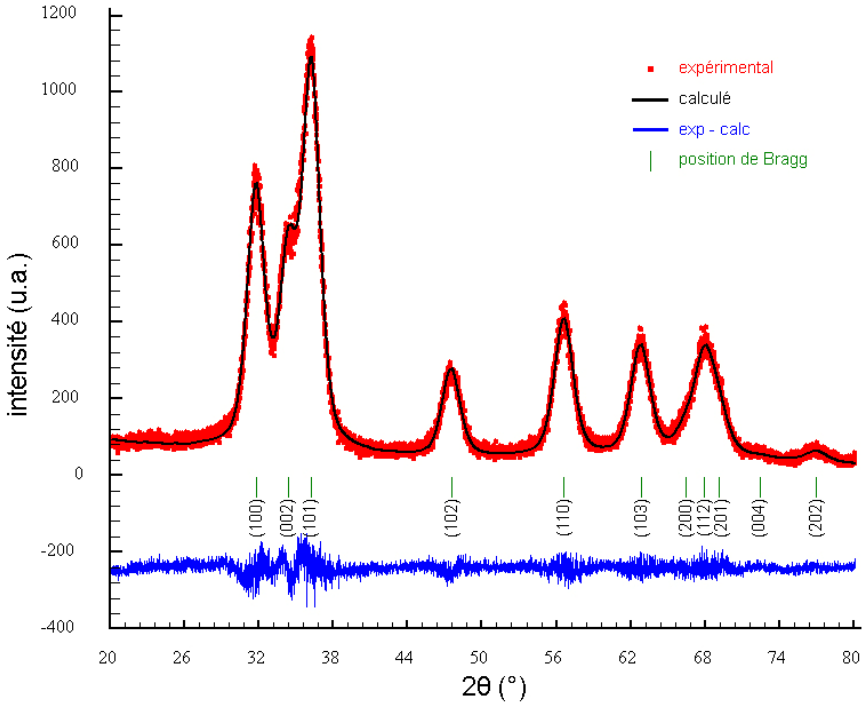


Figure 4.2. Diagramme de diffraction des rayons X sur poudre de ZnO nanocristallin avec le résultat de l'affinement de la microstructure et la position des pics de Bragg (indexation dans le groupe d'espace $P6_3mc$).

- Etude par microscopie électronique en transmission (MET)

Après redispersion dans l'éthanol, le colloïde a été observé par MET. Les images MET de la Figure 4.3 montrent également des cristaux dont le diamètre moyen est de 5,6 (± 0,7) nm. La plupart d'entre eux présentent une morphologie facettée propre au caractère nanocristallin de ces colloïdes. Un grand nombre de ces nanocristaux apparaissent sous la forme de triangles (dans une vue en 2 dimensions), ce qui indique une croissance selon les plans de la structure hexagonale. De plus, certains sont associés deux à deux par interaction entre une face de chacun des triangles. D'un point de vue général, après séchage sur la grille de MET l'échantillon présente toutefois un état d'agrégation qui dépasse bien souvent la simple agrégation de 2 nanocristaux de ZnO.

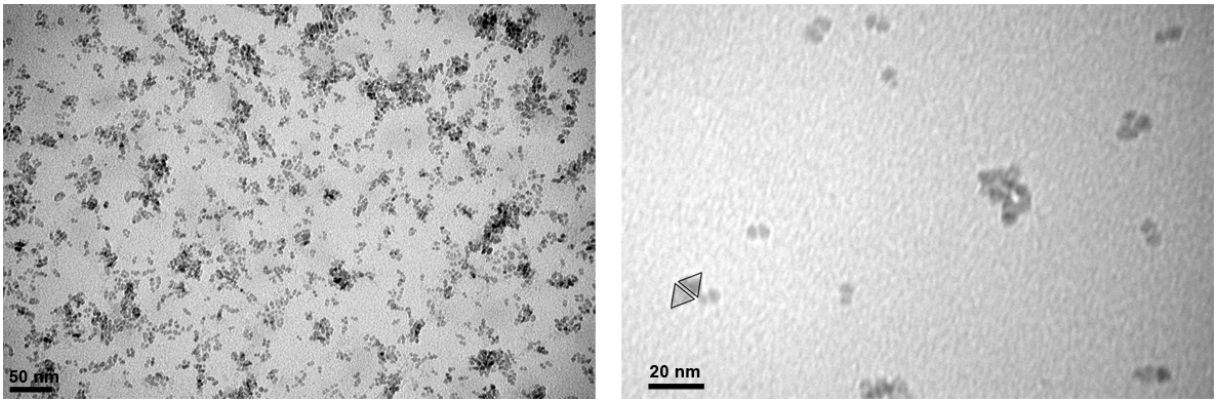


Figure 4.3. Images MET de nanocristaux de ZnO (les triangles mettent en évidence la forme et l'agrégation deux à deux des nanocristaux de ZnO).

- Etude par diffusion dynamique de la lumière (DLS)

L'état d'agrégation des nanocristaux de ZnO est également mesurable par DLS. La distribution en taille obtenue par cette technique sur un colloïde précipité, lavé et filtré à 100 nm indique un diamètre hydrodynamique moyen de 26 nm, lorsque la détection se fait avec le mode général (Figure 4.4). Une analyse plus fine avec un mode de détection dit « narrow », montre que cette distribution en taille est en réalité la somme de 3 pics distincts (Figure 4.4). Le premier pic centré à 9 nm pourrait correspondre aux assemblages de 2 nanocristaux de ZnO. Cette taille est en bon accord avec celle trouvée avant lavage du colloïde [1]. Le pic à 28 nm correspondrait aux plus gros agrégats chaotiques de nanocristaux. Enfin, le pic au-delà de 100 nm pourrait quant à lui correspondre à la formation d'agrégats après la filtration.

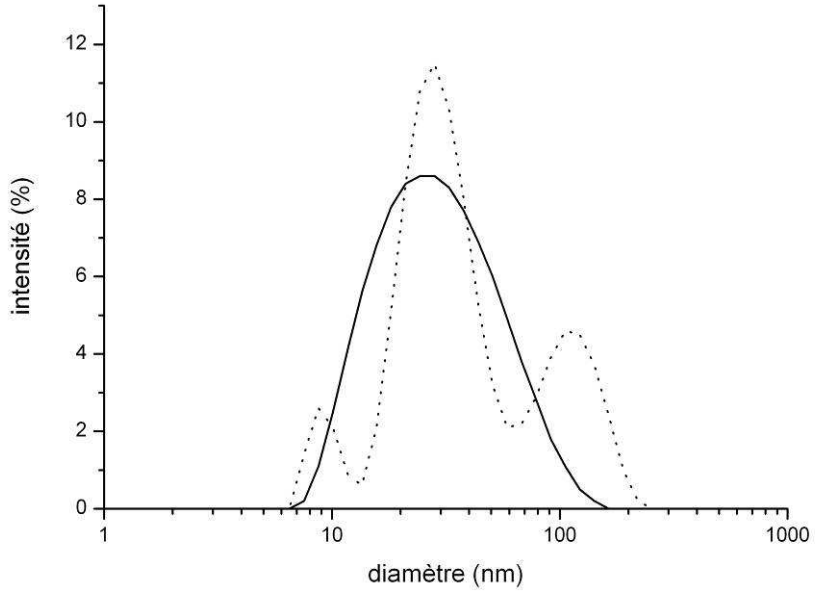


Figure 4.4. Distribution en taille d'un colloïde de ZnO lavé et analysé par DLS en utilisant la détection générale (trait plein) et la détection fine (trait pointillé).

1.1.3.2. Propriétés de luminescence

Les propriétés de luminescence du ZnO nanocristallin sont complexes. En effet, ce matériau peut présenter plusieurs bandes d'émission, mettant en jeu différents mécanismes dont la nature reste parfois sujette à débats. Comme pour un grand nombre de semi-conducteurs, le ZnO présente systématiquement l'émission dite « excitonique » qui correspond à la recombinaison entre un électron de la bande de conduction avec un trou de la bande de valence. Cette recombinaison génère une émission de photons, dont l'énergie correspond directement à la valeur de la bande interdite du ZnO. L'émission excitonique apparaît donc aux alentours de 370 nm (~ 3,37 eV) sous excitation UV. Cependant cette valeur peut être affectée par l'effet de confinement quantique propre aux nanocristaux. Cet effet intervient pour des tailles de nanocristaux inférieures à 6 nm [3, 14]. Il se traduit par un élargissement de la bande interdite et peut s'observer sur les propriétés d'absorption UV du ZnO. Le front d'absorption du ZnO se déplace vers de plus grandes longueurs d'onde lorsque la taille des nanocristaux augmente, jusqu'à atteindre la valeur du ZnO massif [15]. La Figure 4.5 présente le spectre d'absorption UV-visible enregistré pour un colloïde de ZnO préparé avec la méthode précédemment mentionnée.

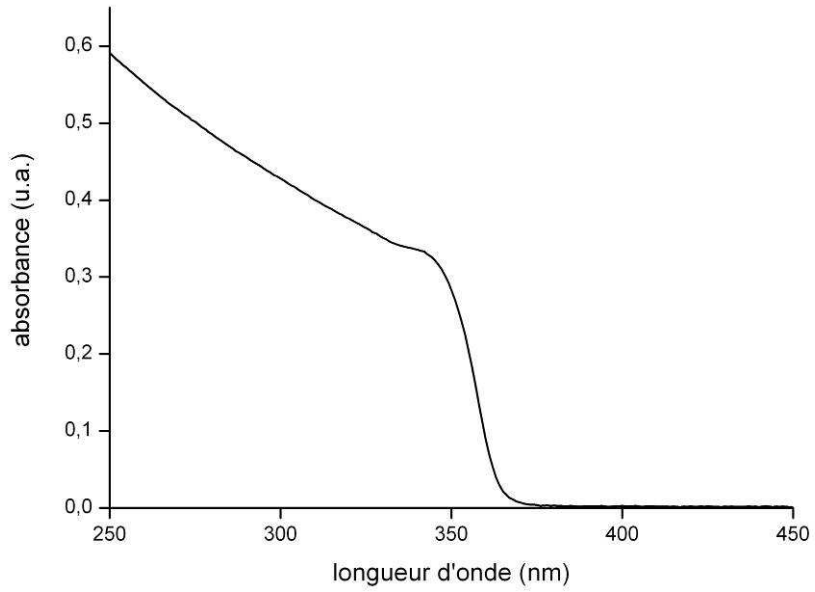


Figure 4.5. Spectre d'absorption UV-visible d'un colloïde de ZnO dans de l'éthanol ([ZnO] ~ 5.10^{-4} M).

A partir de ce spectre il est possible de déterminer la taille des nanocristaux de ZnO en utilisant une formule empirique déterminée par Meulenkamp *et al.* [12] :

$1240/\lambda_{1/2} = a + b/D^2 - c/D$

avec D le diamètre des nanocristaux en Å et $\lambda_{1/2}$ la longueur d'onde du point d'inflexion du spectre d'absorption. En ajustant cette formule avec leurs propres valeurs de $\lambda_{1/2}$, ainsi qu'avec celles d'autres auteurs [8, 16-17], obtenues pour des nanocristaux de plusieurs tailles ($2,4 < D < 6,5$ nm), Meulenkamp *et al.* ont trouvé a = 3,301, b = 294,0 et c = -1,09. Dans le cas du spectre présenté sur la Figure 4.5, le point d'inflexion de la courbe se situe à 360 nm, ce qui correspond à un diamètre de 4,9 nm. Cette valeur est en relativement bon accord avec celles obtenues par MET et DRX, ces deux techniques indiquant un diamètre moyen de 5,6 nm.

Cependant, sous excitation UV le ZnO nanocristallin peut aussi présenter une large bande d'émission dans le visible. Celle-ci est généralement centrée à 550 nm (couleur jaune), mais peut aussi apparaître à de plus faibles longueurs d'onde, et être centrée entre 400 et 450 nm (couleur bleue). Cette émission est connue sous le nom d'émission « trap ». Les mécanismes responsables de cette bande d'émission ne sont pas encore clairement élucidés et les théories divergent. Il est toutefois globalement accepté que cette émission n'est visible qu'en présence d'oxygène et qu'elle serait donc liée à la présence de défauts à la surface des nanocristaux de ZnO, notamment des lacunes en oxygène [18]. Van Dijken *et al.* justifient cette bande d'émission jaune par la recombinaison d'un électron piégé en surface du nanocristal de ZnO avec un trou piégé en profondeur [19]. Dans cette théorie, le trou photogénéré est initialement piégé à la surface du nanocristal par les défauts de surface, puis migre en profondeur du nanocristal créant un niveau trou sous la bande de valence. L'émission se produit lorsque ce trou sous la bande de valence se recombine avec un électron localisé juste sous la surface, sous la bande de conduction. La bande d'émission bleue (< 450 nm) est quand à elle plus rarement observée. En général, elle apparaît lorsque le ZnO est dispersé dans des matrices organiques telles que des polymères [20]. De nombreuses théories ont été avancées quand à l'apparition de cette émission bleue, comme un excès d'ions OH^- [21], une délocalisation des paires électron/trou depuis une matrice de polymère vers les nanocristaux de ZnO [22] ou encore la recombinaison d'un électron avec un trou plus proche de la bande de valence que dans le cas de l'émission jaune [23]. Le mécanisme de cette dernière théorie, ainsi que les

mécanismes de l'émission excitonique et de l'émission jaune, sont illustrés sur la Figure 4.6, d'après Kahn *et al.* [23].

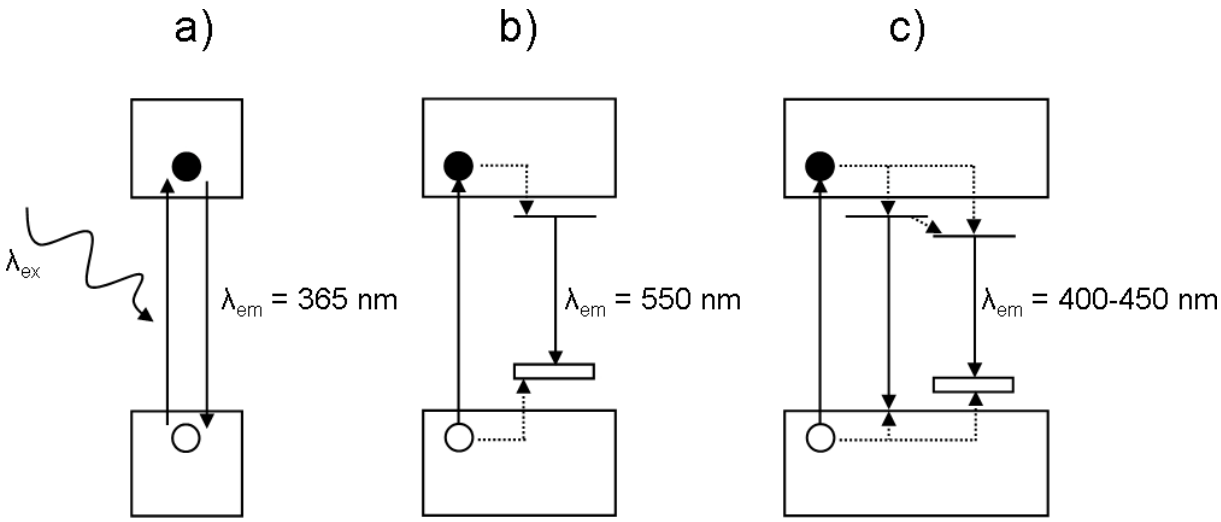


Figure 4.6. Mécanismes à l'origine des différentes bandes d'émission possibles pour le ZnO nanocristallin. (a) Mécanisme de l'émission excitonique. (b et c) Mécanismes des émissions « trap » [23].

Au final, les colloïdes de ZnO préparés dans ces travaux de thèse, présentent bien à la fois l'émission excitonique, qui apparaît dans notre cas à 365 nm, et l'émission « trap » jaune à 550 nm. Le spectre complet de ce colloïde est représenté sur la Figure 4.7. Ce spectre a été reconstruit à partir du spectre de l'émission excitonique obtenu pour une excitation à 280 nm et du spectre de l'émission « trap » obtenu pour une excitation à 380 nm. Dans nos conditions d'expérimentation, le spectre complet ne peut pas être enregistré en une seule fois à cause de la présence de la seconde harmonique de l'excitation (voir Annexe 1). Par ailleurs, l'émission visible de ce colloïde est très intense et est facilement observable sous lampe UV en utilisant une longueur d'onde d'excitation de 365 nm (Figure 4.1).

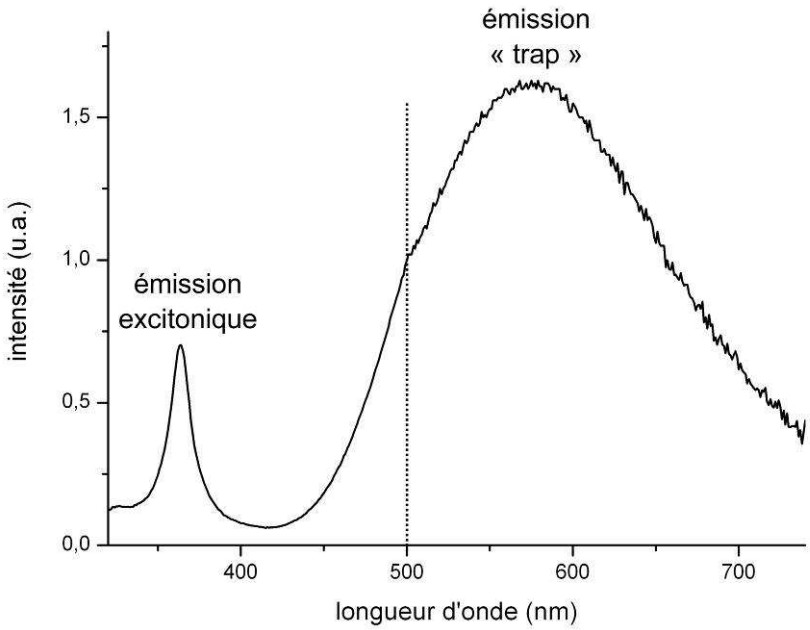


Figure 4.7. Spectre d'émission d'un colloïde de ZnO dans de l'éthanol. Le spectre est reconstitué à partir d'un spectre obtenu pour une excitation à 280 nm et d'un spectre obtenu pour une excitation à 380 nm (séparation aux pointillés).

1.2. L'hybride cluster@ZnO

1.2.1. Propriétés de luminescence modulables de l'hybride cluster@ZnO

Initialement, les premiers hybrides à base de clusters d'éléments de transition et de ZnO (notés clusters@ZnO) préparés au laboratoire avaient été obtenus en introduisant les composés à cluster directement dans la synthèse du colloïde de ZnO [1]. Ainsi le composé $((n\text{-}C_4H_9)_4N)_2[Mo_6Br_{14}]$, parfaitement soluble dans le propanol à 125°C, était ajouté au milieu réactionnel dans des ratios molaires de 1/400 ou 1/800 par rapport au ZnO. L'ajout de TMAOH conduisait bien à la formation d'un colloïde limpide et stable de l'hybride $((n\text{-}C_4H_9)_4N)_2[Mo_6Br_{14}]$@ZnO. Cet hybride présente des propriétés de luminescence particulièrement intéressantes. En effet, l'émission « trap » du ZnO et l'émission des composés à cluster sont complémentaires et se recouvrent afin de produire une large émission couvrant la quasi-totalité du spectre visible. De plus, l'émission de cet hybride est modulable et dépend de la longueur d'onde d'excitation. Ainsi que le montre la Figure 4.7a pour une poudre de $((n\text{-}C_4H_9)_4N)_2[Mo_6Br_{14}]$@ZnO, une excitation à 380 nm conduit uniquement à l'émission du ZnO (550 nm), alors qu'une excitation à 440 nm conduit à l'émission du composé à cluster seule (700 nm). Enfin, sous une excitation de 395 nm l'émission du ZnO et celle du composé à cluster se combinent pour produire une très large bande d'émission (500-900 nm) qui couvre la quasi-totalité du domaine visible et produit une émission presque

« blanche ». Cette propriété d'émission modulable est illustrée sur la Figure 4.7b, qui montre de la poudre de $((n\text{-}C_4H_9)_4N)_2[Mo_6Br_{14}]$@ZnO vue par microscopie optique en utilisant différentes longueurs d'onde d'excitation.

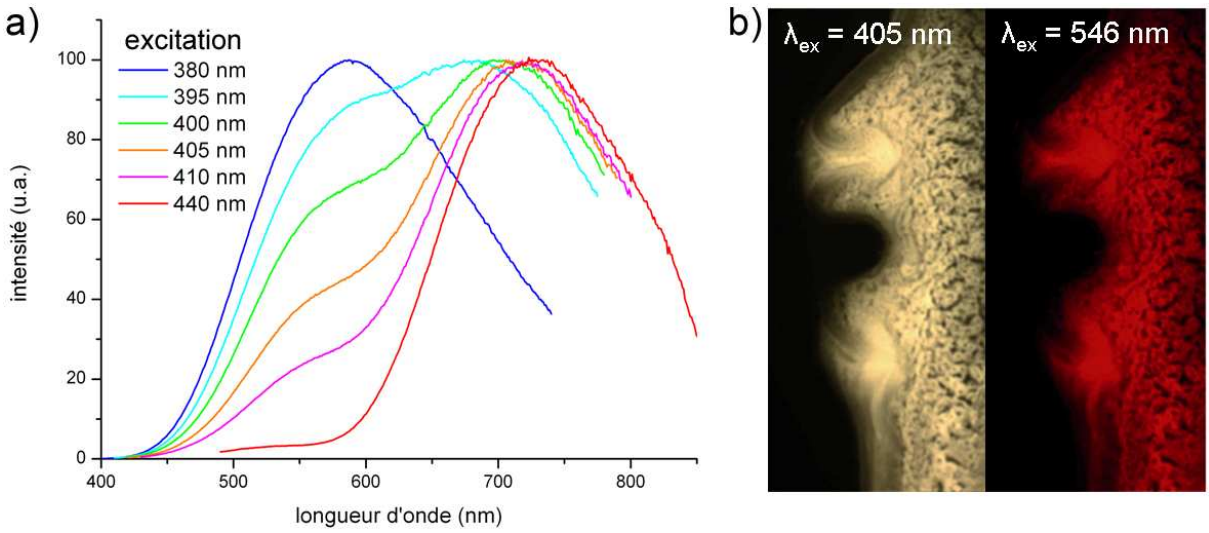


Figure 4.7. a) Spectres d'émission d'une poudre de $((n\text{-}C_4H_9)_4N)_2[Mo_6Br_{14}]$@ZnO en fonction de la longueur d'onde d'excitation. Photographies d'une poudre de $((n\text{-}C_4H_9)_4N)_2[Mo_6Br_{14}]$@ZnO par microscopie optique pour des longueurs d'onde d'excitation de 405 nm (gauche) et 546 nm (droite) [1].

1.2.2. Limitations physico-chimiques à la mise en forme de l'hybride cluster@ZnO

Il existe d'importantes limitations physico-chimiques à l'utilisation de l'hybride clusters@ZnO dans des dispositifs luminescents. En effet, en présence d'eau, même en très petite quantité, les nanocristaux de ZnO tendent à s'agréger ou à croître par mûrissement d'Ostwald du fait de leur importante énergie de surface [24]. De plus, l'oxygène naturellement dissous dans l'eau provoque l'extinction de la luminescence des clusters. Dans le chapitre 3, nous avons vu que l'encapsulation des clusters dans une matrice telle que la silice, permet de protéger les clusters de ces effets d'extinction. Cependant, la formation de nanoparticules de silice parfaitement sphériques et monodisperses nécessite la mise en œuvre de procédés à pH basique élevé (généralement supérieur à 10). Or un pH supérieur à 10 provoque la dissolution partielle des nanocristaux de ZnO et/ou la suppression de la luminescence visible [25]. La co-encapsulation de clusters et de nanocristaux de ZnO dans des nanoparticules de silice, afin de créer des dispositifs stables et facilement manipulables, nécessite par conséquent de trouver une bonne stratégie de synthèse permettant de surpasser ces limitations physico-chimiques.

Il existe de nombreux exemples dans la littérature qui traitent de la stabilisation en solution aqueuse de nanocristaux de ZnO en les encapsulant dans des polymères [20, 26] ou en les fonctionnalisant avec des ligands organiques [24]. La modification de surface des nanocristaux par des organosilanes a également été rapportée par plusieurs groupes de recherche [27-29]. Quelques groupes rapportent avoir réussi à synthétiser des nanoparticules de ZnO@SiO_2. Tang *et al.* ont utilisé un procédé de Stöber modifié pour obtenir des nanoparticules de ZnO@SiO_2 dont les propriétés de luminescence dépendent du pH de précipitation des nanocristaux de ZnO [30]. Wang *et al.* ont, quant à eux, synthétisé des nanoparticules de ZnO@SiO_2 par un procédé de microémulsion eau-dans-huile, mais ils n'ont pas étudiées les propriétés de luminescence de leurs matériaux [31].

1.2.3. Stabilisation de l'hybride $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$@ZnO en solution aqueuse

Une difficulté majeure pour encapsuler les nanocristaux de ZnO dans une matrice de silice est leur agrégation en présence d'eau, laquelle est indispensable au procédé sol-gel de synthèse de la silice. Une des voies classiques afin de transférer des colloïdes dans un solvant dans lequel ils ne sont initialement pas stables, consiste à introduire dans la solution un agent stabilisateur. Celui-ci s'adsorbe à la surface des particules afin de prévenir leur agrégation par répulsion stérique. Il existe un grand nombre d'agents stabilisateurs, parfois appelés ligands de surface, qui sont généralement des composés amphiphiles, tels que des tensioactifs ou certains polymères solubles. Ces agents stabilisateurs sont nécessaires à la synthèse de certains colloïdes, pour le contrôle de leur taille et de leur forme. Graf *et al.* ont notamment proposé une méthode simple pour la stabilisation d'un grand nombre de colloïdes en vue de leur encapsulation dans des nanoparticules de silice [32]. Leur méthode consiste à stabiliser un colloïde aqueux avec du poly(vinyl) pyrrolidone (PVP) puis à le transférer en milieu éthanolique pour les enrober d'une couche de silice par un procédé de Stöber modifié. Cette méthode, facile à mettre en œuvre, permet d'éviter une étape de pré-silanisation en utilisant des organosilanes ou du silicate de sodium.

Dans le cadre de cette thèse, le poly(vinyl) pyrrolidone de masse moléculaire moyenne en poids M_w de 40000 g/mol a été utilisé afin de prévenir l'agrégation des colloïdes de ZnO en présence d'eau. Il s'agit d'un polymère non ionique de formule brute $(C_6H_9NO)_n$ et illustré sur la Figure 4.8. Le PVP est très utilisé en tant qu'agent stabilisateur car il est soluble dans l'eau, l'éthanol ou la plupart des solvants polaires, et s'adsorbe facilement à la surface d'un large

éventail de matériaux tels que des métaux, des oxydes, mais aussi d'autres polymères, et même d'organismes cellulaires. De plus, il est totalement inerte et non toxique pour l'homme, il se retrouve par conséquent en tant qu'additif dans la formulation d'un très grand nombre de produits commercialisés tels que des encres, des adhésifs, mais aussi des médicaments ou de la nourriture.

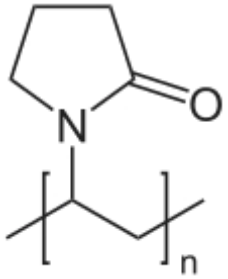


Figure 4.8. Représentation du poly(vinyl) pyrrolidone (PVP). Dans le cas du PVP utilisé n = 360 (M_w = 40000 g/mol).

En général, les agents stabilisateurs sont introduits en excès dans les solutions colloïdales afin de s'assurer que toutes les particules soient recouvertes d'une monocouche. L'excès est ensuite éliminé par centrifugation et lavage du colloïde. Dans notre cas, l'ajout de PVP dans un colloïde de ZnO rend impossible sa précipitation avec de l'heptane. Par conséquent, il n'a pas été possible de centrifuger les colloïdes afin d'éliminer l'excès de PVP. Certains groupes de recherche ont aussi rapporté la fonctionnalisation de colloïdes de ZnO en ajoutant le PVP directement dans la synthèse du colloïde [33-35]. Malgré les avantages de cette méthode, elle se traduit généralement par une perte de l'émission « trap » du ZnO due à la passivation de la surface des nanocristaux.

La stabilisation des colloïdes de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$ et de ZnO avec du PVP a été réalisée en solubilisant d'abord le composé à cluster dans de l'éthanol, puis le PVP et enfin une solution colloïdale éthanolique de ZnO. Les solutions colloïdales obtenues, dénotées ZnO-$Cs_2[Mo_6Br_{14}]$@PVP, sont stables en présence d'eau. Les ratios entre les clusters, le ZnO et le PVP ont été ajustés avec soin. En effet, le ratio ZnO/PVP conditionne la stabilité du colloïde en présence d'eau, et le ratio cluster/ZnO conditionne la bonne interaction des propriétés de luminescence entre ces deux luminophores.

1.3. Couches minces de ZnO-$Cs_2[Mo_6Br_{14}]$@PVP

Comme nous venons de le voir, une propriété intéressante du PVP est d'éviter l'agrégation des nanocristaux de ZnO en présence d'eau. Une autre propriété importante du PVP en solution est sa grande capacité de mouillage. Il forme facilement des films parfaitement transparents après évaporation du solvant. Pour cette raison, il est souvent utilisé en tant qu'additif pour la formation de films ou couches minces afin d'en améliorer les propriétés optiques, comme notamment la transparence [36-37]. Le PVP peut aussi avoir un intérêt pour les matériaux poreux tels que des couches minces nanocristallines. Il permet d'augmenter l'indice de réfraction en comblant les pores du matériaux initialement occupé par de l'air [38]. Nous allons maintenant montrer comment les colloïdes éthanoliques de ZnO-$Cs_2[Mo_6Br_{14}]$@PVP peuvent être utilisés tels quels pour l'élaboration de couches minces luminescentes.

1.3.1. Préparation des couches minces de ZnO-$Cs_2[Mo_6Br_{14}]$@PVP

Les couches minces de ZnO-$Cs_2[Mo_6Br_{14}]$@PVP ont été réalisées sur des substrats de verre sodocalcique, par la méthode de « dip-coating » qui consiste à plonger le substrat dans la solution, puis à le remonter à vitesse contrôlée. Les résultats présentés dans cette section ont été obtenus sur des couches minces préparées à partir du protocole suivant :

Réactifs et quantités de départ :

- EtOH = 5 ml
- H_2O = 1 ml
- $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$ = 70 mg
- PVP = 2 g
- solution colloïdale de ZnO dans EtOH à 0,5 M = 5 ml

Mode opératoire :

Le composé à cluster est solubilisé dans le mélange d'eau et d'éthanol sous agitation magnétique. Le PVP est ajouté au mélange et l'agitation est maintenue jusqu'à complète dissolution de celui-ci. La solution colloïdale de ZnO est ajoutée au mélange qui est maintenu sous agitation pendant toute une nuit. Le colloïde ZnO-$Cs_2[Mo_6Br_{14}]$@PVP ainsi obtenu est placé dans une chemise en Téflon®. A l'aide d'un « dip-coater », une lame de verre

sodocalcique est plongée dans la solution colloïdale où elle est maintenue pendant 2 minutes avant d'être remontée à une vitesse contrôlée (entre 100 et 200 mm/min). Les échantillons sont séchés à température ambiante sous hotte à flux lamellaire pendant 24 heures.

D'après les quantités utilisées, les couches minces ont une composition finale après évaporation du solvant de 88,0 % en PVP, 8,9 % en ZnO et 3,1 % en $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$ (pourcentages massiques).

1.3.2. Etude de l'épaisseur et de la morphologie des couches minces

L'épaisseur et la morphologie des dépôts ont été caractérisées par microscopie électronique à balayage (MEB). Pour cela, les échantillons ont été fracturés parallèlement à l'axe de remontée de l'échantillon, puis métallisés avant d'être introduits dans le microscope de manière à ce que la section longitudinale du dépôt puisse être observée. La Figure 4.9 présente des images MEB d'une couche mince de ZnO-$Cs_2[Mo_6Br_{14}]$@PVP de 3,3 µm d'épaisseur. Il s'est avéré très facile de contrôler l'épaisseur de ce dépôt (jusqu'à environ 8 µm au cours des essais réalisés) en faisant varier la vitesse de remontée du substrat, la viscosité de la solution colloïdale (qui varie en fonction de la fraction de solvant), ou en réalisant plusieurs dépôts successifs. Une image MEB réalisée à 45° par rapport au plan du dépôt est représentée sur la Figure 4.9. Elle met en évidence une surface lisse et homogène.

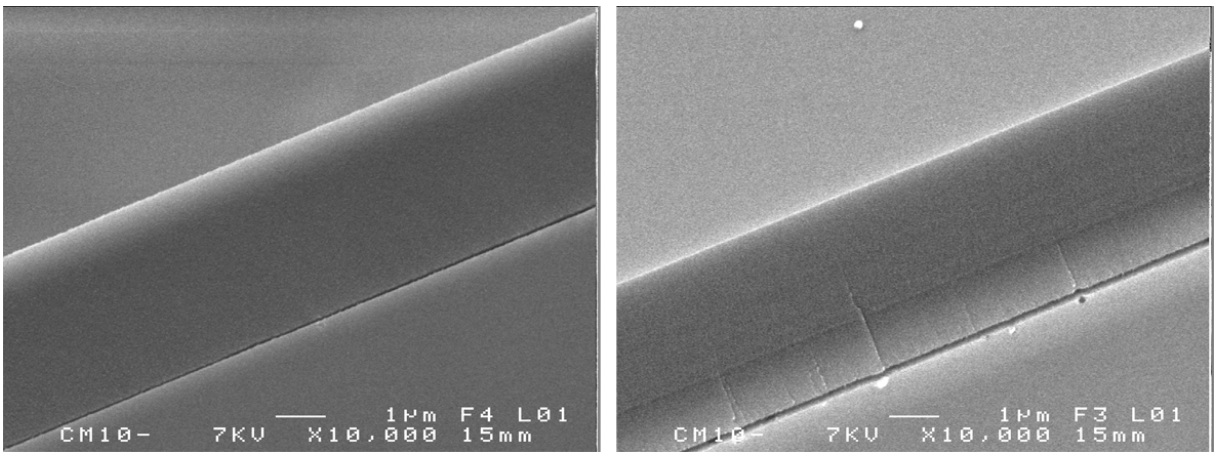


Figure 4.9. Images MEB de la section longitudinale d'une couche mince de ZnO-$Cs_2[Mo_6Br_{14}]$@PVP vue à 90°(gauche) et à 45°(droite) par rapport au plan du dépôt.

1.3.3. Etude des propriétés optiques des couches minces

L'étude des propriétés optiques a été réalisée sur des couches minces de ZnO-$Cs_2[Mo_6Br_{14}]$@PVP, mais aussi sur des couches minces de PVP, de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$@PVP, et de ZnO@PVP préparées dans les mêmes conditions, c'est-à-dire en utilisant des solutions colloïdales avec les mêmes concentrations en réactifs de départ que les couches minces de ZnO-$Cs_2[Mo_6Br_{14}]$@PVP, et en utilisant le même protocole de dépôt.

1.3.3.1. Absorption UV-visible

Les spectres d'absorption UV-visible des couches minces de PVP, de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$@PVP, de ZnO@PVP, et de ZnO-$Cs_2[Mo_6Br_{14}]$@PVP ont été enregistrés et sont représentés avec le spectre d'absorption du substrat pour comparaison sur la Figure 4.10. Il apparaît que le spectre d'absorption de la couche mince de ZnO-$Cs_2[Mo_6Br_{14}]$@PVP présente les signatures spectrales caractéristiques du composé à cluster et des nanocristaux de ZnO. Ces spectres ne sont pas perturbés par une éventuelle interaction entre ces deux luminophores.

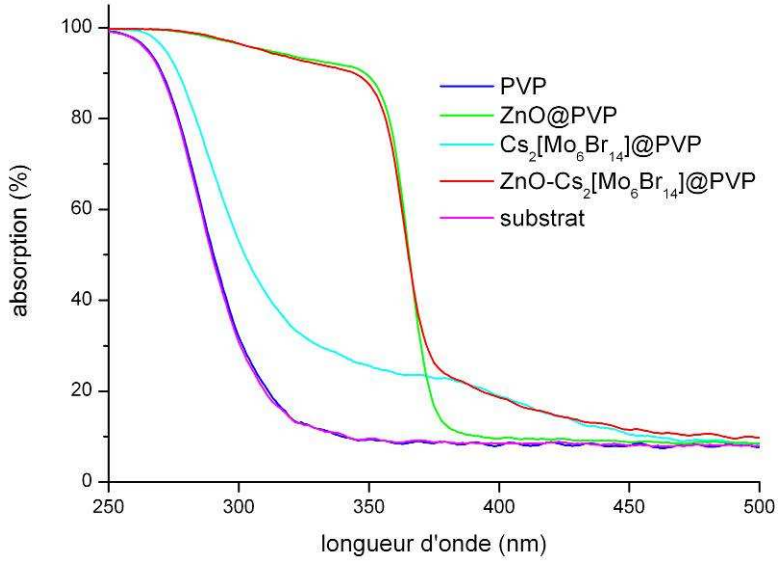


Figure 4.10. Spectres d'absorption UV-visible de couches minces de PVP, de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$@PVP, de ZnO@PVP, de ZnO-$Cs_2[Mo_6Br_{14}]$@PVP et du substrat de verre sodocalcique.

1.3.3.2. Propriétés de luminescence

Les propriétés de luminescence de ces couches minces ont été caractérisées au cours de mon séjour au Japon au NIMS dans le groupe du Prof. H. Haneda. Les mesures ont été réalisées sur un spectromètre utilisant une seule longueur d'onde d'excitation de 325 nm

(Accent RPM 2000). La Figure 4.11 présente les spectres d'émission des couches minces de PVP, de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$@PVP, de ZnO@PVP, de ZnO-$Cs_2[Mo_6Br_{14}]$@PVP obtenus pour une longueur d'onde d'excitation de 325 nm. Le spectre d'émission de la couche mince de ZnO-$Cs_2[Mo_6Br_{14}]$@PVP présente bien le pic d'émission excitonique du ZnO (380 nm), le pic d'émission « trap » du ZnO (550 nm) et la large bande d'émission du $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$ (600-1000 nm). Le spectre d'émission de cette couche mince résulte à nouveau de la superposition des spectres d'émission du composé à cluster et des nanocristaux de ZnO. Aucune modification de ces spectres, pouvant résulter d'une interaction entre ces deux luminophores, n'est observable. Des mesures de temps de vie sont maintenant nécessaires pour montrer une possible interaction [1]. Notons que la position du maximum d'émission du cluster dans l'échantillon $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$@PVP (725 nm) n'est pas décalée par rapport au composé à cluster initial. En effet, le spectre d'émission du $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$ enregistré sur ce spectromètre japonais présente aussi un maximum d'intensité à 725 nm, alors que le spectre d'émission obtenu avec le spectromètre utilisé à Rennes (Horiba Jobin-Yvon FluoroLog) indique un maximum d'émission à 795 nm pour ce composé. Cette différence de spectre pour le même composé est certainement due à une différence de capteur : le spectromètre Horiba utilise un photomultiplicateur, auquel une fonction de correction est appliquée du fait d'une sensibilité moindre dans le rouge. Le spectromètre Accent quant à lui utilise un réseau de capteurs CCD sans fonction de correction. Le spectre d'émission de la couche mince de ZnO-$Cs_2[Mo_6Br_{14}]$@PVP couvre une grande partie du domaine visible et l'émission de cette couche mince apparaît quasiment blanche sous lampe UV avec une longueur d'onde d'excitation à 365 nm (Figure 4.12).

