



**HAL**  
open science

# Etude de l'influence de la structure et de la composition de matériaux hybrides monolithiques sur les propriétés optiques (luminescence et absorption non-linéaire)

Denis Chateau

► **To cite this version:**

Denis Chateau. Etude de l'influence de la structure et de la composition de matériaux hybrides monolithiques sur les propriétés optiques (luminescence et absorption non-linéaire). Autre. Ecole normale supérieure de lyon - ENS LYON, 2013. Français. NNT : 2013ENSL0826 . tel-00863807

**HAL Id: tel-00863807**

**<https://theses.hal.science/tel-00863807>**

Submitted on 19 Sep 2013

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

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

# THÈSE

en vue de l'obtention du grade de

**Docteur de l'Université de Lyon, délivré par l'École Normale Supérieure de Lyon**

**Discipline Chimie Inorganique**

**Laboratoire de Chimie de L'ENS Lyon**

**École Doctorale de Chimie**

présentée et soutenue publiquement le 9 juillet 2013

par Monsieur Denis CHATEAU

---

## ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA STRUCTURE ET DE LA COMPOSITION DE MATERIAUX HYBRIDES MONOLITHIQUES SUR LES PROPRIETES OPTIQUES (LUMINESCENCE ET ABSORPTION NON-LINEAIRE)

---

Réalisée sous la direction de M. Stéphane PAROLA (directeur) et M. Frédéric CHAPUT (co-encadrant).

Après l'avis de Mme Elena ISHOW et M. Michel Wong Chi Man.

Devant la commission d'examen formée de :

M. Alain IBANEZ	Institut Néel - Grenoble	Examineur
Mme Chantal ANDRAUD	Laboratoire de Chimie - ENS Lyon	Examineur
Mme Elena ISHOW	Laboratoire CEISAM - Université de Nantes	Rapporteur
M. Frédéric CHAPUT	Laboratoire de Chimie - ENS - Lyon	Co-encadrant
M. Michel WONG CHI MAN	Institut Charles Gerhardt - ENSC Montpellier	Rapporteur
M. Stéphane PAROLA	Laboratoire de Chimie - ENS Lyon	Directeur de thèse









## REMERCIEMENTS

Cette thèse a été réalisée au Laboratoire de Chimie de l'ENS dans l'équipe Matériaux Fonctionnels et Photonique, sous la tutelle de M. Frédéric Chaput et du Professeur Stéphane Parola. Je les remercie donc tout particulièrement pour le temps qu'ils m'ont consacré au long de ce travail. De même, merci à notre Directrice Chantal Andraud pour m'avoir accepté au sein du laboratoire.

Puisqu'il est venu le temps des remerciements, je tiens à remercier tous les autres membres de l'équipe et du laboratoire en général, que j'ai côtoyés durant ces trois ans, pour l'aide qu'ils m'ont apportée et la sympathie dont ils ont fait preuve.

Plus particulièrement, merci à Francis et Damia pour leur soutien moral, leur amitié et leur bonne humeur quotidienne qui a été plus qu'appréciable au cours de ces trois – trop courtes ou trop longues je ne saurais que dire – années. Merci également à Julien pour le temps qu'il a consacré aux nombreuses analyses en microscopie qu'il a fallu réaliser pour cette thèse, ainsi qu'à Félix et Adrien pour m'avoir supporté comme encadrant. Merci enfin à Frédéric Lerouge pour toutes les longues discussions constructives que nous avons eu au cours de ces trois ans.

De nombreuses personnes plus ou moins extérieures à l'équipe ont également apporté leur précieuse contribution notamment au niveau des incontournables caractérisations : merci donc au Professeur Mikael Lindgren de l'Université de Trondheim pour son aide et les analyses qu'il nous a permis d'effectuer sur nos matériaux. Merci à l'équipe de César Lopes (FOI) pour les tests en limitations sans lesquels cette thèse ne serait pas la même. Merci à M. Patrick Nedelec pour les analyses PALS ainsi qu'à Mme Denis-Quanquin Sandrine de L'ENS et Mme Caroline Toppan ainsi que son collègue Christophe Gilbert du Centre Commun de RMN pour l'aide lors de certaines analyses RMN et le temps qu'il et elles m'ont consacré.

Enfin, je remercie d'avance les membres du jury qui prendront le temps de juger ce travail, en espérant que cette tâche ne leur sera pas trop pénible, et qu'ils prendront autant de plaisir à lire ce manuscrit que celui que j'ai pris lors de ces trois années.

## ABREVIATIONS UTILISEES

### Noms de composés chimiques :

APTES : 3-aminopropyltriéthoxysilane	$\text{NH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-Si(OEt)}_3$
APTMS : 3-aminopropyltriméthoxysilane	$\text{NH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-Si(OMe)}_3$
Acac : Acétylacétone ou acétylacétonate	Voir partie IV
BDAC : Benzyltriméthylhexadécylammonium chloride	Voir partie IV
CTAB : Cetyltriméthylammonium bromide	$(\text{C}_{16}\text{H}_{33})\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \text{ Br}^-$
CTAC : Cetyltriméthylammonium chloride	$(\text{C}_{16}\text{H}_{33})\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \text{ Cl}^-$
C <sub>x</sub> ADPTES : alkylamidopropyltriéthoxysilane	$\text{R-CO-NH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-Si(OEt)}_3$
MAPTMS : N-méthylaminopropyltriméthoxysilane	$\text{CH}_3\text{-NH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-Si(OMe)}_3$
HQL : 8-hydroxyquinoline	Voir partie IV
MHQ : 2-méthyl-8-hydroxyquinoline	Voir partie IV
MTEOS : Méthyltriéthoxysilane	$\text{CH}_3\text{-Si(OEt)}_3$
DMAPTMS : N,N-diméthylaminopropyltriméthoxysilane	$(\text{CH}_3)_2\text{-N-(CH}_2\text{)}_3\text{-Si(OMe)}_3$
PFA : Perfluoroalkoxy (polymère fluoré)	
THF : Tétrahydrofurane	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$
TMS : Tétraméthylsilane	$\text{Si(Me)}_4$
VTEOS : Vinyltriéthoxysilane	$\text{CH}_2=\text{CH-Si(OEt)}_3$

### Autres termes :

ATG : Analyse thermogravimétrique
ATR : Réflexion totale atténuée
AR : Facteur de forme (aspect ratio en anglais)
BET : (théorie de) Brunauer, Emmett et Teller
DLS : Diffusion dynamique de la lumière
DRX : Diffraction des Rayons X
DSC : Analyse Calorimétrique Différentielle
LSPR : Résonance plasmonique de surface longitudinale
OPL : Limitation optique ( <i>Optical Power Limiting</i> )
PALS : Spectroscopie par durée de vie de positronium
RMN : Résonance magnétique nucléaire
RSA : Absorption saturable inverse ( <i>Reverse saturable absorption</i> )
TPA : Absorption à deux photons
UPD : Dépôt sous potentiel ( <i>UnderPotential Deposition</i> )

# TABLE DES MATIERES

<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	<b>1</b>
<b>PARTIE I : LES MATERIAUX OBTENUS PAR PROCEDE SOL-GEL : APPLICATION A LA PROTECTION OPTIQUE</b>	<b>3</b>
<b>I. Elaboration et mise en forme par le procédé sol-gel</b>	<b>3</b>
A. Généralités sur la méthode sol-gel	3
B. Les bases de la chimie sol-gel	4
C. Influence des conditions opératoires	6
1) Influence du pH sur les mécanismes d'hydrolyse-condensation <sup>24-26</sup>	6
2) Choix du catalyseur	10
3) Influence des groupements portés par le silicium	11
D. Elaboration des matériaux monolithiques	12
<b>II. Application à la protection optique : cas de la limitation optique</b>	<b>13</b>
A. Principe et problématiques de la limitation optique	13
B. Introduction à l'optique non-linéaire	15
C. Phénomènes mis en jeu et propriétés	17
D. Matériaux monolithiques pour la limitation optique	20
1) Etat de l'art des matériaux monolithiques pour la limitation optique	21
2) Contrôle de l'interface chromophore/matrice en milieu sol-gel	22
<b>PARTIE II : MISE AU POINT DE MATRICES MONOLITHIQUES PAR PROCEDE SOL-GEL</b>	<b>23</b>
<b>I. Système de référence et cahier des charges</b>	<b>23</b>
<b>II. Etude des conditions d'élaboration des sols et contrôle du taux de condensation</b>	<b>26</b>
A. Influence de la nature du catalyseur et de sa concentration	26
1) Utilisation d'acide chlorhydrique	26
2) Utilisation d'acide citrique	27
B. Variation du taux d'hydrolyse	28
C. Influence de la température	29
1) Cas de la catalyse à l'acide citrique	29
2) Cas de la catalyse à l'acide chlorhydrique	29
D. Cas particulier : distillation de l'alcool formé	30
E. Influence du solvant de dispersion sur la structure du matériau	31
<b>III. Etude du procédé de gélification</b>	<b>35</b>
A. Gélification en milieu neutre	35
B. Gélification en milieu basique	35
1) Etude RMN <sup>29</sup> Si de la cinétique de gélification	38
2) Cas des ions fluorures et des bases non-siliciées	39
C. Gélification accélérée en milieu neutre	40
<b>IV. Etude de l'influence de la composition chimique de la matrice</b>	<b>41</b>

A. Synthèse des alkylamidopropyltriéthoxysilanes	42
B. Influence des groupements non-hydrolysables	43
1) Cas des silanes hydrophobes	43
2) Cas des silanes hydrophiles	45
3) Influence sur la porosité	46
<b>V. Récapitulatif des méthodes de préparation des sols</b>	<b>47</b>
<b>VI. Conclusions</b>	<b>48</b>
<b>PARTIE III : MONOLITHES DOPES : APPLICATION A LA LIMITATION OPTIQUE</b>	<b>50</b>
<b>I. Matériaux pour le visible</b>	<b>50</b>
A. Chromophores étudiés	50
B. Synthèse des matériaux et mise en forme	52
C. Caractérisation des matériaux obtenus	53
1) Caractérisation de la structure du matériau	53
2) Transmittance et indice de réfraction des matériaux	56
3) Luminescence et mesures de durée de vie	56
4) Réalisation d'assemblages	63
D. Optique non-linéaire et tests en limitation	64
1) Matériaux dopés au PE2 ou PE3	65
2) Matériaux dopés avec des mélanges PE2/PE3	66
<b>II. Matériaux pour l'infrarouge</b>	<b>67</b>
A. Choix des chromophores	67
B. Propriétés optiques en solution	68
C. Synthèse et mise forme des matériaux	69
D. Propriétés en limitation optique	71
<b>III. Conclusions</b>	<b>72</b>
<b>PARTIE IV : MATERIAUX MONOLITHIQUES ET EFFETS PLASMONIQUES</b>	<b>74</b>
<b>I. Rappels bibliographiques sur les nanoparticules métalliques</b>	<b>74</b>
A. Résonance plasmon et champ proche	74
B. Synthèse de nanoparticules d'or	75
1) Synthèse de nano-bâtonnets d'or	76
2) Synthèse de bipyramides d'or	78
3) Mécanismes de croissance en présence d'ions Ag <sup>+</sup>	80
<b>II. Synthèse de nanoparticules d'or au laboratoire</b>	<b>81</b>
A. Nanoparticules sphériques	81
B. Nanoparticules anisotropes	83
1) Nanobâtonnets d'or	83
2) Nanobipyramides d'or	92
<b>III. Intégration des nanoparticules dans les monolithes</b>	<b>104</b>
A. Fonctionnalisation : mise au point d'un polymère siliconé	105
B. Fonctionnalisation et extraction des particules d'or.	108

C. Application à la purification des bipyramides allongées	109
D. Influence sur les propriétés optiques des chromophores	109
1) Caractérisation des matériaux en spectroscopie UV-visible	111
2) Mesures en limitation optique et conclusions	112
<b>IV. Conclusions</b>	<b>116</b>
<b>PARTIE V : PARTIE EXPERIMENTALE / MODES OPERATOIRES DETAILLES</b>	<b>117</b>
<b>I. Caractérisations – Appareils utilisés</b>	<b>117</b>
1) Analyses RMN	117
2) Analyses infrarouge à transformée de Fourier	117
3) Détermination de porosité par adsorption-désorption d'azote (BET)	117
4) Analyses ellipsométriques (indices de réfraction)	117
5) Microscopie Electronique à Balayage	117
6) Porosimétrie à diffusion de positronium	118
7) Analyse calorimétrique différentielle (DSC)	118
8) Spectrophotométrie et luminescence (matériaux pour la limitation)	118
9) Analyses en limitation	118
10) Spectrophotométrie UV-Visible-NIR (solutions de particules d'or)	118
11) Analyse granulométrique (DLS)	118
12) Microscopie Electronique en Transmission	118
<b>II. Protocoles de la partie II</b>	<b>119</b>
A. Préparation des sols de MTEOS	119
1) Protocole initial	119
2) Protocole utilisant l'acide citrique	119
3) Protocole avec chauffage haute température (catalyseur HCl) :	120
4) Protocole reposant sur la distillation de l'éthanol :	120
B. Préparation des matériaux	121
1) Gélification par ajout d'aminosilanes	121
2) Gélification par ajout de triméthoxysilane	121
3) Gélification par ajout de triméthoxysilane et de CsF	121
4) Matériaux poreux	122
C. Préparation des amidosilanes	122
D. Préparation des sols de silanes autres que le MTEOS	123
<b>III. Protocoles de la partie III</b>	<b>123</b>
A. Calcul des concentrations	123
B. Préparation des matériaux dopés avec PE1, PE2 et PE3	124
C. Préparation des matériaux pour l'infrarouge	124
D. Préparation des systèmes assemblés	124
<b>IV. Protocoles de la partie IV</b>	<b>124</b>
A. Mode opératoire final de la synthèse des bâtonnets d'or	124
B. Mode opératoire de la synthèse des bipyramides d'or classiques	125
C. Mode opératoire final de la synthèse des bipyramides d'or étirées	125
D. Mode opératoire de la synthèse des polymères fonctionnels	125
E. Fonctionnalisation des particules	126
F. Préparation des matériaux composites particules/chromophores	126

<b>CONCLUSION GENERALE</b>	<b>127</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE</b>	<b>129</b>
<b>ANNEXES</b>	<b>139</b>

## INTRODUCTION GENERALE

Les matériaux pour l'optique constituent un domaine très riche où les publications se comptent par dizaines de milliers du fait de la position centrale de l'optique dans les applications technologiques avancées. Force est de constater que même dans notre quotidien de nombreux instruments et objets sont basés sur des systèmes optiques, qui sont parfois fondamentaux pour ces appareils (fibres optiques, lecteurs CD/DVD, télévision), ou tout simplement pour jouer le rôle d'interface entre la machine et l'homme, comme les écrans que l'on retrouve sur nombre d'outils.

Rien de tout ceci ne serait possible sans l'existence des capteurs optiques. Derrière ce terme, se trouve l'ensemble des systèmes transformant un signal optique en un signal utilisable d'une autre nature. Que ce soit l'œil ou le capteur CCD d'une caméra, leur importance est tout à fait cruciale. Toutefois de par leur nature, ils sont sensibles à l'intensité des flux lumineux auxquels ils sont exposés. Il est donc parfois nécessaire de les protéger, que ce soit en utilisant des lunettes de soleil par exemple, ou un filtre dans le cas d'un appareil photo.

Toutefois, dans le cas de flux lumineux extrêmement intenses, des protections spécifiques sont nécessaires. Les limiteurs optiques sont une des solutions possibles. Ces derniers, basés sur les propriétés d'optique non-linéaires permettent de fixer un seuil à l'intensité lumineuse transmise au travers d'un matériau. Les matériaux possédant des propriétés de limitation trouvent donc de nombreuses applications dans le domaine de l'optique pour la protection contre les expositions aux lasers. Les lasers sont des sources lumineuses énergiquement très denses et peuvent délivrer un grand nombre de longueurs d'onde, ce qui implique des protections adaptées recouvrant un large domaine spectral. Leur utilisation civile mais aussi militaire rend encore plus pressant l'élaboration d'une solution face au problème de sécurité qu'ils constituent.

C'est pourquoi la recherche sur les matériaux limiteurs a émergé peu après la mise au point des premiers lasers dans les années 1960. Les systèmes élaborés sont généralement constitués d'une matrice (liquide ou solide) optiquement inactive le plus souvent, dans laquelle sont dispersées ou dissoutes des molécules ou particules qui possèdent les propriétés de limitation. Cette dilution permet de limiter les couplages entre molécules mais aussi de dissiper l'énergie générée au niveau des molécules actives, ces dernières étant généralement des composés organométalliques ou organiques moyennement stables.

Un des grands problèmes rencontré ces dernières années est d'intégrer ces systèmes moléculaires limiteurs à des dispositifs de protections optiques (lentilles...). Les dispositifs liquides ne sont pas pratiques d'utilisation (fragiles et sensibles à la température) laissant les dispositifs solides comme la meilleure alternative pour une éventuelle application. Néanmoins, l'obtention d'un matériau solide efficace reste un challenge. En effet, la réalisation de matériaux par voie sol-gel (xérogels dopés) offrant de bonnes propriétés optiques (transmission optique linéaire, forte concentration en molécules actives) et mécaniques, reste très délicate. L'obtention de matériaux sol-gel monolithiques de taille importante exempts de défauts n'est pas aisée et



l'incorporation de grandes quantités de chromophores induit souvent des fracturations ou la formation d'inhomogénéités (cristaux, diffusion).

Un des autres problèmes de ces matériaux est la stabilité et la solubilité des molécules actives. Certaines ne supportent pas les conditions acides ou basiques habituellement utilisées en milieu sol-gel, et leur solubilité peut être parfois très faible dans les solvants usuels. Il faut donc optimiser les conditions de fabrications des matériaux en fonction des chromophores.

Ce manuscrit se divisera en quatre grande parties : une première partie bibliographique qui introduira les notions de base sur la chimie sol-gel et la limitation optique, tout en faisant l'état de l'art au niveau des matériaux sol-gel pour la limitation.

La seconde partie sera focalisée sur le premier objectif de notre travail qui est de mettre au point un procédé sol-gel efficace, rapide et polyvalent pour la réalisation de matériaux monolithiques, et compatible avec l'ensemble des chromophores qui seront étudiés par la suite tout en permettant des taux de dopages élevés.

Dans la troisième partie, la réalisation de matériaux hautement dopés en chromophores et l'étude de leurs propriétés optiques seront présentés. L'étude de ces matériaux permettra de vérifier la compatibilité du procédé sol-gel mis au point avec les objectifs de l'étude, ainsi que l'efficacité des dispositifs finaux obtenus.

Par la suite, la quatrième partie sera centrée sur la réalisation de nanoparticules d'or, afin d'étudier une voie potentielle d'amélioration des propriétés de limitation optique : l'incorporation de nanoparticules métalliques au sein du matériau. La limitation optique est un domaine relativement pauvre à ce niveau et les particules métalliques ont déjà fait leurs preuves dans l'exaltation des propriétés optiques linéaires et non-linéaires. La synthèse et l'influence de ces particules sur les résultats en limitation seront donc au cœur de cette partie.

# PARTIE I : LES MATERIAUX OBTENUS PAR PROCEDE SOL-GEL :

## APPLICATION A LA PROTECTION OPTIQUE

Le but de cette partie à visée bibliographique sera d'exposer les notions de base concernant le procédé sol-gel et l'optique non-linéaire afin de permettre de mieux comprendre les problématiques en jeu ainsi que de faire l'état de l'art sur les matériaux concernant la limitation optique, qui est l'application finale de ce travail.

L'accent sera mis sur les matériaux monolithiques, classe de matériaux peu répandue, mais d'une importance cruciale dans le domaine d'applications visées.

### I. ELABORATION ET MISE EN FORME PAR LE PROCEDE SOL-GEL

La réalisation de matériaux pour l'optique a longtemps été et reste un enjeu crucial pour les applications de haute technologie. Les matériaux dopés sont une classe particulière, ces derniers étant constitués d'une matrice qui donne les propriétés initiales (résistance chimique, mécanique, indice de réfraction de base) du matériau final et d'un dopant qui possède généralement les propriétés optiques recherchées, par exemple des propriétés de fluorescence ou d'effet laser.

Il est donc capital d'avoir une matrice stable aux propriétés convenables pour l'application finale. Parmi les divers procédés existant pour réaliser de tels matériaux, la méthode sol-gel fait de plus en plus l'objet d'une attention particulière en raison de sa versatilité et des conditions d'élaboration très douces qu'elle utilise. Grâce aux matrices inorganiques ou hybrides qu'elle permet de synthétiser à coût relativement réduit et à basse température, elle ouvre la porte à de nombreuses applications incompatibles avec les modes de fabrications utilisés habituellement.

#### *A. GENERALITES SUR LA METHODE SOL-GEL*

Les bases du procédé sol-gel ont été découvertes en 1845 par J. J. Ebelmen<sup>1</sup> mais ce procédé n'a pas été exploité avant le milieu du XX<sup>ème</sup> siècle. La première utilisation industrielle date des années 1930 par la firme allemande Schott, avec un brevet sur la fabrication de rétroviseur en 1939<sup>2</sup>. Ce procédé permet d'obtenir des matériaux inorganiques le plus souvent par des réactions d'hydrolyse et de condensation d'alcoxydes métalliques ou autres dérivés organométalliques à des températures relativement faibles en comparaison avec l'habituelle technologie céramique ou verrière. Elle permet par exemple d'obtenir des polymères inorganiques ou hybrides parfaitement transparents, de porosité contrôlable, qui peuvent être dopés avec diverses substances afin de leur conférer des propriétés optiques spécifiques.

Du fait de la faible température d'élaboration et du travail en solvant, il est possible d'incorporer des composés ayant une faible stabilité thermique, ou même des microorganismes<sup>3,4</sup> ce qui ne serait pas possible avec des verres normaux préparés par fusion ou les céramiques préparées par frittage à haute température.

Ce procédé reste toutefois réservé aux applications requérant un minimum de technicité, le coût des précurseurs étant relativement élevé. Par comparaison, un verre de silice réalisé par voie

sol-gel coûte 100 fois plus que son équivalent obtenu par fusion<sup>2</sup>. Les précurseurs à base de silicium sont pourtant les moins chers. De plus, il serait peu pratique pour les industriels du verre du fait des quantités de solvants impliquées. Il reste donc un réservoir majoritairement aux revêtements et aux applications à forte valeur ajoutée.

### B. LES BASES DE LA CHIMIE SOL-GEL

La synthèse de céramiques par voie sol-gel est généralement effectuée à partir d'alcoxydes de formule  $M(OR)_m$  ou  $R'_{nm}(OR)_m$  où M est le plus souvent un métal (typiquement Al, Ti, Zr, V), ou le silicium (dans notre cas) et R ainsi que R' des groupements organiques de type alkyle  $C_nH_{2n+1}$  par exemple<sup>5,6,7</sup>.

La chaîne R' est généralement conservée tout au long du procédé et se retrouve alors dans le matériau final. Il est tout à fait possible d'intégrer des fonctionnalités sur la chaîne R', par exemple une fonction amine, ou époxy afin d'apporter de nouvelles propriétés au monomère et par conséquent au matériau final.<sup>8-10</sup>

De même, à la place des alcoxydes on peut également utiliser d'autres groupements organiques comme les carboxylates<sup>11,12</sup> ou des groupements chélatants<sup>13,14</sup> comme les dérivés B-dicarbonylés (acétylacétonates, acétoacetates, etc.) ou les polyols, des dérivés aminés<sup>15</sup>, ou tout simplement des halogénures<sup>16</sup> (chlorure par exemple) ou des hydrures<sup>17</sup>. Il est même possible d'utiliser plusieurs groupements différents au sein d'un même monomère afin de pouvoir jouer sur leurs réactivités. Ces groupements sont le plus souvent éliminés dans le procédé lors de l'étape d'hydrolyse, mais leur rôle reste néanmoins important<sup>14</sup>.

Un avantage conséquent de cette voie réside dans le fait que les précurseurs sont souvent liquides ou solides et solubles dans les solvants usuels, rendant également possible les mélanges. Il faut toutefois se méfier des différences de réactivité entre monomères dans ce cas. On voit donc que les possibilités sont quasiment infinies, et l'utilisation finale va définir quel(s) groupement(s) et quels monomères seront choisis.

Les réactions mises en jeu lors de l'élaboration des matériaux sont des réactions d'hydrolyse-condensation. Elles sont provoquées en mettant les précurseurs en présence d'eau et parfois en présence d'un catalyseur. Ces deux étapes ne sont donc jamais parfaitement séparées, mais elles peuvent être contrôlées par l'ajustement du pH du milieu.

Dans un premier temps, les groupements alcoxy sont hydrolysés, partiellement ou totalement selon les conditions, en groupements -OH. Prenons le tétraéthoxysilane (TEOS) comme exemple, dans le cas d'une hydrolyse totale (Figure 1).

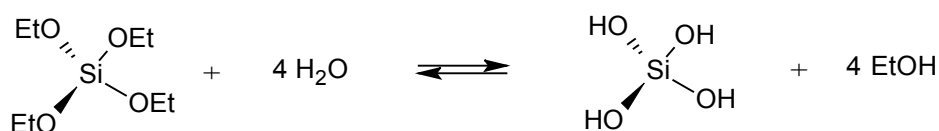


Figure 1 : Schéma réactionnel de l'hydrolyse du tétraéthoxysilane.

Il y a libération d'éthanol et formation de groupements silanols, qui pourront condenser entre eux. C'est la réaction d'oxolation (Figure 2).

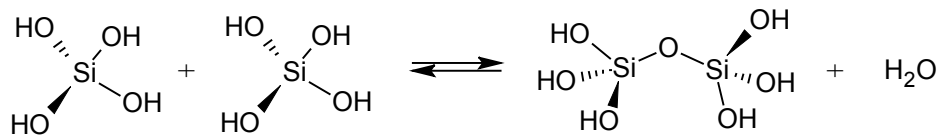


Figure 2 : Schéma réactionnel de la condensation de deux groupements silanols : réaction d'oxolation.

On peut noter que la condensation peut se faire également par réaction d'un alcoxyde avec le monomère hydrolysé : c'est la réaction d'alkoxolation (Figure 3).

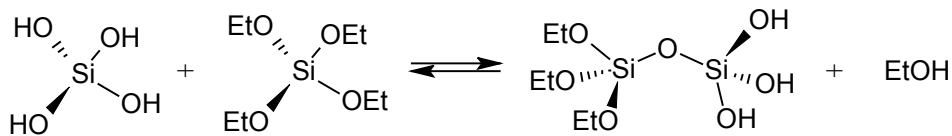


Figure 3 : Schéma réactionnel de la réaction d'alkoxolation.

L'avancement des réactions de condensation se traduit par la formation d'amas oligomériques plus ou moins ramifiés en suspension dans le solvant de synthèse, c'est à dire d'un sol. On peut alors éventuellement ajouter à ce sol d'éventuels chromophores ou nanoparticules, qui donneront des propriétés supplémentaires au matériau final.

Par la suite, les oligomères vont interagir entre eux et se ramifier de plus en plus, occupant une fraction volumique croissante. La viscosité devient progressivement importante et le liquide se fige : c'est la transition sol-gel. Ce gel est ensuite séché pour donner le matériau final, qui peut être un monolithe dense ou poreux, un film si le sol avait été appliqué sur une surface, ou même une poudre (Figure 4).

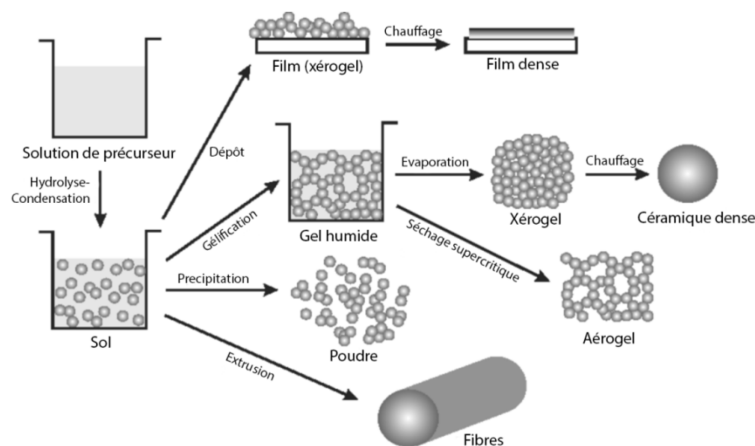


Figure 4 : Schéma des différentes possibilités offertes par le procédé sol-gel.<sup>18</sup>

La texture des matériaux obtenus par cette voie dépend intimement de la nature exacte du monomère utilisé mais aussi des conditions de préparation du sol et de séchage. De nombreux paramètres (pH, température, etc.) peuvent être modifiés pour dessiner le matériau cible. Par exemple, l'ajout de bases ou d'acides influence la cinétique de gélification (les bases accélèrent la cinétique de condensation, les acides accélèrent celle de l'hydrolyse), l'utilisation de solvants spécifiques ou de tensioactifs peuvent permettre de contrôler la porosité<sup>19-21</sup>.

Il est à noter qu'il existe des procédés sol-gel non-hydrolytiques<sup>22,23</sup>, reposant souvent sur la réactivité des groupement portés par le métal entre eux. Toutefois ces procédés sont peu

applicables dans la préparation de matériaux monolithiques dopés, les conditions étant bien moins douces, et la réactivité des groupements en présence les rendant souvent incompatibles avec l'utilisation de nombreux chromophores organiques. Nous nous bornerons donc aux procédés hydrolytiques ici.

Dans le procédé sol-gel, le silicium a pour avantage sa faible réactivité qui permet un contrôle aisé des étapes d'hydrolyse et de condensation<sup>5</sup>. Les alcoxydes de silicium sont stables grâce au faible rayon ionique du silicium (0,26 nm), son électronégativité intermédiaire et à la saturation de sa coordinance qui est de 4. Les métaux de transition, par exemple le titane, forment des alcoxydes dont la réactivité est de plusieurs ordres de grandeur supérieure<sup>14</sup> à cause d'un rayon ionique plus élevé (0,61 nm pour le titane), d'une électronégativité plus faible et d'une coordinance souvent insaturée (généralement 6 pour le titane). Par conséquent leur utilisation se fait d'une toute autre manière, en privilégiant par exemple des groupements chélatants satisfaisant leur coordinance et le travail sous atmosphère contrôlée.

Le silicium est donc le plus couramment utilisé à cause de sa facilité de mise en œuvre, son coût, mais aussi à cause des bonnes propriétés optiques du matériau final obtenu, la silice, dans le cas des tétraalcoxysilanes.

### *C. INFLUENCE DES CONDITIONS OPERATOIRES*

Parmi les paramètres les plus importants pour le contrôle des réactions sol-gel, le rapport d'hydrolyse noté  $h$ , c'est-à-dire le rapport molaire entre l'eau ajoutée et le précurseur, s'impose logiquement comme un facteur prépondérant dans les procédés sol-gel hydrolytiques. La quantité d'eau et la manière dont celle-ci est introduite est donc un élément clé de la réaction.

On comprend aisément que sur un précurseur très réactif, l'ajout brutal d'eau en grande quantité générera immédiatement des précipités non désirables, et à l'inverse, un ajout d'eau en trop faible quantité ne permettra pas d'hydrolyser la totalité du précurseur. Ceci est donc également dépendant de la réactivité du précurseur de départ.

La température a également une certaine importance sur le plan du contrôle cinétique des réactions d'hydrolyse-condensation, les réactions étant accélérées quand la température augmente.

Toutefois un autre paramètre revêt un aspect crucial, particulièrement dans le cas du silicium : le pH du milieu réactionnel. Ce dernier gouverne directement les réactions d'hydrolyse et de condensation.

#### 1) Influence du pH sur les mécanismes d'hydrolyse-condensation<sup>24-26</sup>

Particulièrement dans le cas du silicium, le pH a une importance du même ordre, voire supérieure dans certains cas, que le rapport d'hydrolyse, notamment à cause des cinétiques plutôt lentes des réactions d'hydrolyse-condensation. Il est connu que le pH contrôle directement les réactions d'hydrolyse et de condensations comme le montre le graphique suivant dans le cas du TEOS (Figure 5).

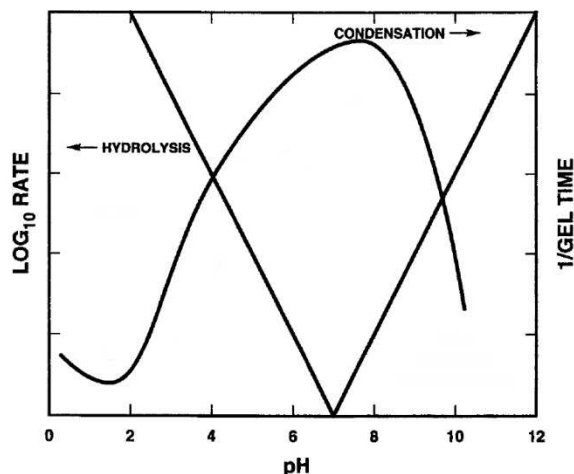


Figure 5 : Illustration des cinétiques d'hydrolyse et de condensation du TEOS en fonction du pH. La cinétique de condensation est estimée par le biais du temps de gélification<sup>24</sup>.

Ceci montre l'action catalytique des ions  $H^+$  ou  $OH^-$  sur ces deux réactions. A partir de ce simple graphique on peut en déduire les grandes lignes de l'influence du pH sur les réactions d'hydrolyse-condensation.

La cinétique d'hydrolyse est minimale pour un pH de 7 (neutralité de l'eau), ce qui correspond à la concentration minimale en  $H^+$  et  $OH^-$ . Les deux espèces semblent donc catalyser la réaction d'hydrolyse.

La cinétique de condensation, quant à elle, a un minimum vers  $pH=2$ , qui correspond au point isoélectrique pour la silice<sup>25</sup>. On voit également une chute de la cinétique vers les  $pH>8$  : dans cette gamme de pH il y a compétition avec la redissolution de la silice<sup>24</sup>, qui correspond au clivage des ponts Si-O-Si : on a alors une dépolymérisation. Les mécanismes de ces réactions ont été étudiés dans la littérature, et selon le pH, des différences apparaissent. En milieu neutre ( $pH=7$ ) l'hydrolyse se déroule selon le mécanisme suivant (Figure 6).

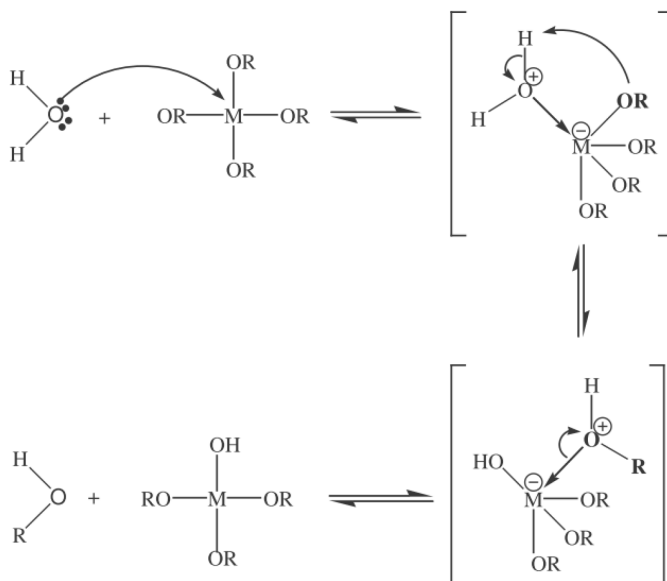


Figure 6 : Mécanisme de l'hydrolyse en milieu neutre

La réaction sans catalyseur est lente pour deux raisons. Premièrement, l'eau est un mauvais nucléophile, donc sa capacité à attaquer le silicium est faible. Deuxièmement, le groupement alcoxy est un mauvais groupe partant, donc sa protonation est nécessaire. Mais compte-tenu des conditions de pH, cette protonation est limitée. L'ajout d'ions  $H^+$  va donc permettre la formation d'un meilleur groupe partant en protonant un des groupements alcoxy dès le début de la réaction (Figure 7).



Figure 7 : Protonation du précurseur en milieu acide.

La réaction d'hydrolyse est donc fortement accélérée comme le montre la Figure 8.

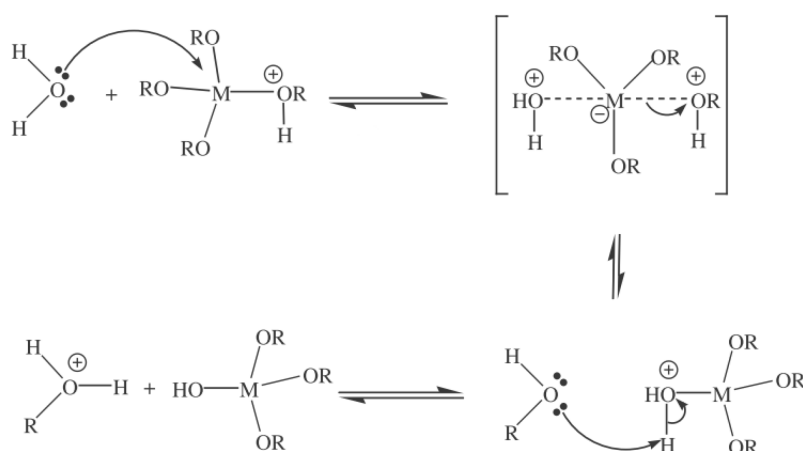


Figure 8 : Mécanisme d'hydrolyse en milieu acide.

L'alcoxonium formé à la fin de la réaction, peut transférer son proton à un alcoxy ou à une molécule d'eau pour régénérer le catalyseur. On peut noter que la réactivité du précurseur va décroître au fur et à mesure du nombre de groupements hydrolysés, du fait des effets inductifs des groupements  $-OH$  qui appauvriront le métal en électron et défavoriseront la formation de l'intermédiaire positivement chargé.

En milieu basique c'est l'ion hydroxyde qui se substitue à l'eau comme agent nucléophile dans la réaction du fait de sa plus grande réactivité (Figure 9).

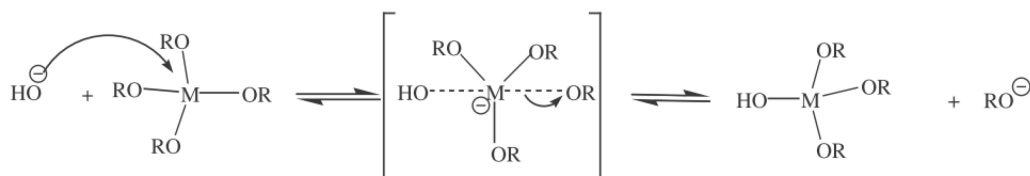


Figure 9 : Mécanisme d'hydrolyse en milieu basique.

Cette fois, la réactivité du précurseur augmentera à chaque étape d'hydrolyse, du fait de la forte charge négative portée par le silicium dans l'intermédiaire réactionnel qui se trouve stabilisée dans le cas de groupements attracteurs d'électrons tels que les hydroxy, mais aussi notamment à cause des effets stériques, grâce à la faible taille des groupements  $-OH$ . Il est à noter que là aussi, l'alcoolate formé, réagit avec l'eau pour régénérer le catalyseur.

Nous avons vu que dans le cas de la condensation des tetraalcoxysilanes, deux réactions sont observées. La réaction d'alcoxolation, qui se produit entre une molécule non hydrolysée et une molécule au moins partiellement hydrolysée (Figure 10) en générant une molécule d'alcool. Cette réaction est donc favorisée à de faibles rapports d'hydrolyse quand un grand nombre de groupement alcoxy n'a pas été hydrolysé.

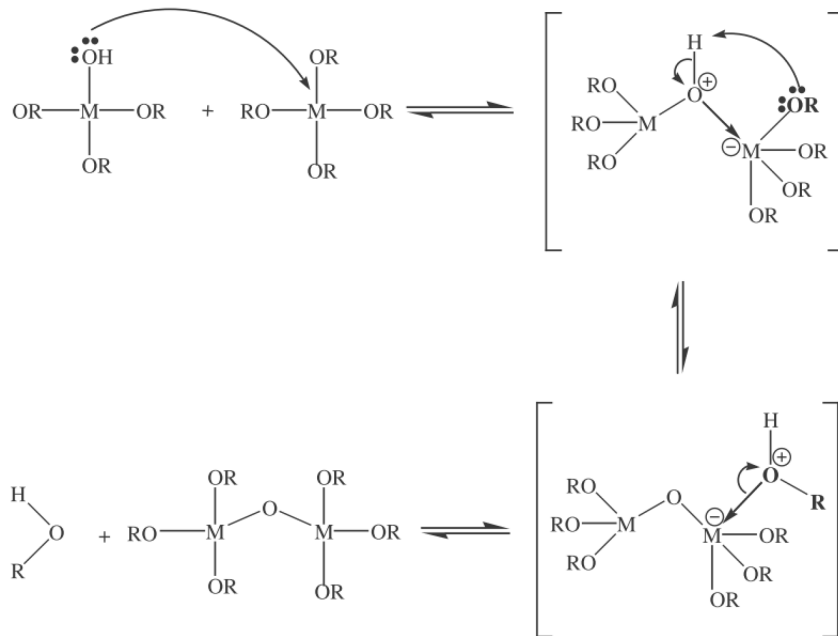


Figure 10 : Mécanisme de la réaction d'alcoxolation.

Et la réaction d'oxolation, qui se produit entre deux molécules au moins partiellement hydrolysées, génère in fine une molécule d'eau (Figure 11).

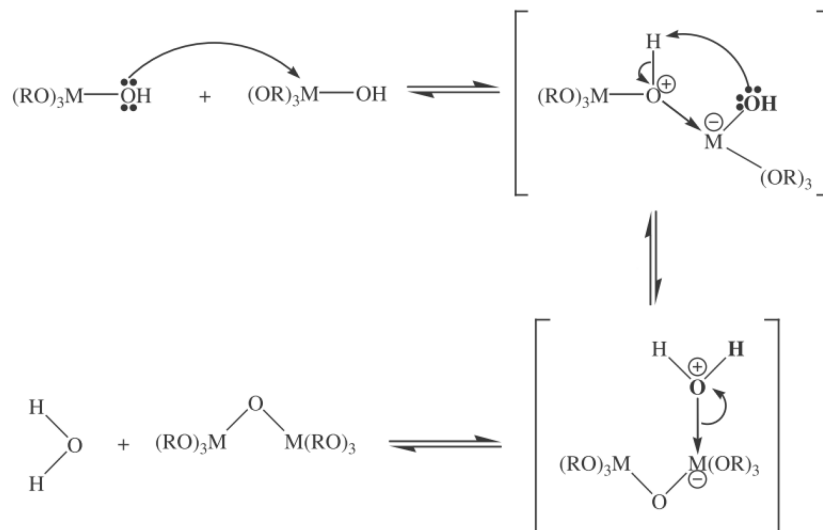


Figure 11 : Mécanisme de la réaction d'oxolation.

L'influence du pH sur ces deux réactions est similaire à l'étape d'hydrolyse et se fait par protonation des groupements partants en milieu acide ou par déprotonation d'un groupement hydroxy puis action du  $(OR)_3SiO^-$  formé comme agent nucléophile en milieu basique.



Au final, en tenant compte de ces mécanismes et des cinétiques observées (Figure 5), on peut voir qu'un pH acide favorise la substitution des groupes -OR par l'eau (donc l'hydrolyse) pour  $\text{pH} < 4$  environ, les réactions d'hydrolyses sont prépondérantes sur les réactions de condensation. On peut donc s'attendre à la formation d'espèces constituées de longues chaînes peu ramifiées dans ces conditions. A l'inverse, un pH plus basique en revanche privilégie les réactions de condensation, particulièrement dans des pH compris entre 4 et 10 où les cinétiques des réactions de condensation sont bien supérieures à celle des réactions d'hydrolyse. La formation de particules denses est donc prévisible.

Il faut également noter que ces réactions sont équilibrées, et les réactions inverses peuvent se produire à pH très acide ( $\text{pH} < 2$ ) dans le cas de l'hydrolyse (on a alors une réesterification) car l'on protonne les groupements hydroxy portés par le silicium, ou en milieu basique ( $\text{pH} > 10$ ) pour la condensation avec clivage des ponts Si-O-Si et formation de silanolates.

Dans le cas de la fabrication de matériaux monolithiques et de films, on a besoin d'oligomères modérément ramifiés et la stabilité des sols est un critère important. Par conséquent, la synthèse de ces sols se fait le plus souvent en milieu acide avec des  $\text{pH} < 4$ , avec dans certains cas, un basculement du pH en milieu basique lors de la mise en œuvre du sol afin d'enclencher la gélification. Le choix des acides ou bases (forts, faibles) utilisées revêt donc son importance.

## 2) Choix du catalyseur

Pour influencer le pH on utilise souvent les acides forts (HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ou les bases fortes (NaOH, KOH, NaOMe), mais on peut également utiliser des acides/bases faibles comme l'acide acétique, l'acide citrique, ou les hydrogénocarbonates.

Le Tableau 1 montre l'influence des acides utilisés sur le temps de gélification de sols de TEOS.

Catalyseur (0,05eq)	pH	Temps de gélification
HCl	<0,05	92
HNO <sub>3</sub>	<0,05	100
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	<0,05	106
HF	1,90	12
CH <sub>3</sub> COOH	3,70	72
NH <sub>4</sub> OH	9,95	107
Aucun	5,00	1000

Tableau 1 : Temps de gel en fonction du catalyseur, pour des solutions de TEOS dans l'éthanol avec 4 équivalents d'eau et 0,05 équivalent de catalyseur.<sup>27</sup>

On voit clairement que pour l'acide acétique (AcOH) qui est un acide faible, bien que le pH du milieu soit largement inférieur comparé aux acides forts, la gélification intervient dans une gamme de temps inférieure aux acides forts. Une hypothèse avancée dans ce cas est la formation de dérivés de type silyl ester instables qui vont réagir rapidement pour donner les groupements silanols<sup>27</sup>. Toutefois, il faut aussi considérer les acidités extrêmes des solutions d'acides forts à la même concentration. L'acidité plus faible de ce catalyseur par rapport aux acides forts, peut expliquer des réactions de condensations plus rapides (voir Figure 5), ce qui peut expliquer le temps de gélification plus rapide que les acides forts.

Le cas le plus intéressant est celui des ions fluorures. La vitesse de gélification est plus élevée de 2 ordres de grandeur comparé aux acides forts et d'un ordre de grandeur par rapport à l'acide acétique. Si l'on considère les cinétiques de la Figure 5, ce résultat n'est pas explicable. En effet, l'effet observé n'est pas un simple effet de pH mais un effet lié à la nucléophilie de l'ion fluorure<sup>26</sup>. Ce dernier est de taille comparable à OH<sup>-</sup> et peut également augmenter la coordination du silicium. On a la formation d'intermédiaire activés pentacoordinés<sup>28</sup> (Figure 12).

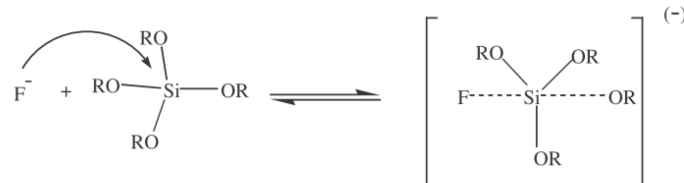


Figure 12 : Action de l'ion fluorure sur un tétraalcoxysilane

La formation de cet intermédiaire pentacoordiné étire et fragilise les autres liaisons du silicium, favorisant les attaques d'autres nucléophiles (formation d'intermédiaires hexacoordinés) et le départ des groupements -OR portés par le silicium. On a donc une réaction SN2 bimoléculaire avec d'abord l'attaque de l'ion fluorure suivie de l'attaque de l'eau.

### 3) Influence des groupements portés par le silicium

Compte-tenu du caractère SN2 des réactions mises en jeu, les groupements portés par le silicium sont à prendre en compte. Des effets stériques sont attendus, mais également des effets électroniques (groupements donneurs ou attracteurs) qui vont influencer la densité électronique sur le silicium, particulièrement dans le cas où le silicium portent des chaînes carbonées non hydrolysables, comme dans les alkyltrialcoxysilanes.

Cette influence dépend du pH car comme nous l'avons vu précédemment, les réactions en milieu acide sont favorisées par une forte densité électronique sur le silicium afin de stabiliser l'intermédiaire positivement chargé. Par conséquent les groupements donneurs d'électrons améliorent la vitesse de réaction. En milieu basique, une faible densité électronique au niveau du silicium est primordiale. Par conséquent, les groupements attracteurs d'électrons accélèrent la réaction<sup>29</sup>. Ceci peut être résumé par la Figure 13.

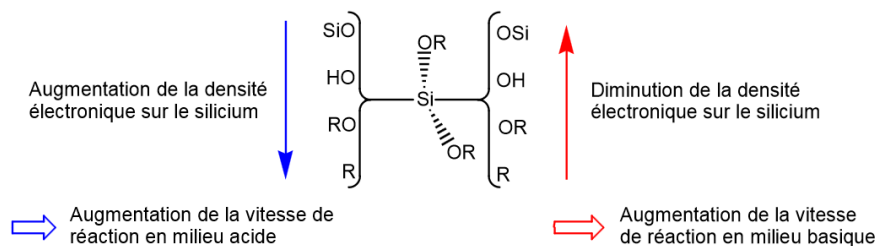


Figure 13 : Schéma montrant les effets des groupements sur la réactivité dans le cas du silicium<sup>30</sup>.

Expérimentalement, en milieu acide, les résultats montrent bien les effets des groupements donneurs d'électrons (MTEOS plus rapide à hydrolyser que le TEOS), mais quand la longueur de chaîne augmente, les effets stériques prennent le dessus. En milieu basique, les effets attracteurs sont prépondérants, ce qui augmente les vitesses de plusieurs ordres de grandeurs dans certains cas.<sup>24,29</sup>

## D. ELABORATION DES MATERIAUX MONOLITHIQUES

L'élaboration de matériaux sol-gel monolithiques est un procédé assez bien maîtrisé dans la littérature, mais qui n'en reste pas moins délicat.

Globalement, l'obtention du monolithique à partir d'un sol se fait en trois étapes :

- Moulage du sol et gélification
- Vieillissement du gel humide obtenu avec rétractation du solide (synérèse)
- Evaporation lente du solvant jusqu'à obtenir un matériau « sec »

Le problème principal dans l'obtention de ce genre de matériaux se situe au niveau du séchage, de grandes quantités de solvants étant généralement emprisonnées au sein de la porosité du matériau. L'évaporation du solvant provoque alors l'apparition de force capillaires, particulièrement intenses dans le cas de pores nanométriques.<sup>31</sup> La pression  $\Delta P$  exercée par le fluide sur les parois d'un capillaire est donnée par l'équation de Young-Laplace (Figure 14).

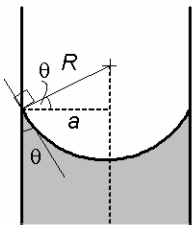
$$\Delta P = \frac{2\gamma}{R} = \frac{2\gamma \cos \theta}{a}$$


Figure 14 : Equation de Young-Laplace et schéma explicatif.

Dans la Figure 14,  $\theta$  est l'angle de contact au niveau du ménisque, entre le fluide et le solide, directement dépendant des propriétés du fluide et du solide et  $\gamma$  est la tension de surface du fluide. Le cas idéal serait celui d'un angle de contact égal à  $90^\circ$  (pas de ménisque) pour lequel  $\Delta P=0$ . Globalement, des capillaires très petits et un solvant avec une forte tension de surface, augmentent les forces mises en jeu et donc le risque de fracture.

Ces fractures ont fortement limité la formation de matériaux massifs de taille supérieure au centimètre lors des premières préparations de matériaux sol-gel monolithiques<sup>31,32</sup>. Toutefois, les chercheurs ont trouvé plusieurs moyens de limiter ce phénomène<sup>5</sup> :

- Faire un séchage supercritique du matériau
- Faire des matériaux possédant de très larges pores
- Evaporer très lentement le solvant
- Utiliser des additifs/solvants pour minimiser la tension de surface

Le séchage supercritique, est une étape quasi-incontournable pour la réalisation de monolithes fortement poreux (aérogels)<sup>19</sup>, mais nécessite des conditions expérimentales particulières (pression élevée, utilisation de CO<sub>2</sub> liquide) et surtout un équipement coûteux. Toutefois, les matériaux obtenus sont de très bonne qualité et peuvent être de taille importante.<sup>33</sup> Il est à noter que de nouvelles méthodes de synthèse d'aérogels ne nécessitant pas de séchage supercritique ont vu le jour<sup>20,34</sup>. Pour obtenir un matériau dense, un traitement thermique est nécessaire et les matériaux densifiés sont généralement exempts de défauts.<sup>35</sup>

La fabrication de matériaux à très larges pores<sup>32,36</sup> utilise le fait qu'une taille de pores très élevée limite les forces capillaires en jeu, mais la densification des matériaux obtenus n'est pas aussi aisée qu'avec un séchage supercritique.

L'évaporation lente du solvant<sup>8,36</sup> est la solution la plus simple expérimentalement parlant, mais implique des temps de séchages allant jusqu'à plusieurs mois, et ce, sans garantir à 100 % d'avoir un matériau monolithique exempt de défauts. Seule l'expérience du manipulateur permet de s'assurer d'un bon résultat, ce qui explique la faible masse de publications sur les matériaux monolithiques.

Enfin, l'ajout d'additifs ou de solvants est relativement facile à mettre en œuvre, soit par changement de solvant lors du séchage du matériau, soit par changement du solvant du sol lui-même ou encore plus simplement, par simple ajout de l'additif au sol initial<sup>37,38</sup>. On appelle alors ces additifs des DCCA pour Drying Chemical Control Agent (ou Additive). Ils permettent de limiter la fracturation des matériaux et d'avoir une distribution étroite de la taille des pores. Leur effet exact est encore mal compris, bien qu'à l'origine les DCCA aient été choisis parmi les solvants à faible tension de surface et haut point d'ébullition afin de permettre de conserver une tension de vapeur quasi-constante lors du séchage<sup>39</sup>. A noter qu'il est également possible des échanges de solvant lors de la préparation du matériau.<sup>40</sup>

Toutefois, ces approches sont délicates pour la fabrication de matériaux denses dopés. Sans même aborder la problématique du taux de dopage que nous verrons plus loin dans ce manuscrit, les températures doivent être conservées les plus basses possible afin de préserver les chromophores, tout en ayant des matériaux relativement denses. Ce problème s'est posé pour la fabrication de matrices sol-gel monolithiques dopés avec des chromophores pour les lasers solides : l'utilisation de matrices de TEOS étant impossible à cause des problèmes de densification, des alkyltrialcoxysilanes<sup>41,42</sup> (notamment le méthyltriéthoxysilane ou MTEOS) et d'autres silanes possédant diverses fonctions comme des fonctions uréthane ou époxy furent utilisés comme précurseurs.<sup>43-45</sup>

La flexibilité engendrée par l'introduction du groupement alkyle plus ou moins hydrophobe et la perte d'une liaison Si-O-Si dans ces hybrides organiques-inorganiques, permet de limiter les problèmes de fractures et d'améliorer les propriétés mécaniques du matériau final. Le contrôle des temps de séchage et l'utilisation de solvants appropriés permet également de jouer sur la porosité tout en conservant des matériaux monolithiques.<sup>5</sup>

## II. APPLICATION A LA PROTECTION OPTIQUE : CAS DE LA LIMITATION OPTIQUE

Grâce au procédé sol-gel il est donc possible de réaliser des matériaux monolithiques de qualité optique et de contrôler la structure du matériau. L'incorporation de divers dopants dans ces matrices permet d'apporter une grande variété de propriétés supplémentaires aux matériaux finaux et notamment des propriétés optiques non-linéaires.<sup>46,47</sup> C'est à ces dernières que nous nous sommes intéressées. Mais avant de présenter les applications du sol-gel en optique non-linéaire et plus précisément à la limitation optique, il est d'abord nécessaire d'introduire quelques notions de base sur ce domaine.

### A. PRINCIPE ET PROBLEMATIQUES DE LA LIMITATION OPTIQUE

L'œil humain et les capteurs optiques sont sensibles et peuvent être endommagés par les sources lumineuses de forte intensité. Il est donc nécessaire de se protéger face à ce type de sources. Parmi les sources les plus intenses, se trouvent les lasers. Ces derniers ont été découverts dans les années 60<sup>48</sup> et sont de plus en plus largement utilisés, autant dans les domaines civils que militaires.

Ces dernières années, le nombre d'incidents n'a cessé de croître<sup>49</sup> (Figure 15). En mars 2008, un avion a failli s'écraser à Sydney, le pilote ayant été victime d'une attaque laser exécutée à plusieurs kilomètres de distance. D'autres avions furent attaqués également les jours suivants<sup>50</sup>. Plus récemment, un français a été écroqué pour avoir visé avec un laser un hélicoptère de police aux Etats-Unis, preuve que la dangerosité des lasers est prise au sérieux.

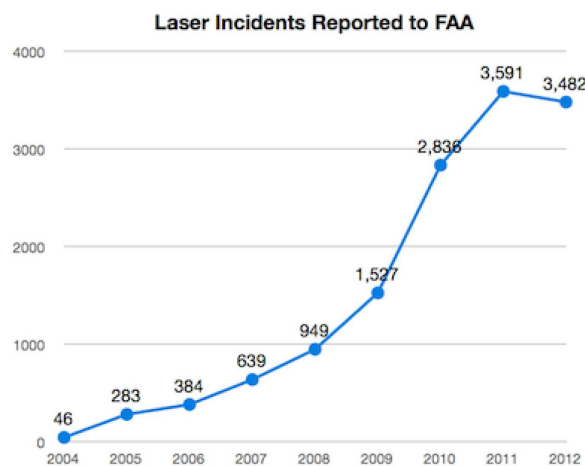


Figure 15 : Nombre d'incidents laser recensés chaque année par la FAA (Federal Aviation Administration) aux Etats-Unis.

Là où de simples protections comme des lunettes de soleil pouvaient suffire, face aux lasers, peu de protections efficaces existent. On peut naturellement citer les filtres et les lunettes de protection spéciales (Figure 16) qui absorbent à certaines longueurs d'onde. Mais ce type de protection est inefficace face aux lasers accordables dont la longueur d'onde d'émission peut grandement varier. De plus, leur coloration est intense conduisant à une perte notable d'informations, et de ce fait la vision du porteur est amoindrie ce qui peut s'avérer préjudiciable.



Figure 16 : Lunettes de protection laser efficaces pour une gamme de longueur d'onde précise.<sup>51</sup>

Les systèmes électroniques qui protègent les capteurs contre les lasers ont également une faiblesse : le temps de réaction. En effet, les impulsions laser peuvent descendre jusqu'à l'ordre de la femtoseconde, ce qui est bien trop rapide pour un système électronique.<sup>52</sup> L'utilisation de systèmes photochromiques ou électrochromiques s'avère également peu efficace pour les mêmes raisons.

C'est là qu'interviennent les matériaux ayant des propriétés optiques non-linéaires, particulièrement ceux ayant des propriétés du 3<sup>ème</sup> ordre, du fait de leurs capacités en limitation optique.

Contrairement aux systèmes précédents ils peuvent :

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

Ceci en fait donc des candidats de choix pour la protection face aux lasers.

La limitation optique peut se faire par l'utilisation des propriétés d'absorption non-linéaire de certains matériaux. Ceci se caractérise par une absorption dont la valeur croît en même temps que l'énergie du rayonnement auquel le matériau est soumis. A partir d'un certain seuil énergétique, le rayonnement transmis par le matériau voit son intensité fixée, quelle que soit celle du rayonnement incident (Figure 17).

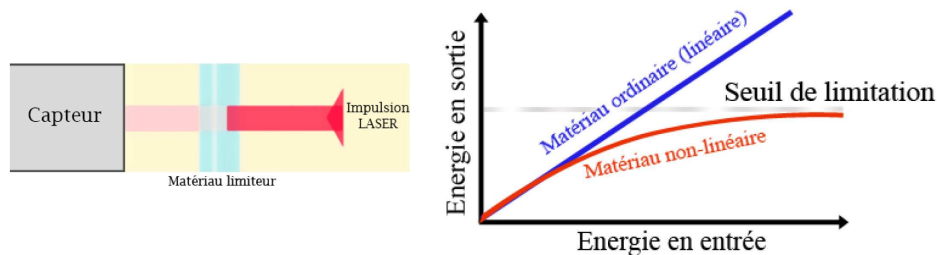


Figure 17 : Représentation schématique du phénomène de limitation optique

Les propriétés d'un dispositif de limitation optique idéal ont été résumées par Justus<sup>53</sup>, Miles<sup>54</sup> et Miller<sup>55</sup> :

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

Par ailleurs, l'American National Standards Institute définit la puissance maximale d'un rayonnement à  $0.5 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  pour les impulsions inférieures à  $17 \mu\text{s}$ .<sup>56</sup>

### B. INTRODUCTION A L'OPTIQUE NON-LINEAIRE

L'optique non-linéaire est un domaine récent qui a connu ses balbutiements en 1961, peu de temps après la création des premiers lasers<sup>48</sup>, quand il a été observé qu'un cristal de quartz pouvait doubler la fréquence incidente de ces derniers<sup>57</sup> : c'est la génération de seconde harmonique, phénomène possible uniquement en optique non-linéaire. En effet, l'observation

des phénomènes d'optique non-linéaire nécessite des rayonnements extrêmement puissants et cohérents, dont la puissance doit être suffisante face aux interactions electron-noyaux (champs électriques de l'ordre de  $5 \cdot 10^{11}$  V/m) que seuls les lasers sont à même de fournir<sup>58</sup>. Il a donc fallu attendre la découverte de ces derniers avant de pouvoir exploiter l'ONL.

