



HAL
open science

Nanobâtonnets de NaYF₄ à upconversion : synthèse, dispersion colloïdale et propriétés électro-optiques

Maud Thiriet

► **To cite this version:**

Maud Thiriet. Nanobâtonnets de NaYF₄ à upconversion : synthèse, dispersion colloïdale et propriétés électro-optiques. Matériaux. Université Paris Saclay (COMUE), 2016. Français. NNT : 2016SACLX071 . tel-01505054

HAL Id: tel-01505054

<https://pastel.hal.science/tel-01505054>

Submitted on 10 Apr 2017

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.

NNT : 2016SACLX071

THESE DE DOCTORAT DE
L'UNIVERSITE PARIS-SACLAY
PREPAREE A
L'ECOLE POLYTECHNIQUE

ÉCOLE DOCTORALE N°573

Interfaces : approches interdisciplinaires, fondements, applications et
innovation (Interfaces)

Spécialité de doctorat : Matériaux

Par

Mme Maud THIRIET

**Nanobâtonnets de NaYF_4 à upconversion: synthèse,
dispersion colloïdale et propriétés électro-optiques**

Thèse soutenue le 27 octobre 2016 :

Composition du Jury :

Mme. Laurence MOTTE	Université Paris 13	Présidente
Mme. Emmanuelle LACAZE	Institut des NanoSciences	Rapporteur
M. Frédéric CHAPUT	ENS Lyon	Rapporteur
M. Ivan DOZOV	Université de Picardie	Examinateur
M. Khalid LAHLIL	Ecole Polytechnique	Co-encadrant
M. Jacques PERETTI	Ecole Polytechnique	Co-directeur de thèse
M. Thierry GACOIN	Ecole Polytechnique	Directeur de thèse

Remerciements

Je tiens d'abord à remercier mes encadrants sans lesquels ce travail de thèse n'aurait pu avoir lieu. Merci Thierry de m'avoir fait partager ta passion de la recherche. Merci pour ton suivi attentif durant ces trois années. Merci Jacques de m'avoir accompagnée dans tous les aspects physiques de mon travail avec bonne humeur. Merci Khalid pour ta gentillesse, ton écoute et tous les cafés qu'on a pris ensemble dans le bureau. Merci aussi d'avoir pris le temps d'enseigner à une physicienne toutes les ficelles de la chimie expérimentale, même les explosions de manip ! Je remercie également les rapporteurs de cette thèse Emmanuelle Lacaze et Frédéric Chaput d'avoir pris le temps de relire et de commenter avec soin ce travail. Merci à Patrick Davidson et Ivan Dozov du LPS à Orsay pour leur accueil et leur attention lors des mesures électro-optiques.

Je remercie par ailleurs toutes les personnes du laboratoire qui m'ont aidée dans cette belle et difficile aventure qu'est une thèse. Vous avez fait de ces trois années une inoubliable expérience qui m'a beaucoup enrichie.

Un grand merci à tous ceux qui m'ont formée aux techniques de caractérisation ayant donné lieu à d'intenses discussions : Isabelle et Sandrine pour les rayons X, Mélanie et Fouad pour le MEB, Eric pour le MET, Alain et Sébastien pour la RMN, Lucio pour l'optique. Je remercie particulièrement Godefroy pour tous les échanges scientifiques ou non partagés durant ces années.

Merci à mes collègues de bureau Julien et Bon-Min qui m'ont supporté au quotidien, avec mes envolées lyriques diverses et variées ! Bon-Min, nos discussions interminables sur le sens de la vie vont me manquer ! Merci Florent, mon stagiaire préféré, pour tous les bons moments passés ensemble, sur la paillasse ou en séances de microscopie chantantes. Merci Patrice, pour ta présence et ta bise quotidienne ! Merci Didier pour les cafés du matin ! Merci Blandine de m'avoir accompagnée à la chorale et au postural pendant ces trois ans.

Merci bien sûr à tous les doctorants et post-doctorants avec qui j'ai partagé tant de repas magnan et de soirées : merci Nan, incroyable partenaire de Just-Dance, Marine pour ta gentillesse et nos conversations interminables après déjeuner, Yann pour nos échanges musique au soleil, Maria pour ton soutien, nos discussions à bâtons rompus et nos recherches de Titus. Merci aussi à Tim, Marco, Adeline, Brendan, Elodie, Jong, Sylvain, Alexy, Sacha, Stefan, Hongye, Manon, Fabian, Anne, Tapayoti, Christophe, et tant d'autres, communauté soudée de personnes formidables qui ont été mes compagnons quotidiens.

Un grand merci également à tous mes amis qui ont beaucoup entendu parler de cette thèse et qui m'ont soutenu avec beaucoup de constance : Sylvie, Laure, Claire, Clément,

Elisabeth, Louis, Quitterie, Rémi, Marie, Thibaut et Lauriane. Je remercie également mes amis de la chorale et de l'aumônerie : Alexandre, Alicia, Anne, Arthur, Aymeric, Béatrice, Caroline, Clotilde, Côme, Cyprien, Edouard, Louis-Marie, Mathilde, Mayeul, Nicolas, Paul, Pauline, Pierre, Quentin, René, ainsi que les pères Miguel et Nicolas.

Il m'est bien sûr impossible de terminer sans citer ma famille qui m'ont accompagnée depuis mes premiers pas jusqu'à aujourd'hui. Merci à mes parents, sans qui tout cela n'aurait été possible et à mes frères Jean-Gabriel et Pierre-Emmanuel.