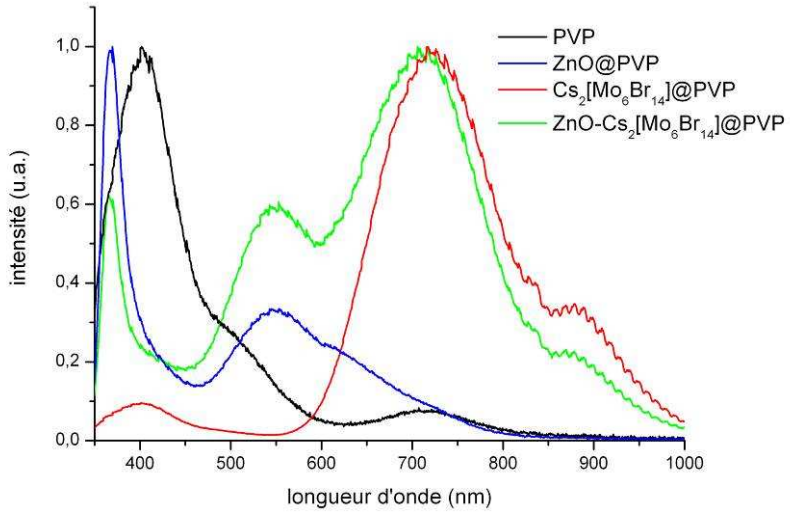


Figure 4.11. Spectres d'émission de couches minces de PVP, de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$@PVP, de ZnO@PVP, de ZnO-$Cs_2[Mo_6Br_{14}]$@PVP. Les spectres sont normalisés par rapport à leur maximum d'intensité.

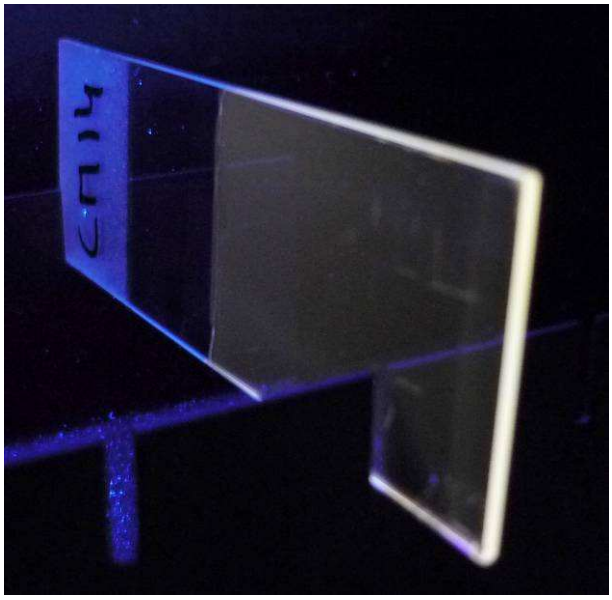


Figure 4.12. Couche mince de ZnO-$Cs_2[Mo_6Br_{14}]$@PVP photographiée sous une lampe UV avec une longueur d'onde d'excitation de 365 nm.

Sur la Figure 4.11, l'intensité de l'émission du ZnO est inférieure à celle du cluster, alors que nous avions précédemment vu que pour une longueur d'onde d'excitation inférieure à 380 nm que l'émission du ZnO est largement majoritaire et masque celle des clusters (cf. Figure 4.7a). Cette différence est due à des fluctuations dans les intensités d'émission du ZnO. En effet, il est apparu que les propriétés de luminescence des couches minces de ZnO-$Cs_2[Mo_6Br_{14}]$@PVP ne restent pas identiques dans le temps. A titre d'exemple, la Figure 4.13 montre l'évolution du spectre d'émission de 1 à 29 jours après fabrication d'une couche mince de ZnO-$Cs_2[Mo_6Br_{14}]$@PVP conservée dans un dessiccateur (les échantillons étant sortis du dessiccateur uniquement pendant la durée minimale nécessaire à l'analyse). Ces spectres sont normalisés par rapport au maximum d'intensité de la bande d'émission centrée à 900 nm qui est attribué au composé à cluster (cf. Figure 4.11). Il apparaît que l'intensité relative de l'émission « trap » du ZnO augmente avec le temps alors que celle de l'émission excitonique du ZnO a tendance à diminuer. L'étude des propriétés de luminescence des couches minces de ZnO-$Cs_2[Mo_6Br_{14}]$@PVP est par conséquent très complexe car celles-ci dépendent des conditions de conservation des échantillons. La raison avancée pour expliquer ces variations est l'effet de l'absorption d'eau. En effet, le PVP est un matériau très hygroscopique. A titre d'exemple, du PVP de masse moléculaire moyenne en poids M_w de 10000 g/mol peut absorber jusqu'à 50 % de son volume en eau [39].

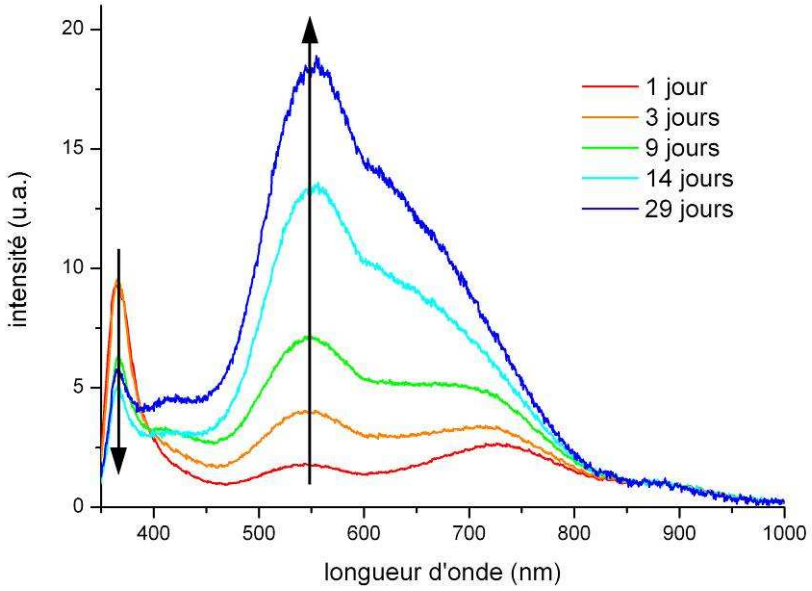


Figure 4.12. Spectres d'émission d'une couche mince de ZnO-$Cs_2[Mo_6Br_{14}]$@PVP (excitation 325 nm) en fonction du temps et des conditions de conservation. Après fabrication, l'échantillon a été conservé dans un dessiccateur. Les spectres sont normalisés par rapport au pic d'émission centré à 900 nm.

Le caractère hygroscopique du PVP utilisé le rend peu pratique à manipuler. Ses propriétés mécaniques changent et il devient rapidement collant au contact de l'humidité de l'air. La composition ou la méthode de préparation de ces couches minces de ZnO-$Cs_2[Mo_6Br_{14}]$@PVP doivent par conséquent être optimisées avant que celles-ci puissent être utilisées dans des dispositifs luminescents. Un des possibles développements serait d'ajouter à la composition de ce matériau des additifs tels que d'autres polymères afin d'en stabiliser les propriétés mécaniques et de luminescence.

1.4. Nanoparticules de ZnO-$Cs_2[Mo_6Br_{14}]$@SiO_2

Comme indiqué dans le chapitre 1, la synthèse de nanoparticules de silice parfaitement sphériques et monodisperses passe par un procédé sol-gel qui nécessite la présence d'eau et un pH basique. Nous venons de voir que les colloïdes de ZnO peuvent être efficacement protégés des effets d'agrégation dus à l'eau, cependant cela ne les protège pas de la dissolution pour des pH supérieurs à 9. De plus, l'addition d'un colloïde aqueux de ZnO-$Cs_2[Mo_6Br_{14}]$@PVP dans une microémulsion provoque une déstabilisation immédiate, probablement en raison de la présence en large excès de PVP. Afin d'encapsuler les colloïdes de ZnO-$Cs_2[Mo_6Br_{14}]$@PVP dans des nanoparticules de silice et préserver la luminescence du ZnO et des clusters, j'ai dû mettre au point un procédé de Stöber modifié utilisant du TMAOH en tant que base plutôt que de l'ammoniaque.

1.4.1. Synthèse des nanoparticules de ZnO-$Cs_2[Mo_6Br_{14}]$@SiO_2

Les nanoparticules de ZnO-$Cs_2[Mo_6Br_{14}]$@SiO_2 ont été synthétisées à partir de la même solution colloïdale que celle décrite dans le paragraphe 1.3.1. pour l'élaboration des couches minces, et selon le protocole suivant :

Réactifs et quantités de départ :

- EtOH = 19 ml
- ZnO-$Cs_2[Mo_6Br_{14}]$@PVP = 1 ml
- H_2O = 1 ml
- TEOS = 1 ml
- TMAOH = 0,05 ml

Mode opératoire :

Le colloïde de ZnO-$Cs_2[Mo_6Br_{14}]$@PVP est mélangé sous agitation magnétique et à température ambiante avec l'éthanol, l'eau et le TMAOH dans un ballon. Après 15 minutes sous agitation, le TEOS est ajouté et l'ensemble est laissé sous agitation pendant 4 jours. Les nanoparticules sont ensuite lavées trois fois avec de l'éthanol par centrifugation (RCF ~ 3000 g, 10 minutes).

1.4.2. Etude de la taille et de la morphologie des nanoparticules

Les nanoparticules de ZnO-$Cs_2[Mo_6Br_{14}]$@SiO_2 ont été observées avec un microscope électronique en transmission à balayage (STEM pour Scanning Transmission Electron Microscope). La Figure 4.13 présente des images STEM, réalisées au NIMS, de nanoparticules de ZnO-$Cs_2[Mo_6Br_{14}]$@SiO_2 à différents grossissements. Bien que les nanocristaux de ZnO soient visibles et apparaissent enrobés de silice, les nanoparticules obtenues ne sont pas parfaitement sphériques ni monodisperses. En réalité, le matériau apparaît plutôt comme un réseau vermiculaire de nanoparticules agrégées les unes aux autres. Ce résultat est sans doute la conséquence d'une valeur de pH trop faible (inférieur à 9), de la complexité chimique du système, ainsi que de la taille des ions tétraméthylammonium qui ne peuvent pas pénétrer dans les micropores de la silice [40]. Dans ces conditions, la densité de charge de la silice et par conséquent les forces de répulsion électrostatique ne sont pas suffisantes pour garantir la formation d'un colloïde parfaitement sphérique et monodisperse.

Malgré nos nombreuses tentatives, aucune solution n'a été trouvée à ce jour afin de synthétiser des particules isolées et sphériques utilisables en photonique, tout en conservant les propriétés de luminescence visible du ZnO. Tous les essais d'utilisation d'ammoniaque pour condenser la silice, même après une première silanisation avec du TMAOH, se sont soldés par une perte de la luminescence du ZnO. De plus, cette perte de la luminescence visible du ZnO est parfois intervenue très rapidement après que l'échantillon ait été porté à sec (jusqu'à 90 % de perte en 24 heures). La perte de la luminescence du ZnO pourrait donc aussi être due à la formation de charges à l'intérieur de la matrice de silice suite à l'ajout d'ammoniaque, charge qui n'était pas initialement présente lors de la première silanisation avec du TMAOH. Lorsque l'échantillon est porté à sec, il est possible que ces charges internes se recombinent avec la surface du ZnO et la passive. Enfin, si la perte de l'émission visible du ZnO est due à une partielle dissolution des nanocristaux, il serait alors peut-être possible de la restaurer en chauffant l'échantillon afin de recristalliser le ZnO.

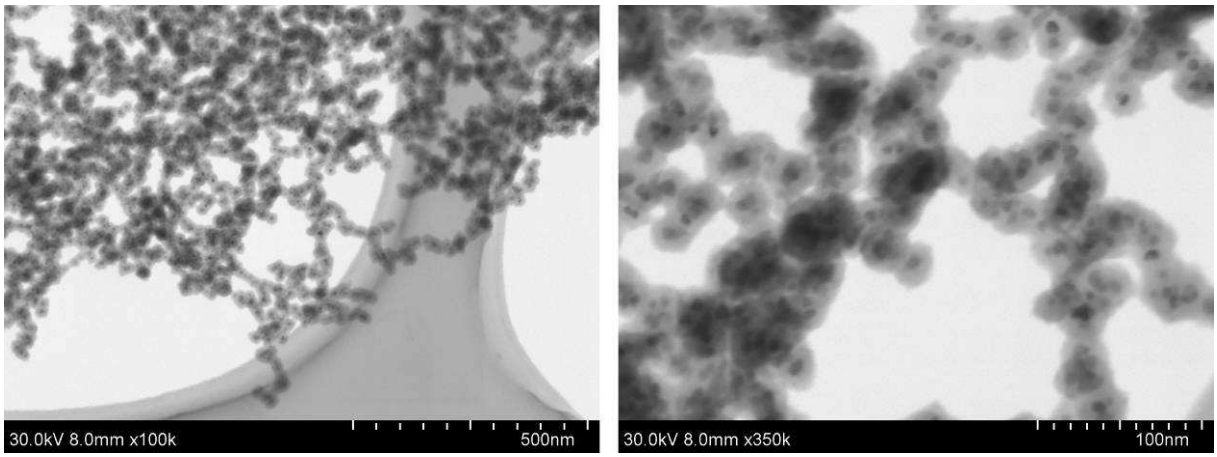


Figure 4.13. Images STEM de nanoparticules de ZnO-$Cs_2[Mo_6Br_{14}]$@SiO_2.

1.4.3. Etude des propriétés de luminescence des nanoparticules

Le caractère modulable de l'émission des nanoparticules de ZnO-$Cs_2[Mo_6Br_{14}]$@SiO_2 a été mis en évidence par spectrométrie de luminescence sur poudre. Les propriétés de luminescence sont comparables à celles observés sur le système sans silice [1]. Ces mesures ont été réalisées sur le même spectromètre (Horiba Jobin-Yvon FluoroLog) qui a été utilisé sur les matériaux présentés dans les chapitres 2 et 3. La Figure 4.14 rassemble les spectres d'émission des nanoparticules de ZnO-$Cs_2[Mo_6Br_{14}]$@SiO_2 pour des longueurs d'onde d'excitation de 340 nm, 365 nm et 450 nm. Il apparaît que pour une longueur d'onde d'excitation de 340 nm, les nanoparticules présentent uniquement l'émission « trap » du ZnO

avec un maximum d'intensité situé à 550 nm. Pour une longueur d'onde d'excitation de 450 nm, les nanoparticules présentent uniquement l'émission des clusters avec un maximum d'intensité situé à 750 nm. Il est intéressant de noter que ce maximum d'intensité n'est décalé que de 45 nm vers les plus petites longueurs d'onde par rapport au composé initial, alors que le décalage était de 70 nm lors de l'encapsulation du $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$ dans de la silice par microémulsion ou par le procédé Stöber (chapitre 3). Cette différence pourrait indiquer que ce procédé de Stöber modifié ne provoque pas le départ de tous les ligands Br apicaux, du fait d'une interaction moindre avec la matrice de silice qui elle-même pourrait être moins dense. Elle pourrait aussi être due à une forme d'interaction entre les clusters et les nanocristaux de ZnO qui protègerait les ligands Br apicaux. Enfin, pour une longueur d'onde d'excitation de 365 nm, les nanoparticules de $ZnO\text{-}Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$ présentent un très large spectre d'émission allant de 450 nm à 900 nm. Il résulte d'une superposition de l'émission du ZnO et du composé à cluster. Ces propriétés de luminescence sont parfaitement stables dans le temps, même après plusieurs mois en suspension dans de l'eau. La Figure 4.15 montre l'émission quasiment blanche de ces nanoparticules dispersées dans de l'eau et sous une lampe UV en utilisant une longueur d'onde d'excitation de 365 nm.

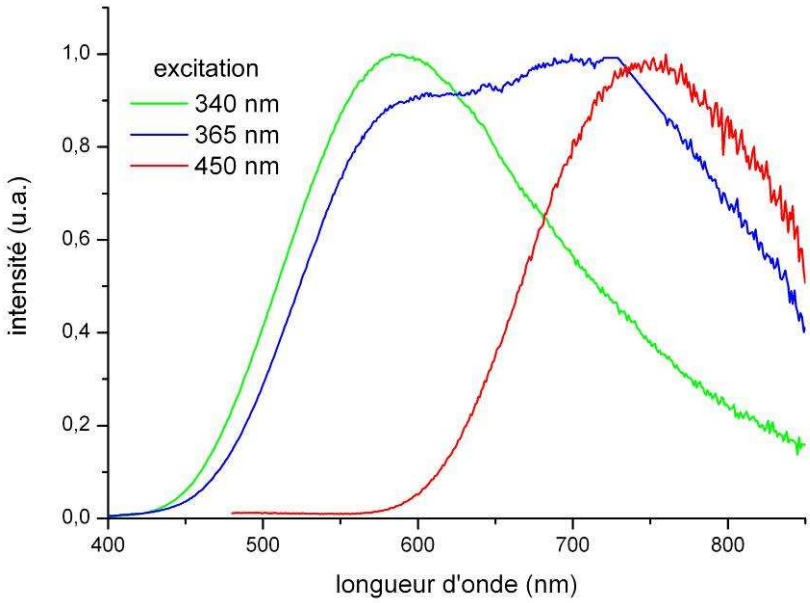


Figure 4.14. Spectres d'émission de nanoparticules de $ZnO\text{-}Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$ en fonction de la longueur d'onde d'excitation. Les signaux sont corrigés par rapport à la sensibilité du détecteur (photomultiplicateur) et les spectres sont normalisés.

Figure 4.15. Nanoparticules de ZnO-$Cs_2[Mo_6Br_{14}]$@SiO_2 dispersées dans de l'eau distillée et photographiées sous une lampe UV avec une longueur d'onde d'excitation de 365 nm.

La couleur de l'émission des nanoparticules de ZnO-$Cs_2[Mo_6Br_{14}]$@SiO_2 reste sujette à interprétation. En effet, bien que le spectre de ces nanoparticules couvre une très grande partie du domaine visible pour une longueur d'onde d'excitation de 365 nm, il faut toutefois le comparer à la vision humaine qui est moins sensible aux longueurs d'ondes correspondant au rouge. De plus, la couleur perçue sur la photographie de la Figure 4.15 est aussi affectée par la diffusion de l'échantillon, par l'appareil photo qui a été utilisé et la sensibilité de son détecteur, les réglages de luminosité et contraste, et enfin par le support de visualisation de la photographie (impression papier, écran d'ordinateur, vidéo projecteur, etc.). Un moyen de s'affranchir de ces inconvénients et de comparer la couleur de notre matériaux avec celle d'autres luminophores est de l'exprimer selon des standards internationaux à partir des spectres d'émission expérimentaux.

1.4.4. Emission des nanoparticules de ZnO-$Cs_2[Mo_6Br_{14}]$@SiO_2 dans le diagramme de chromaticité CIE

En 1931, la Commission International de l'Eclairage (CIE) a défini le système colorimétrique CIE XYZ qui constitue une description des couleurs telles que les perçoit la vision humaine. Ce système utilise trois fonctions colorimétriques X, Y et Z pour définir la chrominance, c'est-à-dire la couleur réelle, et la luminance, c'est-à-dire l'intensité lumineuse subjective et indépendante de la couleur. Par la suite cela a conduit au système CIE xyY dans

lequel les coordonnées x et y définissent le plan de chrominance qui permet de représenter toutes les couleurs indépendamment de leur intensité. La fonction Y, quant à elle, définit la luminance indépendamment de la couleur. Le plan de chrominance xy, ou diagramme de chromaticité, a la forme d'un fer à cheval et est représenté sur la Figure 4.16 selon la convention CIE 1931.

A l'aide du logiciel de programmation MATLAB et avec l'outil de calcul OptProp [41], j'ai calculé les coordonnées CIE xy correspondant aux spectres d'émission des nanoparticules de ZnO-$Cs_2[Mo_6Br_{14}]$@SiO_2. Ces coordonnées sont reportées sur la Figure 4.16, avec leur position dans le diagramme de chromaticité, ce qui permet de représenter la couleur réelle de l'émission des particules. Pour le calcul de ces coordonnées, il est nécessaire de définir numériquement la source de lumière en choisissant un illuminant standard. J'ai choisi l'illuminant E, qui est le cas d'une source de lumière à énergie constante, et qui est le plus adapté à une étude par spectrométrie. Les coordonnées CIE xy présentées sur la Figure 4.16 sont approximatives, car elles sont déterminées à partir de spectres non complets (même si la partie manquante ne fait pas partie de la sensibilité spectrale de la vision humaine) obtenus à partir d'un signal lui-même corrigé par rapport à la sensibilité d'un détecteur. Néanmoins, il apparaît clairement sur la Figure 4.16 que le fait de combiner la luminescence du ZnO de 5 nm de diamètre moyen avec celle des clusters ne produit pas une émission qui tendrait vers le blanc. Pour cela, il serait nécessaire d'ajouter une composante bleue à la couleur d'émission. Ceci pourrait être réalisé en rajoutant à ce système d'autres nanocristaux de ZnO plus petits dont la couleur d'émission se situe plus dans le bleu [42]. Une autre possibilité serait d'associer à ce matériau une diode électroluminescente bleue, afin de faire tendre la couleur d'émission du système vers le blanc. De plus, l'émission d'une telle diode pourrait être suffisante pour exciter l'hybride cluster@ZnO et rendre le système autonome.

excitation	coordonnées CIExy	
	x	y
320 nm	0,4584	0,4748
365 nm	0,4828	0,4677
450 nm	0,6506	0,3349

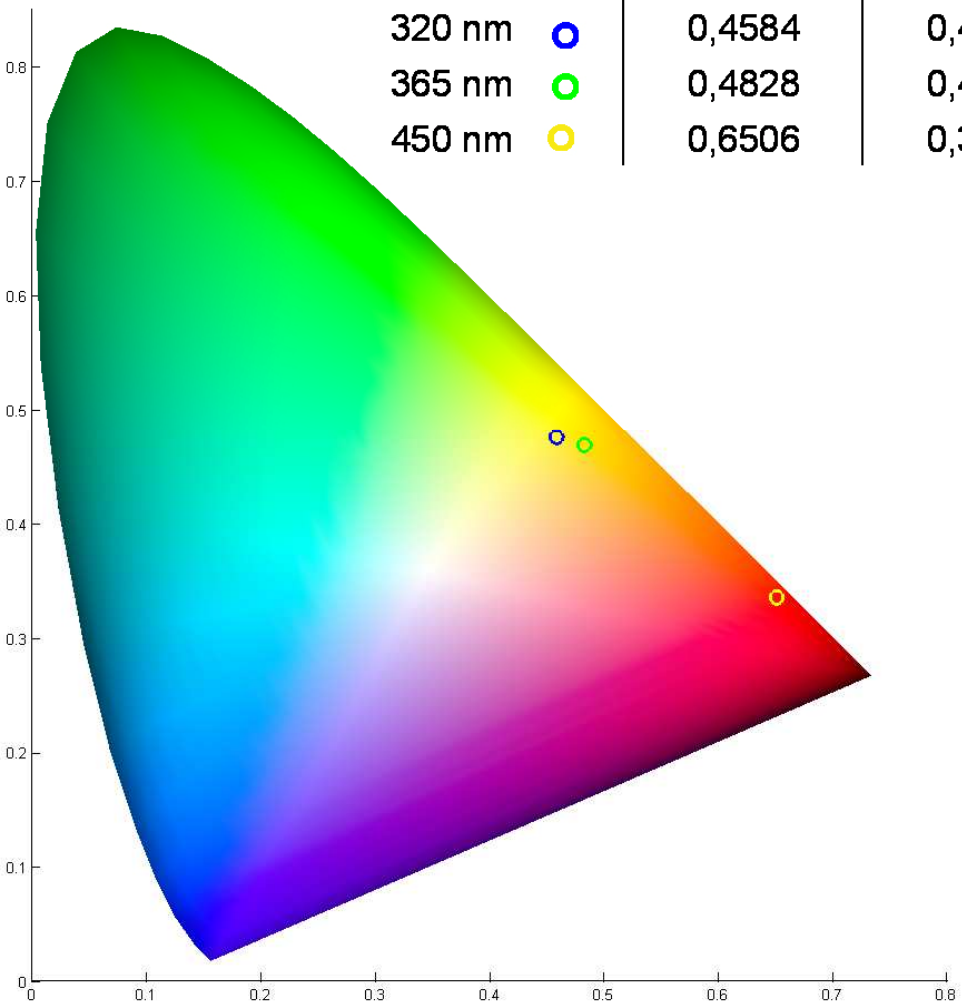


Figure 4.16. Coordonnées CIE xy de l'émission des nanoparticules de ZnO-$Cs_2[Mo_6Br_{14}]$@SiO_2 en fonction de la longueur d'onde d'excitation, et leur position dans le diagramme de chromaticité CIE 1931.

2. Nanoparticules de silice multifonctionnelles synthétisées par encapsulation de nanocristaux hydrophobes

Des nanoparticules de silice multifonctionnelles ont été élaborées par co-encapsulation de clusters d'éléments de transition avec des nanoparticules hydrophobes présentant des propriétés de luminescence ($NaYF_4$:Er/Yb), magnétiques (γ-Fe_2O_3), ou encore plasmoniques (or). L'encapsulation dans de la silice de nanoparticules hydrophobes, ou même parfois vitréophobes, constitue une des difficultés majeures pour l'élaboration de nanoparticules de silice fonctionnelles. En effet la synthèse de silice par la voie sol-gel nécessite inévitablement l'utilisation d'eau, et les monomères de silice hydrolysés ont peu de chance de s'adsorber sur une surface hydrophobe. Une des solutions consiste à pré-silaniser la surface de ces nanoparticules avec des organosilanes [43-44], la partie organique de ces molécules ayant une meilleure affinité avec les surfaces hydrophobes, afin que celles-ci présentent des sites sur lesquels la silice puisse croître. Une autre solution, mise au point par Liz-Marzán *et al.* pour l'encapsulation de nanoparticules d'or qui sont particulièrement vitréophobes, consiste à pré-silaniser les nanoparticules avec du silicate de sodium [45]. Ces méthodes sont plus lourdes à mettre en œuvre et se font en plusieurs étapes. Dans cette section nous allons voir que dans certains cas le procédé de microémulsion permet de facilement encapsuler des nanoparticules hydrophobes et/ou vitréophobes en une seule étape.

2.1. Encapsulation de cœurs hydrophobes par microémulsion eau-dans-huile

Les microémulsions eau-dans-huile permettent l'encapsulation directe dans de la silice de nanoparticules hydrophobes, sans passer par une étape préalable de silanisation avec des organosilanes ou du silicate de sodium [46-49]. La Figure 4.17 illustre le mécanisme de ce type d'encapsulation. Comme cela a été mentionné, la synthèse d'un grand nombre de colloïdes nécessite l'utilisation d'agents stabilisateurs ou ligands de surface afin de contrôler la taille, la forme et la stabilité colloïdale des nanoparticules. C'est notamment le cas de certains colloïdes de quantum dots (QDs), de nanoparticules d'or, de nanoparticules de fluorure ou d'oxydes. Ces nanoparticules sont généralement stabilisées par des ligands adsorbés à leur surface, tels que de l'oleylamine, de l'octadecylamine, de l'acide oléique, de l'oxyde de trioctylphosphine, etc. La présence de ces ligands permet de disperser ces nanoparticules dans la phase huileuse d'une microémulsion. Au cours de la réaction et suite à l'hydrolyse du TEOS, ces ligands sont remplacés *in situ* par des monomères de silice

hydrolysés. Les nanoparticules ainsi silanisées migrent alors dans les micelles inverses aqueuses où elles vont être enrobées de silice pour former des nanoparticules avec une structure de type cœur-écorce [46-49]. Si la micelle contient initialement d'autres molécules fonctionnelles, telles que des clusters ou des pigments organiques, ce procédé permet de synthétiser des nanoparticules bifonctionnelles.

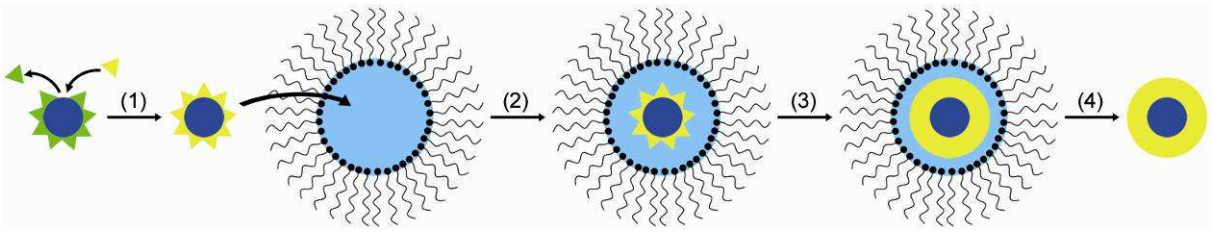


Figure 4.17. Représentation schématique de l'encapsulation de nanoparticules hydrophobes par microemulsion eau-dans-huile. Les ligands hydrophobes à la surface des nanoparticules initialement situées dans la phase huileuse sont remplacés par des monomères de silice hydrolysés (1). Les nanoparticules silanisées migrent à l'intérieur des micelles inverses aqueuses (2) où la croissance des nanoparticules de silice a lieu (3).

2.2. Nanoparticules luminescentes aux propriétés d'upconversion : $NaYF_4$:Er/Yb-cluster@SiO_2

Dans le but de créer un système qui pourrait à la fois être excité et émettre dans le proche infrarouge, des clusters ont été associés avec des nanocristaux dopés avec des ions lanthanides. Ces nanocristaux, dits d'upconversion, ont la particularité d'émettre à des longueurs d'onde inférieures à la longueur d'onde d'excitation. Ce système rassemble les conditions optimales pour son utilisation en tant que sonde pour la bio-imagerie. En effet, comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, le proche infrarouge constitue la fenêtre spectrale idéale pour cette application car elle correspond aux minimums d'absorption de l'eau et du sang, elle évite l'auto-fluorescence de la matière biologique et les longueurs d'onde correspondantes sont peu énergétiques.

La stratégie mise en œuvre dans un tel système est illustrée sur la Figure 4.18. Les nanocristaux d'upconversion joueraient le rôle du donneur en étant excités dans le proche infrarouge, région du spectre où eux seuls absorbent. Ils convertiraient cette énergie IR à un niveau correspondant à l'UV et/ou au visible. Cette énergie serait ensuite transférée aux clusters, qui joueraient le rôle d'accepteur, de manière radiative (émission spontanée) ou non (FRET). La condition étant que le spectre d'émission du donneur doit recouvrir au moins partiellement le spectre d'absorption de l'accepteur et qu'ils soient suffisamment proches l'un

de l'autre (distance inférieure à 10 nm). Enfin, les clusters relaxeraient cette énergie par émission à nouveau dans le proche infrarouge.

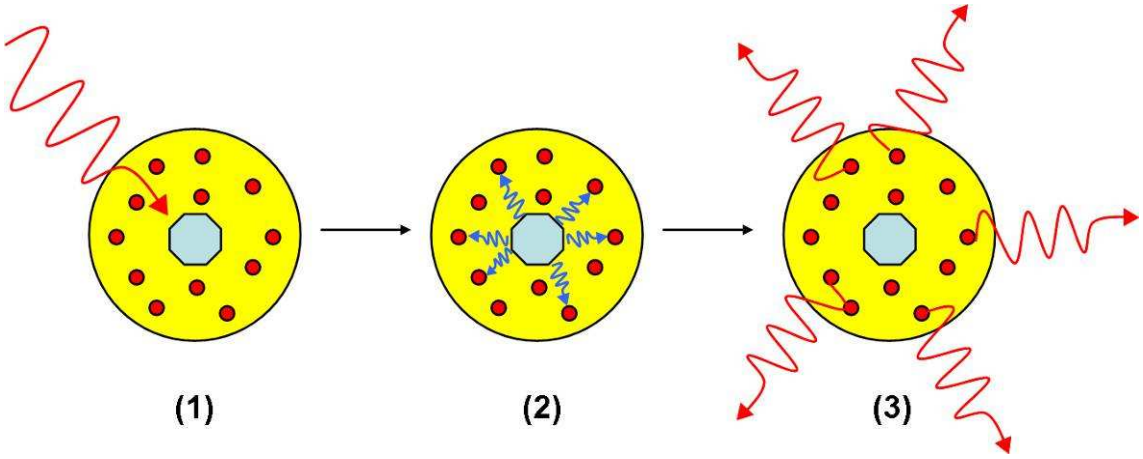


Figure 4.18. Schématisation des mécanismes d'excitation et d'émission de nanoparticules de silice fonctionnelles à base de clusters et de nanocristaux d'upconversion, pouvant être excitées et émettre dans le proche infrarouge. (1) Les nanoparticules sont excitées par une irradiation proche infrarouge. (2) L'énergie est convertie par upconversion pour atteindre un niveau correspondant à l'UV ou le début du visible, et cette énergie est transférée aux clusters. (3) Les clusters relaxent cette énergie en émettant dans le proche infrarouge.

2.2.1. Nanocristaux aux propriétés d'upconversion

Les nanocristaux avec des propriétés d'upconversion sont obtenus par inclusion d'ions lanthanides (Er^{3+}, Tm^{3+}, Yb^{3+}, etc.) dans une matrice hôte telle que des cristaux inorganiques [50]. Afin d'assurer l'efficacité du processus d'upconversion, les cristaux hôtes doivent présenter des tailles de sites cationiques en adéquation avec la taille des ions lanthanides les dopant et avoir une faible énergie de phonons [50]. Depuis les années 2000, les matériaux obtenus par l'inclusion d'ions lanthanides dans des nanocristaux ont trouvé de nombreuses applications potentielles en biotechnologie [50-53]. Une multitude de nanocristaux ($NaYF_4$, Y_2O_3, Gd_2O_3, ZnO, etc.) dopés avec des ions lanthanides et présentant des propriétés d'upconversion ont été rapportés dans la littérature [50, 54-58]. Leur encapsulation dans des nanoparticules de silice, ainsi que leur co-encapsulation avec d'autres nanoparticules ayant des propriétés magnétiques ont aussi été rapportées [59-63]. Par ailleurs, en choisissant judicieusement la nature des ions lanthanides et leur concentration au sein des nanocristaux, des groupes de recherche ont obtenu des matériaux avec une couleur d'émission modulable [64-65], et même très récemment des systèmes pouvant être excités et émettre dans le proche infrarouge [66].

Dans le cadre de cette thèse, les nanocristaux d'upconversion utilisés sont des nanocristaux de $NaYF_4$ dopés avec 2 % d'ions Er^{3+} et 18 % d'ions Yb^{3+}, notés $NaYF_4$:Er/Yb. Les nanocristaux ont été préparés par Sounderya Nagarajan, une doctorante du groupe Cellular & Molecular Bioengineering de la National University of Singapore, dirigé par le Prof. Yong Zhang. Sounderya Nagarajan a effectué une partie de sa thèse de doctorat (2 × 6 mois) à Rennes dans le cadre du Partenariat Hubert Curien (PHC) Merlion entre l'équipe du Prof. Y. Zhang, et les équipes CSM (F. Grasset) et ICMV (V. Marchi-Artzner) de l'UMR 6226 Sciences Chimiques de Rennes. Les nanocristaux de $NaYF_4$:Er/Yb ont été synthétisés par co-précipitation de YCl_3, NaOH et NH_4F en présence de $YbCl_3$ et $ErCl_3$ dans de l'octadécène à 300°C [67]. La forme et la taille des nanocristaux ont été contrôlées par l'utilisation d'acide oléique en tant que ligand de surface. Après synthèse et lavage, les nanocristaux de $NaYF_4$:Er/Yb ont été redispersés dans du cyclohexane.

2.2.2. Synthèse des nanoparticules de $NaYF_4$:Er/Yb-$Cs_2[Mo_6Br_{14}]$@SiO_2

Les solutions colloïdales de $NaYF_4$:Er/Yb ont été utilisées telles quelles, et les nanocristaux ont été co-encapsulés avec des clusters dans des nanoparticules de silice selon le protocole suivant :

Réactifs et quantités de départ :

- *n*-heptane = 42 ml
- Brij®30 = 15 ml
- solution colloïdale de $NaYF_4$:Er/Yb dans du cyclohexane = 5 ml
- sol aqueux de cluster = 1,6 ml
- ammoniaque (28 % dans H_2O) = 1,8 ml
- TEOS = 2 ml

Une solution de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$ à 10^{-2} M dans un mélange H_2O/EtOH (ratio volumique 1/1) a été utilisée comme sol aqueux de cluster. Le protocole utilisé est quasiment le même que celui utilisé pour la synthèse de nanoparticules de cluster@SiO_2 et décrit dans le chapitre 2. Cependant, pour cette synthèse 5 ml d'heptane ont été remplacés par 5 ml de la solution colloïdale de nanocristaux de $NaYF_4$:Er/Yb. Par conséquent, la phase huileuse consiste en mélange d'heptane et de cyclohexane, ce qui n'a pas affecté la stabilité de la microémulsion en première approximation.

Mode opératoire :

L'heptane, le Brij®30 et la solution colloïdale de $NaYF_4$:Er/Yb sont mélangés et laissés sous agitation pendant 15 minutes. Puis les phases aqueuses (sol de cluster et ammoniaque) sont ajoutées et la microémulsion est laissée sous agitation pendant 1 heure avant d'ajouter le TEOS. Après 3 jours de réaction, la microémulsion est déstabilisée en ajoutant un large volume d'éthanol (environ 80 ml). Enfin, les nanoparticules de $NaYF_4$:Er/Yb-$Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$ sont lavées et récupérées par centrifugation.

2.2.3. Etude de la taille et de la morphologie des nanoparticules

Les nanoparticules de $NaYF_4$:Er/Yb-$Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$ ont été observées par STEM au NIMS. L'image STEM de la Figure 4.19 montre que les nanocristaux de $NaYF_4$:Er/Yb sont localisés au centre des nanoparticules de silice. Les nanoparticules présentent un diamètre moyen de 40 nm, avec une polydispersité légèrement accrue par rapport aux simples nanoparticules de cluster@SiO_2 présentées dans le chapitre 3, ce qui est principalement dû à la présence dans certaines particules des nanocristaux de $NaYF_4$:Er/Yb. En effet, la proportion des nanoparticules qui apparaissent avec un cœur de $NaYF_4$:Er/Yb reste minoritaire (moins de 20%). Cette fraction pourrait très probablement être améliorée en augmentant la concentration de la solution colloïdale de $NaYF_4$:Er/Yb dans la microémulsion.

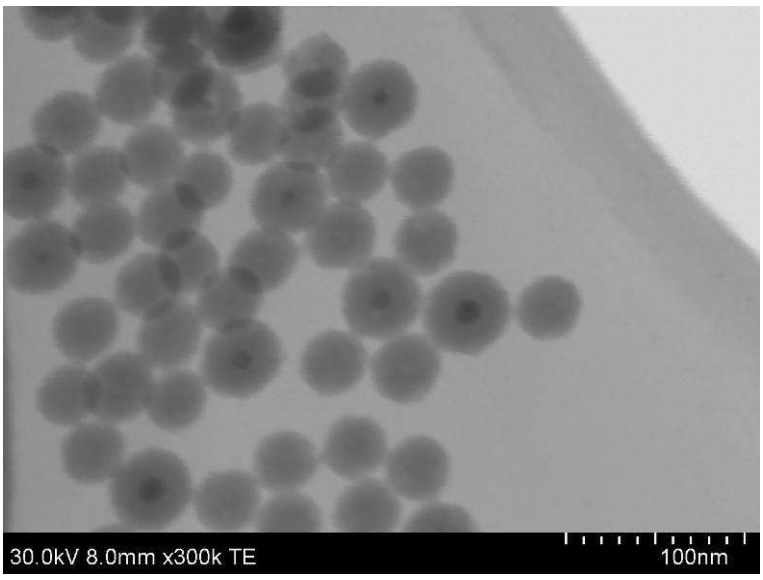


Figure 4.19. Image STEM de nanoparticules de $NaYF_4$:Er/Yb-$Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$.

2.2.4. Etude des propriétés de luminescence des nanoparticules

Les propriétés de luminescence des nanoparticules de $NaYF_4$:Er/Yb-$Cs_2[Mo_6Br_{14}]$@SiO_2 ont été étudiées sur poudre. La Figure 4.20 rassemble le spectre d'émission de ces nanoparticules qui a été obtenu pour une longueur d'onde d'excitation de 450 nm, et le spectre d'excitation qui a été obtenu en détectant l'émission à son maximum d'intensité. De ce point de vue, les nanoparticules présentent des propriétés de luminescence identiques aux nanoparticules de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$@SiO_2 étudiées dans le chapitre 3. Parallèlement, les propriétés de luminescence de ces nanoparticules ont aussi été étudiées en utilisant comme source d'excitation une diode laser avec une longueur d'onde de 975 nm (puissance 495 mW). Le spectre d'émission enregistré (Figure 4.21a) présente la signature des nanocristaux de $NaYF_4$:Er/Yb, avec une émission verte ($^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$) et une rouge ($^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$) des ions Er^{3+} [54]. Les ions Yb^{3+} ne servent quant à eux que de sensibilisateur, c'est-à-dire qu'ils absorbent l'énergie pour la transférer aux ions Er^{3+}, sans émettre eux-mêmes. Le processus d'upconversion et les transitions énergétiques mises en jeu dans le cas des nanocristaux de $NaYF_4$:Er/Yb sont illustrés sur la Figure 4.21b.