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

Au niveau théorique, la lumière est vue comme une onde électromagnétique sinusoïdale qui se propage et qui peut être représentée comme la superposition d'un champ électrique E et d'un champ magnétique B variables. Lorsqu'une onde lumineuse se propage à travers un milieu, le champ électrique exerce une force sur les électrons des atomes en leur imprimant une oscillation forcée et son champ de polarisation P varie.

Si le champ appliqué n'est pas trop important, comme dans le cas des sources lumineuses conventionnelles, alors l'amplitude de la polarisation induite est directement proportionnelle à l'amplitude du champ électrique appliqué. Ceci entre dans la catégorie de l'optique linéaire classique, bien décrite par les phénomènes d'absorption et de réfraction.

On a donc :

$$P = P_0 + \chi_{(1)}E$$

où  $P_0$  est la polarisation permanente du matériau, P la polarisation macroscopique totale,  $\chi_{(1)}$  la susceptibilité du premier ordre et E le champ électrique.

Mais si le champ électrique prend des valeurs très élevées comme c'est le cas avec les laser impulsionnels, la polarisation induite n'est plus directement proportionnelle au champ appliqué. Elle dépend alors également des puissances supérieures du champ électrique et des termes supplémentaires apparaissent dans l'équation de polarisation, responsables d'effets non linéaires du second ou même du troisième ordre<sup>53,55</sup> :

$$P = P_0 + \chi_{(1)}E + \chi_{(2)}E^2 + \chi_{(3)}E^3 + \dots$$

où  $P_0$  est la polarisation permanente du matériau, P la polarisation induite,  $\chi_{(1)}$ ,  $\chi_{(2)}$  et  $\chi_{(3)}$  les susceptibilités du premier, deuxième et troisième ordre.

La réponse du moment dipolaire au niveau d'une molécule soumise à ce champ électrique sera donc :

$$\mu = \mu_0 + \alpha E + \beta E^2 + \gamma E^3 + \dots$$

où  $\mu$  est le moment dipolaire induit de la molécule,  $\mu_{(0)}$  le moment dipolaire permanent,  $\alpha$  la polarisabilité et  $\beta$  et  $\gamma$  les hyperpolarisabilités du premier et deuxième ordre.

Le terme  $\beta$  donne naissance aux phénomènes du second ordre telle la génération de seconde harmonique<sup>57</sup>, la conversion de fréquence<sup>59</sup> ou l'effets Pockels<sup>60</sup> qui permet de modifier l'indice de réfraction d'un matériau par action d'un champ électrique.

Le terme  $\gamma$  est responsable des phénomènes du troisième ordre comme la génération de troisième harmonique<sup>61</sup>, la diffusion Raman, la diffusion Stokes et surtout l'absorption non-linéaire, dans laquelle deux principaux phénomènes se dégagent :

- L'ADP, ou absorption à deux photons qui permet notamment les phénomènes de luminescence multiphotonique comme la fluorescence à deux photons (TPEF) très utile en microscopie<sup>62,63</sup>.
- la RSA, ou absorption saturable inverse, qui est un phénomène d'absorption à l'état excité.

Ces deux phénomènes sont à la base de la limitation optique (OPL) et sont donc des éléments clés pour comprendre comment elle se produit. D'autres phénomènes comme la réfraction non-linéaire pour les semiconducteurs ou la diffusion non-linéaire pour les nanoparticules<sup>64</sup> peuvent également être mis à contribution. Toutefois les performances et l'adaptabilité de ces systèmes sont limitées et ils ne seront pas étudiés ici.

### C. PHENOMENES MIS EN JEU ET PROPRIETES

- **L'absorption à deux photons (TPA)**

L'absorption à deux photons se caractérise par l'absorption de deux photons (souvent de même énergie) en simultanément par la molécule, causant l'excitation d'un électron vers un état final via un état virtuel (Figure 18). Bien que ce processus fut prédit en 1931 par Maria Göppert-Mayer<sup>65</sup>, il n'a pu être observé et caractérisé qu'à partir de l'apparition des lasers dans les années 1960<sup>48,66,67</sup>.

Ce phénomène a trouvé de nombreuses applications comme l'imagerie de fluorescence<sup>62</sup>, la microscopie tridimensionnelle<sup>63</sup>, les lasers à conversion de fréquence<sup>59</sup> et bien sûr la limitation optique<sup>68</sup>.

Le fait que ce phénomène d'absorption nécessite deux photons a pour principal avantage de permettre une grande transparence du matériau en régime linéaire. On peut donc avoir des matériaux très transparents à basse énergie, mais quasiment opaque pour des énergies très élevées.

Les molécules utilisées en ADP, sont généralement de deux types : soit des polymères conjugués, soit des molécules organiques ayant un squelette conjugué permettant une bonne délocalisation des électrons  $\pi$  entre des groupements donneurs ou accepteurs d'électrons (Figure 19).<sup>69-75</sup>

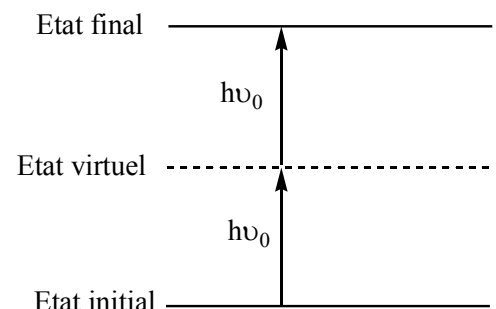


Figure 18 : Illustration schématique de l'absorption à deux photons avec deux photons de même énergie.



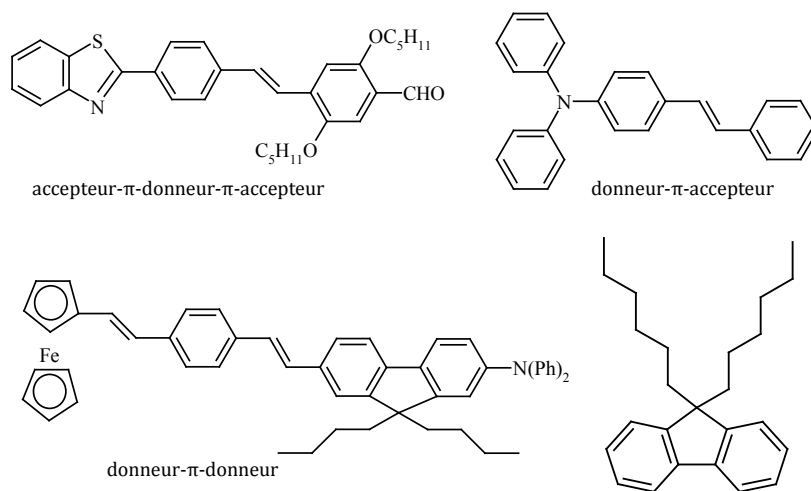


Figure 19 : Exemple de molécules utilisées pour des applications en ADP.

Les premières sont généralement faciles à mettre en œuvre mais ont une faible couverture spectrale, à l'inverse des secondes qui posent quant à elles de gros problèmes lors de l'incorporation dans des matériaux solides.

- **L'absorption saturable inverse (RSA)**<sup>76</sup>

Ce phénomène repose sur l'absorption intense des niveaux excités d'une molécule (Figure 20). Pour l'observer, il faut que les niveaux d'énergie excités aient une absorption plus forte que l'état fondamental.

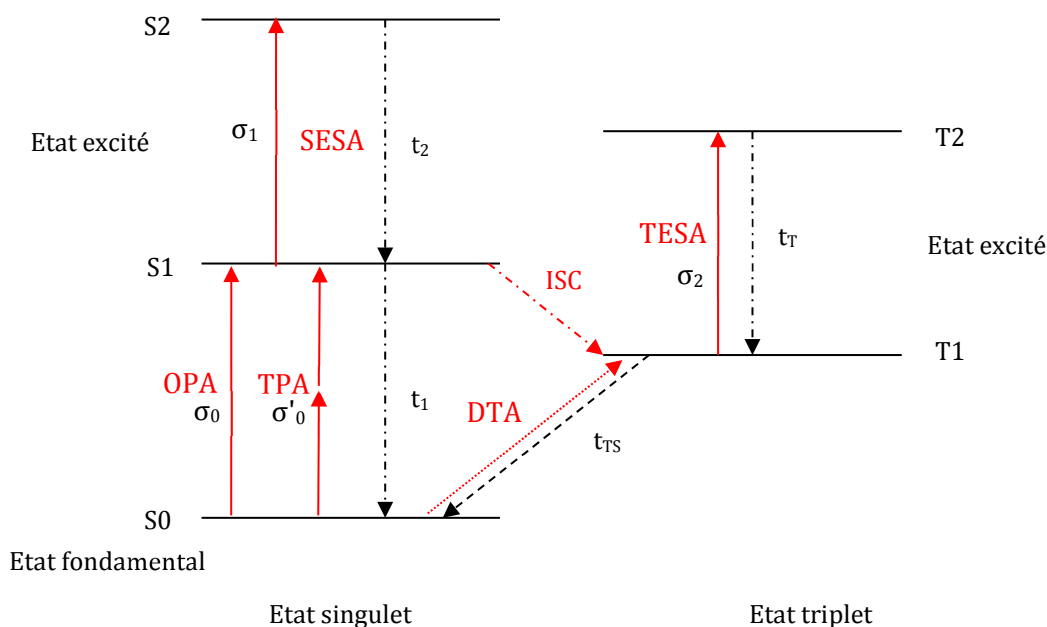


Figure 20 : Diagramme de Jablonski à 5 niveaux d'énergies. Représentation des états singulets  $S_0$ ,  $S_1$  et  $S_2$  et des états triplets  $T_1$  et  $T_2$ , des temps de vie des niveaux singulets  $\tau_1$  et  $\tau_2$  et des niveaux triplets  $\tau_r$  et  $\tau_{rs}$  et des sections efficaces d'absorption des niveaux d'énergie  $\sigma_0$ ,  $\sigma'_0$ ,  $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$  et  $\sigma_r$ . OPA : absorption à un photon. TPA : absorption à deux photons. DTA : absorption directe à l'état triplet. SESA : absorption à l'état singulet excité. TESA : absorption à l'état triplet excité. ISC : couplage intersystème.

Sous un faible flux de photons, la molécule absorbe dans son état fondamental. Quand le flux de photons devient très intense (typiquement un laser), ses états excités vont être plus peuplés que l'état fondamental.

Dans ces conditions, les niveaux excités se mettent à absorber. Or, comme l'absorption des états excités est plus forte que celle de l'état fondamental, alors l'absorption globale de la molécule devient plus importante (régime non-linéaire).

Pour être efficace il faut que la différence d'absorption entre niveau excité et niveau fondamental soit la plus grande possible. A noter que dans certains cas, l'ADP peut servir de mécanisme initiateur à la RSA en peuplant les états excités.

Ces systèmes réagissent instantanément, ce qui les rend très efficaces face aux lasers, toutefois la faible couverture spectrale et la forte coloration des molécules rendent leur utilisation compliquée.

Les molécules présentant le phénomène de RSA sont typiquement des fullerènes et ses dérivés, des molécules aromatiques à structures cycliques telles que les phtalocyanines, naphthalocyanines, ou porphyrines, et enfin des molécules aromatiques présentant des radicaux appelés polarons (Figure 21). La présence d'atomes métalliques complexés dans ces structures type phthalocyanines, renforce également les performances de ces dernières.<sup>77-82</sup>

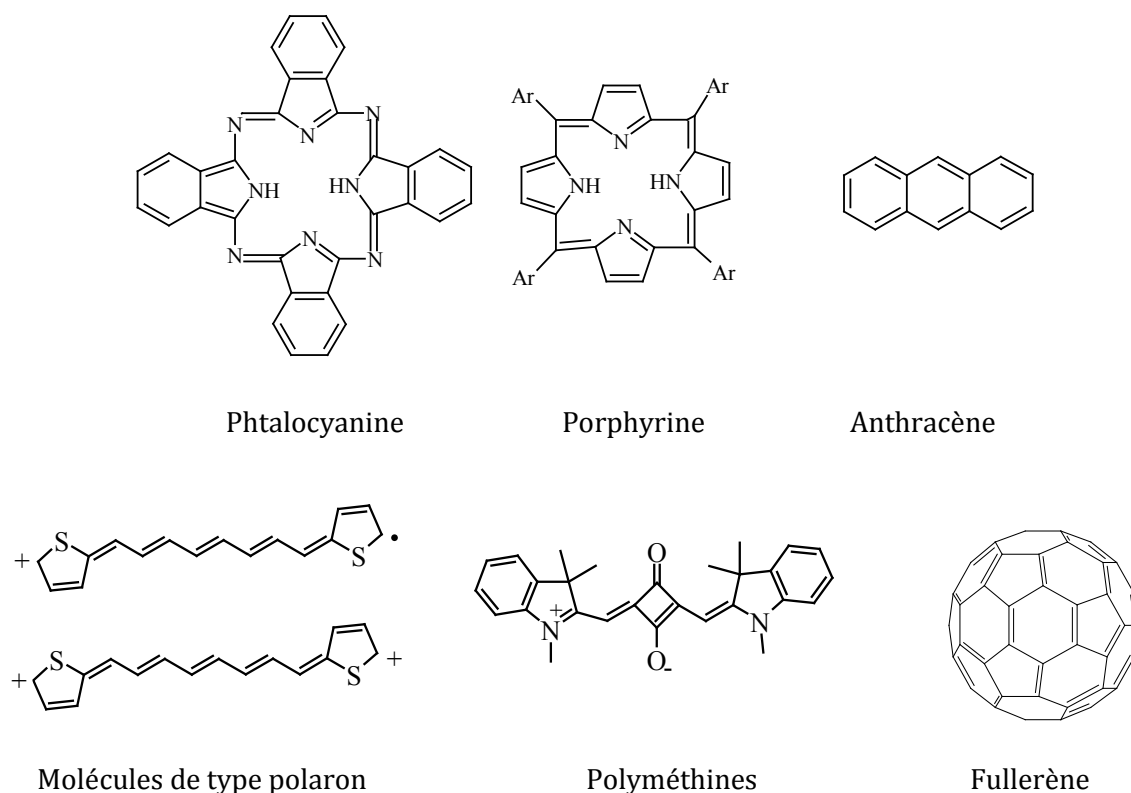


Figure 21 : exemple de molécules présentant le phénomène de RSA.

#### D. MATERIAUX MONOLITHIQUES POUR LA LIMITATION OPTIQUE

Bien que les molécules étudiées se comptent par milliers, les publications sur les matériaux solides pour la limitation optique sont relativement limitées, car la grande majorité des travaux se concentrent sur la limitation optique en milieu liquide sans approche des milieux solides.

La principale problématique dans les milieux solides est le taux de dopage des matériaux. En effet, les propriétés d'OPL dépendent de la concentration en dopant : plus elle est élevée plus le seuil de limitation est bas.<sup>85</sup>

L'objectif est donc d'atteindre les concentrations les plus élevées possibles. Il n'est pas rare que les concentrations maximales réalisables soient de l'ordre de quelques  $\mu\text{M}$  ou du mM. Au-dessus de ces dernières, de nombreux défauts apparaissent : formation de craquelures, bulles, opacité du xérogel, et surtout l'agrégation ou interaction des dopants entre eux à plus ou moins grande échelle, entraînant une baisse voire une perte complète des propriétés optiques des molécules (Figure 22)<sup>97</sup>. Or les concentrations visées sont généralement de l'ordre de quelques dizaines voire centaines de mM surtout dans le cas des systèmes basés sur l'ADP.

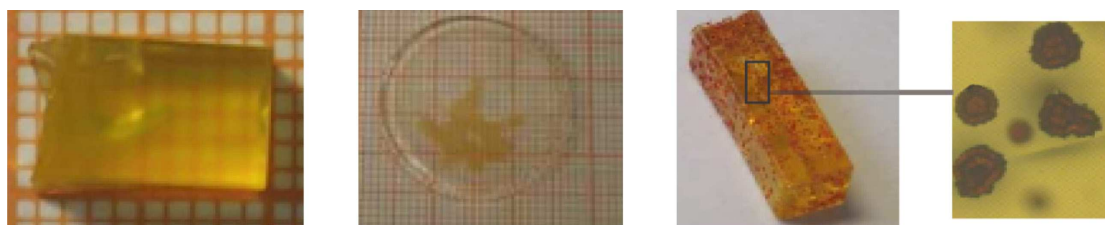


Figure 22 : Exemples de défauts présents dans des xérogels dopés.

Les matériaux dopés peuvent être classés en deux groupes<sup>99</sup> :

- Les matériaux de classe I où les dopants sont simplement dispersés dans la matrice, avec éventuellement des liaisons faibles matrice-dopant.
- Les matériaux de classe II où les dopants sont liés de manière covalente à la matrice. Il est toutefois nécessaire de fonctionnaliser les dopants.

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

Les hybrides de classe II sont plus laborieux à réaliser, la molécule devant être fonctionnalisée avec des groupements lui permettant de se lier à la matrice (typiquement des groupements  $-\text{Si}(\text{OR})_x$  pour les matériaux obtenus par voie sol-gel). De ce fait, la mobilité des molécules de dopants est limitée et une meilleure homogénéité dans le matériau est attendue. Les hybrides de classe II permettent en général d'atteindre des concentrations en dopants plus élevées. Souvent, les hybrides de classe II sont préférables aux hybrides de classe I pour des concentrations élevées, car il est plus facile d'obtenir des matériaux de qualité optique correcte par cette approche. Toutefois le principal inconvénient de la méthode par greffage covalent est que la fonctionnalisation des dopants est parfois difficile à réaliser.

De plus, les hybrides de classe II n'ont pas que des avantages. Du fait de la rigidification des structures et des liaisons covalentes avec la matrice, les propriétés en limitation optique peuvent potentiellement être modifiées par rapport aux hybrides de classe I. Cependant, cet impact n'a pas encore pu être déterminé. Un autre problème est la conservation des chromophores fonctionnalisés qui nécessite un stockage et une manipulation sous atmosphère contrôlée.

Enfin, les matériaux obtenus doivent être peu ou non poreux, la présence d'oxygène au voisinage des chromophores pouvant induire ou amplifier des phénomènes de dégradation tel que le photoblanchiment.

### 1) Etat de l'art des matériaux monolithiques pour la limitation optique

Malgré le peu de publications réalisées sur les matériaux monolithiques pour la limitation optique, on peut toutefois dégager quelques travaux réalisés en milieu polymère organique et en milieu inorganique de type sol-gel.

- Des nanoparticules d'argent dispersées dans une matrice de PMMA.<sup>83</sup>
- Des films PMMA contenant des polymères à base de thiophènes<sup>84</sup> et des colorants organiques efficaces en limitation comme la Rhodamine 6G<sup>85</sup>.
- Des films PMMA utilisant des nanotubes de carbone.<sup>86</sup> Les performances sont bien meilleures en solutions, du fait des mécanismes mis en jeu pour les nanotubes de carbone.
- Des xérogels et des matériaux polymères de type époxy contenant des dérivés de thiophènes : le BBTDOT efficace aux environ de 600 nm <sup>87</sup>. Les matrices sol-gel se sont avérées plus efficaces que les matrices époxy.
- Des films et matériaux sol-gel dopés avec des phtalocyanines notamment des phtalocyanines possédant des centres métalliques.<sup>88,89,90,91</sup>
- Des films et matériaux massifs dopés fullerènes avec des propriétés de limitation plutôt bonnes dans le visibles, mais insuffisantes pour une protection efficace de l'œil humain <sup>92,93,94</sup>. L'utilisation de fullerènes fonctionnalisés par des groupements alcoxysilanes (matériaux hybrides de classe II) a été nécessaire pour monter en concentration. Il a notamment été montré sur des films épais<sup>10</sup>, que la qualité de dispersion des chromophores – qui joue un rôle crucial dans la conservation des propriétés d'OPL – peut être contrôlée en modifiant uniquement la synthèse du sol utilisé.
- Des nanocristaux de stilbène 3 dans des matrices sol-gel, qui a montré des propriétés intéressantes en limitation autour de 600 nm.<sup>95,96</sup>
- Enfin, les travaux antérieurs réalisés au laboratoire sur des matériaux sol-gel monolithiques de classe II à 120mM utilisant des acétylures de platine <sup>97</sup>. A titre comparatif, des matériaux en PMMA de classe I utilisant les mêmes chromophores (non fonctionnalisés) ont également été obtenus par FOI<sup>98</sup>, mais la concentration atteinte était bien plus faible (50mM) et une coloration orange due à l'altération des chromophores par l'amorceur de polymérisation a été constatée.

On remarque que ces travaux se séparent en deux catégories : les matériaux massifs dopés et les films dopés. L'inconvénient des films est leur faible épaisseur rendant délicate voire impossible leur utilisation dans certaines conditions. En effet, l'épaisseur des films réalisés est souvent trop faible pour permettre une focalisation adéquate en conditions réelles d'utilisation. Les matériaux massifs sont par conséquent cruciaux, même si la réalisation de films épais peut éventuellement

être une solution. De même, comme mentionné précédemment, les systèmes basés sur le PMMA ont comme inconvénient conséquent d'être peu résistant thermiquement et la matrice souffre fortement lors des irradiations laser.

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

## 2) Contrôle de l'interface chromophore/matrice en milieu sol-gel

Du fait des interactions chromophores/matrice, il est fondamental de contrôler l'interface entre ces deux entités afin d'obtenir des matériaux performants. Ceci se fait notamment par le choix de la composition de la matrice, ainsi que des conditions expérimentales comme le pH ou le solvant utilisé<sup>100</sup>.

Dans le cas des matériaux sol-gel à base de silicium, l'utilisation d'une matrice purement inorganique (à partir de TEOS par exemple), peut engendrer une forte concentration en groupements hydroxy fortement polaires aux environs des chromophores ce qui va modifier les propriétés optiques de ces derniers<sup>11</sup>. Les chromophores à caractère organique marqué, fortement lipophiles, sont particulièrement impactés du fait de l'inadéquation de l'environnement avec les molécules de dopants et précipitent souvent, même à de très faibles concentrations.

Le contrôle du pH du milieu est un moyen limité car les réactions d'hydrolyse-condensation y sont également sensibles ainsi que les chromophores, et les propriétés de la matrice elle-même peuvent être modifiées.

Un moyen efficace, est de recourir à des précurseurs hybrides, de type  $R'Si(OR)_x$  par exemple, ayant des groupements organiques non-hydrolysables. L'impact de la taille de ces groupements et de leur nature sur les propriétés de certains chromophores a été étudié et des différences significatives de stabilité et de propriétés sont observés pour des groupements organiques de taille moyenne comme les groupements phényles, même quand la matrice utilisée ne contient qu'une fraction de ces siloxanes hybrides.<sup>11</sup>

La large gamme de groupements disponibles dans le cas du silicium est une des forces du procédé sol-gel, et c'est au niveau de l'interface chromophore/matrice que de nombreuses propriétés se jouent. Néanmoins, l'impact de ces groupements sur la structure de la matrice en elle-même est non négligeable : la flexibilité, la porosité, la densité, la polarité et la diffusivité des substances étrangères à la matrice sont notamment modifiées. Par conséquent, la corrélation directe entre composition de la matrice et propriétés des chromophores est plus complexe que la simple interface chromophore/matrice.

## PARTIE II : MISE AU POINT DE MATRICES MONOLITHIQUES PAR PROCÉDE SOL-GEL

*Les résultats et modes opératoires présentés dans cette partie ont fait l'objet d'un brevet.<sup>101</sup>*

*Pour ce travail le rapport d'hydrolyse sera défini par  $r = [H_2O]/[Précurseur]$*

### I. SYSTEME DE REFERENCE ET CAHIER DES CHARGES

Au début de cette thèse, deux méthodes permettant de réaliser des sols stables facilement, optimisés pour la réalisation de xérogels monolithiques étaient employés au laboratoire : un mode opératoire où l'hydrolyse des précurseurs est réalisée dans un mélange hydroalcoolique acidifié<sup>102</sup>, et un mode opératoire où l'hydrolyse est réalisée dans l'eau acidifiée en large excès avec séparation entre les espèces silicatées et l'eau après mûrissement<sup>103</sup>. Ces deux types de sols obtenus sont stables et par conséquent leur gélification nécessite leur neutralisation par une base comme un aminosilane qui fait office d'agent de réticulation.

Ces deux protocoles ont chacun leurs défauts : le premier permet d'avoir des sols à partir des alcoxydes de silicium hydrophiles ou non (TEOS, MTEOS entre autres), en moins de deux jours, mais le changement de solvant est assez délicat. La stabilité à long terme est moyenne du fait des traces d'eau présentes dans les sols finaux. Le second protocole, n'est pas compatible avec les silanes hydrophiles et le mûrissement du sol est également assez lent (plusieurs jours). Toutefois la stabilité des sols obtenus est excellente et le solvant final peut aisément être modifié.

Toutefois, les contraintes présentes dans le travail décrit dans ce manuscrit sont nombreuses :

- Les matériaux visés *in fine* seront fortement dopés donc les chromophores devront être très solubles dans le sol. Or, les chromophores utilisés dans le cadre de cette thèse ne sont quasiment solubles que dans le dichlorométhane, le THF et les solvants apparentés.
- La porosité des matériaux finaux doit être la plus faible possible. L'oxygène induisant de nombreux effets comme la photodégradation et des effets de « quenching » qui sont préjudiciables pour les chromophores.
- La transparence des matrices doit être excellente, avec un minimum de diffusion dans le matériau, les applications visées étant des applications optiques poussées.
- Les chromophores doivent être stables et conserver leurs propriétés dans le matériau. Par conséquent, il faudra ajuster le pH et ajouter des additifs au cas par cas tout en prévoyant un procédé polyvalent.
- Enfin, le procédé devra être le plus reproductible possible afin d'envisager la préparation de nombreux dispositifs aux caractéristiques identiques.

Nous avons donc choisi la méthode en milieu aqueux comme base de travail, ce procédé répondant à nos critères. Cette méthode permet notamment l'utilisation du THF comme solvant du sol, ce qui est idéal pour la solubilisation des chromophores utilisés dans la suite de ce travail.

Cette méthode de synthèse se déroule de la façon suivante :

- L'alcoxyde de silicium, typiquement le MTEOS, est hydrolysé avec un rapport eau/précurseur d'hydrolyse initialement de 20, à pH=3.8 (HCl) durant une nuit. A noter qu'au bout d'une heure, le mélange hétérogène de départ devient homogène grâce à la formation d'alcool.
- L'alcool formé est alors évaporé sous vide et le volume réduit au volume d'alcoxyde de départ. Il ne reste donc plus que l'eau et les oligomères silicatés.
- Le sol obtenu est vieilli plusieurs jours entre 2 et 4°C jusqu'à séparation de phase complète entre les oligomères et l'eau.
- La phase aqueuse est éliminée, et les oligomères sont redispersés dans l'éther, afin d'éliminer l'eau résiduelle. L'éther est évaporé sous vide et remplacé avec le solvant désiré, dans notre cas le THF. L'extrait sec du sol est alors ajusté à 30 % massique puis le sol est filtré et stocké.

On obtient alors un sol stable plusieurs années à -24°C qui peut être utilisé pour réaliser des monolithes facilement. C'est la richesse de ce protocole, qui vient de la possibilité d'éliminer le milieu de synthèse de départ en grande partie, de changer complètement le solvant et ainsi de se débarrasser au maximum du catalyseur et de minimiser la quantité d'eau présente dans le sol final. Les sols obtenus sont caractérisables par RMN  $^{29}\text{Si}$  (Figure 23). On n'observe aucun silicium non-hydrolysé mais aussi aucun silicium de type  $\text{T}^0$  (pas de ponts siloxanes), mais uniquement des  $\text{T}^1$ ,  $\text{T}^2$  et  $\text{T}^3$  (1, 2 et 3 ponts siloxanes respectivement)

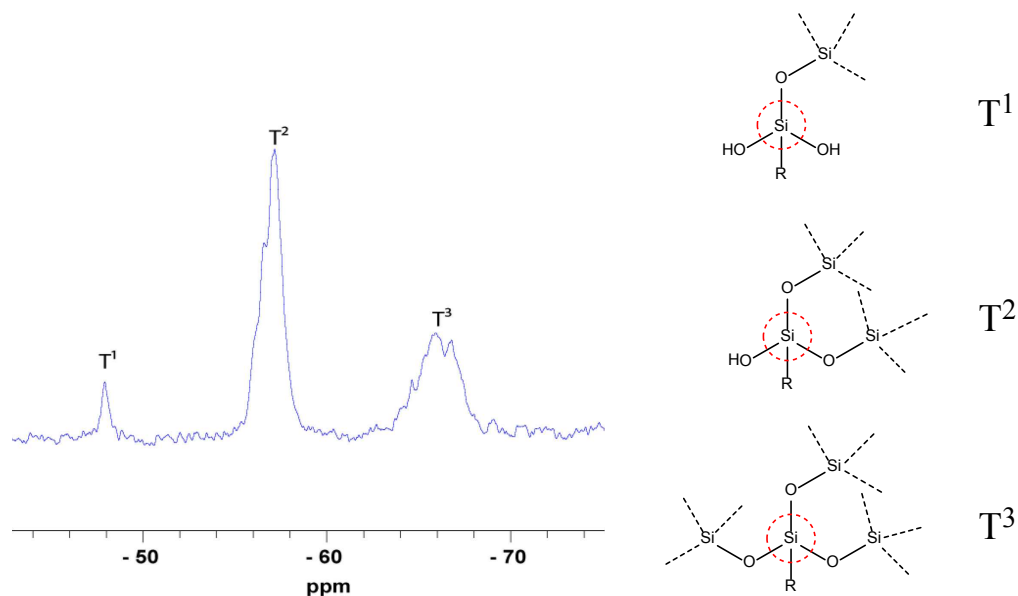


Figure 23 : Spectre RMN  $^{29}\text{Si}$  du sol obtenu par le procédé de départ et schéma des trois différents types de silicium en présence ( $\text{R}=\text{CH}_3$  dans notre cas). Aire relative des différentes populations :  $\%T^1=5\%$ ,  $\%T^2=55\%$ ,  $\%T^3=40\%$ .

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

A partir de ces informations on peut calculer le taux de condensation du sol, qui correspond au nombre de liaisons siloxanes formés sur le nombre de liaisons formables par hydrolyse-condensation. Compte-tenu que dans le cas du MTEOS le silicium peut au maximum former trois liaisons, le méthyle n'étant pas hydrolysables, et que tous les alcoxy ont été hydrolysés, le taux de condensation TC est :

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

%T<sup>1</sup>, %T<sup>2</sup> et %T<sup>3</sup> étant les pourcentages relatifs (en aire) des différentes espèces.

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

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

L'incompatibilité avec les silanes hydrophiles vient du fait que la clé du procédé réside dans le changement hydrophile/hydrophobe du silane en fonction de son rapport d'hydrolyse et de son taux de condensation. Dans le cas du MTEOS, le groupement méthyle est hydrophobe, ainsi que les groupements éthoxy. Le silane est donc hydrophobe initialement, ce qui explique le milieu biphasique de départ. Lors de l'hydrolyse, les éthoxy sont remplacés par des hydroxy : le silane devient globalement hydrophile et donc soluble dans l'eau. Au fur et à mesure que le sol se condense durant l'étape de murissement, les hydroxy sont remplacés par des pont siloxanes, moins hydrophiles. L'hydrophilie va donc diminuer jusqu'à ce que le silane redevienne hydrophobe, le groupement méthyle étant toujours présent : il y a donc démixtion.

On comprend donc aisément que si le silane est hydrophile, il devient très difficile de le séparer de la phase aqueuse, ce qui complique le procédé. Il sera également important d'étudier l'influence du taux de condensation sur le matériau final, celui-ci définissant la quantité d'eau générée dans le matériau, source potentielle de problèmes par la suite. De plus, si le taux de condensation est trop faible, il est très délicat d'éliminer l'eau du sol, celui-ci restant hydrophile.

Compte-tenu de la lenteur et de problèmes de reproductibilité au niveau de l'étape de vieillissement à 2°C que nous avons observé au laboratoire, nous avons essayé de nous affranchir de cette étape pour améliorer le procédé et mieux contrôler les propriétés du sol final. Nous avons fait varier les paramètres suivants :

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



Chacun de ces paramètres influence les propriétés du sol et donc du matériau final. Compte-tenu de l'influence de la nature du monomère de départ sur la préparation du sol, ce paramètre sera étudié en dernier car il implique des modifications importantes des conditions.

Enfin, la pureté des solvants utilisés est primordiale. Dans notre cas, nous utilisons du THF pour préparer le sol. Il est nécessaire de le distiller en amont ou d'utiliser du THF non stabilisé, les stabilisants nuisant à la pureté optique des xérogels.

## II. ETUDE DES CONDITIONS D'ELABORATION DES SOLS ET CONTROLE DU TAUX DE CONDENSATION

Afin d'étudier l'influence des divers paramètres, il est nécessaire de pouvoir caractériser les sols et/ou les matériaux obtenus. Les sols obtenus peuvent aisément être caractérisés par leur taux de condensation par RMN  $^{29}\text{Si}$  liquide.

Les autres caractérisations reposeront sur les matériaux finaux obtenus après gélification du sol par ajout de 5 % en poids d'un agent réticulant, l'aminopropyltriéthoxysilane (APTES) et séchage des xérogels obtenus à  $45^\circ\text{C}$ <sup>101</sup>. Toutefois, la mesure de porosité des matériaux « denses » obtenus n'a pu être réalisée par BET, la porosité étant trop faible et trop difficilement accessible (pas de stabilisation de la pression). L'indice de réfraction mesuré par éllipsométrie sera donc utilisé comme critère de densité du matériau.

Des caractérisations plus poussées seront utilisées dans la suite de l'étude, une fois les procédés mis au point : RMN solide sur les xérogels, analyse infrarouge en réflexion totale atténuée (IR-ATR), et analyse PALS (pour la détermination de porosité subnanométrique).

### A. INFLUENCE DE LA NATURE DU CATALYSEUR ET DE SA CONCENTRATION

#### 1) Utilisation d'acide chlorhydrique

Un des objectifs de cette étude étant d'éliminer l'étape de vieillissement, il est nécessaire d'augmenter le taux de condensation du sol à l'issue de l'étape d'hydrolyse afin que ce dernier se sépare spontanément de la phase aqueuse.

Le rapport d'hydrolyse étant déjà élevé, nous avons commencé par faire baisser le pH de l'eau utilisé, tout en conservant l'acide chlorhydrique comme catalyseur. Le pH de l'eau utilisé de 3,8 initialement a été modifié à 3, 2,5 et 2. Nous avons mesuré le temps nécessaire à l'hydrolyse du précurseur, par le biais du changement de phase (obtention d'un mélange homogène) observable au début de la réaction (Tableau 2). Dans tous les cas, il a été impossible de séparer les oligomères de la phase aqueuse à l'issue de l'évaporation de l'alcool après le traitement à température ambiante. La vitesse d'hydrolyse est toutefois multipliée d'un facteur 10 environ, passant de 35 minutes à pH=3.8 à 3 minutes à pH=2.

pH et monomère	Temps d'hydrolyse (min)	Séparation après 18h et évaporation
MTEOS, pH=3,8	35	non
MTEOS, pH=3	15	non
MTEOS, pH=2,5	5	non
MTEOS, pH=2	3	non
MTMOS, pH=2,5	2	non

Tableau 2 : Temps d'hydrolyse et séparation de phase du sol en fonction du pH.

L'utilisation de méthyltriméthoxysilane (MTMOS) a la place de méthyltriéthoxysilane (MTEOS) a également eu une influence notable sur le taux d'hydrolyse, mais aucune démixtion n'a été observé après évaporation du méthanol.

L'influence seule du pH ou des monomères de départ est trop faible pour accélérer la condensation. Ceci est parfaitement compréhensible du fait que la condensation est défavorisée aux environ de pH = 2 particulièrement dans le cas des acides forts. Il faudrait baisser encore le pH afin d'accélérer la condensation du sol mais les quantités d'acide chlorhydrique nécessaires seraient trop élevées pour être facilement éliminées et risqueraient d'altérer les chromophores. Nous avons alors testé d'utiliser un acide faible, l'acide citrique.

## 2) Utilisation d'acide citrique

Nous avons envisagé l'acide citrique comme catalyseur pour plusieurs raisons :

- L'acide citrique étant un triacide faible, et potentiellement complexant, les réactions de condensation seront plus favorisées qu'avec un acide fort.
- C'est un solide et sa solubilité dans l'éther est faible par rapport à sa solubilité dans l'eau : il est donc facilement éliminable par lavage de la phase étherée à l'eau.
- Il est inoffensif et son caractère d'acide faible le rend relativement peu agressif vis-à-vis des chromophores ce qui permet d'en utiliser de grandes quantités sans risque.

Compte-tenu du caractère de polyacide faible de cette molécule, nous avons utilisé la concentration plutôt que le pH pour mesurer les quantités introduites. Nous avons observé les réactions en fonction de la quantité d'acide citrique introduite dans la phase aqueuse en conservant le rapport d'hydrolyse constant ( $r=20$ ).

Concentration en acide citrique (g/L)	Temps d'hydrolyse	Séparation après 18h et évaporation
2	> 1h	non
10	15 min	partielle
20	7 min	oui
40	3 min	gel

Tableau 3 : Temps d'hydrolyse et séparation de phase en fonction de la concentration en acide citrique.

On voit dans le Tableau 3 qu'à partir de 10 g/L en acide citrique, la séparation se fait spontanément une fois l'alcool retiré. Elle reste toutefois partielle car après ajout d'éther la séparation eau/phase étherée est délicate. A 20 g/L elle est beaucoup plus franche et le milieu est déjà trouble avant même l'évaporation de l'alcool. L'extraction est alors aisée. Enfin 40g/L s'avère être bien trop élevé avec une gélification partielle du milieu durant les 18h de traitement.

Les sols à 10 g/L et à 20 g/L ont donc pu être isolés et utilisés pour préparer des matériaux. Il a toutefois fallu utiliser une solution de  $MgSO_4$  et du  $MgSO_4$  anhydre pour éliminer l'eau de la phase étherée. Les résultats sont reportés dans le Tableau 4.

Conditions	Taux de condensation	Qualité optique du matériau	Indice de réfraction à 500 nm
10 g/L en acide	82 %	Transparent, non diffusant	1,42
20 g/L en acide	91 %	Transparent, non diffusant	1,43

Tableau 4 : Taux de condensation et propriétés des matériaux en fonction de la concentration en acide citrique.

L'acide citrique se révèle donc être une piste intéressante, capable de fournir des sols en un temps très court. A posteriori, la stabilité du sol à 20 g/L s'est avérée bonne, le sol étant encore utilisable au bout d'un an de stockage à -24°C tout en donnant des matériaux d'excellente qualité optique.

Nous avons par la suite envisagé de faire varier légèrement le taux d'hydrolyse

### B. VARIATION DU TAUX D'HYDROLYSE

Ce paramètre a été étudié à travers le procédé à l'acide citrique, en baissant légèrement le rapport d'hydrolyse en gardant la concentration à 20 g/L en acide citrique dans la phase aqueuse.

On voit que le rapport d'hydrolyse a une influence relativement faible quand il est supérieur à 10. Néanmoins, quand il est trop faible, la cinétique de condensation diminue et il devient difficile de séparer les oligomères de l'eau (Tableau 5).

Rapport d'hydrolyse	Séparation après 18h et évaporation	Taux de condensation	Indice de réfraction
6	Partielle	-	-
10	quasi-totale	85 %	1,42
12	Oui	86 %	-
14	Oui	86 %	1,43

Tableau 5 : Influence du rapport d'hydrolyse sur les propriétés des sols et matériaux obtenus.

Pour les sols ayant un rapport d'hydrolyse supérieur ou égal à 10, nous avons pu obtenir des matériaux parfaitement transparents avec des indices de réfraction du même ordre et des cinétiques de gélification proches. Le rapport d'hydrolyse semble donc avoir une influence relativement faible dans cette gamme de valeurs.

### C. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

Dans cette partie, nous avons évalué l'augmentation de la température pendant les 18h de traitement, avec l'acide citrique, mais aussi avec l'acide chlorhydrique comme catalyseur. Le but étant toujours d'obtenir une démixtion entre oligomères en phase aqueuse à l'issue de cette étape et de l'évaporation de l'éthanol formé, et d'avoir un sol final de qualité. Le principal risque mais aussi la principale utilité d'une augmentation de température est l'accélération drastique des réactions de condensation, qui peut éventuellement conduire à la formation d'un gel si l'augmentation est trop brutale.

#### 1) Cas de la catalyse à l'acide citrique

Pour l'acide citrique nous avons travaillé à 10, 15 et 20g/L en acide citrique, et un rapport d'hydrolyse de 12 en nous basant sur les essais précédents. Compte-tenu des taux de condensations très élevés obtenus à température ambiante, nous avons alors augmenté la température à 35°C et à 45°C pendant 18h.

Concentration en acide citrique	Température	Démixtion eau/sol	Taux de condensation	Indice de réfraction
10 g/L	35°C	Quasi totale	85 %	-
20 g/L		Oui	88 %	-
10 g/L	45°C	Oui	88 %	1,42
15 g/L		Oui	89 %	1,43
20 g/L		Oui	90 %	1,43

Tableau 6 : Influence de la température et de la concentration en acide citrique sur les sols et matériaux obtenus.

L'augmentation, même légère, de la température permet d'augmenter légèrement le taux de condensation (Tableau 6) jusqu'à 90 % dans le cas de 20 g/L en acide citrique sans impact visible sur le matériau final. On voit également qu'il est possible de compenser une baisse de la concentration en acide par une augmentation légère de la température. Il est ainsi possible de travailler à des concentrations en catalyseur plus réduites.

#### 2) Cas de la catalyse à l'acide chlorhydrique

Compte-tenu des résultats obtenus avec l'acide citrique, nous avons fixé le rapport d'hydrolyse à 12 également pour les tests à l'acide chlorhydrique. Le pH a quant à lui été fixé à 3,5. Cette valeur est un compromis entre pH=3 qui donnait un temps d'hydrolyse identique à 10g/L d'acide citrique et le pH=3,8 de la méthode initiale afin de minimiser au possible la quantité d'acide fort

mise en jeu. La température a été fixée à 45°C, 85°C, 110 et 115°C à reflux (température du bain d'huile). Les résultats sont présentés dans le Tableau 7.

Température	Démixtion eau/sol	Taux de condensation	Indice de réfraction
25°C (référence)	non	70 %	Non mesurable
45°C	non	71 %	Non mesurable
85°C	oui	83 %	-
110°C	oui	83 %	1,42
115°C	oui	85 %	-

Tableau 7: Influence de la température à pH=3,5 sur les propriétés des sols et matériaux

Les sols obtenus à 25°C et 45°C (transparents avant évaporation et extraction) se sont avérés impossible à extraire par l'éther. L'ajout d'une solution aqueuse concentrée de  $MgSO_4$  permet toutefois d'extraire partiellement les oligomères du milieu réactionnel, et de poursuivre le mode opératoire, mais au final les matériaux obtenus sont troubles à opaques, à cause de la présence d'eau et du faible taux de condensation.

Les trois autres sols qui étaient des émulsions opaques avant évaporation et extraction, n'ont pas posé de problème lors de leur extraction, mais les sols obtenus à 110°C et 115°C se sont avérés plus facile à extraire (séparation de phase eau-éther plus rapide et plus efficace). Une température aux environs de 110°C semble donc être idéale pour accélérer le procédé. Enfin, le quadruplement des quantités a été testé sans problème à 110°C, le procédé est donc facilement applicable à de plus grandes quantités.

#### D. CAS PARTICULIER : DISTILLATION DE L'ALCOOL FORME

Pour améliorer le procédé nous avons tenté de distiller l'éthanol du milieu au cours de sa formation. Nous espérons ainsi accélérer grandement la réaction par déplacement de l'équilibre d'hydrolyse.

Nous avons donc pris les conditions suivantes :

- Eau pH=3,5 (acide chlorhydrique) et rapport d'hydrolyse de 12 (conditions identiques au chauffage sans distillation vu au paragraphe précédent)
- Chauffage démarré 10 minutes après homogénéité du milieu pour laisser l'hydrolyse se faire à l'ambiante
- Température de 130°C au niveau du bain d'huile afin d'assurer une vitesse de distillation correcte.

Le milieu, homogène au début du chauffage, se trouble progressivement après avoir distillé l'éthanol, puis devient blanc laiteux. Le chauffage est alors arrêté puis de l'eau glacée est ajoutée sous agitation pour refroidir le milieu et accélérer la séparation de phase. Une phase visqueuse blanche se dépose alors au fond du ballon. La phase liquide supérieure (très majoritairement composée d'eau et de traces d'oligomères en suspension) est alors éliminée puis le traitement

habituel à l'éther est appliqué. Le procédé complet prend environ 3 heures. Le sol est alors stocké dans le THF. Un essai de stockage dans l'éthanol a montré une stabilité record de plus d'un an et demi à température ambiante sans gélification ce qui confirme la qualité et la stabilité des sols obtenus par cette méthode.

Les taux de condensation obtenus sont de l'ordre de 83-85 %. Des matériaux préparés avec ce sol, exhibent une parfaite transparence et un indice de réfraction de 1,42 environ. Ce sont donc des propriétés proches du procédé par chauffage simple, tout en divisant par 7 le temps complet du procédé. Toutefois ce procédé a montré ses limites au niveau de la reproductibilité : la durée de chauffage est fortement dépendante du volume global à cause de problèmes thermiques. Des essais en quantités triplées et décuplées, montrent qu'il faut chauffer jusqu'à deux fois longtemps, pendant la distillation mais aussi après la démixtion (passage au blanc laiteux), ce qui limite l'applicabilité du procédé.

#### *E. INFLUENCE DU SOLVANT DE DISPERSION SUR LA STRUCTURE DU MATERIAU*

Bien que le solvant final des sols soit le THF pour des raisons de solubilité des chromophores étudiés, nous avons voulu tester l'influence du solvant sur la qualité et la structure des matériaux finaux. Pour ce faire, nous avons utilisé les quatre solvants différents, du fait de leur volatilité et compatibilité avec les sols obtenus :

- Le THF pour référence
- L'éthanol
- Le méthanol
- L'acétone

Dans les quatre cas, nous avons obtenus des matériaux transparents et monolithiques sans difficulté, à part dans le cas du méthanol avec l'apparition d'un léger trouble au sein du matériau. Il a été observé au laboratoire dans le cas des sols dans le THF, que la présence d'eau dans le sol abaisse la transparence des matériaux en créant un trouble plus ou moins important selon la quantité présente. Ceci peut s'expliquer par une séparation de phase entre les oligomères silicatés et l'eau. Nous avons alors ajouté 20 % d'eau en volume dans chaque sol avant la gélification afin d'étudier l'influence de l'eau en fonction du solvant utilisé pour le sol.

Pour le THF, l'acétone et l'éthanol, le volume final du matériau après séchage n'a pas augmenté par rapport au matériau sans eau, mais sa transparence s'est abaissée, le xérogel devenant légèrement diffusant. Dans le cas du méthanol, le volume du matériau a augmenté, et ce dernier présentait une diffusion bleutée parfaitement homogène. Par ailleurs, l'imprégnation du matériau obtenu avec un alcool, le rendit presque transparent. Ce matériau présentait donc une porosité accessible, générée par l'ajout d'eau.

Nous avons donc voulu étudier ce phénomène plus en détail, en faisant varier les quantités d'eau introduites dans le sol au méthanol et en mesurant la porosité des matériaux par BET.

Quantité d'eau (%volumique ajouté)	Aspect du matériau	Accessibilité de la porosité à l'éthanol	Surface spécifique en BET (m <sup>2</sup> /g)	Volume poreux (BET) (cm <sup>3</sup> /g)
10 %	Transparent	-	-	-
15 %	Légèrement Diffusant	Grande	594	0,91
20 %	Quasi opaque	Grande	-	-
25 %	Opaque	Faible	388	1,41

Tableau 8 : Influence de l'ajout d'eau dans un sol au méthanol sur les propriétés des matériaux.

L'accessibilité de la porosité a été mise en évidence par immersion dans l'éthanol des matériaux finaux obtenus : on constate que le matériau le plus riche en eau (celui ayant le plus grand volume poreux) semble être celui où les pores sont le moins accessible (Tableau 8). Il a été également observé au laboratoire que le volume des matériaux augmentait avec la quantité d'eau introduite, indiquant une augmentation du volume poreux ce qui est confirmé par l'analyse BET.

Par ailleurs, les isothermes d'adsorption-désorption en BET (Figure 24) sont de type IV selon le classement de l'IUPAC et montrent notamment la présence de mésoporosité ( $0,9 > p/p_0 > 0,4$ ) avec un cycle d'hystérésis. La taille de la porosité augmente avec la quantité d'eau introduite ce qui se traduit par l'augmentation du rapport  $p/p_0$  au niveau du cycle d'hystérésis. On a également un peu de microporosité visible en BET ( $p/p_0 < 0,1$ ). La répartition de la porosité en taille, très polydispense, a été obtenue par méthode BJH (Barrett, Joyner et Halenda) et est fournie en annexe II. Du fait de la taille des pores en présence et de leur polydispersité, le résultat obtenu n'est qu'indicatif, mais permet de confirmer l'augmentation en taille des pores.

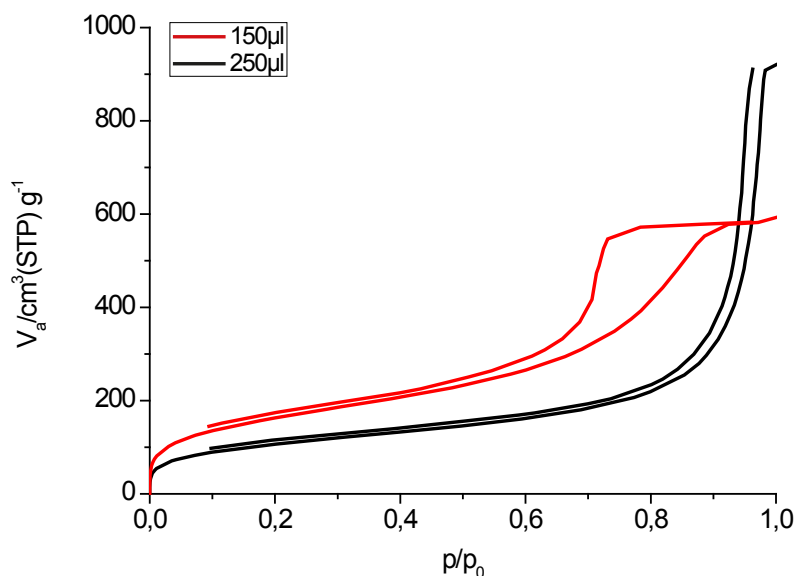


Figure 24 : Isothermes d'adsorption-désorption obtenus par BET à l'azote sur les échantillons réalisés avec 150 µL et 250 µL d'eau par mL de sol.

En s'appuyant sur les clichés MEB (Figure 25, Figure 26 et Figure 27) réalisés à l'Institut Néel à Grenoble (Coll. A. Ibanez) sur ces matériaux, on voit clairement apparaître le phénomène de ségrégation de phase, par rapport à un matériau obtenu sans ajout d'eau. Celui-ci devient de plus

en plus prononcé au fur et à mesure que la quantité d'eau augmente. On remarque aussi que selon la quantité d'eau introduite, la nature de la porosité et sa polydispersité évolue.

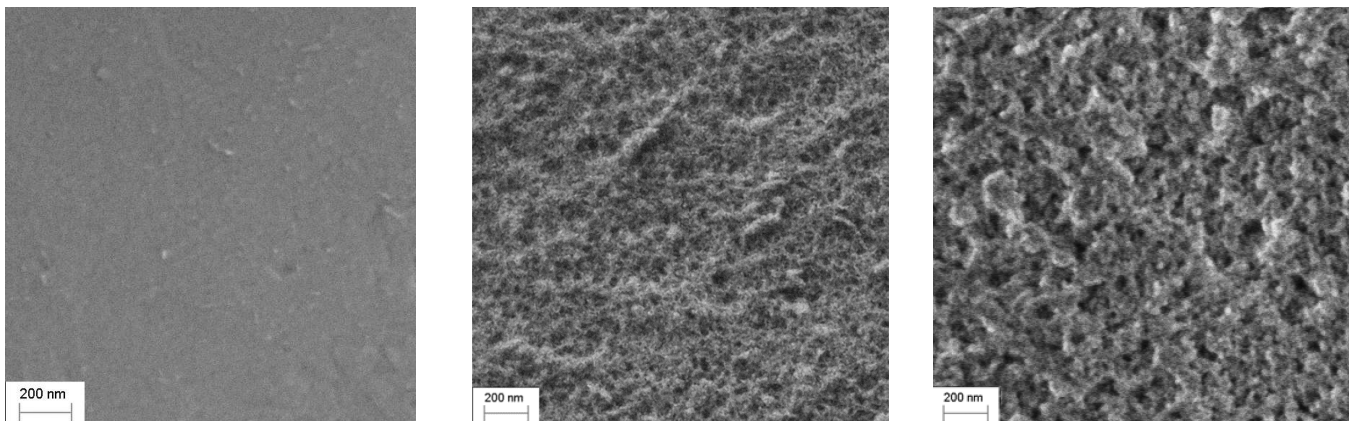


Figure 25 : Clichés MEB-FEG des matériaux obtenus avec 0 %, 12 % et 15 % d'eau respectivement.

Pour de faibles concentrations en eau (12-15 % en masse), la formation de cavités nanométriques semble indiquer que le réseau se forme autour de l'eau de manière homogène. La porosité est donc assez monodisperse en apparence (Figure 25). Ceci se répercute sur la transparence du matériau qui reste élevée, avec une apparence bleutée due à la diffusion de la lumière. Pour des concentrations intermédiaires (environ 20 %), la porosité reste assez homogène, mais la taille des cavités obtenues devient micrométrique (Figure 26). Le squelette du matériau est dense mais quelques structures sphériques microporeuses sont toutefois encore présentes. Le matériau est alors fortement opaque mais devient transparent lorsque plongé dans un liquide.

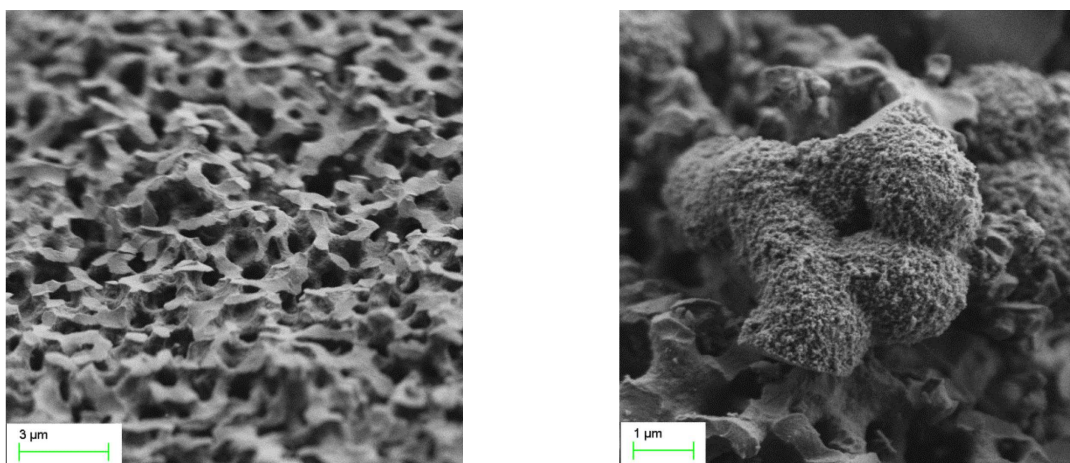


Figure 26 : Clichés MEB-FEG des matériaux obtenus avec 20 % d'eau.

Enfin, pour des concentrations élevées (>20 %), la démixtion est si prononcée que la structure du matériau est complètement désorganisée. La porosité semble être formée par deux mécanismes : de l'eau est piégée dans certaines structures, qui constituent les « piliers » du matériau, et le reste de la porosité est constituées par les interstices entre les amas de microbilles de silice méthylée. Du fait de ce manque d'organisation, le matériau devient très fragile (Figure 27).



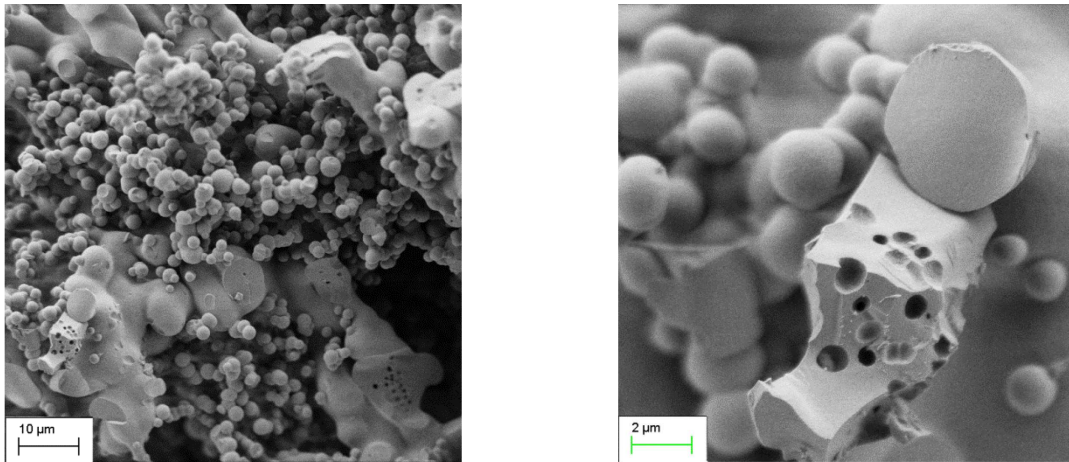


Figure 27 : Clichés MEB-FEG des matériaux obtenus avec 25 % d'eau.

Dans tous les cas, la porosité est induite par la ségrégation de phase entre l'eau et le sol. Toutefois, le mélange sol/eau de départ est parfaitement transparent. On peut expliquer le phénomène par les observations suivantes :

- Avant l'ajout de l'agent de réticulation, l'eau est ajoutée dans le sol. On a une solution homogène, transparente.
- Juste après l'ajout de l'agent de réticulation, le taux de condensation monte en flèche, augmentant progressivement l'hydrophobicité de la matrice. Dans le cas de plus de 25 % d'eau dans le mélange, la démixtion se produit à ce moment, avant même la gélification. Ceci explique la structure très différente obtenue dans ce cas.
- Au bout de quelques minutes, le point de gel est atteint mais le matériau est toujours transparent. La démixtion qui se traduit par un blanchiment du gel, se produit quelques secondes à quelques minutes plus tard.
- Le méthanol s'évapore ensuite, et le matériau blanchit de plus en plus et devient opaque.
- L'eau s'évapore lentement, et à la fin de l'évaporation le matériau redevient semi-transparent.

On peut donc penser que l'augmentation de l'hydrophobicité et la génération supplémentaire d'eau liée à la condensation des Si-OH sont responsables de la séparation de phase. La partie la plus étonnante du procédé est que le matériau conserve quasiment la taille de départ : la synérèse ne se fait pas ou très peu.

L'eau a donc bien un rôle de porogène dans cette synthèse. Le fait que ceci se produise d'une manière aussi franche avec le méthanol peut être dû au fait que le méthanol est très polaire d'une part et n'est pas le meilleur solvant pour le sol (ce qui se voit par la forte viscosité du sol). De plus il ne forme pas d'azéotrope avec l'eau, limitant l'élimination d'eau au cours du séchage. Ce phénomène montre bien que l'eau n'est pas anodine dans ce procédé, mais ceci offre également des possibilités d'applications simples et rapides pour générer des matériaux poreux hydrophobes sans utilisation de surfactant, de solvant organique non volatil difficile à éliminer, ou de séchage supercritique.

### III. ETUDE DU PROCEDE DE GELIFICATION

Compte-tenu de l'instabilité en milieu acide de tous les chromophores utilisés, l'utilisation de conditions acides pour l'étape de gélification n'est pas viable. Des conditions neutres voire basiques sont donc beaucoup plus adaptées.

#### A. GELIFICATION EN MILIEU NEUTRE

La gélification dite « neutre » qui était utilisée au laboratoire, se faisait par neutralisation de l'acidité du sol par une solution très diluée d'APTES dans l'éthanol. De cette manière le sol gélifiait en deux jours environ à 45°C, puis une semaine était nécessaire pour évaporer le solvant et rigidifier le matériau. Pour 1mL de sol, le séchage se faisait à l'aide d'un bouchon percée de 3 trous de 1 mm de diamètre. Cette méthode était incompatible avec les applications visées, les dopants ayant largement le temps de précipiter, la réticulation étant très lente dans ces conditions. Seuls les dopants ayant une bonne compatibilité chimique avec la matrice peuvent être utilisés dans des quantités supérieures à 1 % massique.

Enfin, une des caractéristiques des matériaux obtenus est un retrait légèrement anisotrope, car plus prononcé verticalement, conduisant à des matériaux de grand diamètre mais de faible épaisseur. Ce comportement peut être attribué à la lenteur de la réticulation, la matrice s'étalant légèrement par action de la gravité. Cette méthode possède toutefois l'avantage d'être assez douce pour les chromophores du fait de la neutralité du milieu et reste une méthode de référence.