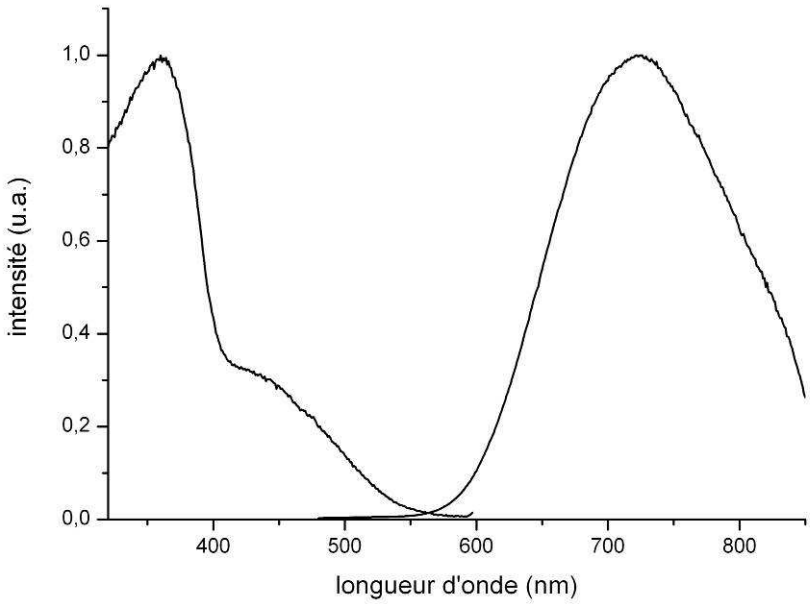


Figure 4.20. Spectres d'émission et d'excitation de nanoparticules de $NaYF_4$:Er/Yb-$Cs_2[Mo_6Br_{14}]$@SiO_2. Le spectre d'émission a été obtenu pour une longueur d'onde d'excitation de 450 nm. Le spectre d'excitation a été obtenu en détectant l'émission à son maximum d'intensité. Les spectres sont corrigés par rapport à la sensibilité du détecteur (photomultiplicateur) et les intensités sont normalisées.

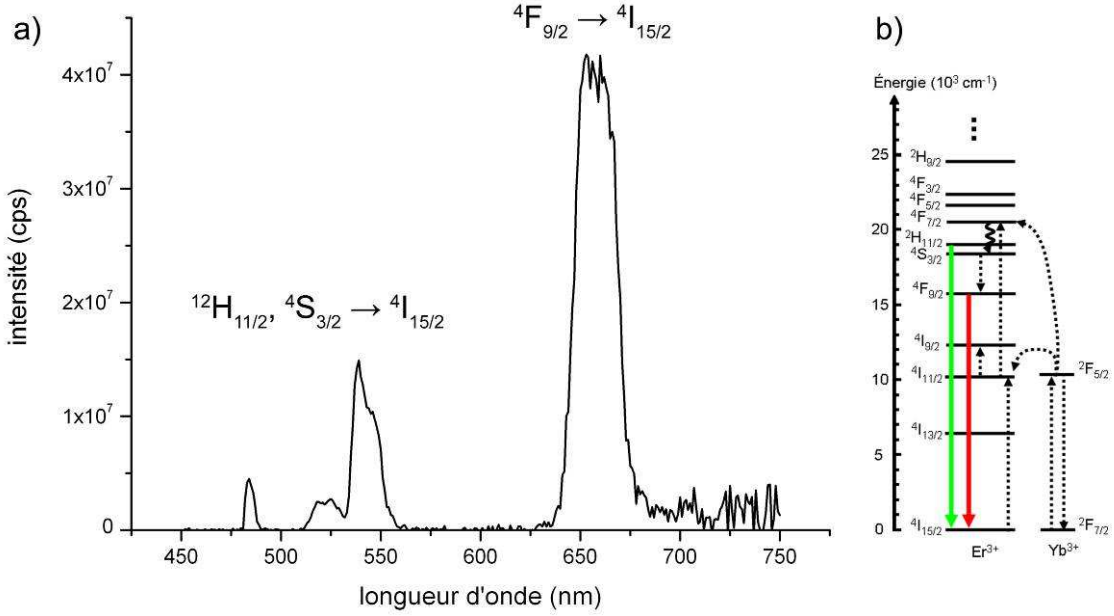


Figure 4.21. a) Spectre d'émission de nanoparticules de $NaYF_4$:Er/Yb-$Cs_2[Mo_6Br_{14}]$@SiO_2 pour une longueur d'onde d'excitation de 975 nm. b) Transitions énergétiques et termes spectroscopiques mis en jeu dans le processus d'upconversion.

L'émission des clusters n'a jamais été observée pour une longueur d'onde d'excitation de 975 nm ce qui indique qu'il n'y a pas de transfert d'énergie entre les nanocristaux et les clusters ou que ce transfert n'est pas assez efficace pour être observé. Ceci est certainement dû au fait que l'émission verte des nanocristaux de $NaYF_4$:Er/Yb est insuffisante pour exciter les clusters par un transfert d'énergie radiatif. En effet, le rapport entre l'intensité émise dans le vert par rapport à l'intensité émise dans le rouge des nanocristaux dopés avec des ions Er^{3+} (appelé généralement en anglais Green-to-Red Ratio (GRR)), n'est pas favorable dans ce cas. Ce rapport GRR peut prendre différentes valeurs (de proche de 0 jusqu'à 30) selon la nature chimique de la matrice hôte mais aussi selon la phase cristalline et la taille des cristallites, le taux de dopage et la puissance d'excitation [68-69]. Dans le cas des nanoparticules en solution aqueuse, il apparaît une difficulté supplémentaire du fait de la grande sensibilité de l'ion Er^{3+} vis-à-vis de l'extinction de luminescence par des oscillateurs OH, ce qui entraîne généralement une diminution importante de la valeur de GRR. Des résultats récents ont montré que la valeur de GRR peut atteindre 6 et 5 respectivement pour des nanoparticules de YVO_4:Er/Yb et β-$NaYF_4$:Er/Yb en suspension dans l'eau. De plus, les nanoparticules de $NaYF_4$:Er/Yb-$Cs_2[Mo_6Br_{14}]$@SiO_2 n'ont pas été observées par microscopie HAADF-STEM. Nous n'avons donc pas d'information sur la localisation des clusters par rapport au nanocristaux de $NaYF_4$:Er/Yb. Cependant, les images HAADF-STEM présentées dans le chapitre 3 (paragraphe 1.2.3.2, page 87) suggèrent que les clusters sont dispersés de façon

homogène dans les nanoparticules de SiO_2. Par conséquent, un grand nombre d'entre eux sont soit dans les nanoparticules de SiO_2 vides de nanocristal, soit trop éloignés du nanocristal pour permettre un transfert d'énergie non-radiatif. En effet, un transfert d'énergie par résonance de type Förster (FRET) n'est efficace que si le donneur et l'accepteur ne sont séparés que de quelques nanomètres seulement [70].

Afin d'être excité et émettre dans le proche infrarouge, ce système $NaYF_4$:Er/Yb-$Cs_2[Mo_6X_{14}]$@SiO_2 devra donc être amélioré en augmentant la valeur de GRR et la concentration en nanocristaux d'upconversion, en utilisant le composé à cluster $Cs_2[Mo_6I_{14}]$ qui présente des bandes d'absorption plus importantes allant jusqu'à 550 nm [71] et en optimisant la distance entre les nanocristaux et les clusters qui doit être inférieure à 10 nm. Il est à noter que ce projet fait partie intégrante du projet ANR CLUSTOP qui a démarré en novembre 2011 en partenariat avec le Dr. Michel Mortier du Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de ParisTech (UMR 7574).

2.3. Nanoparticules luminescentes et magnétiques : γ-Fe_2O_3-cluster@SiO_2

L'association de propriétés magnétiques avec des propriétés de luminescence au sein de mêmes nanoparticules est particulièrement intéressante pour des applications en biotechnologie. Les propriétés de luminescence permettent de suivre les nanoparticules *in vivo* ou de faire de l'imagerie optique, et la propriété magnétique rend les nanoparticules utilisables en tant qu'agent de contraste pour l'imagerie par résonance magnétique (IRM), pour les traitements par hyperthermie ou pour la vectorisation magnétique de ces nanoparticules. La co-encapsulation dans des nanoparticules de silice de luminophores avec des nanoparticules magnétiques a par conséquent donné lieu à de nombreuses publications [72-77]. Cependant, ces études concernent généralement des particules de taille supérieure à 100 nm. Nous avons réalisé un système bifonctionnel en associant au sein de nanoparticules de silice des clusters d'éléments de transition luminescents avec des nanocristaux de γ-Fe_2O_3 superparamagnétiques. La synthèse de ces nanoparticules par la technique de microémulsion a permis d'obtenir ces matériaux à architecture complexe, tout en gardant un contrôle de la taille en dessous de 100 nm.

2.3.1. Synthèse et caractérisation des colloïdes de γ-Fe_2O_3

Sun *et al.* [78] ont rapporté une méthode pour synthétiser des nanoparticules de Fe_3O_4 à partir d'acétyleacétonate de fer(III), noté $Fe(acac)_3$, en présence de 1,2-hexadecanediol, d'acide oléique et d'oleylamine dans du diphényl éther porté à reflux et sous flux d'azote. Les réactifs sont d'abord mélangés et portés à 200°C afin d'homogénéiser le milieu réactionnel, puis portés à reflux (~ 300°C) afin que la réaction s'opère. Avec cette technique, Sun *et al.* ont synthétisé des nanoparticules parfaitement monodisperses avec un contrôle de la taille. Elle varie de 4 à 6 nm en fonction des temps de réaction. Ils ont ensuite fait croître la taille de ces nanoparticules jusqu'à 20 nm par un procédé ensemencé en plusieurs étapes. La présence des ligands (acide oléique et oleylamine) à la surface des particules les rendent hydrophobes et elles sont particulièrement bien redispersables dans de l'hexane ou du dichlorométhane.
Contrairement à ce qui a initialement été rapporté par Sun *et al.*, les nanoparticules synthétisées sont constituées majoritairement de la phase γ-Fe_2O_3 [79]. Le passage de Fe_3O_4 à γ-Fe_2O_3 se fait naturellement et ne nécessite pas d'oxydation forcée sous flux d'oxygène à haute température comme cela a été reporté par Sun *et al.* [78].

Dans le cadre de cette thèse, des nanoparticules de γ-Fe_2O_3 ont été synthétisées à partir d'un protocole en plusieurs étapes, adapté de celui de Sun *et al.* Les concentrations massiques des solutions colloïdales sont déterminées en pesant un extrait de 500 µl de la solution qui a été porté à sec.

- 1ère étape : synthèse des germes

La première étape consiste à synthétiser des nanoparticules de γ-Fe_2O_3 de petite taille selon le protocole suivant :

<u>Réactifs et quantités de départ :</u>

- $Fe(acac)_3$ = 0,71 g
- hexadécanediol = 2,58 g
- acide oléique = 1,70 g
- oleylamine = 1,60 g
- benzyle éther = 20 ml

Mode opératoire :

Les réactifs sont introduits dans un ballon tricol équipé d'un réfrigérant, d'une sonde de température afin de contrôler la température à l'intérieur du milieu réactionnel, d'une arrivée d'argon et d'une agitation magnétique. Le mélange sous atmosphère inerte (Ar) est porté à 200°C pendant 2 heures afin d'homogénéiser le milieu, puis il est porté à reflux (~ 300°C) pendant 1 heure afin que la réaction s'opère. Après refroidissement jusqu'à température ambiante, la solution est déstabilisée avec environ 50 ml d'éthanol, puis centrifugée (RCF = 10000 g, 20 min) afin d'éliminer les résidus de la réaction. Les nanoparticules sont redispersées dans environ 30 ml d'heptane auxquels sont ajoutés 50 µl d'acide oléique et 50 µl d'oleylamine. Cette solution colloïdale stable est centrifugée (RCF = 4000 g, 10 min) afin d'éliminer les quelques gros agrégats. Le surnageant de cette centrifugation est à nouveau déstabilisé avec environ 50 ml d'éthanol, puis centrifugé (RCF = 10000 g, 10 min) afin de laver le colloïde. Enfin les nanoparticules sont redispersées dans 5 ml d'heptane. ≈

- 2ème étape : croissance des nanoparticules

La deuxième étape consiste à faire croître la taille des nanoparticules synthétisées au cours de la première étape par un procédé ensemencé et selon le protocole suivant :

Réactifs et quantités de départ :

- $Fe(acac)_3$ = 0,71 g
- hexadécanediol = 2,58 g
- acide oléique = 0,57 g
- oleylamine = 0,53 g
- benzyle éther = 20 ml
- solution colloïdale de γ-Fe_2O_3 dans de l'heptane à 34 g/L = 2,5 ml

Mode opératoire :

Le mode opératoire pour la croissance des nanoparticules est très similaire à celui de la première étape, seuls les temps de réaction sont modifiés. Le milieu réactionnel est porté à 200°C pendant 1 heure puis à 300°C pendant 30 minutes. Les nanoparticules sont lavées selon le même mode opératoire que celles de la première étape, et sont redispersées dans de l'heptane.

- 3ème étape : centrifugation sélective

Bien que Sun *et al.* rapportent que leur technique permet l'obtention de nanoparticules parfaitement monodisperses en taille, dans notre cas, certaines limitations expérimentales ont conduit à l'obtention d'échantillons légèrement polydisperses. En particulier, l'agitation magnétique du milieu réactionnel provoque l'agrégation des nanoparticules magnétiques sur le barreau aimanté. Afin d'obtenir des colloïdes monodisperses, la troisième étape consiste en une centrifugation sélective en taille des nanoparticules. L'ajout d'éthanol dans la solution colloïdale provoque l'agrégation des nanoparticules. Dans un échantillon polydisperse, les plus grosses particules s'agrègent les premières. En ajoutant une fraction modérée d'éthanol, il est donc possible d'éliminer les plus petites nanoparticules qui ne s'agrègent pas suite à cet ajout.

Mode opératoire :

Le volume de la solution colloïdale obtenue après la deuxième étape est ajusté à 10 ml avec de l'heptane, puis 5 ml d'éthanol sont ajoutés. La solution est centrifugée (RCF = 6000 g, 10 min) et le surnageant est évacué. Les nanoparticules obtenues sont finalement redispersées dans 10 ml d'heptane.

La croissance et la sélection en taille des nanoparticules synthétisées ont été suivies après chaque étape par des analyses par MET. Les diamètres des nanoparticules sont déterminés en mesurant manuellement 200 nanoparticules choisies aléatoirement sur plusieurs images MET. Les résultats de ces mesures sont présentés sous forme de pourcentage de population, ce qui donne une indication de la distribution en taille des nanoparticules. Enfin, les diamètres moyens sont donnés en valeur moyenne ± écart-type des 200 diamètres mesurés. Après la première étape (Figure 4.22a), les nanoparticules présentent un diamètre moyen de 6,6 ± 1,6 nm, soit une dispersion en taille de 24,2 % par rapport à la valeur moyenne. Après croissance de ces nanoparticules au cours de la deuxième étape (Figure 4.22b), elles présentent un diamètre moyen de 9,5 ± 2,1 nm, soit une dispersion en taille de 22,1 % par rapport à la valeur moyenne. La Figure 4.22c montre que la centrifugation sélective des nanoparticules permet effectivement d'améliorer la monodispersité en taille en éliminant les plus petites. Les nanoparticules présentent alors un diamètre moyen de 10,6 ± 1,5 nm, soit une dispersion en taille de 14,1 % par rapport à la valeur moyenne.

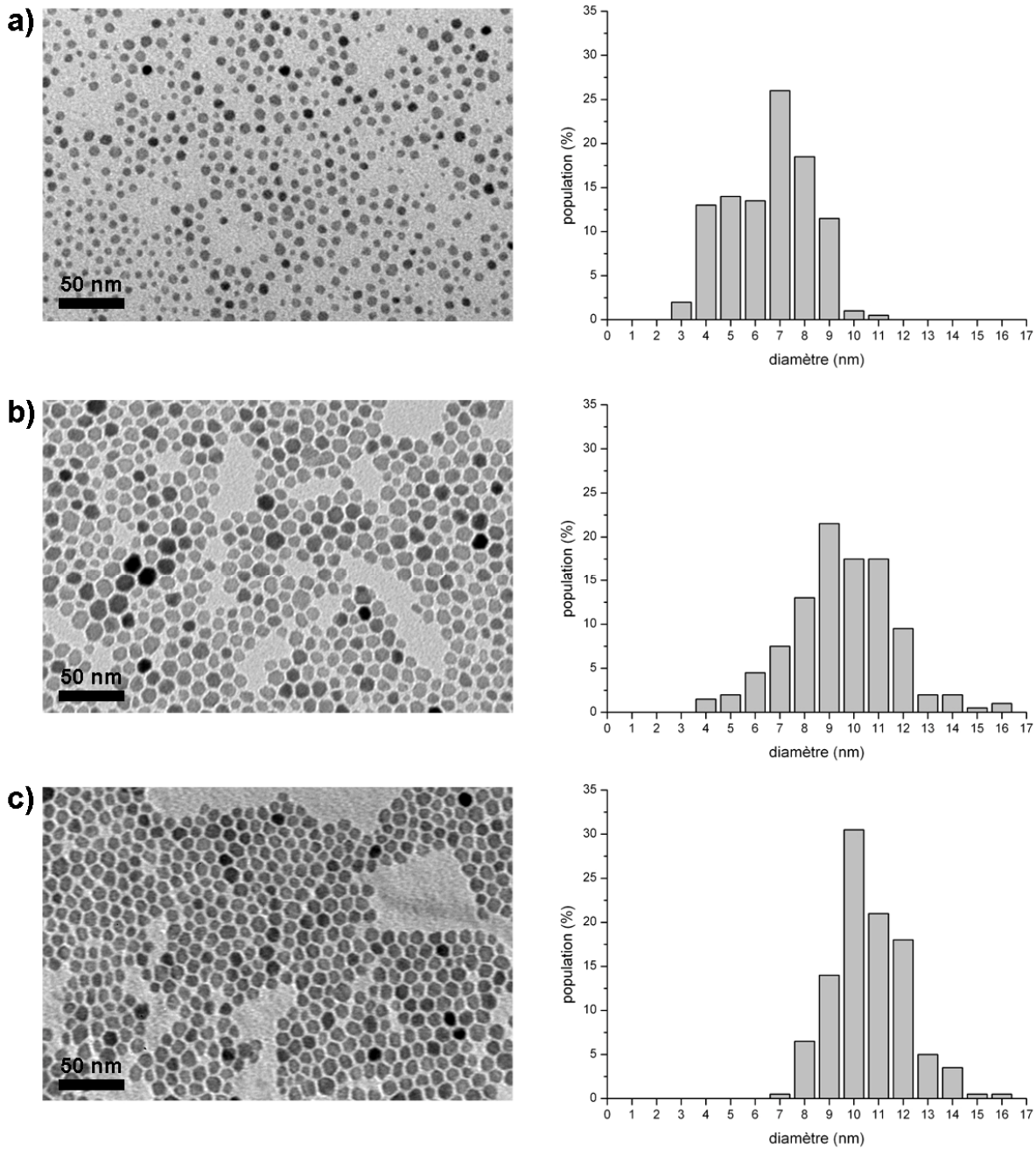


Figure 4.22. Images MET et distribution en taille des nanoparticules de γ-Fe_2O_3 après la première étape de synthèse (a), après croissance des nanoparticules par un procédé ensemencé (b), et après centrifugation sélective (c).

Ces nanoparticules de γ-Fe_2O_3 ont un comportement superparamagnétique à température ambiante. Lorsqu'elles sont soumises à un champ magnétique extérieur, elles acquièrent une aimantation dirigée parallèlement au champ magnétique. Lorsque le champ magnétique extérieur est retiré, les nanoparticules voient leur aimantation fluctuer sous l'effet de l'agitation thermique et ne présentent pas d'aimantation rémanente. Le caractère magnétique et hydrophobe de ces nanoparticules est illustré sur la Figure 4.23 qui présente une solution colloïdale de γ-Fe_2O_3 dans de l'heptane, placée au-dessus d'eau et soumise à un champ

magnétique grâce à un aimant. La fraction organique qui contient les nanoparticules se déforme sous l'effet de l'attraction magnétique au niveau de l'aimant.

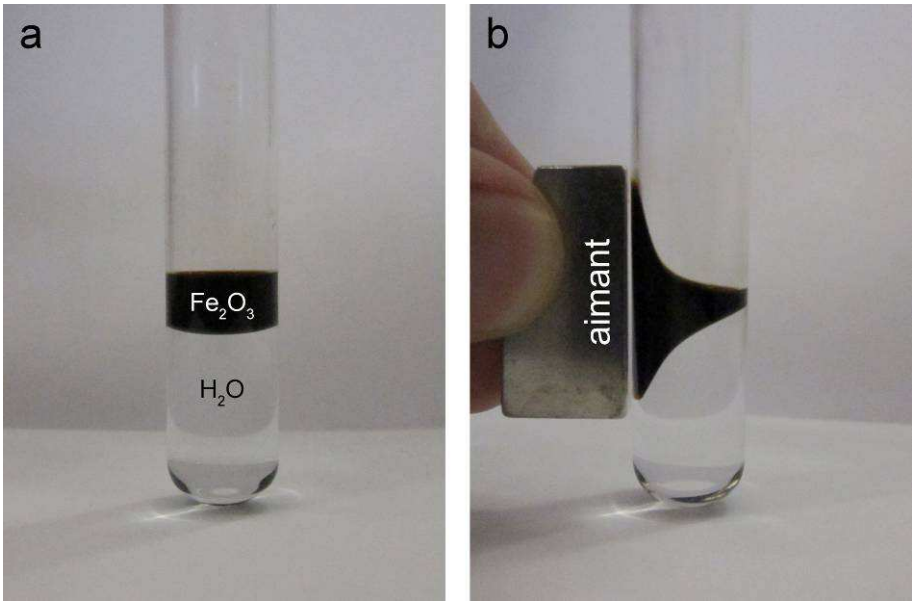


Figure 4.23. Solution colloïdale de γ-Fe_2O_3 dans de l'heptane placée au-dessus d'eau (a), et soumise à un champ magnétique grâce à un aimant (b).

2.3.2. Synthèse des nanoparticules de γ-Fe_2O_3-$Cs_4[Re_6S_8Br_6]$@SiO_2

Les nanoparticules de γ-Fe_2O_3 étant hydrophobes, elles peuvent être co-encapsulées avec des clusters dans des nanoparticules de silice par le procédé de microémulsion. Cependant, l'utilisation d'une agitation magnétique provoque l'agrégation des nanoparticules de γ-Fe_2O_3 sur le barreau aimanté ce qui déstabilise la microémulsion. Par conséquent il est nécessaire d'utiliser une agitation mécanique. Des nanoparticules de γ-Fe_2O_3-$Cs_4[Re_6S_8Br_6]$@SiO_2 ont été synthétisées à partir du protocole suivant :

<u>Réactifs et quantités de départ :</u>

- *n*-heptane = 7 ml
- Brij®30 = 2 ml
- solution colloïdale de γ-Fe_2O_3 dans de l'heptane à 21 g/L = 0,2 ml
- sol aqueux de cluster = 0,25 ml
- ammoniaque (28 % dans H_2O) = 0,2 ml
- TEOS = 0,2 ml

Une solution de $Cs_4[Re_6S_8Br_6]$ à 10^{-2} M dans de l'eau a été utilisée en tant que sol de cluster. La solution colloïdale de γ-Fe_2O_3 utilisée est celle obtenue après centrifugation sélective et constituée de nanoparticules de 10,6 ± 1,5 nm.

Mode opératoire :

Le caractère magnétique des nanoparticules de γ-Fe_2O_3 interdit l'utilisation d'une agitation magnétique. Par conséquent, la synthèse est réalisée dans un tube à centrifugation en Téflon® dont le bouchon est percé et au travers duquel passe l'axe d'un agitateur mécanique (Figure 4.24). L'heptane, le Brij®30 et la solution colloïdale de γ-Fe_2O_3 sont mélangés et laissés sous agitation pendant 15 minutes. Puis les phases aqueuses (sol de cluster et ammoniaque) sont ajoutées et la microémulsion est laissée sous agitation pendant 1 heure avant d'ajouter le TEOS. Après 3 jours de réaction, la microémulsion est déstabilisée en ajoutant un large volume d'éthanol (environ 80 ml). Enfin, les nanoparticules de γ-Fe_2O_3-$Cs_4[Re_6S_8Br_6]$@SiO_2 sont lavées et récupérées par centrifugation.

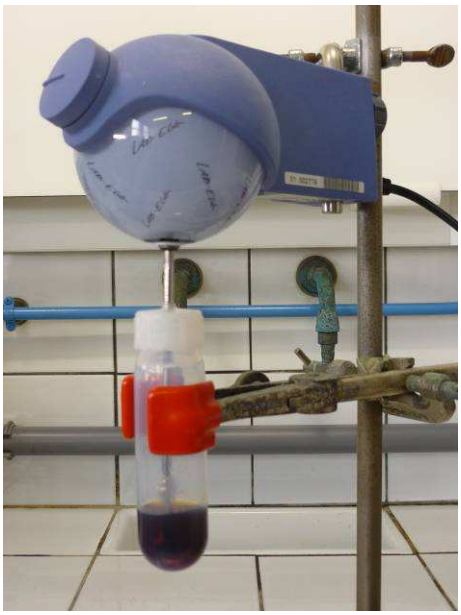


Figure 4.24. Dispositif expérimental pour la synthèse de nanoparticules de γ-Fe_2O_3-$Cs_4[Re_6S_8Br_6]$@SiO_2.

2.3.3. Etude de la taille et de la morphologie des nanoparticules

Les nanoparticules de γ-Fe_2O_3-$Cs_4[Re_6S_8Br_6]$@SiO_2 ont été observées par MET (Figure 4.25). Contrairement aux nanoparticules de γ-Fe_2O_3-$Cs_2[Mo_6Br_{14}]$@SiO_2 obtenues à partir de solutions colloïdales aqueuses de γ-Fe_2O_3 et de clusters Mo_6 [80], il apparaît que les

nanoparticules ne sont pas sphériques et monodisperses. De plus, certaines contiennent plusieurs nanocristaux de γ-Fe_2O_3 alors que d'autres sont vides. Le caractère non sphérique et non monodisperse des nanoparticules est peut-être dû à l'utilisation d'un mélange de solutions colloïdales de γ-Fe_2O_3 hydrophobes et d'une solution aqueuse de clusters Re_6, ce qui nécessiterait une étude plus minutieuse du mélange ternaire constituant la microémulsion. En effet, il a été montré que l'obtention de nanoparticules sphériques et monodisperses de γ-Fe_2O_3@SiO_2 est possible *via* l'encapsulation de nanocristaux hydrophobes de γ-Fe_2O_3 en milieu microémulsion eau/cyclohexane/Triton X-100/hexanol [49]. Toutefois, ce point n'affecte en rien les propriétés de luminescence et magnétiques qui sont étudiées par la suite.

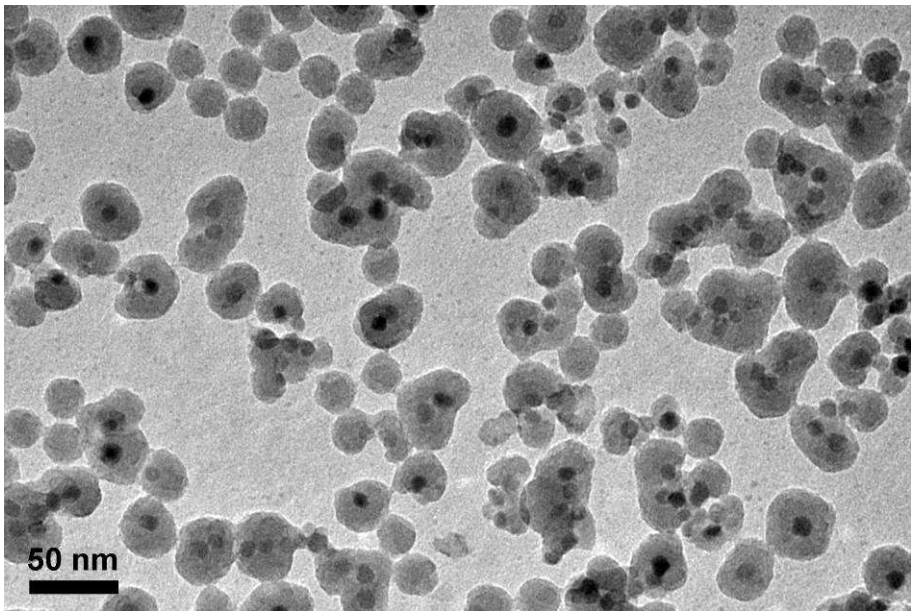


Figure 4.25. Image MET de nanoparticules de γ-Fe_2O_3-$Cs_4[Re_6S_8Br_6]$@SiO_2.

2.3.4. Etude des propriétés de luminescence des nanoparticules

Les propriétés de luminescence des nanoparticules de γ-Fe_2O_3-$Cs_4[Re_6S_8Br_6]$@SiO_2 ont été étudiées par spectroscopie de luminescence sur poudre (Figure 4.26). Elles présentent les mêmes propriétés que les nanoparticules de $Cs_4[Re_6S_8Br_6]$@SiO_2 qui ont déjà été caractérisées dans le chapitre 3 (paragraphe 1.2.5.1., page 97). Comme les nanoparticules de $Cs_4[Re_6S_8Br_6]$@SiO_2, le maximum du spectre d'émission présente un décalage hypsochromique (vers le bleu) d'environ 100 nm par rapport au composé à cluster de départ.

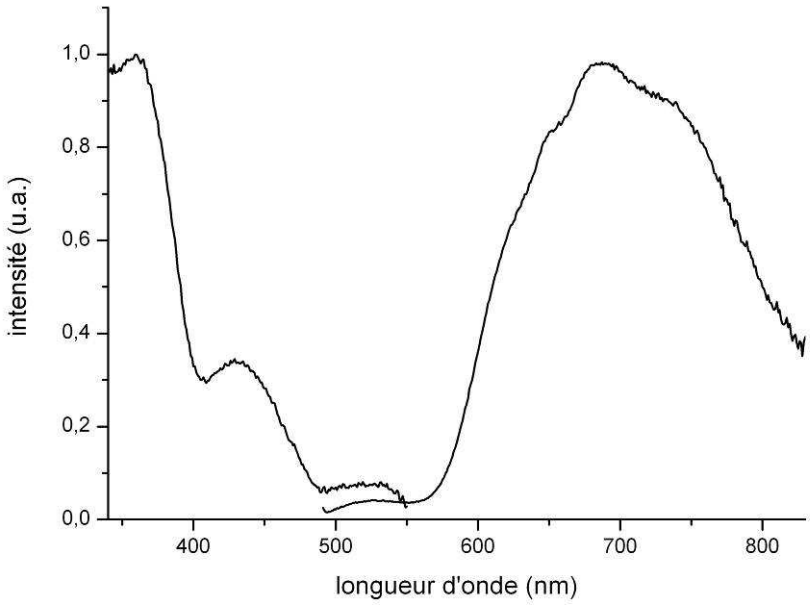


Figure 4.26. Spectres d'émission et d'excitation de nanoparticules de γ-Fe_2O_3-$Cs_4[Re_6S_8Br_6]$@SiO_2. Le spectre d'émission a été obtenu pour une longueur d'onde d'excitation de 450 nm et le spectre d'excitation a été obtenu en détectant l'émission à son maximum d'intensité. Les spectres sont corrigés par rapport à la sensibilité du détecteur (photomultiplicateur) et les intensités sont normalisées par rapport à leur maximum.

2.3.5. Etude des propriétés magnétiques des nanoparticules

Les propriétés magnétiques ont été étudiées à l'aide d'un magnétomètre SQUID (pour Superconducting Quantum Interference Device). Les courbes ZFC (Zero Field Cooling, système refroidi sous champ nul) et FC (Field Cooling, système refroidi à champ constant) ont été enregistrées pour les nanoparticules de γ-Fe_2O_3 et de γ-Fe_2O_3-$Cs_4[Re_6S_8Br_6]$@SiO_2 à l'état de poudres. Sur la Figure 4.27 sont reportées les aimantations (M) des échantillons en fonction de la température. Sur cette figure, l'aimantation est donnée par gramme d'échantillon. La fraction massique en matériau magnétique dans l'échantillon γ-Fe_2O_3 étant largement supérieure à celle de l'échantillon γ-Fe_2O_3-$Cs_4[Re_6S_8Br_6]$@SiO_2, les valeurs de M correspondantes sont par conséquent supérieures.

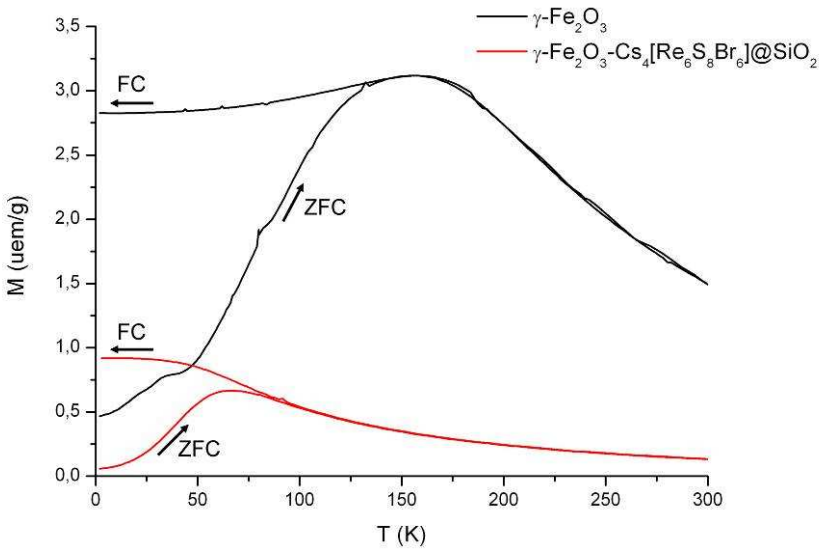


Figure 4.27. Courbes ZFC et FC pour des poudres de nanoparticules de γ-Fe_2O_3 et de γ-Fe_2O_3-$Cs_4[Re_6S_8Br_6]@SiO_2$ (champ magnétique = 10 Oe).

Le comportement magnétique des deux types de nanoparticules est caractéristique de celui de matériaux superparamagnétiques. En mode ZFC, l'aimantation augmente avec la température jusqu'à atteindre un maximum pour une valeur appelée température de blocage (T_B). A cette température tous les moments magnétiques sont débloqués et s'alignent avec le champ extérieur. Au-delà de cette température, l'agitation thermique prend le pas et la susceptibilité diminue. En mode FC, au-dessus de T_B la courbe suit celle de ZFC, conformément au caractère paramagnétique de ces matériaux. En dessous de T_B, l'aimantation ne diminue pas car les moments magnétiques se figent en conservant l'orientation adoptée à T_B. L'effet de l'écorce de silice autour des nanoparticules magnétiques se traduit par un décalage de T_B de 155 K à 65 K entre les échantillons γ-Fe_2O_3 et γ-Fe_2O_3-$Cs_4[Re_6S_8Br_6]@SiO_2$. Ce décalage de la T_B est dû à un effet isolant de l'écorce de silice qui découple les interactions dipolaires magnétiques entre les nanoparticules de γ-Fe_2O_3 [81].

Les courbes d'aimantation en fonction du champ magnétique ont été mesurées à 5 et 300 K (i.e. pour des températures inférieures et supérieures aux températures de blocage) pour des poudres de nanoparticules de γ-Fe_2O_3 et de γ-Fe_2O_3-$Cs_4[Re_6S_8Br_6]@SiO_2$ (Figure 4.28). Dans les deux cas, l'allure des courbes et l'absence d'hystérèse à 300 K confirment le caractère superparamagnétique des nanoparticules à température ambiante.

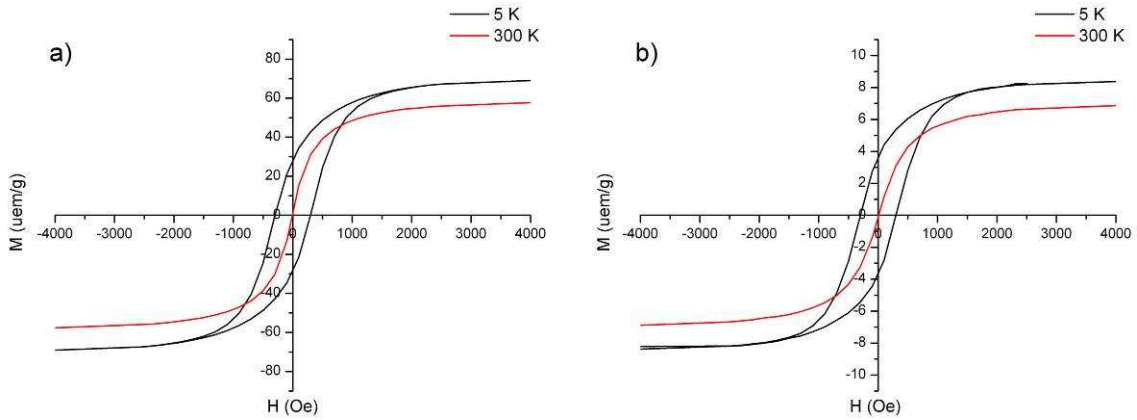


Figure 4.28. Courbes d'aimantation en fonction du champ magnétique à 5 et 300 K pour des poudres de nanoparticules de γ-Fe_2O_3 (a) et de γ-Fe_2O_3-$Cs_4[Re_6S_8Br_6]$@SiO_2 (b).

2.3.6. Mise en évidence du caractère bifonctionnel : luminescent et magnétique

Le caractère bifonctionnel luminescent et magnétique des nanoparticules de γ-Fe_2O_3-$Cs_4[Re_6S_8Br_6]$@SiO_2 a été mis en évidence à l'aide d'un microscope optique (Olympus IX71) équipé d'une source d'excitation (bande passante : 450-490 nm) et d'une caméra CCD. Les nanoparticules dispersées dans de l'eau ont été placées dans une cuvette étanche. L'oxygène dissous dans la solution a été éliminé en faisant buller de l'argon pendant 2 heures. Les nanoparticules ont été irradiées avec la source d'excitation et soumises à un champ magnétique en plaçant un aimant le long de la paroi de la cellule. Des photographies prises après 3 puis 6 heures (Figure 4.29) ont montré un élargissement d'une bande plus luminescente le long de la paroi proche de l'aimant, indiquant une accumulation des nanoparticules avec le temps. Cette expérience montre bien que les nanoparticules peuvent être déplacées sous l'effet d'un champ magnétique.

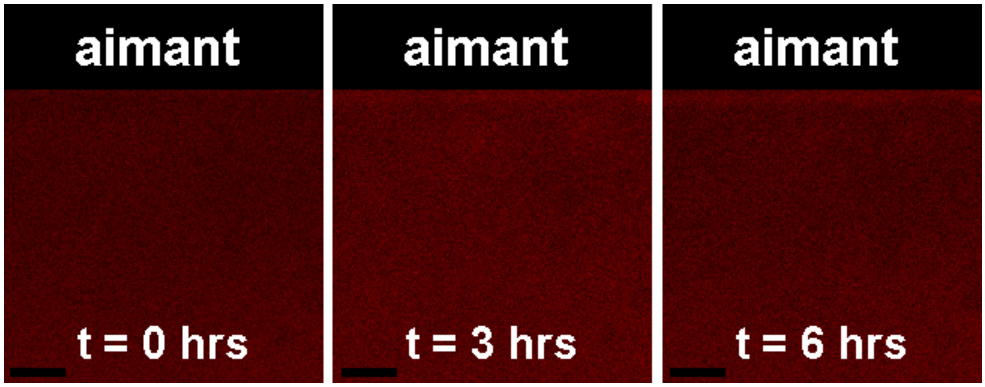


Figure 4.29. Illustration du caractère bifonctionnel luminescent et magnétique de nanoparticules de γ-Fe_2O_3-$Cs_4[Re_6S_8Br_6]$@SiO_2. Les nanoparticules dispersées dans de l'eau sont placées dans une cuvette, soumises à une excitation (450-490 nm) et à un champ magnétique (aimant). Les images, prises avec un microscope optique, montrent l'accumulation des nanoparticules le long de la paroi proche de l'aimant. Les barres d'échelles représentent environ 50 µm.

3. Les clusters en tant qu'agent réducteur

L'encapsulation de nanoparticules plasmoniques telles que de l'or ou de l'argent, dans des nanoparticules de silice peut s'avérer difficile du fait de la nature vitréophobe de ces nanoparticules. Quelques solutions ont déjà été précédemment présentées (chapitre 1), pour l'encapsulation de colloïdes pré-synthétisés *via* l'utilisation d'agents stabilisateurs, d'organosilanes ou de silicate de sodium [32, 43, 45, 47]. La synthèse *in situ* de nanocristaux d'or ou d'argent directement à l'intérieur des nanoparticules de silice a également été rapportée. Ces techniques consistent à imprégner les nanoparticules de silice d'un sel d'or ou d'argent ($HAuCl_4$ ou $AgNO_3$) puis à réduire les ions métalliques par voie chimique ou photochimique [82-83].

Dans ce contexte, nous avons étudié la possibilité d'utiliser des motifs à cluster de molybdène encapsulés dans des nanoparticules de silice de réduire des ions métalliques Ag^+ ou Au^{3+}, et de former des nanocristaux plasmoniques. La stratégie mise en œuvre consiste à utiliser la porosité de nanoparticules de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$ pour faire accéder les ions métalliques aux clusters, et ainsi faire croître directement à température ambiante des nanocristaux d'or ou d'argent sans utiliser d'agent réducteur extérieur. En effet, bien que la relaxation des états excités des clusters par la formation d'oxygène singulet se fasse par transfert d'énergie sans passer par un transfert d'électrons [84], elle peut aussi se faire par transfert d'électrons depuis un motif à cluster dans un état excité vers une espèce accepteuse d'électrons [85-86]. De ce fait, les clusters sont des réducteurs potentiels pour des réactions d'oxydo-réduction photoinduites.

Outre l'aspect innovateur du point de vue de la synthèse, l'association des clusters avec des nanoparticules plasmoniques pourrait conduire à une exaltation de l'émission par un processus de type SEF (Surface Enhanced Fluorescence) [87].

3.1. Les propriétés redox des clusters

Les motifs à cluster octaédrique de type M_6X_{14} peuvent subir une oxydation à un électron aussi bien à l'état fondamental qu'à l'état excité [84, 86, 88]. Dans notre cas, nous avons essayer de réduire les ions Ag^+ et Au^{3+} en utilisant les motifs à cluster $[Mo_6Br_{14}]^{2-}$. Jackson *et al.* [84] ont rapporté un potentiel standard E° = 1,44 V pour le couple $[Mo_6Br_{14}]^{-/2-}$ à l'état fondamental et E° = 0,83 V pour le couple $[Mo_6Br_{14}]^{-/2-*}$ à l'état excité. Le potentiel redox du couple à l'état fondamental est mesuré par voltampérométrie cyclique dans de l'acétone et

celui du couple à l'état excité est déterminé en évaluant l'énergie de l'état excité à partir du spectre de luminescence à basse température ($\Delta E_{0\text{-}0}$ = 1,79 eV pour $[Mo_6Br_{14}]^{2-}$) et en appliquant la formule de thermodynamique : $E°([Mo_6Br_{14}]^{-/2-*}) = \Delta E_{0\text{-}0} - E°([Mo_6Br_{14}]^{-/2-})$. Les potentiels standards de ces couples sont reportés sur la Figure 4.30 avec ceux des couples Ag^+/Ag et Au^{3+}/Au [89]. La règle dite du gamma appliquée à ces potentiels standards nous indique que les motifs $[Mo_6Br_{14}]^{2-}$ ne peuvent réduire les ions auriques Au^{3+} que s'ils sont dans un état excité. Cette règle indique aussi que ces motifs, excités ou non, ne peuvent pas réduire les ions Ag^+. Ces considérations préliminaires sont toutefois à prendre avec précautions. En effet, l'environnement du motif à cluster a d'importantes conséquences sur son potentiel redox. Maverick *et al.* [86] rapportent par exemple un potentiel redox E° = 1,62 V pour le couple $[Mo_6Br_{14}]^{-/2-}$ dans l'acétonitrile. De plus, nous savons que ce motif ne présente plus de ligands Br apicaux une fois encapsulé et la valeur du potentiel redox de l'hypothétique couple $[Mo_6Br_8(OH)_6]^{-/2-*}$ est inconnue.

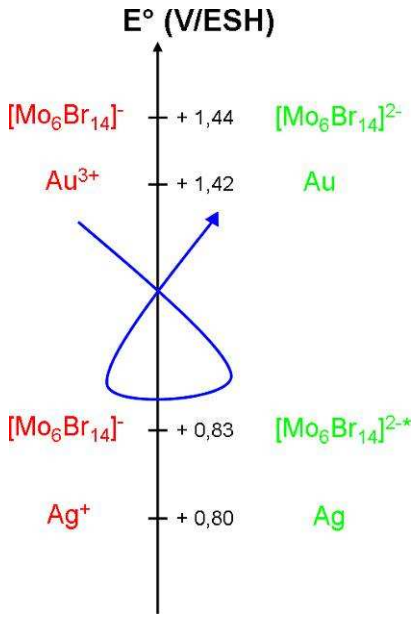


Figure 4.30. Potentiels redox standards des couples $[Mo_6Br_{14}]^{-/2-}$, $[Mo_6Br_{14}]^{-/2-*}$, Ag^+/Ag et Au^{3+}/Au. Les potentiels sont indiqués par rapport à l'électrode standard à hydrogène.

3.2. Synthèse des nanoparticules de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$-Ag et de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$-Au

Des nanoparticules de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$ ont été préparées selon le mode opératoire décrit dans le chapitre 3 (paragraphe 1.2.1.2., page 77) et ont été lavées selon la procédure validée dans la chapitre 3 (paragraphe 1.2.2., page 82). A partir de ces nanoparticules de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$, des nanoparticules de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$-Ag et de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$-Au ont été préparées selon le protocole suivant :

Mode opératoire :

Les nanoparticules de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$ sont dispersées dans de l'eau distillée (concentration massique = 15 g/L). Un sel métallique est ajouté ($AgNO_3$ ou $HAuCl_4$) et la solution est laissée sous agitation pendant 7 jours. La solution est ensuite lavée 2 fois par centrifugation dans de l'eau (RCF = 40000 g, 30 min).

Au cours de la réaction, une coloration plus sombre est apparue dans les deux solutions, ce qui suggère que les ions métalliques ont effectivement été réduits.

3.3. Etude par diffraction des rayons X

Afin de vérifier que les changements de coloration correspondent bien à la formation d'or et d'argent métallique, les échantillons $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$-Ag et $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$-Au ont été analysés par DRX. Les diagrammes de diffraction des rayons X obtenus sont reportés sur la Figure 4.31. Les nanoparticules de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$-Ag et $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$-Au contiennent bien de l'argent et de l'or métallique respectivement, qui cristallisent tous les deux dans le groupe d'espace *Fm*-3*m* (voir Annexe 2).

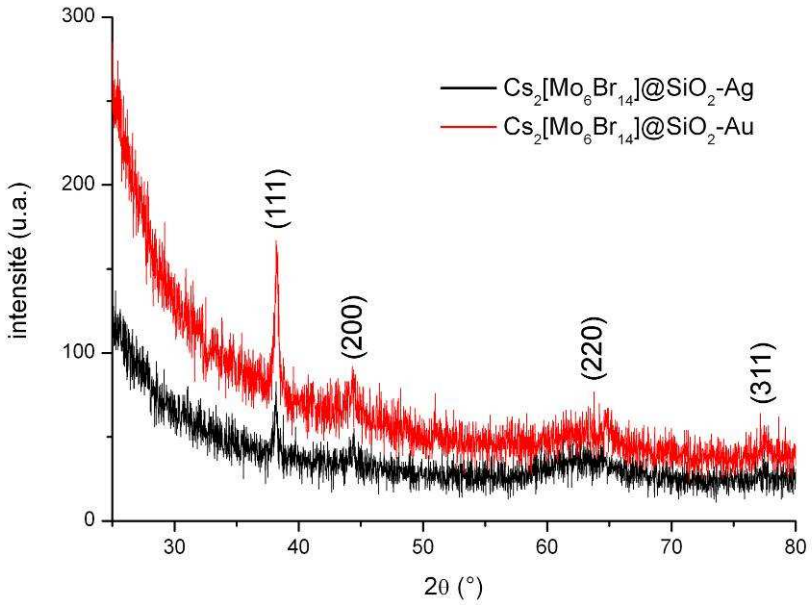


Figure 4.31. Diagramme de diffraction des rayons X sur poudre de nanoparticules de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$-Ag et $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$-Au (indexation dans le groupe d'espace *Fm-3m* à partir des fiches JCPDS (voir Annexe 2)).

3.4. Etude de la taille et de la morphologie des nanoparticules

Les nanoparticules de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$-Ag et $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$-Au ont été observées par MET (Figure 4.32), avec le microscope accessible sur l campus de Villejean. Il apparaît que les nanoparticules de silice sont décorées avec des nanocristaux d'or ou d'argent dont la taille est globalement inférieure à 5 nm. En effet, les images MET suggèrent que ces nanocristaux sont principalement localisés en surface des nanoparticules.

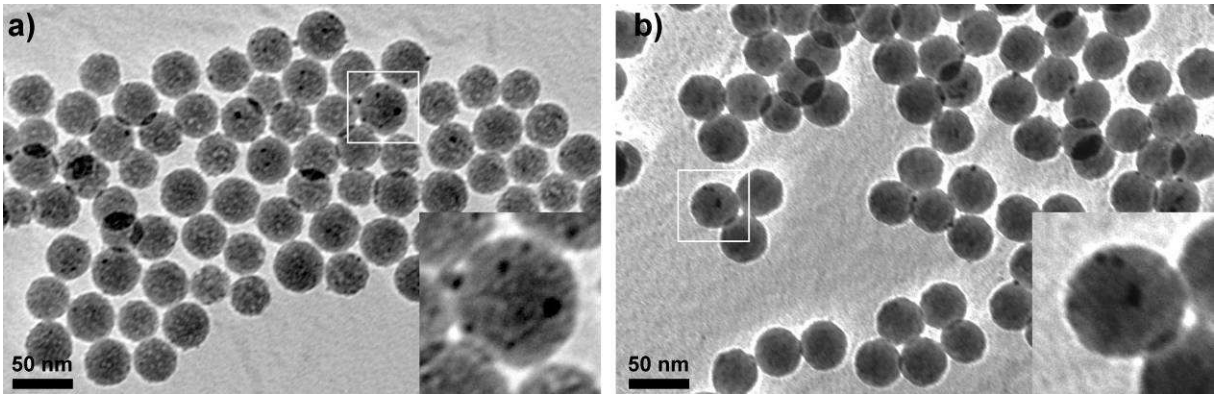


Figure 4.32. Images MET de nanoparticules de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$-Ag (a) et $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$-Au (b). Encarts : zones agrandies x 2,5.

3.5. Etude de l'influence de la silice et de la lumière sur la réaction de réduction

Afin d'étudier l'influence potentielle de la silice ou de la lumière sur les réactions de réduction, les expériences ont été reproduites dans l'obscurité et en parallèle sur des nanoparticules de SiO_2 et de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$. En effet, nous avons vu précédemment que les clusters à l'état excité par absorption de photon ont un potentiel standard différent qu'à l'état fondamental. De plus, les photons peuvent jouer un rôle primordial dans la réduction d'ions Au^{3+} ou Ag^{+}. Des auteurs ont rapporté la synthèse de nanoparticules d'or ou d'argent en utilisant des irradiations UV [83, 90-91]. Dans cette expérience les solutions ont été placées dans l'obscurité jusqu'au lavage des nanoparticules par centrifugation, afin de maintenir les clusters dans leur état fondamental. Après centrifugation les nanoparticules ont été exposées à la lumière du jour et les variations de coloration des culots ont été observées.

- cas du sel d'argent $AgNO_3$

Après 7 jours dans l'obscurité (Figure 4.33a), aucune variation de couleur n'est observable pour les nanoparticules de SiO_2-Ag, par contre les nanoparticules de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$-Ag ont pris une coloration plus sombre. Après exposition à la lumière (Figure 4.33b), les nanoparticules de SiO_2-Ag ont à leur tour pris une coloration sombre alors que les nanoparticules de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$-Ag n'ont pas évolué de façon significative.

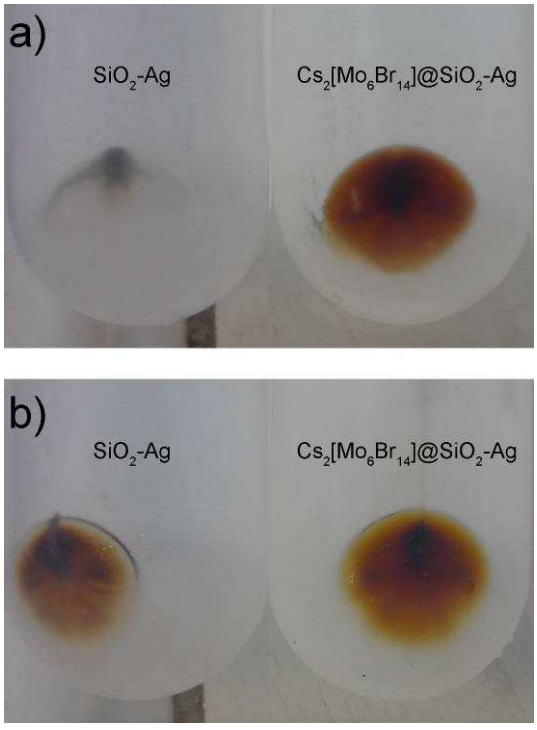


Figure 4.33. Nanoparticules de SiO_2-Ag et $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$-Ag avant (a) et après (b) exposition à la lumière du jour.

- cas du sel d'or $HAuCl_4$

Après 7 jours dans l'obscurité (Figure 4.34a), aucune variation de couleur n'est observable ni pour les nanoparticules de SiO_2-Au, ni pour les nanoparticules de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$@SiO_2-Au. La coloration jaune des nanoparticules de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$@SiO_2-Au est celle des clusters Mo_6. Après exposition à la lumière (Figure 4.34b) les nanoparticules de SiO_2-Au n'ont pas évolué de façon significative, alors que les nanoparticules de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$@SiO_2-Au ont pris une coloration rouge foncé. Notons aussi qu'après redispersion dans de l'eau, les nanoparticules de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$@SiO_2-Au floculent et sédimentent très rapidement alors que toutes les autres nanoparticules traitées avec des sels métalliques (SiO_2-Ag, $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$@SiO_2-Ag et SiO_2-Au) ont conservé leur stabilité colloïdale.

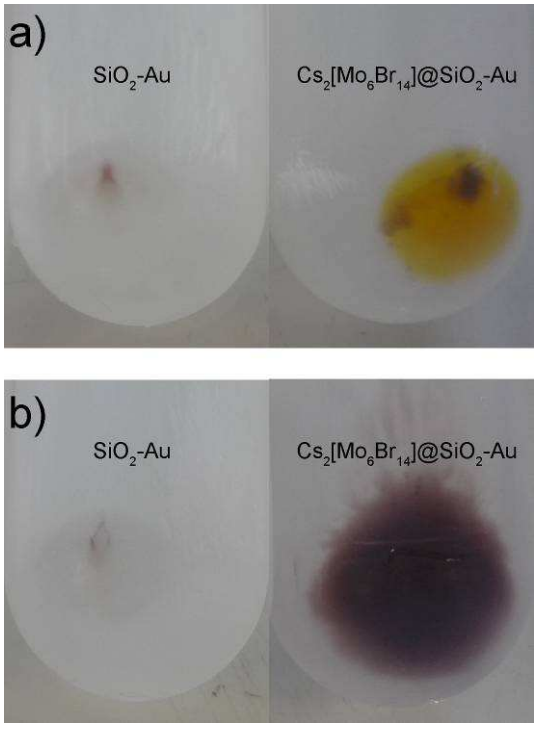


Figure 4.34. Nanoparticules de SiO_2-Au et $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$@SiO_2-Au avant (a) et après (b) exposition à la lumière du jour.

D'après ces observations, il apparaît d'une part que l'action de la silice seule n'est pas suffisante pour réduire les ions Ag^+ ou Au^{3+} dans l'obscurité. Par contre, l'action combinée de la silice et de la lumière réduit les ions Ag^+ mais pas les ions Au^{3+}. La réduction des ions Ag^+ dans ces conditions reste inexpliquée, une hypothèse serait l'action de molécules de tensioactif résiduelles à la surface des nanoparticules de silice. D'autre part, les clusters seuls, dans l'obscurité, sont capables de réduire les ions Ag^+, mais pas les ions Au^{3+}. Enfin, l'action combinée des clusters et de la lumière a permis de réduire les ions Au^{3+}. Cette dernière

observation est en accord avec les potentiels redox qui indiquent que les clusters à l'état excité sous l'effet de la lumière peuvent réduire les ions Au^{3+}. Cependant, les potentiels redox indiqués sur la Figure 4.30 n'expliquent pas pourquoi les ions Ag^{+} peuvent être réduits par les clusters dans leur état fondamental (échantillon $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$-Ag). Une hypothèse serait une réaction entre les ions Ag^{+} et des ligands Br apicaux résiduels pour former de l'AgBr qui est facilement réduit en Ag^0 par action de la lumière. En effet, en plus de l'Ag^0 ce composé a été identifié par DRX (données non présentées ici) dans les nanoparticules de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$-Ag préparées à l'obscurité pendant 7 jours puis exposées à la lumière après centrifugation.

3.6. Etude des propriétés optiques des nanoparticules

Les propriétés optiques des nanoparticules de SiO_2-Ag, SiO_2-Au, $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$-Ag et $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$-Au ont été étudiées après exposition à la lumière.

3.6.1. Absorption UV-visible

Les spectres d'absorption UV-visible des nanoparticules de SiO_2-Ag, SiO_2-Au, $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$-Ag et $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$-Au dispersées dans de l'eau ont été enregistrés (Figure 4.35). Les spectres des nanoparticules de SiO_2-Ag et $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$-Ag présentent le pic plasmonique de l'argent centré à 450 nm, bien que dans le cas des nanoparticules de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$-Ag ce pic soit plutôt un épaulement car il est grandement masqué par la bande d'absorption des clusters (300-400 nm). Le spectre des nanoparticules de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$-Au présente le pic plasmonique de l'or centré à 550 nm. Les nanoparticules de SiO_2-Au ne présentent quant à elles aucun pic plasmonique étant donné qu'il n'y a pas eu croissance de nanocristaux d'or dans ces nanoparticules.

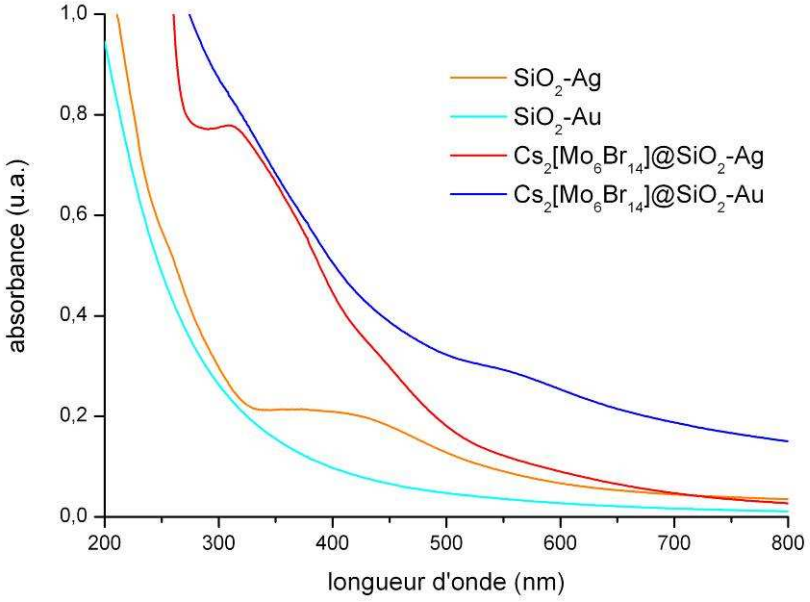


Figure 4.35. Spectres d'absorption UV-visible de nanoparticules de SiO_2-Ag, SiO_2-Au, $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$@SiO_2-Ag et $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$@SiO_2-Au dispersées dans de l'eau.

3.6.2. Propriétés de luminescence

Les propriétés de luminescence des échantillons $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$@SiO_2-Ag et $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$@SiO_2-Au ont été étudiées à l'état solide sur poudre. Sur la Figure 4.36 sont reportés les spectres d'émission et d'excitation des nanoparticules de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$@SiO_2-Ag et $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$@SiO_2-Au ainsi que ceux de nanoparticules de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$@SiO_2 pour comparaison. Toutes les nanoparticules présentent la même concentration initiale en clusters et les spectres sont enregistrés dans les mêmes conditions. Les spectres d'émission ont été obtenus pour une longueur d'onde d'excitation de 450 nm, et les spectres d'excitation ont été obtenus en enregistrant l'émission à son maximum d'intensité. Il apparaît que la formation des nanoparticules d'or ou d'argent ne modifie pas l'allure des spectres de luminescence des nanoparticules de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$@SiO_2. Cependant, l'émission des nanoparticules de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$@SiO_2-Ag et de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$@SiO_2-Au présente des diminutions d'intensité de 75 % et 83 % respectivement par rapport aux nanoparticules de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$@SiO_2. Ces diminutions d'intensité correspondent aux fractions de motifs à cluster qui ont été oxydés au cours de la réaction avec les sels métalliques, les motifs à cluster oxydés n'étant probablement pas luminescents. De plus, il est intéressant de noter que la diminution d'intensité est relativement similaire à celle qui avait été observée en saturant une solution de nanoparticules de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$@SiO_2 dans de l'eau avec de l'oxygène (chapitre 3, paragraphe 1.2.5.2., page 101). Nous pouvons imaginer que l'oxygène et les ions métalliques ont accès à la même

fraction de clusters dans les nanoparticules de silice. Une perspective à ces travaux consisterait à régénérer les clusters par ajout d'un agent réducteur.

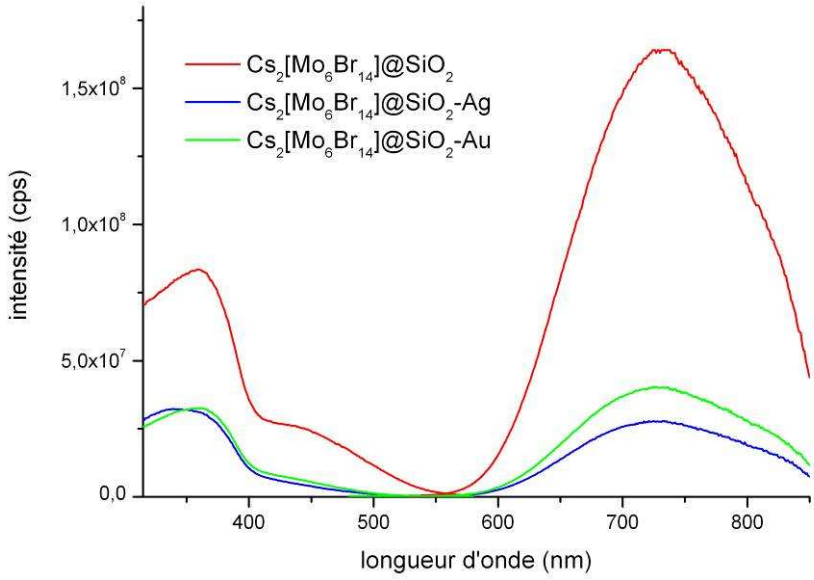


Figure 4.36. Spectres d'émission et d'excitation de nanoparticules de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$, $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$-Ag et $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$-Au. Les spectres d'émission ont été obtenus en utilisant une longueur d'onde d'excitation de 450 nm et les spectres d'excitation ont été obtenus en détectant l'émission à son maximum d'intensité. Les spectres sont corrigés par rapport à la sensibilité du détecteur (photomultiplicateur).

4. Conclusion du chapitre et perspectives

Dans ce chapitre, nous venons de voir l'intérêt que présentent les clusters d'éléments de transition en tant que briques élémentaires pour l'élaboration de matériaux multifonctionnels présentant des architectures complexes. Des matériaux avec des propriétés de luminescence modulables, des propriétés magnétiques et des propriétés plasmoniques ont été obtenus en associant les clusters avec des nanocristaux de ZnO, de $NaYF_4$:Er/Yb, de γ-Fe_2O_3, d'or ou d'argent.

En mettant au point un procédé de Stöber modifié, des clusters ont été co-encapsulés avec des nanocristaux dans des nanoparticules de silice. Cette approche a permis de stabiliser les propriétés de luminescences modulables de l'hybride cluster@ZnO, et ce même après plusieurs mois dans l'eau. Il reste maintenant à travailler sur la sphéricité et la monodispersité des nanoparticules de ZnO-cluster@SiO_2 afin de rendre possible leur utilisation dans la réalisation de cristaux photoniques colloïdaux.

Afin de créer un système qui puisse à la fois être excité et émettre dans le proche infrarouge, des clusters ont été co-encapsulés avec des nanocristaux de $NaYF_4$:Er/Yb présentant des propriétés d'upconversion de photons. Aucun transfert d'énergie efficace n'a cependant pu être observé entre les clusters et les nanocristaux. En perspective, la distance entre les clusters et les nanocristaux ainsi que le ratio entre les émissions verte et rouge des nanocristaux devront être optimisés. Il sera aussi peut-être nécessaire de changer de composé à cluster et d'en choisir un dont l'absorption s'étend plus loin dans le visible, comme par exemple $Cs_2[Mo_6I_{14}]$.

Des nanoparticules de silice luminescentes et magnétiques ont été obtenues par la co-encapsulation de clusters Re_6 avec des nanocristaux de γ-Fe_2O_3. La sphéricité et la monodispersité de ces nanoparticules doivent cependant être améliorées afin de pouvoir les utiliser dans des applications biotechnologiques.

Enfin, nous avons démontré dans ce chapitre que les clusters d'éléments de transition peuvent servir de réducteur pour la formation de nanoparticules d'or ou d'argent. En particulier la réduction des ions Au^{3+} par simple action combinée de la lumière et des clusters sans avoir besoin de chauffer constitue un énorme potentiel de développements futurs. Nous pouvons imaginer déposer une monocouche de nanoparticules de cluster@SiO_2 sur un substrat, puis simplement plonger celui-ci dans une solution de sel d'or afin de le décorer avec des nanoparticules d'or.

Le développement de ces nanomatériaux et des nanotechnologies de manière générale soulève des questions quant à leur impact sur l'environnement et la santé humaine. En effet, la réduction de la taille des matériaux leur confère de nouvelles propriétés, mais leur confère conjointement de nouveaux effets toxiques qui n'étaient pas connus jusqu'à présent. Dans ce contexte, le chapitre suivant est dédié à l'étude de la potentielle nanotoxicité de certains des matériaux étudiés au cours de cette thèse.

5. Références

1. Grasset, F.; Molard, Y.; Cordier, S.; Dorson, F.; Mortier, M.; Perrin, C.; Guilloux-Viry, M.; Sasaki, T.; Haneda, H., *Adv. Mater.* **2008**, *20* (9), 1710-1715.

2. Wang, Z. L., *Mater. Today* **2004**, *7* (6), 26-33.

3. Spanhel, L., *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2006**, *39*, 7-24.

4. Grasset, F.; Cordier, S.; Molard, Y.; Perrin, C.; Nazabal, V.; Guilloux-Viry, M.; Pechev, S.; Saito, N.; Ryoken, H.; Haneda, H.; Sasaki, T., *Int. J. Nanotechnol.* **2008**, *5*, 708-721.

5. Aubert, T.; Grasset, F.; Potel, M.; Nazabal, V.; Cardinal, T.; Pechev, S.; Saito, N.; Ohashi, N.; Haneda, H., *Sci. Technol. Adv. Mat.* **2010**, *11* (4).

6. Grasset, F.; Starukh, G.; Spanhel, L.; Ababou-Girard, S.; Su, D. S.; Klein, A., *Adv. Mater.* **2005**, *17* (3), 294-297.

7. Koch, U.; Fojtik, A.; Weller, H.; Henglein, A., *Chem. Phys. Lett.* **1985**, *122* (5), 507-510.

8. Bahnemann, D. W.; Kormann, C.; Hoffmann, M. R., *J. Phys. Chem.* **1987**, *91* (14), 3789-3798.

9. Spanhel, L.; Anderson, M. A., *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113* (8), 2826-2833.

10. Schmidt, T.; Müller, G.; Spanhel, L.; Kerkel, K.; Forchel, A., *Chem. Mater.* **1998**, *10* (1), 65-71.

11. Tokumoto, M. S.; Pulcinelli, S. H.; Santilli, C. V.; Briois, V., *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107* (2), 568-574.

12. Meulenkamp, E. A., *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102* (29), 5566-5572.

13. Audebrand, N., *Analyse par diffraction des rayons X du comportement thermique de précurseurs d'oxydes nanocristallins : mécanismes complexes de décomposition de nitrates mixtes de cérium et propriétés microstructurales d'oxydes de cérium et de zinc*. Thèse de doctorat, Université de Rennes 1, **1998**.

14. Brus, L. E., *J. Chem. Phys.* **1984**, *80* (9), 4403-4409.

15. Wong, E. M.; Bonevich, J. E.; Searson, P. C., *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102* (40), 7770-7775.

16. Hoyer, P.; Eichberger, R.; Weller, H., *Berichte Der Bunsen-gesellschaft-physical Chemistry Chemical Physics* **1993**, *97* (4), 630-635.

17. Hoyer, P.; Weller, H., *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *221* (5-6), 379-384.

18. van Dijken, A.; Meulenkamp, E. A.; Vanmaekelbergh, D.; Meijerink, A., *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104* (18), 4355-4360.

19. van Dijken, A.; Meulenkamp, E. A.; Vanmaekelbergh, D.; Meijerink, A., *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104* (8), 1715-1723.

20. Xiong, H.-M., *J. Mater. Chem.* **2010**, *20* (21), 4251-4262.

21. Monticone, S.; Tufeu, R.; Kanaev, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102* (16), 2854-2862.

22. Xiong, H.-M.; Xie, D.-P.; Guan, X.-Y.; Tan, Y.-J.; Xia, Y.-Y., *J. Mater. Chem.* **2007**, *17* (24), 2490-2496.

23. Kahn, M. L.; Cardinal, T.; Bousquet, B.; Monge, M.; Jubera, V.; Chaudret, B., *ChemPhysChem* **2006**, *7* (11), 2392-2397.

24. Fu, Y.-S.; Du, X.-W.; Kulinich, S. A.; Qiu, J.-S.; Qin, W.-J.; Li, R.; Sun, J.; Liu, J., *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (51), 16029-16033.

25. Degen, A.; Kosec, M., *J. Eur. Ceram. Soc.* **2000**, *20* (6), 667-673.

26. Saliba, S.; Valverde Serrano, C.; Keilitz, J.; Kahn, M. L.; Mingotaud, C.; Haag, R.; Marty, J.-D., *Chem. Mater.* **2010**, *22* (23), 6301-6309.

27. Moussodia, R.-O.; Balan, L.; Schneider, R., *New J. Chem.* **2008**, *32* (8), 1388-1393.

28. Moussodia, R.-O.; Balan, L.; Merlin, C.; Mustin, C.; Schneider, R., *J. Mater. Chem.* **2010**, *20* (6), 1147-1155.

29. Ma, S.-r.; Shi, L.-y.; Feng, X.; Yu, W.-j.; Lu, B., *Journal of Shanghai University (English Edition)* **2008**, *12* (3), 278-282.

30. Tang, X.; Choo, E. S. G.; Li, L.; Ding, J.; Xue, J., *Chem. Mater.* **2010**, *22* (11), 3383-3388.

31. Wang, J.; Tsuzuki, T.; Sun, L.; Wang, X., *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**, *2* (4), 957-960.

32. Graf, C.; Vossen, D. L. J.; Imhof, A.; van Blaaderen, A., *Langmuir* **2003**, *19* (17), 6693-6700.

33. Guo, L.; Yang, S.; Yang, C.; Yu, P.; Wang, J.; Ge, W.; Wong, G. K. L., *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *76* (20), 2901-2903.

34. Guo, L.; Yang, S.; Yang, C.; Yu, P.; Wang, J.; Ge, W.; Wong, G. K. L., *Chem. Mater.* **2000**, *12* (8), 2268-2274.

35. Singla, M. L.; M, M. S.; Kumar, M., *J. Lumin.* **2009**, *129* (5), 434-438.

36. Yoshida, M.; Prasad, P. N., *Chem. Mater.* **1996**, *8* (1), 235-241.

37. Watanabe, O.; Tsuchimori, M., *Polymer* **2001**, *42* (15), 6447-6451.

38. Marchet, N., *Synthèse et stabilisation de suspensions colloïdales d'oxydes en milieu organique : application à la préparation de matériaux hybrides organiques-inorganiques pour des revêtements à très haute tenue au flux laser*. Université François Rabelais de Tours, **2008**.

39. Vogt, B. D.; Soles, C. L.; Lee, H.-J.; Lin, E. K.; Wu, W.-l., *Polymer* **2005**, *46* (5), 1635-1642.

40. de Keizer, A.; van der Ent, E. M.; Koopal, L. K., *Colloids Surf., A* **1998**, *142* (2-3), 303-313.

41. Wagberg, J. *OptProp: Matlab toolbox for calculation of color related optical properties*, 2.1; **2007**.

42. Zhang, L.; Yin, L.; Wang, C.; lun, N.; Qi, Y.; Xiang, D., *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114* (21), 9651-9658.

43. Liz-Marzán, L. M.; Giersig, M.; Mulvaney, P., *Langmuir* **1996**, *12* (18), 4329-4335.

44. Mulvaney, P.; Liz-Marzan, L. M.; Giersig, M.; Ung, T., *J. Mater. Chem.* **2000**, *10* (6), 1259-1270.

45. Liz-Marzán, L. M.; Giersig, M.; Mulvaney, P., *Chem. Commun.* **1996**, (6), 731-732.

46. Darbandi, M.; Thomann, R.; Nann, T., *Chem. Mater.* **2005**, *17* (23), 5720-5725.

47. Han, Y.; Jiang, J.; Lee, S. S.; Ying, J. Y., *Langmuir* **2008**, *24* (11), 5842-5848.

48. Koole, R.; van Schooneveld, M. M.; Hilhorst, J.; de Mello Donegá, C.; Hart, D. C. t.; van Blaaderen, A.; Vanmaekelbergh, D.; Meijerink, A., *Chem. Mater.* **2008**, *20* (7), 2503-2512.

49. Vogt, C.; Toprak, M. S.; Muhammed, M.; Laurent, S.; Bridot, J. L.; Muller, R. N., *J. Nanopart. Res.* **2010**, *12* (4), 1137-1147.

50. Wang, F.; Liu, X., *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38* (4), 976-989.

51. Wang, L.; Yan, R.; Huo, Z.; Wang, L.; Zeng, J.; Bao, J.; Wang, X.; Peng, Q.; Li, Y., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44* (37), 6054-6057.

52. Chatterjee, D. K.; Rufaihah, A. J.; Zhang, Y., *Biomaterials* **2008**, *29* (7), 937-943.

53. Nyk, M.; Kumar, R.; Ohulchanskyy, T. Y.; Bergey, E. J.; Prasad, P. N., *Nano Lett.* **2008**, *8* (11), 3834-3838.

54. Heer, S.; Kömpe, K.; Güdel, H. U.; Haase, M., *Adv. Mater.* **2004**, *16* (23-24), 2102-2105.

55. Capobianco, J. A.; Vetrone, F.; D'Alesio, T.; Tessari, G.; Speghini, A.; Bettinelli, M., *PCCP* **2000**, *2* (14), 3203-3207.

56. Matsuura, D., *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *81* (24), 4526-4528.

57. Guo, H.; Dong, N.; Yin, M.; Zhang, W.; Lou, L.; Xia, S., *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108* (50), 19205-19209.

58. Bai, Y.; Wang, Y.; Yang, K.; Zhang, X.; Song, Y.; Wang, C. H., *Opt. Commun.* **2008**, *281* (21), 5448-5452.

59. Nagarajan, S.; Li, Z.; Marchi-Artzner, V.; Grasset, F.; Zhang, Y., *Med. Biol. Eng. Comput.* **2010**, *48* (10), 1033-1041.

60. Sivakumar, S.; Diamente, P. R.; van Veggel, F. C. J. M., *Chem. Eur. J.* **2006**, *12* (22), 5878-5884.

61. Ehlert, O.; Thomann, R.; Darbandi, M.; Nann, T., *ACS Nano* **2008**, *2* (1), 120-124.

62. Jalil, R. A.; Zhang, Y., *Biomaterials* **2008**, *29* (30), 4122-4128.

63. Liu, Z.; Yi, G.; Zhang, H.; Ding, J.; Zhang, Y.; Xue, J., *Chem. Commun.* **2008**, (6), 694-696.

64. Wang, F.; Han, Y.; Lim, C. S.; Lu, Y.; Wang, J.; Xu, J.; Chen, H.; Zhang, C.; Hong, M.; Liu, X., *Nature* **2010**, *463* (7284), 1061-1065.

65. Li, C.; Quan, Z.; Yang, J.; Yang, P.; Lin, J., *Inorg. Chem.* **2007**, *46* (16), 6329-6337.

66. Chen, G.; Ohulchanskyy, T. Y.; Kumar, R.; Ãgren, H.; Prasad, P. N., *ACS Nano* **2010**, *4* (6), 3163-3168.

67. Li, Z.; Zhang, Y., *Nanotechnology* **2008**, *19* (34), 345606.

68. Mai, H.-X.; Zhang, Y.-W.; Sun, L.-D.; Yan, C.-H., *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111* (37), 13721-13729.

69. Garcia-Adeva, A. J., *J. Lumin.* **2008**, *128* (5-6), 697-702.

70. Stryer, L.; Haugland, R. P., *Proc. Natl. Acad. Sci.* **1967**, *58* (2), 719-726.

71. Grasset, F.; Dorson, F.; Cordier, S.; Molard, Y.; Perrin, C.; Marie, A. M.; Sasaki, T.; Haneda, H.; Bando, Y.; Mortier, M., *Adv. Mater.* **2008**, *20* (1), 143-148.

72. Levy, L.; Sahoo, Y.; Kim, K.-S.; Bergey, E. J.; Prasad, P. N., *Chem. Mater.* **2002**, *14* (9), 3715-3721.

73. Salgueiriño-Maceira, V.; Correa-Duarte, M. A.; Spasova, M.; Liz-Marzán, L. M.; Farle, M., *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16* (4), 509-514.

74. Lin, Y.-S.; Wu, S.-H.; Hung, Y.; Chou, Y.-H.; Chang, C.; Lin, M.-L.; Tsai, C.-P.; Mou, C.-Y., *Chem. Mater.* **2006**, *18* (22), 5170-5172.

75. Corr, S. A.; Rakovich, Y. P.; Gun'ko, Y. K., *Nanoscale Res. Lett.* **2008**, *3*, 87-104.

76. Insin, N.; Tracy, J. B.; Lee, H.; Zimmer, J. P.; Westervelt, R. M.; Bawendi, M. G., *ACS Nano* **2008**, *2* (2), 197-202.

77. Liong, M.; Lu, J.; Kovochich, M.; Xia, T.; Ruehm, S. G.; Nel, A. E.; Tamanoi, F.; Zink, J. I., *ACS Nano* **2008**, *2* (5), 889-896.

78. Sun, S.; Zeng, H.; Robinson, D. B.; Raoux, S.; Rice, P. M.; Wang, S. X.; Li, G., *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (1), 273-279.