#### B. GELIFICATION EN MILIEU BASIQUE

Dans le procédé utilisé dans cette thèse, la gélification du sol est provoquée par ajout rapide de 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES) pur. Après la gélification, qui se produit dans un délai inférieur à l'heure sans évaporation de solvant, le gel est séché 24 à 72h à 45°C. Un traitement à 80°C durant 24°C permet de stabiliser durablement le matériau.

La gélification est donc réalisée par catalyse basique, et l'on voit que le procédé est plus rapide qu'en milieu neutre, avec un temps de séchage très court et une réticulation très rapide, adaptée à de forts dopages en chromophores et est efficace sur de nombreux dopants, permettant d'atteindre de meilleures concentrations même pour des molécules « récalcitrantes » comme les phtalocyanines à chaînes grasses (Figure 28) :

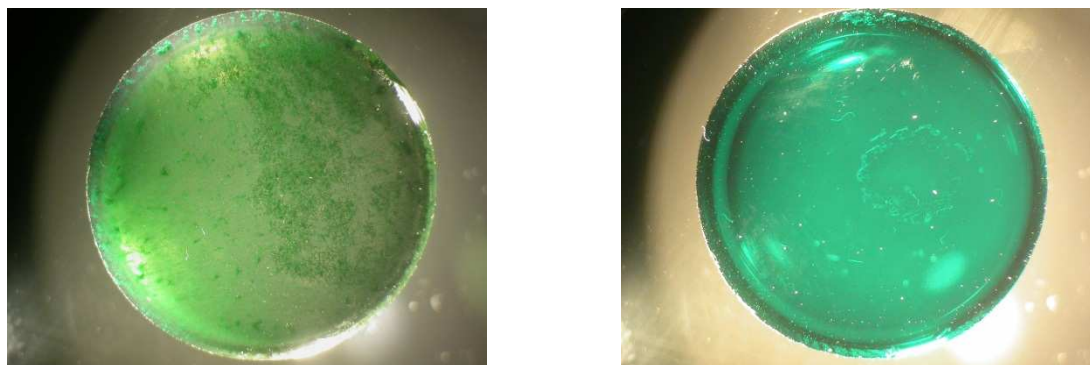


Figure 28 : Xérogels contenant 0,33 mM d'une phtalocyanine (1,4,8,11,15,18,22,25-octabutoxyphtalocyanine). A gauche, celui obtenu par la méthode en milieu neutre, à droite celui avec ajout d'APTES.

Le matériau présente cette fois un retrait isotrope, très rapide et très prononcé. Le retrait se fait en majeure partie durant les premières heures du séchage, le matériau perdant diamétralement plus d'un mm/heure au tout début.

Ceci permet de contrôler aisément la forme du matériau final, mais limite l'application sur substrat ou le moulage de forme complexes, les tensions étant énormes et conduisant rapidement à une ou plusieurs cassures. Les conteneurs utilisés doivent donc ne pas adhérer, et par conséquent le PFA et le téflon sont utilisés. Néanmoins, le matériau restant très flexible au début de la synérèse, il est extrêmement rare d'avoir une apparition de fractures à ce moment, les problèmes se produisant lors de la toute fin du séchage.

L'APTES est la clé de ce procédé, car il s'intègre au réseau final, tout en jouant un rôle de catalyseur. Afin d'étudier l'influence de l'amine et de son encombrement sur la gélification, nous avons voulu tester différentes variantes de l'APTES. Nous avons donc pris l'APTMS (3-aminopropyltriméthoxysilane), plus facilement hydrolysable que l'APTES, ainsi que le MAPTMS et le DMAPTES qui sont les dérivés N-méthylés de l'APTMS, respectivement de type amine secondaire et tertiaire.

Gélifiant	Procédé utilisé pour le sol	Quantité par mL de sol ( $\mu\text{L}$ )	Temps de gélification
APTES	Initial	45	8 minutes
APTMS	Initial	45	80 secondes
APTES	Ac. Cit. 45°C	45	16 minutes
APTMS	Ac. Cit. 45°C	45	5 minutes
APTMS	Ac. Cit. 45°C	90	4 minutes
APTMS	Ac. Cit. 45°C	150	1h30
MAPTMS	Ac. Cit. 45°C	45	9 minutes
DMAPTMS	Ac. Cit. 45°C	45	20 minutes

Tableau 9 : Tests de gélification réalisés avec différents aminosilanes dans différentes conditions.

Tout d'abord, on voit que les amines secondaires et tertiaires ont rallongé le temps de gélification par rapport à l'amine primaire, malgré leur plus grande basicité (Tableau 9). Il semblerait donc que l'encombrement stérique de l'amine soit un paramètre prépondérant pour la vitesse de gélification.

On remarque aussi que dans le cas de l'APTMS, la gélification est bien plus rapide qu'avec l'APTES. Ceci confirme que l'APTES n'est pas juste un catalyseur à proprement parler, mais également un réactif, la molécule participant à la construction du réseau, en venant très probablement ponter les chaînes oligomériques du sol entre elles. Si l'aminosilane n'était qu'un simple catalyseur basique, la réactivité des groupements alcoxy n'aurait pas ou peu d'importance. Le fait que plus les groupements alcoxy de l'aminosilane sont réactifs, plus la vitesse de gélification augmente, montre leur implication dans la réticulation du sol.

La réactivité du sol est aussi un paramètre important : le sol préparé par le procédé initial (taux de condensation d'environ 78 %) gélifie bien plus rapidement que le sol préparé par le procédé à l'acide citrique (taux de condensation de 88 %). Ceci peut être lié à deux phénomènes :

- Les chaînes plus linéaires à cause de l'hydrolyse-condensation en milieu acide fort d'où des Si-OH nombreux (faible taux de condensation) et accessibles dans le cas du sol standard qui vont faciliter la réticulation.
- La plus grande proportion d'eau présente résiduellement dans le cas du sol standard, qui va hydrolyser plus rapidement l'aminosilane et permettre la formation de ponts très rapidement.

La nécessité d'hydrolyser l'aminosilane est prouvée par la lenteur de la gélification dans le cas d'une grande quantité d'APTMS introduite (Tableau 9). L'APTMS, s'il n'est pas hydrolysé, va quand même accélérer les réactions de condensation en augmentant le pH du sol, mais il va aussi réagir naturellement avec les Si-OH du sol par alcoxylation (Figure 29).

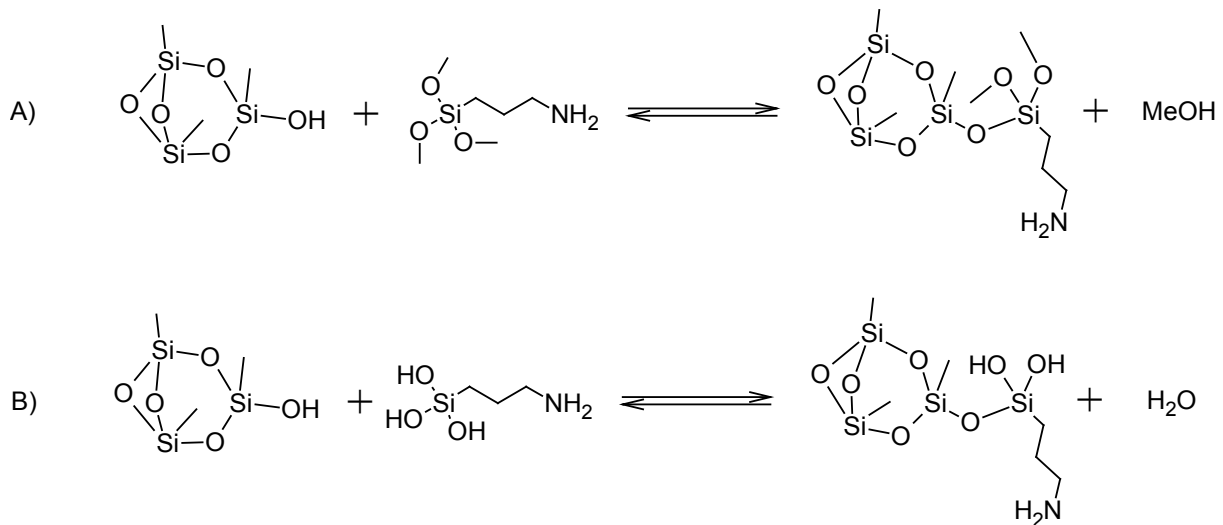


Figure 29 : Schéma réactionnel d'un oligomère avec de l'APTMS non-hydrolysé (A) et hydrolysé (B).

La quantité de silanols disponibles pour la réticulation du réseau va donc diminuer rapidement, entraînant une passivation du sol si la quantité d'APTMS est grande devant la quantité de silanols présents dans le sol de départ. Expérimentalement, il suffit de rajouter quelques  $\mu\text{L}$  d'eau au sol passivé obtenu, pour que la gélification se fasse en quelques secondes.

Au final, les matériaux obtenus sont de très bonne qualité comme le montre la Figure 30.

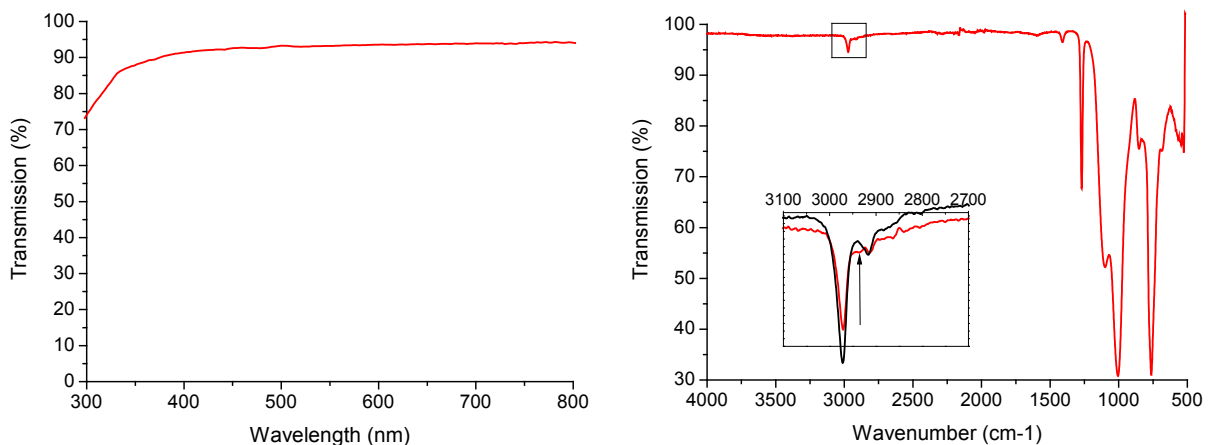


Figure 30 : Spectres UV-Vis et IR d'un matériau obtenu par gélification à l'APTES. L'encart montre la principale différence dans le spectre du matériau à l'APTES en rouge comparé à un matériau sans APTES aux environs de  $3000\text{cm}^{-1}$ .

On peut noter que dans le matériau final, la zone entre 3000 et 3500  $\text{cm}^{-1}$  typique des  $\nu(\text{O-H})$  et  $\nu(\text{N-H})$  est exempte de pic visible, ce qui montre la faible teneur en groupements silanols des matériaux obtenus. La présence même de l'APTES est extrêmement difficile à déceler compte-tenu des concentrations mises en jeu, à part un léger épaulement aux environs de  $2940\text{cm}^{-1}$  attribuable à la présence de la chaîne propyl (-CH<sub>2</sub>-).

### 1) Etude RMN <sup>29</sup>Si de la cinétique de gélification

Afin d'étudier l'évolution du taux de condensation et des différentes populations (T<sup>1</sup>, T<sup>2</sup>, T<sup>3</sup>) au sein du sol, nous avons réalisé un suivi de condensation par RMN <sup>29</sup>Si.

La RMN du silicium est une analyse lente à cause des temps de relaxation du silicium. Ceci entraîne des durées d'analyses minimum de l'ordre de 5-10 minutes dans nos conditions expérimentales. Or, le temps de gélification du sol en présence d'agent réticulant à 20°C étant de 8 minutes, nous avons dû abaisser la température à 0°C. Ceci a eu pour effet d'augmenter le temps de gélification à 25 minutes et de nous permettre de réaliser une analyse cinétique correcte par RMN.

Le suivi de gélification a donc été lancé sur une nuit, avec un spectre toutes les 8 minutes. Le signal obtenu s'est avéré exploitable jusqu'à plus de 6 h après gélification. Le sol utilisé a été un sol obtenu par le procédé initial (pH=3.8, r=20, HCl, 25°C) avec un taux de condensation initial de 78 % et l'APTES a été utilisé comme agent réticulant. Comme nous l'avons vu précédemment, ces sols sont totalement hydrolysés et très fortement condensés on n'observe donc aucun silicium de type T<sup>0</sup> (pas de ponts siloxanes), mais uniquement des T<sup>1</sup>, T<sup>2</sup> et T<sup>3</sup>. Le seul autre signal attendu au début de l'analyse est celui de l'APTES. Les spectres ont été intégrés à intervalles choisis (resserrés au début, plus longs à la fin) afin de pouvoir tracer les courbes d'évolution des différentes populations (Figure 31).

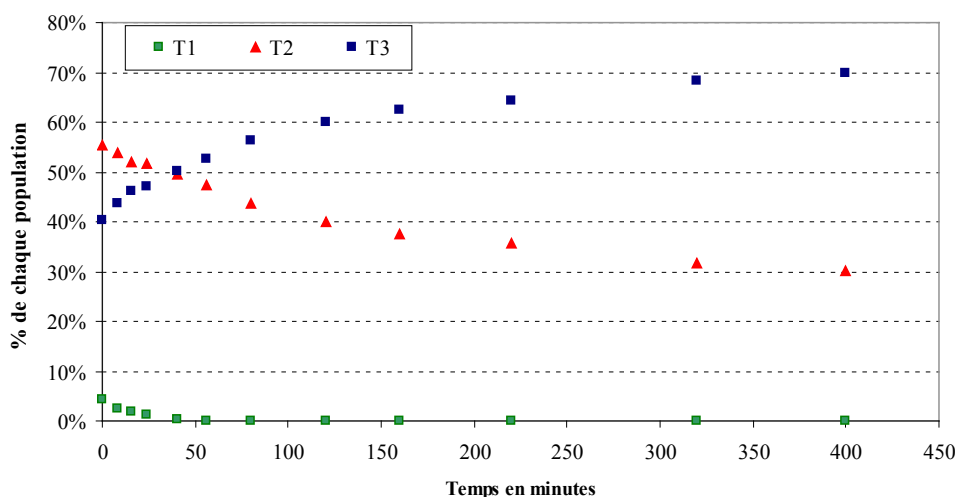


Figure 31 : Evolution des proportions des différents sites en RMN <sup>29</sup>Si en fonction du temps.

On voit une diminution rapide des T<sup>1</sup> au profit des T<sup>2</sup> et une diminution plus lente des T<sup>2</sup> au profit des T<sup>3</sup>. Le signal de l'APTES (non hydrolysé) n'a pas été reporté en raison de sa très faible intensité (de l'ordre du signal de T<sup>1</sup>) et pour des raisons de lisibilité.

Au bout de 45 minutes, les signaux des T<sup>1</sup> et de l'APTES ne sont plus exploitables et au bout de deux heures et demie ont complètement disparu. Ces derniers ont donc été considérés comme nuls au-delà de 45 minutes. La disparition du pic d'APTES prouve que ce dernier est rapidement hydrolysé et intégré à la matrice de silice. La gélification a eu lieu après 25 minutes, au moment où les populations avaient les proportions suivantes : %T<sup>1</sup>=1,3 %, %T<sup>2</sup>=51,7 % et %T<sup>3</sup>=47 % soit un taux de condensation de 81 %.

Au bout de six heures, temps limite au-delà duquel le signal est trop large pour être exploité, les T<sup>3</sup> représentent 70 % des atomes de silicium ce qui conduit à un taux de condensation de 90 %. Le taux de condensation au point de gel (81 %) révèle l'importance de la structure du réseau. En effet, ici, pour TC=81 %, la gélification est déjà terminée, or nous pouvons obtenir des sols stables avec des taux de condensation de 90 % voire plus. L'introduction de l'APTES faisant basculer le milieu en pH basique, il accélère brusquement les réactions de condensation et surtout participe directement et activement à la ramification du réseau polysiloxane, entraînant une gélification même à des taux de condensation faibles. Ceci va dans le sens de l'hypothèse selon laquelle l'APTES provoque le piégeage des molécules en un temps très court, empêchant la diffusion et l'agrégation de ces dernières (Figure 28).

On voit aussi que la cinétique de condensation est assez rapide sachant que dans les conditions utilisées pour la RMN (0°C), la vitesse est bien plus faible qu'en temps normal, ce qui prouve l'efficacité de l'APTES.

## 2) Cas des ions fluorures et des bases non-siliciées

Les ions fluorures sont connus pour accélérer très fortement les réactions de condensations<sup>24,26</sup>. Ils ont un caractère faiblement basique (pKa HF/F<sup>-</sup> = 3,42) mais surtout un caractère nucléophile particulièrement prononcé.

Parmi les réactifs couramment utilisés, HF, KF, CsF et NBu<sub>4</sub>F sont parmi les meilleurs au niveau réactivité. Toutefois, tous ont montré des incompatibilités franches avec certains chromophores utilisés, limitant leur utilisation dans notre cas. Toutefois, le comportement s'est révélé proche de celui de l'APTES pour HF et NBu<sub>4</sub>F dilués, qui ont donné de bons matériaux non dopés avec une synergie isotrope. L'utilisation de HF est prometteuse dans les cas où les chromophores supportent les acides faibles et les ions fluorures, mais il reste un composé dangereux.

Quant aux autres bases, les bases fortes comme KOH, NR<sub>4</sub>OH (R=Bu, Et ou Me) sont efficaces en très faible quantité mais sont également sources d'incompatibilités et restent piégées dans la matrice. Les amines simples comme Et<sub>2</sub>NH et Et<sub>3</sub>N sont en revanche plus intéressantes bien que fortement moins réactives (des quantités de l'ordre de 5 à 10 % volumique sont nécessaires pour avoir des temps de gélification courts). Elles sont facilement éliminées lors du séchage et permettent d'obtenir des matrices de polyméthylsiloxane pur.

Cependant, ces différents catalyseurs sont moins efficaces dans le cadre de cette étude que les autres méthodes présentées. Ils ne seront donc pas plus détaillés dans ce travail.

### C. GELIFICATION ACCELEREE EN MILIEU NEUTRE

Un procédé de gélification aussi rapide que celui à l'APTES mais en pH neutre et sans substance chimiquement réactive serait de loin le plus compatible avec les chromophores organiques en général.

Pour ce faire, nous avons utilisé le tétraméthoxysilane et le bis(triméthoxysilyl)ethane, deux silanes très réactifs à fort pouvoir réticulant en espérant un effet à pH neutre. Des durées de gélifications de l'ordre de plusieurs heures à plusieurs dizaines d'heure ont été observé, mais sans donner de résultat concluant.

Nous avons alors testé le triméthoxysilane  $\text{HSi}(\text{OMe})_3$  molécule très réactive<sup>104</sup> grâce au groupement Si-H. Le problème est la formation d'hydrogène comme réaction parasite ou même dans les réactions principales impliquant la fonction Si-H, notamment dans le cas de la réaction avec l'eau, les silanols ou même les alcools (Figure 32).

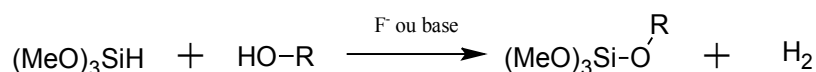


Figure 32 : Réaction du triméthoxysilane avec un alcool.

Nous avons pu observer une gélification par utilisation seule de triméthoxysilane (3 % en volume dans le sol), et ce sans ajout d'autre catalyseur. Cependant, ce phénomène n'a pu être observé que pour les sols préparés par voie acide citrique, et ayant un extrait sec de 35 % au minimum. Avec des sols plus dilués (30 %), la gélification devient nettement plus lente et avec des sols préparés avec l'acide chlorhydrique comme catalyseur, aucune gélification ne fut observée en 24 h. Néanmoins, l'ajout d'APTES dilué provoque une gélification instantanée avec formation d'hydrogène.

Par ailleurs, la gélification spontanée des sols alcooliques de triéthoxysilane sans catalyseur a été rapportée dans la littérature<sup>105</sup> et les auteurs ont montré que la fonction Si-H avait été préservée. Ceci confirme que la gélification que nous avons observée est quasi exclusivement due aux réactions impliquant les fonctions méthoxy du triméthoxysilane.

Malgré tout, la fonction Si-H semble pouvoir être mise à contribution facilement pour accélérer drastiquement la gélification comme l'a montré le test à L'APTES dilué, le tout étant de contrôler cette activation pour limiter l'hydrogène dégagé. Afin de pouvoir utiliser cette méthode pour des sols plus dilués, nous avons utilisé CsF, composé connu pour activer les liaisons Si-H mais aussi les réactions d'hydrolyse condensation, afin d'éviter l'apport de base. Ici la quantité de CsF nécessaire est infime et nous avons observé que procéder par un mélange en deux temps entre du sol contenant le CsF et du sol contenant du triméthoxysilane donnait les meilleurs résultats.

Des matériaux exhibant d'excellentes propriétés optiques ont ainsi été obtenus (Figure 33). L'indice de réfraction semble toutefois légèrement plus faible ( $n = 1,41-1,42$ ) ce qui peut indiquer une porosité plus élevée au sein du matériau.

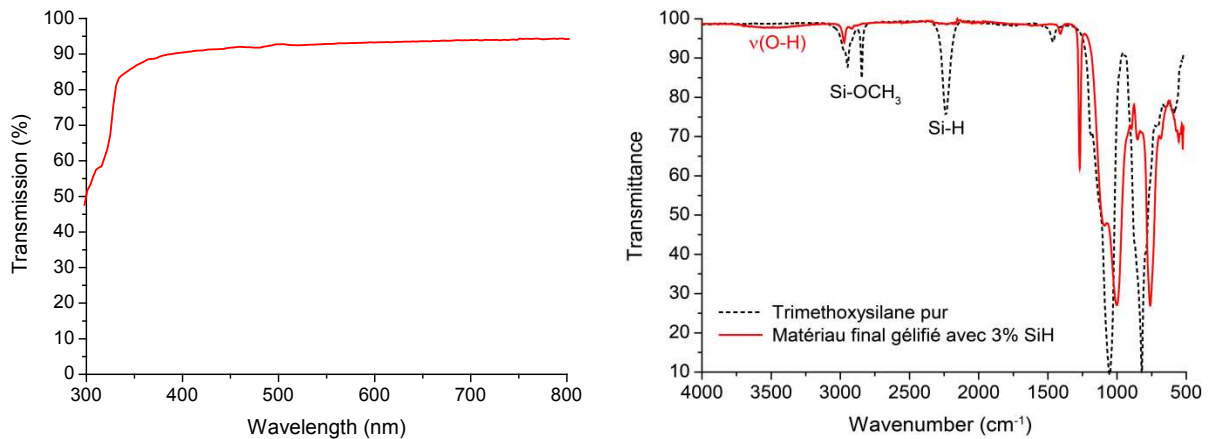


Figure 33 : Spectres UV-Vis et IR respectivement d'un matériau obtenu par gélification au triméthoxysilane et spectre IR du triméthoxysilane pour référence.

Le signal des Si-H intacts en IR (signal Si-H du triméthoxysilane déterminé expérimentalement :  $2245\text{ cm}^{-1}$ ) est difficile à voir dans le matériau final, du fait de la concentration (moins de 3 %), il est donc difficile de dire s'il reste des Si-H intacts ou pas, de même pour les méthoxy ( $2840\text{ cm}^{-1}$ ). La présence des  $\nu(\text{O-H})$  vers  $3300\text{ cm}^{-1}$  se fait plus précise que dans le cas de la gélification à l'APTES (Figure 30), il est donc possible que la réticulation soit légèrement moins efficace.

A noter que nous avons également testé LiOAc comme catalyseur. Ce dernier est moins efficace que CsF (concentration nécessaire 5 fois plus élevée) mais permet d'éviter les ions fluorure et d'obtenir des résultats similaires. Au final, on peut se demander si la fonction Si-H est réellement impliquée dans la gélification et si les fluorures ou acétates ne catalysent pas uniquement les réactions d'alcoxolation avec les groupements méthoxy. Toutefois, dans le cas d'une augmentation du volume de triméthoxysilane introduit, on observe clairement un dégagement gazeux, imputable à la formation d'hydrogène. Les fonctions Si-H participent donc au moins partiellement mais efficacement à la réticulation du réseau.

Par ailleurs, des essais de dopage avec des chromophores sensibles aux bases et aux acides (voir partie III) ont été réalisés avec succès sans altération des dits chromophores, montrant le caractère très doux de cette méthode.

#### IV. ÉTUDE DE L'INFLUENCE DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DE LA MATRICE

Comme nous l'avons énoncé au début de cette partie, une des contraintes est d'avoir les matrices les moins poreuses possibles, afin de limiter la diffusion d'oxygène dans les matériaux finaux. Il faut donc avoir idéalement un matériau absolument non poreux, ce qui est difficile à basse température ( $<100^\circ\text{C}$ ). Ordinairement, la microporosité est présente dans les xérogels, et elle est de l'ordre du nanomètre. Nous avons vu que dans notre cas la BET ne permet pas de la quantifier, et l'indice de réfraction reste relativement élevé ( $n=1,43$ ) ce qui laisse penser à une porosité en faible quantité et de très petite taille. Toutefois, si petite soit-elle, son influence peut être importante.

La présence de cette porosité peut être reliée directement à certains facteurs :

- Dans le cas des sols hydrophobes, la présence d'eau en quantité importante augmente la porosité (phénomènes de démixtion).



- La taille des oligomères de départ qui jouent sur la densité de la structure finale de la matrice et la compacité du réseau.

A ceci se rajoute la diffusion naturelle de l'oxygène dans les matériaux. Les silicones simples comme le polydiméthylsiloxane sont connus pour être parmi les matériaux affichant les plus grandes constantes de diffusion pour le dioxygène<sup>106</sup>. Ce phénomène est lié à la structure et la faible polarité de ces matériaux.

Plusieurs solutions s'offrent donc à nous afin de réduire la porosité :

- Limiter la formation de porosité liée à l'eau : soit en augmentant au maximum le taux de condensation du sol afin de minimiser la formation d'eau lors de la gélification, soit au contraire, utiliser des sols hydrophiles ou plus compatibles avec l'eau en jouant sur les silanes utilisés ou les solvants.
- Utiliser des précurseurs avec des chaînes carbonées de taille intermédiaires pour combler les interstices du réseau.
- Modifier les solvants pour limiter la formation de pores (cas du méthanol).
- Augmenter la polarité de la matrice (silanes plus polaires).

Dans le cas d'une augmentation de la longueur de chaîne, il faut relativiser, car en milieu basique, plus la chaîne carbonée du silane est grande, plus faible est sa réactivité (pour une chaîne en C3 la gélification est déjà dix fois plus lente). Des mélanges seront donc à prévoir. De même, le solvant doit être adapté aux chromophores utilisés et compatible avec le sol, ce qui diminue la marge de manœuvre.

Si l'on regarde du côté des alkyltrialcoxysilanes simples, dont les chaînes carbonées sont de taille moyenne et relativement inertes chimiquement, on a :

- L'ethyl, le propyl, le phényl et le vinyltrialcoxysilane qui présentent des groupements simples mais plus volumineux que le méthyl du MTEOS.
- Le GLYMO (ou 3-glycidoxypropyltriméthoxysilane) très hydrophile, qui offre plusieurs possibilités de condensation (par la fonction époxy, et par les groupements Si-OR).
- Les haloalkyltrialcoxysilanes, sont relativement coûteux et parfois trop réactifs pour les plus courts. Ils seront donc écartés.
- Les alkylamidoalkylalcoxysilanes, peu disponibles commercialement mais très simples à synthétiser et d'hydrophilie ajustable.
- Les silanes porteurs de groupements méthacrylates ou esters sont également des candidats potentiels. Le coût des seconds limite toutefois leur utilisation.

Toutefois, ces silanes ont des comportements différents du MTEOS et sont plus ou moins sensibles chimiquement parlant. Il faudra donc ajuster les procédés en conséquence. Ces groupements ont également une influence directe sur l'environnement du chromophore, notamment en jouant sur la polarité de la matrice. Ces influences seront étudiées dans la partie III.

#### *A. SYNTHÈSE DES ALKYLAMIDOPROPYLTRIETHOXYSILANES*

Ces composés (Figure 34) sont faiblement disponibles commercialement et leur coût élevé nous a conduit à les synthétiser au laboratoire.

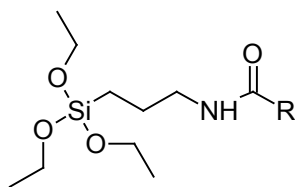


Figure 34 : Formule générale des alkylamidopropyltriéthoxysilanes.

L'action d'un chlorure d'acide sur l'APTES en présence de triéthylamine permet de synthétiser directement ces composés. La faible volatilité des composés finaux permet de retirer facilement les solvants mais ne permet pas de distiller les composés obtenus. La synthèse a donc été optimisée pour donner le produit le plus pur possible sans distillation du produit final.

Nous avons donc réalisé la synthèse de la façon suivante :

- Le silane de départ (APTES) est dilué sous argon dans l'éther diéthylique anhydre en présence de triéthylamine en excès, refroidi dans un bain de glace.
- Le chlorure d'acide est alors introduit en proportion stœchiométrique, goutte à goutte, à froid, sous courant d'argon. L'ajout lent limite l'élévation de température et la formation de dérivés colorés nuisibles pour la qualité optique du matériau..
- Le liquide sirupeux obtenu est dilué dans l'éther et passé brièvement sur une courte colonne de silice (2-3 cm). Cette opération permet de fixer les traces d'APTES qui est bien plus réactif que le silane final et les traces de chlorhydrate de triéthylamine.

Nous avons ainsi réalisé les amidosilanes avec des groupements amides en C2, C3, C5 et C6.

L'utilisation des anhydrides d'acides est également possible, toutefois il est beaucoup plus difficile de retirer l'acide formé du milieu réactionnel, le silane tendant à former des liaisons avec ce dernier.

## B. INFLUENCE DES GROUPEMENTS NON-HYDROLYSABLES

Les silanes que nous avons utilisés dans cette étude peuvent être répartis en deux groupes selon leurs propriétés. Les silanes hydrophobes, assez peu polaires :

- Le vinyltriméthoxysilane (VTMOS)
- L'éthyl, le propyl et le phényltriéthoxysilane (ETEOS, PTEOS, PhiTEOS)

Les silanes partiellement hydrophiles, beaucoup plus polaires :

- L'acétoxypropyltriméthoxysilane (AOPTES)
- Les alkylamidoalkyltriéthoxysilanes en C2, C3 et C6 ( $C_n$ -ADPTES)
- Le 3-glycidoxypropyltriméthoxysilane (ou GLYMO)

### 1) Cas des silanes hydrophobes

Comme l'étude précédente a été réalisée sur le MTEOS, silane hydrophobe, les paramètres de synthèse utilisés sont adaptés pour les divers silanes hydrophobes. Ils peuvent être utilisés purs ou en mélange avec le MTEOS et nécessitent simplement une augmentation légère du temps de réaction ou de la température, à l'exception du PhiTEOS. Ce dernier exhibant une réactivité très faible lors de l'étape de condensation ainsi qu'une hydrophobie prononcée, ne peut être utilisé

pur, une limitation de la proportion de PhiTEOS à 40 % molaire permet de limiter ce problème. La suite du procédé demeure inchangé. En utilisant le procédé à l'acide citrique (20g/L, 45°C, [H<sub>2</sub>O]/[Si]=12) nous avons donc préparé les sols des divers silanes en question.

Précurseur	Taux de condensation (sol)	Temps de gélification
VTEOS	90 %	11 minutes
ETEOS	75 %	23 minutes
PTEOS	65 %	Environ 1h
PhiTEOS (40 %)	-	Environ 1h

Tableau 10 : Impact du précurseur sur les taux de condensation et les temps de gélification.

Au niveau de la gélification (Tableau 10), une augmentation de la longueur de chaîne entraîne un ralentissement de la gélification et rend imparfait le retrait du matériau, celui-ci se faisant préférentiellement selon l'axe vertical quand la longueur de chaîne croît.

On observe l'ordre suivant pour les vitesses de gélification en fonction du précurseur :

MTEOS > VTEOS > ETEOS > PTEOS > PhiTEOS (40 %)

La qualité de la synérèse, c'est-à-dire l'isotropie du retrait observé, suit également la même tendance. On peut supposer que ceci est lié à la perte de réactivité des sols liée aux groupements alkyl de plus en plus encombrant. Ceci se traduit par les taux de condensation des sols obtenus, qui décroissent avec la taille du groupement alkyle, indiquant là aussi une réactivité inférieure liée à l'encombrement stérique.

La qualité optique des matériaux est excellente dans chaque cas. Toutefois, la mauvaise qualité de la synérèse dans les cas du PTEOS et PhiTEOS, et les temps de gélification élevés limitent leur utilisation. D'un point de vue pratique, le VTEOS semble être le plus proche du MTEOS au niveau de ses propriétés, sa vitesse de gélification étant relativement proche et les matériaux finaux suffisamment épais pour être mis en œuvre.

Précurseur	Taux de condensation du xérogel (RMN solide)
MTEOS	99 %
VTEOS	99 %

Tableau 11 : Taux de condensation des xérogels selon le précurseur utilisé.

L'analyse par RMN solide d'un xérogel de VTEOS a montré un taux de condensation final de l'ordre de 99 %, celui du MTEOS (Tableau 11). Le réseau obtenu est donc très bien réticulé, et l'encombrement stérique du groupement vinylique est donc limité. Par ailleurs, le coût réduit de ce précurseur en fait un excellent candidat potentiel.

## 2) Cas des silanes hydrophiles

Dans le cas des silanes partiellement hydrophiles, un mélange avec du MTEOS dans une gamme de concentration comprise entre 20 % et 40 % molaire en silane hydrophile a été choisi. Le procédé reposant sur l'hydrophobie du sol, il est impossible ou très difficile de les utiliser purs.

L'utilisation du procédé par chauffage à 115°C à pH=3,5 durant une nuit ou le procédé à l'acide citrique (20g/L) sont les plus adaptés. Il est nécessaire d'atteindre des taux de condensation élevés pour pouvoir séparer le sol obtenu de la phase aqueuse et avoir un sol soluble et stable dans le THF. Nous avons choisi le premier procédé pour préparer les sols.

Toutefois, il est nécessaire d'utiliser un mélange avec du THF/éther ou éthanol/éther pour l'extraction du sol, les sols obtenus n'étant pas solubles dans l'éther pur le plus souvent. Le sol est ensuite séché sur MgSO<sub>4</sub> ou par distillation azéotropique avec de l'éthanol ou de propan-1-ol puis le résidu obtenu est dilué dans le THF. Les résultats obtenus sont présentés Tableau 12.

Sol utilisé	Taux de condensation du sol préparé	Temps de gélification
MTEOS/GLYMO (80/20)	82 %	30 minutes
MTEOS/C2-ADPTES (80/20)	85 %	25 minutes
MTEOS/C2-ADPTES (60/40)	84 %	40 minutes
MTEOS/C3-ADPTES (67/33)	83 %	30 minutes
MTEOS/C6-ADPTES (60/40)	76 %	40 minutes

Tableau 12 : Influence de la composition et du procédé de synthèse sur les propriétés du sol.

Au final, l'influence de la chaîne carbonée semble donc modérée dans ces conditions et les taux de condensation restent corrects, sauf pour l'amidosilane en C6. La présence des fonctions époxy ou amide permet donc de conserver une bonne réactivité. Toutefois, la gélification est assez lente comparée à un sol de MTEOS seul. Les fonctions présentes sur les chaînes carbonées gênent partiellement la réticulation du réseau. Ceci est confirmé par RMN solide où des taux de condensations de l'ordre de 99 % sont observés pour les xérogels issus des sols à 20 % en GLYMO et 33 % en C3-ADPTES.

Cependant, la mise en œuvre des sols contenant des silanes hydrophiles est plus compliquée que pour les silanes hydrophobes : des phénomènes de fragmentation spontanée des matériaux lors du séchage (même en conditions très douces) ont été observés. Ce phénomène se manifeste surtout dans le cas de sols vieux de plusieurs mois et sont accentués par polissage des matériaux, avec dégagement de vapeur de solvant. Ceci peut être attribué à la présence de pores fermés remplis de solvant dans le matériau. Lors du polissage, les capillaires sont brusquement ouverts et les tensions générées provoquent une microfracturation lente du matériau obtenu qui s'étale sur plusieurs heures.

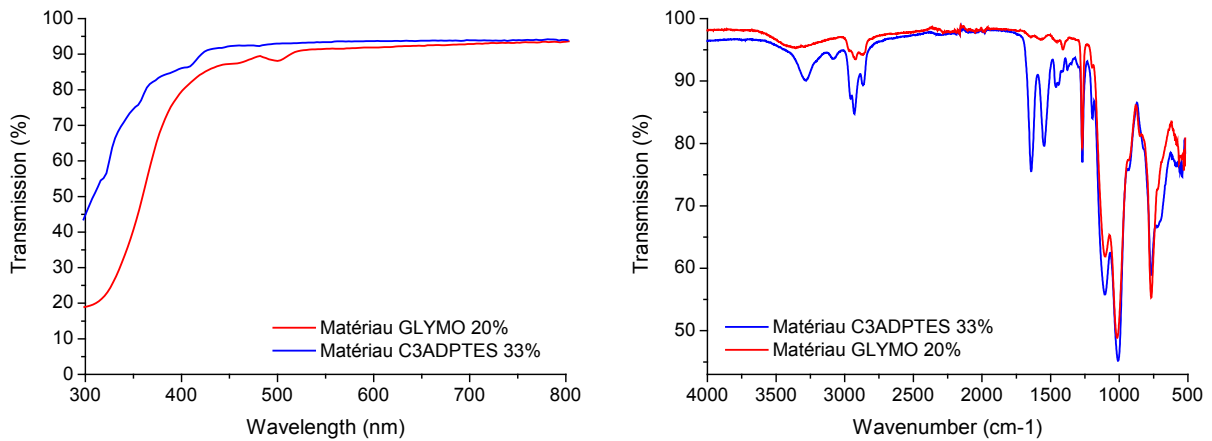


Figure 35 : Spectres UV-Vis et IR pour les matériaux au GLYMO et au C3ADPTES.

Malgré ces problèmes, les matériaux obtenus sont très transparents et n'absorbent presque pas dans le visible. Les spectres UV-Visible et IR sont reportés pour les matériaux au GLYMO et au C3ADPTES (Figure 35). Le spectre infrarouge montre que la fonction amide est conservée (non dégradée en amine lors de la préparation du sol) dans le cas des alkylamidopropyltriéthoxysilanes. On retrouve les différentes bandes des amides : les  $\nu(\text{N-H})$  à  $3290\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C=O})$  à  $1645\text{ cm}^{-1}$  et  $\delta(\text{N-H})$  à  $1545\text{ cm}^{-1}$  typiques des amides secondaires, ainsi que  $\nu(\text{C-N})$   $1197\text{ cm}^{-1}$  et  $\gamma(\text{N-H})$  aux environ de  $700\text{ cm}^{-1}$ . Dans le cas de la fonction époxy du GLYMO, l'IR montre qu'elle est ouverte lors de la préparation du sol : la bande des époxy vers  $900\text{ cm}^{-1}$  n'est plus présente, et il y a apparition d'une bande de  $\nu(\text{O-H})$  intense vers  $3340\text{ cm}^{-1}$ . Dans les deux cas, les chaînes alkyles apparaissent vers  $2930\text{ cm}^{-1}$ .

### 3) Influence sur la porosité

La BET ne permet pas d'observer la porosité de nos matériaux, et de même pour les techniques d'imagerie (MEB et TEM). Nous avons dû avoir recours à une autre technique pour quantifier la porosité présente. L'utilisation de molécules sensibles à l'oxygène a été exploitée et sera décrite dans la partie III, mais ceci ne reflète pas uniquement la porosité car la polarité de la matrice a également une influence. Afin de pouvoir mesurer la porosité en elle-même, la méthode PALS (Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy) a donc été utilisée en collaboration avec Patrice Nedelec (IPNL).

Le principe de cette méthode consiste à mesurer la durée de vie moyenne de positron injectés dans le matériau. Les positrons peuvent former par interaction avec un électron des positronium à l'état triplet (orthopositronium, o-Ps) ou singulet (parapositronium, p-Ps). Dans la matière, les o-Ps sont confinés dans les volumes libres (pores) et leur durée de vie est donc limitée par les interactions avec le matériau. A partir des durées de vie obtenues il est possible de calculer le diamètre des pores en utilisant différents modèles.<sup>107,108</sup>

Nous avons obtenu des résultats sur 3 matériaux : un matériau à base de MTEOS élaboré par le procédé à l'acide citrique, un matériau MTEOS poreux obtenu le protocole décrit en II.E et un matériau utilisant une matrice mixte MTEOS/GLYMO (80/20). Les matrices à base d'amides étant moins poreuses que celles de GLYMO (voir partie III) cette technique ne permet pas de

mesurer la porosité, la porosité des matrices enrichies en GLYMO étant déjà aux limites de l'analyse.

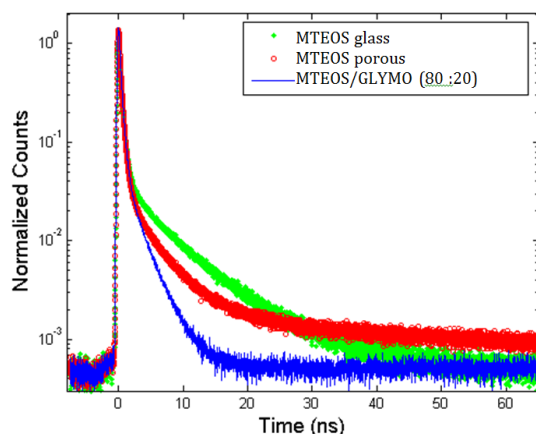


Figure 36 : Spectre obtenu par PALS sur les trois matériaux

L'analyse du spectre obtenu en utilisant cinq composantes exponentielles, montre la présence d'orthopositroniums avec des durées de vie de quelques ns à plusieurs dizaines de ns. En utilisant le modèle ETE (Extended Tao-Eldrup)<sup>108</sup> et en faisant l'approximation de pores sphériques, il a été possible de calculer différents diamètres poreux, chaque diamètre correspondant à une durée de vie (ci-dessous). On a donc différentes populations de pores.

Sample	$I_3$ (%)	$I_4$ (%)	$I_5$ (%)	$\tau_3$ (ns)	$\tau_4$ (ns)	$\tau_5$ (ns)	$R_3$ ( nm)	$R_4$ ( nm)	$R_5$ ( nm)
MTEOS <sub>glass</sub>	7.3(5)	23.2(7)	6.5(8)	1.45(26)	6.3(4)	14.4(8)	0.23	0.53	0.79
MTEOS <sub>porous</sub>	7.2(4)	12.1(5)	9.4(3)	1.81(24)	5.0(2)	64.9(7)	0.26	0.47	4.68
MTEOS (80 %) GLYMO(20 %)	7.3(6)	12.9(7)		1.27(30)	2.7(2)	-	0.20	0.34	-

Tableau 13 : Durées de vie les plus élevées  $\tau_3$ ,  $\tau_4$ , et  $\tau_5$  (ns) et leur intensités relatives  $I_3$ ,  $I_4$ ,  $I_5$  (en %) dû à l'annihilation d'o-Ps et les rayons des pores calculés (nm) grâce au modèle ETE-Sudarshan.

On observe dans les trois matériaux une population de pores aux environs de 0,2 nm qui semble être constante quelle que soit la matrice. Toutefois, les résultats les plus intéressants sont ceux concernant les pores les plus grands. Dans le cas des matériaux denses, le fait d'ajouter 20 % de GLYMO fait baisser le diamètre des pores de 0,8 à 0,3 nm environ. On perd également la population de pores vers 0,5 nm par ajout de GLYMO. Ceci confirme l'efficacité de l'ajout de GLYMO dans le matériau, pour la réduction de porosité.

Enfin, cette analyse nous permet de confirmer les résultats obtenus en BET sur les matériaux poreux, avec une population de pores aux environ de 4 nm sur ce type de matériau.

## V. RECAPITULATIF DES METHODES DE PREPARATION DES SOLS

Les diverses méthodes de préparation des sols ayant révélé leurs limites et leurs avantages au fil de cette partie, nous avons, dans un souci de clarté, et à des fins de comparaison, regroupé dans le Tableau 14 les quatre méthodes qui se sont dégagées lors de la discussion. Nous avons inclus les conditions opératoires les plus adaptées et utilisé 5 critères de comparaison :

- La compatibilité du procédé avec des silanes partiellement hydrophiles (ex : GLYMO).

- Les taux de condensation (TC) moyens obtenus, révélateurs de la structure et de la quantité d'eau relarguée par le sol lors de la gélification.
- Les temps de gel moyens en présence d'APTES, indicatifs de la réactivité des sols.
- La possibilité de gélifier rapidement par ajout de triméthoxysilane, qui permet l'utilisation des sols avec des chromophores sensibles.
- Les éventuels problèmes rencontrés.

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

Tableau 14 : Tableau récapitulatif des méthodes de préparation et de leurs effets sur les sols.

Au final, la méthode utilisant l'acide citrique comme catalyseur semble être la plus pratique car elle est adaptée pour les différents silanes testés et les différentes méthodes de gélification. De plus, elle est facile à mettre en œuvre et assez rapide. Le seul point négatif est le léger manque de réactivité des sols, qui limite la vitesse de gélification.

## VI. CONCLUSIONS

Nous avons pu mettre au point diverses méthodes de préparation de sols pour la réalisation de matériaux monolithiques, tout en respectant le cahier des charges au niveau des solvants et des incompatibilités avec les chromophores qui seront exploités par la suite.

De plus, ces méthodes sont plus pratiques et plus rapides que la méthode initiale et ont pu être appliquées ou adaptées à de nombreux silanes et mélanges de silanes plus ou moins hydrophobes. Au final, l'utilisation d'acide citrique comme catalyseur, permet d'éviter l'utilisation d'acides forts tout en travaillant à basse température, et de pousser le taux de condensations des sols obtenus, limitant ainsi la formation d'eau lors de la gélification. Ce procédé est donc particulièrement intéressant pour la formation de monolithes dans notre cas.

Dans le cas des solvants usuels compatibles avec les sols, l'influence du solvant sur les propriétés des matériaux s'est avérée faible pour les solvants usuels, à l'exception du méthanol. Ce dernier, couplé à l'eau, permet la formation de matériaux hydrophobes à forte porosité, sans introduction de surfactants. Même si l'utilité de tels matériaux dans le cadre de la limitation optique reste limité, ce cas particulier reste néanmoins intéressant pour d'autres applications.

D'autre part, la gélification et le séchage rapide de matériaux monolithiques est particulièrement crucial. Nous avons mis au point deux procédés de gélification accélérée, en milieu basique et en milieu neutre, permettant tous deux des délais de gélification très courts et un séchage rapide sans cassure du matériau. Il est donc possible d'utiliser des chromophores sensibles aux bases ou aux acides.

Enfin, le contrôle de la microporosité du matériau peut se faire facilement par modification de la composition de la matrice sans altération des propriétés optiques du matériau final. Toutefois, une étude plus poussée sur l'influence des silanes utilisés est nécessaire, ce qui sera en partie réalisé dans la partie suivante.



## PARTIE III : MONOLITHES DOPES : APPLICATION A LA LIMITATION OPTIQUE

*Les travaux décrits dans cette partie ont été valorisés par un brevet<sup>101</sup> et une publication<sup>109</sup>.*

La réalisation de matériau limiteurs optiques est un enjeu important dans la cadre de la protection contre les lasers. La technique la plus simple pour réaliser de tels matériaux consiste à doper des matrices avec des substances ou des chromophores ayant des propriétés d'absorption non-linéaire. Cependant, la réalisation de tels matériaux se heurte à de nombreuses problématiques :

- Les propriétés optiques du matériau et sa stabilité dans le temps doivent être excellente. Il doit notamment être le plus transparent possible en régime linéaire.
- Les propriétés mécaniques du matériau doivent être adaptées à leur utilisation et permettre leur mise en œuvre (polissage, usinage).
- Mais surtout, il faut préserver les propriétés des chromophores, passant par un maintien de la structure et un contrôle des interactions chromophores/chromophores (agrégation, couplage chromophore/chromophore) pouvant altérer leurs propriétés, tout en atteignant les concentrations (souvent élevées) nécessaires à une efficacité suffisante du matériau.

C'est sur ce dernier point que notre travail se porte. Notre but ici, sera de réaliser des matériaux hybrides, à des concentrations élevées et avec une excellente qualité optique, tout en conservant les propriétés de limitation des chromophores. Nous utiliserons pour cela les procédés de gélification très rapides développés dans la partie II avec des réseaux très denses afin de figer le système et d'empêcher la diffusion et l'agrégation des chromophores dans le matériau.

La matrice utilisée doit permettre, au travers du sol, une gélification rapide et être compatible avec les chromophores utilisés (chromophores organiques et organométalliques dans notre cas). Les alkyltrialcoxysilanes à chaîne courte (C3 maximum), les vinyl et autres trialcoxysilanes courts testés dans la partie précédente sont donc d'excellents candidats comme précurseurs. On peut donc espérer des xérogels dopés parfaitement homogènes dans lesquels les chromophores sont très bien dispersés.

L'impact de la composition de la matrice sur les propriétés des chromophores sera donc étudié dans cette partie, au travers des propriétés optique linéaires et non-linéaires des chromophores.

### I. MATERIAUX POUR LE VISIBLE

#### A. CHROMOPHORES ETUDIÉS

De nombreux chromophores pour la limitation optique ont été développés depuis les années 1960. Parmi les nombreux chromophores étudiés depuis cinquante ans, les dérivés organométalliques du platine constituent une famille intéressante<sup>110,111</sup>. Les atomes de platines présents dans ces chromophores offrent des couplages spin-orbites efficaces et facilitent les

croisements intersystèmes. De ce fait, les états triplets sont stimulés et ces derniers offrant des durées de vie plus élevées que les états singulets, permettent d'améliorer les propriétés en limitation pour des impulsions lasers de longue durée<sup>112</sup> (supérieures à la nanoseconde). En effet, face à des impulsions lasers de longue durée, on observe un effet de saturation qui réduit l'efficacité des limiteurs optiques. L'utilisation de molécules absorbant à l'état triplet permet de limiter ce problème.

Nous nous sommes plus précisément intéressés aux acétylures de platines et plus précisément les phénylacétylures de platines (Figure 37). Ces composés ont des propriétés de limitation optique moyennes mais sont en revanche très stables du fait de leur structure chimique et très peu absorbants dans le visible en régime linéaire. Malgré leur coût relativement élevé (plusieurs dizaines d'euros par gramme pour les molécules utilisées dans cette étude), ils sont synthétisables aisément à l'échelle du gramme et nécessitent peu d'étapes de synthèse, contrairement à bien d'autres composés. Ils sont donc prometteurs pour réaliser des dispositifs.

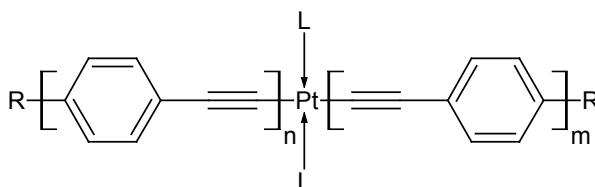


Figure 37 : Structure générale des phénylacétylures de platine.

Dans la formule générale des acétylures de platine (Figure 37), L désigne des ligands, généralement de type phosphine et R désigne les groupements terminaux, typiquement -H, -OH ou des groupements améliorant la solubilité comme t-Bu<sub>3</sub>. Les composés synthétisés peuvent être symétriques ou asymétriques au niveau des longueurs de chaîne n et m. Les composés asymétriques possèdent des propriétés intermédiaires à celle des composés symétriques équivalents<sup>113</sup>. Comme ces chaînes sont fortement conjuguées, ce sont elles qui permettent d'ajuster les propriétés du chromophore : plus elles sont longues, plus la délocalisation des électrons sera forte et plus le chromophore sera efficace pour des longueurs d'onde élevées. En contrepartie, le chromophore absorbe de plus en plus dans le visible et sa solubilité décroît. Ceci limite généralement la longueur de chaîne n et m à 3 unités.

Nous avons utilisé des dérivés particuliers de cette classe de chromophores, possédant la formule générale suivante.

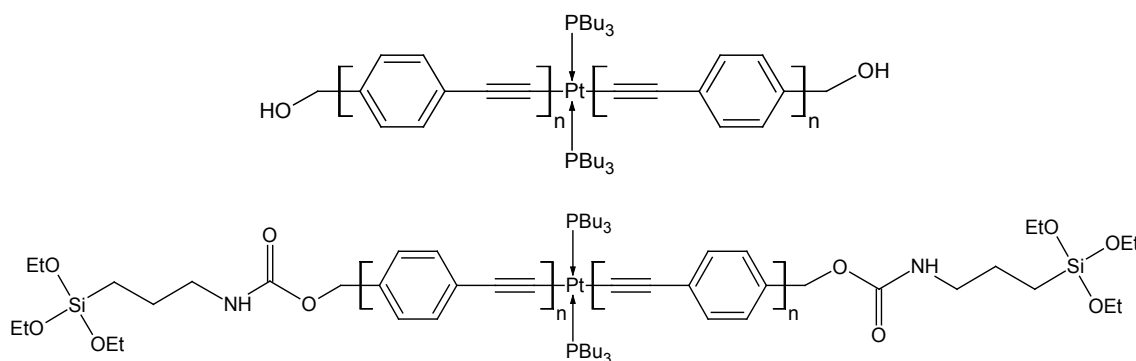


Figure 38 : Structure générale des phénylacétylures de platine utilisés ( $1 \leq n \leq 3$ ) pour les matériaux de classe I (au-dessus) et de classe II (en dessous).

La présence de groupements alcool terminaux sur la molécule de départ permet la fonctionnalisation de la molécule pour réaliser des matériaux de classe II (Figure 38) qui ont été réalisés lors d'une précédente étude menée au laboratoire<sup>97</sup>. Elle permet aussi la formation de liaisons hydrogènes, qui sont certes préjudiciables pour la solubilité du composé en solvant organique, mais utiles au sein d'une matrice sol-gel. Ces dérivés ont été fortement étudiés par nos partenaires l'AFRL (Air Force Research Laboratory) et FOI (Swedish Defence Research Agency) et permettent d'avoir un recul nécessaire sur les performances et la viabilité de telles molécules en limitation optique. Nous utiliserons essentiellement les composés symétriques avec  $n=1, 2$  et  $3$  au sein de notre étude, nommés respectivement **PE1**, **PE2** et **PE3**. Le composé pour  $n=1$  (**PE1**) étant très peu efficace en limitation, son utilité est limitée comme sonde pour l'étude des propriétés des matériaux (Figure 39).

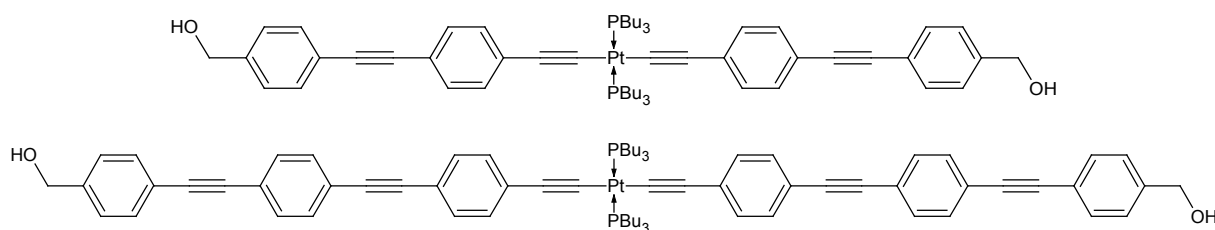


Figure 39 : Structure des deux principaux dérivés de platine étudiés : **PE2** et **PE3** de haut de bas respectivement.

## B. SYNTHÈSE DES MATÉRIAUX ET MISE EN FORME

Les propriétés des chromophores sont très importantes pour la réalisation des matériaux. Les composés PE2 et PE3 sont très solubles ( $>100\text{g/L}$ ) dans les éthers cycliques (dioxane, THF et ses dérivés) et moyennement solubles dans l'acétone, l'éther, les amines et les solvants chlorés. Le THF est donc préférentiellement utilisé du fait de sa forte volatilité et de l'excellente solubilité des chromophores dans ce solvant.

Un autre paramètre important est la stabilité chimique. Comme énoncé dans la partie II, ces chromophores présentent des incompatibilités connues avec les acides forts. Il a été observé une décomposition des phosphines notamment avec formation d'oxyde de phosphine et apparition d'une coloration orange intense réduisant la transmission des matériaux<sup>97</sup>. Ils sont en revanche très stables en présence d'amines et ce même en présence d'eau. Les sols utilisés pour réaliser les matériaux, ainsi que le protocole de gélification ont donc été conçus pour ne pas altérer les chromophores.

Lors de la précédente étude réalisée au laboratoire<sup>97</sup>, le recours à des matériaux hybrides de classe II avait été nécessaire pour atteindre des concentrations supérieures aux dizaines de mM. Le but des méthodes de préparation des sols et de leur gélification mises au point au chapitre précédent est d'éviter ce passage en classe II et d'augmenter les concentrations au-delà des 120 mM atteints en classe II au laboratoire.

Nous avons donc réalisés les matériaux par la procédure de gélification à l'APTES dans l'optique d'obtenir des matériaux hybrides de classe I (Figure 40).

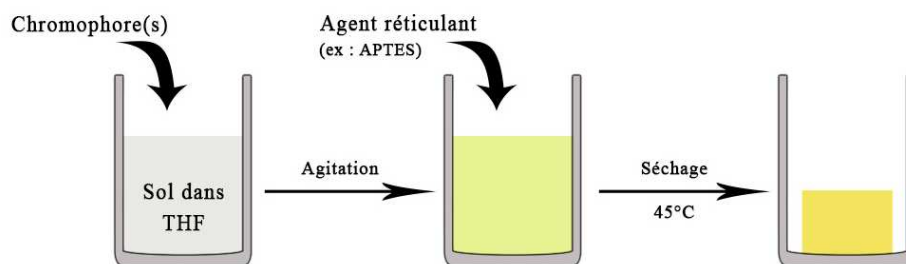


Figure 40 : Schéma de préparation des matériaux dopés.

Les chromophores sont solubilisés dans le minimum de THF, et ajoutés dans le sol de MTEOS (ou autre précurseur utilisé dans la partie II). L'APTES est alors ajouté, et une fois le mélange homogène, on place le récipient fermé en étuve. Après gélification et séchage, on obtient les xérogels monolithiques dopés. Nous avons ainsi réalisés avec divers sols des matériaux dopés au PE1, PE2, PE3 et mélanges PE2/PE3 allant de jusqu'à 400mM. La majorité des matériaux synthétisés ont été préparés à 10mM et 50mM, ces concentrations permettant les tests en limitations et l'observation de phénomènes optiques présents dans les matériaux concentrés en chromophores (à l'échelle spectroscopique, ces concentrations sont énormes). Les matériaux sont ensuite polis pour les essais en limitation et les mesures d'indice.



Figure 41 : Matériaux dopés PE2 polis. Les concentrations vont de 400mM (le plus coloré) à 0,1mM (incolore).

### C. CARACTERISATION DES MATERIAUX OBTENUS

Afin de caractériser les matériaux obtenus nous avons utilisé diverses méthodes de caractérisation, principalement optiques. Les objectifs de ces analyses sont de déterminer les propriétés optiques des matériaux, d'identifier les éventuelles interactions chromophores/matrice ainsi que les interactions entre chromophores et enfin, de tester les propriétés en limitation.

#### 1) Caractérisation de la structure du matériau

Pour vérifier la présence des chromophores intacts dans les matériaux et les éventuelles interactions chromophores/matrice nous avons utilisé l'analyse infrarouge ATR sur des matériaux hautement dopés en PE1. Malgré une résolution légèrement plus faible que l'analyse IR en transmission, elle est plus pratique d'utilisation et permet d'éviter la contamination par des traces d'eau que nous avons pu observer lors d'essais en transmission avec des pastilles de KBr.

Même pour des concentrations de l'ordre de 400 mM, il est difficile de distinguer les xérogels dopés du xérogel témoin (non dopé) par ATR (Figure 42). Les seules bandes de vibration observables en dehors de celles de la matrice sont celles à 2100  $\text{cm}^{-1}$  (caractéristiques des liaisons  $\text{Pt-C}\equiv\text{C}$ ) et celles vers 2850-2970  $\text{cm}^{-1}$  (caractéristiques des liaisons C-H aliphatiques, dues aux groupements  $\text{PBU}_3$ ). On note la quasi absence des bandes  $\nu(\text{O-H})$  vers 3400  $\text{cm}^{-1}$ , même dans le matériau dopé, bien que le PE1 possède une bande assez fine et intense à 3488  $\text{cm}^{-1}$  (spectre fourni en annexe). Une hypothèse serait que les interactions par liaison hydrogène entre les groupements hydroxy de la matrice et les fonctions alcools du PE1 provoquent un élargissement conséquent et un décalage de la bande des  $\nu(\text{O-H})$ . La faible bande observable sur le spectre vers 3300  $\text{cm}^{-1}$  serait donc les  $\nu(\text{O-H})$  du PE1.

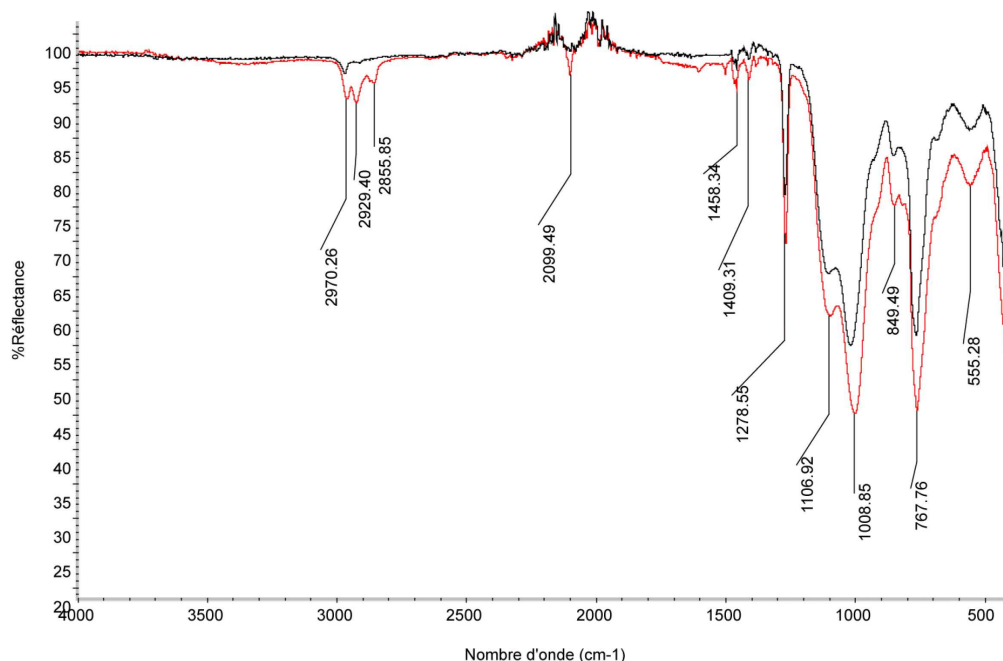


Figure 42 : Spectres IR (ATR) du xérogel témoin (en noir) et d'un xérogel dopé à 400 mM en PE1 (en rouge).

Afin de vérifier cette hypothèse nous avons broyé un xérogel non dopé avec du PE1 en poudre, dans les mêmes proportions que le matériau dopé à 400mM. On obtient ainsi un mélange de matrice et de PE1 non intime au niveau moléculaire mais ayant la même composition.

Il s'avère que le signal du PE1 est plus apparent dans le mélange préparé que dans le xérogel dopé. On remarque la réapparition de nombreuses bandes de vibrations très fines en dessous de 1500  $\text{cm}^{-1}$  (associées à PE1) et surtout l'apparition de la bande de vibration de la fonction alcool du PE1 ( $\nu(\text{O-H})$  à 3490  $\text{cm}^{-1}$ ).

On peut donc supposer que le chromophore est intimement lié à la matrice, probablement par des liaisons hydrogènes, ce qui impacte la conformation de la molécule et ses modes de vibrations, en élargissant fortement les bandes.

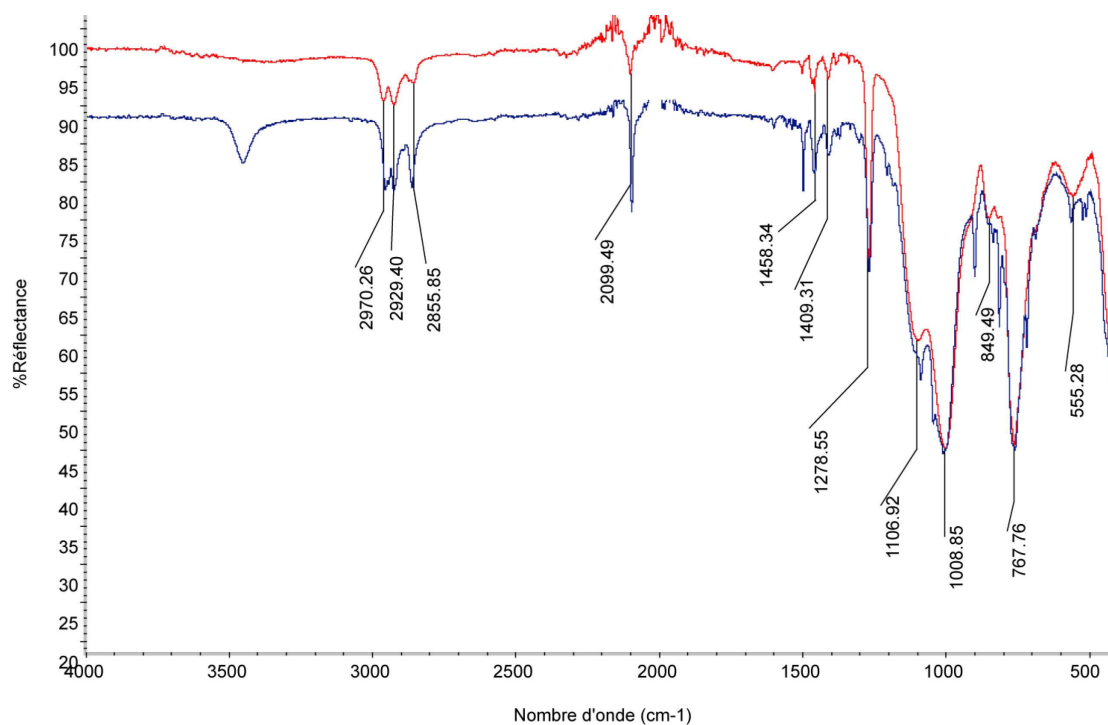


Figure 43 : Spectres IR (ATR) du mélange ayant la même composition que le xérogel à 400 mM en PE1 (en bleu) et du xérogel à 400 mM en PE1 (en rouge).

L'analyse IR ne peut donc guère servir à la caractérisation de ces xérogels, car il est difficile de savoir si les molécules présentes à l'intérieur de ces derniers sont dégradées ou pas, du fait du très faible signal de ces dernières. Néanmoins, il semble que la molécule soit très bien dispersée et enrobée par la silice et qu'elle forme des liaisons hydrogènes avec cette dernière.

Pour vérifier la qualité de la dispersion nous avons réalisé une analyse calorimétrique différentielle (DSC) sur un morceau non broyé de matériau dopé (Figure 44).

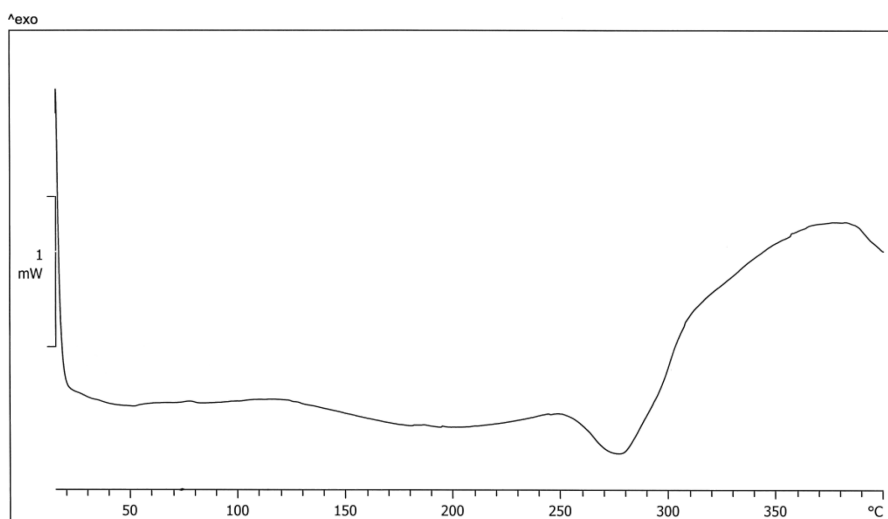


Figure 44. : Analyse DSC réalisée sur un matériau dopé PE2 à 50mM.

En DSC, le pic de fusion du chromophore vers 160°C<sup>97</sup> est absent. On a donc ainsi confirmation de la qualité de la dispersion des chromophores. Le pic endothermique vers 250°C et le pic

exothermique vers 280°C sont imputables à la condensation des Si-OH encore présents dans la matrice et le début de décomposition de cette dernière.

## 2) Transmittance et indice de réfraction des matériaux

Nous avons ensuite mesuré les indices des matériaux par éllipsométrie pour voir un éventuel changement d'indice lié au dopage élevé du matériau ainsi que les mesures des spectres d'absorption. Au niveau des indices mesurés, la reproductibilité des mesures est moyenne, de l'ordre de  $5.10^{-3}$  à  $1.10^{-2}$  selon les matériaux, et aucun écart significatif n'a été observé sauf pour les matériaux à 400mM en PE2 qui affichent un indice de  $1,45\pm 0,01$  à 500 nm contre  $1,43\pm 0,01$  pour la matrice seule. Ceci est plutôt positif, car les faibles variations d'indice de réfraction permettent donc de simplifier l'éventuelle intégration de ces matériaux dans un dispositif optique.

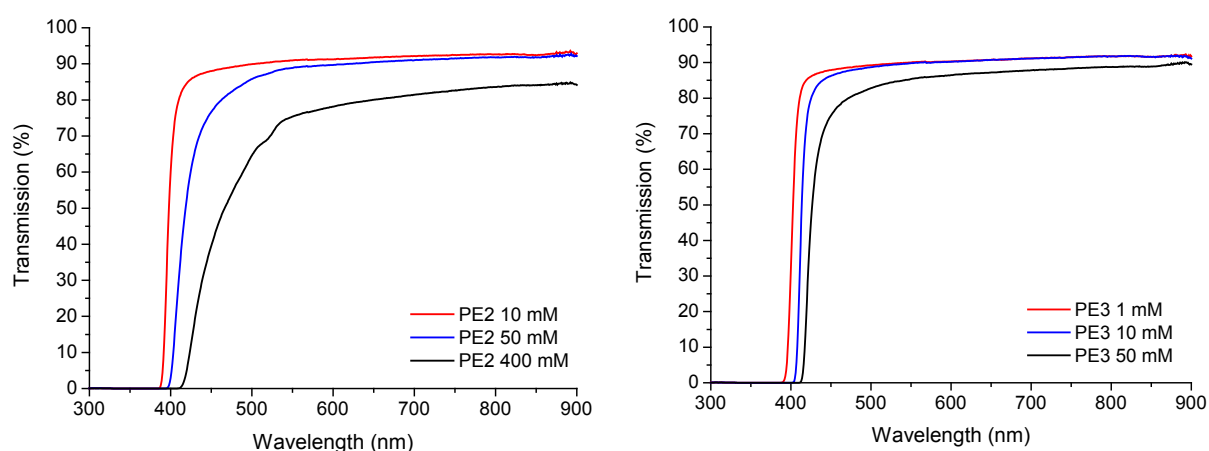


Figure 45 : Spectres d'absorption des matériaux dopés PE2 (à gauche) et PE3 (à droite).

Les spectres d'absorption montrent quant à eux une transmittance très élevée dans le visible entre 450 et 700 nm. Seule la fenêtre 400-450 nm est impactée à haute concentration, particulièrement dans le cas du PE3 et du PE2 à 400mM, ce qui explique la coloration légèrement jaune des matériaux fortement dopés.

## 3) Luminescence et mesures de durée de vie

La luminescence de ce type de chromophores est fortement affectée par leur structure et leur environnement. Leur fluorescence est caractéristique des transitions entre états singulets, tandis que la phosphorescence est typique de la désexcitation d'états triplets excités. Il est ainsi possible de voir la stabilité des différents états excités, les états triplets étant les plus intéressants pour la limitation. La spectroscopie de luminescence est donc un outil particulièrement intéressant pour évaluer les performances du matériau et faire un lien structure/propriété.

Le PE2 ayant une absorption maximale aux environ de 360 nm, les xérogels ont été évalués par excitation à 360 nm. Les sources lumineuses utilisées sont une lampe flash pour les spectres d'excitation et d'émission, et un laser Ti:saphir multimode et accordable ayant des impulsions d'une durée de 200 femtosecondes pour mesurer les temps de durée de vie des états excités (de l'ordre de 200µs pour le chromophore en solution dégazée). Ce dispositif permet de faire des

mesures reproductibles sur les matériaux, car nous verrons plus tard que la durée d'excitation des matériaux a une influence directe sur les résultats obtenus. La lampe flash permet de limiter cet effet. Ces analyses ont été effectuées à l'Université de Trondheim en Norvège (Figure 46).

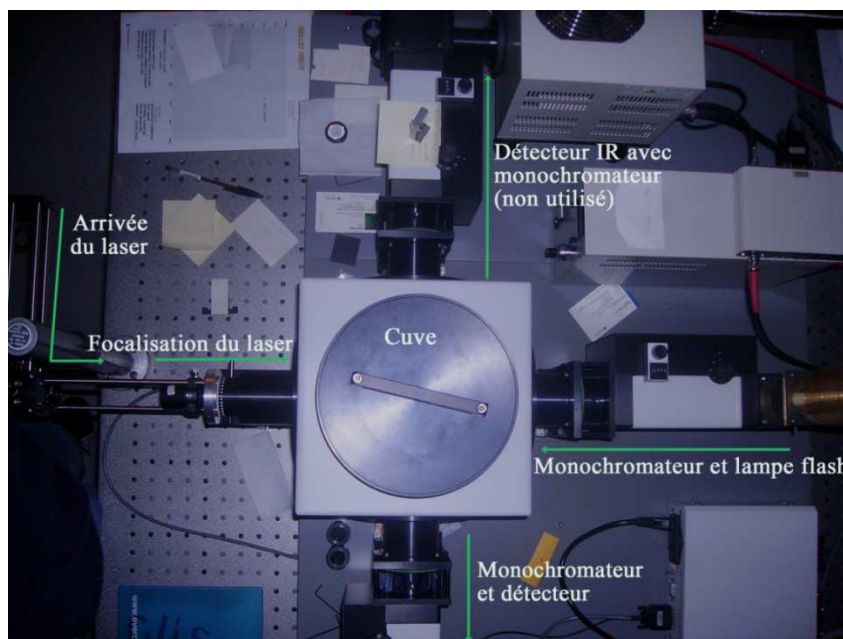


Figure 46 : Dispositif expérimental utilisé pour les mesures de fluorescence et phosphorescence.

### 3.1) Matrice référence à base de MTEOS :

Nous nous sommes concentrés sur le PE1 et le PE2 pour ces mesures, en utilisant les matrices à base de MTEOS uniquement dans un premier temps (Figure 47)

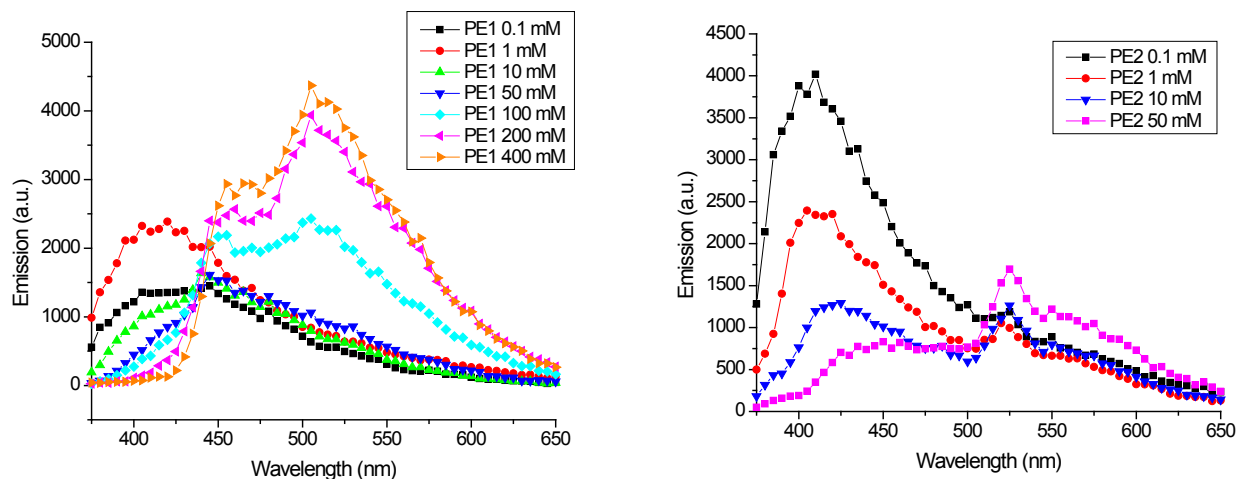


Figure 47 : Spectres d'émission des xérogels dopés au PE1 (à gauche) et au PE2 (à droite) soumis à une excitation à 360 nm.

Pour le PE1 et le PE2 on observe sur les spectre un pic de fluorescence vers 410-420 nm et une large bande avec un maximum vers 525 nm correspondant à la phosphorescence des chromophores dont la nature a été mise en évidence par la mesure de la durée de vie (Figure 48).



On remarque que le pic de phosphorescence voit son intensité augmenter avec la concentration en chromophore, de manière très importante à partir de 100 mM pour le PE1 et 50 mM pour le PE2 tandis que le pic fluorescence diminue. La fluorescence ne s'observe bien que pour les échantillons dilués, ce qui résulte d'un effet de « quenching » intermoléculaire aux concentrations plus élevées. Toutefois l'augmentation du pic de phosphorescence reste à expliquer. Nous avons donc mesuré les durées de vie de phosphorescence à 530 nm dans les matériaux.

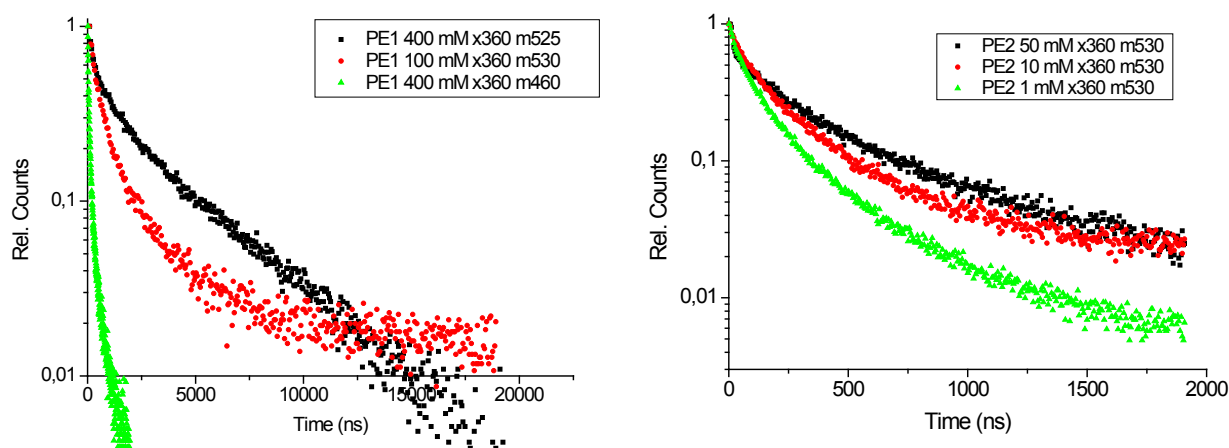


Figure 48 : Evolution des courbes de durée de vie de phosphorescence en fonction de la concentration en PE1 (à gauche) et en PE2 (à droite) et de la longueur d'onde observée.

On voit que la durée de vie de phosphorescence (Figure 48) semble également augmenter avec la concentration. Ce phénomène, croisé avec l'augmentation de l'intensité de phosphorescence permet de supposer une stabilisation de l'état triplet des molécules PE1 et PE2 à haute concentration. Une régression exponentielle sur les mesures des durées de vie sur le pic d'émission du PE2 à 530 nm, montre qu'il y a au minimum trois composantes : une très rapide correspondant à de la fluorescence (non visible ici), et deux autres composantes ayant une durée de vie de 100 et 400 ns respectivement, correspondant à la phosphorescence observée (Tableau 15). On peut noter qu'à la longueur d'onde d'émission de 460 nm, seule la fluorescence des chromophores est observée.

Concentration en PE2 (en mM)	Durée de vie des deux composantes phospho. (en ns)	Proportion relative de chaque composante
1	89 et 373	50 % / 50 %
10	98 et 366	35 % / 65 %
50	107 et 475	28 % / 72 %

Tableau 15 : Durées de vie de phosphorescence à 530 nm (excitation 360 nm) selon la concentration en PE2.

Sur PE1, le phénomène est plus prononcé du fait des concentrations élevées (Tableau 16) :

Concentration en PE1 (en mM)	Durée de vie des deux composantes phospho. (en ns)	Proportion relative de chaque composante
100	301 et 1660	74 % / 26 %
400	240 et 3117	60 % / 40 %

Tableau 16 : Durées de vie de phosphorescence à 530 nm (excitation 360 nm) selon la concentration en PE1.

Au final, pour les deux molécules, on observe une chute de la fluorescence qui semble se faire au profit de l'intensité de phosphorescence avec l'augmentation de la concentration. Plus étonnant,

la durée de phosphorescence et donc des états triplets augmente avec la concentration Ceci peut s'expliquer de plusieurs manières différentes :

- la phosphorescence est « quenchée » par l'oxygène. Ce phénomène est parfaitement connu pour ces chromophores et est dû à la forte perméabilité naturelle de nos matrices à l'oxygène, renforcé par la porosité observée dans la partie II. Quand la concentration en PE2/PE1 augmente, la diffusion d'oxygène dans le matériau est trop faible pour « quencher » toute la phosphorescence, ce qui peut expliquer son augmentation. Un effet des chromophores sur la polarité et la porosité du matériau est également à prendre en compte.
- à forte concentration, la fluorescence est « quenchée » naturellement par les interactions chromophore/chromophore, la distance intermoléculaire moyenne étant de l'ordre de quelques nm pour les matériaux les plus concentrés.

L'effet de l'oxygène est la clé des observations réalisées précédemment. Notre hypothèse est que les durées de vie augmentent avec la concentration car la concentration en oxygène dans les matériaux reste constante : la durée de vie de l'état triplet augmente donc car la proportion d'oxygène par rapport aux chromophores diminue.

Ceci explique également le caractère multicomposante observé sur la durée de vie de phosphorescence : on sait que la cette dernière varie en fonction de la concentration en oxygène triplet. Or une partie de l'oxygène triplet dans le matériau va être transformé en oxygène singulet sous l'effet de l'irradiation et va donc être consommé. Le renouvellement de l'oxygène triplet va se faire lentement par diffusion dans le matériau. Il va donc y avoir formation d'un gradient de concentration en oxygène dans le matériau, et donc un gradient au niveau des durées de vie observées.

Toutefois, nous ne sommes pas parvenus à détecter une éventuelle production d'oxygène singulet lié à ce phénomène. Il est probable que le dispositif utilisé ne permette pas une production suffisante pour être détectable et qu'il y ait également décomposition de cet oxygène singulet dans le matériau par réaction avec le chromophore ou avec la matrice.

### *3.2) Modification de la composition de la matrice :*

Pour voir l'influence de la diminution de la porosité de la matrice, nous avons évalué différentes matrices dopées à 10mM en PE2, et réalisé les mesures de luminescence et de durée de vie (Figure 49).

On voit clairement une augmentation de la phosphorescence et de la durée de vie de plusieurs ordres de grandeur en fonction de la matrice utilisée. La fluorescence diminue fortement quand la phosphorescence augmente, et devient négligeable pour les deux meilleures matrices. La meilleure matrice semble être celle contenant 20 % de C2-ADPTES, suivie de celle à 33 % en C3-ADPTES et enfin celle à 20 % en GLYMO. La diminution de la porosité et l'augmentation de la polarité de la matrice conduisent donc bien à une forte amélioration des propriétés de luminescence des matériaux.

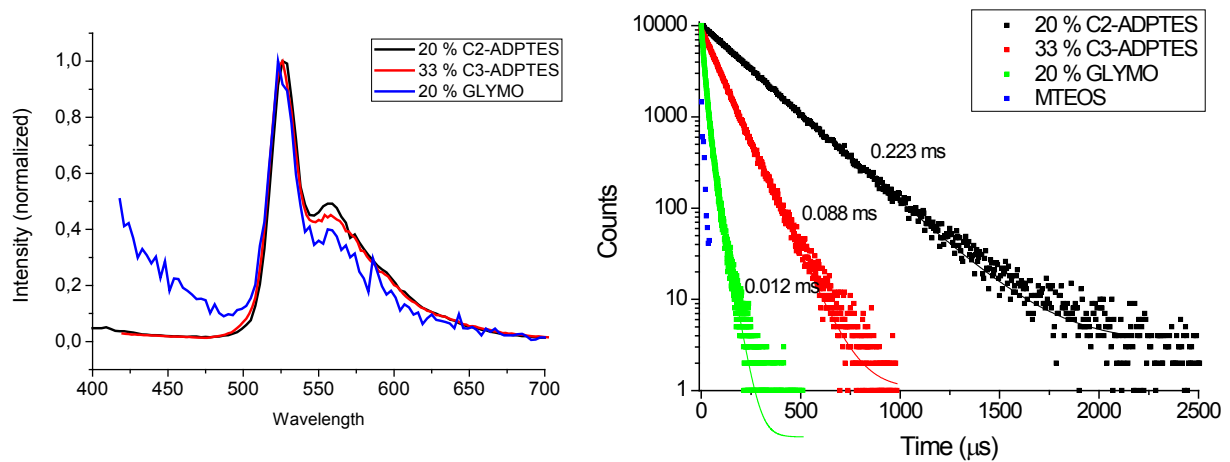


Figure 49 : Spectres d'émission (excitation 385 nm) et mesures de durée de vie de phosphorescence en fonction de la composition des matrices utilisés pour des matériaux dopés à 10mM en PE2.

On remarque aussi que la durée de vie n'a plus qu'une seule composante majoritaire, ce qui renforce l'hypothèse que le comportement observé sur les matrices de MTEOS est dû à la diffusion d'oxygène. Ce phénomène se voit parfaitement sur les monolithes lors d'une irradiation sur lampe UV à 365 nm et traduit l'augmentation de plusieurs ordres de grandeurs observée (Figure 50).

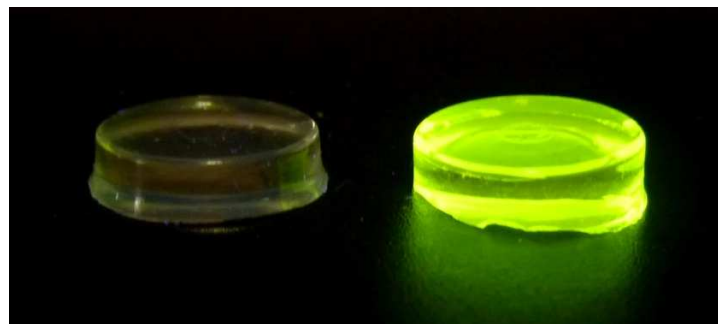


Figure 50 : Matériaux à 10mM en PE2 préparés à partir de MTEOS (à gauche) et d'un mélange MTEOS/GLYMO (80/20) à droite sous irradiation à 365 nm.

Par ailleurs, on remarque visuellement que dans ces conditions d'irradiation, la phosphorescence semble augmenter drastiquement dans le temps. Nous avons alors décidé d'étudier ce phénomène.

### 3.3) Aspect temporel de la phosphorescence

Nous avons vu que la phosphorescence était très dépendante de la matrice utilisée, du fait du « quenching » par l'oxygène. En réalité, du fait des concentrations très élevées en chromophores, la quantité d'oxygène consommée par rapport à la quantité d'oxygène renouvelée par diffusion est suffisamment importante pour que dans le cas d'une mesure de luminescence classique (irradiation continue dans le temps), la phosphorescence augmente significativement jusqu'à plusieurs ordres de grandeur.

Ce phénomène atypique est dépendant de la matrice et plus la matrice est poreuse, plus le phénomène est faible et lent. Il est visible en utilisant une matrice de MTEOS à l'échelle de la minute, et à l'échelle de la seconde pour les matrices les moins poreuses. Pour mettre ce

phénomène en évidence nous avons lancé des analyses multiples successives en fluorimétrie sur un matériau à base de MTEOS et contenant 10mM de PE2 (Figure 51).

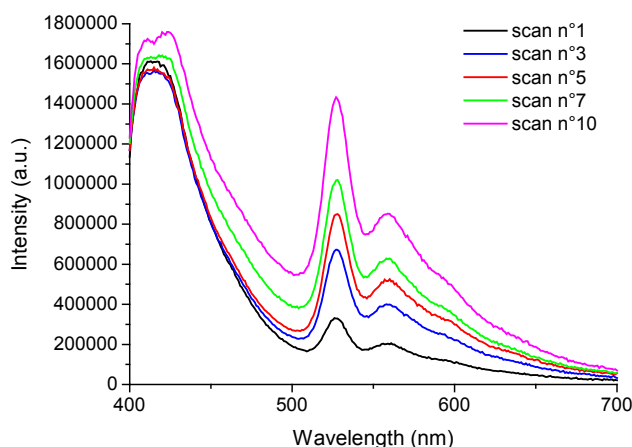


Figure 51 : Spectres d'émission obtenus par analyses successives d'un matériau dopé à 10 mM en PE2. Excitation à 385 nm.

On voit qu'au deuxième scan, l'intensité de phosphorescence augmente, et ce progressivement. Pour avoir plus d'informations, nous avons alors lancé une analyse cinétique, où l'intensité de phosphorescence est relevée en fonction du temps d'irradiation, en prenant cette fois-ci le même matériau (MTEOS) et une matrice à 33 % en C3-ADPTES pour comparer.

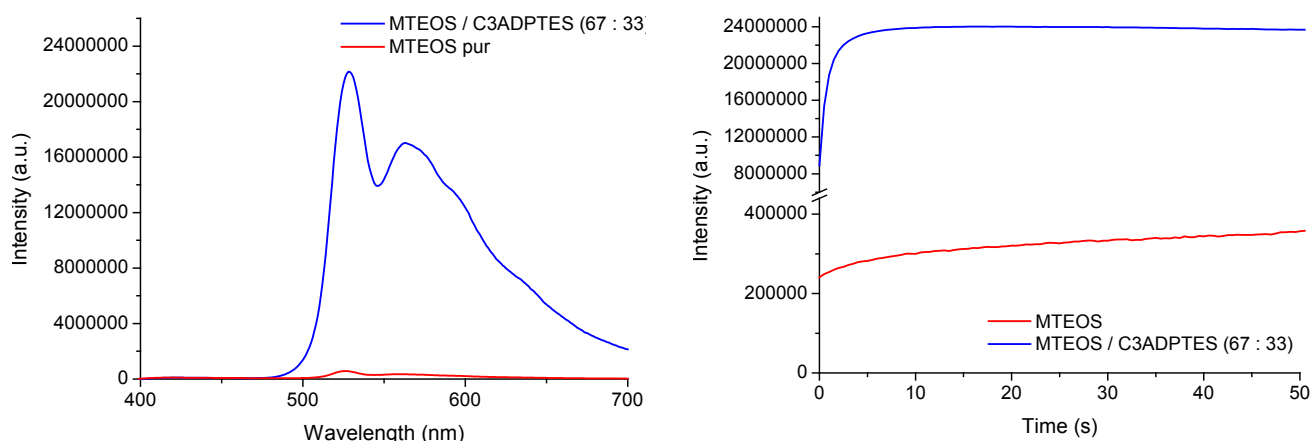


Figure 52 : Spectre d'émission pour référence (à gauche) et analyse cinétique de l'intensité de phosphorescence (à droite) pour deux matrices différentes dopées avec 10mM de PE2. Excitation à 385 nm.

Les résultats montrent l'arrivée à un palier dans le cas de la matrice polaire. Ceci peut être attribué à un niveau critique d'oxygène : l'oxygène triplet diffuse dans le matériau moins vite qu'il n'est consommé. Ceci soulève toutefois le problème de l'oxygène singulet qui devrait être visible grâce à sa phosphorescence à 1270 nm. Or nous n'avons pas pu le détecter. A la suite de ces essais, nous avons un jaunissement de la zone irradiée du matériau. Toutefois, les intensités de phosphorescence n'avaient pas diminué.

En partant donc de l'hypothèse que l'oxygène singulet formé réagit avec un des composants de la matrice, d'où la coloration obtenue, et pas avec le chromophore (ce qui impacterait la phosphorescence), nous avons utilisé le protocole de gélification au triméthoxysilane (voir partie II) qui permet de ne pas introduire d'amine dans le matériau, ces dernières étant connues pour réagir avec l'oxygène singulet<sup>114</sup>. Nous avons également augmenté au maximum la

puissance d'irradiation et ainsi pu mettre en évidence la formation d'oxygène singulet en grande quantité dans le cas des matrices sans amine (Figure 53).

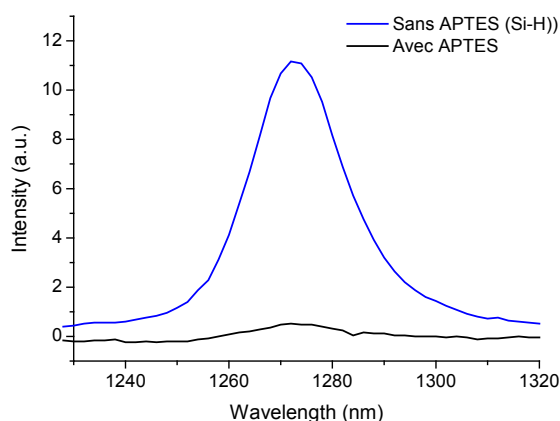
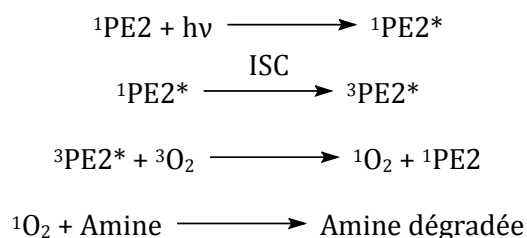


Figure 53 : Signal de l'oxygène singulet observé selon la nature du procédé de gélification utilisé.

Par ailleurs, le matériau après dix minutes d'irradiation à pleine puissance ne montrait aucun jaunissement, confirmant que l'APTES était l'espèce réactive. De même, ceci montre la résistance du chromophore dont l'intensité de phosphorescence n'a pas évolué. En supposant que la coloration observée en présence d'APTES soit signe d'une dégradation de l'amine, les phénomènes observés peuvent se traduire par le schéma réactionnel suivant :



Au final, de l'oxygène est consommé, mais l'amine est également dégradée, ce qui peut expliquer l'apparition d'une coloration jaune légère. Ce phénomène est donc à prendre en compte pour le vieillissement des matériaux.

### 3.4) Cas des matériaux de classe II

Afin de mettre en évidence d'éventuelles différences en spectroscopie entre les matériaux de classe I réalisés et des matériaux de classe II, nous avons réalisé des matériaux à 50 mM en PE2 de classe I et de classe II, dans trois type de matrices : MTEOS, VTEOS et C3ADPTES/MTEOS (33:67).

Les matériaux ont été réalisés de la même manière pour les chromophores de classe I ou de classe II, par simple dissolution des chromophores dans le sol, suivi de la gélification par l'APTES et séchage des xérogels obtenus.

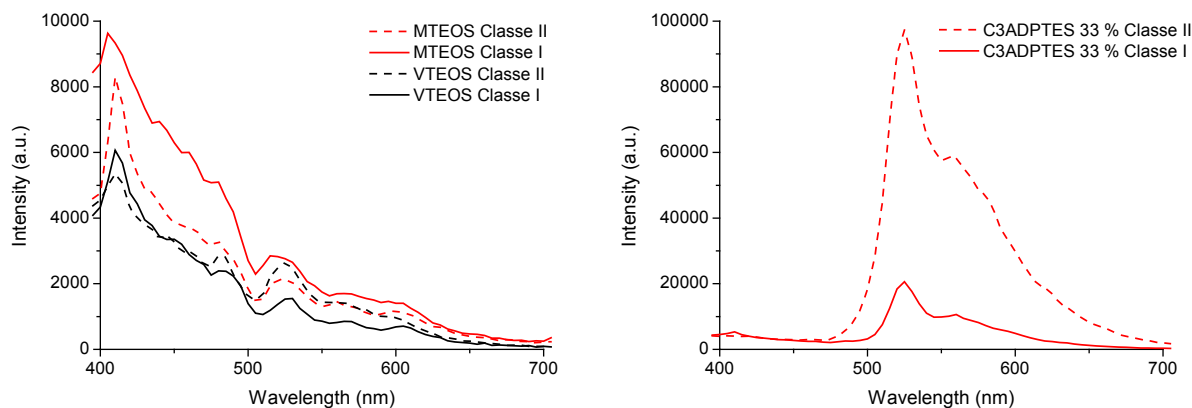


Figure 54 : Spectres d'émission à 345 nm de différentes matrices dopées avec 50 mM de PE2 en classe I ou en classe II.

La Figure 54 montre que dans les matrices peu polaires (MTEOS, VTEOS), la fluorescence est intense et la phosphorescence très faible, en classe I comme en classe II, à cause du « quenching » par l'oxygène. Les profils en émission sont similaires également, sans déplacement du maximum de phosphorescence (525 nm). Ces résultats sont conformes à ceux obtenus précédemment.

Toutefois, dans le cas des matrices polaires, la phosphorescence augmente cinq fois plus dans le cas du matériau de classe II par rapport au matériau de classe I. L'hypothèse la plus probable est l'impact du chromophore sur la structure du matériau. La porosité étant plus faible dans les matrices polaires, le chromophore peut éventuellement réduire encore cette porosité par effet de colmatage des pores ou par amélioration de la réticulation de la matrice, le chromophore possédant six groupements fonctionnels de type éthoxysilane.

Ceci montre cependant qu'en classe II ou en classe I dans les matrices classiques les propriétés des chromophores en optique linéaire sont similaires, et que les différences en matrice polaires restent modérées car inférieure à un ordre de grandeur, et positive pour les classes II à des concentrations de 50 mM. Même si le travail réalisé ici est orienté vers les matériaux de classe I, il serait intéressant d'étudier plus en détail le phénomène observé dans les matrices polaires.

#### 4) Réalisation d'assemblages

Pour des raisons pratiques et de coût, il peut être intéressant de réaliser des assemblages de matériaux en piégeant un matériau dopé entre deux matériaux non dopés. Ainsi, la focalisation du faisceau est plus facile à réaliser tout en n'augmentant pas la quantité de chromophore nécessaire. Un autre aspect utile peut être de limiter la diffusion de l'oxygène dans le matériau dopé. Des assemblages correspondant au schéma ci-dessous ont alors été réalisés (Figure 55).

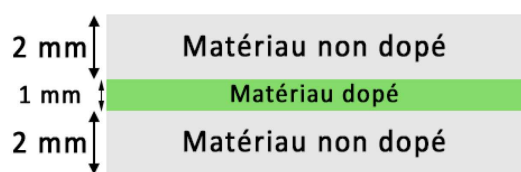


Figure 55 : Schéma des assemblages réalisés.

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

La solution la plus simple a été d'utiliser le même sol que celui mis en œuvre pour les matériaux, et de le concentrer afin d'obtenir une colle visqueuse et de laisser prendre la colle à basse température. Nous avons pu voir précédemment la faible influence du dopage sur l'indice de réfraction et par conséquent, les variations d'indices dans l'assemblage seront limitées. En utilisant des matériaux non dopés (MTEOS) et un matériau dopé avec un mélange modèle (matrice MTEOS dopé PE2 50 mM et PE3 10 mM), nous avons ainsi pu obtenir des assemblages de bonne qualité optique comme le montre le spectre d'absorption.

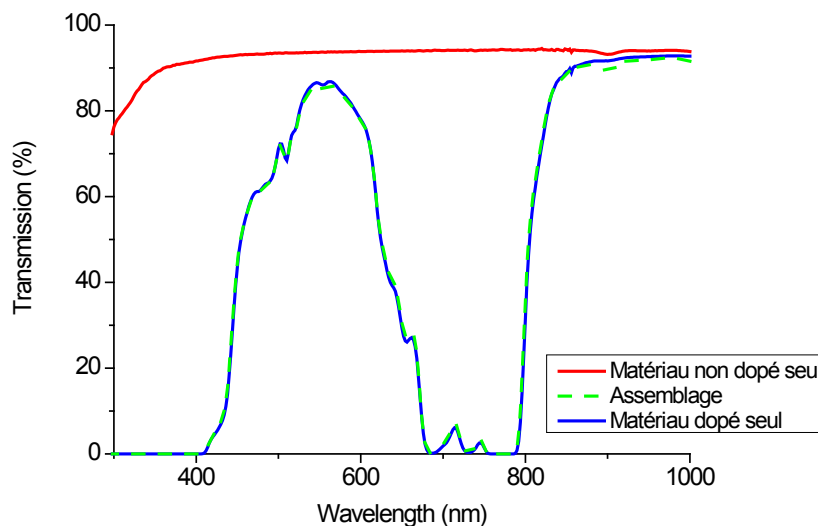


Figure 56 : Spectres d'absorption des assemblages obtenus, comparés au un matériau dopé seul.

Les pertes en transmission sont très faibles (au maximum de l'ordre de 0,5 % dans le visible) entre le matériau dopé et l'assemblage qui est cinq fois plus épais. Ceci montre le bon comportement de la colle ainsi que l'excellente transparence des matériaux non dopés. Ces systèmes assemblés n'ont malheureusement pas encore pu être mis en œuvre en limitation.

#### D. OPTIQUE NON-LINEAIRE ET TESTS EN LIMITATION

L'objectif final de ces matériaux est leur utilisation en limitation optique. Les mesures ont été réalisées par l'institut de Recherche Militaire Suédois (FOI) sur un banc de limitation équipé d'un laser impulsif Nd:YAG doublé en fréquence émettant à 532 nm avec des impulsions de 5 ns (Figure 57). Des essais ont été également réalisés à 550 et 600 nm en utilisant les mêmes paramètres.

Malheureusement, des problèmes de fracturation lors du polissage, ont empêché la majeure partie des mesures sur des matrices autres que le MTEOS. Par conséquent, les résultats présentés seront ceux obtenus en matrice MTEOS sauf indication contraire.

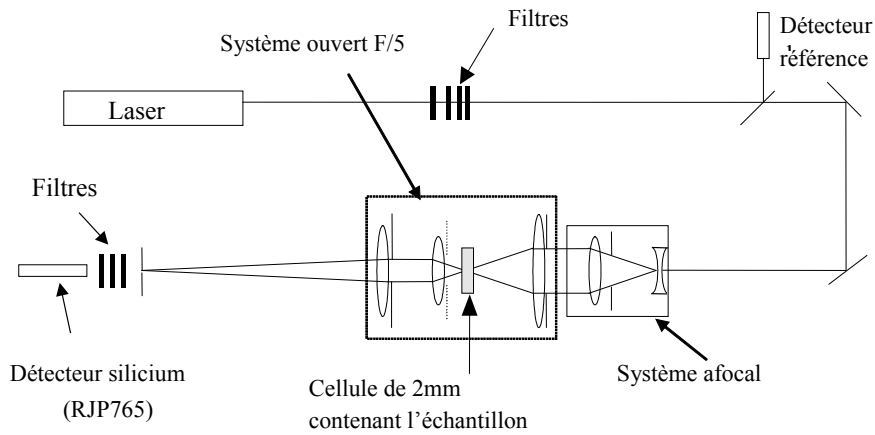


Figure 57 : Schéma du banc expérimental utilisé pour la limitation optique.

### 1) Matériaux dopés au PE2 ou PE3

Les premières études de limitation ont été réalisées sur des matériaux dopés avec un seul chromophore, dans des gammes de concentrations allant de 10 à 400 mM pour le PE2 et de 10 à 50 mM pour le PE3. Les résultats présentés ici seront ceux obtenus à 532 nm (longueur d'onde référence pour la limitation optique dans le visible) et 600 nm qui permet d'avoir une idée de la fenêtre de protection offerte par les chromophores. Il est important de souligner que pour les longueurs d'ondes inférieures à 532 nm, l'efficacité des chromophores augmente fortement<sup>97</sup> du fait de la proximité des bandes d'absorption (360 nm) et par conséquent, les mesures à 532 nm et 600 nm sont les plus adaptées pour refléter l'efficacité réelle des chromophores.

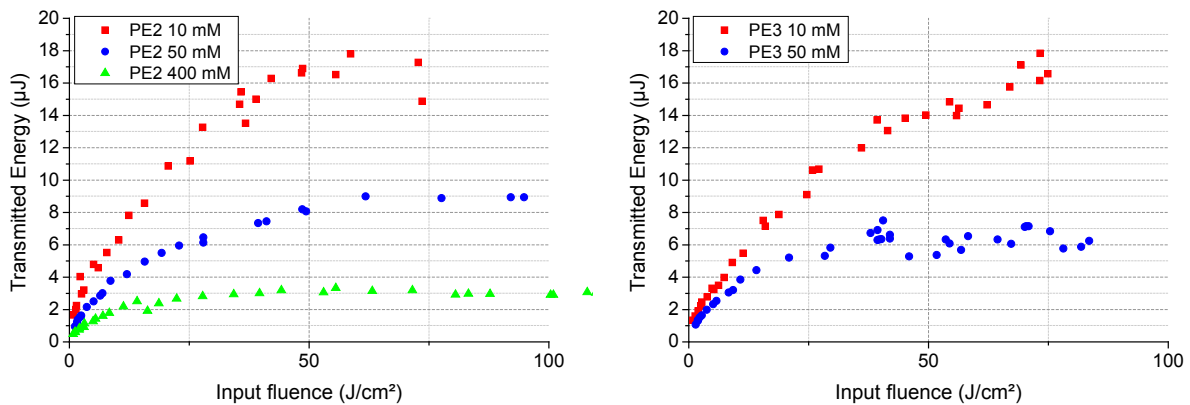


Figure 58 : Mesures de limitation optique à 532 nm réalisées sur les matériaux dopés au PE2 et PE3 à différentes concentrations.

Les résultats obtenus à 532 nm dans le cas du PE2 et du PE3 (Figure 58) montrent l'apparition d'un seuil de limitation clair à partir des échantillons à 50 mM (9 µJ pour PE2 et 7 µJ pour PE3). Ce seuil descend en dessous de 3,5 µJ pour l'échantillon de PE2 à 400mM. Ceci confirme l'importance de la montée en concentration sur les performances. A cette longueur d'onde, le PE2 et le PE3 ont une efficacité similaire, avec cependant des performances légèrement meilleures pour les matériaux au PE3 .



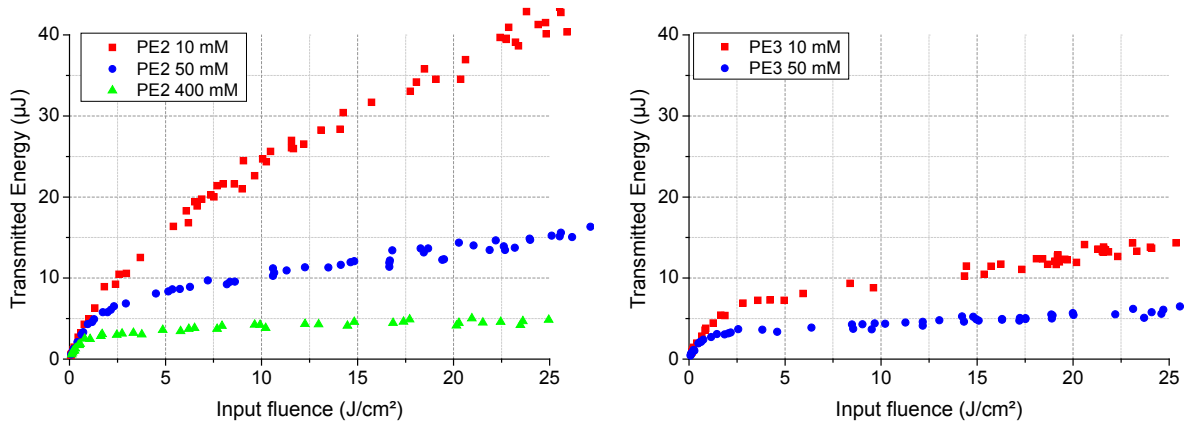


Figure 59 : Mesures de limitation optique à 600 nm réalisées sur les matériaux dopés au PE2 et PE3 à différentes concentrations.

A 600 nm, l'écart entre les deux chromophores et l'influence de la concentration s'amplifient de manière significative. A cette longueur d'onde, le PE2 perd en efficacité avec une augmentation des seuils de limitations pour les matériaux à 50 et 400 mM d'environ 50 %. Le PE3 conserve les mêmes performances qu'à 532 nm sans élévation des seuils de limitation. Notons que les seuils de dommages des différents matériaux n'ont pas été atteints lors des analyses, ce qui montre la résistance de ces systèmes.

En conclusion, le chromophore PE3 s'avère bien plus efficace pour assurer les performances pour des longueurs d'onde proches de l'infrarouge, ce qui s'explique par la structure du chromophore, plus conjugué et offrant une meilleure couverture spectrale. Malheureusement, la faible solubilité du PE3 dans les solvants organiques limite les concentrations atteignables aux environs de 100mM. L'approche pour réaliser des matériaux plus performants a donc été de combiner PE2 et PE3 au sein d'une même matrice.

## 2) Matériaux dopés avec des mélanges PE2/PE3

En combinant PE2 et PE3 nous avons cherché à abaisser les seuils de limitation au maximum. Les matériaux les plus concentrés que nous sommes parvenus à réaliser contiennent 400 mM de PE2 et 100 mM de PE3. Dans ces conditions, les matériaux sont plus concentrés en chromophores que ne le serait une solution de THF saturée en PE2 et PE3 à température ambiante. On obtient ainsi des matériaux ayant une transmission correcte dans le visible et une bonne neutralité chromatique (voir Figure 56 et Figure 60).

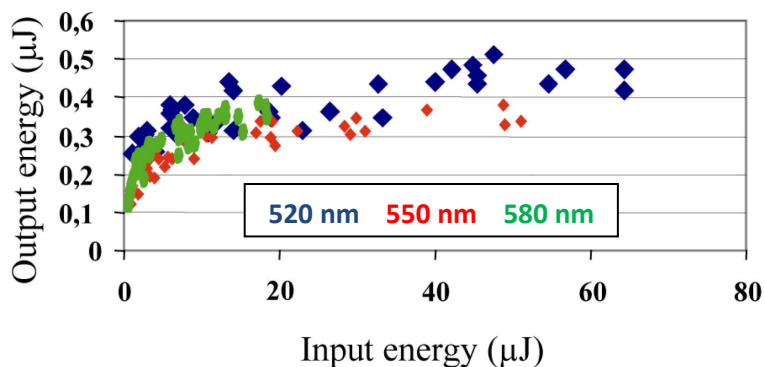


Figure 60 : Résultats en limitation obtenus pour les matériaux dopés PE2 400mM et PE3 100mM (à droite) et dispositif utilisé pour les tests en conditions réelles. Source : FOI.

Les essais en limitation sur ces matériaux se sont avérés excellent, avec des seuils de limitations dans le visible en deçà de 1  $\mu\text{J}$  et même de 0,5  $\mu\text{J}$  pour une longueur d'onde inférieure à 580 nm (Figure 60). Ces matériaux ont également pu être testés en conditions réelles d'utilisation, et ont passé les tests de protection avec succès, le test consistant à protéger des impacts lasers, un capteur de caméra ayant une résistance proche de l'œil humain. Les seuils de dommages observés sont largement supérieurs à 100  $\text{J}/\text{cm}^2$  en accord avec les normes pour ce type de matériaux.

Ces résultats sont donc extrêmement concluants et prometteurs pour l'utilisation de tels matériaux.

## II. MATERIAUX POUR L'INFRAROUGE

### A. CHOIX DES CHROMOPHORES

Nous avons vu précédemment que la limitation optique dans le visible avait été le sujet de nombreuses recherches durant les cinquante dernières années. Toutefois, le proche infrarouge (NIR) et particulièrement la gamme des télécommunications entre 1400 et 1600 nm, n'a pas constitué un champ de recherche prioritaire, bien que les lasers IR soient très dangereux. De ce fait très peu de systèmes possédant des propriétés de limitation optique dans le NIR ont été étudiés. Pourtant, il est vital d'avoir des protections efficaces pour de nombreux capteurs et appareils électroniques, qui sont soit basés sur cette gamme spectrale, soit qui les perçoivent de par leur conception. Il y a donc un réel marché et un réel besoin pour des protections dans le NIR.

Une des raisons qui fait que peu de molécules ont été mises au point est également la difficulté de produire des chromophores possédant des propriétés de limitation au-delà de 1000 nm et encore plus au-delà de 1300 nm. Si l'on part du même principe que les chromophores pour le visible, ceci implique d'avoir des systèmes très fortement conjugués avec des électrons délocalisés sur des grandes distances, tout en restant stables. Des systèmes à base de graphène<sup>115</sup>, de nanotubes de carbone<sup>86</sup> et de fullerène<sup>116,117</sup> ont été reportés dans la littérature, efficaces vers 1300 nm pour la plupart. Parmi les systèmes les plus efficaces dans la fenêtre désirée, se trouvent les oligoporphyrines<sup>118,119</sup> et notamment les polymétalloporphyrines de plomb<sup>120</sup> ainsi que les cyanines<sup>121</sup>.

L'équipe de Chantal Andraud du laboratoire de chimie de l'ENS a donc synthétisé de nombreuses molécules pour la limitation dans l'IR, notamment des heptaméthines de type cyanine<sup>121</sup> assez efficaces dans la fenêtre 1300-1600 nm. Nous avons donc entrepris d'évaluer l'intégration dans nos matériaux, d'une des cyanines synthétisées que nous nommerons **CY1** (Figure 61).

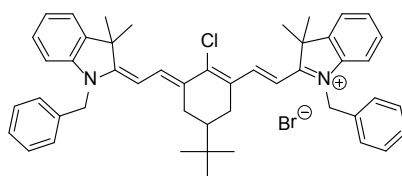


Figure 61 : Cyanine CY1 utilisée pour la limitation dans le NIR.

Plus récemment, cette équipe a mis au point des azabodipy destinées à la limitation dans le NIR. Ces dernières sont des dérivés des molécules de types bodipy (borodipyrométhène) dans lesquelles le carbone central de la structure a été remplacé par un azote, permettant de décaler les propriétés optiques de la molécule vers l'infrarouge. Nous avons travaillé sur l'incorporation d'une de ces molécules en particulier, celle-ci offrant de bonnes propriétés et ayant pu être synthétisée en quantité suffisante. Pour la suite de cette étude nous nommerons ce chromophore **AZ1** (Figure 62).

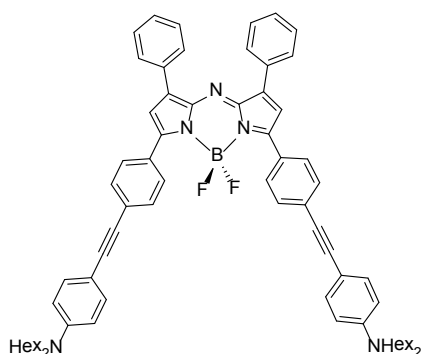


Figure 62 : Chromophore AZ1 utilisé pour la limitation dans le NIR

### B. PROPRIETES OPTIQUES EN SOLUTION

Les molécules CY1 et AZ1 que nous avons utilisés n'ont été que récemment synthétisées au laboratoire de l'ENS. Par conséquent leurs propriétés optiques, contrairement à celles des acétylures de platine sont peu documentées. Les caractérisations optiques de ces chromophores ont été réalisées par Quentin Bellier de l'équipe de Chantal Andraud, en solution dans le dichlorométhane, solvant de prédilection de ces molécules.

En régime linéaire, les deux chromophores présentent une absorption intense à la limite du visible et du NIR, centrée à 794 nm et 740 nm dans le dichlorométhane respectivement (Figure 63). Leurs propriétés en absorption multiphotonique en solution dans le dichlorométhane ont été mesurées par Z-scan dans la fenêtre 1200-1800 nm. Les mesures ont été réalisées avec un laser Ti:saphir (1 kHz, impulsion de 130fs), conditions dans lesquels seule l'absorption biphotonique est généralement observée.

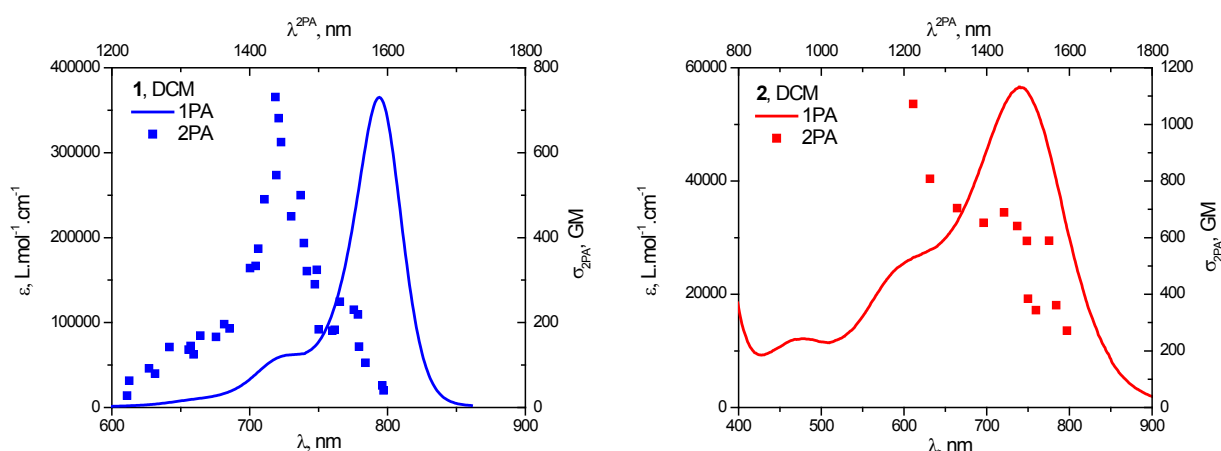


Figure 63 : Spectres d'absorption à un photon (1PA) et biphotonique (2PA) dans le dichlorométhane (DCM) des chromophores CY1 et AZ1 respectivement.

Pour CY1, on observe un décalage vers le bleu du spectre d'absorption à deux photons par rapport à celui à un photon. Par ailleurs la faible bande située vers 730 nm en régime linéaire devient la bande principale en absorption biphotonique, mais l'allure générale du spectre reste identique.

Dans le cas de l'azabodipy AZ1, le déplacement du spectre d'absorption à deux photons affiche un décalage vers le bleu négligeable, mais l'allure du spectre est modifiée. Ceci indique que la principale transition en régime linéaire n'est plus la même lors d'une excitation à deux photons, et est remplacée par une transition de plus forte énergie aux environ de 1200 nm.

Les sections efficaces d'absorption à deux photons sont de 730 GM à 1400 nm pour la CY1 et de 1070 GM à 1220 nm pour AZ1 ce qui est plutôt encourageant. Ces bonnes propriétés non-linéaires sont confirmées par les mesures de limitation en solution qui révèle l'intérêt de ces deux molécules pour la limitation dans le NIR (Figure 64). Ces mesures montrent également que la limitation observée est due à un mécanisme de type 2+1 photons, c'est-à-dire qu'après l'absorption simultanée de deux photons, un troisième photon est absorbé, on a donc une absorption à l'état excité (ESA).

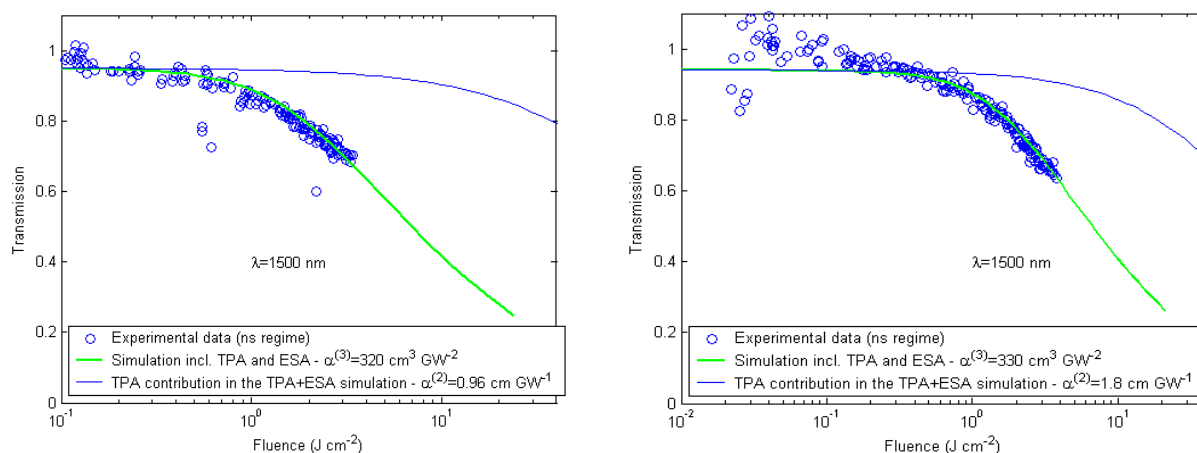


Figure 64 : Mesures de limitation réalisées à 1500 nm sur AZ1 et CY1 à 0,1 M dans le dichlorométhane.

Ces résultats serviront de point de comparaison avec les matériaux dopés, afin de comparer l'activité des chromophores en solution avec celle à l'état solide.