79. El Mendili, Y., *Etude des propriétés structurales et magnétiques de nanoparticules de maghémite dispersées dans une matrice de silice*. Université du Maine, **2011**.

80. Grasset, F.; Dorson, F.; Molard, Y.; Cordier, S.; Demange, V.; Perrin, C.; Marchi-Artzner, V.; Haneda, H., *Chem. Commun.* **2008**, (39), 4729-4731.

81. Mornet, S., *Synthèse et modification chimique de la surface de nanoparticules de maghémite à des fins d'applications biomédicales*. Université de Bordeaux 1, **2002**.

82. Cavaliere-Jaricot, S.; Darbandi, M.; Nann, T., *Chem. Commun.* **2007**, (20), 2031-2033.

83. Wang, W.; Asher, S. A., *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (50), 12528-12535.

84. Jackson, J. A.; Turro, C.; Newsham, M. D.; Nocera, D. G., *J. Phys. Chem.* **1990**, *94* (11), 4500-4507.

85. Maverick, A. W.; Gray, H. B., *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103* (5), 1298-1300.

86. Maverick, A. W.; Najdzionek, J. S.; MacKenzie, D.; Nocera, D. G.; Gray, H. B., *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105* (7), 1878-1882.

87. Rycenga, M.; Cobley, C. M.; Zeng, J.; Li, W.; Moran, C. H.; Zhang, Q.; Qin, D.; Xia, Y., *Chem. Rev.* **2011**, *111* (6), 3669-3712.

88. Nocera, D. G.; Gray, H. B., *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106* (3), 824-825.

89. Lide, D. R., *CRC Hanbook of Chemistry and Physics*. CRC Press: **2007**.

90. Ravaine, S.; Fanucci, G. E.; Seip, C. T.; Adair, J. H.; Talham, D. R., *Langmuir* **1998**, *14* (3), 708-713.

91. Kim, K.-H.; Kim, J.-U.; Cha, S.-H.; Lee, J.-C., *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (22), 7482-7483.

Chapitre 5 : Etudes de toxicité

1. Généralités 192

1.1. Introduction à la nanotoxicité 192

1.2. Rappels de biologie végétale 193

2. Etude de la phytotoxicité des clusters Mo_6 196

2.1. Système de culture 196

2.1.1. Description des systèmes de culture 196

2.1.2. Caractérisation des systèmes de culture 197

2.1.2.1. Caractérisation des substrats 197

2.1.2.2. Caractérisation des phases liquides 199

2.1.2.3. Caractérisation des agrégats de clusters 202

2.2. Influence des clusters sur la croissance des plantes 204

2.2.1. Effet d'une concentration élevée de clusters 204

2.2.2. Effet des espèces ioniques 205

2.2.3. Courbes dose-réponse 206

2.3. Effet des clusters sur la morphologie des plantes 207

2.3.1. Observations visuelles 207

2.3.2. Etude de la morphologie des racines par microscopie électronique à balayage 208

2.4. Etude de la pénétration des clusters dans les plantes 210

2.4.1. Etude de la pénétration des clusters par MEB 210

2.4.2. Etude de la pénétration des clusters par microscopie ionique à haute résolution (NanoSIMS) 212

2.5. Discussion et bilan de la phytotoxicité des clusters Mo_6 214

3. Etude de la phytotoxicité de nanoparticules de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$ 217

3.1. Description des nanoparticules utilisées 217

3.2. Description du système de culture 217

3.3. Influence des nanoparticules sur la croissance des plantes 218

3.4. Influence des nanoparticules sur la morphologie des plantes 219

4. Conclusion du chapitre et perspectives 220

5. Références 221

Ce chapitre est dédié à l'étude de la toxicité des clusters Mo_6. Cette étude a été réalisée sur le colza, une plante commerciale très importante. Les effets du $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$ sur la germination et la croissance des plantes ont d'abord été étudiés. Les modifications subies par les clusters dans le milieu de culture ont été caractérisées avec attention, et nous verrons comment l'état d'agrégation des clusters et la taille des agrégats ont conditionné leur pénétration dans la plante ainsi que les effets toxiques engendrés. Enfin, des nanoparticules de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$ ont aussi été étudiées afin de vérifier l'efficacité de la protection de la matrice de silice contre les effets toxiques du $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$.

Ces études de phytotoxicité ont été réalisées en collaboration avec Francisco Cabello-Hurtado de l'équipe Mécanisme à l'Origine de la Biodiversité (UMR-CNRS 6553 Ecobio) de l'Université de Rennes 1.

1. Généralités

1.1. Introduction à la nanotoxicité

Les propriétés physico-chimiques des matériaux à l'échelle nanométrique diffèrent grandement de ces mêmes matériaux à l'état massif [1]. Si la taille des nanomatériaux fait apparaître de nouvelles propriétés, elle peut aussi faire apparaître de nouveaux effets toxiques qui n'étaient jusqu'à présent pas connus [2]. Parmi les propriétés des nanomatériaux, celles qui sont suspectées d'être une source de nanotoxicité sont généralement : la taille et la forme des nano-objets, leur surface spécifique très importante, la réactivité d'un matériau jusque là inerte, la possibilité de traverser des barrières naturelles, la stabilité dans l'air ou les milieux liquides, etc. [2-3]. Ces nouveaux paramètres qui découlent de la réduction de la taille de la matière doivent maintenant être pris en considération dans les études de nanotoxicité. Celles-ci souffrent cependant d'un manque de procédures standardisées pour l'évaluation du risque des nanomatériaux [3-5]. Le développement de techniques de caractérisation et de suivi des nanomatériaux dans des environnements biologiques reste aussi une tâche importante.

La plupart des travaux sur la nanotoxicité ont comme contexte la santé humaine ou animale, alors que la santé de l'environnement a souvent été négligée [2-4]. En tant qu'élément important des écosystèmes terrestres et aquatiques, les plantes constituent des organismes vivants essentiels pour l'étude de la nanotoxicité environnementale [6]. L'étude de la pénétration et de l'accumulation de nanoparticules dans des plantes, ainsi que leur devenir dans les chaînes alimentaires est par conséquent d'une grande importance. La plupart

des études sur la phytotoxicité des nanoparticules rapportent des effets négatifs [7], et plusieurs études ont déjà montré que certaines nanoparticules peuvent pénétrer dans les cellules des plantes [7-8], malgré le fait que les parois des cellules présentent des tailles de pores très limitées (environ 4 nm) [9]. Les mécanismes de pénétration ne sont toutefois pas encore clairement élucidés. Rico *et al.* ont récemment publié une revue des voies de pénétration proposées dans la littérature actuelle [10].

D'autre part, les plantes s'avèrent un support intéressant pour l'étude de la toxicité des nanoparticules. En effet, elles sont généralement moins sensibles que des cellules ou des organismes animaux. Ceci permet d'étudier les effets des nanoparticules sur de grandes gammes de concentration et ce à plusieurs niveaux de l'organisme. Les effets toxiques peuvent être évalués en termes de taux de germination et de croissance, ou par observation macroscopique et microscopique de la morphologie de la plante. Les effets peuvent aussi être évalués du point de vue du fonctionnement de l'organisme par l'étude des activités enzymatiques ou encore de la génomique de la plante. Tous ces aspects permettent d'avoir une vision plus globale des mécanismes de toxicité des nanoparticules.

1.2. Rappels de biologie végétale

Afin de comprendre ces études de phytotoxicité, quelques rappels de biologie végétale sont nécessaires. Les plantes sont composées de deux parties, les parties aériennes (tige et feuilles) qui sortent du sol, et les parties racinaires (racines et poils absorbants) qui pénètrent dans le sol. Dans cette étude nous allons principalement nous concentrer sur les parties racinaires. En effet, ce sont elles qui sont en contact direct avec le milieu qui contient les nanoparticules testées, et c'est par leur intermédiaire que peut se faire la pénétration de nanoparticules dans les plantes. La structure des parties racinaires est illustrée sur la Figure 5.1. Elles sont globalement constituées d'une racine principale, à l'extrémité (ou apex) de laquelle se trouve la coiffe. Celle-ci est principalement destinée à protéger et à faciliter la pénétration de la racine dans le sol en produisant une substance visqueuse appelée mucilage. Après une zone d'élongation la racine présente une zone de différentiation dans laquelle les cellules sont suffisamment matures pour évoluer et adopter une fonction qui leur sera propre. C'est notamment au niveau de cette zone de différenciation que se développent les poils absorbants. Enfin, plus haut sur la racine apparaissent des racines secondaires.

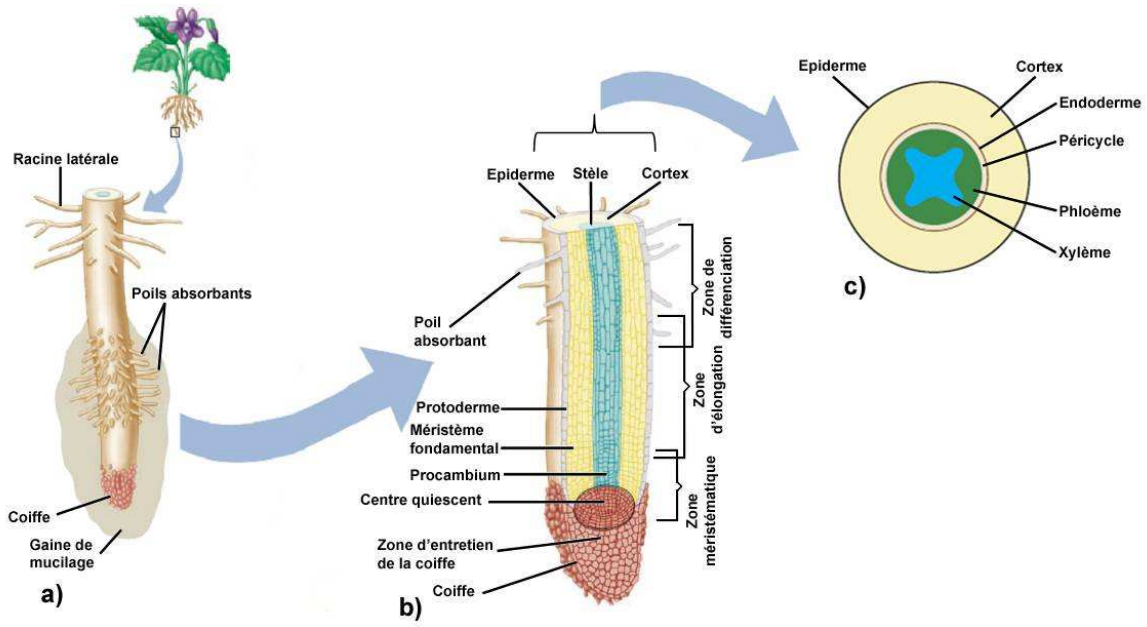


Figure 5.1. Illustration de la structure d'une racine. (a) Ce schéma qui représente les premiers millimètres de l'extrémité d'une racine montre la présence d'une coiffe située à l'apex de la racine, de poils absorbants dans la zone de différenciation et de racines latérales, ou secondaires, qui se forment plus haut. (b) La structure interne de la racine est constituée de l'épiderme, du cortex et de la stèle. (c) La stèle (cylindre central) rassemble les tissus conducteurs (phloème et xylème) dédiés aux transports longitudinaux [11].

La structure interne de la racine est essentiellement constituée de l'épiderme, du cortex et de la stèle (Figure 5.1c). La stèle qui est le cylindre central de la racine est quant à elle constituée de tissus conducteurs pour les transports longitudinaux de matière dans la plante. Le xylème permet notamment de véhiculer l'eau et les sels minéraux depuis les parties racinaires vers les parties aériennes. Le phloème quant à lui véhicule essentiellement la sève et ce dans les deux sens (ascendant et descendant).

La Figure 5.2 présente la structure interne de la racine. Sur cette figure est aussi illustré le déplacement radial de l'eau et des sels minéraux dans la racine. Ils pénètrent par les poils absorbants, puis traversent l'épiderme ou rhizoderme et le cortex. Dans ces zones, les éléments sont transportés entre les cellules *via* l'apoplasme (parois des cellules). Pour passer dans la stèle, les éléments doivent traverser l'endoderme. Or la présence du cadre de Caspary (imperméable à l'eau et substances véhiculées) dans les cellules qui composent l'endoderme force les éléments à passer par l'intérieur des cellules *via* le symplasme (cytoplasme ou intérieur des cellules). Les modes de transport par les voies apoplastique et symplastique sont détaillés sur la Figure 5.3.

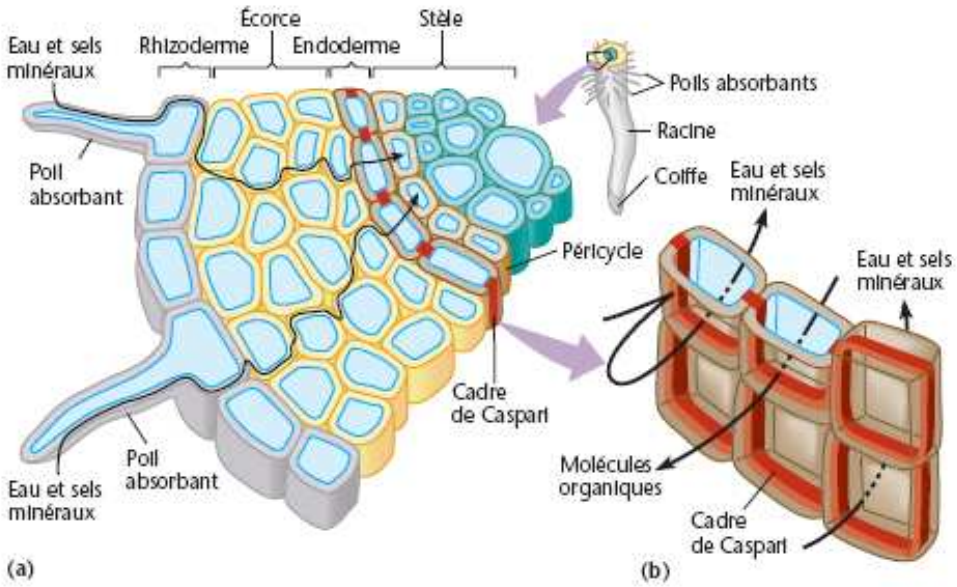


Figure 5.2. Illustration de la structure interne de la racine. (a) L'eau et les sels minéraux peuvent progresser entre les cellules de l'épiderme et du cortex mais ils doivent passer à l'intérieur des cellules de l'endoderme à cause de la présence du cadre de Caspary. (b) Cette vue de cellules formant l'endoderme montre comment le cadre de Caspary oblige l'eau et les minéraux dissous provenant du sol à progresser dans les cellules de l'endoderme au lieu de passer entre elles [11].

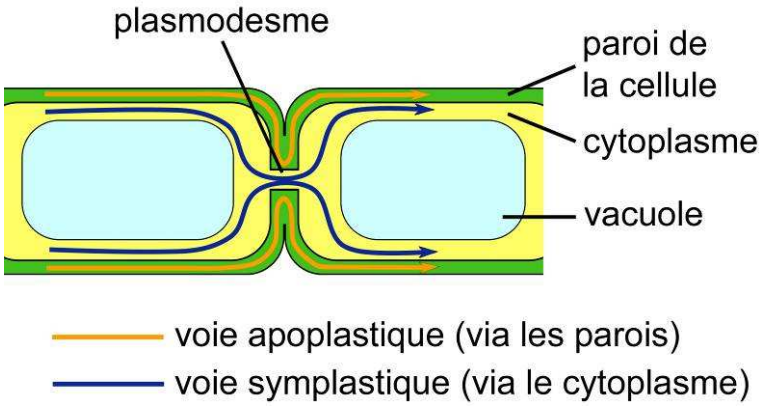


Figure 5.3. Illustration du transport par les voies apoplastique et symplastique.

2. Etude de la phytotoxicité des clusters Mo_6

La phytotoxicité des clusters Mo_6 a été étudiée sur des plants de colza (*Brassica napus*) de l'écotype Drakkar. L'influence des clusters sur la germination des graines et sur le développement des plantules de colza a été étudiée à l'obscurité. L'absence de lumière permet de limiter les processus biologiques et ainsi de limiter les effets toxiques potentiels à analyser. Les transformations subies par les clusters dans les milieux de culture ont été caractérisées avec soin. En effet, les motifs $[Mo_6Br_{14}]^{2-}$ sont stables sous la forme de motifs isolés dans l'éthanol, mais en présence d'eau ils s'hydrolysent et forment des agrégats pouvant atteindre quelques micromètres de diamètre. Deux systèmes de culture ont par conséquent été mis au point, dans lesquels le composé à cluster a initialement été solubilisé soit dans de l'eau, soit dans de l'éthanol.

2.1. Système de culture

2.1.1. Description des systèmes de culture

Les cultures on été réalisées sur des papiers filtres stérilisés (Whatman n°3) disposés dans des boites de Pétri (Ø 90 mm) et contenant 4 ml du milieu de culture. 8 graines ont été disposées dans chaque boite, puis elles ont été scellées et placées dans un phytotron à 24°C dans le noir pendant 5 jours. Chaque expérience a été réalisée en triplicata, c'est-à-dire 3 boites de Pétri contenant chacune 8 graines.

Deux procédures ont été mises au point afin d'introduire les clusters dans le milieu de culture. Ces procédures sont illustrées sur la Figure 5.4. Dans le premier système, dénoté H_2O-CMB, le $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$ est solubilisé dans de l'eau MilliQ stérilisée, et 4 ml de la suspension obtenue sont dispersés dans une boite de Pétri. Dans le deuxième système, dénoté EtOH-CMB, le $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$ est solubilisé dans une solution à 95 % d'éthanol, et 4 ml de la solution sont dispersés dans une boite de Pétri. Afin d'éviter les effets toxiques du solvant, l'éthanol a été dans ce cas complètement éliminé par évaporation sous hotte à flux laminaire pendant 24 heures, puis 4 ml d'eau MilliQ stérilisée ont été dispersés dans la boite de Pétri. Des analyses de contrôle ont été systématiquement réalisées en dispersant dans des boites de l'eau ou de l'éthanol, et en suivant les mêmes procédures que précédemment décrites.

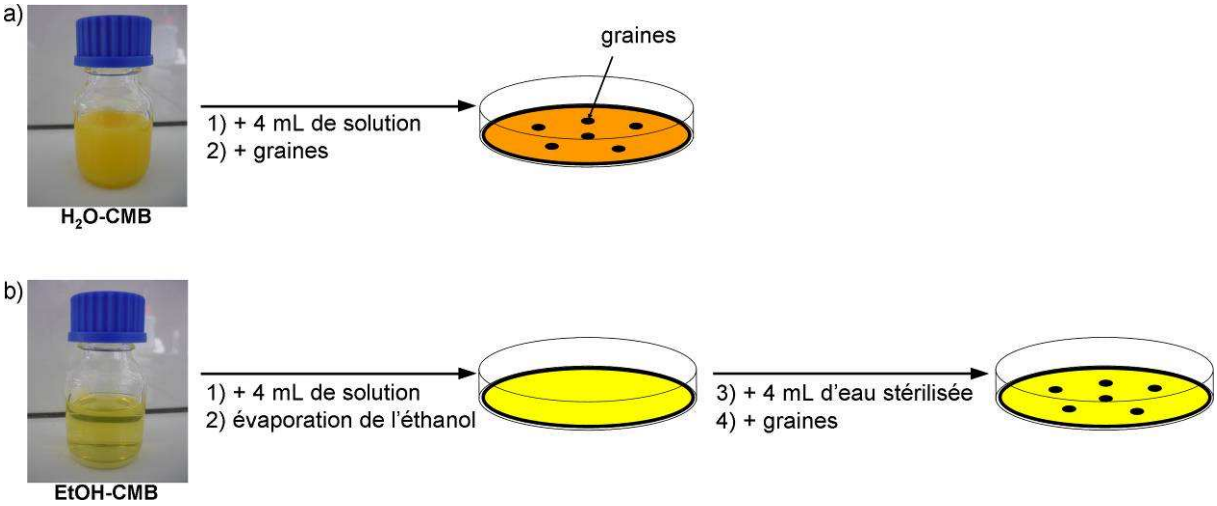


Figure 5.4. Illustration des systèmes de culture H_2O-CMB (a) et EtOH-CMB (b).

2.1.2. Caractérisation des systèmes de culture

La solubilisation du $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$ dans une solution à 95 % d'éthanol conduit à un sol stable de motifs à cluster $[Mo_6Br_{14}]^{2-}$ [12]. Cependant, lorsque le composé $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$ est solubilisé dans de l'eau, les motifs $[Mo_6Br_{14}]^{2-}$ s'hydrolysent et leurs ligands Br apicaux sont échangés pour des groupements OH ou des molécules d'eau, selon la réaction suivante [13] :

$$Cs_2[Mo_6Br^i_8Br^a_6] + x\ H_2O \rightarrow [(Mo_6Br^i_8)(OH)^a_4(H_2O)^a_2]\cdot 12H_2O + 2\ Cs^+ + 6\ Br^- + 4\ H_3O^+ \quad (1)$$

Le composé à cluster $[(Mo_6Br^i_8)(OH)^a_4(H_2O)^a_2]\cdot 12H_2O$ qui se forme est insoluble dans l'eau et précipite rapidement. Dans les deux systèmes de culture (H_2O-CMB et EtOH-CMB), la croissance des plantes se fait dans de l'eau, par conséquent les clusters ont subi des modifications qui ont dues être caractérisées.

2.1.2.1. Caractérisation des substrats

Pour les deux systèmes de culture (H_2O-CMB et EtOH-CMB), après 5 jours de croissance dans des solutions à 1 mM de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$, les substrats de culture (papiers filtres) ont été séchés à température ambiante puis analysés par microscopie électronique à balayage et par spectrométrie photoélectronique X (XPS pour X-ray Photoelectron Spectroscopy).

- Etude par microscopie électronique à balayage (MEB)

L'état d'agrégation des clusters dans les milieux de culture a été caractérisé par MEB. La Figure 5.5 montre que dans les deux systèmes de culture, le composé à cluster

$[(Mo_6Br_8)(OH)_4(H_2O)_2]\cdot 12H_2O$, qui résulte de l'hydrolyse et de la précipitation des motifs $[Mo_6Br_{14}]^{2-}$, adopte la forme de disques. Dans le système H_2O-CMB, ces disques ont un diamètre moyen de 2,3 ± 0,5 µm et une épaisseur moyenne de 390 ± 60 nm, alors que dans le système EtOH-CMB, ils ont un diamètre moyen de 550 ± 180 nm et une épaisseur moyenne de 100 ± 30 nm. Il apparaît donc que les deux systèmes de culture permettent d'étudier l'effet des clusters dans deux états différents. Cependant, si une partie des clusters reste à l'état nanométrique, ceux-ci ne peuvent pas être observés par MEB.

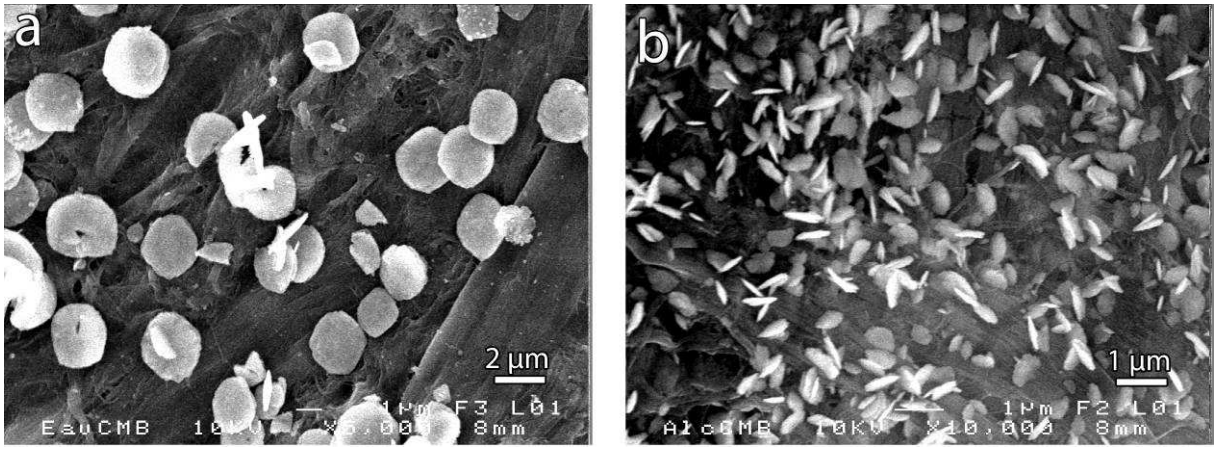


Figure 5.5. Images MEB des substrats de culture des systèmes H_2O-CMB (a) et EtOH-CMB (b).

- Etude par spectrométrie photoélectronique X (XPS)

Les substrats de culture ainsi que de la poudre de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$ ont été analysés par XPS (Figure 5.6). Cette technique permet de déterminer l'état exact des clusters dans le milieu de culture et a permis de caractériser le départ des ligands Br apicaux par hydrolyse. En effet, du fait de leur environnement électronique différent, les énergies de liaison des ligands Br apicaux et inners peuvent être différenciées [14]. Par conséquent, les pics 3p du Br des motifs $[Mo_6Br_{14}]^{2-}$ apparaissent comme des doublets qui résultent de la contribution des Br apicaux et inners. Les spectres de la Figure 5.6 montrent clairement une diminution de la contribution des Br apicaux dans les deux systèmes de culture par rapport au $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$. Cette diminution est équivalente pour les deux systèmes de culture, ce qui indique des taux d'hydrolyse comparables. D'autre part, si des clusters avaient été dissous et si du Mo ionique avait été relâché dans le milieu de culture, cela aurait été détecté par XPS avec l'apparition d'un pic à 235 eV, correspondant à l'oxydation du Mo et la formation de MoO_3. Ce pic n'a pas été observé après 5 jours de culture dans de l'eau.

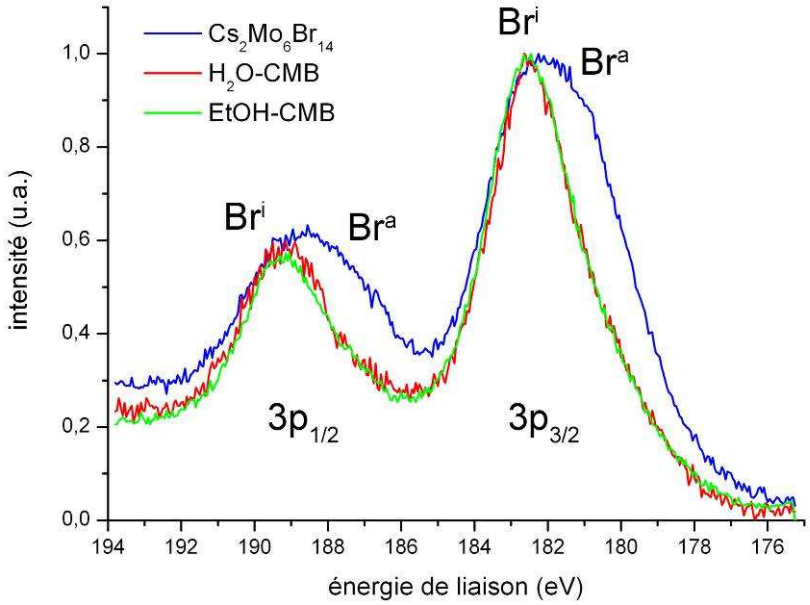


Figure 5.6. Etude par XPS des pics 3p du Br sur de la poudre de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$ et sur les substrats de culture des systèmes H_2O-CMB et EtOH-CMB.

2.1.2.2. Caractérisation des phases liquides

L'hydrolyse des clusters entraîne le départ d'espèces ioniques dans la phase liquide du milieu de culture. Ces espèces ioniques ont été quantifiées avec précision par spectrométrie d'émission optique par torche plasma (ICP-OES). Les fractions liquides de milieux de culture avec et sans plantes ont été récoltées et centrifugées (RCF = 25000 g, 30 min) afin d'éliminer toutes les particules solides. Les surnageants ont ensuite été analysés par ICP-OES, spectroscopie d'absorption UV-visible, et les pHs ont été mesurés.

- Mesure du pH des milieux de culture

Comme l'indique la réaction (1), l'hydrolyse des clusters conduit à la formation d'ions H_3O^+ et donc à une diminution du pH des milieux de culture. Le pH pouvant être un facteur toxique, il a été mesuré dans des milieux de culture avec et sans plantes (Figure 5.7). Il apparaît que le pH diminue lorsque la concentration en clusters augmente, ce qui est une conséquence directe de l'hydrolyse des clusters. De plus, pour une concentration en clusters donnée le pH est relativement équivalent dans les deux systèmes, ce qui indique à nouveau un taux d'hydrolyse équivalent. Cependant, en présence de plantes le pH est systématiquement neutre quelle que soit la concentration en clusters. Il apparaît que les plantes sont capables de neutraliser un pH acide.

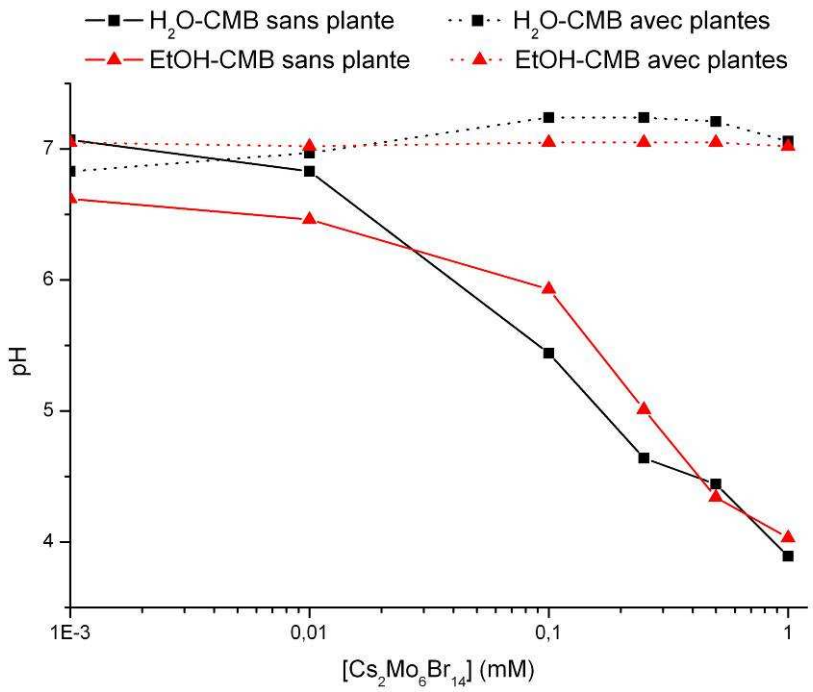


Figure 5.7. pH des milieux de culture en fonction de la concentration en clusters pour les systèmes H_2O-CMB (■) et EtOH-CMB (▲). Les mesures ont été réalisées sur les surnageants de milieux de culture avec (lignes continues) et sans (lignes pointillées) croissance de plantes.

- Dosages par ICP-OES

Les surnageants des milieux de culture des deux systèmes ont été analysés par ICP-OES afin de déterminer précisément la quantité d'ions qui a été relâchée en solution suite à l'hydrolyse des clusters. Les solutions de clusters introduites dans les milieux de culture ont une concentration initiale de 1 mM en $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$, ce qui correspond à des concentrations élémentaires de 587 ppm en Mo et 1141 ppm en Br. Les résultats des analyses par ICP-OES sont reportés dans le Tableau 5.1.

Tableau 5.1. Résultats des analyses par ICP-OES des surnageants des milieux de culture.

système	plantes	[Mo] (ppm)	[Br] (ppm)
théorique	-	587	1141
H_2O-CMB	non	0	400 ± 1
H_2O-CMB	oui	0	361 ± 3
EtOH-CMB	non	123 ± 3	499 ± 6
EtOH-CMB	oui	22 ± 14	377 ± 16

Dans le système H_2O-CMB sans croissance de plantes, les analyses ont montré une concentration moyenne en Br de 400 ± 1 ppm, mais aucune trace de Mo. Cette concentration en Br indique que 82 % des Br apicaux, soit environ 5 sur les 6 initiaux, ont été relâchés dans

la phase liquide du milieu de culture suite à l'hydrolyse des clusters. L'absence de Mo indique que tous les motifs à clusters ont précipité et qu'aucune espèce ionique du Mo n'a été relâchée en solution. Dans le système H_2O-CMB avec croissance de plantes, il n'y a toujours pas de trace de Mo, par contre la concentration moyenne en Br est de 361 ± 3 ppm. Il apparaît que la présence de plantes diminue la concentration en Br dans le milieu de culture.

Dans le système EtOH-CMB sans croissance de plantes, les analyses ont montré des concentrations moyennes en Mo et en Br de 123 ± 3 ppm et 499 ± 6 ppm respectivement. Comme nous le verrons par la suite, ce Mo ne correspond pas à des espèces ioniques mais provient de motifs à cluster qui n'ont pas précipité et qui n'ont pas pu être éliminé par centrifugation. La concentration en Mo indique que dans ce système 21 % des clusters ne précipitent pas et sont encore dispersés dans la phase liquide du milieu de culture. L'importante concentration en Br correspond alors aux Br apicaux relâchés par hydrolyse des clusters, auxquels s'ajoutent les Br inners des motifs qui n'ont pas précipité. Dans le système EtOH-CMB avec croissance de plantes, les analyses ont montré des concentrations moyennes en Mo et Br de 22 ± 14 ppm et 377 ± 16 ppm respectivement. Il apparaît donc que la présence de plantes diminue la concentration en clusters dans le milieu de culture.

- Etude par absorption UV-visible

Nous venons de voir que dans le système EtOH-CMB les surnageants des milieux de culture comportent une importante quantité de Mo. De plus, ils présentent une intense coloration jaune, même après centrifugation. Il a été montré que ce Mo ne provient pas d'espèces ioniques relâchées en solution par complète dissolution des clusters, mais plutôt de motifs à clusters non-agrégés qui n'ont pas pu être éliminés par centrifugation du fait de leur taille nanométrique. Ces surnageants ont été analysés par spectroscopie d'absorption UV-visible (Figure 5.8), et en effet, le spectre obtenu correspond bien à l'absorption des motifs à clusters $[Mo_6Br_{14}]^{2-}$ qui ont perdu leurs ligands Br apicaux, comme cela a été vu dans le chapitre 3 (paragraphe 1.2.5.2., page 99). Notons toutefois qu'après plusieurs semaines de conservation, ces mêmes surnageant ont fini par précipiter. La stabilité des motifs à clusters dans ces solutions n'est que cinétique.

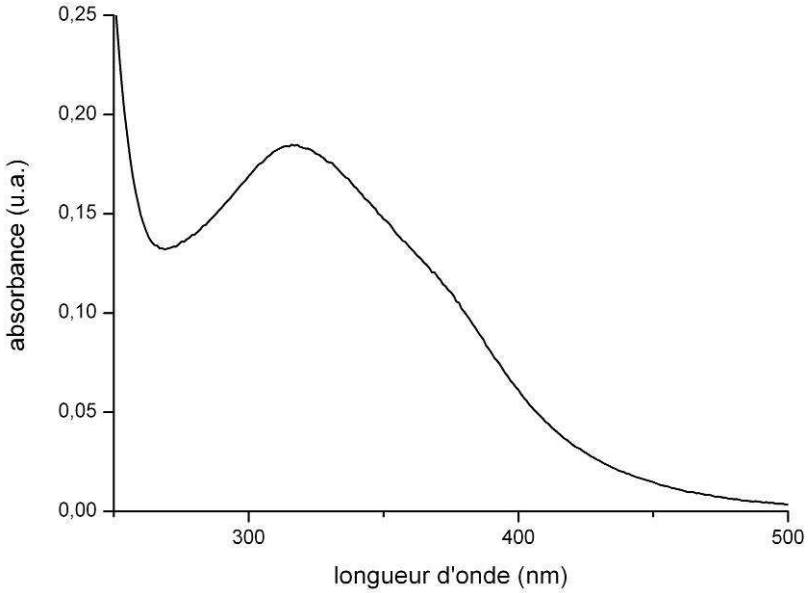


Figure 5.8. Spectre d'absorption UV-visible du surnageant du milieu de culture EtOH-CMB.

2.1.2.3. Caractérisation des agrégats de clusters

Nous avons vu que l'hydrolyse provoque l'agrégation des motifs à cluster. Les analyses par MEB des substrats de culture ont révélé que la taille de ces agrégats diffère entre les systèmes H_2O-CMB et EtOH-CMB. Il n'est cependant pas possible de récupérer ces agrégats depuis les substrats de culture. De plus, les analyses des parties liquides des milieux de culture ont révélé que dans le système EtOH-CMB une partie des motifs à cluster restent stables en solution pendant plusieurs jours. Afin de simuler le système H_2O-CMB, une solution de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$ à 1 mM dans de l'eau MilliQ stérilisée a été préparée puis placée à l'obscurité pendant 5 jours. La solution a ensuite été centrifugée (RCF = 40000 g, 30 min) et la poudre obtenue a été séchée à température ambiante, puis analysée par manométrie d'adsorption d'azote (BET), par diffraction des rayons X (DRX) et par spectrométrie de dispersion d'énergie (EDS).

- Etude de la surface spécifique des agrégats de clusters

L'hydrolyse, l'agrégation et la taille des agrégats de clusters ont inévitablement une influence sur leur surface spécifique. Or, il s'agit d'un paramètre important à prendre en compte dans les études de nanotoxicité. La surface spécifique des agrégats a été déterminée par BET à 5 points. Les agrégats de clusters du système H_2O-CMB présentent une surface spécifique de 7,3 ± 0,2 m^2/g. Dans le cas du système EtOH-CMB il n'a pas été possible de recréer des agrégats qui reflètent le milieu de culture car ces agrégats se forment lorsque les

clusters sont en interaction avec le substrat de culture. Si on considère un motif $[Mo_6Br_{14}]^{2-}$ est ses contre-cations Cs^+ comme inscrit dans une sphère parfaitement lisse de 1 nm de diamètre, la surface spécifique théorique serait d'environ 1000 m^2/g. A partir des données théoriques et expérimentales, nous pouvons uniquement dire que les clusters et agrégats de clusters ont une surface spécifique comprise entre 7 et 1000 m^2/g avec une grande distribution de valeurs.

- Etude par DRX des agrégats de clusters

La poudre d'agrégats de clusters a été analysée par DRX (Figure 5.9). Ces analyses ont mis en évidence le caractère cristallin de ce composé à cluster. La phase cristalline n'a cependant pas encore pu être identifiée et les pics de diffraction n'ont par conséquent pas été indexés.

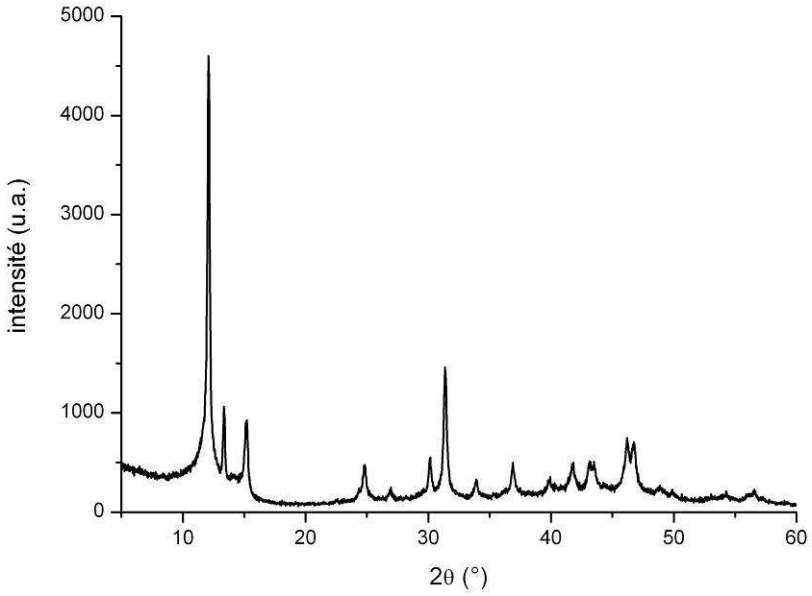


Figure 5.9. Diagramme de diffraction des rayons X sur poudre des agrégats de clusters formés dans le système H_2O-CMB.