### C. SYNTHÈSE ET MISE FORME DES MATÉRIEAUX

La première tâche à effectuer dans l'optique d'intégration avec ces deux molécules en milieu sol-gel a été de vérifier leur compatibilité chimique avec notre méthode de préparation de matériaux.

Au niveau de la solubilité dans nos solvants de travail, CY1 et AZ1 sont fortement solubles dans le THF, peu solubles dans les alcools et l'acétone. Le THF s'est donc imposé comme choix. La compatibilité avec les sols a déjà été établie avant ce travail au laboratoire, en utilisant un procédé sol-gel conventionnel sans géification accélérée. Toutefois, des problèmes de précipitation étaient apparus, particulièrement dans le cas de AZ1.

Cependant, les deux molécules présentent une incompatibilité avec les bases fortes comme faibles ainsi qu'avec les acides forts, en conditions normales (sous air, en présence d'eau). Comme les deux chromophores sont fortement colorés dans le visible, nous avons réalisé des solutions diluées et des matériaux faiblement dopés (0,1 % en masse environ) afin de pouvoir utiliser la spectroscopie UV-Visible comme caractérisation.

Dans le cas de la cyanine, la réaction est immédiate avec une perte des propriétés optiques, même en présence de faible quantité d'amine ou d'ions acétate. Une vérification a été réalisée en utilisant la diéthylamine. Ce phénomène se répercute directement sur le spectre d'absorption de la molécule et indique une perte de la conjugaison (Figure 65). Nous n'avons pas réussi à conserver les propriétés optiques dans les matériaux dilués, quel que soit le procédé de gélification accélérée utilisé, la molécule étant trop sensible.

Pour l'azabodipy, le même phénomène est observé, mais est beaucoup plus lent et reste limité dans le cas de faibles concentrations en diéthylamine. Nous avons donc tenté de réaliser des matériaux en conditions basiques avec différents aminosilanes comme catalyseur, et en milieu dit « neutre » par l'intermédiaire du triméthoxysilane. Le procédé de gélification en milieu basique nécessitant une quantité importante d'aminosilane, on observe une perte de propriétés optique sur le matériau final. Ce phénomène n'est pas observé sur le matériau préparé au triméthoxysilane (Figure 65)

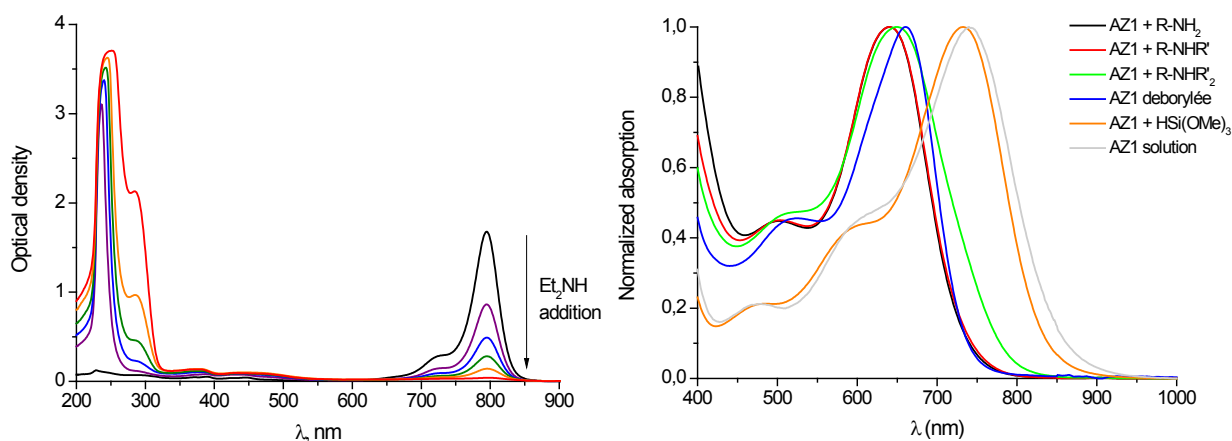


Figure 65 : Influence de l'addition de diéthylamine sur le spectre d'absorption de CY1 en solution dans le THF (à gauche), et influence de l'agent de gélification sur le spectre d'absorption des matériaux dopés AZ1 et comparaison avec la molécule AZ1 déborylée (à droite)

Nous avons également pris le spectre de l'azabodipy déborylée, et il s'avère qu'en présence d'amine les spectres obtenus se superposent avec ce spectre. On peut en conclure qu'une probable déborylation de la molécule s'opère en présence d'amine. Par ailleurs, on remarque que dans le cas de la présence d'une amine tertiaire, il semblerait qu'une faible partie du chromophore introduit soit préservé, d'après l'épaule vers 740 nm. Les amines tertiaires sont donc mieux tolérées mais reste néanmoins inapplicables ici.

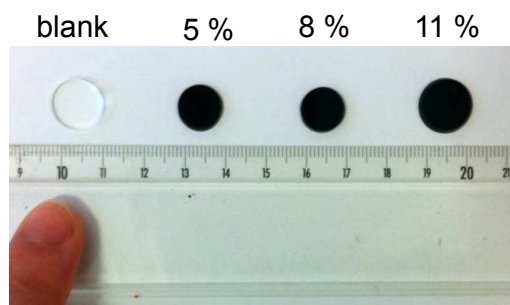


Figure 66 : Matériaux dopés à 5 %, 8 % et 11 % en chromophore AZ1 ainsi que le matériau de référence.

Au final, nous avons donc utilisé le dernier procédé au triméthoxysilane pour la réalisation des matériaux dopés, avec un sol basé sur un mélange MTEOS/VTEOS en proportion équimolaires et concentré notre travail sur l'azabodipy. Nous avons ainsi pu obtenir des matériaux dopés à 5, 8 et 11 % massique en chromophores AZ1 (Figure 66). Les matériaux obtenus ont ensuite été polis manuellement, afin d'obtenir des surfaces planes pour les tests optiques. Un matériau non-dopé a été également synthétisé pour référence.

#### D. PROPRIETES EN LIMITATION OPTIQUE

Afin d'évaluer les performances des matériaux obtenus, ils ont été testés en limitation optique à 1400 nm en utilisant comme référence une solution de chromophore AZ1 à 100 mM dans le dichlorométhane.

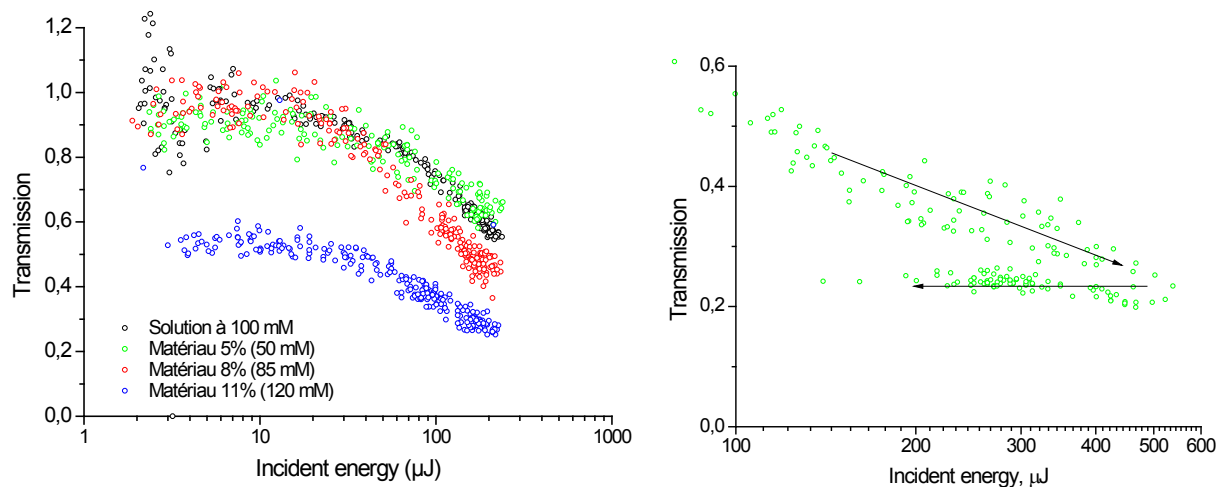


Figure 67 : Mesures de limitation optique réalisées sur les matériaux dopés et les solutions d'AZ1 à 1400 nm (à gauche) et graphique montrant la présence de dommages dans les matériaux pour des énergies de l'ordre de 400 $\mu$ J.

On voit sur la Figure 67 que les matériaux obtenus ont bien conservés les propriétés de limitation optique des chromophores. Cependant, pour le matériau dopé à 11 % en masse, la transmission à faible intensité est médiocre, indiquant une démixtion entre les chromophores et la matrice par agrégation des chromophores. Cette concentration semble donc être trop élevée pour le procédé de gélification utilisé. Compte-tenu des quantités importantes de molécules engagées, nous n'avons pas pu réaliser d'autres essais à cette concentration.

On voit également que la solution dans le dichlorométhane est moins efficace que les matériaux à concentration en chromophore égale. Toutefois, lors des mesures, des seuils de dommages de

l'ordre de 450  $\mu\text{J}$  ont été observés dans les matériaux, et sont plus faibles que ceux en solution ( $> 500 \mu\text{J}$ ). Ceux deux phénomènes peuvent s'expliquer par la diffusion des chromophores en solution : en milieu liquide, les chromophores sont dégradés au point focal mais sont renouvelés instantanément par diffusion naturelle, favorisée par l'élévation de température au point focal. Ce n'est pas le cas des matériaux où le système est figé. Il est donc très difficile de percevoir réellement le seuil de dommage dans le cas des solutions.

L'efficacité en OPL à diverses longueurs d'onde a été ensuite réalisée sur le matériau à 8 % (Figure 68). On voit que la protection est optimale aux environ de 1300 nm. Toutefois, même à 1300 nm à 200 $\mu\text{J}$ , la transmission ne descend pas en dessous de 40 % ce qui reste très élevé, comparé à ce qui a pu être atteint en OPL dans le visible.

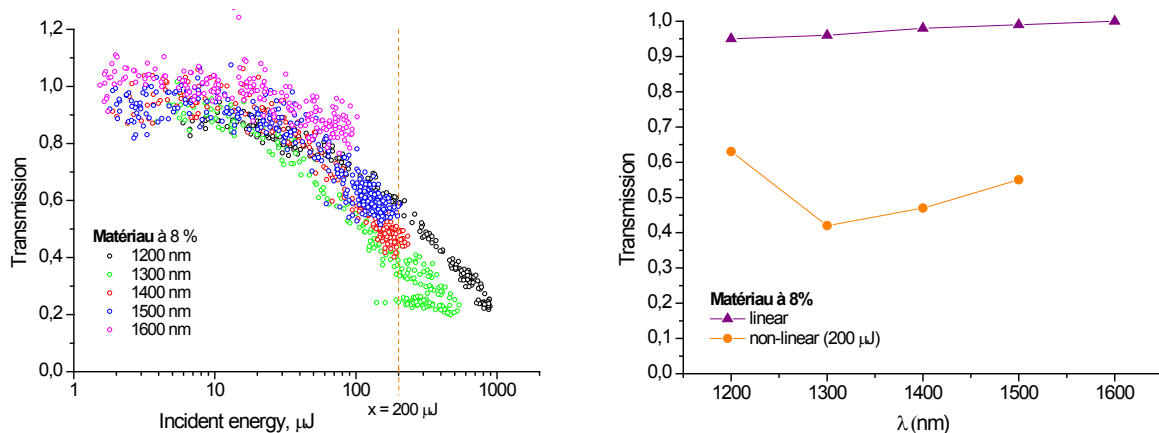


Figure 68 : Mesures d'OPL réalisées à différentes longueurs d'onde (à gauche) et transmission en régime linéaire et non-linéaire (OPL à 200  $\mu\text{J}$ ) à droite.

Ces chromophores ont donc bien des propriétés de limitation dans l'infrarouge sur une fenêtre spectrale couvrant le domaine des télécommunications. Mais malgré tout, aux concentrations atteintes (de l'ordre de 100 mM), les performances restent insuffisantes.

### III. CONCLUSIONS

Nous avons pu préparer divers matériaux monolithiques dopés jusqu'à des concentrations record de 500 mM en chromophores. D'une part, des matériaux pour l'OPL dans le visible, qui offrent d'excellentes performances, atteignant pour la première fois les seuils de limitation règlementaires. Ces systèmes extrêmement efficaces sont donc aptes à une éventuelle exploitation commerciale. Au niveau des interactions chromophores/matrice, l'influence de la matrice sur les performances des chromophores reste encore à creuser, toutefois l'influence sur les propriétés optiques linéaires est clairement établie. Des différences de plusieurs ordres de grandeurs sur les propriétés de luminescence ont été observées et sont liés à la diffusion de l'oxygène au sein des matériaux et la photogénération d'oxygène singulet.

Quant à la limitation dans l'infrarouge, le procédé de gélification au triméthoxysilane a révélé ici son utilité, en permettant l'intégration du chromophore AZ1 a des concentrations proches de 10 %. Le premier matériau limiteur optique monolithique pour l'infrarouge a ainsi pu être réalisé. De plus, les performances du chromophore au sein du matériau se sont retrouvées grandement améliorées par rapport aux solutions. Les premiers résultats en limitation obtenues sont

moyens, mais les perspectives d'améliorations sont nombreuses tant au niveau du chromophore que des procédés de gélification. Ceci permet d'envisager à terme, de meilleures performances dans le NIR.



# PARTIE IV : MATERIAUX MONOLITHIQUES ET EFFETS PLASMONIQUES

## I. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES SUR LES NANOPARTICULES METALLIQUES

Les nanoparticules métalliques sont des objets aux propriétés fascinantes. Elles peuvent interagir fortement avec la lumière et avec le milieu qui les entoure, et sont capable d'exalter ou altérer les propriétés des molécules avoisinantes. De plus, leurs propriétés sont ajustables en fonction du métal, de la forme et de la taille des particules. Elles offrent donc de nombreuses possibilités d'applications notamment en optique<sup>122,123</sup>, médecine<sup>124,125</sup> et catalyse<sup>126,127</sup>. De nombreuses études ont porté sur l'exaltation des propriétés de fluorescence aussi bien à un photon que multiphotoniques<sup>123,128,129</sup>.

Dans notre cas, il nous a paru intéressant de voir l'effet de telles particules sur les propriétés optiques des chromophores étudiés. Des résultats annonçant une amélioration significative des propriétés d'absorption à deux photons (TPA) avec des chromophores de type polystyrènes sur des clusters fractals de nanoparticules d'argent ont été rapportés dans la littérature<sup>130</sup>. Ces résultats ont été obtenus dans des conditions précises, fortement éloignées des systèmes monolithiques sur lesquels portent notre étude.

Parmi les nombreux métaux disponibles pour la formation de nanoparticules, deux métaux se distinguent de par leurs propriétés et le nombre d'études réalisées : l'or, étudié depuis des siècles qui possède des propriétés uniques (meilleure conductivité, seul métal avec le cuivre possédant des bandes d'absorption dans le visible, excellente résistance à l'oxydation, excellente stabilité des nanoparticules même nues) et l'argent qui possèdent des propriétés légèrement en retrait par rapport à celle de l'or, mais qui a un coût cent fois moindre.

Les propriétés fondamentales pour l'application visée sont essentiellement la stabilité chimique et thermique ( $T < 100^\circ\text{C}$ ) des objets et la possibilité de modifier facilement la bande de résonance plasmon des particules afin de l'amener dans la gamme de longueur d'onde souhaitée. Par conséquent, l'or a été le métal choisi dans cette étude, la stabilité chimique des particules d'argent étant inférieure, particulièrement dans le cas de formes pointues du fait de leur plus grande réactivité. Par ailleurs, l'or offre une plus grande flexibilité au niveau des bandes de résonance plasmon<sup>131</sup>.

### *A. RESONANCE PLASMON ET CHAMP PROCHE*

Du fait de la grande liberté des électrons au sein des métaux, ces derniers forment un nuage électronique mobile autour d'un squelette d'ions métalliques. Ce nuage peut être aisément polarisé par une onde électromagnétique telle qu'un rayonnement lumineux. C'est ce phénomène qui génère la résonance plasmon.

Une approche simple permet d'expliquer ce phénomène : dans le cas d'une particule sphérique de diamètre  $D$  (tel que  $D \ll$  longueur d'onde du rayonnement), le nuage électronique (chargé négativement) se déplace sous l'effet de la polarisation lumineuse, provoquant un déplacement du barycentre des charges négatives qui n'est donc plus confondu avec celui des charges

positives (Figure 69). Le nuage se met alors à osciller à une fréquence propre à la particule pour retourner à l'état d'équilibre. On peut donc imaginer ce système comme un oscillateur amorti. Dans le cas d'une fréquence d'excitation identique à la fréquence d'oscillation des électrons, on observe une résonance : c'est la résonance plasmon.

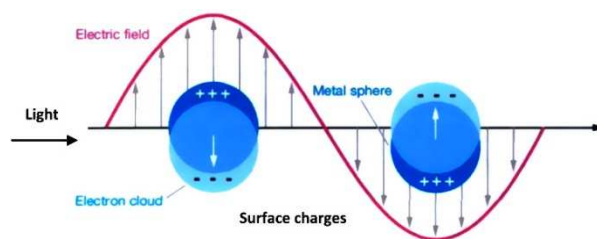


Figure 69 : Représentation schématique de la résonance plasmon.

Cette résonance donne aux nanoparticules métalliques des couleurs qui peuvent être intenses quand la résonance se situe dans le visible, comme dans le cas de l'or et de l'argent qui sont des métaux particulièrement riches en électrons de conduction. Cette résonance est également sensible au milieu entourant la nanoparticule, principalement à l'indice de réfraction et à la constante diélectrique<sup>132</sup>. On peut mettre à profit cette sensibilité pour des applications en détection citées précédemment.

Dans le cas de systèmes anisotropes (bâtonnets, étoiles, prismes, etc.) on pourra observer plusieurs fréquences de résonances dépendant de la direction selon laquelle l'excitation se produit. Le cas des bâtonnets et des formes allongées apparentées de faibles dimensions est assez simple, car on aura une résonance longitudinale (longueur du bâtonnet) et une résonance transversale (sur la largeur)<sup>131</sup>. Les longueurs d'onde auxquelles ces résonances sont observées sont donc également fortement dépendantes de la forme et évidemment de la composition de la particule<sup>132-134</sup>. Notons que dans le cas des particules de grande dimension ( $D > \lambda/10$ ) des effets multipolaires sont à prendre en compte, et modifient les propriétés plasmoniques des particules.

Du fait des champs électriques intenses générés à la résonance plasmon, le couplage de ces champs avec les molécules environnantes, impactent directement les propriétés de ces dernières, par des phénomènes d'exaltation ou de « quenching » en fonction de la distance avec la particule d'or et le recouvrement spectral<sup>128,135,136</sup>.

Enfin, les effets de pointes sont à prendre en compte : au niveau des pointes d'un objet soumis à un champ électrique, les lignes de champ se concentrent naturellement, ce qui génère localement un champ électrique particulièrement intense. Plus l'objet sera de taille importante et aura des pointes fines (faible rayon de courbure) plus les effets de pointe seront importants. Ces effets sont cruciaux pour les propriétés d'exaltation des chromophores, y compris en absorption multiphotonique<sup>137</sup>. Plus l'effet est prononcé, plus l'on peut espérer une intense exaltation au voisinage des pointes. Cependant, ce champ sera localement concentré et diminuera rapidement avec la distance.

## B. SYNTHÈSE DE NANOPARTICULES D'OR

Dès l'antiquité, les particules d'or étaient utilisées sans le savoir pour la coloration des céramiques puis des vitraux par la suite. Il aura fallu attendre le siècle dernier pour que

Faraday<sup>138</sup> dans les années 1850 puis surtout Mie<sup>139</sup> en 1908 expliquent leur coloration rouge intense par l'effet plasmon.

Forte de ces effets plasmoniques et de leur richesse, la synthèse de particules d'or a été au centre de nombreuses recherches ces dernières décennies, donnant lieu à l'invention de nombreux systèmes et formes plus ou moins complexes : parmi d'autres, on peut citer des polyèdres réguliers<sup>140</sup>, des prismes<sup>125</sup>, des étoiles<sup>141</sup>, des structures branchées ou pods<sup>142</sup>, des bandelettes<sup>143</sup>, des polyèdres creux<sup>144</sup> et notamment les bâtonnets<sup>145</sup> et bypiramides<sup>146</sup>.

Evidemment la première forme la plus étudiée de par sa simplicité fut la sphère<sup>138</sup>. Les nanosphères d'or furent synthétisées par divers procédés dont le fameux procédé Turkevich<sup>147</sup> en 1951 (amélioré par Frens dans les années 1970<sup>148</sup>) dans des gammes de taille allant de dix à cinquante nanomètres. Mais malgré la simplicité de la forme en question, divers problèmes ce posèrent.

Pour les petites tailles (< 4 nm), les effets de surface rendent les particules nues très instables, obligeant à les fonctionnaliser de manière efficace immédiatement : c'est l'invention de la méthode Brust<sup>149</sup> dans laquelle les particules d'or sont formées dans un milieu contenant des thiols à longue chaîne qui vont se greffer immédiatement et durablement en surface de ces particules, les stabilisant par effet stérique.

Pour les grosses particules (> 40 nm), il devient difficile de conserver une bonne monodispersité en taille, car il faut contrôler parfaitement la nucléation. Des procédés de germination assistée (*seed-mediated methods*) furent mis au point dans ce sens : des petites particules (typiquement entre 2 et 20 nm) dont la synthèse est bien contrôlée, sont utilisées comme germes pour la synthèse de plus grosses particules. L'étape de nucléation est donc maîtrisée ce qui permet de bien contrôler la taille des particules finales. C'est le cas de la méthode de Perrault et al. qui utilisent l'hydroquinone comme réducteur<sup>150</sup>.

A partir de ces méthodes de base, de nombreuses déclinaisons et améliorations furent mises au point dont l'ajout de surfactants<sup>151</sup> qui permettent de stabiliser efficacement les particules, ou l'ajout de sels d'argent pour améliorer la monodispersité et la sphéricité des particules<sup>152</sup>.

### 1) Synthèse de nano-bâtonnets d'or

Les bâtonnets d'or sont des objets synthétisés depuis une vingtaine d'années environ et furent l'objet de milliers de publications. Ces objets de forme cylindrique possèdent deux pointes, généralement hémisphériques, et leur plasmon est aisément réglable jusque dans l'infrarouge en fonction du facteur de forme (ou aspect ratio noté AR) c'est-à-dire le rapport longueur sur largeur de ces particules. Ceci en fait donc de bons candidats dans nombre d'applications notamment en médecine<sup>153</sup> du fait de leur plasmon dans la fenêtre biologique, et les systèmes orientés<sup>154</sup> du fait de leur forte anisotropie.

Parmi les premières synthèses de bâtonnets on peut citer ceux obtenus par templating dans des matrices d'alumine ou de polycarbonate vers le milieu des années 1990<sup>155</sup>. Le facteur de forme de ces derniers était contrôlable directement par la quantité d'or, la largeur des bâtonnets étant définie par la taille des pores de la matrice.

Par la suite des voies électrochimiques fut mises au point<sup>156,157</sup> sous ultrasons en présence de tensioactifs (notamment CTAB (bromure d'hexadéyltriméthylammonium) et TDAB (bromure de

tetradodécylammonium), l'or étant fourni par l'anode du dispositif (Figure 70). Cette voie permet de réaliser des bâtonnets d'AR pouvant atteindre 10 et de bonne pureté, contrôlé par l'ajout d'argent sous forme d'une lame métallique. Toutefois, bien que plus pratique que la méthode par templating, cette synthèse n'est réalisable qu'avec l'équipement approprié, rendant son utilisation délicate dans le cas de synthèses ponctuelles de particules en petite quantité. Un point intéressant est que cette méthode montre l'importance de l'argent dans le contrôle de l'AR des bâtonnets. Ceci sera le point de départ de nombreuses méthodes ultérieurement.

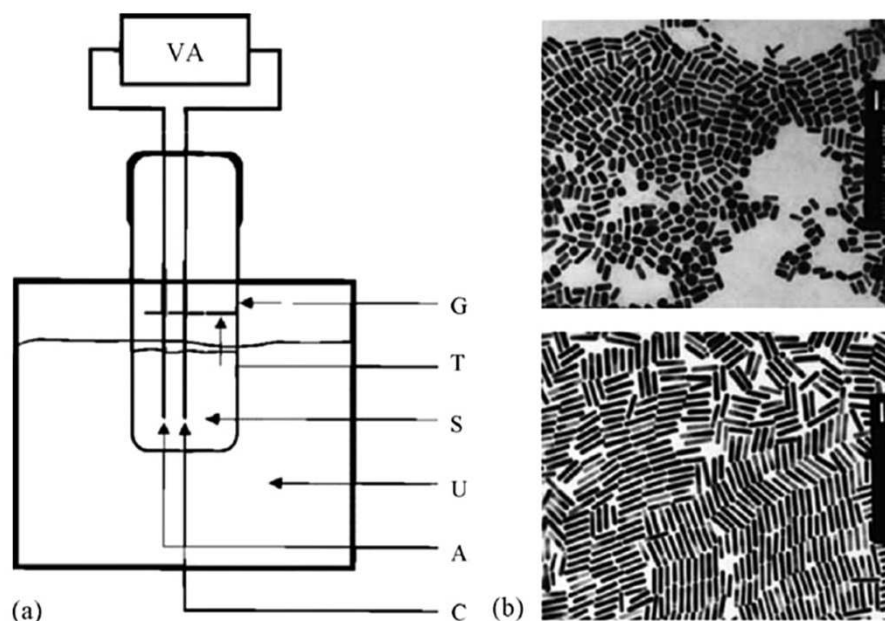


Figure 70 : (a) Schéma du dispositif pour la préparation électrochimique de nanobâtonnets d'or (VA : alimentation ; G : cellule électrochimique en verre ; T : séparateur en téflon ; S : porte électrode ; U : bain à ultrasons ; A : anode ; C : Cathode) et (b) nanobâtonnets d'AR 2,7 (haut) et 6,1 (bas) obtenus. Reproduit de Perez et al.<sup>156</sup>

Enfin, les procédés par germination assistée et croissance en milieu surfactant firent leur apparition vers 1998 avec les procédés de Brown et al.<sup>158</sup> utilisant l'hydroxylamine comme réducteur. Un procédé plus efficace développé en 2001 par Jana et Murphy<sup>159</sup>, utilisait des germes d'or de 3-4 nm obtenus par réduction d' $\text{HAuCl}_4$  en présence de citrate de sodium par une solution de  $\text{NaBH}_4$ . Les germes subissaient alors plusieurs cycles de croissance (généralement trois) en milieu surfactant (CTAB) et en présence d'acide ascorbique comme réducteur pour donner des bâtonnets d'or allant jusqu'à un AR de 20. Le rendement global était très faible (4 %) mais la purification assez efficace.

Des améliorations ultérieures portant essentiellement sur les conditions de pH<sup>160</sup> et la synthèse des germes<sup>161</sup> (milieu CTAB concentré au lieu du citrate de sodium) permirent d'atteindre des rendements de l'ordre de 90 % et des AR de l'ordre de 25. Plus récemment, un procédé<sup>162,163</sup> utilisant la croissance dans un milieu CTAB/OTAB (bromure d'octadécyltriméthylammonium) gélifié, a permis la synthèse d'AR de l'ordre de 50 avec une pureté de l'ordre de 90 % également. Néanmoins, ces procédés souffrent d'une mauvaise reproductibilité d'un laboratoire à l'autre, liés à la grande sensibilité par rapport aux germes, aux conditions opératoires et aux impuretés du surfactant<sup>164-166</sup>.

En parallèle, d'autres méthodes furent développées, reposant sur l'interaction de l'argent avec la surface des particules d'or. Le principal changement par rapport aux méthodes précédentes est

l'ajout d'argent dans la solution de croissance et la généralisation d'une seule étape de croissance. Ces méthodes offrent d'excellents rendements en bâtonnets<sup>145</sup> (parfois > 99 %) au prix d'un AR réduit dans la gamme 1 à 8 en présence de CTAB. L'addition de surfactants ayant de plus grosses têtes polaires comme le BDAC (chlorure de benzylcétyldiméthylammonium) permet d'augmenter l'AR jusqu'à 10-14 au prix d'une augmentation de la polydispersité<sup>167</sup>. Enfin, le remplacement complet des groupements méthyl du CTAB par des éthyl, propyl ou butyl, permis d'atteindre des AR > 20 avec toutefois une grande polydispersité au niveau des AR<sup>168</sup>.

Diverses variations furent testées, notamment la variation de la chaîne aliphatique du surfactant<sup>169</sup>, le remplacement du sel d'or<sup>154</sup>, le remplacement du réducteur lors de l'étape de croissance notamment par des  $\beta$ -diketones<sup>170</sup> ou le retour à l'hydroxylamine<sup>171</sup>, l'ajout d'acides carboxyliques et dérivés pour jouer sur la forme de micelles et le pH<sup>172</sup>, la germination in-situ par l'utilisation de NaBH<sub>4</sub> au sein de la solution de croissance par Jana<sup>145</sup> qui donne de très bons résultats mais rend difficile la variation de l'AR, etc.

Au final, le système de référence actuel pour les bâtonnets de faible AR (<10) reste assez simple :

- germination avec des germes synthétisés par réduction de HAuCl<sub>4</sub> par NaBH<sub>4</sub> en milieu CTAB
- croissance dans le CTAB en présence d'AgNO<sub>3</sub> et un réducteur doux (typiquement l'acide ascorbique)

Malheureusement, le problème de la sensibilité de tous ces systèmes, au niveau de la préparation des germes, mais surtout au niveau des surfactants (notamment les traces d'ions iodures<sup>173</sup>) nuit à la reproductibilité, même si cette dernière est bien meilleure que les systèmes sans argent.

## 2) Synthèse de bipyramides d'or

Les premières synthèses de bipyramides datent de 2001. Elles ont été considérées au début comme des bâtons atypiques<sup>174</sup> ou en petite quantité comme impureté dans la synthèses de bâtonnets<sup>146</sup>. Malgré des publications croissantes sur le sujet, force est de constater au bout de dix ans que les rendements restent moyens (de l'ordre de 50 % en général, 80 % dans les meilleurs cas<sup>175,176</sup>) mais surtout que la pureté finale est moyenne, particulièrement si l'on se base sur les spectres des solutions, car comme pour les bâtonnets d'AR faible, il est difficile de séparer bipyramides et sphères.

Ces objets allongés avec une structure de bipyramide pentagonale légèrement déformée possèdent trois propriétés très intéressantes :

- des pointes très fines comme celles des étoiles, qui les rendent extrêmement sensibles à leur environnement avec des effets de pointes particulièrement intenses<sup>177</sup>
- une résonance aisément ajustable jusqu'à l'infrarouge dépendant de l'AR et de la troncature des pointes<sup>175</sup>

- une finesse inégalée de la bande plasmon (largeur de l'ordre de 50 nm à mi-hauteur pour des bandes de résonance plasmon aux environs de 800 nm) et donc une résonance très aiguë<sup>176</sup>.

Les conditions de synthèse des bipyramides sont variables dans la littérature à part sur l'utilisation d'acide ascorbique comme réducteur et la présence d'argent indispensable (Tableau 17) :

Groupe	Conditions des germes	Milieu de croissance	Rendement max.
Jana et al. <sup>174</sup>	NaBH <sub>4</sub> /Citrate de sodium 4h avant utilisation	CTAB 80mM acétone 2 % cyclohexane 2,5 % AgNO <sub>3</sub> /Acide ascorbique	50-60 %
Liu et al. <sup>146</sup>	NaBH <sub>4</sub> / Citrate de sodium 2h avant utilisation	CTAB 100mM AgNO <sub>3</sub> /Acide ascorbique	30-50 %
Geitner et al. <sup>177</sup>	NaBH <sub>4</sub> /CTAB 200mM Stocké une nuit à 30°C	CTAB 400mM AgNO <sub>3</sub> /Acide ascorbique frais	30-50 %
Kou et al. <sup>176</sup>	NaBH <sub>4</sub> / Citrate de sodium 2h avant utilisation	CTEAB 100mM AgNO <sub>3</sub> /Acide ascorbique	60-70 %
Navarro et al. <sup>175</sup>	NaBH <sub>4</sub> /CTAB 100mM 7 jours de murissement	CTAB 100mM AgNO <sub>3</sub> /Hydroquinone	70-80 %

Tableau 17 : Récapitulatif des différents procédés existants pour la réalisation de bipyramides d'or.

Les « rendements » sont sujets à caution car basés uniquement sur les clichés de TEM, mais à la vue des spectres UV-Vis en solution, les travaux de Kou et al. et Navarro et al. semblent être effectivement meilleurs.

On voit que soit les germes réalisés en milieu CTAB après vieillissement, soit les germes au citrate de sodium sont utilisables. Des germes d'or polycristallins pentamaclés typiques de la réduction en présence de citrate de sodium<sup>146</sup>, comme le montre la photo ci-contre (Figure 71), serait donc préférables, ce qui serait cohérent avec la forme des bipyramides et les observations en DRX montrant le caractère polycristallin de ces objets. Le vieillissement des germes CTAB tend à rendre les germes polycristallins, ce qui va dans le même sens.

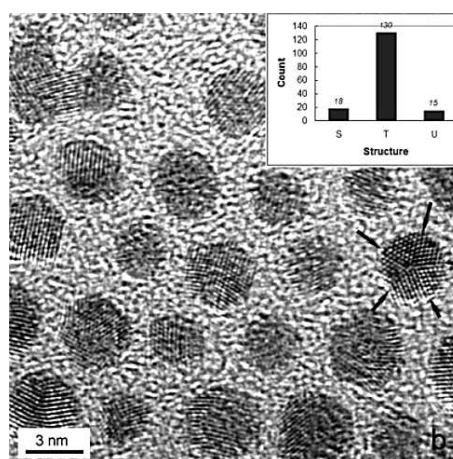


Figure 71 : HRTEM de germes préparés par voie citrate. L'encart montre la répartition en germes monocristallins (s), pentamaclés (t) et non-déterminés (u). Reproduit de Liu et al.<sup>146</sup>

Ces groupes ont essayé de trouver des paramètres clés pour caractériser les bipyramides obtenues. Trois paramètres sont généralement retenus :

- la longueur pointe à pointe et la largeur au centre de l'objet : leur rapport donnant l'AR
- le rayon de courbure de la pointe, ou l'angle formé par la pointe.

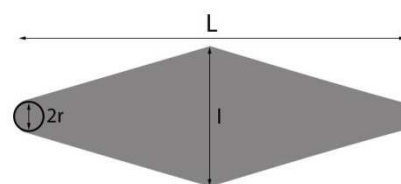


Figure 72 : Schéma d'une bipyramide d'or idéalisée.

Contrairement au cas des bâtonnets où l'AR est le critère clé

pour définir la position de la bande plasmon, le cas des bipyramides est plus complexe, et la bande plasmon varie en fonction de l'AR mais surtout en fonction de la troncature et les deux paramètres sont intimement dépendants. Des longueurs d'ondes de l'ordre de 1200 nm ont été atteintes pour la bande plasmon longitudinale. On peut noter que Jana et al. lors de leur synthèse des bipyramides par inadvertance avaient réussi à atteindre environ 1500 nm mais avec un rendement très faible et une grande polydispersité<sup>174</sup>.

### 3) Mécanismes de croissance en présence d'ions $\text{Ag}^+$

Les bipyramides et les bâtonnets sont des particules très voisines de par leur morphologie essentiellement 2D mais également de par leur croissance cristalline. Dans les deux cas, la croissance s'effectue principalement selon la direction  $[110]$  ou selon l'axe  $[100]$  en présence d'argent. Les mécanismes détaillés, même pour la formation des bâtonnets, sont encore assez mal compris, et plusieurs hypothèses subsistent.

Tout d'abord, on a vu précédemment le caractère crucial de la polycristallinité des germes pour les bipyramides. Mais nous n'avons pas explicité ce paramètre dans le cas des bâtonnets. La raison est que ces derniers existent aussi bien en forme monocristalline (bâtonnet de forme octogonale) qu'en forme polycristalline (forme pentagonale pentamaclée enroulée autour de l'axe  $[100]$ ) comme le montre la Figure 73.

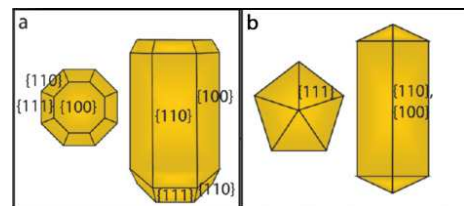


Figure 73 : Structure cristalline des bâtonnets (a) monocristallins (b) pentacristallins. Reproduit de Smith et al.<sup>173</sup>

Toutefois, cette dernière forme n'est observée en quantité significative que dans les protocoles sans argent, dans le cas des bâtonnets de grand AR. Dès que l'argent est présent, on observe la formation d'autres particules comme les bipyramides<sup>173,146</sup>.

Dans le cas des bâtonnets monocristallins, le mécanisme privilégié est le dépôt d'argent (sous forme d' $\text{AgBr}$  complexé avec le CTAB ou d'argent métallique par UPD (Under-Potential Deposition) selon les mécanismes considérés<sup>178,179</sup>) sur les faces  $[110]$  des particules durant leur formation, orientant la croissance selon l'axe  $[100]$ . Les analyses de surface réalisées sur les bâtonnets et les bipyramides par les différents groupes cités précédemment, montrent la présence d'argent, d'ions bromures et de chaînes cétyltriméthylammonium en surface des particules. Ces ne permettent donc pas de conclure sur le mécanisme exact, mais permettent d'affirmer la présence d'argent (métallique ou ionique) en surface des particules et donc son rôle fondamental dans ces synthèses.

Toutefois dans le cas des bipyramides (Figure 74), le mécanisme est plus délicat : comme la forme est enroulée autour de l'axe  $[100]$ , on observe une croissance en escalier avec apparition de « marches » sur les faces  $[100]$ <sup>146</sup>. Ces marches sont thermodynamiquement instables mais en présence d'argent ce dernier les stabiliserait en se déposant au fur et à mesure de leur formation. Ceci confirmerait que l'argent est un des points clés dans la transition bâtonnets pentacristallin/bipyramide.

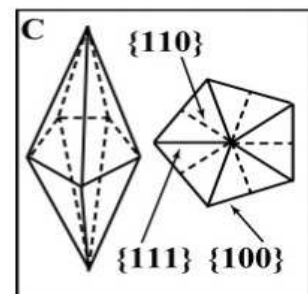


Figure 74 : Structure d'une bipyramide selon Liu et al.<sup>146</sup>

Récemment, Tran et al.<sup>180</sup> ont vu que les pointes des bipyramides affichaient une forme pentagonale parfaite, ce qui montre un lien direct avec les bâtonnets polycristallins (Figure 73 et



Figure 75). Leurs résultats au niveau de la morphologie sont concordants avec ceux de Navarro et al. et leurs clichés de diffraction identiques à ceux de Liu et al. malgré les conditions de synthèse radicalement différentes (milieu PEG, en présence d'argent et de palladium).

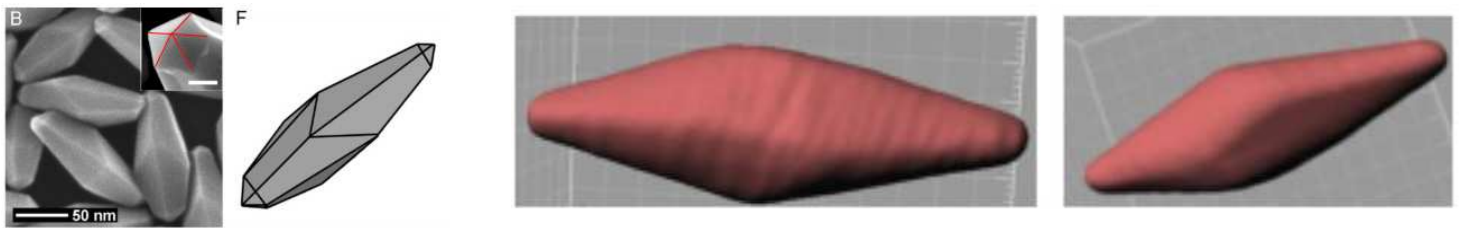


Figure 75 : A gauche, clichés MEB de bipyramides obtenues par Tran et al. et schéma de leur structure. L'encart dans le cliché MEB montre la pointe pentagonale des particules. A droite, clichés de bipyramides obtenus par tomographie électronique reproduits de Navarro et al.

On peut donc en toute logique, voir les bipyramides comme des cousins des bâtonnets d'or polycristallins dont la croissance se fait préférentiellement au niveau des joints de grains mais où l'argent met en exergue ce phénomène en forçant littéralement les faces à se réduire de plus en plus. La zone la plus réactive située à l'interconnexion des cinq joints de grains, devient donc la zone de croissance la plus rapide, et résulte en la formation d'une particule présentant deux pointes.

## II. SYNTHÈSE DE NANOPARTICULES D'OR AU LABORATOIRE

### A. NANOPARTICULES SPHÉRIQUES

Comme nous l'avons vu précédemment, la méthode la plus simple et la plus propre pour synthétiser des nanoparticules d'or sphérique est de loin la méthode Turkevich<sup>148</sup>. Cette méthode permet de travailler en milieu aqueux, et de synthétiser des nanoparticules comprises entre 8 et 40 nm rapidement.

L'or, introduit sous forme de  $\text{HAuCl}_4$  est réduit à température élevée (entre 60 et 100°C typiquement) par le citrate de sodium dans l'eau très pure (MilliQ). Ce dernier, outre son rôle de réducteur, joue également un rôle de stabilisant en venant se fixer à la surface des particules. Le simple fait de faire varier le rapport citrate/or permet de fixer la taille des particules finales.

De plus le ligand citrate présent en surface des particules est facile à échanger avec d'autres ligands, ce qui permet d'utiliser de telles particules pour de nombreuses fonctionnalisations différentes et donc, de nombreuses applications.

Ce protocole a néanmoins plusieurs défauts :

- Le groupement citrate étant assez faiblement lié à l'or, les particules peuvent être facilement déstabilisées. Par conséquent un soin particulier doit être apporté à la qualité des précurseurs et à la propreté du matériel. Même avec maintes précautions, il est courant d'avoir des dépôts d'or métallique dans les ballons ayant servi à la synthèse.
- Toujours à cause de la fragilité de la stabilisation des particules, l'échange de ligand peut parfois provoquer la précipitation irréversible des nanoobjets. Il faut alors jouer sur les conditions de réaction lors de l'échange de ligands.



- Enfin, du fait de la double action du citrate de sodium, il est difficile de conserver une bonne monodispersité pour les tailles de particules supérieures à 30 nm, la nucléation devenant moins rapide et la stabilisation plus faible quand le rapport citrate/or diminue. Ultimement, l'agrégation irréversible se produit par des ratios trop faibles.

Des améliorations ont été apportées à ce procédé, notamment l'ajout de quantité infinitésimale d'argent (1/1000 par rapport à l'or) et la modification de l'ordre d'ajout des réactifs<sup>152</sup>.

En se basant sur les travaux réalisés au laboratoire sur la réduction de l'or par les  $\beta$ -dikétonates, un nouveau procédé utilisant à la fois l'acétylacétonate de sodium (NaAcac) et le citrate de sodium a été mis au point par J. Navarro.

Le pouvoir réducteur et la basicité de NaAcac est bien plus élevé que ceux du citrate de sodium : la réduction de l'or (III) en or (I) est immédiate à température ambiante et par léger chauffage on observe la précipitation d'or métallique. Le caractère réducteur des  $\beta$ -dikétonates a également été utilisé dans la littérature pour la génération continue de bâtonnets d'or sans germes, montrant que NaAcac est capable de provoquer la germination, même au sein de solutions de tensioactif.

Cet ajout accélère grandement la réduction de l'or. Mais surtout, la nucléation et la germination sont mieux séparés, NaAcac favorisant la nucléation du fait de sa force réductrice élevée, et le citrate jouant le rôle d'agent stabilisant. On peut également penser que le groupement acétylacétonate joue un rôle dans la stabilisation des particules, des nanoobjets variés ayant été obtenus uniquement en présence de  $\beta$ -dikétones et  $\beta$ -dikétoesters dans la littérature sans aucun autre agent stabilisant<sup>181</sup>.

Il a été ainsi possible de former des particules allant de 13 à 90 nm avec de bonnes monodispersités en taille, juste en jouant sur les rapports or : citrate : NaAcac.

Pour nos essais, nous avons choisi des particules de 23 et 45 nm du fait de leur volume encadrant celui des autres particules testés et afin de limiter les phénomènes de diffusions qui deviennent gênant pour de plus grosses tailles.

La figure ci-dessous montre les spectres des particules utilisées, et leur monodispersité en DLS (Figure 76).

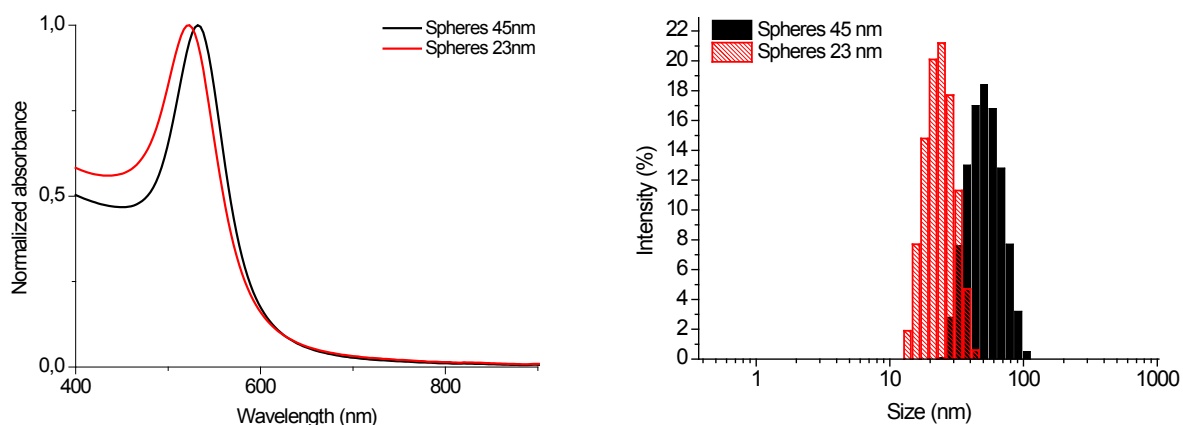


Figure 76 : Spectres UV-Vis des particules de 23 et 45 nm obtenues (à droite) et histogramme de répartition des tailles obtenu par DLS.

Afin d'améliorer la stabilité des particules pour fonctionnalisation ultérieure, un échange de ligand a été fait avec le CTAB, par ajout lent de CTAB 50mM dans les solutions de particules sous ultrasons. Les particules obtenues sont alors parfaitement stables même en solution saline.

## B. NANOPARTICULES ANISOTROPES

### 1) Nanobâtonnets d'or

Nous nous sommes intéressés aux bâtonnets de faible AR (2 à 8) du fait de la position de leur plasmon compris entre 600 et 1200 nm. Cette position peut d'ailleurs être déduite de l'AR par la relation suivante en milieu aqueux<sup>182</sup> :

$$\lambda_{\max} = 96 \cdot \text{AR} + 418$$

Ceci permet également d'interpréter facilement les spectres des bâtonnets : une bande plasmon décalée vers le rouge traduit une augmentation de l'AR. De plus, la monodispersité des bâtonnets sera reflétée par la largeur de la bande plasmon longitudinale (LSP). Plus elle sera fine, plus les bâtonnets seront monodisperses en AR. On peut également juger de la qualité des particules en regardant le rapport entre l'absorbance maximale de la bande plasmon longitudinale des bâtonnets (généralement entre 600 et 1200 nm dans notre cas) et l'absorbance maximale vers 500-500 nm correspondant aux sphères et à la bande plasmon transversale des bâtonnets.

Des premiers essais ont été réalisés au laboratoire en suivant les protocoles décrits par El Sayed et Nikoobakht<sup>167</sup>, basés sur l'utilisation d'acide ascorbique comme réducteur en milieu CTAB/AgNO<sub>3</sub> et utilisant des germes préparés dans le CTAB.

Brièvement, les germes sont préparés par addition sous agitation, de 600 µL une solution de NaBH<sub>4</sub> glacée fraîchement préparée dans 10mL d'une solution contenant 0,1 M de CTAB et 0,25 mM d'HAuCl<sub>4</sub>. Après deux minutes d'agitation, la solution est laissée au moins 10 minutes à 25°C.

La solution de croissance est préparée par mélange de 2mL de solution de CTAB à 0,2 M avec 2 mL d'une solution d'HAuCl<sub>4</sub> à 0,5 mM et l'addition d'une solution d'AgNO<sub>3</sub> à 5 mM (40µL dans les cas ci-dessous). Après agitation, 22 µL d'une solution d'acide ascorbique à 0,1 M sont ajoutés, puis le volume désiré de germes (60 µL dans les cas ci-dessous) est alors introduit. La croissance se fait entre 27 et 30°C en quelques heures. Les solutions sont alors analysées sur un spectrophotomètre Perkin Elmer Lambda 750.

Enfin, afin de limiter les problèmes d'impuretés liés au surfactant nous avons utilisé le CTAB ref. H6269 de chez Sigma-Aldrich. Une étude a montré que cette référence était pauvre en ions I<sup>-</sup> et apte à donner des bâtonnets avec un bon rendement<sup>173</sup>, même si ceci n'empêche pas les variations de lot (plusieurs lot ont été testés avec des résultats identiques).

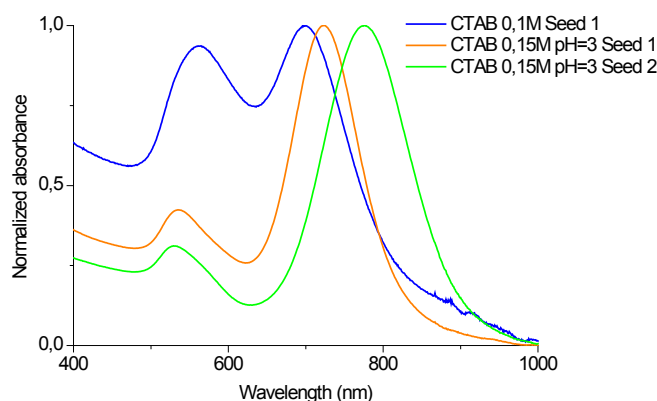


Figure 77 : Spectres de bâtonnets d'or obtenus par la méthode à l'acide ascorbique en fonction des conditions expérimentales

Même si des bâtonnets ont été obtenus (Figure 77), la quantité de sphères était assez élevée comme le montre la bande plasmon à 520-530 nm (typique des sphères) relativement élevée. De meilleurs résultats ont été obtenus en augmentant la concentration en CTAB à 150 mM et en acidifiant le milieu à pH=3 avec HNO<sub>3</sub>, mais les résultats restent toutefois moyens par rapport à la littérature et les résultats n'étaient que moyennement reproductibles.

Nous avons par ailleurs eu du mal à dépasser les 850 nm tout en conservant la qualité des solutions. Nous avons donc essayé d'utiliser d'autres réducteurs tout en continuant les essais avec l'acide ascorbique.

Plusieurs publications<sup>170,181,183,184</sup> faisant mention de l'utilisation de dérivés β -dicarbonylés et en particulier des β-diketones comme réducteurs de l'or, nous avons essayé d'utiliser les dérivés de l'acétylacétone en lieu et place de l'acide ascorbique. L'acétylacétone seule réduit l'or à l'état +I (décoloration instantanée) mais ne donna pas de particule. Toutefois, l'ajout de soude en quantité équimolaire pour déprotoner l'acétylacétone permet de produire des particules. La réaction était alors très rapide avec apparition d'une couleur rose dès l'ajout de la solution de germes, ce qui montre la réactivité élevée des ions acétylacétonate dans la réduction de l'or.

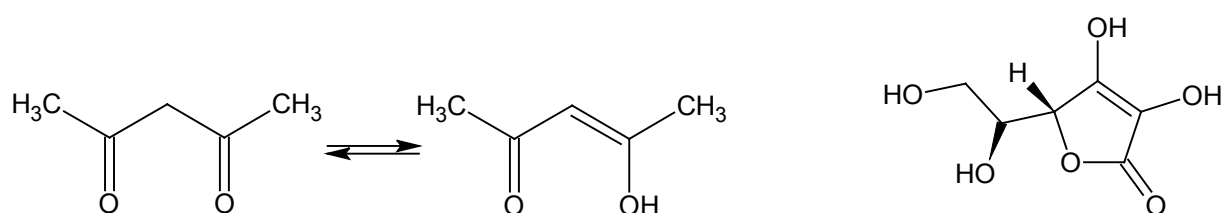


Figure 78 : Équilibre céto-énolique de l'acétylacétone à droite et molécule d'acide ascorbique à gauche.

On peut supposer ce comportement réducteur comme étant lié à la forme énol de la molécule. Par déprotonation, on obtient la forme énolate qui est encore plus réactive. Qui plus est, le pH basique augmente le potentiel oxydant de l'or et donc accélère la réaction.

L'idée nous est alors venue d'utiliser l'acétylacétonate d'aluminium. Ce complexe stable de l'acétylacétone et de l'aluminium, se dissocie lentement en ions aluminium et acétylacétonate. On peut donc supposer un comportement intermédiaire entre l'acétylacétone non déprotoné et l'acétylacétonate de sodium. Par ailleurs, cette molécule est très peu soluble dans l'eau, nous l'avons introduite en solution concentrée dans le THF en quantité molaire identique à l'acide ascorbique utilisé précédemment.

Les premiers résultats s'avèrent concluants : peu de sphères étaient présentes et des LSPR de l'ordre de 1000 nm sont atteints aisément, mais la réaction prenait plus de 48h, même portée à 45°C en étuve. L'augmentation des quantités d'acétylacétate d'aluminium d'un facteur 2,5 et une baisse de la concentration du CTAB de moitié (soit 50 mM), conduisit à une réaction quasi-complète en 24h à 45°C. On peut noter qu'une concentration molaire en  $\text{Al}(\text{Acac})_3$  deux fois plus élevée que la concentration en acide ascorbique initiale correspond à une augmentation d'un facteur 6 au niveau de l'espèce réactive qui est l'ion acétylacétate. On est donc en très large excès.

Pour vérifier rapidement que l'aluminium ne forme pas de précipité qui se mélangerait avec les particules d'or nous avons réalisé une DRX des particules obtenues (Figure 79) qui n'a montré que le diffractogramme de l'or.

Nous avons vérifié la présence de l'ion aluminium dans le surnageant après une et deux centrifugations à 8000rpm (20 minutes) par ajout d'hydroxyquinoline et exposition à 405 nm. Une intense fluorescence verte est alors apparue dans le premier surnageant, et la fluorescence fut très faible pour le surnageant de la deuxième centrifugation. On peut donc en conclure que l'aluminium est donc éliminé lors de la purification par centrifugation.

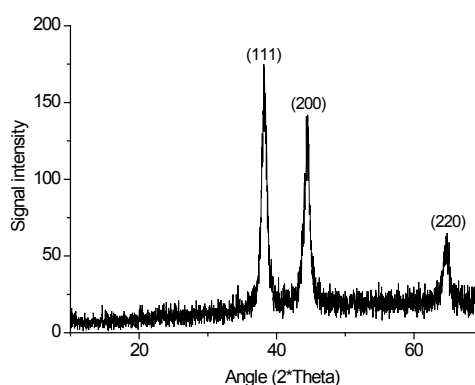


Figure 79: Diffractogramme rayons X des nanoparticules d'or obtenues.

Nous avons donc établi un mode opératoire modifié pour l'étape de croissance basé sur  $\text{Al}(\text{acac})_3$ , à partir duquel nous avons entrepris une optimisation :

La solution de croissance (4 mL) contient 50 mM de CTAB, 0,25 mM d' $\text{HAuCl}_4$  et 40  $\mu\text{L}$  d' $\text{AgNO}_3$  à 5 mM soit 0,05 mM d' $\text{AgNO}_3$  environ. 25  $\mu\text{L}$  d'une solution d'acétylacétate d'aluminium à 0,25 M dans le THF sont ajoutés, suivi du volume désiré de germes (entre 10 et 200  $\mu\text{L}$  typiquement) puis la croissance se fait à 45°C à l'étuve en 24h. En utilisant ce protocole, nous avons obtenu les résultats suivants (Figure 80).

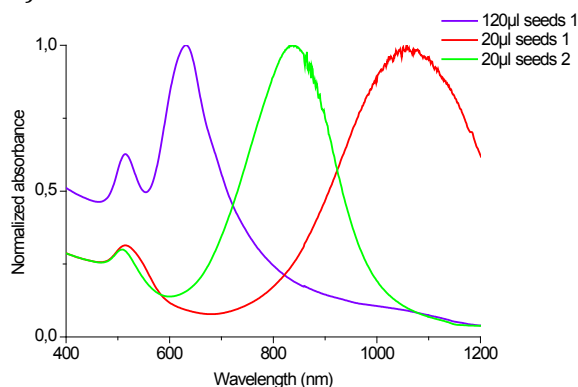


Figure 80 : Bâtonnets d'or obtenus avec le premier mode opératoire basé sur  $\text{Al}(\text{acac})_3$  pour différents volumes de germes et différentes solutions de germes.

On voit que l'AR des bâtonnets varie directement selon la quantité de germes introduits. On note des déformations sur les pics particulièrement celui pour 120 $\mu\text{L}$  de germes et une baisse de la monodispersité (indiquée par le pic très large) pour les bâtonnets où peu de germes ont été

utilisés. De plus, nous avons toujours des problèmes de reproductibilité quand nous changeons de solution de germes. Ces résultats nous ont donc conduits à investiguer la synthèse des germes pour essayer d'améliorer les résultats.

### 1.1) Optimisation des germes

Plusieurs problèmes de reproductibilité se posent sur la synthèse des germes :

- L'utilisation d'une solution de  $\text{NaBH}_4$  relativement instable pose des problèmes de concentration en réducteur variables d'un essai à l'autre. Même dans l'eau glacée, la décomposition du  $\text{NaBH}_4$  reste rapide<sup>185</sup> et oblige à des manipulations très rapides et à de gros excès en réducteur. De plus, les concentrations en  $\text{NaBH}_4$  pesées sont faibles (0,38 g/L) et obligent soit à préparer de grandes quantités de solution soit à faire des pesées sur quelques milligrammes, donc imprécises.
- Les germes évoluent visiblement dans le temps et le rôle de la taille des germes sur la synthèse est important comme nous l'avons vu précédemment.
- Divers paramètres tels que la température, l'agitation de la solution, et la méthode d'ajout du  $\text{NaBH}_4$  rentrent en compte du fait de la réduction très rapide de l'or au contact même des gouttes de solutions de  $\text{NaBH}_4$ .

Nous avons donc tenté deux choses :

- Stabiliser les solutions de  $\text{NaBH}_4$  et augmenter la concentration pour améliorer la précision lors de la pesée. Nous avons donc passé la concentration à 50 mM et stabilisé la solution avec 50 mM de NaOH. Ainsi la solution est aisément stable plusieurs heures au réfrigérateur<sup>185</sup>.
- Acidifier les solutions de germes par l'ajout d'acide bromhydrique choisi pour ne pas rajouter d'autre contre-ion dans la solution. Outre le fait de neutraliser la soude rajoutée avec la solution de  $\text{NaBH}_4$ , ceci ralentira la croissance des germes, décomposera le  $\text{NaBH}_4$  en excès rapidement et donc permettra d'utiliser les germes au bout d'une ou deux minutes seulement après leur fabrication et en théorie d'améliorer la conservation de ces solutions.

Le mode opératoire de la synthèse des germes a donc été modifié de la manière suivante : On ajoute sous agitation, 100  $\mu\text{L}$  d'une solution de  $\text{NaBH}_4/\text{NaOH}$  à 50 mM glacée fraîchement préparée dans 8mL d'une solution contenant 0,1 M de CTAB, 0,25 mM d' $\text{HAuCl}_4$  et un volume désiré d'une solution d' $\text{HBr}$  à 0,2 M. Après deux minutes d'agitation, la solution est laissée 2-3 minutes à l'ambiante puis utilisée.

Les résultats obtenus sont présentés Figure 81.

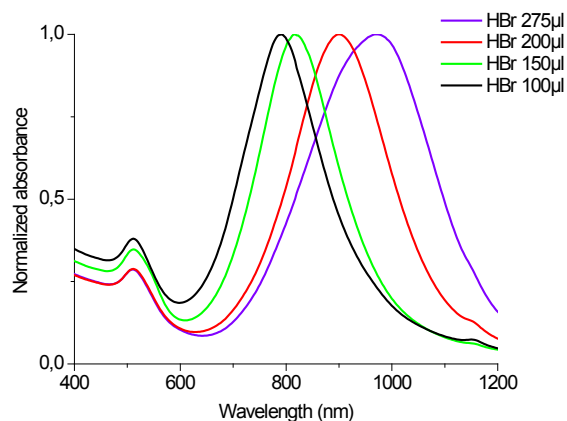


Figure 81 : Bâtonnets d'or obtenus avec  $Al(acac)_3$  pour différents volumes d'HBr 0,2M ajoutés à la solution de germes. 40µL de germes ont été utilisés pour la croissance.