- Dosage par EDS des agrégats de clusters

L'hydrolyse du composé à cluster $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$ et le départ des ligands Br apicaux ont été mis en évidence par EDS couplée au MEB. De la poudre de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$ et de la poudre d'agrégats formés dans le système H_2O-CMB ont été analysées par cette technique (Figure 5.10). Les résultats indiquent que le composé initial présente un rapport atomique Mo/Br moyen de 0,42 alors que les agrégats de clusters hydrolysés présentent un rapport atomique Mo/Br moyen de 0,65. Si on considère un équivalent de 6 atomes de Mo, ceci correspond à 9,2 atomes de Br soit une perte de 80 % des Br apicaux, ce qui est en bon accord

avec le dosage par ICP-OES du surnageant du système H_2O-CMB. De plus, le spectre EDS des agrégats de clusters hydrolysés ne présente pas de trace de césium, ce qui en bon accord avec les résultats de Sheldon [13].

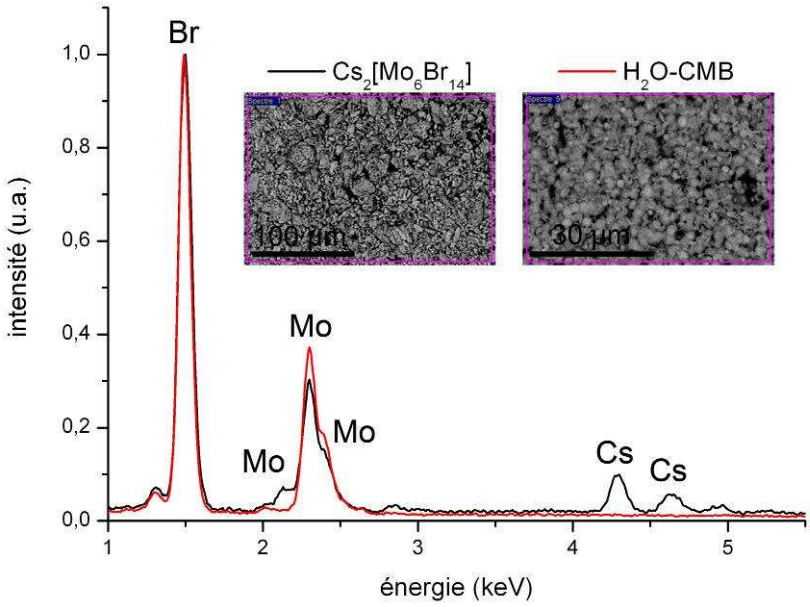


Figure 5.10. Spectres EDS du $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$ et des agrégats de clusters formés dans le système H_2O-CMB. Les intensités des spectres sont normalisées par rapport au pic majoritaire du brome. Encarts : images MEB des zones analysées.

2.2. Influence des clusters sur la croissance des plantes

2.2.1. Effet d'une concentration élevée de clusters

Les plantes ont d'abord été traitées avec des solutions de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$ à 1 mM. Une concentration relativement élevée a été choisie car si une telle dose n'a aucun effet, alors le composé à cluster peut être rapporté comme étant non-toxique pour les plantes testées [6]. Après 5 jours de croissance à l'obscurité, les plantes ont été récoltées. Les parties racinaires et aériennes ont été séparées, et la biomasse de la matière végétale fraîche a immédiatement été pesée. Sur la Figure 5.11, les valeurs de biomasses sont représentées en pourcentage par rapport au témoin réalisé dans de l'eau. Les barres d'erreur correspondent à l'erreur standard de la moyenne des 3 expériences indépendantes (erreur standard de la moyenne $= \frac{\text{écart type}}{\sqrt{n}}$, avec n le nombre d'expériences indépendantes) [15].

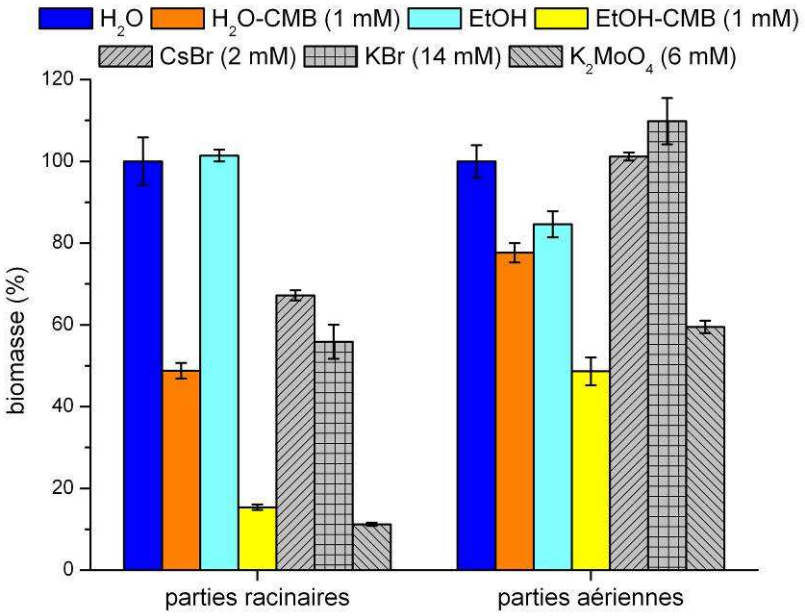


Figure 5.11. Valeurs des biomasses pour les systèmes H_2O-CMB et EtOH-CMB à 1 mM, pour les contrôles (H_2O et EtOH), ainsi que pour des solutions aqueuses de CsBr (2 mM), KBr (14 mM) et K_2MoO_4 (6 mM). Les valeurs sont exprimées en pourcentage par rapport au témoin H_2O.

Les expériences ont montré que la germination des graines n'a jamais été affectée par les clusters. Par contre, tous les traitements avec des solutions de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$ ont provoqué des inhibitions significatives de la croissance des parties racinaires et aériennes. Les effets sont plus importants pour les parties racinaires que pour les parties aériennes. Ils sont aussi plus importants dans le système EtOH-CMB (86 % d'inhibition pour les parties racinaires) que dans le système H_2O-CMB (51 % d'inhibition pour les parties racinaires).

2.2.2. Effet des espèces ioniques

Afin d'évaluer la contribution à la toxicité des espèces ioniques potentiellement relâchées dans le milieu de culture par dissolution des clusters, des plantes ont été traitées avec des solutions aqueuses de CsBr (2 mM), KBr (14 mM) et K_2MoO_4 (6 mM). Ces concentrations simulent les concentrations maximales atteintes si les clusters sont complètement dissous dans le cas d'une solution de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$ à 1 mM. La procédure expérimentale est la même que celle décrite pour le système H_2O-CMB. Les valeurs de biomasses obtenues sont reportées sur la Figure 5.11. Les traitements avec des ions Cs^+ et Br^- ont dans certains cas conduit à des inhibitions de croissance, mais ces effets sont significativement moins importants que ceux provoqués par les clusters (Figure 5.11). Le traitement avec K_2MoO_4 a quant à lui provoqué une importante inhibition de croissance, comparable ou même supérieure à celle atteinte dans

le système EtOH-CMB. Enfin, des plantes ont aussi été traitées avec un mélange de CsBr (2 mM), KBr (14 mM) et K_2MoO_4 (6 mM), tous les ions étant mélangés dans un seul traitement. Les tests n'ont montré aucun effet synergique entre ces espèces ioniques et les inhibitions de croissance sont comparables au traitement avec K_2MoO_4 seul.

2.2.3. Courbes dose-réponse

Afin de caractériser plus en détails les effets des clusters sur la croissance des plantes en fonction de leur état d'agrégation, des courbes de dose-réponse ont été déterminées. Des plantes ont été traitées dans les deux systèmes de culture avec des solutions de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$ à 0,01, 0,1, 0,25, 0,5 et 1 mM ce qui correspond à des concentrations en Mo de 0,06, 0,6, 1,5, 3 et 6 mM respectivement. Etant donné que les traitements avec K_2MoO_4 ont conduit à des inhibitions similaires, les courbes dose-réponse ont également été déterminées pour ce traitement et pour des concentrations en Mo équivalentes. Les courbes dose-réponse obtenues sont reportées sur la Figure 5.12.

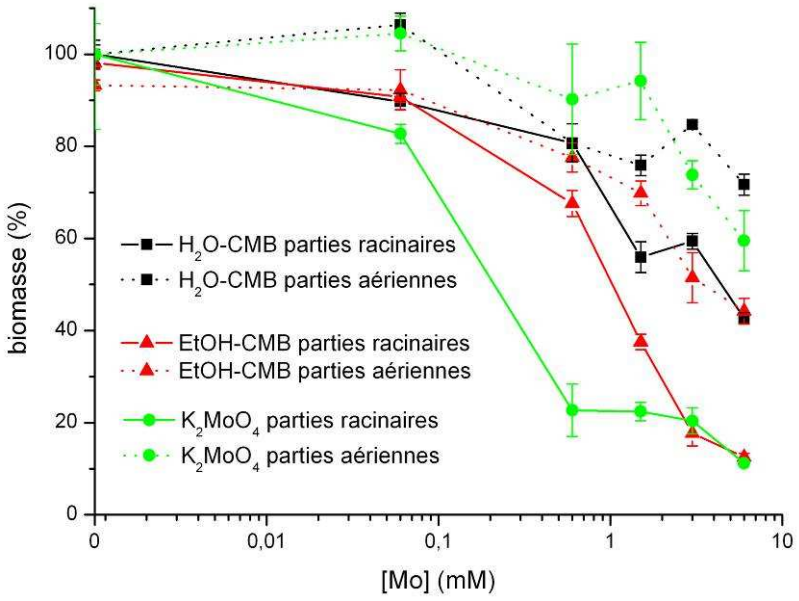


Figure 5.12. Courbes dose-réponse pour les systèmes H_2O-CMB (■) et EtOH-CMB (▲), ainsi que pour des solutions de K_2MoO_4 (●). Les résultats présentent séparément la réponse des parties racinaires (—) et des parties aériennes (---). Les valeurs sont exprimées en pourcentage par rapport au témoin H_2O.

Les courbes dose-réponse montrent que l'effet des clusters sur les plantes est concentration-dépendant. Comme cela a déjà été observé, les effets sont plus importants pour le système EtOH-CMB que pour le système H_2O-CMB. De même, les effets sont plus

importants pour les parties racinaires (premiers effets significatifs pour [Mo] = 0,06 mM) que pour les parties aériennes (premiers effets significatifs pour [Mo] = 0,6 mM). Les courbes dose-réponse du traitement avec K_2MoO_4 présentent des tendances différentes par rapport aux plantes traitées avec des solutions de clusters. Pour ce traitement, la biomasse des parties racinaires diminue de façon logarithmique avec la concentration en Mo (i.e. : l'inhibition de croissance évolue de façon exponentielle), alors que les parties aériennes ne sont affectées qu'à partir d'une concentration critique (premier effet significatif pour [Mo] = 3 mM).

2.3. Effet des clusters sur la morphologie des plantes

En plus de l'inhibition de croissance, les clusters ont aussi des effets sur la morphologie des plantes de colza.

2.3.1. Observations visuelles

Une simple observation visuelle des plantes a permis de constater des effets sur la morphologie de plantes de colza. Sur la Figure 5.13 sont présentées des photographies de plantes, prises après 5 jours de croissance dans de l'eau, dans le système H_2O-CMB et dans le système EtOH-CMB. Les plantes qui ont poussé dans l'eau servent de référence, elles illustrent les conditions normales de croissance et de morphologie. Les plantes qui ont poussé dans le système H_2O-CMB présentent une prolifération anormale des poils absorbants, qui de plus se trouvent très proches de l'apex de la racine. Les plantes qui ont poussé dans le système EtOH-CMB présentent une perturbation du gravitropisme. Il s'agit d'une caractéristique intrinsèque des plantes qui induit une croissance de la racine dans le sens de la gravité (i.e. vers le bas). Or, dans le système EtOH-CMB de nombreuses plantes ont présenté des racines qui pointaient vers le haut.

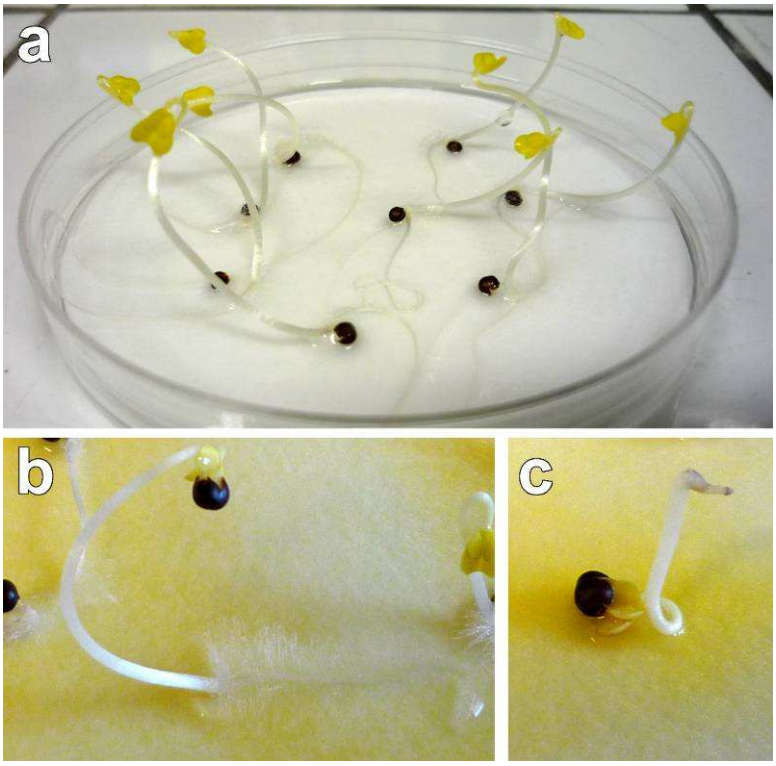


Figure 5.13. Photographies de plantes de colza après 5 jours de croissance dans de l'eau (a), et dans les systèmes H_2O-CMB (b) et EtOH-CMB (c) à 1 mM en $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$.

2.3.2. Etude de la morphologie des racines par microscopie électronique à balayage

Afin de mieux caractériser les effets des clusters sur la morphologie des plantes, les racines et en particulier la coiffe des racines ont été observées par MEB. En effet, c'est dans la coiffe que se situe le site primaire chargé de détecter la gravité [16]. Les racines de plantes traitées avec des solutions à 1 mM de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$ ont été observées pour les deux systèmes de culture et ont été comparées avec les racines des plantes témoins qui ont poussé dans de l'eau (Figure 5.14). Les racines de plantes traitées avec des solutions à 6 mM de K_2MoO_4 ont aussi été observées car, comme nous l'avons vu, ce traitement peut conduire à des inhibitions de croissance comparables aux traitements avec des clusters (Figure 5.11). Des détails sur l'échantillonnage des plantes pour ces observations sont donnés en Annexe 1. Il apparaît que la morphologie des racines a été affectée de différentes manières entre les systèmes H_2O-CMB et EtOH-CMB ainsi que pour le traitement avec K_2MoO_4 (Figure 5.14).

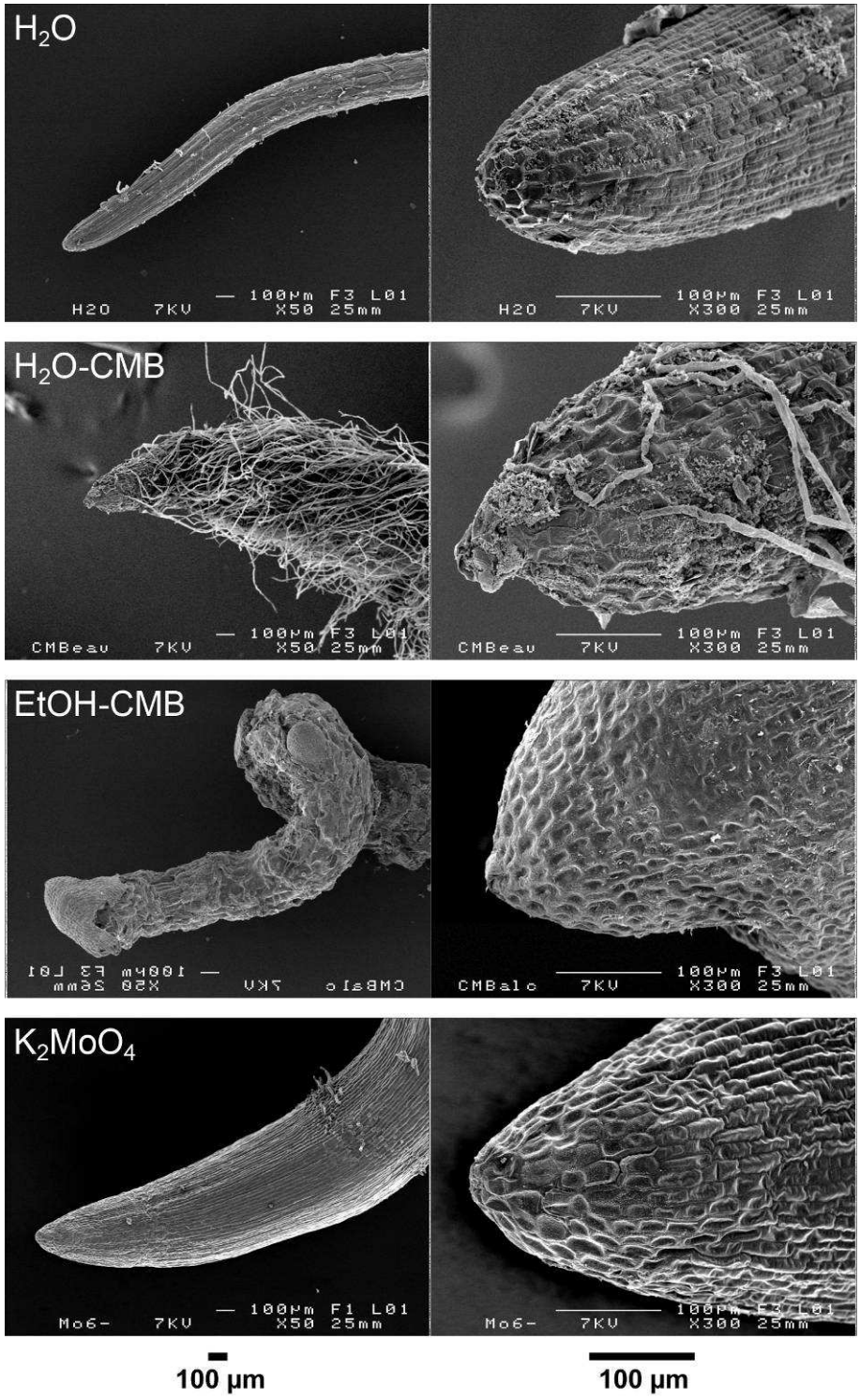


Figure 5.14. Images MEB de racines après 5 jours de croissance dans de l'eau (1ère ligne), dans les systèmes H_2O-CMB (2ème ligne) et EtOH-CMB (3ème ligne) et dans une solution de K_2MoO_4 (4ème ligne). Dans les trois traitements, la concentration en Mo est de 6 mM.

La racine du témoin apparaît homogène, avec les cellules de l'épiderme bien visibles, parfaitement turgescentes et sans dommage apparent. En contraste, pour la plante traitée dans le système H_2O-CMB, la racine présente la prolifération anormale des poils absorbants déjà mentionnée. De plus, la coiffe de la racine apparaît érodée, avec des cellules épidermiques

difficiles à distinguer. En ce qui concerne la racine d'une plante traitée dans le système EtOH-CMB, elle apparaît complètement distordue. Le diamètre de la racine est plus large que celui de la racine témoin. Les tissus de la racine sont complètement érodés. La coiffe de la racine aussi présente un aspect différent de celui de la plante traitée dans le système H_2O-CMB. Elle est partiellement dissociée du reste de la racine et sa surface est relativement lisse. L'importante détérioration de la coiffe est sans doute à l'origine de la perte du gravitropisme de la plante observée pour ce système. Enfin, la racine de la plante traitée avec une solution de K_2MoO_4 apparaît homogène sans érosion apparente. En dépit d'une importante inhibition de croissance avec ce traitement, la morphologie extérieure de la racine est relativement similaire à celle de la plante témoin, ce qui suggère des mécanismes de toxicité très différents par rapport aux traitements avec des clusters.

2.4. Etude de la pénétration des clusters dans les plantes

Nous avons vu que les clusters ont des effets différents sur la croissance et sur la morphologie des plantes en fonction du système de culture, alors que la dose et la formulation du composé à cluster sont initialement les mêmes. Afin de comprendre ces différences, la pénétration des clusters dans la plante a été étudiée. Ces études ont été réalisées sur les racines de plantes traitées dans les deux systèmes de culture avec des solutions de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$ de concentration 1 mM.

2.4.1. Etude de la pénétration des clusters par MEB

Dans un premier temps, l'interaction des agrégats de clusters avec les tissus végétaux a été étudiée par observation de la surface extérieure des racines par MEB. Pour des plantes traitées dans le système H_2O-CMB, la surface des racines présente une importante concentration en agrégats de clusters (Figure 5.15). De plus, de nombreux agrégats qui sont difficilement visibles par détection des électrons secondaires (Figure 5.15a), deviennent visibles par détection des électrons rétrodiffusés (Figure 5.15b). En effet, les agrégats produisent un signal intense dans ce mode de détection du fait des numéros atomiques élevés des éléments qui les composent, alors que la matière organique ne produit quasiment aucun signal. La détection des électrons rétrodiffusés permet de constater que certains agrégats de clusters sont légèrement enfouis sous la surface de matière végétale.

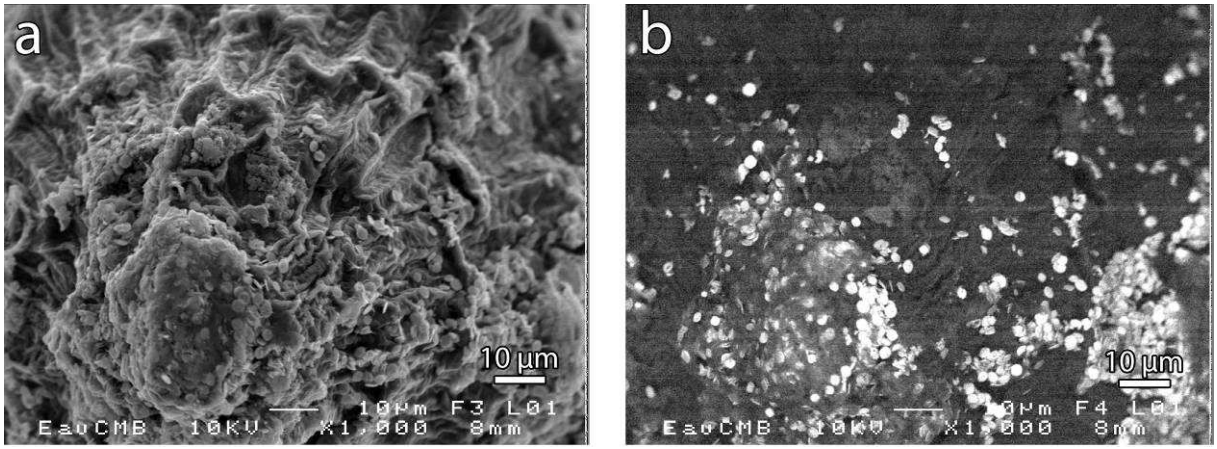


Figure 5.15. Images MEB de la surface de la racine d'une plante traitée dans le système H_2O-CMB, obtenues par détection des électrons secondaires (a) et par détection des électrons rétrodiffusés (b).

La racine d'une plante traitée dans le système H_2O-CMB a été cassée après séchage par point critique du CO_2 (voir Annexe 1), et l'intérieur de la racine a été observé par MEB. Des agrégats de clusters ont alors été trouvés à l'intérieur de la racine (Figure 5.16). La comparaison des images par détection des électrons secondaires (Figure 5.16a) et rétrodiffusés (Figure 5.16b) permet à nouveau de constater que ces agrégats sont en contact intime avec le végétal et qu'ils sont en réalité recouverts de matière organique.

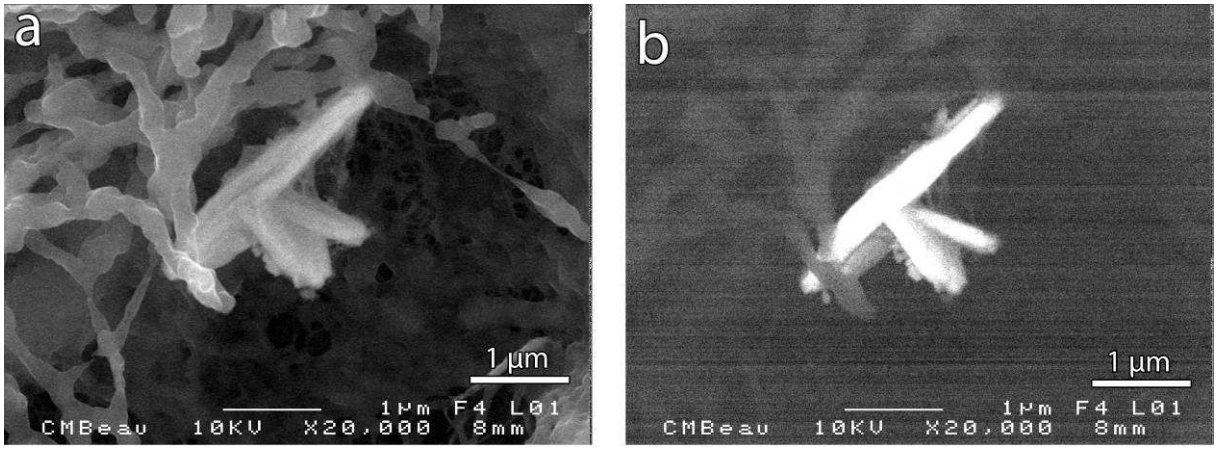


Figure 5.16. Images MEB de l'intérieur de la racine d'une plante traitée dans le système H_2O-CMB, obtenues par détection des électrons secondaires (a) et par détection des électrons rétrodiffusés (b).

Dans le cas de plantes traitées dans le système EtOH-CMB, aucun agrégat de clusters n'a pu être observé à la surface ou à l'intérieur des racines, alors que des agrégats étaient clairement visibles par MEB sur le substrat de culture de ce système (Figure 5.5b). Ceci indique qu'en plus d'être plus petits, les agrégats de clusters formés dans ce système sont en interaction très forte avec le substrat de culture qui rend très difficile leur transfert vers la racine, sauf pour les motifs à cluster qui sont restés libres.

2.4.2. Etude de la pénétration des clusters par microscopie ionique à haute résolution (NanoSIMS)

La pénétration des clusters à l'intérieur des plantes a ensuite été étudiée en détails par une technique de microscopie ionique : la spectrométrie de masse à ions secondaires à haute résolution ou NanoSIMS (pour Nano Secondary Ion Mass Spectrometry). Cette technique permet de cartographier avec une grande résolution spatiale les éléments d'un échantillon. Dans le cadre de cette étude, des sections transversales de racine ont été analysées après fixation chimique des échantillons, enduction dans une résine et découpe par ultramicrotome, plus de détails sur l'échantillonnage et sur l'acquisition des images sont donnés en Annexe 1. Les clusters ont été localisés par cartographie des ions secondaires $^{81}Br^-$ et $^{98}Mo^+$. De plus, ils ont été localisés au sein des racines par cartographie simultanée des ions secondaires $^{12}C^{14}N^-$ qui donnent une image de la matière végétale. Sur la Figure 5.17 sont rassemblées les images obtenues pour les deux systèmes de culture (H_2O-CMB et EtOH-CMB) avec des concentrations en $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$ de 1 mM. Sur ces images, les intensités relatives sont comparables entre les traitements pour un même ion secondaire détecté. Par contre, les intensités ne peuvent pas être comparées entre ions secondaires pour un même traitement. En effet, ceux-ci présentent des sensibilités différentes vis-à-vis du faisceau d'ions. De plus ils ont été détectés à partir de sources différentes qui n'ont pas la même résolution spatiale (voir Annexe 1).

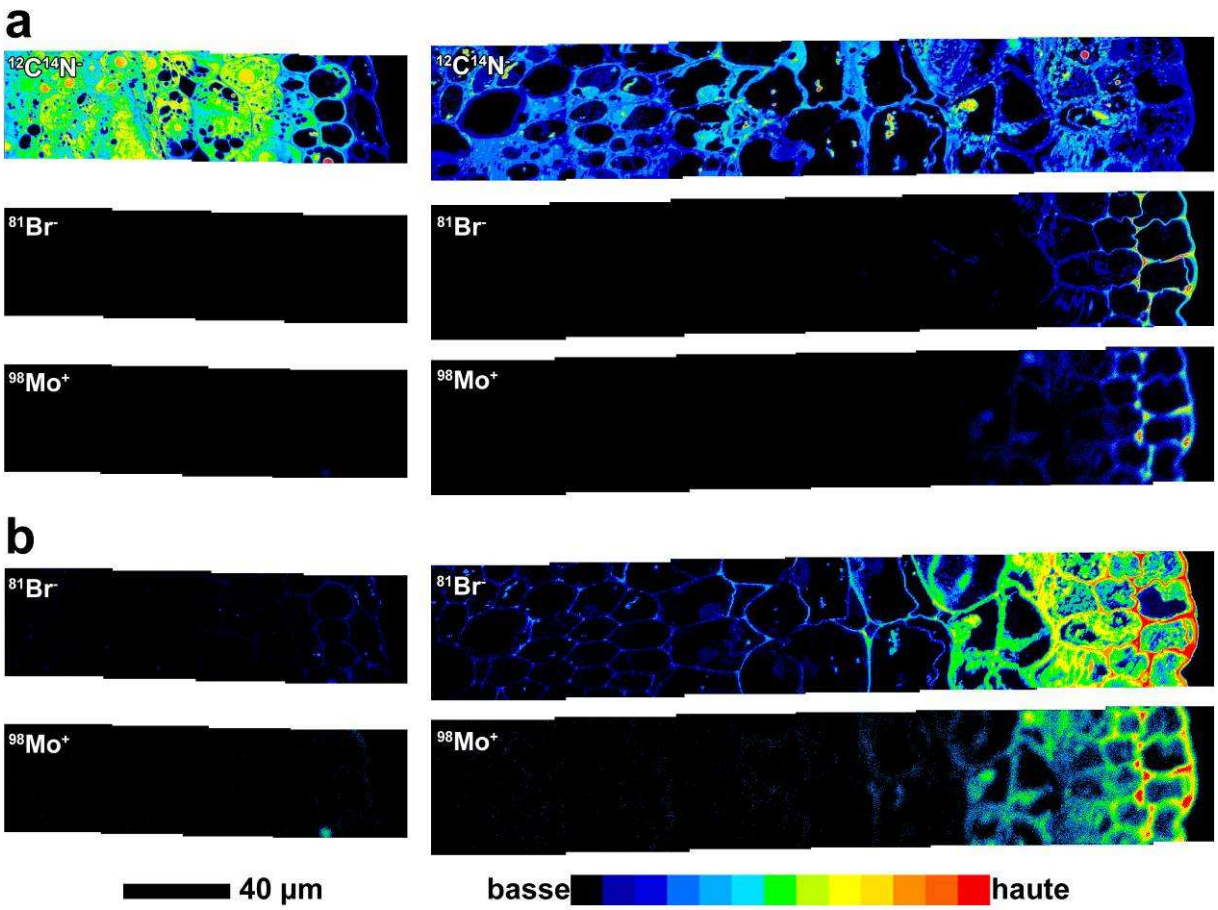


Figure 5.17. Images des ions secondaires $^{12}C^{14}N^-$, $^{81}Br^-$ et $^{98}Mo^+$ obtenues par NanoSIMS sur des sections transversales de racines pour les systèmes H_2O-CMB (1ère colonne) et EtOH-CMB (2ème colonne). Les couleurs sont représentées avec des échelles décimales (a) et logarithmiques (b). Pour chaque image, la partie externe de la racine se trouve à droite et le centre de la racine se trouve à gauche.

Les images $^{81}Br^-$ et $^{98}Mo^+$ montrent clairement que les clusters pénètrent principalement dans les racines pour le système EtOH-CMB. Pour la racine d'une plante traitée dans le système H_2O-CMB, il n'y a pas de cluster observable en considérant l'échelle de couleur décimale (Figure 5.17a). La figure 5.17b présente les mêmes images d'ions secondaires $^{81}Br^-$ et $^{98}Mo^+$ que la Figure 5.17a, mais avec une échelle de couleur logarithmique. Cette échelle de couleur permet d'observer sur la même image des zones avec des faibles et des fortes concentrations en clusters. L'image $^{81}Br^-$ en échelle logarithmique (Figure 5.17b) montre clairement la distribution en clusters dans la section transversale de la racine. Dans nos conditions d'acquisition, et du fait de la faible sensibilité du Mo par rapport au Br (voir Annexe 1), il n'a pas été possible de détecter les faibles concentrations en Mo au centre de la racine. Cependant, des analyses avec des temps d'acquisitions plus longs ont montré que le Mo est bien présent dans cette région, et avec la même distribution que le Br. Les clusters sont présents en abondance dans l'apoplasme et le symplasme de l'épiderme, du cortex et de la

stèle de la racine, avec un gradient de concentration décroissant depuis l'épiderme vers la stèle. De plus, dans ce système EtOH-CMB, les clusters n'apparaissent pas sous la forme d'agrégats micrométriques mais sous la forme de continuums, ce qui correspondrait à l'accumulation dans ces zones de motifs à cluster nanométriques. Ces résultats suggèrent que les clusters pénètrent dans les racines principalement lorsqu'ils sont sous la forme de motifs nanométriques non-agrégés, et que ceci n'est possible que dans le système EtOH-CMB.

Dans le système H_2O-CMB, quelques agrégats micrométriques de clusters ont quand même pu être identifiés grâce à des temps d'acquisitions plus longs (Figure 5.18). Ces agrégats ont été localisés dans les vacuoles des racines. Ce résultat est en accord avec l'observation de l'intérieur d'une racine par MEB (Figure 5.16).

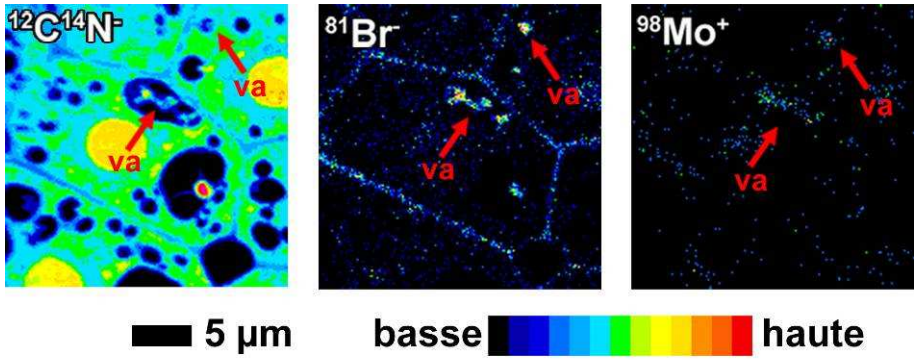


Figure 5.18. Images des ions secondaires $^{12}C^{14}N^-$, $^{81}Br^-$ et $^{98}Mo^+$ obtenues par NanoSIMS sur une zone du cortex d'une racine traitée dans le système H_2O-CMB, avec les couleurs en échelle décimale. Les flèches indiquent des agrégats de clusters situés dans les vacuoles (va).

2.5. Discussion et bilan de la phytotoxicité des clusters Mo_6

Bien que les motifs à cluster soient des entités nanométriques, ils s'hydrolysent en présence d'eau et co-cristallisent avec des molécules d'eau pour former le composé $[(Mo_6Br_8)(OH)_4(H_2O)_2]\cdot 12H_2O$. Dans l'eau, ce composé à cluster forme des agrégats qui adoptent la forme de disques. La taille de ces agrégats peut varier de quelques centaines de nanomètres à quelques micromètres en fonction du système de culture (EtOH-CMB et H_2O-CMB respectivement). Il apparaît donc que dans le système EtOH-CMB, le substrat de culture prévient, dans une certaine mesure, les clusters des phénomènes d'agrégation. De plus, il a été trouvé que dans ce système au moins 21 % des clusters restent à l'état de motifs nanométriques et isolés dans la phase liquide du milieu de culture.

Les tests de toxicité ont montré que tous les traitements avec des clusters ont provoqué des inhibitions de croissance des plants de colza. Ces effets sont concentration-dépendants et sont plus prononcés pour les parties racinaires que pour les parties aériennes. Ces effets sont surtout beaucoup plus importants dans le système EtOH-CMB que dans le système H_2O-CMB (jusqu'à 86 % d'inhibition de croissance pour le système EtOH-CMB à 1 mM de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$). Les clusters ont aussi affecté la morphologie des racines de manières différentes, le système EtOH-CMB conduisant à nouveau à des dégâts plus importants.

La toxicité des nanoparticules en général peut aussi provenir de leur dissolution et de la formation d'espèces ioniques relâchées dans le milieu. D'après la littérature [17], et d'après nos propres résultats (Figure 5.11), l'élément constituant les clusters le plus toxique est le molybdène. En effet, même si le molybdène est un micronutriment essentiel au développement des plantes, il s'agit aussi d'un métal lourd qui est toxique à forte concentration. Cependant, nous avons montré par des analyses ICP-OES et XPS, qu'aucune espèce ionique du molybdène n'est relâchée dans nos milieux de culture. De plus, même si les ions molybdates ont entraîné des inhibitions de croissance similaires aux clusters, ces traitements n'ont pas entraîné de dégâts importants sur la morphologie des racines. En ce qui concerne les ions Cs^+ et Br^-, les tests de toxicité ont montré que ces deux ions induisent des inhibitions de croissance qui sont en accord avec la littérature [18-19]. Cependant, ces effets n'ont jamais atteint les importantes inhibitions de croissance observées avec le traitement dans le système EtOH-CMB (Figure 5.11). Enfin, l'influence d'un pH acide résultant de l'hydrolyse des motifs à clusters est difficile à discuter, car les plantes étaient capables de neutraliser le pH du milieu de culture (Figure 5.7). Cependant, s'ils existent, les effets du pH ne seraient pas suffisants pour expliquer les différences observées entre les systèmes H_2O-CMB et EtOH-CMB car à même concentration de clusters, les systèmes présentent des pH équivalents, ce qui est accord avec les taux d'hydrolyse équivalent pour les deux systèmes.

Nous pouvons conclure que la phytotoxicité des clusters ne peut pas être uniquement justifiée par les espèces ioniques relâchées dans le milieu de culture, et que les différences observées en termes d'inhibition de croissance et de morphologie pour les mêmes doses initiales de clusters ne peuvent être expliquées que par des états d'agrégation différents.

Plusieurs techniques ont été rapportées dans la littérature pour la localisation d'éléments ou de nanoparticules à l'intérieur des plantes telles que la microscopie électronique couplée avec la spectroscopie par dispersion d'énergie [20], la microscopie électronique en transmission [7-8, 21-22], la microscopie confocale [7, 22], la microscopie par absorption biphotonique [23],

ou encore la fluorescence X utilisant une radiation synchrotron et combinée à la spectroscopie de structure près du front d'absorption de rayons X [20]. Cependant, ces techniques présentent des limitations et prospecter pour de nouvelles possibilités reste une tâche importante. Dans ce contexte, le NanoSIMS s'est avéré une technique très puissante pour étudier la pénétration et la répartition d'éléments dans des plantes avec une haute résolution spatiale. Dans notre cas, les résultats obtenus par NanoSIMS ont montré que la pénétration des clusters dans la racine est beaucoup plus importante dans le système EtOH-CMB (Figure 5.17). Comme cela a clairement été suggéré par ICP-OES et absorption UV-visible, dans ce système une partie importante des clusters sont présents sous la forme de motifs isolés. Ces entités nanométriques peuvent facilement pénétrer et se déplacer à l'intérieur de la racine, provocant ainsi une importante inhibition de croissance et d'importants dommages sur la morphologie de la racine. De plus, le NanoSIMS a permis d'observer un gradient de concentration dans la section transversale de la racine. Les clusters ont été trouvés à de plus fortes concentrations dans l'apoplasme des cellules épidermiques et corticales, ce qui suggère une voie de transport apoplastique au travers de l'épiderme et du cortex de la racine. Des clusters ont aussi été identifiés à l'intérieur de cellules et dans certains cas des agrégats micrométriques sont apparus accumulés dans des vacuoles (Figure 5.18). Cependant, il n'a pas pu être déterminé si ils y ont été transportés sous la forme de motifs isolés ou sous la forme d'agrégats. La séquestration dans les vacuoles de nanoparticules par des cellules de plantes a déjà été rapportée par Etxeberria *et al.* [24]. En dépit de leur capacité à pénétrer les cellules et par conséquent leur possibilité intrinsèque à passer dans la stèle en évitant le cadre de Caspary, aucun cluster n'a été observé dans les cellules vasculaires qui constituent le xylème et le phloème. Dans la plupart des exemples de la littérature rapportant la pénétration de nanoparticules dans des plantes, le transport longitudinal des nanoparticules entre les parties racinaires et les parties aériennes *via* le xylème ou le phloème est très limité, et les déplacements de courte distance sont généralement favorisés [8, 21-23, 25].