On observe un décalage du plasmon vers le rouge quand on acidifie la solution de germes, mais au-delà de 200µL d'HBr dans la solution la bande plasmon s'élargit fortement, signe d'une baisse de la monodispersité. Cette évolution logique et régulière montre également que la reproductibilité sur la préparation de la solution de germes semble correcte. On ne constate pas d'effet négatif à l'utilisation du NaOH même au niveau du pic des sphères vers 520 nm qui reste faible, et la qualité globale des spectres est meilleure que tous les essais réalisés précédemment. Cette modification du protocole semble donc être intéressante et sera utilisée pour le reste de l'étude.

### 1.2) Influence et optimisation de la concentration de CTAB

La concentration de CTAB dans le milieu de croissance avait été baissée du fait de la faible réactivité d' $Al(Acac)_3$ . Il fallait donc vérifier quelle concentration de CTAB était la plus adéquate. Nous avons donc fait varier la concentration dans une plage proche de celle utilisée par pas de 10mM. Nous avons obtenu les résultats suivants (Figure 82).

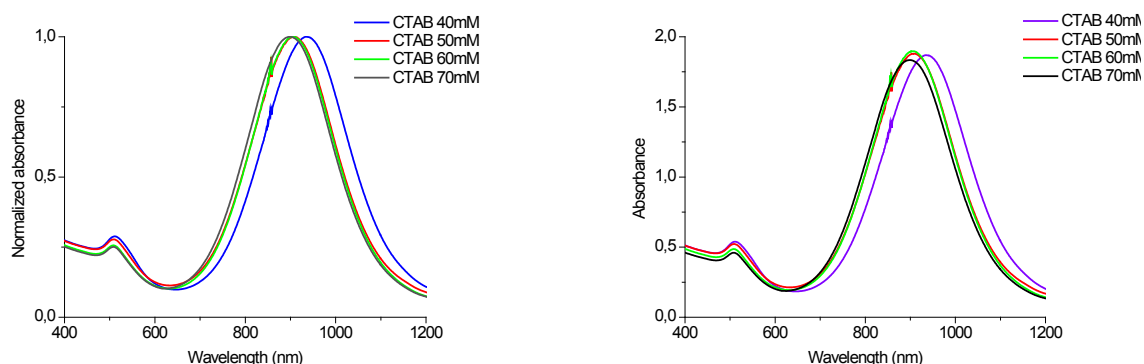


Figure 82 : Evolution du spectre des nanobâtonnets d'or (normalisé à gauche, brut à droite) en fonction de la concentration en CTAB. 40µL de germes ont été utilisés et la solution finale a été diluée 1,5 fois pour l'analyse.

Même si la concentration en CTAB semble avoir assez peu d'influence sur le système, on peut remarquer une tendance globale : une baisse de la concentration en CTAB semble augmenter la quantité de sphères (bande à 520 nm), mais aussi décaler le plasmon vers le rouge et améliorer sensiblement la monodispersité.

On note aussi une légère augmentation de rendement de la réaction en se basant sur le spectre non normalisé. Ceci est lié au ralentissement de la réaction qui n'est probablement pas tout à fait arrivée à terme dans le cas des solutions plus concentrées en CTAB. Au final, une concentration de 60 mM en CTAB semble être un bon compromis entre pureté (peu de sphères) et monodispersité.

### 1.3) Test d'ajout de BDAC

Une des principaux intérêts de cette synthèse est de pouvoir ajuster facilement la longueur d'onde du plasmon. Or ici la longueur d'onde maximale atteinte est d'environ 1100 nm avec une forte polydispersité en taille des bâtonnets. Afin de pouvoir étendre la plage de longueur d'onde, nous avons testé l'ajout de BDAC (benzyltriméthylcétylammonium chloride) qui a été rapporté<sup>154</sup> comme une solution efficace pour l'augmentation de l'AR en présence d'argent.

Toutefois dans notre cas, l'utilisation de concentrations élevées de BDAC (typiquement 2 fois celle en CTAB) est impossible du fait de la lenteur de la réaction, qui se bloque quasiment pour 60mM CTAB et 120mM BDAC. Nous avons donc testé de petites concentrations de l'ordre du g/L pour tester les effets à faible concentration.

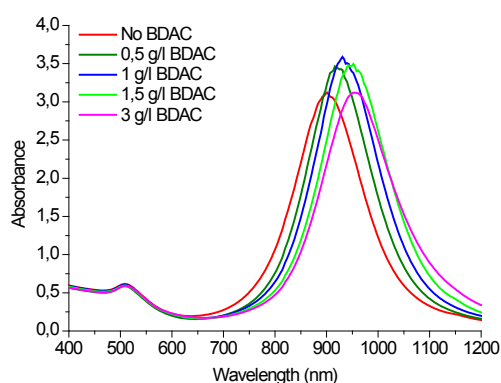


Figure 83 : Influence de la concentration en BDAC ajouté sur la synthèse de nanobâtonnets d'or. Autres conditions : CTAB 60 mM et 40 $\mu$ L de germes.

On voit clairement (Figure 83) une amélioration du rendement en bâtonnets, de leur monodispersité et une augmentation sensible de l'AR pour une concentration comprise entre 1 et 1,5 g/L, soit 2,5 et 3,8 mM respectivement, donc environ 20 fois inférieure à celle en CTAB. La monodispersité décroît ensuite quand la concentration en BDAC augmente à 3 g/L. On peut également noter que la quantité de sphères produites reste identique dans tous les essais.

Pour la suite des essais, 1,25 g/L de BDAC seront ajoutés à la solution de croissance afin d'améliorer la qualité des particules obtenues.

### 1.4) Influence de la concentration en réducteur

Un des paramètres fixé au tout début de cette synthèse est la concentration en réducteur. Nous avons donc réalisés différents essais en testant l'influence de la concentration en Al(acac)<sub>3</sub>. Nous avons aussi augmenté légèrement l'argent et baissé la quantité de germes afin de nous placer dans des conditions favorisant la croissance de bâtonnets d'AR élevé, les plus lents à se former et les plus sensibles, afin de voir la quantité de réducteur optimale (Figure 84).

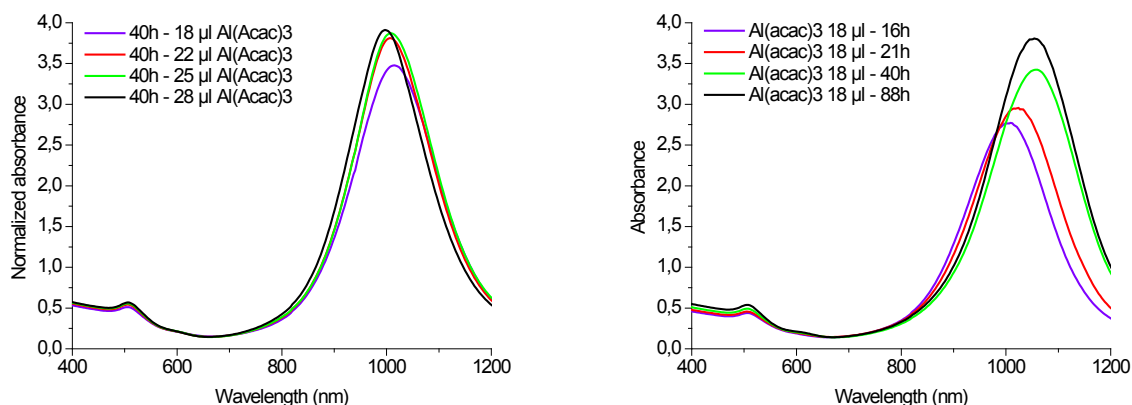


Figure 84 : Influence de la concentration en réducteur et du temps de réaction.

On voit qu'au bout de 40h, la réaction est quasiment complète sauf pour de faibles concentrations en réducteur (pour 18  $\mu\text{L}$  de solution de réducteur soit 1 mM dans le milieu réactionnel). Entre les ajouts de 22 $\mu\text{L}$  (1,2 mM) et 28 $\mu\text{L}$  (1,6 mM) on observe peu de différences, signe que nous sommes dans une zone optimale de concentrations. Cependant, l'AR diminue légèrement quand la quantité de réducteur augmente.

Au final seul le temps de réaction semble être fortement impacté par une baisse de la concentration en réducteur, car au bout de 88 h on retrouve quasiment les spectres obtenus pour des concentrations plus élevées. L'AR et la pureté de l'échantillon sont donc peu influencés. La quantité ajoutée de 25 $\mu\text{L}$  (1,4 mM) d'Al(acac)<sub>3</sub> semble également être adaptée pour cette synthèse.

### 1.5) Influence de l'argent et de la concentration en germes.

Cette étude est la dernière sur ce système, mais aussi la plus importante car elle porte sur les paramètres clés des bâtonnets. En effet, l'argent est responsable de la croissance anisotrope des particules de par l'adsorption d'espèces Ag ou AgBr préférentielle sur les faces [110] des bâtonnets, et les germes sont les éléments structuraux essentiels qui vont définir la forme et la taille des particules. On pourrait donc penser au premier abord que l'argent contrôlerait l'AR dans une certaine mesure (tant que le ratio  $[\text{HAuCl}_4]/[\text{germes}]$  est suffisamment élevé) et que la quantité de germes modifie le diamètre des bâtonnets. La littérature montre toutefois dans les systèmes à l'acide ascorbique que la concentration en argent n'est pas reliée directement à l'AR et qu'à partir de 5 % molaire d'argent par rapport à l'or, il n'y a pas d'effet sur l'AR<sup>159</sup>. De plus, on a vu que baisser la quantité de germes, à concentration en argent constante, augmente l'AR.

Nous avons donc décidé d'étudier ces deux paramètres de manière croisée, afin de voir d'éventuelles interactions entre concentration en argent et concentration en germes. Pour ce faire nous avons fixé des quantités de germes et fait varier la quantité d'argent. Pour plus de simplicité les conditions en argent et en germes sont données sur les graphiques de la manière AgXX-GYY ou XX et YY sont les volumes de solutions de nitrate d'argent et de germes respectivement ajoutés lors de la croissance.



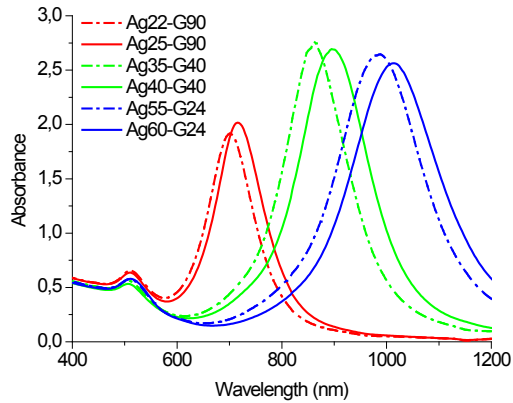


Figure 85 : Effet d'une légère augmentation de la concentration en argent pour des volumes de germes très différents.

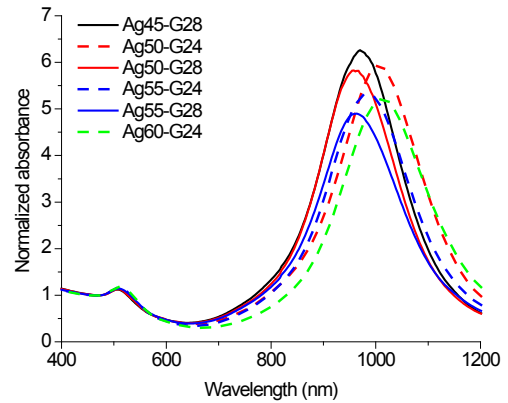


Figure 86 : Effets couplés entre la concentration en argent et les volumes de germes. Spectres normalisés à 475 nm.

La Figure 85 montre que le fait d'augmenter l'argent pour un même volume de germes permet d'augmenter de manière sensible l'AR. Cet effet peut être utilisé pour contrôler finement l'AR des bâtonnets. On remarque cependant que dans certains cas, l'AR augmente mais l'absorbance de la LSP diminue pour des concentrations en germes identiques, signe d'une baisse de rendement en bâtonnets ou d'une baisse de monodispersité.

Cet effet est flagrant dans la Figure 86 où il y a clairement présence d'optimums pour un volume d'argent et un volume de germes précis. Ces optimums dénotent le couplage entre ces deux éléments et se traduit de la manière suivante : pour une concentration en germes données, une concentration d'argent optimale maximise le rendement et la monodispersité.

Ceci n'est pas si étonnant du fait du mécanisme basé sur la présence d'argent : si la concentration d'argent est trop faible, l'orientation de la croissance sera moins efficace. Si l'on considère AgBr comme espèce induisant l'orientation, il peut se redissoudre par complexation avec le CTAB : il y a un donc équilibre entre la concentration d'argent en solution et l'AgBr déposé sur les bâtonnets. Pour les concentrations trop élevées, on sait que l'argent (Ag ou AgBr) se dépose aussi sur les pointes des bâtonnets à la fin de la synthèse, sa présence ayant été observée sur les pointes de ces derniers par analyse élémentaire. On peut donc supposer qu'à des concentrations trop élevées en argent, la surface des bâtonnets est saturée en argent, ce qui ralentit la croissance et augmente la polydispersité.

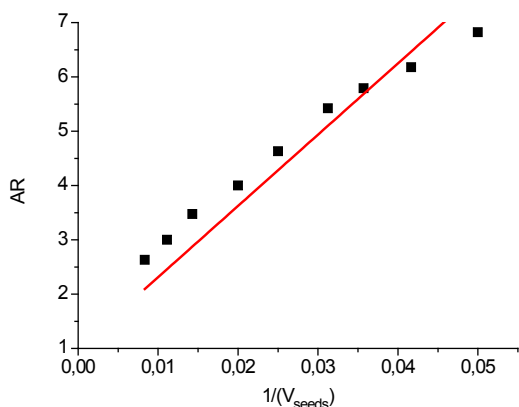


Figure 87 : AR en fonction de  $1/V_{germes}$  ( $\mu L^{-1}$ ). La droite rouge représente la droite de régression passant par zéro.

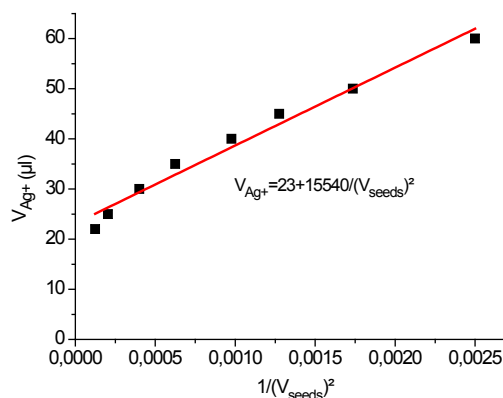


Figure 88 : Volume d'argent ( $\mu L$ ) en fonction de  $1/(V_{germes})^2$  ( $\mu L^{-2}$ ). En rouge, la droite de régression calculée.

En prenant les valeurs du volume d'argent et du volume de germes pour chaque optimum trouvé, nous avons tracé l'AR en fonction de  $1/(\text{volume de germes})$  ainsi que le volume d'argent nécessaire en fonction de  $1/(\text{volume de germes}^2)$ .

Le choix de ces régressions repose sur une approximation (tout l'or est consommé pour la formation de bâtonnets) et deux hypothèses :

- On suppose que pour les volumes optimums les bâtonnets ont un diamètre précis et constant quel que soit l'AR. Nous avons observé en TEM (voir page suivante) qu'effectivement dans ce procédé, le diamètre des bâtonnets est constant. De ce fait l'AR serait proportionnel à l'inverse du volume de germes et on sait que pour un volume de germes sphériques infini, l'AR tend vers 1.
- On considère qu'AgBr s'adsorbe sur les faces latérales des bâtonnets et que le volume d'argent optimal est intimement lié à la surface latérale des bâtonnets. Or la surface latérale des bâtonnets est proportionnelle à l'AR d'après la première hypothèse et donc inversement proportionnelle au volume de germes. Le tracé en fonction de l'inverse du volume de germes donnant une courbe de type puissance, nous avons testé une relation liée au carré de la surface des bâtonnets.

On voit que la proportionnalité dans la gamme étudiée entre AR et volume de germes est plutôt bonne (Figure 87), même si l'on a un léger décalage par rapport à la droite de régression (en rouge), ce qui semble indiquer que notre hypothèse est correcte sur les propriétés des volumes optimums (diamètre constant des bâtonnets).

Dans le cas du lien entre volume d'argent et volume de germes (Figure 88), le résultat est intéressant. Même s'il est difficile de tirer une conclusion sur les liens réels entre argent et germes, on observe par extrapolation une ordonnée à l'origine qui se traduit expérimentalement par le volume minimal d'argent nécessaire pour avoir des bâtonnets bien formés. Les points suivent plutôt bien la droite de régression dans la plage étudiée, ce qui peut être utile pour reproduire les essais optimaux, et prévoir les quantités nécessaires en argent et en germes pour produire des bâtonnets de l'AR désiré. On peut donc envisager dans le cas d'une synthèse de germes différente, de tracer la droite  $[Ag]=f(1/[V_{germes}]^2)$  à partir de quelques essais pour

trouver les conditions optimales et étalonner en quelque sorte le système étudié en fonction du manipulateur et des variations au niveau des produits.

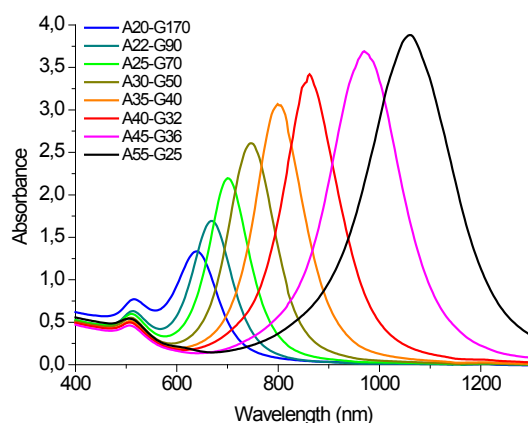


Figure 89 : Spectres UV-Vis de bâtonnets obtenus en utilisant les volumes optimaux.

En tenant compte de ces derniers résultats, nous avons finalisé le protocole. En utilisant les volumes optimaux en argent et en germes, des bâtonnets ont alors été synthétisés avec des LSP variant de 600 à 1100 nm environ (Figure 89). Certains de ses échantillons ont pu être observés en TEM (Figure 90). On remarque la bonne pureté des échantillons (jusqu'à 98 % en bâtonnets) avec très peu de sphères et une assez bonne monodispersité. Le diamètre moyen des bâtonnets sur toutes les photos TEM oscille entre 7 et 8 nm quel que soit l'AR obtenu. Ceci confirme l'hypothèse entre l'AR et le volume de germes dans cette synthèse.

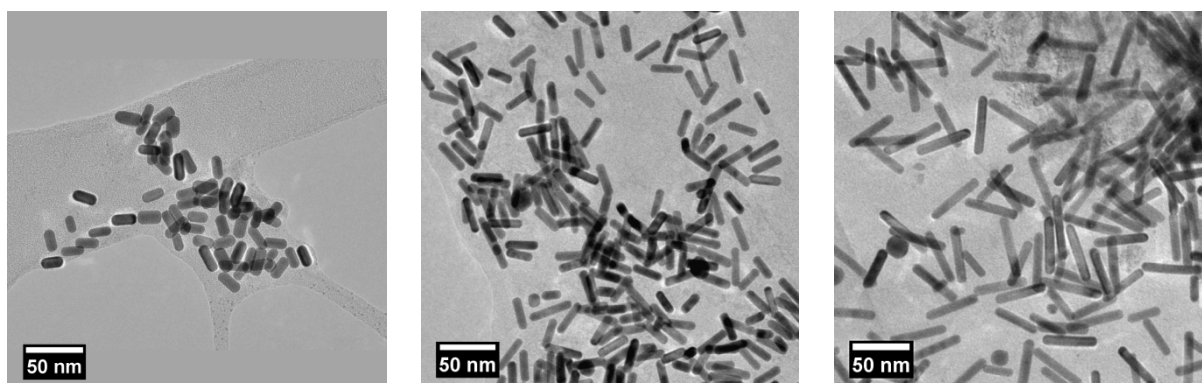


Figure 90 : Clichés TEM de bâtonnets ayant des plasmons à 640, 790 et 1040 nm respectivement de gauche à droite, réalisés avec le protocole mis au point.

Au final, même si ce protocole a ses défauts notamment sa sensibilité accrue au niveau de la taille des germes et la présence d'aluminium, il se présente comme une alternative aux protocoles à l'acide ascorbique à l'échelle laboratoire. Il ne produit que des sphères et des bâtonnets, sans production de cubes ou autres formes généralement présentes avec l'acide ascorbique ce qui améliore la pureté des solutions, et permet de réduire fortement les doses de surfactants. Cependant, la complexation et les mécanismes au niveau de l'acétylacétionate seront à étudier pour une meilleure compréhension des mécanismes en présence et des pistes d'optimisation plus poussées (pH, température, modification du surfactant) mériteraient d'être explorées.

## 2) Nanobipyramides d'or

Les travaux sur les bipyramides étant encore plus récents que ceux sur les bâtonnets, la pureté et les connaissances sur ces objets sont encore relativement limitées dans la littérature. Notre application étant dans le visible-NIR, nous avons cherché à mettre au point un protocole capable de délivrer des bipyramides à un niveau de pureté correct, donc ayant une faible absorbance dans la fenêtre 450-600 nm. Des tests préliminaires à l'acide ascorbique n'ont pas donné de résultats concluants et des essais utilisant les  $\beta$ -diketonates non plus : dans les deux cas, nous avons obtenu essentiellement des sphères en utilisant les germes au citrate de sodium décrits dans la littérature.

La 8-hydroxyquinoline avait été utilisée de manière succincte pour vérifier la présence des ions aluminium en solution dans la synthèse des bâtonnets au laboratoire. Ses propriétés de chélation envers les métaux étant excellentes, et la présence d'une fonction phénol lui conférant des propriétés réductrices, nous avons donc testé cette substance par curiosité, ses propriétés nous rappelant celles de l'acétylacétone.

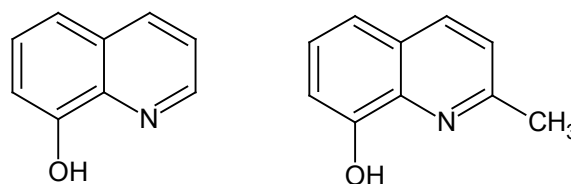


Figure 91 : Structure des molécules de 8-hydroxyquinoline et 2-méthyl-8-hydroxyquinoline.

Il s'est avéré que la 8-hydroxyquinoline est un réducteur doux mais efficace de l'or, qui le réduit à l'état +I en milieu CTAB. En utilisant les germes citrate et les conditions des bâtonnets d'or (4mL de volume global ; CTAB 60mM ; AgNO<sub>3</sub> 40 $\mu$ L à 5mM ; 0,25mM en HAuCl<sub>4</sub> ; croissance à 45°C), nous avons encore obtenu des sphères très majoritairement, mais un petit pic de bipyramides net et fin est apparu au bout d'une vingtaine de minutes, la réaction étant terminée au bout d'une heure.

Les germes utilisés dans la littérature étant polycristallins, et le CTAB tendant à rendre les germes monocristallins<sup>146</sup> nous avons tenté de préparer des germes dans le CTAC (Figure 92). Les premiers résultats de ces germes avec la 8-hydroxyquinoline furent très encourageants, avec des spectres proches des meilleurs de la littérature<sup>175,176</sup>.

La queue de bande vers 400 nm est due à l'hydroxyquinoline qui se colore rapidement avec le temps (cette bande disparaît après centrifugation).

En partant de cette base, nous avons là aussi entamé une mise au point de ce procédé, ce système étant novateur et extrêmement prometteur pour des premiers résultats.

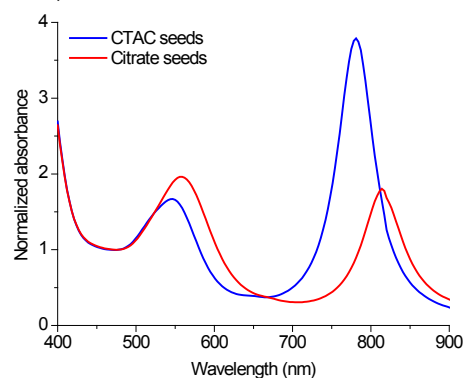


Figure 92 : Spectres UV-Vis de bipyramides d'or obtenues avec l'hydroxyquinoline avec différentes solutions de germes. (40  $\mu$ L)

### 2.1) Optimisation des germes

Les germes obtenus dans le CTAC ont été obtenus avec le protocole suivant :

On ajoute sous agitation 100  $\mu$ L d'une solution de NaBH<sub>4</sub>/NaOH à 50mM glacée fraîchement préparée dans 8mL d'une solution contenant 0,1 M de CTAC, 0,25 mM d'HAuCl<sub>4</sub> à 20°C et 150  $\mu$ L d'une solution d'HCl à 0,1M. Après deux minutes d'agitation, la solution est laissée 2-3 minutes à

l'ambiante puis utilisée. L'acide bromhydrique a été remplacé par l'acide chlorhydrique pour ne pas apporter d'ions bromures par rapport à l'ancien protocole.

Nous nous sommes intéressés aux différents paramètres susceptibles de faire varier les propriétés des germes :

- L'ajout lent ou rapide du  $\text{NaBH}_4$
- La concentration en CTAC
- La vitesse d'agitation
- La température de la solution
- La quantité et la nature de l'acide ajouté
- Le vieillissement de la solution

Pour étudier ces paramètres, les germes obtenus sont alors utilisés pour faire croître des bipyramides et la quantité de pyramides obtenus par rapport aux sphères est utilisé comme critère de qualité : comme pour les bâtonnets, on se base sur le rapport entre l'absorbance maximale de la bande plasmon longitudinale des bipyramides (vers 700-800 nm) et l'absorbance maximale vers 500-550 nm correspondant au sphères et à la bande plasmon transversale des bipyramides. Les germes sont donc analysés à travers le résultat final, étant donné que les spectres des solutions de germes se sont révélés inaptes à refléter la qualité des germes sauf dans les cas où ces derniers sont de très mauvaise qualité. On ne peut donc pas analyser finement et rapidement les germes en eux-mêmes.

De nombreux essais ont été faits sur l'optimisation des germes, et par conséquent seuls les résultats significatifs seront détaillés dans un souci de clarté.

Les observations suivantes ont été faites :

- L'ajout en une à deux secondes de la solution de  $\text{NaBH}_4$  est le plus adapté. Un ajout lent (plus de 3 secondes) ou instantané génère des germes qui donnent de moins bons résultats après croissance.
- Entre 35 et 50 mM de CTAC on obtient des résultats optimaux. Les concentrations plus faibles donnent des résultats erratiques, mais parfois meilleurs que des solutions plus concentrées.
- La pureté du CTAC est un paramètre très important. Le CTAC (réf. 292737) de Sigma-Aldrich est de loin le plus efficace pour ce protocole.
- Une agitation assez vigoureuse et une vitesse d'agitation élevée (1000 rpm) sont plus adaptées. Typiquement un barreau de 1,5 cm de longueur et 4mm de diamètre convient pour un récipient de 3 cm de diamètre.
- Lors de la réduction, la température idéale se situe entre 17 et 23°C. Baisser la température produit des germes plus petits, l'augmenter produit des germes plus gros. Dans les deux cas, les germes s'avèrent moins efficaces. La taille des germes semble être un paramètre clé.
- L'acide nitrique semble donner de meilleurs résultats pour une quantité de 180-190  $\mu\text{L}$  d'acide à 0,1M. L'acide citrique est également utilisable (100 à 200  $\mu\text{L}$  de solution à 1 M) comme complément à l'acide nitrique, par ajout après réduction de l'or par  $\text{NaBH}_4$ . Diminuer la concentration en acide fait grossir les germes ce qui semble être préjudiciable.

- Le vieillissement de la solution a un effet positif : de meilleurs résultats sont obtenus au bout de quelques heures avec une stabilisation au bout de quelques jours. Ceci va dans le sens des observations faites par Navarro et al.<sup>175</sup>

En se basant sur ces observations, nous avons donc mis l'accent sur le contrôle du vieillissement des germes. Nous avons mis au point un protocole de vieillissement artificiel par chauffage afin de produire de manière reproductible et optimale nos germes.

Le principe de cette étape est de chauffer les germes de sorte à augmenter de manière contrôlée leur taille et leur cristallinité afin d'augmenter le rendement en bipyramides, ces dernières étant sensible à la cristallinité des germes, et visiblement à leur taille aussi.

Nous avons utilisé un système de bain-marie clos dans lequel les germes sont introduits en récipient fermé. Ce système permet de ne pas avoir d'évaporation des solutions et surtout d'avoir une élévation de température très rapide, grâce à la forte conductivité thermique de l'eau. Enfin, l'homogénéité du chauffage est assurée par un préchauffage du bain et une agitation constante de ce dernier. Toutefois, nous avons préféré ne pas agiter les échantillons en eux-mêmes afin de ne pas perturber la croissance des particules. Au final, la solution de germes passe d'une couleur saumon à une couleur rouge orangé (apparition d'une bande à 520 nm) après traitement.

En fixant une heure de chauffage, des très bons résultats ont été obtenus pour 85°C. A 90 et 95°C le vieillissement semble un peu trop rapide et en dessous de 80°C il est beaucoup trop lent. La Figure 93 montre l'évolution des particules obtenues en fonction du temps de chauffage des germes. Nous avons également testé le protocole de Geitner et al.<sup>177</sup> sur ces germes.

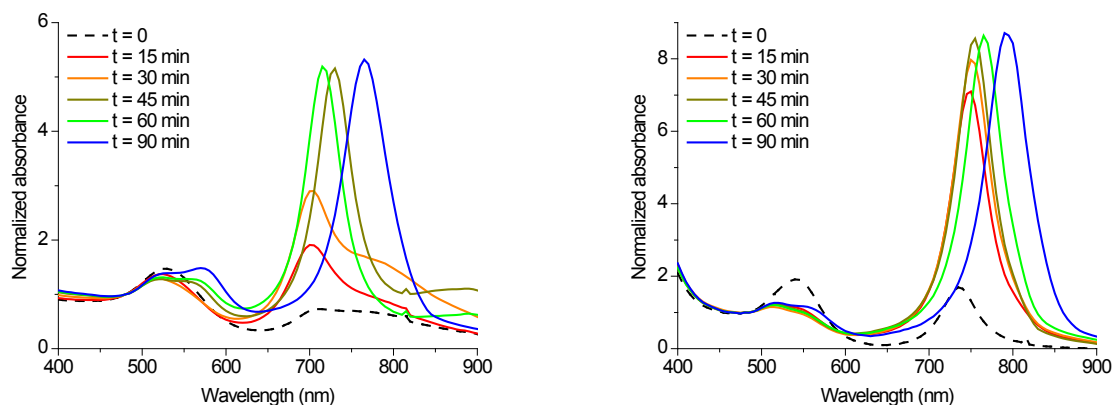


Figure 93 : Influence du temps de traitement des germes sur les résultats obtenus, en utilisant le protocole de Geitner et al. (à gauche) et le protocole à l'hydroxyquinoline (à droite). Spectres normalisés à 480 nm.

On voit que dans le cas de l'hydroxyquinoline, après 15 minutes de chauffage, le rendement en bipyramides est déjà bon, puis progresse jusqu'à 45-60 minutes et enfin diminue légèrement par la suite avec apparition d'une autre bande vers 550 nm. Enfin, la bande des bipyramides se décale vers le rouge, signe probable d'une diminution du nombre de germes par coalescence de germes plus petits d'où une augmentation de taille des bipyramides finales.

Dans le cas de l'acide ascorbique la tendance est la même, mais le rendement est très faible pour moins de 45 minutes et on observe la formation parasite de bâtons (bande large en dessous de la bande fine des bipyramides) pour les temps courts. Le fait que la bande de bâtons disparaisse progressivement avec le temps et l'augmentation de la bande des bipyramides indique

probablement le changement de cristallinité d'une partie des germes. La comparaison des deux graphiques permet de voir la large supériorité de l'hydroxyquinoline face à l'acide ascorbique, tant en terme de rendement que de sélectivité.

Nous avons ensuite analysé les germes obtenus en UV et en TEM pour vérifier la monodispersité en taille de ces derniers (Figure 94 et Figure 95). La DLS n'a pu être réalisée, le tensioactif gênant la mesure et toute tentative de retrait de ce dernier résultant en une altération visible des solutions.

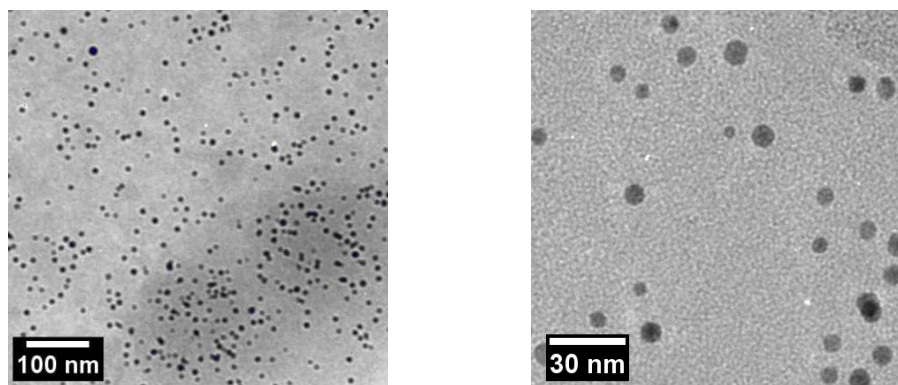


Figure 94 : Clichés TEM réalisés à différents grossissements sur les germes traités 60 minutes.

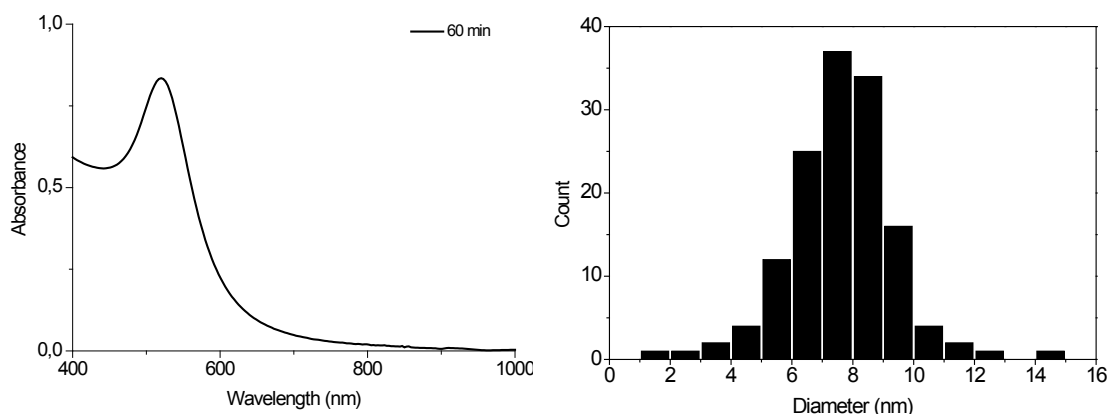


Figure 95 : Spectre UV-Vis des germes traités 60 minutes (à gauche) et répartition en taille déterminée par les clichés TEM précédents (à droite).

On voit que la monodispersité des germes est correcte et que la taille moyenne de ces derniers est de  $7,6 \pm 1,8$  nm. Le spectre UV-Vis de ces derniers montre un maximum à 520 nm. Le protocole pour la synthèse des germes a ainsi pu être finalisé, en utilisant une température de 85°C pendant 1h.

## 2.2) Optimisation de la concentration en CTAB et en réducteur

Comme pour les bâtonnets d'or, la première chose entreprise fut d'ajuster la concentration en CTAB. Nous avons vu lors des essais préliminaires que la 8-hydroxyquinoline (HQL) était un réducteur faible, et les premières synthèses furent réalisées avec des concentrations encore plus élevées que pour Al(acac)<sub>3</sub> dans le cas des bâtonnets. Typiquement 75µL d'HQL à 0,4M (soit 7,5 mM dans le milieu) étaient utilisés pour un essai soit une concentration molaire 30 fois plus élevée que celle en or dans le milieu. Il nous est apparu lors des essais préliminaires que diminuer la concentration en HQL diminuait rapidement la longueur d'onde de la bande



plasmon longitudinale des bipyramides et l'intensité de la bande des sphères, mais que baisser la concentration en CTAB avait exactement l'effet inverse.

Du fait de la forte interdépendance des deux paramètres, nous avons donc fixé le CTAB autour de 50mM et balayé par tranche de 5mM pour une concentration en HQL constante (Figure 96). On voit alors un optimum entre qualité des bipyramides et pollution par les sphères pour une concentration entre 45 et 50 mM.

Nous avons pris la moyenne de ces deux concentrations soit 47,5mM et avons fait légèrement varier le volume d'HQL pour observer la tendance. On distingue là aussi un optimum pour 55 $\mu$ L d'HQL (soit 5,5 mM).

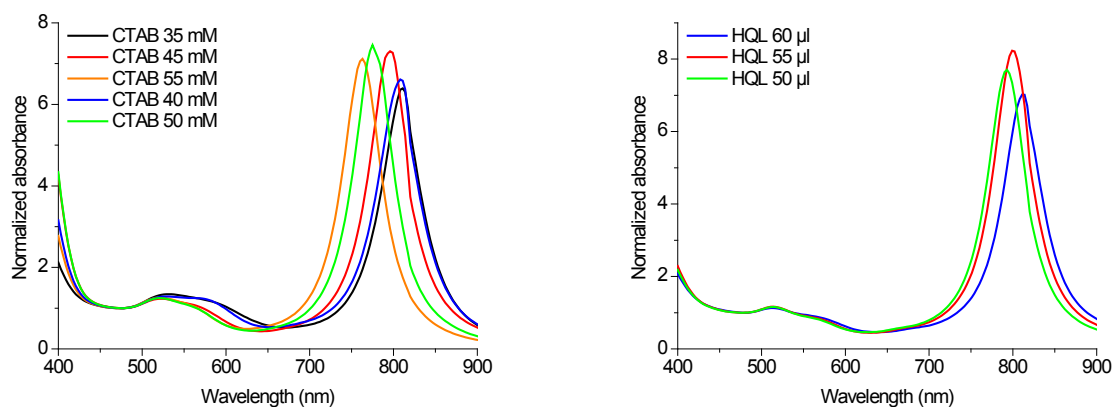


Figure 96 : Spectre UV-Vis des particules obtenues en faisant varier la concentration en CTAB (à gauche) et en faisant varier l'ajout d'HQL (à droite). Spectres normalisés à 480 nm.

On peut noter que même à basse concentration en CTAB le système se comporte bien, même si la pureté décroît avec une augmentation de la pollution par les sphères. Le fait qu'ici la dépendance entre surfactant et réducteur soit aussi forte est un problème de vitesse de réaction : plus la réaction est rapide, plus l'on peut espérer des bipyramides pointues, donc avec des plasmons décalés vers le rouge. Néanmoins, il sera également plus probable de former des particules non désirées telles les sphères. Le surfactant ralentissant la réaction et l'HQL l'accéléralant on se retrouve face à un système en équilibre, comparable à l'interdépendance argent/germes dans le cas des bâtonnets.

### 2.3) Influence de la quantité de germes

Dans le cas des bipyramides, nous avons testé de faire varier la quantité d'argent lors d'essais préliminaires. Ceci n'a pas eu d'effet sur le système, à part une légère augmentation de la quantité de sphères générées.

Toutefois, la quantité de germes a un effet direct sur les bipyramides obtenues. Une réduction du volume de germes conduit à une augmentation rapide de longueur d'onde de la LSPR, et réciproquement, il est possible de baisser la longueur d'onde jusqu'au visible par une augmentation du volume de germes, sans toucher à la concentration d'argent.

Nous avons donc utilisé le protocole précédent et fait varier le volume de germes de 6  $\mu$ L à 800  $\mu$ L. Les échantillons ont été dilués deux fois avant analyse spectrale (Figure 97).



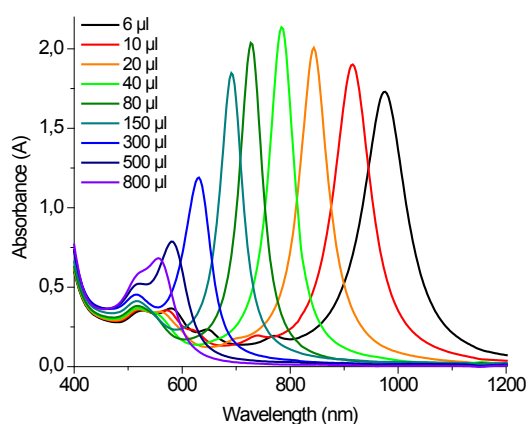


Figure 97 : Spectres UV-Vis de bipyramides synthétisées pour différentes quantités de germes (volume de solution de croissance : 4 mL).

Les images réalisées en TEM pour les bipyramides obtenues pour 800, 80, 40 et 6µL de germes illustrent le comportement obtenu (Figure 98).

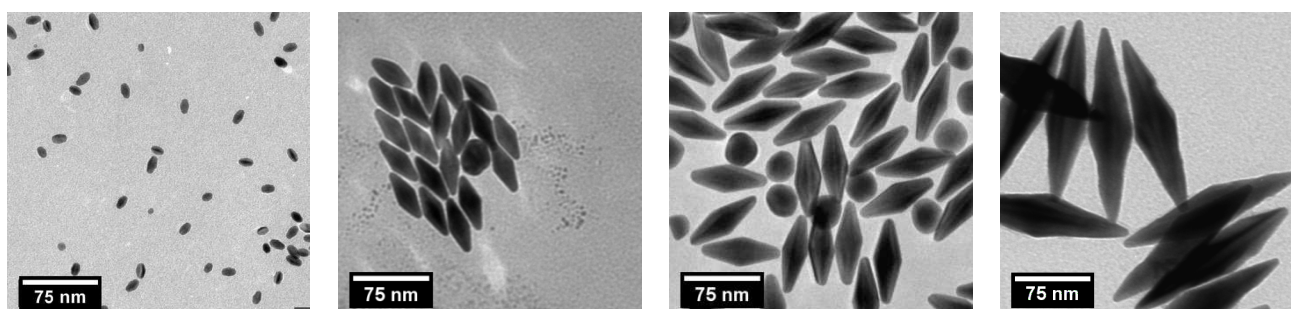


Figure 98 : Clichés TEM de bipyramides obtenues pour 800, 80, 40 et 6 µL de germes respectivement de gauche à droite.

On voit que les particules sont très pures (>98 % pour plus de 40µL de germes, environ 90 % pour 40µL et 85 % pour 6µL) et que le rayon de courbure de la pointe des bipyramides semble être constante. Les bipyramides les plus petites semblent donc avoir leur pointe tronquée. Cette troncation est un paramètre important, qui peut être défini comme le degré de terminaison de l'objet par rapport à une bipyramide parfaitement terminée ayant un rayon de courbure égal à 0. On peut donc considérer les bipyramides selon deux paramètres : leur rapport de forme (AR) et la troncation par rapport à un objet parfait.

Afin de vérifier que pour un AR constant et une troncation identique, une bipyramide avait une bande plasmon située à la même longueur d'onde, nous avons baissé le volume de réducteur à 30 µL et gardé le volume de germes à 40 µL. Les particules résultantes possèdent un plasmon à 630 nm et leur solution est légèrement diffusante, indiquant une taille importante. Nous avons alors synthétisé des particules dans les bonnes conditions avec 240 µL de germes cette fois, et obtenu un plasmon à 640 nm. L'analyse en TEM montre que les résultats sont radicalement différents au niveau des tailles, mais que l'AR et la troncation relative sont très proche (Figure 99).

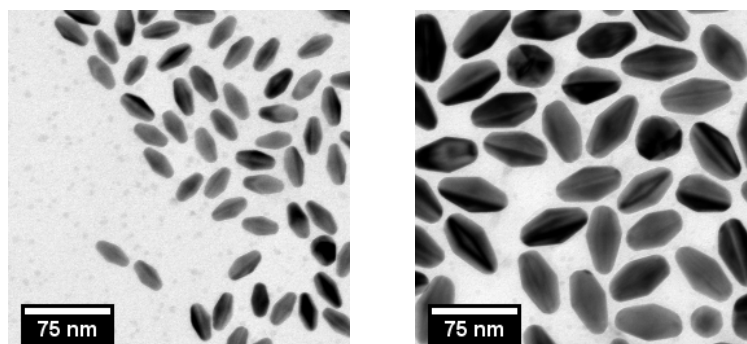


Figure 99 : Clichés TEM de bipyramides obtenues avec 55 $\mu$ L d'HQL et 240 $\mu$ L de germes (à gauche) contre 30 $\mu$ L d'HQL et 40 $\mu$ L de germes (à droite).

Ceci confirme deux choses :

- Pour un même rapport entre les dimensions (même AR, même tronçature relative) des particules, la bande plasmon se situe à la même longueur d'onde.
- Le réducteur permet bien de contrôler la terminaison des objets et donc de faire varier la tronçature indépendamment du volume de germes.

On peut enfin, observer que la pureté des particules résulte dans des couleurs très vives comme on peut le voir sur la photo suivante :

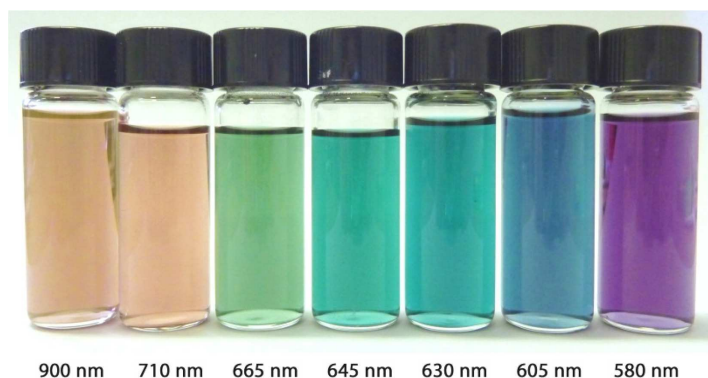


Figure 100 : Solutions de bipyramides synthétisées pour différents volumes de germes. La longueur d'onde de la LSPR correspondante est indiquée en dessous de chaque solution.

#### 2.4) Influence de la nature du réducteur

Compte-tenu des excellents résultats avec la 8-hydroxyquinoline, nous avons voulu testé un de ses dérivés, la 2-méthyl-8-hydroxyquinoline (MHQ). Cette molécule possède des propriétés légèrement différentes du fait du groupement méthyl en sus. Nous avons également décidé de réaliser un test comparatif avec le  $\beta$ -naphthol, molécule qui se différencie de l'HQL par la suppression de l'azote du cycle quinolinique. On saura ainsi si la présence du cycle azoté est importante ou pas pour la réaction et quel est son rôle.

Des solutions à 0,4 M dans l'éthanol ont été préparées pour chaque composé, puis le volume a été ajusté par des essais préliminaires.

Les résultats obtenus avec les trois réducteurs sont présentés Figure 101.

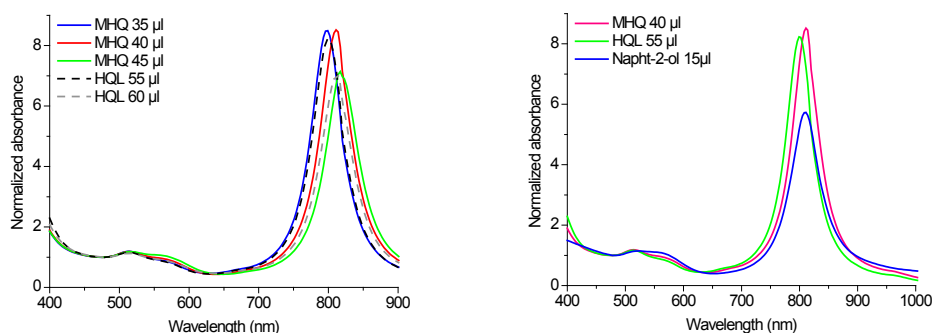


Figure 101 : Spectres UV-Vis de bipyramides synthétisées avec différents volumes de HQL et MHQ (à gauche) et avec les volumes optimaux des trois réducteurs (à droite).

On voit que la MHQ nécessite des concentrations 30 % inférieures ce qui montre sa plus grande efficacité comme réducteur. De plus, pour un ajout optimal de 40µL en MHQ, on gagne environ 15 nm sur la bande plasmon par rapport à l'optimum de la HQL (55µL). Ceci montre que les bipyramides obtenues sont plus pointues. La plus grande force réductrice accélère la réaction et permet d'obtenir des pointes plus fines en limitant la redissolution des pointes (qui sont thermodynamiquement instables). La MHQ est donc adaptée pour la synthèse de bipyramides mieux terminées.

Quant au napht-2-ol, il génère plus de sphères (bande à 550 nm élevée) et probablement quelques bâtons a en juger par la bosse situées sous le pic des bipyramides aux environs de 850 nm. Le rendement en bipyramides est plus faible même si celles-ci sont plutôt bien terminées à en juger par la longueur d'onde du plasmon. Le volume de seulement 15µL montre toutefois que le naphtol est 4 fois plus efficace.

Le cycle quinolinique semble donc être crucial pour l'obtention de bipyramides de bonne pureté probablement par un effet de chélation avec l'or, mais peut être aussi un effet de pH, la présence de la fonction phénol (acide) et quinolinique (basique) assurant un effet tampon sur le milieu réactionnel. De plus, la présence de la fonction quinoline à proximité de la fonction phénol engendre différents effets :

- Des liaisons hydrogènes intramoléculaires et intermoléculaires (dimérisation).
- Une tautomérisation lactame/Lactime comparable à l'équilibre kéto-énolique de l'acétylacétone, mais est ici fortement déplacé du côté lactime.
- La formation en faible quantité de zwitterions du fait de la proximité des pKa de la quinoline et du phénol (respectivement 5,06 et 9,81).

Tous ces effets peuvent contribuer à réduire l'accessibilité de la fonction phénol qui est la fonction réductrice de la molécule, ce qui ralentit donc aussi la réduction par rapport au naphtol.

### 2.5) Méthode d'ajout en deux temps

Il avait été montré par Park<sup>154</sup> que l'ajout d'acide ascorbique en plusieurs étapes permettait l'obtention de bâtonnets plus long et plus purs. Nous avons donc essayé de transposer ceci à notre système en faisant l'ajout de réducteur en deux fois.

La première action entreprise fut de déterminer le temps idéal pour le second ajout. Nous avons choisi la MHQ pour ce premier essai et d'introduire 25  $\mu\text{L}$  au début puis 20  $\mu\text{L}$  après un certain temps à 45°C. Pour plus de lisibilité nous avons isolé les zones contenant les bandes des sphères et celles où se trouvent les LSPR des bipyramides. Ceci permet de voir les variations des spectres dans ces deux régions facilement (Figure 102).

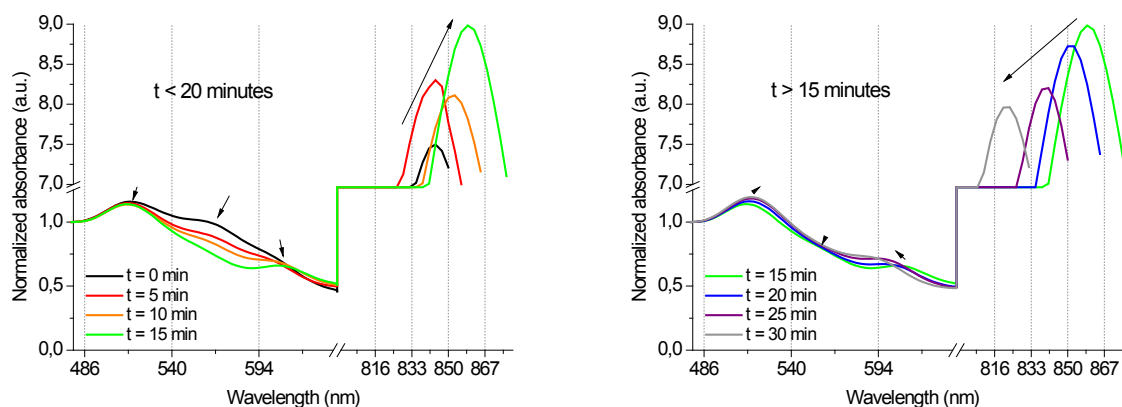


Figure 102 : Variations des spectres UV-Vis de bipyramides en fonction du temps avant le second ajout. Les flèches indiquent les mouvements des bandes lors de l'augmentation du temps entre les ajouts.

On voit que pour les seconds ajouts réalisés avant 15 minutes, plus on attend, plus la bande plasmon des bipyramides augmente en intensité et se décale vers le rouge, et plus la bande des sphères vers 550 nm diminue. Les bipyramides obtenues sont donc de plus en plus pure et de plus en plus pointues. On note également une bande faible vers 600 nm qui peut éventuellement être attribuée à une bande de la base des bipyramides, vu qu'elle se décale de la même manière que la bande transversale à 515 nm ou à des impuretés autres que des sphères.

Pour des temps supérieurs à 15 minutes, la bande des sphères continue à diminuer mais la LSPR des bipyramides diminue légèrement en intensité et se décale vers le bleu. On peut supposer qu'il n'y avait plus assez d'or libre dans le milieu pour former correctement les pointes.

Il y a donc un optimum de temps vers 15 minutes. Nous avons ensuite voulu voir le rapport optimal entre les deux ajouts et les quantités de réducteur tolérées. Nous avons testé ceci avec la HQL et la MHQ et les résultats ont été les suivants.

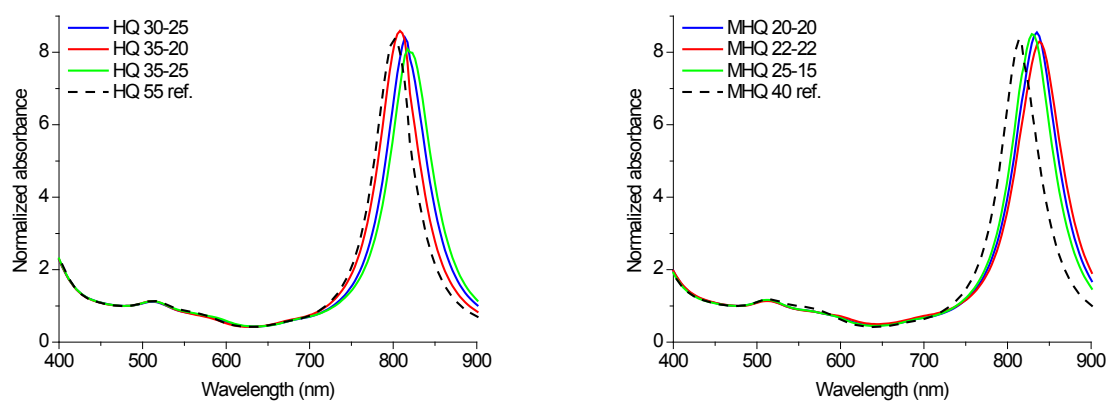


Figure 103 : Comparaison des spectres obtenus par la méthode en 2 ajouts avec le protocole standard pour la HQL (à gauche) et la MHQ (à droite) pour différents volumes de réducteur.

On voit que dans les deux cas, même à quantité totale de réducteur identique on gagne en longueur d'onde sur la LSP des bipyramides. La MHQ permet d'atteindre 840 nm en ajoutant deux fois 22  $\mu\text{L}$  au lieu de 817 nm en un seul ajout. Pour la HQL, on passe de 805 nm à 822 nm. Qui plus est, même pour des ajouts de réducteurs supérieurs à la quantité optimale, la proportion de sphères générée est plus faible. On améliore donc le rendement et la qualité des particules obtenues.

Les photos TEM ci-dessous montre l'amélioration entre le protocole standard avec la HQL et celui en deux ajouts pour la MHQ. On voit que les particules sont plus pointues et que la pureté est également meilleure comme vu sur les spectres précédents.

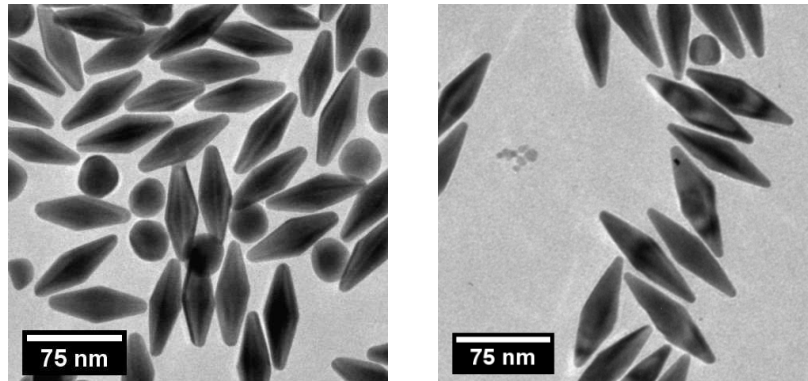


Figure 104 : Bipyramides obtenues avec l'HQL en un ajout (à gauche) et avec la MHQ en deux ajouts (à droite). Les LSPR sont respectivement à 785 et 840 nm.

### 2.6) Contrôle de l'AR des bipyramides

Les bipyramides synthétisées présentent des LSPR allant jusqu'à 1200 nm environ pour les concentrations de germes les plus faibles. Cependant, la pureté décroît rapidement au-delà de 1000 nm quand la quantité de germes présente devient trop faible et que la germination parasite devient importante. L'AR n'augmentant que très peu, les particules sont de plus en plus grosses, ce qui engendre des pointes de plus en plus fines par rapport à la taille des particules, d'où les plasmons plus décalés dans l'infrarouge.

Nous nous sommes interrogés sur le rôle du contre-ion du tensioactif. On peut supposer que comme pour les bâtonnets, le mécanisme de croissance est lié à la formation d'halogénure d'argent ou à un dépôt d'argent par UPD. Dans les deux cas, le fait de passer du CTAB au CTAC devrait ralentir/diminuer les dépôts :  $\text{AgCl}$  ( $K_s = 1,76 \cdot 10^{-10}$ ) est plus soluble qu' $\text{AgBr}$  ( $K_s = 5,32 \cdot 10^{-13}$ ) et de ce fait le couple redox  $\text{AgCl}/\text{Ag}$  est plus élevé que  $\text{AgBr}/\text{Ag}$ . D'autre part, la complexation de l'or par les ions  $\text{Cl}^-$  est moins efficace que pour les ions  $\text{Br}^-$ . On peut donc penser que la réduction de l'or sera affectée, et expérimentalement les solutions d' $\text{HAuCl}_4$  dans le CTAC se réduisent plus rapidement que celles dans le CTAB.

En tentant tout d'abord de remplacer intégralement le CTAB par du CTAC à 60 et 120mM, tout en gardant les germes en quantité identique (40 $\mu\text{L}$ ) et en utilisant la méthode initiale (HQL, 1 ajout), nous avons obtenu les résultats de la Figure 105.

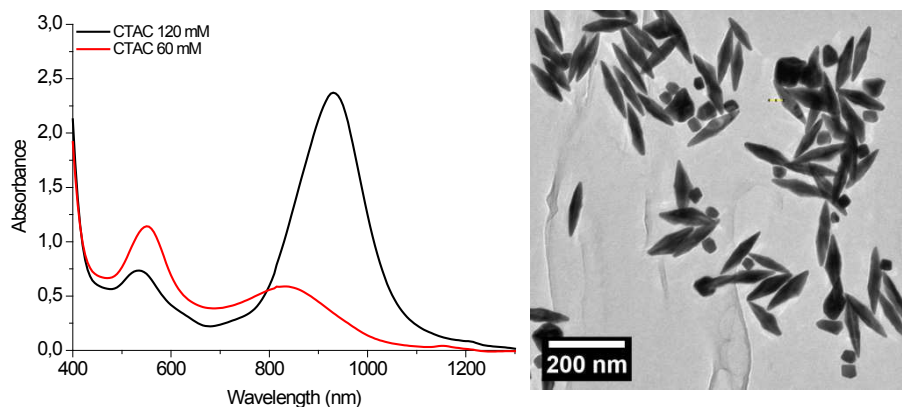


Figure 105 : Spectres UV-Vis de bipyramides synthétisées en présence de différentes concentrations en CTAC (à gauche) et clichés TEM des particules obtenues pour 120 mM de CTAC (à droite).

Malgré la position (930 nm au lieu de 800-840 nm traditionnellement) et la largeur de la bande plasmon pour les particules synthétisées dans le CTAC, il s'avère que ce sont bel et bien des bipyramides avec une pollution de sphères importantes. L'observation TEM montre que les bipyramides ont des morphologies anarchiques, plus ou moins étirées, responsables de l'élargissement de la bande plasmon. Ce résultat intéressant montre que l'on peut jouer sur l'étirement (donc l'AR) des bipyramides par modification du contre-ion. Cependant le CTAC commercial contenant souvent des traces de CTAB (<1 %) on peut se dire que la concentration en ions bromures n'est pas tout à fait nulle.

Nous avons donc tenté d'introduire un certain pourcentage de CTAB dans le milieu tout en conservant la concentration CTAC+CTAB à 120mM. Nous avons également réalisé une référence dans le CTAB en utilisant les mêmes conditions (Figure 106).