Bien que pour des applications en biotechnologie les doses de nanoparticules sont largement inférieures à celles testées dans ces travaux [26], même les plus faibles concentrations testées ($[Cs_2[Mo_6Br_{14}]]$ = 0,01 mM) ont montré des effets adverses sur la croissance des plantes. De plus, le colza est une plante peu sensible et nous n'avons pas testé les effets d'une exposition chronique. Par conséquent, nous pouvons nous attendre à ce que la dose sans effet du $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$ soit inférieure à 0,01 mM. Ce matériau doit donc être manipulé avec précaution, car il peut avoir des effets négatifs sur les organismes.

3. Etude de la phytotoxicité de nanoparticules de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$

Afin de vérifier que l'encapsulation des clusters dans des nanoparticules de silice permet d'éliminer leurs effets toxiques, la phytotoxicité des nanoparticules de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$ a été étudiée. Les mêmes tests ont été réalisés en parallèle sur des nanoparticules de SiO_2 sans cluster afin de savoir si les effets toxiques éventuels proviennent des clusters ou des nanoparticules de silice en elles-mêmes. Comme pour les clusters, cette étude a été menée à l'obscurité sur des plants de colza de l'écotype Drakkar.

3.1. Description des nanoparticules utilisées

Les nanoparticules de SiO_2 et de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$ qui ont été utilisées pour cette étude de toxicité ont été préparées dans les mêmes conditions, selon le protocole décrit dans le chapitre 3 (paragraphe 1.2.1.2., page 77). D'après les analyses effectuées par MEB, elles présentent un diamètre moyen de 45 nm. La concentration en clusters dans les nanoparticules de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$ a été déterminée par ICP-OES. Les analyses ont révélé que l'échantillon est constitué à 0,5 % de Cs, 2,2 % de Mo, et 2,4 % de Br (pourcentages massiques). Les nanoparticules ont été lavées par centrifugation selon le protocole décrit dans le chapitre 3 (paragraphe 1.2.2., page 82), afin d'éliminer tout le tensioactif (résidu de synthèse) et d'éviter des effets toxiques parasites. Enfin les nanoparticules ont été redispersées dans de l'eau MilliQ stérilisée. Les concentrations massiques des solutions de nanoparticules ont été déterminées en pesant des extraits de 500 µl des solutions qui ont été portées à sec.

3.2. Description du système de culture

Le système de culture est similaire au système H_2O-CMB mis au point pour l'étude de la toxicité du composé à cluster et rappelé ci-dessous. Du fait de la grande stabilité colloïdale des nanoparticules de silice, il n'était pas dans ce cas nécessaire de développer un second système de culture dans lequel les nanoparticules auraient été introduites sous la forme d'une solution alcoolique.

Les cultures ont été réalisées sur des papiers filtres stérilisés (Whatman n°3) disposés dans des boites de Pétri (Ø 90 mm) et contenant 4 ml d'une solution aqueuse de nanoparticules de SiO_2 ou de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$. 8 graines ont été disposées dans chaque boite, puis celles-ci

ont été scellées et placées dans un phytotron à 24°C dans le noir pendant 5 jours. Chaque expérience a été réalisée quatre fois, c'est-à-dire 4 boites de Pétri contenant chacune 8 graines. Les tests ont été réalisés sur une boite de plus que ceux sur le $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$ afin de récolter suffisamment de matière végétale pour mener des analyses d'activité enzymatique (résultats non présentés ici). Des expériences de contrôle ont systématiquement été réalisées en parallèle, dans lesquelles les plantes ont poussé dans de l'eau MilliQ stérilisée.

3.3. Influence des nanoparticules sur la croissance des plantes

Les plantes ont été traitées avec des solutions de nanoparticules de SiO_2 et de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$ à 1 g/L. Dans le cas des nanoparticules de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$, cela revient à une concentration en Mo de 0,23 mM. Dans le cadre de l'étude de la toxicité du $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$, cette dose de Mo avait été suffisante pour observer une inhibition de croissance. Après 5 jours de croissance à l'obscurité, les plantes ont été récoltées. Les parties racinaires et aériennes ont été séparées, et la biomasse de la matière végétale fraîche a immédiatement été pesée. Les valeurs de biomasse sont reportés sur la Figure 5.19. Il apparaît que ni les nanoparticules de SiO_2, ni les nanoparticules de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$ n'ont d'effet sur la croissance des plantes.

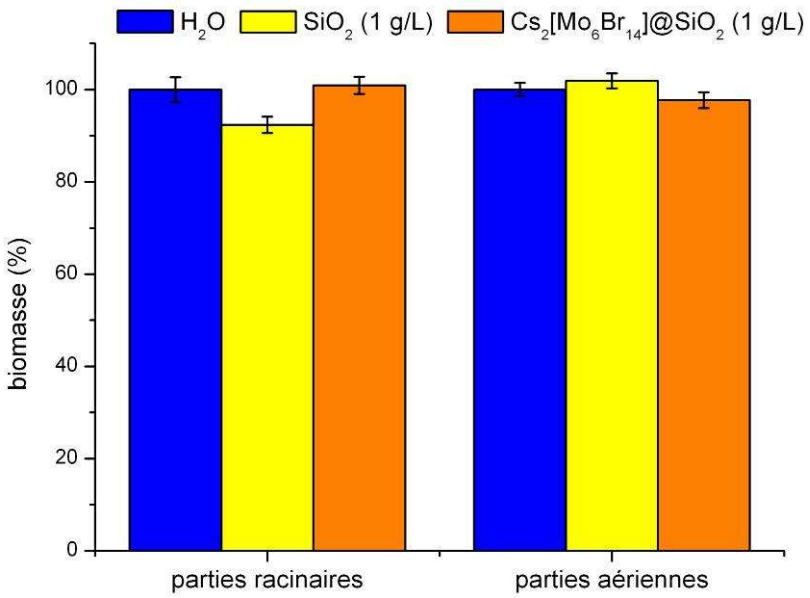


Figure 5.19. Valeurs des biomasses pour des solutions de nanoparticules de SiO_2 et de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$ à 1 g/L. Les valeurs sont exprimées en pourcentage par rapport au témoin H_2O.

3.4. Influence des nanoparticules sur la morphologie des plantes

Les plantes qui ont été traitées avec des nanoparticules de SiO_2 ou de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$ n'ont pas présenté d'aspect anormal par rapport aux plantes témoins dans l'eau. Les racines, observées au MEB (Figure 5.20), ne présentent pas non plus d'aspect anormal par rapport au témoin. L'aspect un peu abîmé des racines de la Figure 5.20 provient certainement de dégâts intervenus au cours de l'échantillonnage comme le suggère l'image MEB de la racine témoin (H_2O). Des nanoparticules de SiO_2 ou de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$ sont visibles à la surface des racines. Cependant, elles n'ont jamais été trouvées à l'intérieur de racines cassées en deux. L'absence de toxicité des nanoparticules de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$ est donc peut-être simplement due à l'absence de pénétration dans les plantes. De plus, il reste à étudier les effets à long terme, une partielle dissolution des nanoparticules de silice pouvant provoquer un relargage de clusters.

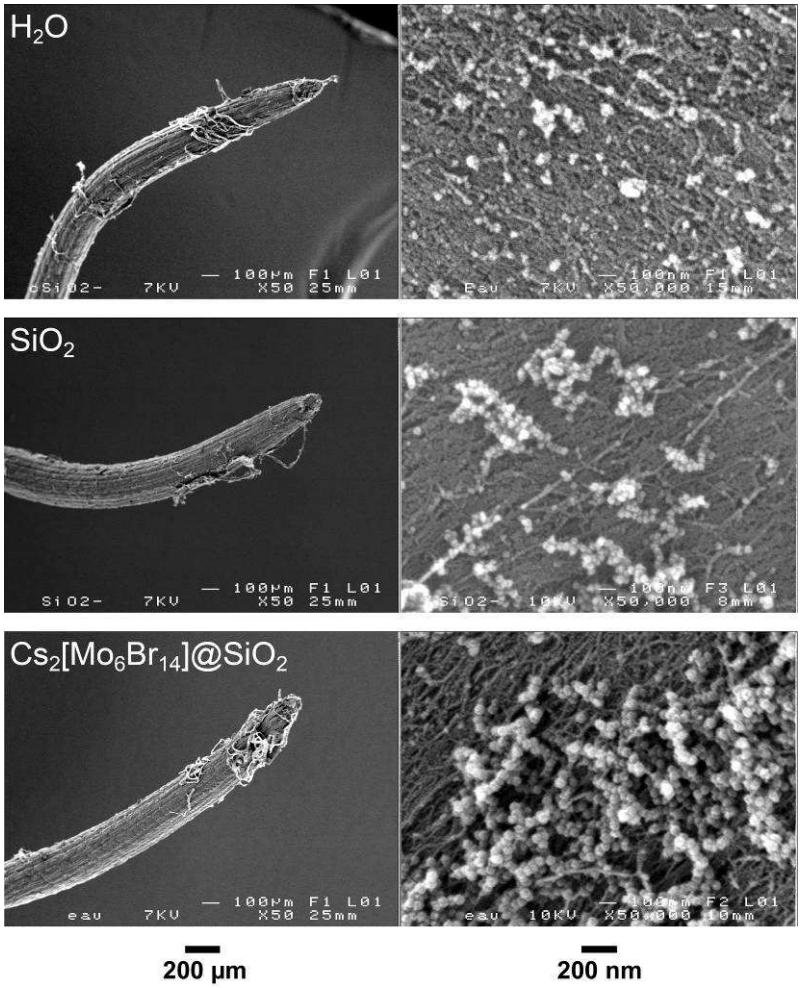


Figure 5.20. Images MEB de la racine et d'un détail de la surface de la racine pour des plantes qui ont poussé dans de l'eau (1ère ligne), traitées avec des nanoparticules de SiO_2 (2ème ligne) et traitées avec des nanoparticules de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$ (3ème ligne) avec des solutions à 1 g/L de nanoparticules.

4. Conclusion du chapitre et perspectives

Dans ce chapitre nous avons vu que les clusters Mo_6 dans le composé $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$ ont des effets toxiques sur les plantes de colza. Les clusters ont provoqué une inhibition de croissance des plantes ainsi que des dommages importants sur la morphologie des racines. La pénétration des clusters dans les racines a aussi été mise en évidence par MEB et NanoSIMS. La pénétration est beaucoup plus importante lorsque les clusters sont à l'état de motifs nanométriques et isolés, causant alors beaucoup plus de dégâts. Les clusters se sont aussi avérés être un matériau intéressant d'un point de vue fondamental pour des études de nanotoxicité. En effet, leur état d'agrégation qui varie en fonction du système de culture conditionne fortement leur toxicité, ce qui illustre bien les difficultés rencontrées dans les études de nanotoxicité. Enfin, nous avons vu que leur encapsulation dans des nanoparticules de silice permet de supprimer efficacement les effets toxiques des clusters.

En perspective de ces travaux, quelques tests ont déjà été réalisés afin d'étudier la toxicité sur des plantes poussant à la lumière ainsi que le potentiel de récupération des plantes (les plantes ont été transférées sur un substrat sain de vermiculite après les 5 jours de traitement avec des clusters). Des résultats préliminaires ont montré que les plantes arrivent généralement à bien récupérer, même lorsqu'elles sont traitées avec des motifs à cluster isolés (système EtOH-CMB). Les seules plantes qui n'ont pas réussi à récupérer sont les plantes qui ont poussé à la lumière et qui ont été traitées avec des agrégats de clusters micrométriques (système H_2O-CMB). Cette condition a entraîné de très importants dommages sur les parties aériennes provocant inévitablement la mort des plantes.

Ces aspects feront l'objet d'études plus approfondies dans un futur proche, en tant que partie intégrante du projet ANR CLUSTOP qui a démarré en novembre 2011 partenariat avec l'équipe Mécanisme à l'Origine de la Biodiversité (UMR-CNRS 6553 Ecobio) de l'Université de Rennes 1.

5. Références

1. Roduner, E., *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35* (7), 583-592.

2. Xia, T.; Li, N.; Nel, A. E., *Annu. Rev. Public Health* **2009**, *30*, 137-150.

3. Buzea, C.; Pacheco, I. I.; Robbie, K., *Biointerphases* **2007**, *2*, MR17-MR71.

4. Ostrowski, A.; Martin, T.; Conti, J.; Hurt, I.; Harthorn, B., *J. Nanopart. Res.* **2009**, *11* (2), 251-257.

5. Nel, A.; Xia, T.; Madler, L.; Li, N., *Science* **2006**, *311* (5761), 622-627.

6. *Ecological Effects Test Guidelines (OPPTS 850.4200): Seed Germination/Root Elongation Toxicity Test*; EPA 712-C-96-154; United States Environmental Protection Agency: Washington DC, **1996**.

7. Ma, X.; Geiser-Lee, J.; Deng, Y.; Kolmakov, A., *Sci. Total Environ.* **2010**, *408* (16), 3053-3061.

8. Corredor, E.; Testillano, P.; Coronado, M.-J.; González-Melendi, P.; Fernandez-Pacheco, R.; Marquina, C.; Ibarra, M. R.; de la Fuente, J.; Rubiales, D.; Perez-de-Luque, A.; Risueno, M.-C., *BMC Plant Biol.* **2009**, *9* (1), 45.

9. Carpita, N. C.; Gibeaut, D. M., *Plant. J.* **1993**, *3* (1), 1-30.

10. Rico, C. M.; Majumdar, S.; Duarte-Gardea, M.; Peralta-Videa, J. R.; Gardea-Torresdey, J. L., *J. Agric. Food. Chem.* **2011**, *59* (8), 3485-3498.

11. Nabors, M., *Biologie végétale*. Pearson France: **2008**.

12. Grasset, F.; Dorson, F.; Cordier, S.; Molard, Y.; Perrin, C.; Marie, A. M.; Sasaki, T.; Haneda, H.; Bando, Y.; Mortier, M., *Adv. Mater.* **2008**, *20* (1), 143-148.

13. Sheldon, J. C., *J. Chem. Soc.* **1962**, 410-414.

14. Best, S. A.; Walton, R. A., *Inorg. Chem.* **1979**, *18* (2), 484-488.

15. Cumming, G.; Fidler, F.; Vaux, D. L., *J. Cell Biol.* **2007**, *177* (1), 7-11.

16. Morita, M. T., *Annu. Rev. Plant Biol.* **2010**, *61* (1), 705-720.

17. Brune, A.; Urbach, W.; Dietz, K.-J., *New Phytol.* **1995**, *129* (3), 403-409.

18. Bowman, R. S.; Schroeder, J.; Bulusu, R.; Remmenga, M.; Heightman, R., *J. Environ. Qual.* **1997**, *26* (5), 1292-1299.

19. Su, Y.; Maruthi Sridhar, B.; Han, F.; Diehl, S.; Monts, D., *Water, Air, Soil Pollut.* **2007**, *180* (1), 65-74.

20. Isaure, M.-P.; Fayard, B.; Sarret, G.; Pairis, S.; Bourguignon, J., *Spectrochim. Acta B* **2006**, *61* (12), 1242-1252.

21. Lin, D.; Xing, B., *Environ. Sci. Technol.* **2008**, *42* (15), 5580-5585.

22. González-Melendi, P.; Fernandez-Pacheco, R.; Coronado, M. J.; Corredor, E.; Testillano, P. S.; Risueno, M. C.; Marquina, C.; Ibarra, M. R.; Rubiales, D.; Perez-de-Luque, A., *Ann. Bot.* **2008**, *101* (1), 187-195.

23. Wild, E.; Jones, K. C., *Environ. Sci. Technol.* **2009**, *43* (14), 5290-5294.

24. Etxeberria, E.; Gonzalez, P.; Baroja-Fernandez, E.; Pozueta Romero, J., *Plant Signal. Behav.* **2006**, *1*, 196-200.

25. Zhu, H.; Han, J.; Xiao, J. Q.; Jin, Y., *J. Environ. Monit.* **2008**, *10* (6), 713-717.

26. Burns, A. A.; Vider, J.; Ow, H.; Herz, E.; Penate-Medina, O.; Baumgart, M.; Larson, S. M.; Wiesner, U.; Bradbury, M., *Nano Lett.* **2009**, *9* (1), 442-448.

Conclusion générale et perspectives

Dans ce manuscrit, nous avons vu l'intérêt des clusters d'éléments de transition en tant que luminophores pour l'élaboration de nanoparticules de silice fonctionnelles. Ces travaux ont donné lieu à la synthèse d'un grand nombre de nanomatériaux et de nanoparticules de natures différentes. Sur la Figure C.1 sont illustrés certains des matériaux élaborés. Outre les clusters d'éléments de transition et les nanoparticules de silice qui constituent le sujet principal de ces recherches, des colloïdes de ZnO, de γ-Fe_2O_3, ou encore d'or ont également été synthétisés. Leur caractérisation ont fait appel à un très large panel de techniques expérimentales, avec en premier lieu des techniques de microscopie (MEB, MET, HAADF-STEM, NanoSIMS, …) et de spectroscopie (photoluminescence, absorption UV-visible, EDS, Raman, RMN, ICP-OES, …), mais également la diffraction des rayons X, et bien d'autres.

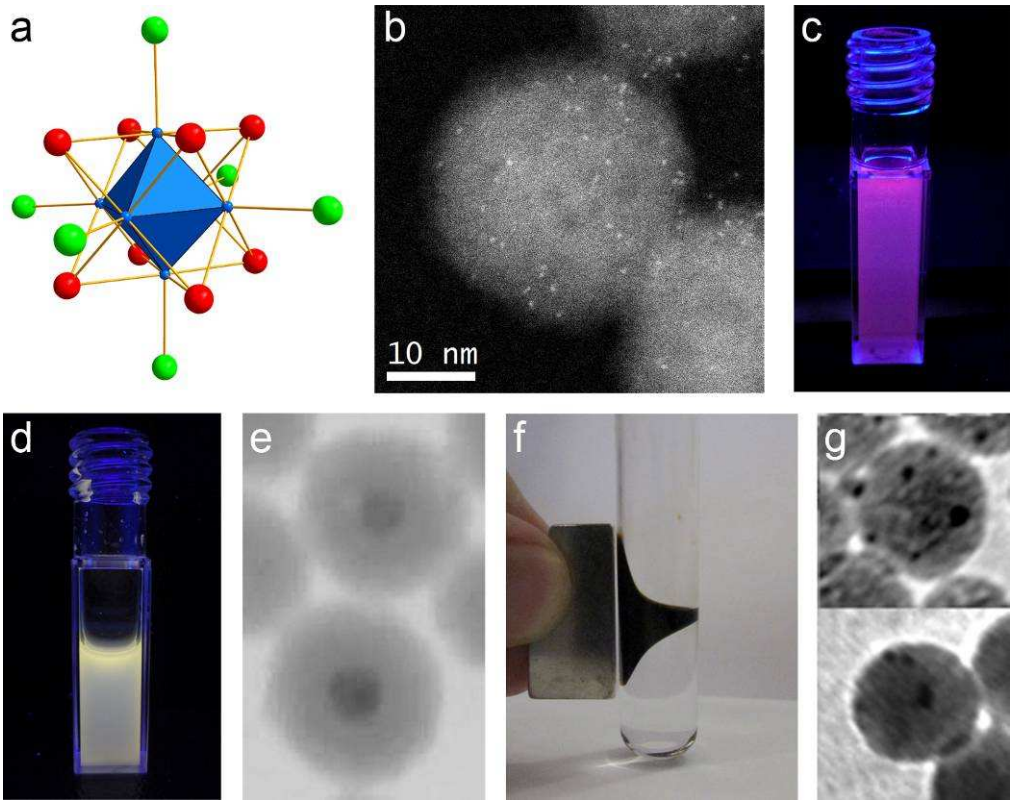


Figure C.1. Galerie des matériaux synthétisés au cours de cette thèse, avec : la représentation schématique d'un motif à cluster octaédrique (a), une image HAADF-STEM de nanoparticules de $K_4[Re_6S_8(OH)_6]@SiO_2$ (b), la luminescence de nanoparticules de $Cs_4[Re_6S_8Br_6]@SiO_2$ dispersées dans de l'eau (c), des nanoparticules de ZnO-$Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$ avec des propriétés d'émission modulables (d), une image STEM de nanoparticules de $NaYF_4$:Er/Yb-$Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$ aux propriétés d'upconversion (e), un colloïde de nanoparticules de γ-Fe_2O_3 superparamagnétiques qui ont ensuite été associées avec des clusters dans des nanoparticules de silice (f), des nanocristaux d'argent et d'or décorant des nanoparticules de $Cs_2[Mo_6Br_{14}]@SiO_2$ qui ont joué le rôle de réducteur (g).

Des nanoparticules de cluster@SiO_2 ont été préparées en encapsulant différents types de clusters Mo_6 et Re_6 (Figure C.1a) *via* des procédés de microémulsion et de Stöber. La partie sur les clusters Re6 a été réalisée en collaboration avec l'équipe du Prof. Nikolay G. Naumov du Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry de Novosibirsk en Russie, dans le cadre du projet PICS n°5822 (2011-2013). La distribution homogène des clusters dans la silice a été observée par HAADF-STEM (Figure C.1b), grâce à une collaboration avec le Prof. Hajime Haneda et le groupe de microscopie du Dr. Koji Kimoto du National Institute for Materials Science à Tsukuba au Japon. Une des principales caractéristiques de ces nanoparticules est leur luminescence en solution aqueuse (Figure C.1c), alors que celle-ci est initialement éteinte du fait de la présence d'oxygène dissous. Des efforts doivent encore être faits pour optimiser l'effet protecteur de la silice contre l'extinction des clusters. Une solution proposée consiste à « post-enrober » les nanoparticules d'une couche de silice supplémentaire. L'interaction entre les clusters et leur matrice de silice a également été étudiée et deux hypothèses ont été discutées à la lumière des résultats obtenus : la liaison hydrogène Si─O---HO─M et la liaison covalente Si─O─M. La nature exacte de cette interaction n'a pas encore été clairement élucidée et des analyses complémentaires seront nécessaires, même si à ce jour l'hypothèse de la liaison hydrogène semble la plus probable. En terme d'application, la possibilité d'utiliser ces nanoparticules en photonique a été démontrée par Jean-François Dechézelles au cours de sa thèse au travers de l'élaboration de cristaux colloïdaux dont le rôle est de moduler les propriétés d'émission. Cette étude a été réalisée en collaboration avec le groupe du Prof. Serge Ravaine au CRPP à bordeaux. L'utilisation de ces nanoparticules en tant que nano-sondes pour les biotechnologies est également en cours d'étude, notamment avec des expériences de cytométrie de flux réalisées en collaboration avec le groupe du Prof. Marc Verelst du Centre d'Elaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales à Toulouse.

Les clusters d'éléments de transition ont également été associés avec d'autres nanocristaux au sein de nanoparticules de silice afin de créer des systèmes multifonctionnels :
- l'association de clusters Mo_6 avec des nanocristaux de ZnO a conduit à des matériaux avec des propriétés de luminescence modulables. En fonction de la longueur d'onde d'excitation le matériau hybride présente soit l'émission du ZnO ou des clusters séparément, soit les deux simultanément. Dans ce dernier cas, il offre un très large spectre d'émission couvrant la quasi-totalité du domaine visible. L'encapsulation de cet hybride dans des nanoparticules de silice a permis de stabiliser ces propriétés de luminescence particulières, même lorsque les nanoparticules sont dispersées dans de l'eau (Figure C.1d). L'utilisation de ces nanoparticules

pour la fabrication de cristaux photoniques colloïdaux nécessitera toutefois un parfait contrôle de leur sphéricité et de leur monodispersité.

- afin de créer un système pouvant à la fois être excité et émettre dans le proche infrarouge, qui constitue la gamme spectrale idéale pour des applications en biotechnologie, des clusters ont été associés dans des nanoparticules de silice avec des nanocristaux de $NaYF_4$:Er/Yb ayant des propriétés d'upconversion (Figure C.1e). Bien que les propriétés de luminescence des clusters et des nanocristaux aient été individuellement identifiées, aucun transfert d'énergie suffisamment efficace entre ces deux luminophores n'a pu être mis en évidence. Le développement de ce matériau devra passer par une optimisation de la distance entre les deux types de luminophores, ainsi que de leur concentration respective. Ces matériaux sont réalisés en collaboration avec le groupe du Prof. Yong Zhang de la National University of Singapore dans le cadre du Partenariat Hubert Curien (PHC) Merlion entre l'équipe du Prof. Y. Zhang, et les équipes CSM (F. Grasset) et ICMV (V. Marchi-Artzner) de l'UMR 6226 Sciences Chimiques de Rennes.

- des nanoparticules luminescentes et magnétiques ont été obtenues en associant des clusters Re_6 avec des nanocristaux de γ-Fe_2O_3. Ce système bifonctionnel trouve également de nombreuses applications potentielles en biotechnologie, notamment en imagerie bimodale par contraste magnétique et optique. La voie de synthèse choisie, qui passe par un colloïde de γ-Fe_2O_3 hydrophobe, nécessitera une étude plus approfondie de la composition ternaire de la microémulsion afin d'optimiser l'architecture des nanoparticules. En effet, au cours de la synthèse de ces nanoparticules luminescentes et magnétiques une architecture inattendue en forme de fleur est apparue. Cette architecture, illustrée sur la Figure C.2, a été observée à plusieurs reprises sans pour autant avoir pu être contrôlée.

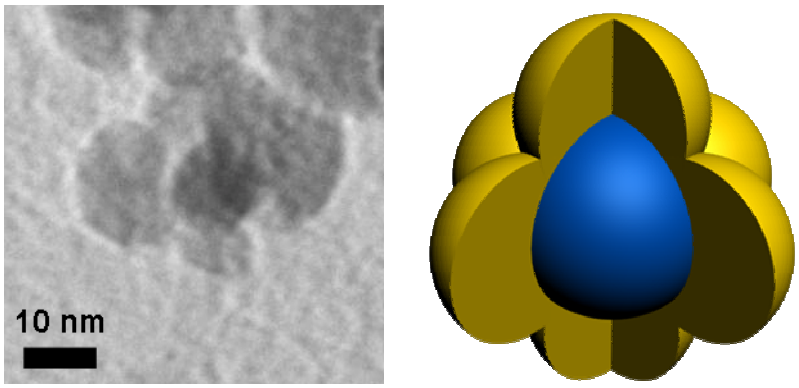


Figure C.2. Image MET et modélisation de nanoparticules de γ-Fe_2O_3-$Cs_4[Re_6S_8Br_6]$@SiO_2 présentant une architecture en forme de fleur.

- outre leurs propriétés de luminescence, nous avons également étudié le potentiel des clusters en tant qu'agent réducteur pour la synthèse de nanocristaux d'or ou d'argent (Figure C.1g). En particulier, nous avons déterminé dans le cas de l'or, le rôle essentiel des états excités des clusters dans le processus de réduction. De nouvelles propriétés peuvent découler de l'interaction entre les propriétés optiques (absorption et luminescence) des clusters avec la résonance des plasmons de surface des nanoparticules magnétiques. Leur mise en évidence nécessitera au préalable une étude théorique ainsi qu'un très bon contrôle de l'architecture des nanoparticules formées. Néanmoins, cette approche ouvre de nouvelles perspectives pour décorer des matériaux avec des nanoparticules d'or, sans nécessiter de chauffage ou d'irradiation au-delà des simples conditions ambiantes de température et d'éclairage.

Ces matériaux multifonctionnels feront l'objet de développements futurs dans le cadre du projet ANR CLUSTOP qui a démarré en novembre 2011.

En ce qui concerne la toxicité des matériaux élaborés, bien que les études de phytotoxicité réalisées sur des plantes de colza soient exploratoires, elles ont déjà permis de confirmer le rôle protecteur de la silice vis-à-vis de la toxicité des clusters, du moins pour des temps d'exposition courts. En effet, nous avons pu observer que les clusters, en fonction de leur état d'agrégation, peuvent pénétrer dans les racines et induire une inhibition de croissance des plantes ainsi que des dommages sur leur morphologie, alors que les nanoparticules de cluster@SiO_2 n'ont provoqué aucun de ces effets. Ces études préliminaires suggèrent un important potentiel des clusters pour l'étude de la nanotoxicité d'un point de vue fondamental. Leur caractère nanométrique ou micrométrique en fonction de leur état d'agrégation illustre la grande difficulté de cette thématique de recherche qui cherche encore à définir ses propres règles. Par conséquent, des études plus approfondies seront menées pour étudier par exemple les effets de ces matériaux suite à des expositions chroniques, ou dans le cas de plantes poussant à la lumière. Devront aussi être étudiés les effets sur le génome des plantes, sur leur capacité de récupération, sur leur floraison ou encore sur la génération suivante. Enfin, afin d'envisager l'utilisation des nanoparticules de cluster@SiO_2 dans les biotechnologies, il sera également nécessaire d'étudier leur cytotoxicité.

Annexe 1 : Techniques expérimentales

1. Techniques de microscopie 228

1.1. Microscopie électronique à balayage (MEB) 228

1.2. Microscopie électronique en transmission (MET) 230

1.3. Microscopie électronique à balayage par transmission (STEM) 230

1.4. Microscopie électronique en transmission à balayage en champ sombre et par détection annulaire des électrons diffusés aux grands angles (HAADF-STEM) 231

1.5. Spectroscopie de masse à ions secondaires à haute résolution (NanoSIMS) 232

2. Techniques de spectroscopies 234

2.1. Spectroscopie de photoluminescence 234

2.2. Spectroscopie d'absorption UV-visible 236

2.3. Spectrométrie d'émission optique par torche plasma (ICP-OES) 237

2.4. Spectroscopie Raman 237

2.5. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) 238

2.6. Analyse dispersive en énergie (EDS) 239

2.7. Spectrométrie photoélectronique X (XPS) 239

2.8. Diffusion dynamique de la lumière (DLS) 240

3. Autres techniques 241

3.1. Centrifugation 241

3.2. Diffraction des rayons X (DRX) 242

3.3. Magnétométrie SQUID 242

3.4. Manométrie d'adsorption d'azote 243

Références 244

1. Techniques de microscopie

1.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique d'imagerie qui a principalement été utilisée pour observer les nanoparticules synthétisées, mais aussi pour l'étude de racines de plantes.

- principe de fonctionnement

Cette technique consiste à bombarder la surface d'un échantillon avec un faisceau d'électrons. L'interaction de ce faisceau d'électrons avec la matière engendre l'émission de différents types d'électrons, porteurs de différentes informations. En imagerie par MEB, les principaux électrons détectés sont les électrons secondaires et les électrons rétrodiffusés.

Les électrons secondaires sont émis lorsqu'un électron primaire du faisceau incident rentre en collision avec un électron de l'échantillon. Ces électrons secondaires sont très peu énergétiques (~ 50 eV) et sont par conséquent émis par les couches superficielles de l'échantillon (< 10 nm). La production des électrons secondaires est par conséquent très sensible à la surface et leur détection donne une image de l'échantillon par contraste de topologie.

Les électrons rétrodiffusés quant à eux résultent d'une interaction quasi élastique entre les électrons primaires du faisceau incident et le noyau d'un atome de l'échantillon. Leur énergie est donc très proche de celle des électrons bombardés et est beaucoup plus élevée que celle des électrons secondaires. Les électrons rétrodiffusés sont émis à une plus grande profondeur de l'échantillon d'où une diminution de la résolution dans ce mode de détection. De plus, les électrons rétrodiffusés sont très sensibles au numéro atomique des atomes constituant l'échantillon, plus l'atome est lourd et plus il réémettra d'électrons rétrodiffusés. La détection des électrons rétrodiffusés génère par conséquent une image de l'échantillon par contraste de phase, ou contraste chimique.

L'échantillon, qui doit être conducteur d'électrons, est introduit dans une chambre sous vide. Un faisceau d'électron est généré par une pointe métallique (dans le cas d'un MEB à effet de champ). Ce faisceau d'électrons est focalisé et déplacé sur la surface à imager à l'aide de lentilles magnétiques et de bobines de balayages. Les électrons émis sont alors collectés par un détecteur adapté à chaque type d'électrons (secondaires ou rétrodiffusés).

- appareillage

Au cours de cette thèse deux MEB différents ont été utilisés pour la réalisation d'images. Le premier au Centre de Microscopie Electronique à Balayage et microAnalyse (CMEBA) à Rennes, a été opéré par Joseph Le Lannic (Ingénieur Recherche). Le second au National Institute for Materials Science (NIMS) au Japon, a été opéré par Kotone Hasegawa (Ingénieur). Dans les deux cas il s'agit de MEB à effet de champ.

Paramètres expérimentaux (CMEBA) :

- appareil : JEOL JSM 6301F
- tension d'accélération : 7 kV
- échantillonnage : les nanoparticules sont déposées sur un plot en aluminium et métallisée avec une fine couche d'un alliage or/palladium.

Paramètres expérimentaux (NIMS) :

- appareil : Hitachi SU8000
- tension d'accélération : 10 kV
- échantillonnage : les nanoparticules sont déposées sur un substrat de silicium et métallisées avec une fine couche de platine.

- échantillonnage des racines pour observation par MEB

L'échantillonnage d'échantillons biologiques pour une observation par microscopie électronique est une étape importante. En effet, l'échantillon étant placé dans une chambre généralement sous vide poussé, il doit donc être fixé chimiquement, puis déshydraté et enfin séché sans que ces traitements n'affectent l'échantillon. Pour les observations par MEB, les échantillons biologiques (racines) ont été préparés selon le protocole suivant :

Mode opératoire :

Les derniers quelques millimètres (< 5 mm) de la racine sont prélevés et fixés chimiquement dans du glutaraldéhyde à 2,5 % dans une solution tampon de phosphate (0,1 M, pH = 7,2). Les échantillons sont conservés dans cette solution à 4°C pendant 48 heures, le fixateur est renouvelé deux fois pendant cette période. Les racines sont ensuite lavées par 3 bains successifs de 10 minutes dans le tampon phosphate (0,1 M, pH = 7,2). Puis les racines sont complètement déshydratées par des bains successifs de 10 minutes dans des solutions d'éthanol de plus en plus anhydre (60, 70, 80, 90, 95 et 100 %). Les racines, baignant alors

dans une solution d'éthanol complètement anhydre, sont séchées par la méthode du « point critique » du CO_2. Cette technique consiste à mélanger l'éthanol avec du CO_2 liquide puis à faire passer le liquide dans un état gazeux en contournant de point critique du CO_2. Le liquide (éthanol) est donc éliminé sans que des contraintes mécaniques trop importantes ne s'exercent sur l'échantillon. Une fois complètement secs, les échantillons sont fixés sur un plot en aluminium avec un adhésif double-face de carbone et métallisés avec une fine couche d'un alliage or/palladium.

1.2. Microscopie électronique en transmission (MET)

Dans un MET, le faisceau d'électrons n'est pas focalisé contrairement au MEB, les électrons arrivent parallèlement et simultanément sur toute la zone de l'échantillon qui est observée. En fonction des éléments qui constituent l'échantillon, les électrons traversent ou sont absorbés par l'échantillon. Les électrons qui sont transmis sont détectés et donnent une image par contraste de phase.

Les analyses MET ont été réalisée par Agnès Burel (Ingénieur d'Etude) de la plateforme de microscopie électronique de l'Université de Rennes 1.

Paramètres expérimentaux :

- appareil : JEOL JEM-1400 à 120 KV équipé d'une caméra CCD Gatan Orius SC1000
- tension d'accélération : 120 kV
- source : filament de tungstène
- échantillonnage : les nanoparticules sont déposées sur une grille de cuivre recouverte d'un film de carbone.

1.3. Microscopie électronique à balayage par transmission (STEM)

Le STEM combine à la fois les concepts du MEB et du STEM. Le faisceau d'électrons incidents est focalisé et balayé sur la surface de l'échantillon comme dans le MEB. Les électrons détectés sont ceux transmis à travers l'échantillon comme dans le MET. L'image obtenue est par conséquent en contraste de phase.

Les observations par STEM ont été réalisées au NIMS par Kotone Hasegawa (Ingénieur), sur le même microscope ayant servi aux observations MEB et qui est aussi équipé d'un détecteur STEM.

Paramètres expérimentaux :

- microscope : Hitachi SU8000
- tension d'accélération : 30 kV
- échantillonnage : les nanoparticules sont déposées sur une grille de cuivre recouverte d'un film de carbone troué.

1.4. Microscopie électronique en transmission à balayage en champ sombre et par détection annulaire des électrons diffusés aux grands angles (HAADF-STEM)

Dans les techniques MET et STEM, les électrons transmis détectés sont ceux qui traversent l'échantillons en ligne droite sans être perturbés. Cependant, il existe une fraction d'électrons qui sont diffusés aux grands angles par interaction quasi élastique avec les atomes de l'échantillon, tout comme les électrons rétrodiffusés dans un MEB. La technique HAADF-STEM est par conséquent similaire à celle du STEM, sauf que dans ce cas ce sont les électrons diffusés aux grands angles qui sont détectés par un détecteur annulaire. Avec cette technique les images obtenues sont dites « en champ sombre » car l'absence de matière signifie pas d'électrons diffusés, et les zones vides apparaissent sombres. A l'inverse, pour les techniques MET et STEM les images obtenues sont dites « en champ claire », il y a plus d'électrons transmis et détectés dans les zones où il n'y pas de matière qui apparaissent par conséquent plus claires. De plus, la technique HAADF-STEM produit des images dites en contraste de Z. En effet, plus le numéro atomique (Z) des atomes constituant l'échantillon est élevé, plus l'atome diffuse les électrons incidents, et plus il apparaîtra brillant.

Les observations par HAADF-STEM ont été réalisées en collaboration avec le groupe de microscopie électronique du Dr. Koji Kimoto au NIMS. Le microscope, spécialement mis au point dans leur laboratoire et dont la configuration est précisée ci-dessous, dispose d'une résolution spatiale de 1 Å [1-2]. Le déplacement de l'échantillon est inférieur à 2 Å/min, et sont de plus corrigés par traitement informatique [3].

Paramètres expérimentaux :

- appareil : Hitachi High-Technologies HD-2300C
- correcteur d'aberration sphérique : CEOS GmbH CESCOR
- tension d'accélération : 200 kV
- demi-angle de convergence : 27,5 mrad
- angle interne du détecteur en champ sombre : 80 mrad
- échantillonnage : les nanoparticules ont été dispersées sur une grille de cuivre recouverte d'un film carbone de 6 nm d'épaisseur.

1.5. Spectroscopie de masse à ions secondaires à haute résolution (NanoSIMS)

La spectroscopie de masse à ions secondaires est une technique de microscopie ionique. Dans ce cas le faisceau, ou source primaire, n'est pas constitué d'électrons mais d'ions. Le bombardement des ions primaires sur l'échantillon provoque l'éjection d'ions secondaires, de la même manière que sont généré les électrons secondaires dans un MEB. Les ions secondaires sont ensuite envoyés dans un spectromètre de masse pour analyse de l'élément. La résolution en masse du spectromètre est telle qu'un seul isotope de l'élément d'intérêt est détecté, ce qui permet d'éliminer toute interférence pouvant provenir de la recombinaison d'autres ions. Deux sources d'ions primaires sont disponibles, la première est une source de césium qui permet d'éjecter des ions secondaires chargés négativement (dans notre cas $^{12}C^{14}N^-$ et $^{81}Br^-$) et qui dispose d'une résolution spatiale de ~120 nm dans nos conditions d'analyse. La deuxième est une source d'oxygène qui permet d'éjecter et détecter les ions secondaires chargés positivement (dans notre cas $^{98}Mo^+$) et qui dispose d'une résolution spatiale de ~400 nm dans nos conditions d'analyses.