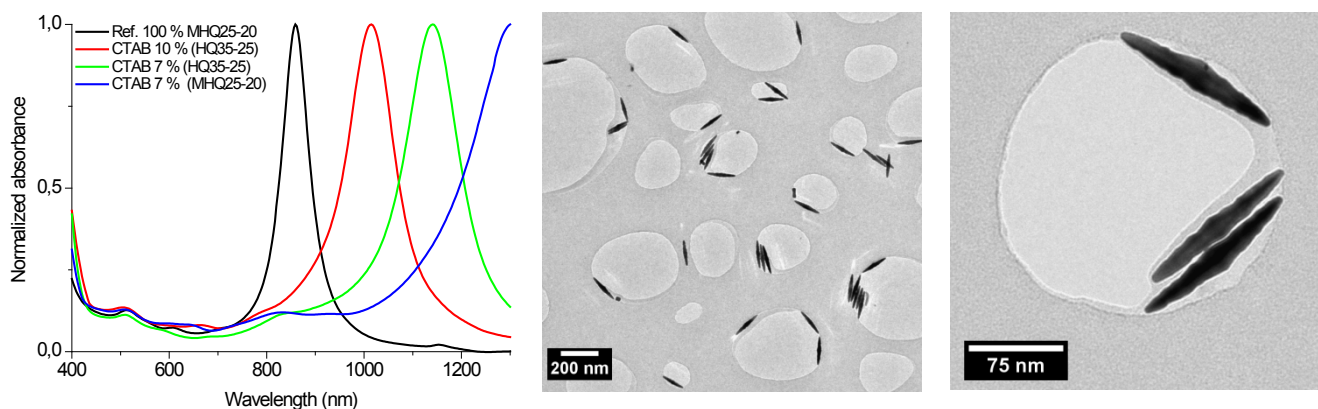


Figure 106 : Spectres UV-Vis de bipyramides synthétisées en présence d'un mélange CTAC/CTAB avec différentes méthodes de réduction (à gauche) et clichés TEM des particules obtenues pour 7 % de CTAB et une réduction à la MHQ en deux ajouts de 25 et 20 $\mu$ L (à droite).

Les résultats sont excellents, avec des bandes au-delà de la fenêtre de détection dans l'eau (qui absorbe vers 1400 nm) sans diminution de la quantité de germes introduite. Le plasmon se décale de plus en plus vers le bleu quand on augmente la proportion de CTAB : on tend à retourner vers le système 100 % CTAB habituel. Par ailleurs, la croissance a été faite grâce à la méthode en deux ajouts, et on voit une différence conséquente de plus de 100 nm entre la MHQ et la HQL. Ceci révèle le potentiel de la MHQ pour atteindre des plasmon loin dans l'IR. Enfin, la proportion de sphères est très faible dans tous les échantillons, la présence de CTAB est donc nécessaire pour limiter les sphères et obtenir des bandes plasmons fines. Les clichés TEM



montre que les particules sont beaucoup plus allongées et fines que d'habitude avec l'apparition de légères dentelures.

Nous avons alors augmenté le CTAC à 140 mM, et tenté de réduire le CTAB. Nous avons obtenu les résultats suivant en fonction de la concentration de CTAB. Les analyses ont été faites en cuves de 1 mm afin de pouvoir étendre jusqu'à 1800 nm la fenêtre de détection (Figure 107).

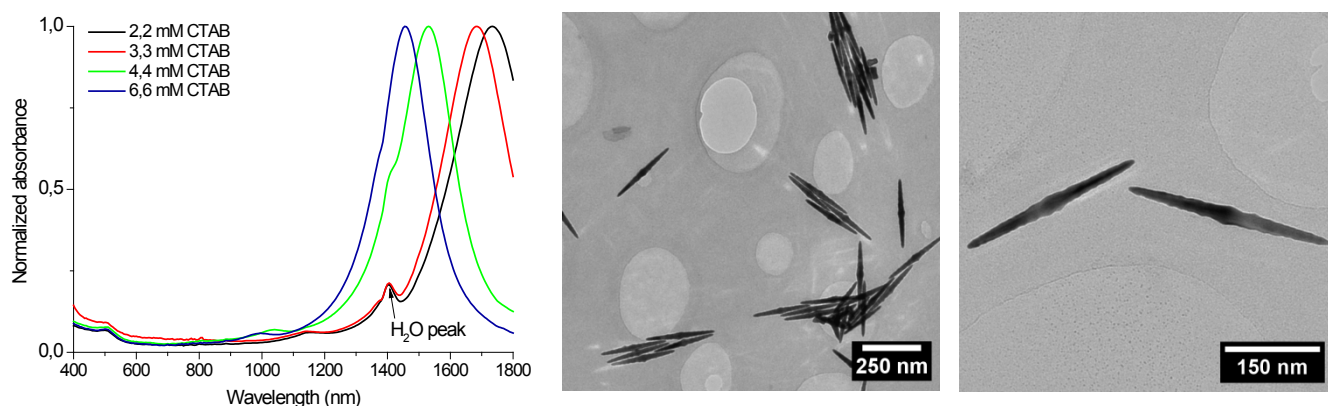


Figure 107 : Spectres UV-Vis de bipyramides synthétisées en présence de 140 mM de CTAC 140mM avec différentes concentrations en CTAB (à gauche) et clichés TEM des particules obtenues pour 2,2 mM de CTAB.

La pureté des particules est excellente, avec la bande plasmon transversale à 505 nm et une bande plasmon longitudinale variant entre 1300 et plus de 1800 nm, tout en restant relativement fine. Les solutions ont d'ailleurs une coloration jaune orangé proche de solutions de germes, et n'absorbent que très peu dans le visible. L'analyse en TEM confirme la qualité et la forme des particules obtenues, qui sont extrêmement étirées avec des dimensions de l'ordre de 15-20 nm de large pour 180-250 nm de long. On observe que les particules obtenues sont comme dentelées ici aussi, et possèdent des rayons de courbure de 2 à 3 nm. On peut donc espérer des effets de pointe particulièrement intenses.

Le contre-ion du surfactant a donc bien un effet capital sur la synthèse des bipyramides et réguler la concentration en ions bromures est un point clé sur la morphologie des particules. Toutefois, il faut des concentrations en surfactants élevées pour obtenir des objets allongés avec un bon rendement. On peut supposer que la concentration en ions bromures requise doit être suffisamment élevée face à l'or, mais faible tout de même face à la concentration globale en surfactant. Ceci permettrait que le dépôt d'AgBr ou d'Ag sur les faces des particules soit le plus sélectif possible et maximiserait ainsi la différence au niveau de la vitesse de croissance entre les faces et le long de l'axe de la particule.

Un essai de fonctionnalisation (ceci sera discuté en page 109) a été réalisé sur des particules avec une LSPR à 1400 nm, qui ont été transférées dans le THF. Un décalage du plasmon de près de 200 nm a été observé lors du changement de solvant, sans dégradation du spectre. Ceci montre l'extrême sensibilité des particules obtenues, et leur application en tant que système de détection pourrait être intéressante. De plus, ces particules conviendraient parfaitement pour l'exaltation de chromophores dans l'infrarouge.

### III. INTEGRATION DES NANOPARTICULES DANS LES MONOLITHES

La fonctionnalisation des particules d'or est assez bien maîtrisée pour les sphères et les bâtonnets dans la littérature<sup>187-189</sup>, toutefois les bipyramides et particulièrement les bipyramides allongées n'ont été que relativement peu ou pas étudiées.

De plus nous voulons intégrer nos particules au sein de matrices sol-gel en utilisant le THF comme solvant. La méthode la plus efficace pour fonctionnaliser les particules d'or étant l'utilisation de composés thiolés à très longue chaîne (type PEG-SH), nous avons tenté de réaliser et d'utiliser un polysiloxane thiolé, l'utilisation de silanes fonctionnels pour le piégeage des métaux et sels métalliques étant connu<sup>190</sup>.

#### *A. FONCTIONNALISATION : MISE AU POINT D'UN POLYMERE SILICONE*

Une approche simple pour synthétiser aisément un polymère siliconé et thiolé de manière douce et propre fut de partir de DEDMS (diéthoxydiméthylsilane), un précurseur de polydiméthylsiloxane, et de le condenser sur lui-même en présence d'une petite quantité de 3-mercaptopropylméthylméthoxydiméthoxysilane (MPDMS). On obtient ainsi de petits polymères statistiques et fortement linéaires portant des groupements thiols. Le risque principal est que ces polymères contenant plusieurs fonctions thiols pontent les particules entre-elles, toutefois l'utilisation d'un très large excès de ces polymères et leur taille réduite permet de limiter le phénomène.

Un problème dans cette approche reste l'hydrophobicité de tels polymères, du fait des groupements méthyl présents sur tout le squelette du polymère. Pour limiter ceci, nous avons tenté d'introduire une petite quantité d'un dialcoxysilane hydrophile. Nous avons choisi comme premiers candidats, l'utilisation de 2-Aminoethyl-3-Aminopropylméthylméthoxydiméthoxysilane (EDPDMS) et le 3-glycidoxypropylméthylméthoxydiméthoxysilane (GPDMS). Le premier est susceptible de former des liaisons faibles avec l'or de par sa fonction éthylènediamine et d'être influençable par des variations de pH, et le second génère des diols par ouverture de l'époxy qui peuvent réticuler le polymère linéaire. Les deux apporteront une certaine hydrophilie au polymère final. Nous nous intéresserons ici aux polymères contenant du GPDMS comme source de groupements hydrophiles, ces derniers s'étant avérés plus performants pour la fonctionnalisation et ayant pu être mieux étudiés et caractérisés.

Nous avons donc tenté la synthèse de tels polymères par une méthode inspirée des travaux réalisés au chapitre 1. Nous avons dans un premier fixé les proportions des constituants à 86 : 8 : 6 (respectivement DEMDS :MPDMS :GPDMS), et nous avons procédé à une hydrolyse acide ( $H_2O/Si=3$ , pH 3 par ajout d'acide chlorhydrique), puis basculement du pH pour l'étape de condensation à l'aide de la TEA suivi d'un traitement à 120°C pendant 2 à 3h puis distillation des composés volatils à cette même température.

L'hydrolyse acide préalable accélère logiquement l'étape de condensation suivante, de nombreux groupements Si-OH étant alors disponible. Le basculement rapide de pH permet de limiter la cyclisation du DEDMS et d'ouvrir rapidement les groupements époxy du GPDMS. On espère ainsi améliorer l'efficacité du polymère. La réaction peut s'écrire de la manière suivante (Figure 108).





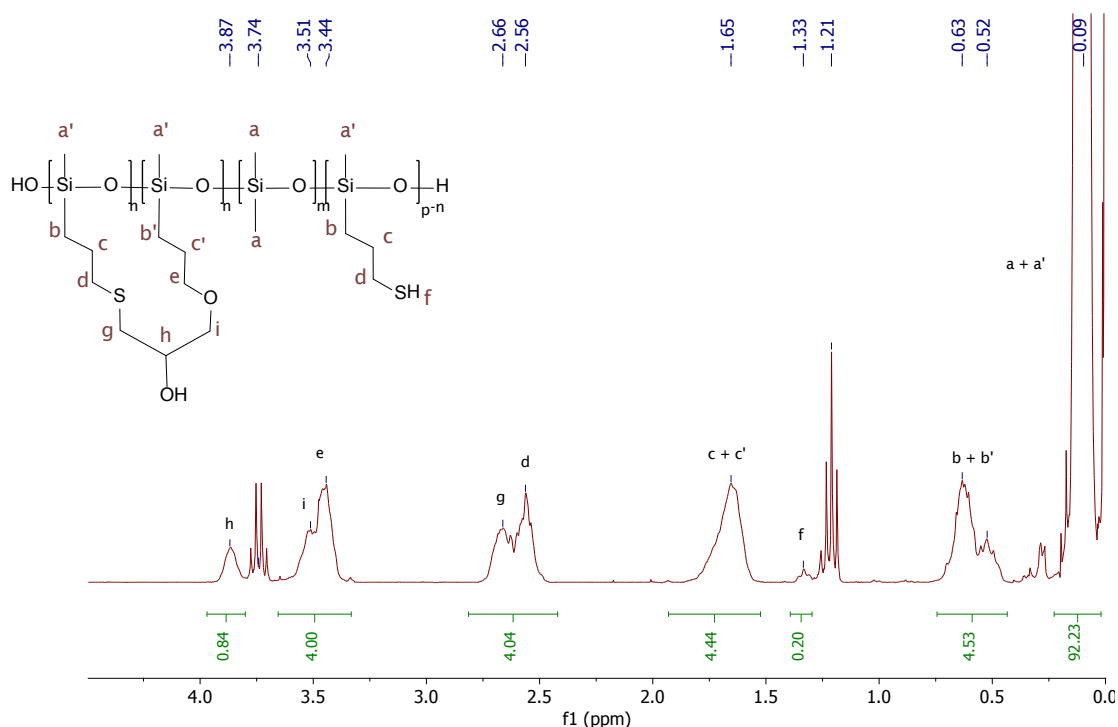


Figure 110 : RMN  $^1\text{H}$  du polymère au GPDMS traité au  $\text{D}_2\text{O}$ . Le pic du thiol (f) a une intégration réelle de 0,31 en l'absence de  $\text{D}_2\text{O}$ .

On en déduit que le polymère obtenu a donc plutôt la formule ci-dessous (Figure 111).

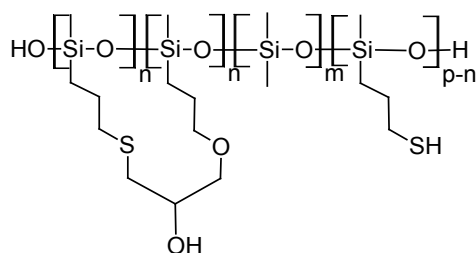


Figure 111 : Formule du premier polymère obtenu.

Le spectre obtenu par RMN  $^{29}\text{Si}$  (Figure 112) montre des pics très faibles vers -19 ppm et -21 ppm correspondant aux petits polymères cycliques du PDMS (cycles  $\text{D}^4$  et  $\text{D}^5$ ) : il y a donc peu de formation de petits cycles. Les pics entre -13,6 et -14,2 ppm sont attribuables aux Si-OH terminaux ( $\text{D}_1$ ) en fonction des groupements fonctionnels sur le silicium. Enfin les pics entre -22 à -23 ppm sont attribuables aux atomes de silicium doublement réticulés ( $\text{D}_2$ ).

Le ratio entre les pics  $\text{D}_1$  et  $\text{D}_2$  permet d'estimer le degré de polymérisation moyen, dans l'hypothèse de polymères linéaires : puisqu'il y a 2 silicium de type  $\text{D}_1$  pour chaque chaîne polymère linéaire, le nombre de silicium  $\text{D}_2$  présents dans un polymère ayant un ratio  $r = \text{D}_2 / \text{D}_1$  est  $\text{D}_2 = \text{D}_1 \cdot r$  soit  $2r$ . D'où le nombre total d'unités siliciées par chaîne  $n = \text{D}_1 + \text{D}_2 = 2r + 2$ . Ici  $r = 5$ , on peut donc estimer le degré de polymérisation moyen des fonctions siloxanes à 12.

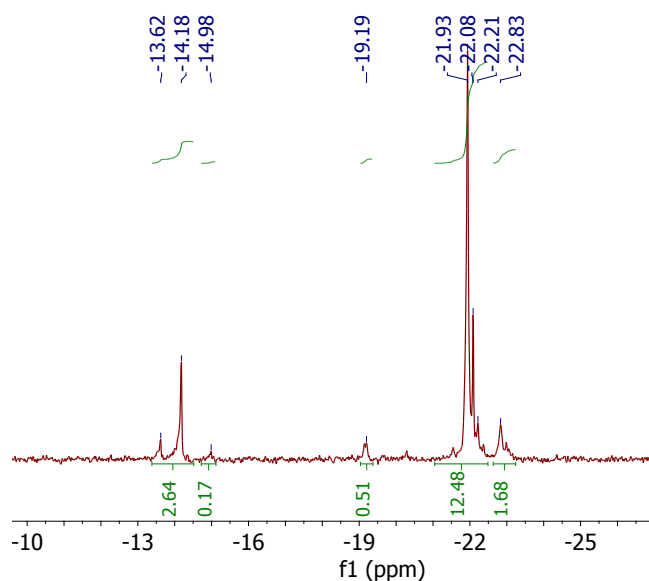


Figure 112 : RMN  $^{29}\text{Si}$  réalisée sur le polymère au GPDMS.

Cependant, comme il y a eu des couplages entre fonctions époxy et thiols, la taille des polymères obtenus est probablement plus élevée, ces couplages générant de la réticulation.

### B. FONCTIONNALISATION ET EXTRACTION DES PARTICULES D'OR.

Nous avons faits des essais sur chaque type de particules (sphère, bâtonnets, et bipyramides). Chaque type de particule a été purifié, puis fonctionnalisé à basse température à l'aide du polymère siliconé préparé précédemment. L'étape critique est l'étape d'extraction qui est réalisée de préférence juste avant utilisation des particules à l'aide d'un mélange THF/diéthylether. On observe alors une séparation de phase, et les particules passent dans la phase organique. La solution colloïdale d'or obtenue est alors utilisable pour la préparation de matériaux. Nous avons ensuite observé les particules en spectrophotométrie (Figure 113). On observe dans tous les cas un léger décalage vers le rouge des plasmons, bien plus importants dans le cas des bipyramides. De même un léger élargissement des bandes est perceptible mais ceci reste très limité. La fonctionnalisation est donc efficace.

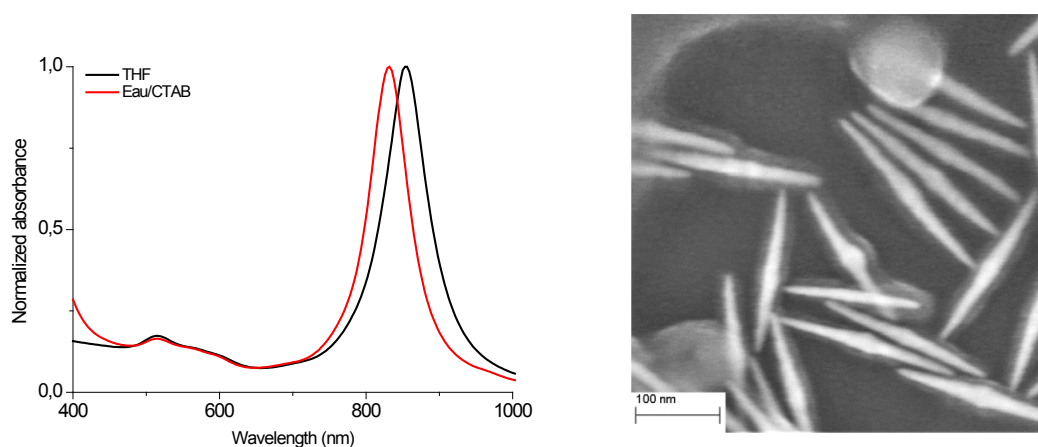


Figure 113 : Spectres UV-Vis des bipyramides avant et après fonctionnalisation (à gauche) et cliché MEB montrant le polymère à la surface de bipyramides allongées fonctionnalisées.

Le polymère a également pu être mis en évidence sur les particules en MEB (Coll. A. Ibanez., Institut Néel, Grenoble) sur des bipyramides allongées, on distingue alors une couche d'environ 5 à 10 nm à la surface des particules.

### C. APPLICATION A LA PURIFICATION DES BIPYRAMIDES ALLONGEES

Ces particules sont difficiles à centrifuger : lors de la centrifugation, le spectre des particules est altéré montrant une agrégation. Du fait de leur géométrie, un tel comportement n'est pas étonnant. L'acidification du milieu avant centrifugation limite le phénomène mais ne l'enraye pas.

Nous avons donc tenté une fonctionnalisation en milieu de synthèse. Nous avons alors observé au bout de 18 h une agrégation sélective des bipyramides, qui se déposent au fond du pot. L'élimination du surnageant est alors aisée et l'ajout de CTAC à plus de 140mM permet de laver les particules sans les redisperser (dans le cas des bipyramides, l'élimination de l'HQL ou MQL en excès est crucial, ces composés se dégradant sous forme de composés colorés dans le matériau final). Cette fonctionnalisation permet également de purifier l'échantillon quand celui-ci a quelques impuretés comme des nanoparticules d'autre forme (Figure 114).

Enfin, l'ajout d'eau ou de THF permet de remettre les particules en suspension, et même de les centrifuger, ce qui montre l'efficacité de la fonctionnalisation. C'est ainsi que nous avons pu réaliser les analyses en TEM, montrées dans le chapitre précédent.

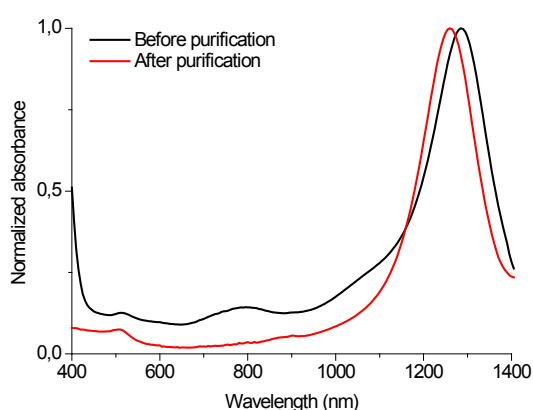


Figure 114 : Spectres UV-Vis de bipyramides allongées avant et après fonctionnalisation/purification dans l'eau.

### D. INFLUENCE SUR LES PROPRIETES OPTIQUES DES CHROMOPHORES

Nous avons utilisé les sphères et les bipyramides pour réaliser les premiers matériaux tests. Les bâtonnets seront testés ultérieurement. Afin de pouvoir mesurer l'effet des nanoparticules d'or sur les propriétés d'OPL, nous avons utilisé des matériaux contenant 50 mM de PE2 dans lesquels nous avons introduits les solutions colloïdales de particules d'or. A cette concentration, le chromophore présente des propriétés d'OPL convenables pour réaliser des mesures de limitation et nous espérons voir des effets significatifs de la présence des particules qui sont donc dispersées statistiquement dans le matériau.

Une autre approche aurait pu être de greffer les chromophores sur les particules en utilisant un espaceur afin de limiter le « quenching », mais les concentrations en chromophores dans les matériaux fins sont telles qu'il serait impossible de fixer assez de chromophores par particule pour se placer dans les mêmes conditions. Cependant, de tels essais seraient extrêmement intéressants même à de faibles concentrations en chromophore pour mieux comprendre les interactions chromophores/particules dans le cadre de l'OPL et sont une des perspectives de ces travaux. Nous nous sommes pour le moment concentrés sur une approche aisément et rapidement applicable à notre système.

Pour la réalisation des matériaux, nous avons choisi de commencer par deux tailles de sphères différentes, 23 et 45 nm en limitant la taille afin de limiter les phénomènes de diffusion de la lumière engendrés, et trois types de bipyramides, plus ou moins proches du visible afin d'étudier l'influence de la position de la bande plasmon des particules sur les propriétés en limitation optique. Les concentrations en Au<sup>0</sup> maximales ont été fixées à partir des gammes de concentrations du milieu de synthèse des particules (0,25 mM dans le cas des bipyramides, 0,5 mM pour les sphères de 45 nm et 1 mM pour les sphères de 23 nm que nous avons) pour les matériaux les plus concentrés. Nous avons ensuite réalisé des matériaux plus dilués en diminuant leur concentration d'un facteur 2 à chaque fois, tout en gardant 50 mM de PE2. Les matériaux ainsi préparés ont été polis optiquement pour les futures analyses en spectrométrie UV-Visible et en limitation (Figure 115).



Figure 115 : Matériaux dopés avec du PE2 et des particules d'or bipyramidales (les huit premiers à gauche) et sphériques (à droite).

Afin d'estimer les concentrations en particules introduites, nous avons utilisé les coefficients d'extinctions pour les sphères de la littérature<sup>191</sup> mais pour les bipyramides nous avons dû les calculer en réalisant des approximations. Tout d'abord, nous avons considéré que tout l'or du milieu de synthèse était réduit et que la densité atomique des particules d'or obtenues ne variaient pas par rapport à la structure c.f.c. habituelle de l'or, la structure de bipyramide pentagonale observée pour les clusters d'or n'ayant qu'une densité inférieure de 1 à 5 %<sup>192</sup>. Nous avons ensuite déterminé les dimensions des particules par TEM, et calculé le volume d'une particule en faisant une approximation de bi-cône tronqué, telle que :

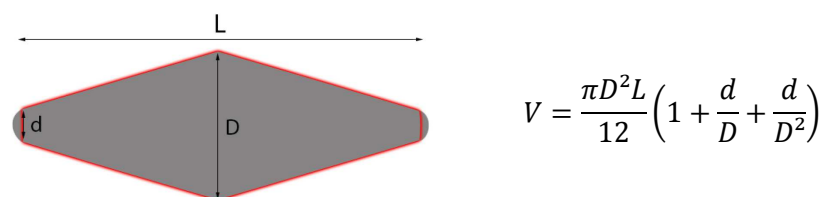


Figure 116 : Schéma d'une bipyramide et calcul du volume basé sur une approximation de bicône tronqué.

Où D est le diamètre central de la bipyramide, d le diamètre de la pointe considérée et L la longueur pointe à pointe (Figure 116).

Enfin, nous sommes remontés au nombre d'atomes d'or par particule avec l'approximation d'une densité c.f.c., puis au nombre de particules en solution et avons établi les coefficients d'extinctions par la loi de Beer-Lambert (Tableau 18). Ce calcul est donc peu précis suite aux approximations impliquées, mais il constitue une base de comparaison fiable.

Type de particules	Dimensions moyennes (D,L,d en nm) et absorbance	Coefficient d'extinction par particule retenu
Sphères SPR 530 nm	23 nm de diamètre (DLS)	$1,64 \cdot 10^9$
Sphères SPR 535 nm	45 nm de diamètre (DLS)	$15,2 \cdot 10^9$
Bipyramides LSPR 640 nm	$16 \pm 2$ ; $36 \pm 2$ ; $6 \pm 1$ (2,34)	$2,0 \cdot 10^9$
Bipyramides LSPR 700 nm	$21 \pm 2$ ; $50 \pm 2$ ; $8 \pm 1$ (3,46)	$7,2 \cdot 10^9$
Bipyramides LSPR 770 nm	$28 \pm 3$ ; $78 \pm 2$ ; $8 \pm 1$ (4,17)	$21,5 \cdot 10^9$

Tableau 18 : Propriétés des solutions de particules et coefficients d'extinction utilisés.

Nous avons ainsi pu estimer les concentrations en particules en solution et donc celles présentes dans nos matériaux. Ces valeurs sont présentées pour chaque matériau dans le tableau suivant (Tableau 19).

Nanosphères d'or				Nanobipyramides d'or			
Référence	Diamètre	Concentration en particules	[Au <sup>0</sup> ] (mM)	Référence	LSP (nm)	Concentration En particules	[Au <sup>0</sup> ] (mM)
S23-1	23 nm	0,06 nM	0,13	B640-1	640	0,29 nM	0,06
S23-2	23 nm	0,13 nM	0,25	B640-2	640	0,58 nM	0,13
S23-4	23 nm	0,25 nM	0,5	B640-4	640	1,15 nM	0,25
S23-8	23 nm	0,5 nM	1				
				B700-1	700	0,12 nM	0,06
S45-1	45 nm	0,013 nM	0,06	B700-2	700	0,24 nM	0,13
S45-2	45 nm	0,026 nM	0,13	B700-4	700	0,48 nM	0,25
S45-4	45 nm	0,052 nM	0,25				
S45-8	45 nm	0,1 nM	0,5	B770-1	770	0,048 nM	0,06
				B770-2	770	0,097 nM	0,13
				B770-4	770	0,19 nM	0,25

Tableau 19 : Tableau récapitulatif des concentrations des particules d'or dans les différents matériaux et références utilisées pour la suite.

Ce tableau donne les références qui seront utilisés pour désigner chaque matériau pour la suite dans un souci de clarté. Pour information, le dernier chiffre de la référence indique le rapport de concentration par rapport à l'échantillon le plus dilué pour un même type de particule. Par exemple S23-4 est 4 fois plus concentré que S23-1, et deux fois plus concentré que S23-2.

## 1) Caractérisation des matériaux en spectroscopie UV-visible

Les matériaux obtenus, polis, ont été mesurés en spectroscopie UV-Visible afin de vérifier la préservation des particules au sein de la matrice et de s'assurer de la bonne transmission des xérogels obtenus.

Pour les matériaux dopés avec des particules sphériques (Figure 117), outre la bande du PE2 dans l'UV, la bande plasmon caractéristiques des sphères d'or est bien présente aux environ de 530 nm. A cause de la coloration intense des sphères de 45 nm dans le visible, la transmission est fortement altérée (inférieure à 70 % dans les matériaux les plus concentrés) aux environ de 530 nm.

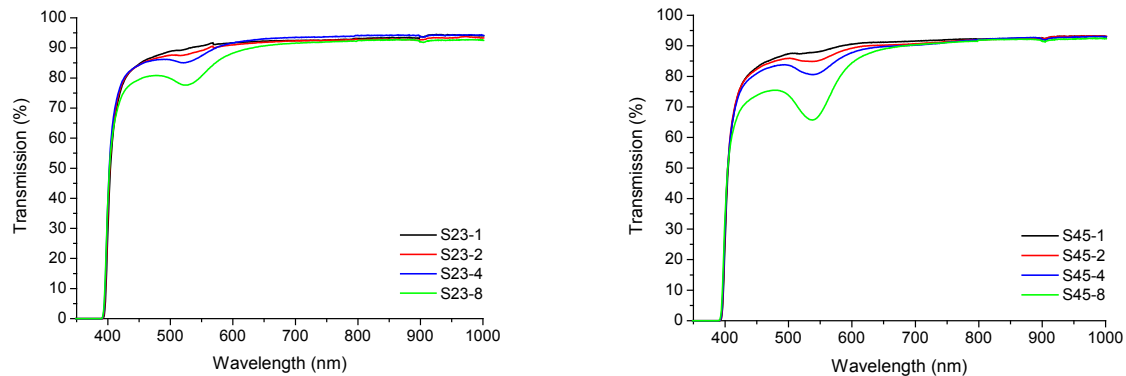


Figure 117 : Spectres UV-Visible pour les matériaux dopés PE2 contenant les sphères d'or de différentes tailles et à différentes concentrations.

Dans le cas des bipyramides (Figure 118), on observe les deux bandes plasmon caractéristiques avec un léger déplacement vers le bleu également, sauf pour les particules à 770 nm. Toutefois, ces dernières présentent un léger élargissement et une diminution de l'intensité de la bande plasmon (le plasmon est censé être plus intense que celui des échantillons B705) qui peut résulter d'une légère agrégation, ce qui déplace la position de la bande dans l'infrarouge. Ceci est particulièrement prononcé pour l'échantillon B770-2. La transmission dans le visible est affectée dans le cas des particules les plus concentrée surtout pour les échantillons B640, mais reste excellente pour les autres échantillons qui absorbent principalement dans l'infrarouge.

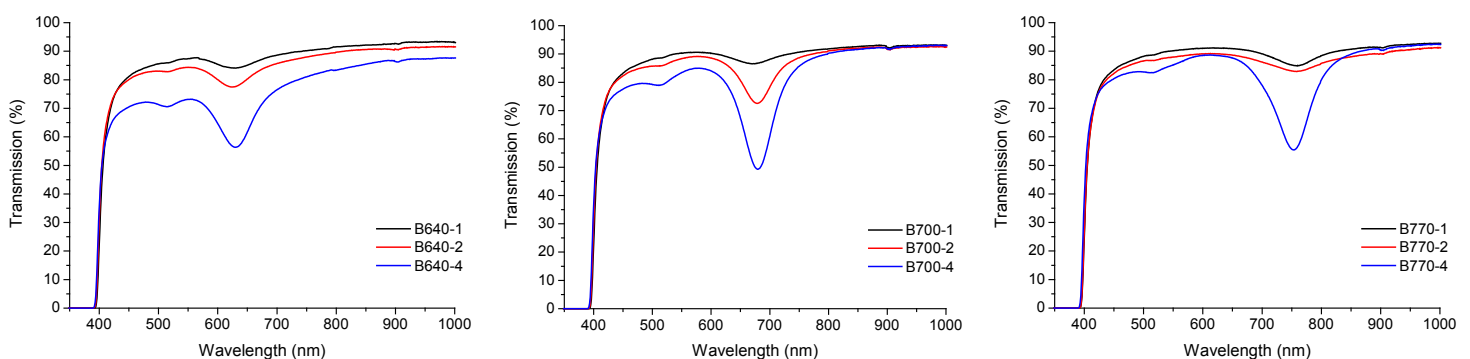


Figure 118 : Spectres UV-Visible pour les matériaux dopés PE2 contenant les bipyramides d'or de différentes tailles et à différentes concentrations.

## 2) Mesures en limitation optique et conclusions

Les matériaux ont enfin été analysés en limitation sur le même banc que celui utilisé au chapitre III, à 532 et 600 nm. Pour l'ensemble des tests, un matériau de référence contenant 50 mM de PE2 sans particules a été mesuré. Sa courbe a été reporté sur les mesures présentées Figure 119 et Figure 120.

Les matériaux contenant les nanosphères d'or (Figure 119) ne montrent aucune amélioration significative (voire une légère altération) en limitation à 532 nm, quelles que soient les concentrations et les tailles sauf le matériau S45-4, pour lequel le seuil de limitation s'abaisse de moitié environ. Ce comportement isolé est étonnant et n'a pas encore été compris, mais une hypothèse est la présence de phénomènes de diffusion non-linéaires, dus à la forte concentration en particules, conjugués à l'excitation parfaitement centrée sur la résonance plasmon des sphères de 45 nm.

A 600 nm, les sphères de 45 nm affichent des réductions du seuil de limitation allant jusqu'à 25 %. Cette fois, les concentrations les plus faibles semblent être les plus adaptées. Les sphères de 23 nm en revanche ont un effet bien plus modéré (10-15 % d'abaissement du seuil au maximum). La tendance au niveau des concentrations est identique à celles des particules de 45 nm, avec une meilleure exaltation des propriétés du PE2 pour les échantillons les plus dilués en particules.

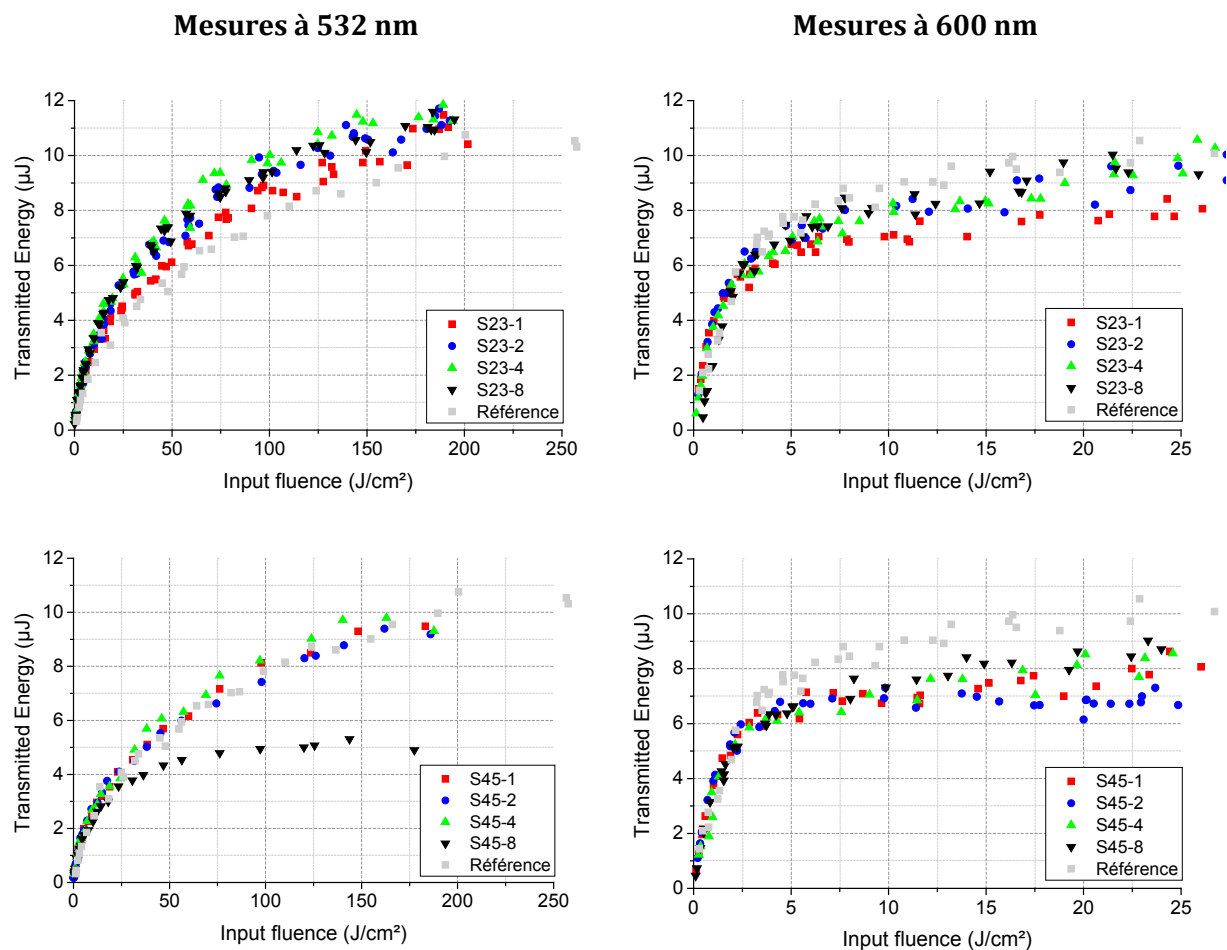
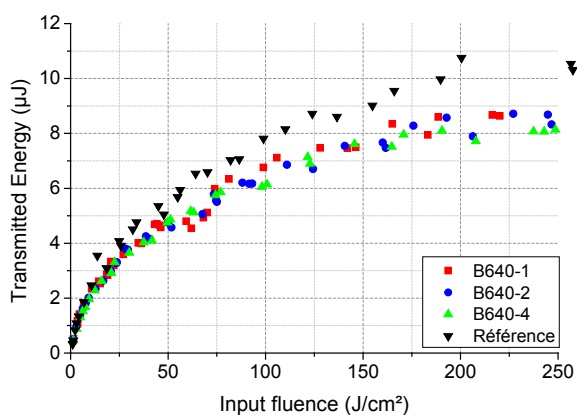


Figure 119 : Mesures de limitation optique réalisées sur les matériaux contenant 50 mM de PE2 pour différentes concentrations de sphères d'or de taille 23 et 45 nm de haut en bas.

Les matériaux dopés avec les nanobipyramides d'or affichent de meilleurs résultats (Figure 120). Pour la limitation à 532 nm, les gains sur le seuil de limitation sont faibles mais présents (de l'ordre de 20 %), sans réelle influence des concentrations en particules. Les bipyramides à 700 et 770 nm semblent légèrement plus efficaces que celles à 640 nm. Ce comportement peut être expliqué par leur plus grosse taille et leur pointe plus fine générant des champs plus intenses.



### Mesures à 532 nm



### Mesures à 600 nm

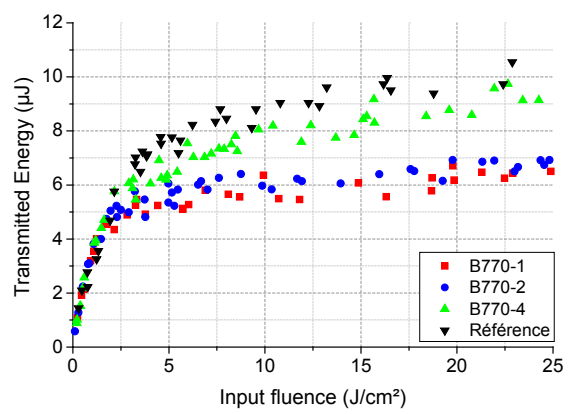
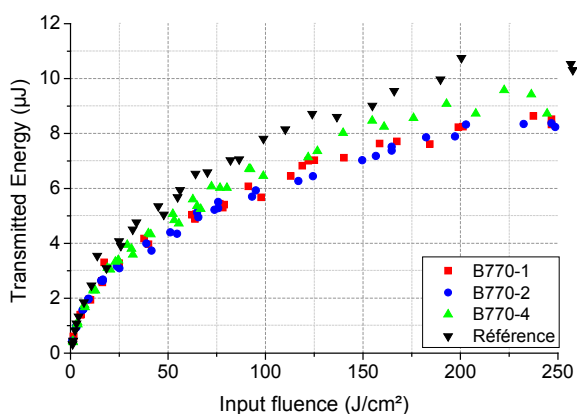
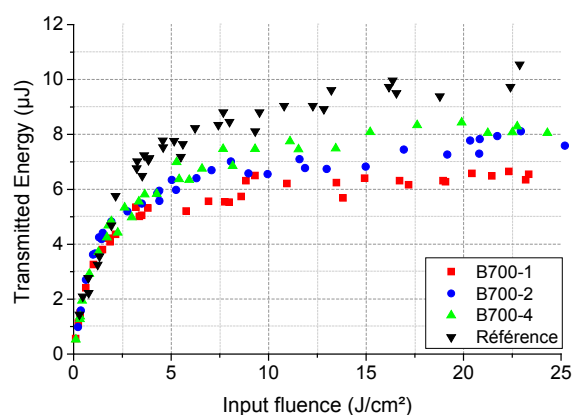
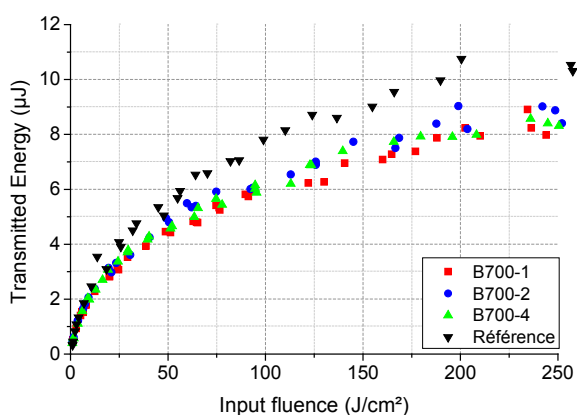
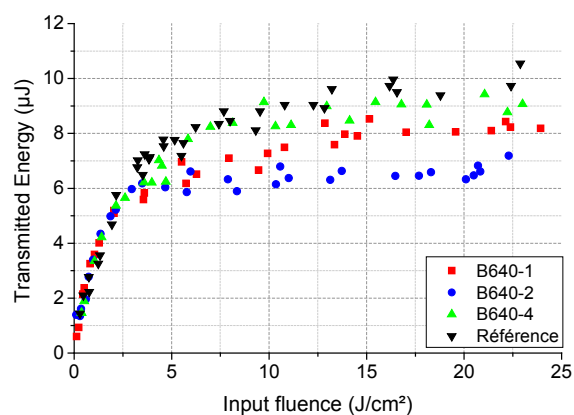


Figure 120 : Mesures de limitation optique réalisées sur les matériaux contenant 50 mM de PE2 pour différentes concentrations de bipyramides d'or présentant un plasmon longitudinal à 640, 700 et 770 nm respectivement de haut en bas.

A 600 nm, les effets sont beaucoup plus prononcés avec des réductions du seuil de limitation de l'ordre de 40 %. Les concentrations les plus faibles sont là aussi les meilleures, sauf dans le cas des bipyramides à 640 nm qui se comportent mieux pour la concentration intermédiaire. Les bipyramides à 700 et 770 nm ont des performances très proches, légèrement supérieures à celles à 640 nm ici aussi. L'agrégation des particules dans les matériaux B770-2 (voir Figure 118) semble avoir une influence positive : ceci peut être expliqué soit par des effets d'exaltation plus intenses au sein des agrégats, ou la concentration en particules qui est artificiellement réduite du fait de l'agrégation.

Au final, on voit que de manière globale, l'efficacité en limitation semble meilleure à faible concentration en particule qu'à concentration élevée. On observe donc bien un effet de type « quenching » à forte dose en particules, qui même s'il n'augmente pas fortement le seuil de limitation, nuit à toute amélioration. Dans les meilleures conditions, on observe des abaissements de 40 % du seuil de limitation ce qui est un plus non négligeable. L'effet semble plus impacté par la concentration en atomes d'or que la concentration en particules, ce qui se voit particulièrement entre les échantillons dopés avec les bipyramides B640-2 comparé à B770-1 et B770-2 où un facteur 10 au niveau des concentrations en particules est observable, malgré une efficacité similaire. L'effet de la taille des particules est donc marqué. Il y a également un effet de morphologie important observable entre bipyramides et sphères, ce qui va dans le sens d'effets d'exaltation classiques.

Les sphères de 45 nm, bien que moins efficaces que les bipyramides, semblent néanmoins être de bonnes candidates dans la plage de longueur d'onde étudiée. Le plus intéressant avec les bipyramides est que malgré un très faible recouvrement entre leur bande plasmon et la longueur d'onde d'excitation en limitation optique, l'amélioration observée est conséquente. Il serait donc intéressant de voir l'efficacité pour des longueurs d'onde d'excitation plus élevées. Par ailleurs, on note que les effets d'exaltation sont plus prononcés à 600 nm, longueur d'onde pour laquelle le chromophore PE2 est le moins efficace. Les seuils de limitation semblent même être plus faibles à cette longueur d'onde.

Aux concentrations en chromophore présentes, les distances entre les chromophores sont de l'ordre du nm. De plus, les particules sont réparties aléatoirement, donc le problème de la distance chromophores-particules ne peut pas réellement se résoudre vu qu'il y aura autant de chromophores à 2 nm qu'à 10 nm des particules. Il reste intéressant d'estimer la distance moyenne entre particules dans le matériau. Cette distance permet d'estimer la zone d'effet des particules. Si on considère le volume des particules négligeable devant le volume total du matériau et les particules réparties de manière parfaitement homogène on peut estimer la distance moyenne entre deux particules par la formule :

$$d = \sqrt[3]{\frac{1}{N \cdot C}}$$

Où N est le nombre d'Avogadro et C la concentration des objets en mol/L. La distance est donc obtenue en dm et convertie dans l'unité désirée.

Pour les matériaux étudiés, la distance entre particules, pour les concentrations les plus efficaces (donc les plus faibles sauf pour les bipyramides avec un plasmon à 640 nm), est de l'ordre de 3,3 µm pour les bipyramides à 770 nm, 2,4 µm et 1,4 µm pour celles à 700 et 640 nm respectivement. Pour les sphères de 23 nm on est à 3 µm et 5 µm pour celles de 45 nm. On voit donc que les particules sont effectivement très diluées dans le matériau et que la distance interparticulaire est supérieure de deux ordres de grandeur par rapport à la taille des particules. Il est donc difficile d'expliquer les résultats obtenus du fait des concentrations mises en jeu, car rien n'expliquerait qu'une augmentation d'un facteur 4 de la concentration en particules (soit une réduction des distances interparticulaires d'un facteur 1,6) soit suffisante pour quasiment annuler les effets d'exaltation.

Outre le phénomène de concentration du champ électrique de la lumière en surface des particules, on peut supposer que d'autres effets, tels des effets thermiques, entrent en jeu, mais il est difficile de conclure sur l'exact nature des phénomènes en présence.

#### IV. CONCLUSIONS

Nous sommes parvenus à mettre au point des procédés de synthèse pour des particules d'or de forme cylindrique et bipyramidales avec une très bonne pureté et un contrôle de leur morphologie particulièrement poussée dans le second cas. Ces particules ont été fonctionnalisées par un polysiloxane thiolé et intégrées avec succès dans nos matrices sol-gel dopées.

Les résultats obtenus en limitation se sont révélés concluants avec des baisses de 40 % du seuil de limitation. De nombreuses perspectives sont donc ouvertes et de plus amples études sur l'influence de la taille des particules et l'utilisation d'autres géométries serait intéressante, ainsi que le greffage direct des chromophores sur des particules.

Une des observations les plus prometteuses est que l'amélioration des propriétés de limitation ne semble pas liée fortement au recouvrement entre plasmon des particules et longueur d'onde d'excitation. Il serait utile de déterminer les raisons de ce phénomène et la gamme spectrale sur laquelle il peut être mis à profit.

Par ailleurs, les particules développées couvrant le NIR, il serait intéressant de les mettre en œuvre dans des matériaux pour la protection dans l'infrarouge afin de valider les améliorations observées dans le cadre de cette étude.

# PARTIE V : PARTIE EXPERIMENTALE / MODES OPERATOIRES DETAILLES

## I. CARACTERISATIONS – APPAREILS UTILISES

### 1) Analyses RMN

Les analyses en RMN liquide  $^{29}\text{Si}$  ont été réalisées sur un Bruker DRX400 (fréquence de 79 MHz pour le silicium), en mode découplé, en utilisant un capillaire d'acétone- $d_6$  comme solvant deutéré de référence. Des optimisations sur le temps de relaxation choisi ( $d_1$ ) ont permis d'utiliser un délai de 5 s.

Les analyses en RMN liquide sur noyau  $^1\text{H}$  ont été réalisées sur un Bruker DRX300 en utilisant l'acétone- $d_6$  ou  $\text{CDCl}_3$  selon les composés à analyser.

Les analyses en RMN solide sur noyau  $^{29}\text{Si}$  ont été réalisées découplées, sur un 500MHz WB Avance III Bruker à 99,36 MHz en utilisant la technique du MAS (Magic Angle Spinning) avec un temps de relaxation  $d_1=300\text{s}$  et une vitesse de rotation de 10 kHz.

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

### 2) Analyses infrarouge à transformée de Fourier

Les analyses ont été réalisées sur un Perkin-Elmer Spectrum 65 en mode ATR avec une résolution de  $4\text{ cm}^{-1}$ . Les analyses ATR ont été réalisées sur les échantillons en poudre ou, pour le cas des polymères, sur le liquide pur. Les résultats obtenus ont été mis en forme avec le logiciel OriginPro.

### 3) Détermination de porosité par adsorption-désorption d'azote (BET)

Les analyses BET ont été réalisées par adsorption de  $\text{N}_2$  à une température de 77 K. Les échantillons ont été broyés sous forme de grains d'environ 1 mm de diamètre et prétraités à  $120^\circ\text{C}$  sous vide pendant 24 h avant mesure afin d'éliminer d'une part les dernières traces de solvant pouvant gêner la mesure, ainsi que les gaz adsorbés d'autre part.

Pour les mesures de tailles de pores, la méthode BJH (Barret, Joyner et Halenda) a été utilisée.

### 4) Analyses ellipsométriques (indices de réfraction)

Les analyses ellipsométriques ont été réalisées sur un ellipsomètre SOPRA GES 5 équipé d'un détecteur à barrette CCD et d'une extension pour le proche infrarouge. Les angles de mesures choisis ont été  $50^\circ$  et  $70^\circ$ , et les mesures ont été réalisées en mode microspot. Les valeurs données pour les indices de réfraction correspondent à la moyenne de 3 mesures cohérentes pour une longueur d'onde de 500 nm. Le traitement des données a été réalisé sur le logiciel WinElli 2 à l'aide d'une loi de Cauchy.

### 5) Microscopie Electronique à Balayage

Les clichés MEB ont été réalisés à l'Institut Néel à Grenoble sur un MEB Zeiss Ultra plus (FESEM) équipé d'une colonne Gemini.

#### 6) Porosimétrie à diffusion de positronium

La mesure de porosité par annihilation de positronium (PALS) a été réalisée à l'aide d'un système de détection en coïncidence standard avec une résolution temporelle de 245 ps (FWHM). Les mesures ont été faites à température ambiante sous air.

#### 7) Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

Les mesures ont été réalisées sur une DSC Mettler Toledo à une vitesse de 2°C/min et les diagrammes obtenus ont été exploités avec le logiciel Star<sup>e</sup>.

#### 8) Spectrophotométrie et luminescence (matériaux pour la limitation)

Les spectres d'absorption ont été obtenus avec un spectrophotomètre UV-Vis-NIR CARY 5G.

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

#### 9) Analyses en limitation

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

#### 10) Spectrophotométrie UV-Visible-NIR (solutions de particules d'or)

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

#### 11) Analyse granulométrique (DLS)

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

#### 12) Microscopie Electronique en Transmission

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

## II. PROTOCOLES DE LA PARTIE II

### A. PREPARATION DES SOLS DE MTEOS

#### 1) Protocole initial

100 mL de MTEOS (0,5 mole) dans un ballon de 100 mL , sont mélangés avec 180 mL d'eau (soit  $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{MTEOS}}=20$ ) à pH=3,8. Le mélange biphasique obtenu est agité à l'ambiante jusqu'à ce qu'il devienne monophasique, indiquant l'hydrolyse du silane. Le mélange est alors agité durant 18h. Au bout de 18h, le milieu est concentré sous vide à température ambiante afin d'éliminer l'éthanol formé et de réduire le volume total à 100 mL .

La solution incolore obtenue est stockée à 2°C durant 6 jours, jusqu'à ce qu'une séparation de phase entre l'eau et les espèces silicatées s'opère : une phase très visqueuse composée majoritairement de MTEOS hydrolysé et partiellement condensé décante alors au fond du ballon. Cette phase est redispersée dans l'éther afin d'éliminer les dernières traces d'eau par décantation. La phase étherée est évaporée puis le résidu est repris dans le THF. Le sol obtenue est concentré par évaporation sous vide jusqu'à une concentration de 30% massique, filtré sur membrane PTFE 0.45  $\mu\text{m}$  et stocké à -24°C.

L'analyse RMN  $^{29}\text{Si}$  de ce sol a donné trois signaux à -47.9 ppm ( $T^1$ ), -57.4 ppm ( $T^2$ ) et -66 ppm ( $T^3$ ) ayant respectivement des aires relatives de 5, 55 et 40 %.

#### 2) Protocole utilisant l'acide citrique

100 mL de MTEOS (0,5 mole) dans un ballon de 100mL , sont mélangés avec 108 mL d'eau (soit  $r=n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{MTEOS}}=12$ ) et 1,8 g d'acide citrique. Le mélange biphasique obtenu est agité à l'ambiante jusqu'à ce qu'il devienne monophasique, indiquant l'hydrolyse du silane. L'agitation à l'ambiante est alors continué pendant 18h.

A la fin du chauffage, l'alcool est alors évaporé sous vide (évaporateur rotatif) à 45°C de sorte à éliminer les dernières traces d'alcool. Une phase très visqueuse composée majoritairement de MTEOS hydrolysé et partiellement condensé décante alors au fond du ballon. Cette phase est redispersé dans l'éther et la solution obtenue est lavée à l'eau deux à trois fois afin d'éliminer le maximum de catalyseur. La phase étherée est séchée sur  $\text{MgSO}_4$ , puis évaporée et le résidu est repris dans le THF. Le sol est concentré par évaporation sous vide, filtré sur membrane PTFE 0.45 $\mu\text{m}$  et stocké à -24°C.

Nous avons fait varier le rapport d'hydrolyse entre 6 et 14, la concentration en acide citrique de 2 à 20 g/L et la température de 25 à 45°C.

La RMN  $^{29}\text{Si}$  (Tableau 20) a été réalisée sur les sols pouvant être isolés dans le THF sans problème, avec un capillaire d'acétone- $d_6$  comme référence. Les signaux sont donnés avec l'aire relative correspondant à chaque pic. Aucun autre signal que les  $T^1$ ,  $T^2$  et  $T^3$  n'a été identifié.

Paramètres utilisés	Signaux RMN <sup>29</sup> Si : T <sup>1</sup> T <sup>2</sup> et T <sup>3</sup> (ppm)	% aire des T <sup>1</sup>	% aire des T <sup>2</sup>	% aire des T <sup>3</sup>	Taux de condensation T <sub>c</sub>
r=10, [AC]=20 g/L, T=25°C	-48,5 ; -57,3 ; -66,2	3	37	60	85 %
r=12, [AC]=20 g/L, T=25°C	-48,6 ; -57,8 ; -66,3	3	35	62	86 %
r=14, [AC]=20 g/L, T=25°C	-48,7 ; -57,7 ; -66,2	2	37	61	86 %
r=20, [AC]=20 g/L, T=25°C	- ; -58,3 ; -66,4	<1	27	73	91 %
r=12, [AC]=20 g/L, T=35°C	-48,8 ; -57,9 ; -66,2	1	33	67	88 %
r=12, [AC]=20 g/L, T=45°C	- ; -58,3 ; -66,4	<1	30	70	90 %
r=12, [AC]=10 g/L, T=35°C	-48,7 ; -57,9 ; -66,3	2	39	59	85 %
r=12, [AC]=10 g/L, T=45°C	-48,6 ; -57,8 ; -66,2	1	34	65	88 %
r=20, [AC]=10 g/L, T=45°C	-48,5 ; -57,6 ; -66,4	4	45	51	82 %
r=12, [AC]=15 g/L, T=45°C	- ; -57,9 ; -66,2	<1	32	68	89 %

Tableau 20 : Résultats en analyse RMN <sup>29</sup>Si pour les sols obtenus avec l'acide citrique comme catalyseur.

### 3) Protocole avec chauffage haute température (catalyseur HCl) :

100 mL de MTEOS (0,5 mole) dans un ballon de 100mL équipé d'un réfrigérant, sont mélangés avec 108 mL d'eau (soit  $n_{H_2O}/n_{MTEOS}=12$ ) à pH=3,5. Le mélange biphasique obtenu est agité à l'ambiante jusqu'à ce qu'il devienne monophasique, indiquant l'hydrolyse du silane. Le mélange est alors porté à 85°C durant 18h.

A la fin du chauffage, l'alcool est alors évaporé sous vide (évaporateur rotatif) à 45°C de sorte à éliminer les dernières traces d'alcool. Une phase très visqueuse composée majoritairement de MTEOS hydrolysé et partiellement condensé décanse alors au fond du ballon. Cette phase est redispersé dans l'éther et la solution obtenue est lavée à l'eau deux à trois fois afin d'éliminer le maximum de catalyseur. La phase étherée est séchée sur MgSO<sub>4</sub>, puis évaporée et le résidu est repris dans le THF. Le sol est concentré par évaporation sous vide, filtré sur membrane PTFE 0.45µm et stocké à -24°C.

Nous avons fait varier la température de 25°C à 115°C lors des différents essais.

La RMN <sup>29</sup>Si a été réalisée sur les sols dans le THF (Tableau 21), avec un capillaire d'acétone-d<sub>6</sub> comme référence. Les signaux sont donnés avec l'aire relative correspondant à chaque pic. Aucun autre signal que les T<sup>1</sup>, T<sup>2</sup> et T<sup>3</sup> n'a été identifié.

Température	Signaux RMN <sup>29</sup> Si : T <sup>1</sup> T <sup>2</sup> et T <sup>3</sup> (ppm)	% aire des T <sup>1</sup>	% aire des T <sup>2</sup>	% aire des T <sup>3</sup>	Taux de condensation T <sub>c</sub>
25°C	-48,4 ; -57,4 ; -66,4	16	56	28	70 %
45°C	-48,5 ; -57,5 ; -66,3	13	61	26	71 %
85°C	-48,7 ; -57,7 ; -66,3	5	41	54	83 %
110°C	-48,7 ; -57,5 ; -66,2	4	42	54	83 %
115°C	-48,8 ; -57,7 ; -66,3	3	37	60	85 %

Tableau 21 : Résultats en analyse RMN <sup>29</sup>Si pour les sols obtenus par ébullition.

### 4) Protocole reposant sur la distillation de l'éthanol :

100 mL de MTEOS (0,5 mole) dans un ballon de 100mL équipé d'une colonne à distiller, sont mélangés avec 108 mL d'eau (soit  $n_{H_2O}/n_{MTEOS}=12$ ) à pH=3,5. Le mélange biphasique obtenu est agité à l'ambiante jusqu'à ce qu'il devienne monophasique, indiquant l'hydrolyse du silane. Le

mélange est alors porté à 130°C. L'éthanol formé au cours de la réaction est alors distillé au fur et à mesure. Une agitation vigoureuse est maintenue au cours de tout le procédé.

Quand le milieu devient blanc, le chauffage est prolongé pendant dix minutes, puis 100 mL d'eau glacée sont ajoutés et le chauffage est arrêté. L'agitation est stoppée et une phase blanche visqueuse composée majoritairement de MTEOS hydrolysé et partiellement condensé décante alors au fond du ballon. Le surnageant (phase aqueuse) est éliminé, puis la phase silicatée est redispersée dans l'éther et la solution obtenue est lavée à l'eau deux à trois fois afin d'éliminer le maximum de catalyseur. La phase étherée est séchée sur MgSO<sub>4</sub>, puis évaporée et le résidu est repris dans le THF. Le sol est concentré par évaporation sous vide, filtré sur membrane PTFE 0.45µm et stocké à -24°C.

La RMN <sup>29</sup>Si a été réalisée sur le sol dans le THF, avec un capillaire d'acétone-d<sub>6</sub> comme référence. Les signaux sont donnés avec l'aire relative correspondant à chaque pic. Aucun autre signal que les T<sup>1</sup>, T<sup>2</sup> et T<sup>3</sup> n'a été identifié.

<sup>29</sup>Si NMR (79 MHz, THF/Acétone-d<sub>6</sub>) δ -48.7 (T<sup>1</sup>, 4 %), -58.0 ppm (T<sup>2</sup>, 43 %) et -66.9 ppm (T<sup>3</sup>, 53 %). TC = 83 %

## *B. PREPARATION DES MATERIAUX*

### 1) Gélification par ajout d'aminosilanes

1g de sol à 30 % massique est pesé dans un moule en PFA puis 45 µL d'APTÉS sont ajoutés. Le mélange est agité puis le moule est fermé à l'aide d'un bouchon et placé à l'étuve à 45°C.

Après gélification, le moule est ouvert partiellement et le matériau est laissé à sécher pendant 24 à 48h. Les matériaux obtenus sont ensuite traités une nuit à 80°C

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

Divers aminosilanes ont été testés (APTMS, MAPTMS, DMAPMS), et les quantités additionnées ont été testées de 45 à 150 µL.

### 2) Gélification par ajout de triméthoxysilane

1g de sol à 30 % massique est pesé dans un moule en PFA puis 40 µL de triméthoxysilane sont ajoutés. Le mélange est agité, puis le moule est fermé à l'aide d'un bouchon et placé à l'étuve à 45°C.

Après gélification, le moule est ouvert partiellement et le matériau est laissé à sécher pendant 24 à 48h. Les matériaux obtenus sont ensuite traités une nuit à 80°C

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

### 3) Gélification par ajout de triméthoxysilane et de CsF



Deux masses de 0,5 g de sol à 30 % massique sont pesés dans deux moules en PFA. Dans le premier moule 20  $\mu\text{L}$  de triméthoxysilane sont ajoutés. Dans le second moule, 20  $\mu\text{L}$  de solution de fluorure de césium (0,1 % massique dans l'éthanol) sont ajoutés. Le contenu du second moule est alors versé dans le premier, et le mélange est agité vigoureusement, puis le moule est fermé à l'aide d'un bouchon et placé à l'étuve à 45°C.

Après gélification, le moule est ouvert partiellement et le matériau est laissé à sécher pendant 24 à 48h. Les matériaux obtenus sont ensuite traités une nuit à 80°C.

#### 4) Matériaux poreux

1 g de sol à 30 % massique dans le méthanol est pesé dans un moule en PFA puis 150  $\mu\text{L}$  d'eau sont ajoutés. Après agitation, 45  $\mu\text{L}$  d'APTES sont additionnés. Le mélange est agité une seconde fois puis le moule est fermé à l'aide d'un bouchon et placé à l'étuve à 45°C.

Après gélification, le moule est ouvert partiellement et le matériau est laissé à sécher pendant 48 à 72h. Les matériaux obtenus sont ensuite traités une nuit à 80°C.

Différents essais ont été réalisés en faisant varier la quantité d'eau de 100 à 250  $\mu\text{L}$ . La porosité a été mesurée par BET (591  $\text{m}^2/\text{g}$  pour 150  $\mu\text{L}$  d'eau et 388  $\text{m}^2/\text{g}$  pour 250  $\mu\text{L}$  d'eau). La répartition en taille des pores a été obtenue par méthode BJH (voir Annexe II).

#### *C. PREPARATION DES AMIDOSILANES*

Dans un ballon de 250 mL sous argon contenant 11,7 mL (50 mmol) d'APTES, 8,4 mL de triéthylamine (60 mmol) et 150 mL d'éther éthylique et d'un réfrigérant sont ajoutés 3,5 mL (49,5 mmol) de chlorure d'acétyle au goutte à goutte sous agitation vigoureuse. Une fois l'ajout terminé, l'agitation est continuée pendant 30 minutes puis le contenu du ballon est filtré sur une très courte colonne de silice (2 cm). Le précipité est rincé avec 50 mL d'éther puis le filtrat est évaporé sous vide pour donner 11,9 g (90 %) d'acétamidopropyltriéthoxysilane sous forme d'un liquide visqueux incolore.

La synthèse a également été réalisée avec le chlorure de propionyle, le chlorure de valéryle et le chlorure d'hexanoyle, donnant des rendements respectifs de 89, 88 et 86 %. Les composés obtenus pour les chlorures d'acides en C2, C3 et C5 ont été analysés en RMN  $^1\text{H}$  et RMN  $^{29}\text{Si}$ .

Acétamidopropyltriéthoxysilane (C2-ADPTES) :

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz, DMSO)  $\delta$  7.79 (s, 1H), 3.73 (q,  $J = 7.0$  Hz, 6H), 2.98 (dd,  $J = 13.0, 7.1$  Hz, 2H), 1.77 (s, 3H), 1.52 – 1.34 (m, 2H), 1.14 (t,  $J = 7.0$  Hz, 9H), 0.64 – 0.43 (m, 2H).

$^{29}\text{Si}$  NMR (79 MHz, DMSO)  $\delta$  -45.1 (s).

Propanamidopropyltriéthoxysilane (C3-ADPTES) :

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  5.91 (s, 1H), 3.81 (q,  $J = 7.0$  Hz, 6H), 3.24 (dd,  $J = 12.9, 6.9$  Hz, 2H), 2.19 (q,  $J = 6.8$  Hz, 2H), 1.41 – 1.29 (m, 2H), 1.23 (t,  $J = 7.0$  Hz, 9H), 1.15 (t,  $J = 6.9$  Hz, 3H), 0.67 – 0.60 (m, 2H).

$^{29}\text{Si}$  NMR (79 MHz, DMSO)  $\delta$  -45.1 (s).

Valéramidopropyltriéthoxysilane (C5-ADPTES) :

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  5.85 (s, 1H), 3.82 (q,  $J = 7.0$  Hz, 6H), 3.25 (dd,  $J = 12.8, 6.9$  Hz, 2H), 2.25 – 2.08 (m, 2H), 1.74 – 1.51 (m, 4H), 1.41 – 1.29 (m, 2H), 1.23 (t,  $J = 7.0$  Hz, 9H), 0.92 (t,  $J = 7.3$  Hz, 3H), 0.67 – 0.60 (m, 2H).

$^{29}\text{Si}$  NMR (79 MHz, DMSO)  $\delta$  -45.1 (s).

#### D. PREPARATION DES SOLS DE SILANES AUTRES QUE LE MTEOS

Pour les sols hydrophobes réalisés à partir d'ethyltriéthoxysilane, de vinyltriéthoxysilane, de propyltriéthoxysilane ou de phényltriéthoxysilane, le procédé reposant sur la distillation de l'éthanol formé a été utilisé avec un rapport d'hydrolyse  $r=12$  et un pH de 3 pour la phase aqueuse.

Pour les sols hydrophiles contenant du GLYMO ou des amidosilanes, le procédé reposant sur la distillation de l'éthanol ( $r=12$ ,  $\text{pH}=3$ ) et le procédé utilisant l'acide citrique ( $r=12$ , 10g/L d'acide citrique) ont été utilisés avec succès. L'ajout d'éthanol (10 % en volume) dans l'éther a toutefois été nécessaire pour pouvoir extraire les sols obtenus de la phase aqueuse. L'élimination des dernières traces d'eau a été faite par distillation azéotropique sous vide. Une fois l'éthanol éliminé au maximum, le THF a été ajouté et la concentration du sol ajustée à 30 % en poids.

La RMN  $^{29}\text{Si}$  a été réalisée sur les sols dans le THF (Tableau 22), avec un capillaire d'acétone- $d_6$  comme référence. Les signaux sont donnés avec l'aire relative correspondant à chaque pic. Aucun autre signal que les T<sup>1</sup>, T<sup>2</sup> et T<sup>3</sup> n'a été identifié.

Silanes utilisés	Signaux RMN $^{29}\text{Si}$ : T <sup>1</sup> T <sup>2</sup> et T <sup>3</sup> (ppm)	% aire des T <sup>1</sup>	% aire des T <sup>2</sup>	% aire des T <sup>3</sup>	Taux de condensation T <sub>c</sub>
VTEOS	- ; -72,4 ; -80,1	<1	30	70	90 %
ETEOS	-49,7 ; -58,9 ; -68,5	14	60	26	75 %
PTEOS	-49,9 ; -59 ; -68,5	24	56	20	65 %
GLYMO/MTEOS (80:20)	-49,2 ; -57,9 ; -66,3	7	39	54	82 %
C2ADPTES/MTEOS (80:20)	-49,7 ; -58,1 ; -67,1	4	37	59	85 %
C2ADPTES/MTEOS (60:40)	-50 ; -58,1 ; -67	6	35	59	84 %
C3ADPTES/MTEOS (67:33)	-49,9 ; -58,2 ; -67	5	39	56	83 %
C6ADPTES/MTEOS (60:40)	-49,7 ; -58,2 ; -67	9	54	37	76 %

Tableau 22 : Résultats en analyse RMN  $^{29}\text{Si}$  pour les différents sols préparés avec d'autres silanes que le MTEOS.

### III. PROTOCOLES DE LA PARTIE III

#### A. CALCUL DES CONCENTRATIONS

Pour les calculs des masses de chromophores à mettre en jeu ainsi que les concentrations dans les matériaux finaux, les calculs ont été réalisés en considérant la densité du matériau égale à 1.22 pour les matériaux faiblement dopés (moins de 10 % en poids) et 1,26 pour les matériaux hautement dopés (30 % en poids et plus), permettant ainsi de calculer le volume des matériaux finaux.

Ces valeurs de densité ont été obtenues sur une balance Mettler XS équipée d'un kit de mesure de densité par nos partenaires de l'AFRL. Ce système électronique s'appuie sur le principe

d'Archimède en comparant le poids du matériau dans l'air et le poids du matériau suspendu dans un liquide de densité connue. Il est ainsi possible de remonter à la densité du matériau.

### *B. PREPARATION DES MATERIAUX DOPES AVEC PE1, PE2 ET PE3*

La masse désirée du ou des chromophores est pesée dans un moule en TFA, puis dissoute dans le minimum de THF, au maximum 500 $\mu$ L (par mL de sol engagé), à chaud si nécessaire. 1 g de sol à 30% massique est alors ajouté. Le mélange est agité (et éventuellement chauffé en cas de recristallisation des chromophores) puis filtré sur filtre PTFE 0,45  $\mu$ m. 45 $\mu$ L d'APTES sont alors additionnés et le moule est fermé à l'aide d'un bouchon puis placé à l'étuve à 45°C.

Après gélification, le moule est ouvert partiellement et le matériau est laissé à sécher pendant 24 à 48h. Les matériaux obtenus sont ensuite traités une nuit à 80°C. Le polissage et les mesures spectroscopiques ont été assurés par notre partenaire FOI et l'Université de Trondheim.

### *C. PREPARATION DES MATERIAUX POUR L'INFRAROUGE*

La masse désirée de chromophore AZ1 est pesée dans un moule en TFA, puis dissoute dans le minimum de THF. 1 g de sol à 30 % massique est alors ajouté. Le mélange est agité puis filtré sur filtre PTFE 0,45  $\mu$ m. 40  $\mu$ L de triméthoxysilane sont alors additionnés et le moule est fermé à l'aide d'un bouchon puis placé à l'étuve à 45°C.

Après gélification, le moule est ouvert partiellement et le matériau est laissé à sécher pendant 24 à 48 h. Les matériaux obtenus sont ensuite traités une nuit à 80°C. Le polissage a été réalisé manuellement à l'aide de papier abrasif de qualité optique (P5000) et les mesures spectroscopiques ont été réalisés par le groupe Thalès.

### *D. PREPARATION DES SYSTEMES ASSEMBLES*

Pour la réalisation des assemblages de matériau, un sol de MTEOS a été concentré à 96 % en masse dans l'éthanol par évaporation sous vide avec changement de solvant. Ce sol a ensuite été utilisé comme colle pour assembler des matériaux de 2 cm de diamètre.

Les collages de chaque face de l'assemblage ont été réalisés successivement en mettant en jeu 20  $\mu$ L de sol concentré pour chaque collage. Une pression d'environ 60 g/cm<sup>2</sup> a été exercée pendant 72 h à 45°C afin d'assurer l'adhésion.

## IV. PROTOCOLES DE LA PARTIE IV

### *A. MODE OPERATOIRE FINAL DE LA SYNTHÈSE DES BATONNETS D'OR*

**Préparation de la solution de germes** : on ajoute sous agitation 100  $\mu$ L d'une solution de NaBH<sub>4</sub>/NaOH à 50 mM glacée fraîchement préparée dans 8mL d'une solution contenant 0,1 M de CTAB, 0,25 mM d'HAuCl<sub>4</sub> et 150  $\mu$ L d'une solution d'HBr à 0,2 M. Après deux minutes d'agitation, la solution est laissée 2-3 minutes à l'ambiante puis utilisée.

**Croissance des bâtonnets** : La solution de croissance est préparée par mélange de 2mL de solution de CTAB à 0,12 M contenant 1,25 g/L de BDAC, avec 2mL d'une solution d'HAuCl<sub>4</sub> à 0,5 mM suivi de l'addition d'une solution d'AgNO<sub>3</sub> à 5 mM (entre 15 et 55  $\mu$ L selon l'AR désiré).

Après agitation douce, 25  $\mu\text{L}$  d'une solution à 8 % d' $\text{Al}(\text{acac})_3$  dans le THF sont ajoutés, puis le volume désiré de germes (entre 10 et 300  $\mu\text{L}$ ) est alors introduit. La croissance se fait à 45°C en 24 à 48 h. Les bâtonnets obtenus sont purifiés par centrifugation à 8000 rpm pendant 15 à 60 minutes.

#### *B. MODE OPERATOIRE DE LA SYNTHÈSE DES BIPYRAMIDES D'OR CLASSIQUES*

On ajoute en une à deux secondes sous agitation (1000 rpm), 100  $\mu\text{L}$  d'une solution de  $\text{NaBH}_4/\text{NaOH}$  à 50 mM glacée fraîchement préparée dans 8 mL d'une solution contenant 0,45 M de CTAC, 0,25 mM d' $\text{HAuCl}_4$  à 20°C et 180  $\mu\text{L}$  d'une solution d' $\text{HNO}_3$  à 0,1 M. Après deux minutes d'agitation, la solution est alors chauffée 60 minutes à 85°C au bain marie. Après refroidissement à l'ambiante, la solution est alors prête à être utilisée.

**Croissance avec un seul ajout de réducteur :** La solution de croissance est préparée à 20-25°C par mélange de 2 mL de solution de CTAB à 0,95 M avec 2 mL d'une solution d' $\text{HAuCl}_4$  à 0,5 mM suivi de l'addition de 36  $\mu\text{L}$  d'une solution d' $\text{AgNO}_3$  à 5 mM. Après agitation douce, 55  $\mu\text{L}$  d'une solution à 0,4 M d'hydroxyquinoline (ou 38  $\mu\text{L}$  d'une solution à 0,4 M en 2-méthyl-8-hydroxyquinoline) dans l'alcool sont ajoutés, puis le volume désiré de germes (40  $\mu\text{L}$  pour les essais) est alors introduit. La croissance se fait alors à 45°C en 60 à 90 minutes.

**Croissance avec deux ajouts de réducteur :** La solution de croissance est préparée à 20-25°C par mélange de 2 mL de solution de CTAB à 0,95 M avec 2 mL d'une solution d' $\text{HAuCl}_4$  à 0,5 mM suivi de l'addition de 36  $\mu\text{L}$  d'une solution d' $\text{AgNO}_3$  à 5 mM. Après agitation douce, 35  $\mu\text{L}$  d'une solution à 0,4 M d'hydroxyquinoline (ou 23  $\mu\text{L}$  d'une solution à 0,4 M en 2-méthyl-8-hydroxyquinoline) dans l'alcool sont ajoutés, puis le volume désiré de germes (40  $\mu\text{L}$  pour les essais) est alors introduit puis la solution est placée à l'étuve à 45°C. Entre 10 et 30 minutes plus tard, un second ajout de 25  $\mu\text{L}$  de 8-hydroxyquinoline (ou 23  $\mu\text{L}$  de 2-méthyl-8-hydroxyquinoline) à 0,4 M est réalisé, puis la croissance des particules est poursuivie à 45°C pendant 30 à 60 minutes.

Les particules obtenues sont purifiées par centrifugation à 8000 rpm pendant 10 à 60 minutes.

#### *C. MODE OPERATOIRE FINAL DE LA SYNTHÈSE DES BIPYRAMIDES D'OR ÉTIRÉES*

Les conditions opératoires sont identiques à celles des bipyramides normales sauf que le milieu de croissance est constitué d'un mélange de CTAC (140 mM) et CTAB (0,5 à 3 g/L). Les volumes de réducteur pendant la croissance sont augmentés de 10 % et la quantité d'argent introduite est diminuée à 25  $\mu\text{L}$  au lieu de 36  $\mu\text{L}$  (de solution à 5 mM).

Toutes les autres conditions sont identiques et les germes utilisés sont les mêmes que pour les bipyramides normales. La purification nécessite une fonctionnalisation préalable (voir IV.E page 126).

#### *D. MODE OPERATOIRE DE LA SYNTHÈSE DES POLYMERES FONCTIONNELS*

8,3 mL (46,95 mmoles) de diéthoxydiméthylsilane, 760  $\mu\text{L}$  (4,18 mmoles) de (3-mercaptopropyl)-méthyl-diméthoxysilane et 780  $\mu\text{L}$  (3,62 mmoles) de (3-glycidoxypropyl)-méthyl-diméthoxysilane sont ajoutés à un mélange de 4 mL d'eau MilliQ et 40  $\mu\text{L}$  d' $\text{HCl}$  (0,1 M) dans un ballon surmonté d'un réfrigérant. Après 20 minutes d'agitation à température ambiante,

380  $\mu\text{L}$  de triéthylamine (2,7 mmol) sont ajoutés puis le mélange est chauffé à 120°C pendant deux heures. Les solvants sont ensuite distillés à 120°C afin d'éliminer la triéthylamine et le méthanol. Le résidu obtenu est enfin dilué dans 30 mL d'éthanol pour stockage.

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  3.92 – 3.81 (m,  $\approx 1\text{H}$ ), 3.59 – 3.43 (m,  $\approx 2\text{H}$ ), 3.50 – 3.38 (m,  $\approx 2\text{H}$ ), 2.74 – 2.56 (m,  $\approx 2\text{H}$ ), 2.65 – 2.46 (m,  $\approx 2\text{H}$ ), 1.81 – 1.53 (m,  $\approx 4\text{H}$ ), 1.33 (t,  $J = 7.1$  Hz,  $\approx 0.3 \times 1\text{H}$ ), 0.72 – 0.54 (m,  $\approx 2\text{H}$ ), 0.60 – 0.41 (m,  $\approx 2\text{H}$ ), 0.19 – 0.02 (m,  $\approx 6\text{H} + 13 \times 6\text{H}$ ).

$^{29}\text{Si}$  NMR (99 MHz, Acétone)  $\delta$  -13.62 ( $\text{D}^1 \text{OH}$ ), -14.18 ( $\text{D}^1 \text{OH}$ ), -14.98 ( $\text{D}^1 \text{OH}$ ), -19.19 (cycles  $\text{D}_4$ ), -21.93 à -22.21 ( $\text{D}^2$ ), -22.83 ( $\text{D}^2$ ).

Proportions (aires) respectives des signaux en RMN  $^{29}\text{Si}$  : 0.26, 1.00, 0.08, 0.24, 5.82, 0.79

### *E. FONCTIONNALISATION DES PARTICULES*

100  $\mu\text{L}$  de polymère à 1% dans l'éthanol sont introduits dans 4 mL de solution de particules d'or (à la concentration du milieu de synthèse soit 0,25 mM en  $\text{Au}^0$ ). La solution obtenue est soniquée 5 minutes au bain à ultrason puis entreposée à 45°C durant une nuit. Les particules obtenues peuvent être purifiées par centrifugation à 8000 rpm (de 10 à 60 minutes selon la taille des particules) ou par précipitation en présence de 0,3 M de NaCl pour les bipyramides allongées.

Cette fonctionnalisation est suffisante pour le stockage des particules dans l'eau à long terme et l'intégration des particules bipyramidales simples et les sphères de moins de 30 nm dans les matériaux. Pour l'intégration des sphères de 45 nm et les bipyramides allongées dans les matrices sol-gel, une température de 90°C pendant une nuit est nécessaire.

### *F. PREPARATION DES MATERIAUX COMPOSITES PARTICULES/CHROMOPHORES*

**Extraction des particules d'or dans le THF** : Dans 2 mL de particules d'or fonctionnalisées dans l'eau sont ajoutés 2 mL de THF sous agitation, suivis de 0,4 mL d'éther éthylique. Le mélange devient hétérogène et une séparation de phase entre une phase riche en eau et une phase riche en éther s'opère. Si le mélange reste homogène, de l'éther éthylique est rajouté par doses de 50  $\mu\text{L}$  jusqu'à apparition d'un trouble. L'agitation est arrêtée et après décantation, la phase aqueuse est éliminée et la phase organique est diluée avec du THF jusqu'à un volume de 2 mL.

**Réalisation des matériaux** : La réalisation des matériaux se fait de la manière décrite précédemment page 124 en III.B. La seule modification est l'addition des particules d'or dans le THF dans le sol, juste avant l'ajout de l'APTES.

## CONCLUSION GENERALE

Au cours de ce travail, nous nous sommes intéressés à la réalisation de matériaux monolithiques pour l'optique par une approche sol-gel. Ce procédé permet l'incorporation de molécules optiquement actives et de nanoparticules, qui donnent des propriétés novatrices aux matériaux obtenus. Nous nous sommes particulièrement intéressés aux propriétés d'absorption non-linéaire, dans l'optique de la réalisation de matériaux limiteurs optiques. Ces derniers sont des dispositifs capables grâce à leur propriétés non-linéaires, de réguler l'intensité lumineuse qui les traverse, en la limitant à une valeur seuil. Ils sont donc aptes à protéger les systèmes optiques contre des rayonnements intenses, comme les lasers. La plupart des recherches sur les limiteurs optiques se sont majoritairement restreintes à des systèmes en solution, faciles à réaliser, mais peu pratiques d'utilisation. Les systèmes solides sont beaucoup moins avancés et la mise au point de systèmes performants dans le visible (comme dans l'infrarouge) reste encore à faire. Même si de nombreuses molécules actives ont été synthétisées, l'intégration de ces composés dans des matrices est souvent limitée par la mauvaise solubilisation de ces composés dans les matériaux finaux. Ces derniers doivent également présenter une qualité optique suffisante, de bonnes propriétés mécaniques, et une bonne tenue sous flux laser. C'est le cas des matériaux obtenus par procédé sol-gel.

Nous avons donc mis au point un procédé pour la préparation de matériaux sol-gel monolithiques compatibles avec les molécules étudiées. Nous avons réussi à moduler la porosité et la polarité des matrices obtenues dans le but de limiter la diffusion d'oxygène dans les matériaux, en contrôlant les conditions expérimentales et la nature des précurseurs. Deux méthodes de gélification accélérée ont été utilisées, permettant des taux de dopages très élevés, jamais atteints auparavant, dans des systèmes hybrides faciles à mettre en œuvre.

Nous avons ensuite réalisé des matériaux dopés avec des chromophores de type acétylures de platine. Des concentrations de l'ordre de 500 mM ont été atteintes avec les acétylures de platine, tout en conservant les propriétés spectroscopiques des chromophores, sans agrégation visible par DSC. L'utilisation de matrices denses et polaires a permis d'augmenter la durée de vie des états triplets des chromophores d'un facteur  $10^3$  par limitation de la diffusion d'oxygène au sein du matériau. Grâce aux très fortes concentrations atteintes, nous avons pu atteindre des seuils de limitation inférieurs à  $0,6 \mu\text{J}$  sur l'ensemble du spectre visible, remplissant ainsi le cahier des charges. Ceci constitue une avancée significative en termes d'efficacité par rapport à la littérature et ces matériaux sont les premiers à atteindre de telles performances. Nous avons ensuite étendu cette méthode à des chromophores pour l'infrarouge de type cyanine et azabodipy. La forte réactivité des cyanines en présence d'eau et de bases a rendu impossible leur intégration dans les matrices. Dans le cas des azabodipy, nous avons atteint des concentrations proches de 100 mM en chromophore sans avoir de problème de précipitation. Les propriétés non-linéaires des chromophores ont pu être parfaitement préservées et le premier matériau limiteur dans le proche infrarouge a pu être obtenu.

Par la suite, nous avons entrepris d'améliorer les performances de ces systèmes en utilisant les effets plasmoniques de nanoparticules d'or de différentes formes, au sein de nos matériaux dopés en chromophores. Nous avons mis au point des synthèses reproductibles et modulables

de sphères, bâtonnets et bipyramides d'or, avec notamment la préparation de bipyramides extrêmement étirées, présentant pour la première fois une résonance plasmon aigüe au-delà de 1800 nm.

Les particules, fonctionnalisées par un polymère silicone original, et les chromophores ont pu être intégrés conjointement dans les matériaux. Les mesures en limitation optique des matériaux composites montrent des abaissements remarquables du seuil de limitation de l'ordre de 40 % sans altération de la transparence des matériaux dans le visible. Cela démontre l'intérêt très fort de l'approche mixte particules-chromophores pour cette application.

L'objectif initial de ce travail, qui était de réaliser des matériaux performants pour la limitation optique et d'étudier l'influence de l'environnement sur les chromophores, a donc été atteint. Malgré tout, de nombreux points sont encore à étudier. Pour les perspectives dans le proche infrarouge, il est nécessaire d'améliorer la concentration en chromophore azabodipy. Pour cela, il faudra modifier le procédé de gélification et éventuellement travailler sur des systèmes greffés.

Dans le cas des composites avec les nanoparticules d'or, il reste à approfondir les interactions particules-chromophores et le rôle de la longueur d'onde de la résonance plasmon sur l'efficacité en limitation optique. L'utilisation des bipyramides étirées possédant des résonances plasmon dans l'infrarouge présente une potentialité très forte aussi bien dans le visible que l'infrarouge et devra être développé par la suite.

## BIBLIOGRAPHIE

1. Ebelmen, J. J. *Compte-Rendu de l'Académie des Sciences*. 1847, Vol. 25, p. 854.
2. Livage, J. *Revue Verre*. 2000, Vol. 6.
3. Amoura, M.; Nassif, N.; Roux, C.; Livage, J.; Coradin, T. *Chem. Commun.* 2007, pp. 4015–4017.
4. Nassif, N.; Bouvet, O.; Rager, M. N.; Roux, C.; Coradin, T.; Livage, J. *Nat. Mater.* 2002, Vol. 1, pp. 42–44.
5. Sakka, S. *Handbook of Sol-gel Science and Technology*; 2005.
6. Bradley, D. C.; Mehrotra, R. C.; Rothwell, I. P.; Singh, A. *Alkoxo and Aryloxo Derivatives of Metals*; 2001.
7. Turova, N. Y.; Turevskaya, E. P. *The Chemistry of Metal Alkoxides*; 2002.
8. Siouffi, A. *J. Chromatogr. A*. 2003, Vol. 1000, pp. 801–818.
9. Boev, V. I.; Soloviev, A.; Silva, C. J. R.; Gomes, M. J. M.; Barber, D. J. *J. Sol-Gel Sci. Tech.* 2006, Vol. 41, pp. 223–229.
10. Innocenzi, P.; Brusatin, G.; Guglielmi, M.; Bozio, R.; Maggini, M. *J. Non-Cryst. Solids*. 2000, Vol. 265, pp. 68–74.
11. Pardo, R.; Zayat, M.; Levy, D. *C. R. Chimie*. 2010, Vol. 13, pp. 212–216.
12. Pardo, R.; Zayat, M.; Levy, D. *Chem. Soc. Rev.* 2011, Vol. 40, pp. 672–87.
13. Hubert-Pfalzgraf, L. G. *Coord. Chem. Rev.* 1998, Vol. 178–180, pp. 967–997.
14. Livage, J.; Henry, M.; Sanchez, C. *Prog. Solid State Chem.* 1988, Vol. 18, pp. 259–341.
15. Kroke, E.; Li, Y.-L.; Konetschny, C.; Lecomte, E.; Fasel, C.; Riedel, R. *Mat. Sci. Eng. R*. 2000, Vol. 26, pp. 97–199.
16. Mennig, M.; Zahnhausen, M.; Schmidt, H. K. A novel non-hydrolytic sol-gel route to low OH- and CH-containing organic-inorganic composites. In *Organic-inorganic hybrid materials for photonics*; 1998.
17. Boyer, J.; Breliere, C.; Corriu, R. J. P.; Kpoton, A.; Poirier, M.; Royo, G. *J. Org. Chem.* 1986, Vol. 311, pp. 39–43.
18. Niederberger, M.; Pinna, N. Aqueous and Nonaqueous Sol-Gel. In *Metal oxide nanoparticles in organic solvents : synthesis formation assembly and application*; 2009; pp. 7–19.
19. Bommel, M. . J. Van; Haan, A. B. De *J. Non-Cryst. Solids*. 1995, Vol. 186, pp. 78–82.



20. Dai, S.; Ju, Y.; Gao, H.; Lin, J. *Chem. Commun.* 2000, pp. 243–244.
21. Aravind, P. R.; Shajesh, P.; Soraru, G. D.; Warriar, K. G. K. *J. Sol–Gel Sci. Tech.* 2010, Vol. 54, pp. 105–117.
22. Mutin, P. H.; Vioux, A. *Chem. Mater.* 2009, Vol. 21, pp. 582–596.
23. Corriu, R. J. P.; Leclercq, D.; Lefèvre, P.; Mutin, P. H.; Vioux, A. *J. Non-Cryst. Solids.* 1992, Vol. 146, pp. 301–303.
24. Brinker, C. *J. Non-Cryst. Solids.* 1988, Vol. 100, pp. 31–50.
25. Uhlmann, D. R.; Ulrich, D. R. *The Fourth International Conference on Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites, New York; 1992.*
26. Tilgner, I. C.; Ficher, P.; Bohnen, F. M.; Rehage, H.; Maier, W. F. *Micropor. Mater.* 1995, Vol. 5, pp. 77–90.
27. Pope, E. J. A.; Mackenzie, J. D. *J. Non-Cryst. Solids.* 1986, Vol. 87, pp. 185–198.
28. Corriu, R. J. P.; Young, J. C. The chemistry of Organic Silicon Compounds. In *The chemistry of Organic Silicon Compounds; 1989.*
29. Osterholtz, F. D.; Pohl, E. R. *J. Adhes. Sci. Techno.* 1992, Vol. 6, pp. 127–149.
30. Didier, B. Synthèse D'un Matériau Hybride Polyimide/Silice Etude Structure-Propriétés, 2005.
31. Zarzycki, J.; Prassas, M.; Phalippou, J. *J. Mater. Sci.* 1982, Vol. 17, pp. 3371–3379.
32. Sakka, S.; Adachi, T. *J. Mater. Sci.* 1990, Vol. 25, pp. 3408–3414.
33. Kirkbir, F.; Murata, H.; Meyers, D.; Chaudhuri, S. R. *J. Sol–Gel Sci. Tech.* 1998, Vol. 13, pp. 311–316.
34. Hayase, G.; Kanamori, K.; Kazuki, K.; Hanada, T. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* Octobre 2011, Vol. 18, p. 032013.
35. Sakka, S.; Kozuka, H.; Adachi, T. *Ceram. Transact.* 1993, Vol. 31, pp. 27–33.
36. Yamane, M.; Aso, S.; Sakaino, T. *J. Mater. Sci.* 1979, Vol. 14, pp. 607–611.
37. Rao, A. P.; Rao, A. V. *Materials Letters.* 2003, Vol. 57, pp. 3741–3747.
38. Khimich, N. N.; Venzel, B. I.; Drozdova, I. A.; Koptelova, L. A. *Russ. J. Appl. Chem.* 2002, Vol. 75, pp. 1108–1112.
39. Wallace, S.; Hench, L. L. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1984, Vol. 32 pp. 47–52.
40. Hwang, S-W.; Kim, T-Y.; Hyun, S-H. *J. Colloid Interf. Science.* 2008, Vol. 322, pp. 224–230.

41. Nhung, T. H.; Canva, M.; Dao, T. T. A; Chaput, F.; Brun, A.; Hung, N. D.; Boilot, J.-P. *Applied optics*. 2003, Vol. 42 pp. 2213–2218.
42. Zhang, Q.; Jiang, Z. *Materials Chemistry and Physics*. 2001, Vol. 69, pp. 95–98.
43. Boilot, J. P.; Biteau, J.; Chaput, F.; Gacoin, T.; Brun, A.; Darracq, B.; Georges, P.; Levy, Y. *Pure Appl. Opt.* 1998, Vol. 7, pp. 169–177.
44. Reisfeld, R.; Weiss, A.; Saraidarov, T.; Yariv, E.; Ishchenko, A. A. *Poly. Adv. Technol.* 2004, Vol. 15, pp. 291–301.
45. Reisfeld, R. *Opt. Mater.* 2001, Vol. 16, pp. 1–7.
46. Sanchez, C.; Lebeau, B.; Chaput, F.; Boilot, J.-P. *Adv. Mater.* 2003, Vol. 15, pp. 1969–1994.
47. L.C. Klein *Sol-gel Optics, Processing and Applications*; 1993.
48. Maiman, T. H. *Nature*. 1960, Vol. 187, pp. 493–494.
49. [Http://www.faa.gov/about/initiatives/Lasers/](http://www.faa.gov/about/initiatives/Lasers/).
50. Walker, F. City's Worst Laser Attacks on Aircraft. *The Sydney Morning Herald* (30/03/2008).
51. <http://www.apinex.com/det/Lunettes-protection-laser.html> , consulté le 21/03/2013
52. Krüger, J.; Spielmann, C. *Laser Tech. J.* January 2008, Vol. 5, pp. 48–52.
53. Justus, B. L.; Huston, A. L.; Campillo, A. J. *Appl. Phys.* 1993, Vol. 63, p. 1483.
54. Miles, P. A. *Appl. Opt.* 1994, Vol. 33, p. 6965.
55. Miller, M. J.; Mott, A. G.; Ketchel, B. P. *Proceeding of SPIE*. 1998, Vol. 24, p. 3472.
56. <http://www.ansi.org/> consulté le 3/01/2013
57. Franken, P.; Hill, A.; Peters, C.; Weinreich, G. *Phys. Rev. Lett.* 1961, Vol. 7, p. 118.
58. Siegman, A. E. *Lasers*; 1986.
59. Mukherjee, A. *Appl. Phys. Lett.* 1993, Vol. 62, p. 3423.
60. Valasek, J. *Phys. Rev.* 1922, Vol. 19, p. 478.
61. New, G. H. C.; Ward, J. F. *Phys. Rev. Lett.* 1967, Vol. 19, p. 556.
62. Yang, Y.; Lowry, M.; Schowalter, C. M.; Fakayode, S. O.; Escobedo, J. O.; Xu, X.; Zhang, H.; Jensen, T. J.; Fronczek, F. R.; Warner, I. M. *et al. J. Am. Chem. Soc.* 2006, Vol. 128, p. 14081.
63. König, K.; Simon, U.; Halbhuber, K. *J. Cell. Molecul. Bio.* 1996, Vol. 42, p. 1181.
64. Wang, J.; Blau, W. J. *J. Opt. A.* February 1, 2009, Vol. 11, p. 024001.

65. Göppert-Mayer, M. *Annalen der Physik*. 1931, Vol. 273, p. 273.
66. Kaiser, W.; Garret, C. G. B. *Phys. Rev. Lett.* 1961, Vol. 7, p. 229.
67. Kleinman, D. A. *Phys. Rev.* 1962, Vol. 125, p. 87.
68. Tutt, L.; Boggess, T. F. *Prog. Quant. Electr.* 1993, Vol. 17, p. 299.
69. Shao, P.; Huang, B.; Chen, L.; Liu, Z.; Qin, J.; Gong, H.; Ding, S.; Wang, Q. *J. Mater. Chem.* 2005, Vol. 15, pp 4502-4506.
70. Lin, T.-C.; He, G. S.; Prasad, P. N.; Tan, L.-S. *J. Mater. Chem.* 2004, Vol. 14, p. 982.
71. Zheng, Q.; He, G. S.; Lu, C.; Prasad, P. N. *J. Mater. Chem.* 2005, Vol. 15, p. 3488.
72. Wang, I.; Botzung-Appert, E.; Stéphan, O.; Ibanez, A.; Baldeck, P. L. *J. Opt. A*. 2002, Vol. 4, p. 5258.
73. Barsu, C.; Anemian, R.; Andraud, C.; Stephan, O.; Baldeck, P. L. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2006, Vol. 446, p. 175.
74. Barsu, C.; Andraud, C.; Amari, N.; Spagnoli, S.; Baldeck, P. L. *J. Nonlinear Opt. Phys. Mater.* 2005, Vol. 14 p. 311.
75. Anemian, R.; Andraud, C.; Nunzi, J. M.; Morel, Y.; Baldeck, P. L. *Proceedings of SPIE*. 2000, Vol. 4106.
76. Birks, J. B. *Photophysics of Aromatic Molecules*; 1970.
77. Hönerlage, B.; Schell, J.; Levy, R. *Nonlinear Opt.* 1999, Vol. 21, p. 189.
78. Helfin, J. R.; Marciu, D.; Figura, C. *Proceeding of SPIE*. 1997, Vol. 3146, p. 142.
79. Cha, M.; Saraciftici, N. S.; Heeger, A. J. *Appl. Phys. Lett.* 1995, Vol. 67, p. 3850.
80. Tutt, L. W.; Kost, A. *Nature*. 1992, Vol. 356, p. 225.
81. Mansour, K.; Fuqua, P.; Marder, S. R. *Proceeding of SPIE*. 1994, Vol. 2143, p. 239.
82. Signorini, R.; Meneghetti, M.; Bozio, R.; Maggini, M.; Scorrano, G.; Prato, M.; Brusatin, G.; Innocenzi, P.; Guglielmi, M. *Carbon*. 2000, Vol. 38, p. 1653.
83. Ritt, G.; Dengler, S.; Eberle, B. *Proceedings of SPIE* 2009, Vol. 7481, pp. 74810U-74810U-9.
84. Poornesh, P.; Hegde, P. K.; Umesh, G.; Manjunatha, M. G.; Manjunatha, K. B.; Adhikari, A. V. *Opt. Laser Technol.* 2010, Vol. 42, pp. 230-236.
85. Sharma, S.; Mohan, D.; Ghoshal, S. K. *Opt. Commun.* 2008, Vol. 281, pp. 2923-2929.
86. Sun, X.; Yu, R. Q.; Xu, G.-Q.; Hor, T. S. A.; Ji, W. *Appl. Phys. Lett.* 1998, Vol. 73, pp. 3632-3634.

87. He, G. S.; Xu, G. C.; Prasad, P. N.; Reinhardt, B. A. *Opt. Commun.* 1995, Vol. 117, p. 133.
88. Hongbing, Z.; Minquan, W.; Wenzhe, C.; Guanghui, L. *Opt. Mater.* 2003, Vol. 22, pp. 377–382.
89. Fuqua, P. D.; Mansour, K.; Daniel Alvarez, J.; Marder, S. R.; Perry, J. W.; Dunn, B. S. *Proceedings of SPIE* 1992, Vol. 1758, p. 499.
90. Zhan, H.; Chen, W.; Chen, J.; Wang, M. *Mater. Lett.* 2003, Vol. 57, pp. 1483–1488.
91. Zhan, H.; Chen, W.; Yu, H.; Wang, M. *Mater. Lett.* 2003, Vol. 57, pp. 1361–1364.
92. Brusatin, G.; Innocenzi, P. *J. Sol–Gel Sci. Tech.* 2001, Vol. 22, pp. 189–204.
93. Innocenzi, P.; Brusatin, G. *Chem. Mater.* 2001, Vol. 13, pp. 3126–3139.
94. Smilowitz, L.; Mc Branch, D.; Klimov, V.; Grigorova, M.; Robinson, J. M.; Weyer, B. J.; Koskelo, A.; Mattes, B. R.; Wang, H.; Wudl, F. *Synt. Met.* 1997, Vol. 84, pp. 931–932.
95. Wang, I.; Baldeck, P. L.; Botzung, E.; Sanz, N.; Ibanez, A. *Opt. Mater.* 2002, Vol. 21, p. 569.
96. Sanz, N.; Ibanez, A.; Morel, Y.; Baldeck, P. L. *Appl. Phys. Lett.* 2001, Vol. 78, p. 2569.
97. Zieba, R.; Desroches, C.; Chaput, F.; Carlsson, M.; Eliasson, B.; Lopes, C.; Lindgren, M.; Parola, S. *Adv. Funct. Mater.* 2009, Vol. 19, pp. 235–241.
98. Westlund, R.; Malmström, E.; Lopes, C.; Öhgren, J.; Rodgers, T.; Saito, Y.; Kawata, S.; Glimsdal, E.; Lindgren, M. *Adv. Funct. Mater.* July 9, 2008, Vol. 18 pp. 1939–1948.
99. Judeinstein, P.; Sanchez, C. *J. Mater. Chem.* 1996, Vol. 6, pp. 511–525.
100. Nedelec, J.-M.; Courtheoux, L.; Jallot, E.; Kinowski, C.; Lao, J.; Laquerriere, P.; Mansuy, C.; Renaudin, G.; Turrell, S. *J. Sol–Gel Sci. Tech.* 2007, Vol. 46, pp. 259–271.
101. Chaput, F.; Parola, S.; Lopes, C.; Chateau, D.; Desroches, C. Method for Preparing Hybrid Materials Obtained by Fast Condensation of an Organosilicon Sol - WO2011128338, 2011.
102. Chaput, F.; Gacoin, T.; Boilot, J.-P. Method for the Fabrication of Transparent Dense Glasses Obtained from Silicone Alkoxydes or Metal Alkoxydes by the Sol-gel Route, and Glasses Obtained According to Such Method - WO9425406, 1993.
103. Biteau, J.; Boilot, J.-P.; Chaput, F. Method for Preparing an Organosilicon Sol and Materials Obtained from Same - WO0035818, 1999.
104. Gualandris, V.; Babonneau, F. *J. Sol–Gel Sci. Tech.* 1998, Vol. 80, pp. 75–80.
105. Pauthe, M. ; Despetis, F.; Phalippou, J. *J. Non-Cryst. Solids* 1993, Vol. 155, p. 110.
106. Zhang, H.; Cloud, A. *Proceedings of Global Advances in Materials and Process Engineering.* Dallas 2006.

107. Sudarshan, K.; Dutta, D.; Sharma, S. K.; Goswami, A.; Pujari, P. K. *J. Phys. Condens. Matter.* 2007, Vol. 19, p. 386204.
108. Gidley, D. W.; Frieze, W. E.; Dull, T. L.; Yee, A. F.; Ryan, E. T.; Ho, H.-M. *Phys. Rev. B.* 1999, Vol. 60, p. R5157.
109. Chateau, D.; Chaput, F.; Lopes, C.; Lindgren, M.; Brännlund, C.; Ohgren, J.; Djourelou, N.; Nedelec, P.; Eliasson, B.; Kindahl, T. *et al. ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2012, Vol. 4, pp. 2369–2377.
110. Cooper, T. M.; McLean, D. G.; Rogers, J. E. *Chem. Phys. Lett.* 2001, Vol. 349, p. 31.
111. Rogers, J. E.; Cooper, T. M.; Fleitz, P. A.; Glass, D. J.; McLean, D. G. *J. Phys. Chem. A.* 2002, Vol. 106, p. 10108.
112. Perry, J. W.; Mansour, K.; Marder, S. R.; Perry, K. J.; Alvarez, D.; Choong, I. *Opt. Lett.* 1994, Vol. 19, pp. 625–627.
113. Cooper, T. M.; Krein, D. M.; Burke, A. R.; Mclean, D. G.; Rogers, J. E.; Slagle, J. E.; Saic, D. G. M. *J. Phys. Chem. A.* 2006, Vol. 110, pp. 13370–13378.
114. Monroe, B. *J. Phys. Chem.* 1977, Vol. 8, pp. 1861–1864.
115. Wang, J.; Hernandez, Y.; Lotya, M.; Coleman, J. N.; Blau, W. J. *Adv. Mater.* 2009, Vol. 21, pp. 2430–2435.
116. Kamanina, N. V.; Bagrov, I. V.; Belousova, I. M.; Kognovitskii, S. O.; Zhevlakov, A. P. *Opt. Commun.* 2001, Vol. 194, pp. 367–372.
117. Kamanina, N. V.; Voronin, Y. M.; Varnaev, A. V.; Bagrov, I. V.; Zhevlakov, A. P. *Synth. Met.* 2003, Vol. 138, pp. 317–322.
118. Thorne, J. R. G.; Kuebler, S. M.; Denning, R. G.; Blake, I. M.; Taylor, P. N.; Anderson, H. L. *Chem. Phys.* 1999, Vol. 248, pp. 181–193.
119. Drobizhev, M.; Stepanenko, Y.; Rebane, A.; Wilson, C. J.; Screen, T. E. O.; Anderson, H. L. *J. Am. Chem. Soc.* 2006, Vol. 128, pp. 12432–12433.
120. Hales, J. M.; Cozzuol, M.; Screen, T. E. O.; Anderson, H. L.; Perry, J. W. *Optics express.* 2009, Vol. 17, pp. 18478–18488.
121. Bouit, P.; Wetzels, G.; Berginc, G. *Chem. Mater.* 2007, Vol. 19, pp. 5325–5335.
122. Zaiba, S.; Lerouge, F.; Gabudean, A.-M.; Focsan, M.; Lermé, J.; Gallavardin, T.; Maury, O.; Andraud, C.; Parola, S.; Baldeck, P. L. *Nano letters.* 2011, Vol. 11, pp. 2043–2047.
123. Tam, F.; Goodrich, G. P.; Johnson, B. R.; Halas, N. J. *Nano lett.* 2007, Vol. 7, pp. 496–501.
124. Huang, X.; Jain, P. K.; El-Sayed, I. H.; El-Sayed, M. A. *Nanomedicine* 2007, Vol. 2 pp. 681–93.
125. Guo, Z.; Fan, X.; Liu, L.; Bian, Z.; Gu, C.; Zhang, Y.; Gu, N.; Yang, D.; Zhang, J. *J. Colloid Interf. Science.* 2010, Vol. 348, pp. 29–36.

126. Narayanan, R.; El-sayed, M. A. *J. Phys. Chem.* 2005, Vol. 109, pp. 12663–12676.
127. Narayanan, R.; El-Sayed, M. A. *Nano Lett.* 2004, Vol. 4, pp. 1343–1348.
128. Bardhan, R.; Grady, N. K.; Cole, J. R.; Joshi, A.; Halas, N. J. *ACS Nano.* 2009, Vol. 3, pp. 744–752.
129. He, R.-Y.; Cho, K.-C.; Chang, N.-S.; Su, Y.-D.; Chen, S.-J. *Proceedings of SPIE.* 2009, Vol. 7183, p. 71831L–71831L–9.
130. Wenseleers, W.; Stellacci, F.; Meyer-friedrichsen, T.; Mangel, T.; Bauer, C. A.; Pond, S. J. K.; Marder, S. R.; Perry, J. W. *J. Phys. Chem.* 2002, Vol. 106, pp. 6853–6863.
131. Murphy, C. J.; Sau, T. K.; Gole, A. M.; Orendorff, C. J.; Gao, J.; Gou, L.; Hunyadi, S. E.; Li, T. *J. Phys. Chem. B.* 2005, Vol. 109, pp. 13857–13870.
132. Miller, M. M.; Lazarides, A. A. *J. Phys. Chem. B.*, 2005, Vol. 109, pp. 21556–65.
133. Long, N. N.; Vu, L. Van; Kiem, C. D.; Doanh, S. C.; Nguyet, C. T.; Hang, P. T.; Thien, N. D.; Quynh, L. M. *JPCS* 2009, Vol. 187, p. 012026.
134. Rai, A.; Chaudhary, M.; Ahmad, A.; Bhargava, S.; Sastry, M. *Mater. Res. Bull.* 2007, Vol. 42, pp. 1212–1220.
135. Yang, Z.; Ni, W.; Kou, X.; Zhang, S.; Sun, Z.; Sun, L.-D.; Wang, J.; Yan, C.-H. *J. Phys. Chem. C.* 2008, Vol. 112, pp. 18895–18903.
136. Chen, Y.; Munechika, K.; Ginger, D. S. *Nano letters.* 2007, Vol. 7, pp. 690–696.
137. Sivapalan, S. T.; Vella, J. H.; Yang, T. K.; Dalton, M. J.; Swiger, R. N.; Haley, J. E.; Cooper, T. M.; Urbas, A. M.; Tan, L.-S.; Murphy, C. J. *Langmuir.* 2012, Vol. 28, pp. 9147–9154.
138. Faraday, M. *Phil. Trans. R. Soc.* 1847, Vol. 147, pp. 145–181.
139. Mie, G. *Annalen der Physik.* 1908, Vol. 25, pp. 377–445.
140. Wu, H.-L.; Tsai, H.-R.; Hung, Y.-T.; Lao, K.-U.; Liao, C.-W.; Chung, P.-J.; Huang, J.-S.; Chen, I.-C.; Huang, M. H. *Inorg. Chem.* 2011, Vol. 50, pp. 8106–8111.
141. Senthil Kumar, P.; Pastoriza-Santos, I.; Rodríguez-González, B.; Javier García de Abajo, F.; Liz-Marzán, L. M. *Nanotechnology.* 2008, Vol. 19, p. 015606.
142. Sau, T. K.; Murphy, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* 2004, Vol. 126, pp. 8648–8649.
143. Zhang, J.; Du, J.; Han, B.; Liu, Z.; Jiang, T.; Zhang, Z. *Angew. Chem.* 2006, Vol. 45, pp. 1116–1119.
144. Langille, M. R.; Personick, M. L.; Zhang, J.; Mirkin, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* 2011, Vol. 133, pp. 10414–10417.
145. Jana, N. R. *Small* 2005, Vol. 1, pp. 875–882.

146. Liu, M.; Guyot-Sionnest, P. *J. Phys. Chem. B.* 2005, Vol. 109, pp. 22192–22200.
147. Turkevich, J.; Stevenson, P. C.; Hillier, J. *Discuss. Faraday. Soc.* 1951, Vol. 11, pp. 55–75.
148. Frens, G. *Nature Phys. Sci.* 1973, Vol. 241, pp. 20–22.
149. Brust, M.; Walker, M.; Bethell, D.; Schiffrin, D. J.; Whyman, R. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1994, Vol. 11, pp. 801–802.
150. Perrault, S. D.; Chan, W. C. W. *J. Am. Chem. Soc.* 2009, Vol. 131, pp. 17042–17043.
151. Jana, N. R.; Gearheart, L.; Murphy, C. J.; Carolina, S. *Langmuir.* 2001, Vol. 17, pp. 6782–6786.
152. Xia, H.; Bai, S.; Hartmann, J.; Wang, D. *Langmuir.* 2010, Vol. 26, pp. 3585–3589.
153. Rostro-Kohanloo, B. C.; Bickford, L. R.; Payne, C. M.; Day, E. S.; Anderson, L. J. E.; Zhong, M.; Lee, S.; Mayer, K. M.; Zal, T.; Adam, L. *et al. Nanotechnology.* 2009, Vol. 20, p. 434005.
154. Park, K. Synthesis, Characterization, and Self –Assembly of Size Tunable Gold Nanorods, 2006.
155. Martin, C. R. *Science.* 1994, Vol. 266, pp. 1961–1966.
156. Perez-Juste, J.; Pastoriza-Santos, I.; Liz-Marzan, L.; Mulvaney, P. *Coord. Chem. Rev.* September 2005, Vol. 249, pp. 1870–1901.
157. Perez-Juste, J.; Rodriguez-Gonzalez, B.; Mulvaney, P.; Liz-Marzán, L. M. *Adv. Funct. Mater.* 2004, Vol. 14, pp. 571–579.
158. Brown, K. R.; Walter, D. G.; Natan, M. J. *Chem. Mater.* 2000, Vol. 12, pp. 306–313.
159. Jana, N. R.; Gearheart, L.; Murphy, C. J. *J. Phys. Chem. B.* 2001, Vol. 105, pp. 4065–4067.
160. Busbee, B. D.; Obare, S. O.; Murphy, C. J. *Adv. Mater.* 2003, Vol. 15, pp. 414–416.
161. Wu, H.; Huang, W.; Huang, M. H. *Crystal Growth & Design.* 2007, Vol. 7, pp. 831–835.
162. Takenaka, Y.; Kitahata, H.; Yamada, N. L.; Seto, H.; Hara, M. *J. Colloid Interf. Science.* 2011, Vol. 356, pp. 111–7.
163. Takenaka, Y.; Kitahata, H. *Chem. Phys. Lett.* Elsevier B.V. 2009, Vol. 467, pp. 327–330.
164. Jiang, X. C.; Pileni, M. P. *Colloids Surfaces A.* 2007, Vol. 295, pp. 228–232.
165. Jiang, X. C.; Brioude, A.; Pileni, M. P. *Colloids Surfaces A.* 2006, Vol. 277, pp. 201–206.
166. Koepl, S.; Solenthaler, C.; Caseri, W.; Spolenak, R. *Journal of Nanomaterials.* 2011, Vol. 2011, pp. 1–13.
167. Nikoobakht, B.; El-sayed, M. A. *Chem. Mater.* 2003, Vol. 15, pp. 1957–1962.

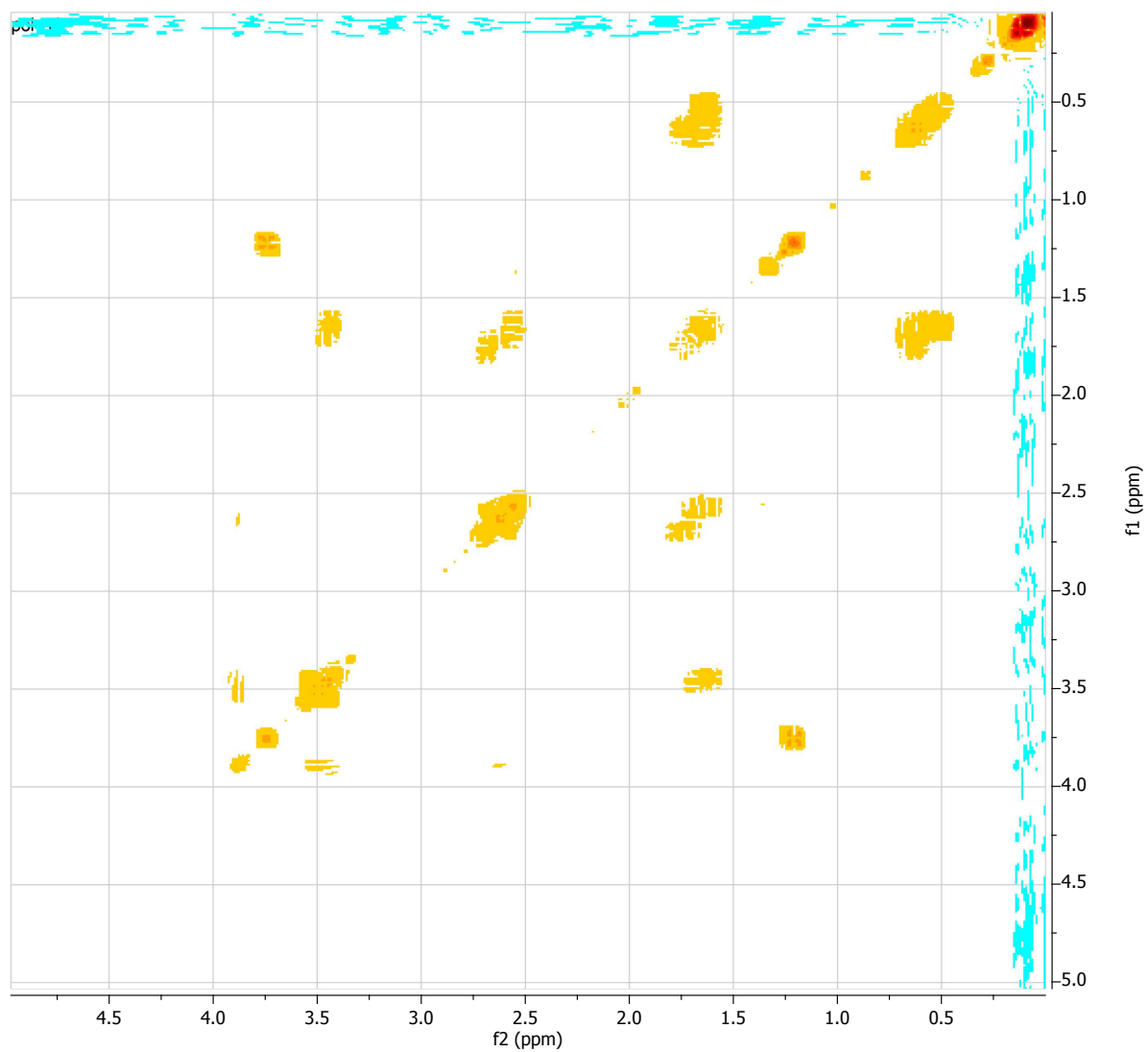
168. Kou, X.; Zhang, S.; Tsung, C.-K.; Yang, Z.; Yeung, M. H.; Stucky, G. D.; Sun, L.; Wang, J.; Yan, C. *Chemistry*. 2007, Vol. 13, pp. 2929–36.
169. Gao, J.; Bender, C. M.; Murphy, C. J.; Carolina, S. *Langmuir*. 2003, Vol. 19, pp. 9065–9070.
170. Bullen, C.; Latter, M. J.; D'Alonzo, N. J.; Willis, G. J.; Raston, C. L. *Chem. Commun.* 2011, Vol. 47, pp. 4123–4125.
171. Kang, S.; Kim, Y.; Hahn, M.; Choi, I.; Lee, J.; Yi, J. *Curr. Appl. Phys.* 2006, Vol. 1, pp. 114–120.
172. Ye, X.; Jin, L.; Caglayan, H.; Chen, J.; Xing, G.; Zheng, C. *ACS Nano*. 2012, Vol. 6, pp. 2804–2817.
173. Smith, D. K.; Miller, N. R.; Korgel, B. A. *Langmuir* 2009, Vol. 25, pp. 9518–9524.
174. Jana, N. R.; Gearheart, L.; Murphy, C. J. *Adv. Mater.* 2001, Vol. 13, pp. 1389–1393.
175. Navarro, J. R. G.; Manchon, D.; Lerouge, F.; Cottancin, E.; Lermé, J.; Bonnet, C.; Chaput, F.; Mosset, A.; Pellarin, M.; Parola, S. *Nanotechnology*. 2012, Vol. 23, p. 145707.
176. Kou, X.; Ni, W.; Tsung, C.-K.; Chan, K.; Lin, H.-Q.; Stucky, G. D.; Wang, J. *Small*. 2007, Vol. 3, pp. 2103–2113.
177. Geitner, N. K.; Doepke, a; Fickenscher, M. a; Yarrison-Rice, J. M.; Heineman, W. R.; Jackson, H. E.; Smith, L. M. *Nanotechnology*. 2011, Vol. 22, p. 275607.
178. Murphy, C. J.; Thompson, L. B.; Chernak, D. J.; Yang, J. A.; Sivapalan, S. T.; Boulos, S. P.; Huang, J.; Alkilany, A. M.; Sisco, P. N. *Curr. Opin. Colloid. Interface Sci.* 2011, Vol. 16, pp. 128–134.
179. Hubert, F. Nucléation et croissance de nanocylindres d'or : mécanismes de développement de l'anisotropie et suivi in situ résolu en temps, 2009.
180. Tran, T. T.; Lu, X. *J. Phys. Chem. C*. 2011, Vol. 115, pp. 3638–3645.
181. Kundu, S.; Pal, A.; Ghosh, S. K.; Nath, S.; Panigrahi, S.; Praharaj, S.; Basu, S.; Pal, T. *J. Nanopart. Res.* 2005, Vol. 7, pp. 641–650.
182. Brioude, A.; Jiang, X. C.; Pileni, M. P. *J. Phys. Chem. B*. 2005, Vol. 109, pp. 13138–13142.
183. Song, J.; Kim, Y.; Kim, J. *Curr. Appl. Phys.* 2006, Vol. 6, pp. 216–218.
184. Kundu, S.; Pal, A.; Ghosh, S. K.; Nath, S.; Panigrahi, S.; Praharaj, S.; Pal, T. *Inorg. Chem.* 2004, Vol. 43, pp. 5489–5491.
185. Rohm and Haas : the Sodium Borohydride Digest [www.dow.com/assets/attachments/industry/pharma\\_medical/chemical\\_reagents/reducing\\_agents/sodium\\_borohydride\\_digest.pdf](http://www.dow.com/assets/attachments/industry/pharma_medical/chemical_reagents/reducing_agents/sodium_borohydride_digest.pdf) consulté le 15/1/2012.
186. Usher, A.; McPhail, D. C.; Brugger, J. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2009, Vol. 73, pp. 3359–3380.



187. Thierry, B.; Ng, J.; Krieg, T.; Griesser, H. J. *Chem. Commun.* 2009, Vol. 4, pp. 1724–6.
188. Cai, X.; Wang, C.-L.; Chen, H.-H.; Chien, C.-C.; Lai, S.-F.; Chen, Y.-Y.; Hua, T.-E.; Kempson, I. M.; Hwu, Y.; Yang, C. S. *et al. Nanotechnology.* 2010, Vol. 21, p. 335604.
189. Oh, E.; Susumu, K.; Goswami, R.; Mattoussi, H. *Langmuir.* 2010, Vol. 26, pp. 7604–13.
190. Bourg, S.; Broudic, J.-C.; Conocar, O.; Moreau, J. J. E.; Meyer, D.; Wong Chi Man, M. *Chem. Mater.* 2001, Vol. 13, pp. 491–499.
191. Liu, X.; Atwater, M.; Wang, J.; Huo, Q. *Colloids Surf., B.* 2007, Vol. 58, pp. 3–7.
192. Allpress, J. G.; Sanders, J. V. *Austr. J. Phys.* 1970, Vol. 23, pp. 23–36.

# ANNEXES

## Annexe I : Analyse du polymère siliconé fonctionnalisant de la partie IV par RMN 1H COSY :



**Annexe II : analyse BET des xérogels poreux (partie II) :  
distribution en taille des pores par la méthode BJH en  
fonction de la quantité d'eau introduite.**