Les analyses NanoSIMS ont été réalisées par Thomas Delhaye (Ingénieur d'Etude) de la plateforme ONIS/EuropIA qui fait partie du centre d'imagerie de l'Université de Rennes 1.

Paramètres expérimentaux :

- appareil : CAMECA NanoSIMS 50
- intensité des sources primaires : ~2 pA pour les images obtenues à partir de la source de césium et ~50 pA pour les images obtenues à partir de la source oxygène
- énergie des sources primaires : 16 keV (césium et oxygène)
- résolution en masse : $M/\Delta M \sim 4000$
- résolution des images : 256x256 pixels
- temps d'acquisition : 11 minutes (1 heure dans le cas des images avec acquisition longues)

- Sensibilité des éléments vis-à-vis des sources primaires

Les résultats de NanoSIMS dépendent fortement de la sensibilité de chaque élément vis-à-vis de la source primaire d'ions utilisée (césium ou oxygène). Les éléments Br et Mo, qui sont les principaux éléments détectés dans ces travaux, ont des facteurs relatifs de sensibilité (RSF) de 7.10^{21} et $1{,}3.10^{22}$ respectivement [4]. Ces valeurs sont données pour des éléments implantés dans une matrice de silicium et détectés en utilisant une source primaire de césium dans le cas du Br, et une source primaire d'oxygène dans le cas du Mo. De plus, elles sont données pour la détection de tous les isotopes de l'élément. Des valeurs de RSF faibles conduisent à des forts rendements de production d'ions secondaires, ce qui signifie une importante sensibilité. Ainsi il apparaît que le Mo est moins sensible que le Br. De plus, dans nos analyses nous avons détecté l'isotope ^{98}Mo dont l'abondance naturelle est de 24,13 % alors que l'isotope ^{81}Br détecté a une abondance naturelle de 49,31 %. Tous ces paramètres explique pourquoi le Mo a produit des intensité moindres que le Br pour les mêmes conditions d'analyses. Cette différence ne peut pas être reliée aux concentrations respectives de ces éléments dans les racines.

- échantillonnage des racines pour l'analyse par NanoSIMS

Pour les observations NanoSIMS, les racines ont été induites dans une résine et des coupes fines ont été réalisées par ultramicrotome. L'échantillonnage a été réalisé par Agnès Burel (Ingénieur d'Etude), Marie-Thérèse Lavault (Technicienne) et Valérie Gouesbet (Technicienne) de la plateforme de microscopie électronique de l'Université de Rennes 1, et selon le protocole suivant :

Mode opératoire :

Les derniers quelques millimètres (< 5 mm) de la racine sont prélevés et fixés chimiquement dans un mélange de paraformaldéhyde (0,5 %) et de glutaraldéhyde (2 %) dans une solution tampon de phosphate (0,2 M, pH = 6,8). Les échantillons sont conservés dans cette solution sous vide (dans un dessiccateur pompé avec une trompe à eau) à 4°C pendant 5 heures. Les racines sont ensuite lavées par 3 bains successifs de 15 minutes dans le tampon phosphate (0,2 M, pH = 6,8). Les racines sont post-fixées dans une solution de tétroxyde d'osmium à 2 % dans une solution tampon de phosphate (0,1 M, pH = 6,8) pendant 90 minutes à 4°C. Les racines sont à nouveau lavées par 3 bains successifs de 15 minutes dans le tampon phosphate (0,2 M, pH = 6,8) puis conservées toute une nuit à 4°C dans cette solution. Les racines sont ensuite complètement déshydratées par des bains successifs de 30 minutes dans des solutions d'éthanol de plus en plus anhydre (50 % ×1, 70 % ×1, 80 % ×2, 90 % ×2, 100 % ×3). Puis les racines sont imprégnées de résine, d'abord dans un mélange éthanol anhydre/résine Epon-Araldite (ratio volumique : 1/1) pendant 2h30, puis toute une nuit dans la résine Epon-Araldite. Le lendemain, les racines sont alors imprégnées avec un mélange de résine Epon-Araldite et de DMP30 (catalyseur) pendant 3 heures, puis placées dans un moule avec un nouveau mélange de résine Epon-Araldite et de DMP30. Les blocs de résine sont polymérisés à 60°C pendant 36 heures. Des sections de 500 nm d'épaisseur sont découpées dans les blocs de résine contenant les racines à l'aide d'un ultramicrotome et les coupes sont déposées sur un plot en acier. Enfin, les échantillons sont métallisés avec une fine couche d'or et sont alors prêts pour l'analyse par NanoSIMS.

2. Techniques de spectroscopies

2.1. Spectroscopie de photoluminescence

La spectroscopie de photoluminescence a été utilisée pour étudier les propriétés de luminescence des matériaux élaborés au cours de cette thèse. Cette technique consiste à irradier l'échantillon avec une source de photons puis à détecter les photons émis par l'échantillon.

Dans ces travaux, deux spectromètres ont été utilisés. Le premier a été mis à notre disposition par Valérie Marchi-Artzner (Directeur de Recherche) de l'équipe ICMV de

l'UMR-CNRS 6226 Sciences Chimiques de Rennes (UR1) et le second a été utilisé dans l'équipe du Prof. Hajime Haneda (Group Leader) au NIMS.

Paramètres expérimentaux (UR1) :

- appareil : Horiba Jobin Yvon, Fluorolog-3 (FL3-22)
- source : lampe xénon (puissance 450 W, gamme d'excitation : 240-600 nm)
- détecteur : photomultiplicateur (gamme de détection : 290-850 nm)
- mode de détection : détection à angle droit pour les échantillons liquides et détection de face pour les échantillons solides (Figure A.1)

Paramètres expérimentaux (NIMS) :

- appareil : Accent RPM 2000
- source : laser (excitation : 325 nm)
- détecteur : faisceau de capteurs CCD (gamme de détection : 350-1100 nm)
- mode de détection : de face et échantillons solides uniquement (Figure A.1b).

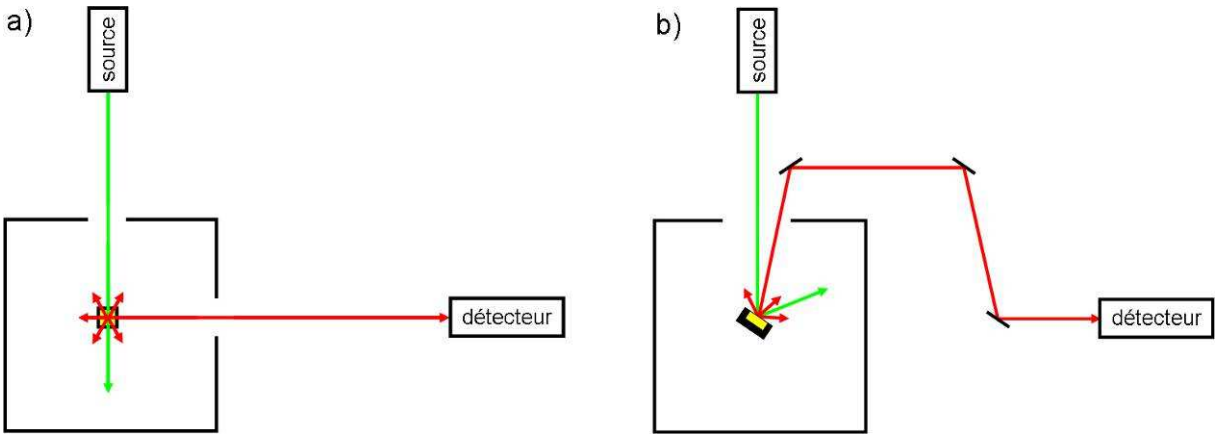


Figure A.1. Illustration des modes de détections à angle droit pour les échantillons liquides (a) et de face pour les échantillons solides (b).

Remarques :

Dans le cas du spectromètre Horiba, la configuration du système ne permet d'éviter la détection d'une partie de l'excitation et de sa deuxième harmonique ($\lambda_{harmonique} = 2 \times \lambda_{excitation}$). Par conséquent, sur ce spectromètre la plage de détection utilisable pour une longueur d'onde d'excitation donnée est : $\lambda_{excitation} < \lambda_{détecté} < \lambda_{harmonique}$. De plus, pour ce spectromètre, le détecteur est un photomultiplicateur dont la sensibilité n'est pas constante dans la gamme de

longueur d'onde détectée. Par conséquent une fonction de correction a été appliquée aux spectres enregistrés.

2.2. Spectroscopie d'absorption UV-visible

La spectroscopie UV-visible a été utilisée pour enregistrer les spectres d'absorption. Cette technique consiste à détecter l'intensité d'une irradiation transmise à travers un échantillon liquide. Cette mesure permet de déterminer la transmittance : $T = I/I_0$, avec I l'intensité transmise et I_0 l'intensité du faisceau incident. La transmittance a donc une valeur compris entre 0 et 1. On définit souvent la transmittance en pourcentage : $\%T = 100 \times T$. L'absorbance de l'échantillon est liée à la transmittance par la loi de Beer-Lambert :

$A = - \log I/I_0 = \varepsilon \times l \times C$ avec : ε = coefficient d'extinction ($L.mol^{-1}.cm^{-1}$)
l = distance traversée par le faisceau (cm)
C = concentration de l'échantillon ($mol.L^{-1}$)

L'absorbance est donc directement liée à la concentration de l'échantillon. En pratique, c'est l'absorption (%A, en pourcentage) de l'échantillon qui est mesurée (%A = 100 - %T), puis l'absorbance est calculée. Le domaine de validité de la loi de Beer-Lambert se limite aux absorbances inférieures à 1, soit 90 % d'absorption.

Le spectromètre utilisé a été mis à notre disposition par Valérie Marchi-Artzner (Directeur de Recherche) de l'équipe ICMV de l'UMR-CNRS 6226 Sciences Chimiques de Rennes.

Paramètres expérimentaux :
- appareil : Varian Cary 100 UV-vis
- source : lampe halogène

Remarque :

La valeur de %T = 100 est déterminée avant chaque mesure en enregistrant le spectre du solvant utilisé qui est ensuite soustrait au spectre de l'échantillon.

2.3. Spectrométrie d'émission optique par torche plasma (ICP-OES)

Spectrométrie d'émission optique par torche plasma ou ICP-OES (pour Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry) est une technique de dosage élémentaire qui a été utilisée pour déterminer les concentrations des solutions colloïdales synthétisées ou des surnageants des milieux de culture pour les études de toxicité. La solution est nébulisée à l'aide d'un flux d'argon dans un plasma à haute température (8000 K). L'atomisation de la matière dans le plasma fait passer les électrons des atomes de leur niveau de valence à un niveau de plus haute énergie. La désexcitation s'accompagne d'une émission de photon dont l'énergie est intrinsèquement liée à la structure des niveaux énergétiques de chaque élément. Les photons émis sont alors détectés dans un spectromètre d'émission et les intensités sont comparées à celles de solutions étalons de concentration connues pour déterminer les concentrations des échantillons.

Les analyses ICP-OES ont été réalisées par Yann Le Gal (Ingénieur de Recherche) de l'UMR 6226 Sciences Chimiques de Rennes.

Paramètres expérimentaux :

- appareil : Spectro Ciros-Vision
- échantillonnage : en fonction de la nature du colloïde, les nanoparticles ont été dissoutes avec de l'acide nitrique (ZnO) ou de l'acide fluorhydrique (silice).

Remarque :

Dans les cas d'échantillons contenant le composé à cluster $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$, la concentration relative en Cs par rapport aux autres éléments ne permet pas de les détecter simultanément aux Mo et Br.

2.4. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman permet d'étudier les modes vibrationnels d'un matériau, ce qui permet de remonter à sa structure. Le principe repose sur celui de la diffusion de Raman. Il s'agit d'un phénomène de diffusion inélastique intervenant lorsqu'un photon incident interagit avec un milieu. La caractère inélastique de cette diffusion implique un transfert d'énergie entre le photon et le milieu ce qui entraîne des modifications de longueur d'onde. La méthode de spectroscopie consiste à focaliser un faisceau de photons sur l'échantillon puis à détecter

les photons diffusés. Les déplacements de longueurs d'onde des photons détectés correspondent à des modes de vibration du matériau qui sont intrinsèquement liés à sa structure.

Les mesures Raman ont été réalisées avec un spectromètre mis à notre disposition par Frédérique Paul (Directeur de Recherche) de l'UMR 6226 Sciences Chimiques de Rennes.

Paramètres expérimentaux :

- appareil : Bruker IFS 28 équipé d'un module FRA 106 (détecteur Ge)
- source : laser Nd:YAG (λ = 1064 nm)
- puissance laser : 30 mW pour les poudres de cluster et 60 mW pour les nanoparticules de cluster@SiO_2.

2.5. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN)

La RMN est une technique de spectroscopie qui permet d'étudier l'environnement structural du noyau d'un élément donné (^{1}H et ^{29}Si dans le cas de cette thèse). Cette technique est basée sur le même principe que l'imagerie par résonance magnétique qui a été présentée dans le chapitre 1. L'échantillon est placé dans un champ magnétique très puissant généré par un aimant supraconducteur. L'action d'une onde électromagnétique entraîne des variations de l'aimantation des noyaux. Le retour à l'équilibre des moments magnétiques induit un signal RMN qui est détecté.

Au cours de cette thèse des échantillons de nanoparticules de silice ont été étudiés par RMN solide par rotation à l'angle magique (RMN MAS, pour Magic Angle Spinning). Cette technique consiste à faire subir une rotation de l'échantillon autour d'un axe orienté à 54,74° par rapport au champ magnétique. La rotation permet de moyenner les interactions dipolaires et de supprimer l'anisotropie de l'échantillon.

Les analyses RMN ont été réalisées par Claire Roiland (Ingénieur de Recherche) et Laurent Le Polles (Maître de Conférences) de l'UMR-CNRS 6226 Sciences Chimiques de Rennes.

Paramètres expérimentaux :

- appareil : Bruker Ultrashield 300 WB
- champ magnétique : 7 T
- fréquence MAS : 10 kHz (RMN ^{29}Si) 30 kHz (RMN ^{1}H)
- calibration des déplacements chimiques : TMS (RMN ^{29}Si MAS) et H_2O (RMN ^{1}H MAS)

2.6. Analyse dispersive en énergie (EDS)

L'EDS est une technique d'analyse élémentaire qui repose sur le principe du MEB. Dans ce cas, ce sont les rayons X émis par l'échantillon qui sont détectés. L'émission de rayons X se produit lorsqu'un électron primaire du faisceau incident rentre en collision avec un électron d'une couche inférieure de l'atome et l'éjecte. Afin de retrouver une configuration électronique stable, un électron d'une couche externe comble la lacune. La désexcitation de cet électron génère l'émission de rayons X. L'analyse de ces rayons permet d'obtenir des informations sur la nature chimique de l'échantillon.

Dans ces travaux l'EDS a été utilisée pour étudier la composition des composés à cluster. Les analyses ont été réalisées par Francis Gouttefangeas (Ingénieur d'Etude) et Isabelle Péron (Ingénieur d'Etude) au CMEBA.

Paramètres expérimentaux :

- appareil : MEB conventionnel JEOL JSM 6400 équipé d'un spectromètre de dispersion d'énergie OXFORD Link INCA.
- échantillonnage : la poudre à analysée est déposé sur un plot en aluminium à l'aide d'un adhésif double-face de carbone conducteur puis sont métallisées avec une couche d'un alliage or/palladium.

Remarques :

Cette technique ne permet pas de doser les éléments trop légers comme l'hydrogène. De plus, le dosage des éléments O, C et N est peu fiable car des traces de ces éléments sont toujours présentes dans l'enceinte du microscope ou à la surface de l'échantillon (matière organique). Pour les autres éléments les résultats sont indiqués en pourcentage atomique avec une précision de ± 5 %.

2.7. Spectrométrie photoélectronique X (XPS)

L'XPS est une technique d'analyse chimique très précise qui permet de mesurer les énergies de liaison des orbitales d'un élément, ce qui nous renseigne sur son état électronique. De plus, de légères variations dans l'environnement électronique d'un élément sont identifiables en XPS par des énergies de liaison différentes. La technique consiste à irradier un échantillon avec des rayons X, ce qui provoque l'ionisation des atomes de l'échantillon et

l'émission de photoélectrons qui sont détectés. L'énergie cinétique de ces électrons permet de déterminer avec précision l'énergie de liaison dans laquelle ils étaient impliqués.

Les analyses XPS ont permis de déterminer l'état exact des clusters (degré d'oxydation, environnement électronique direct) dans les milieux de culture pour les études de toxicité. Elles ont été réalisées par Soraya Ababou-Girard (Maître de Conférences) et Cristelle Mériadec (Ingénieur de Recherche) de l'Institut de Physique de Rennes (IPR).

Paramètres expérimentaux :

- appareil : spectromètre VSW HA100 équipé d'un analyseur de photoélectron hémisphérique.
- source : raie Kα du Mg ($h\nu$ = 1254 eV).
- correction des spectres par rapport au pic principal du C 1s à 285,0 eV.

2.8. Diffusion dynamique de la lumière (DLS)

La DLS (pour Dynamic Light Scattering) est une technique d'analyse spectroscopique qui permet de mesurer la taille de particules dans une solution colloïdale. La technique consiste à irradier la solution colloïdale puis à détecter les photons diffusés à un angle précis. L'intensité diffusée est directement corrélée au diamètre hydrodynamique des particules d'après la relation de Stokes Einstein :

$D_h = kT/3\pi\eta D_0$ avec : D_h = diamètre hydrodynamique
D_0 = coefficient de diffusion translationnel
k = constante de Boltzmann
T = température
η = viscosité du milieu

Par conséquent, cette technique donne en réalité le diamètre hydrodynamique des particules qui est forcément supérieur au diamètre réel des particules car il englobe aussi la double-couche électrique qui est décrite dans le chapitre 1. Le diamètre hydrodynamique d'une nanoparticule est illustré sur la Figure A.2.

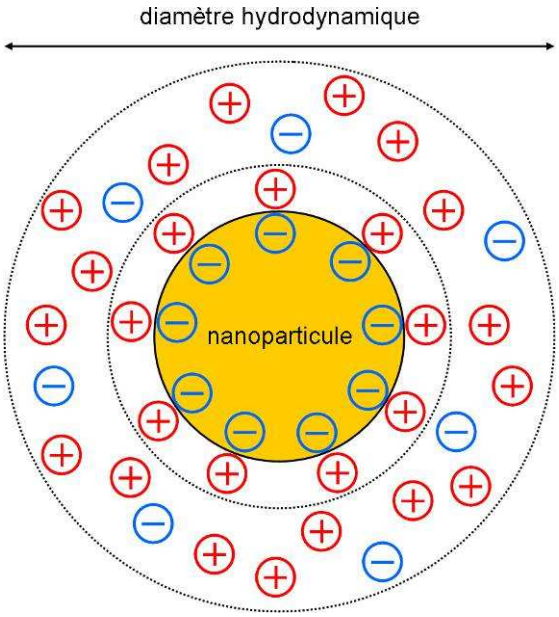


Figure A.2. Illustration du diamètre hydrodynamique d'une nanoparticule. Il correspond au diamètre réel de la nanoparticule auquel s'ajoute l'épaisseur de la double-couche électrique.

Paramètres expérimentaux :

- appareil : Malvern Zetasizer Nano-Zs
- source : laser (λ = 633 nm)
- détection : à 173° par rapport au faisceau incident avec un photomultiplicateur.

3. Autres techniques

3.1. Centrifugation

La centrifugation est une technique permettant de séparer une phase solide d'une phase liquide. Cette technique a principalement été utilisée pour laver les nanoparticules synthétisées. La séparation se fait en appliquant aux colloïdes une force centrifuge importante qui agit comme une pesanteur artificielle sur les particules et accélère leur « sédimentation ». La force centrifuge relative (RCF) s'exprime en « g », la valeur de la pesanteur terrestre (g = 9,81 m/s^2), se calcule à partir de la formule suivante :

$RCF = 1{,}12 \times r \times (RPM/1000)^2$ avec : r = rayon du rotor (mm)

RPM = vitesse de rotation (tour/min)

Dans la cadre de ces travaux, les centrifugations ont été réalisées avec une centrifugeuse Sigma 3-30K avec des rotors à angles fixes pouvant supporter des accélérations (RCF) allant jusqu'à 60000 g. Les centrifugations à haute vitesse (RCF > 10000 g) ont été réalisées dans des tubes en Téflon® ou en PPCO et à 4°C.

3.2. Diffraction des rayons X (DRX)

La DRX est une technique de cristallographie qui permet d'étudier ou d'identifier la structure des matériaux cristallins. Elle consiste à irradier un échantillon avec des rayons X. Les photons sont diffusés élastiquement (diffusion de Rayleigh) par les atomes de l'échantillon. Les distances interatomiques étant du même ordre de grandeur que la longueur d'onde des rayons X, l'interaction entre les photons X diffusés produit des interférences constructives donnant lieu à des pics de diffractions. La position de ces pics de diffraction permet de déterminer les distances entre les plans cristallographiques d'après la loi de Bragg :

$2d \sin\theta = n\lambda$ avec : d = distance entre deux plans cristallographiques
θ = angle d'incidence des rayons X
n = ordre de réflexion
λ = longueur d'onde des rayons X

Paramètres expérimentaux :
- appareil : Bruker D8
- source : raie Kα1 du Cu
- échantillonnage : poudre (porte échantillon en PMMA ou Si orienté)

3.3. Magnétométrie SQUID

La magnétométrie SQUID (pour Superconducting Quantum Interference Device) est une technique permettant de mesurer avec précision l'aimantation d'un matériau pour de larges intervalles de températures et de champs magnétiques. L'échantillon est soumis à un champ magnétique puissant généré par un aimant supraconducteur. Les perturbations du champ magnétique provoquées par le déplacement de l'échantillon à l'intérieure de celui-ci sont détectées. Dans le cadre de cette thèse, la magnétométrie SQUID a été utilisée pour mesurer

les courbes ZFC (Zero Field Cooling) et FC (Field Cooling) de nanoparticules de γ-Fe_2O_3 et de γ-Fe_2O_3@SiO_2.

Les analyses SQUID ont été réalisées par Thierry Guizouarn (Ingénieur d'Etude) de la plateforme Mesures Physiques de l'UMR-CNRS 6226 Sciences Chimiques de Rennes.

Paramètres expérimentaux :

- appareil : Quantum Design MPMS
- champ magnétique : 10 Oe
- température : 5 à 300 K
- échantillonnage : les échantillons sous forme de poudre sont placés dans un film de Téflon® puis pastillés

3.4. Manométrie d'adsorption d'azote

La manométrie d'adsorption d'azote est une technique qui permet de mesurer la surface spécifique d'un échantillon, c'est-à-dire la surface par unité de masse. Elle consiste à déterminer la quantité d'azote adsorbée par l'échantillon à la température d'ébullition de l'azote liquide et sous une pression atmosphérique normale. Une consigne de pression en azote dans la cellule de mesure est fixée, puis la quantité de gaz adsorbée est calculée à partir de la différence de pression avant et après l'équilibre. Les informations sont ensuite interprétées selon le modèle théorique de Brunauer, Emmett et Teller (méthode BET). Dans le cadre de cette thèse, la manométrie d'adsorption d'azote a été utilisée pour déterminer la surface spécifique de nanoparticules de silice et d'agrégats de clusters. La méthode utilisée est celle dite « à 5 points », qui consiste à faire 5 mesures pour 5 consignes de pression d'azote différentes.

Les analyses ont été réalisées par Vincent Villanon (stagiaire IUT) et Laurent Le Gendre (Maître de Conférences) de l'IUT de Saint-Brieuc.

Paramètres expérimentaux :

- appareil : Micromeritrics Tristar 3000
- échantillonnage : l'échantillon est dégazé à 150°C pendant 2 heures avant analyse

Références

1. Kimoto, K.; Nakamura, K.; Aizawa, S.; Isakozawa, S.; Matsui, Y., *J. Electron Microsc.* **2007**, *56* (1), 17-20.

2. Kimoto, K.; Asaka, T.; Nagai, T.; Saito, M.; Matsui, Y.; Ishizuka, K., *Nature* **2007**, *450* (7170), 702-704.

3. Kimoto, K.; Asaka, T.; Yu, X.; Nagai, T.; Matsui, Y.; Ishizuka, K., *Ultramicroscopy* **2010**, *110* (7), 778-782.

4. Wilson, R. G., *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1995**, *143*, 43-49.

Annexe 2 : Données cristallographiques

1. $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$: fiche ICSD n°413992 246

2. $K_4[Re_6S_8(OH)_6]$: fiche ICSD n°415278 246

3. ZnO : fiche JCPDS n°00-036-1451 247

4. Ag : fiche JCPDS n°03-065-8428 248

5. Au : fiche JCPDS n°00-004-0784 249

1. $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$: fiche ICSD n°413992

General

Origin	ICSD-413992
Name	Cesium hexamolybdenum bromide
Formula	Cs2 Mo6 Br14

Bibliographic data

Author(s)	Kirakci, K., Cordier, S., Perrin, C.
Publication title	Synthesis and characterization of Cs2 Mo6 X14 (X = Br or I) hexamolybdenum cluster halides: efficient Mo6 cluster precursors for solution chemistry synthesis

Phase data

Space-group	P -3 1 c (163) - trigonal
Cell	a=10.1925(1) Å c=15.0690(3) Å c/a=1.4784 V=1355.74(3) $Å^3$ Z=2

2. $K_4[Re_6S_8(OH)_6]$: fiche ICSD n°415278

General

Origin	ICSD-415278
Name	Tetrapotassium octa-mue3-thio-octahedro-hexakis(hydroxorhenate(III)) octahydrate
Formula	K4 ((Re (O H))6 S8) (H2 O)8

Bibliographic data

Author(s)	Yarovoi, S.S., Mironov, Yu.V., Naumov, D.Yu., Gatilov, Yu.V., Kozlova, S.G., Kim Sung-Jin, Fedorov, V.E.
Publication title	Octahedral hexahydroxo rhenium cluster complexes (Re6 Q8 (O H)6)(4-) (Q= S, Se): Synthesis, structure and properties

Phase data

Space-group	P -1 (2) - triclinic
Cell	a=8.4936(8) Å b=8.9101(11) Å c=10.5940(13) Å α=77.93(1)° β=75.93(1)° γ=71.24(1)° V=728.89(292) $Å^3$ Z=1

3. ZnO : fiche JCPDS n°00-036-1451

Pattern : 00-036-1451 ***Radiation =*** 1.540598 ***Quality :*** High

ZnO

Zinc Oxide
Zincite, syn
Also called: chinese white, zinc white

Lattice : Hexagonal
S.G. : P63mc (186)

a = 3.24982
c = 5.20661

Z = 2

Mol. weight = 81.38
Volume [CD] = 47.62
Dx = 5.675

Sample source or locality: The sample was obtained from the New Jersey Zinc Co., Bethlehem, Pennsylvania, USA.
Powder data (additional reference): References to other early patterns may be found in reference (5).
Optical data: B=2.013, Q=2.029, Sign=+
Color: Colorless
General comments: The structure was determined by Bragg (1) and refined by Abrahams, Bernstein (2).
Polymorphism: A high pressure cubic NaCl-type of ZnO is reported by Bates et al. (3) and a cubic, sphalerite type is reported by Radczewski, Schicht (4).
Temperature of data collection: The approximate temperature of data collection was 26 C.
Additional pattern: To replace 00-005-0664 (5).
Additional pattern: See ICSD 31052 (PDF 01-075-1526).
Data collection flag: Ambient.

McMurdie, H., Morris, M., Evans, E., Paretzkin, B., Wong-Ng, W., Ettlinger, L., Hubbard, C., Powder Diffraction, volume 1, page 76 (1986)

CAS Number: 1314-13-2

Radiation : CuKa1
Lambda : 1.54060
SS/FOM : F27=130(0.0072,29)

Filter : Monochromator crystal
d-sp : Diffractometer

2th	*i*	*h*	*k*	*l*
31.770	57	1	0	0
34.422	44	0	0	2
36.253	100	1	0	1
47.539	23	1	0	2
56.603	32	1	1	0
62.864	29	1	0	3
66.380	4	2	0	0
67.963	23	1	1	2
69.100	11	2	0	1
72.562	2	0	0	4
76.955	4	2	0	2
81.370	1	1	0	4
89.607	7	2	0	3
92.784	3	2	1	0
95.304	6	2	1	1
98.613	4	1	1	4
102.946	2	2	1	2
104.134	5	1	0	5
107.430	1	2	0	4
110.392	3	3	0	0
116.279	8	2	1	3
121.572	4	3	0	2
125.188	1	0	0	6
133.932	3	2	0	5
136.520	1	1	0	6
138.513	2	2	1	4
142.918	3	2	2	0

4. Ag : fiche JCPDS n°03-065-8428

Pattern : 03-065-8428 *Radiation =* 1.540598 *Quality :* Calculated

Ag

Silver

Lattice : Face-centered cubic
S.G. : Fm-3m (225)

a = 4.12600

Z = 4

Mol. weight = 107.87
Volume [CD] = 70.34
Dx = 10.185
Mcor = 17.26

NIST M&A collection code: A 211 49095 12/
Temperature factor: TF TF was not given, B set to 1.000 for calc.
Analysis: Ag0.996 Bi0.004
Sample preparation: Prepared by rapid cooling of stoichiometric melt.
Remarks from ICSD/CSD: Metastable phase. Solute Ag1-xBix, x= 0-0.04, a= 4.086-4.128, linear dependence, (information taken from figure)
Data collection flag: Ambient.

Predel, B., Bankstahl, H., Z. Metallkd., volume 67, page 793 (1976)
Calculated from NIST using POWD-12++

Radiation : CuKa1
Lambda : 1.54060
SS/FOM : F9=1000(0.0001,9)

Filter : Not specified
d-sp : Calculated spacings

2th	I	h	k	l
37.714	999	1	1	1
43.827	458	2	0	0
63.713	227	2	2	0
76.471	225	3	1	1
80.544	62	2	2	2
96.561	26	4	0	0
108.856	78	3	3	1
113.131	74	4	2	0
132.175	63	4	2	2

5. Au : fiche JCPDS n°00-004-0784

Pattern : 00-004-0784 *Radiation =* 1.540598 *Quality :* High

Au

Gold
Gold, syn

Lattice : Face-centered cubic
S.G. : Fm-3m (225)

a = 4.07860
Z = 4

Mol. weight = 196.97
Volume [CD] = 67.85
Dx = 19.283
Dm = 19.300

Color: Yellow metallic
Melting point: 1061.6-1063.2
Sample source or locality: Sample purified at NBS, Gaithersburg, Maryland, USA and is about 99.997% Au.
Temperature of data collection: Pattern taken at 26 C.
Analysis: Spectrographic analysis (%): Si 0.001, Ca 0.001, Ag 0.001(?).
General comments: Opaque mineral optical data on specimen from unspecified locality: RR_2Re=71.6, Disp.=16, VHN_{100}=53-58, Color values=.384, .391, 72.7, Ref.: IMA Commission on Ore Microscopy QDF.
Optical data: B=0.366
Data collection flag: Ambient.

Swanson, Talge., Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, volume I, page 33 (1953)

CAS Number: 7440-57-5

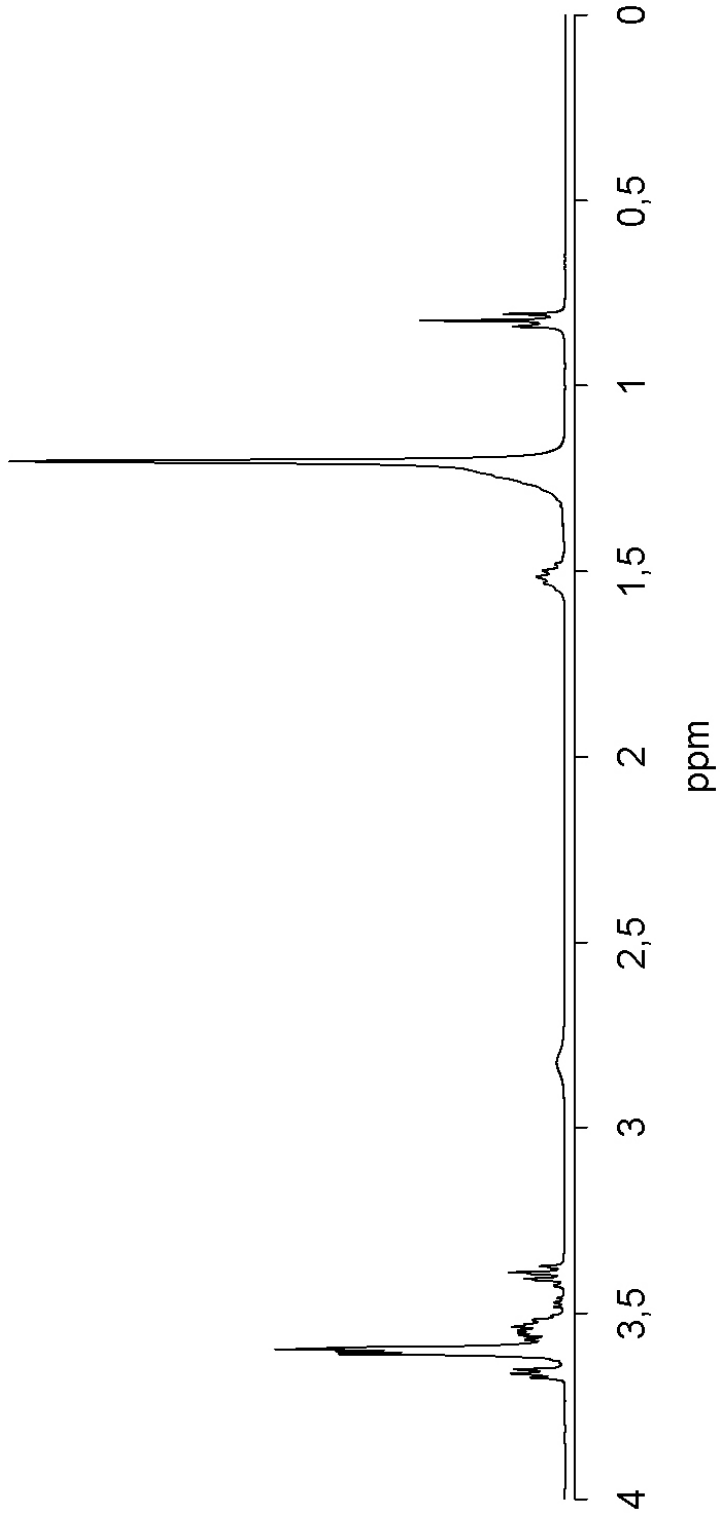
Radiation : CuKa1
Lambda : 1.54056
SS/FOM : F9=129(0.0078,9)

Filter : Beta
d-sp : Not given

2th	I	h	k	l
38.185	100	1	1	1
44.393	52	2	0	0
64.578	32	2	2	0
77.549	36	3	1	1
81.724	12	2	2	2
98.137	6	4	0	0
110.802	23	3	3	1
115.264	22	4	2	0
135.422	23	4	2	2

Annexe 3 : Spectre RMN

- Spectre RMN ^{1}H liquide du Brij®30 dans du chloroforme deutéré



Annexe 4 : Liste des abréviations

ADN : Acide Désoxyribonucléique

ANR : Agence Nationale de la Recherche

APTMS : Aminopropyltrimethoxysilane

ARED : Allocation de Recherche Doctorale

BET : Brunauer Emmett et Teller

CCD : Charge-Coupled Device

CIE : Commission Internationale de l'Eclairage

CNRS : Centre National de la Recherche Scientifique

CSM : Chimie du Solide et Matériaux

CRPP : Centre de Recherche Paul Pascal

DLVO : Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek

DLS : Dynamic Light Scattering

DRX : Diffraction des Rayon X

EDS : Energy Dispersive X-ray Spectroscopy

FC : Field Cooling

FRET : Förster Resonance Energy Transfer

GRR : Green to Red Ratio

HAADF-STEM : High Angle Annular Dark Field Scanning Transmission Electron Microscopy

ICMV : Ingénerie Chimique et Molécules pour le Vivant

ICP-OES : Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry

IRM : Imagerie par Résonance Magnétique

JCPDS : Joint Comitee on Powder Diffraction Standards

MAS : Magic Angle Spinning

MEB : Microscopie Electronique à Balayage

MET : Microscopie Electronique en Transmission

NanoSIMS : Nano Secondary Ion Mass SPectrometry

NIMS : National Institute for Materials Science

NIR : Near Infra Red

PVP : Poly(vinyl) pyrrolidone

QD : Quantum Dot

RCF : Relative Centrifugial Force

RPS : Résonance des Plasmons de Surface

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire

SEF : Surface Enhanced Fluorescence

SERS : Surface Enhanced Raman Spectroscopy

SQUID : Superconducting Quantum Interference Device

STEM : Scanning Transmission Electron Microscopy

TEOS : Tétraéthoxysilane

TMAOH : hydroxyde de tétraméthylammonium

TMS : Triméthylsilane

UMR : Unité Mixte de Recherche

UV : Ultraviolet

VEC : Valence Electron Count

WLED : White Light Emitting Diode

XPS : X ray Photoelectron Spectroscopy

ZFC : Zero Field Cooling

Résumé :

Ces travaux de thèse sont dédiés à l'élaboration de nanoparticules de silice fonctionnelles. Celles-ci présentent des propriétés de luminescence, de magnétisme et/ou de plasmonique, et trouvent généralement des applications en biotechnologie. Le caractère innovant de ces nanoparticules repose sur l'utilisation de clusters octaédriques d'éléments de transition en tant que luminophores. Ces clusters ont principalement été encapsulés dans des nanoparticules de silice *via* un procédé de microémulsion eau-dans-huile. Cette méthode est particulièrement bien adaptée pour la synthèse de nanoparticules de diamètre inférieur à 50 nm et présentant des architectures complexes. La caractérisation des nanoparticules de cluster@SiO_2 et de leurs propriétés a fait l'objet d'une étude approfondie. Ces clusters ont également été associés dans des nanoparticules de silice conjointement avec des nanocristaux de ZnO, conduisant à l'obtention de matériaux avec des propriétés de luminescence modulables. Afin de créer un système pouvant à la fois être excité et émettre dans le proche infrarouge, des clusters ont été associés avec des nanocristaux de $NaYF_4$:Er/Yb ayant des propriétés d'upconversion de photons. Des nanoparticules bifonctionnelles luminescentes et magnétiques ont été obtenues en associant des clusters avec des nanocristaux de γ-Fe_2O_3. Enfin, le potentiel des clusters en tant qu'agent réducteur pour décorer des nanoparticules de cluster@SiO_2 avec des nanocristaux d'or ou d'argent a été démontré. En parallèle, la nanototoxicité des clusters sur des plantes de colza a également été étudiée, ainsi que le rôle protecteur de la silice contre leurs effets néfastes.

Mots clefs :

Nanoparticules de silice, clusters d'éléments de transition, microémulsion eau-dans-huile, luminescence, magnétisme, plasmonique, nanotoxicité.

Abstract:

This thesis is dedicated to the fabrication of functional silica nanoparticles. They exhibit luminescent, magnetic and/or plasmonic properties and find applications in the field of biotechnologies. The novel character of these nanoparticles relies on the use of octahedral metal atom clusters as luminophores. They have been embedded in silica nanoparticles mainly through a water-in-oil microemulsion process. This technique is particularly well designed for the synthesis of nanoparticles below 50 nm in diameter and exhibiting complex architectures. The cluster@SiO_2 nanoparticles and their properties have been deeply investigated. The clusters have also been associated with ZnO nanocrystals leading to materials with tunable visible emission properties. In order to create a system that could simultaneously be excited and emit in the near infrared, the clusters have been associated with $NaYF_4$:Er/Yb nanocrystals showing photon upconversion properties. Bifunctional nanoparticules with luminescent and magnetic properties have been achieved by the association of clusters with γ-Fe_2O_3 nanocrystals. Finally, the potential of the clusters as a reducing agent for the patterning of cluster@SiO_2 nanoparticles with gold or silver nanocrystals has been demonstrated. Besides this, the nanotoxicity of the clusters on rapeseed plants has been showed as well as the effective protection of the silica layer against their toxic effects.

Keywords:

Silica nanoparticles, metal atom clusters, water-in-oil microemulsion, luminescent, magnetic, plasmonic, nanotoxicity.