J'espère que je n'ai oublié personne, une page se tourne mais le livre reste encore à être écrit. Je ressors grandie de cette expérience de thèse et prête pour la suite de l'aventure !

Table des matières

1	Introduction.....	8
2	Synthèse de nanobâtonnets de $\text{NaYF}_4 : \text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$	20
2.1	Synthèse par voie solvothermale	20
2.1.1	Etat de l'art: Stratégies pour synthétiser des nanoparticules de NaYF_4	20
2.1.2	Protocole expérimental.....	23
2.2	Caractérisations structurales	25
2.2.1	Distributions en taille des particules	25
2.2.2	Diffraction des rayons X.....	26
2.2.3	Microscopie électronique à transmission haute résolution.....	27
2.2.4	Mesures EDX.....	28
2.3	Contrôle de la morphologie et de la structure cristalline	30
2.3.1	Influence du rapport volumique entre les solvants.....	30
2.3.2	Influence du taux de dopage en gadolinium.....	32
2.3.3	Influence des conditions de chauffage.....	39
2.4	Conclusion	42
3	Dispersions colloïdales de nanobâtonnets de NaYF_4 dopés terres rares.....	44
3.1	Etat de l'art et stratégies de greffage.....	45
3.1.1	Etat de surface des particules après synthèse.....	45
3.1.2	Etat de l'art et choix d'un type de greffage	46
3.2	Stabilisation de nanobâtonnets de NaYF_4 par échange de ligands	50
3.2.1	Appréciation visuelle d'une bonne stabilisation	50
3.2.2	Greffage de l'ion citrate.....	51
3.2.3	Greffage de billes d'or fonctionnalisées citrate	52
3.2.4	Greffage d'un poly(éthylène glycol) avec une fonction phosphonate.....	55
3.2.5	Greffage d'un cristal liquide cyanobiphényl carboxylique	59
3.3	Greffage de nanobâtonnets de NaYF_4 par l'alendronate	61
3.3.1	Protocole de greffage et redispersion	62
3.3.2	Caractérisation du greffage.....	62

3.3.3	Evaluation du taux de greffage par ^{31}P -RMN	67
3.4	Greffage de molécules actives sur l'alendronate de surface des particules	72
3.4.1	Preuve de principe par le greffage d'un colorant.....	72
3.4.2	Greffage d'un cristal liquide cyanobiphényl	77
3.5	Conclusion et perspective.....	80
4	Propriétés électro-optiques d'une suspension de nanobâtonnets de NaYF_4 en phase isotrope.....	82
4.1	Réponse électro-optique de cristaux liquides.....	82
4.1.1	Phases cristal-liquides.....	82
4.1.2	Cristaux liquides thermotropes.....	83
4.1.3	Cristaux liquides lyotropes	84
4.1.4	Modèle d'Onsager	85
4.1.5	Alignement de cristaux liquides par un champ électrique.....	86
4.1.6	Modèle de Wiener.....	89
4.2	Premier montage	91
4.2.1	Montage expérimental.....	91
4.2.2	Résultats.....	96
4.3	Deuxième montage	104
4.3.1	Montage expérimental.....	104
4.3.2	Résultats.....	108
4.4	Conclusion	116
5	Perspectives.....	118
5.1	Redispersion dans un cristal liquide thermotrope	118
5.1.1	Etat de l'art.....	119
5.1.2	Redispersion de bâtonnets de $\text{NaYF}_4@AL@CL$	120
5.1.3	Redispersion de bâtonnets de LaPO_4	122
5.2	Luminescence des particules de $\text{NaYF}_4 : \text{Er}/\text{Yb}$	126
5.2.1	Spectroscopie de l'ion erbium	127
5.2.2	Upconversion de nanoparticules de $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}/\text{Er}$	134
5.2.3	Mise en évidence d'une luminescence polarisée	138

5.3	Conclusion	140
6	Conclusion générale	142
7	Annexes	144
7.1.1	Chimie des colloïdes.....	144
7.1.2	Synthèse et caractérisation d'un polyéthylène glycol avec une fonction phosphonate.....	145
7.1.3	Calcul du taux de greffage de particules de NaYF ₄ avec un PEG phosphonate par ³¹ P-RMN.....	147
7.1.4	Synthèse et caractérisation d'un cristal liquide cyanobiphényl carboxylique...	148
8	Bibliographie.....	152

1 Introduction

De nos jours, les nanosciences, nanotechnologies, nanomatériaux et autres occurrences en « nano » envahissent notre quotidien. Le monde à l'échelle du nanomètre (un milliardième de mètre), aux frontières de l'atome, est devenu un terrain d'investigation privilégié pour les chercheurs. À cette échelle, les matériaux présentent en effet des propriétés physico-chimiques très intéressantes, absentes des matériaux massifs. Ces nouvelles propriétés, qu'elles soient mécaniques, électroniques, optiques ou magnétiques, se justifient par la réduction de la taille des entités, constituées de très peu d'atomes ou de molécules. De tels objets possèdent alors une dimension inférieure aux grandeurs caractéristiques des phénomènes physiques impliqués, ainsi qu'une très forte réactivité avec le milieu environnant grâce à la contribution des atomes de surface aux propriétés du matériau. Ces propriétés peuvent être optimisées car elles dépendent fortement de la taille,¹ de la forme,² de l'environnement et de la structure des nano-objets considérés.³ La Figure 1 présente par exemple l'influence des dimensions de boîtes quantiques semi-conductrices de sélénure de cadmium (CdSe) sur leur fluorescence et leur absorption.

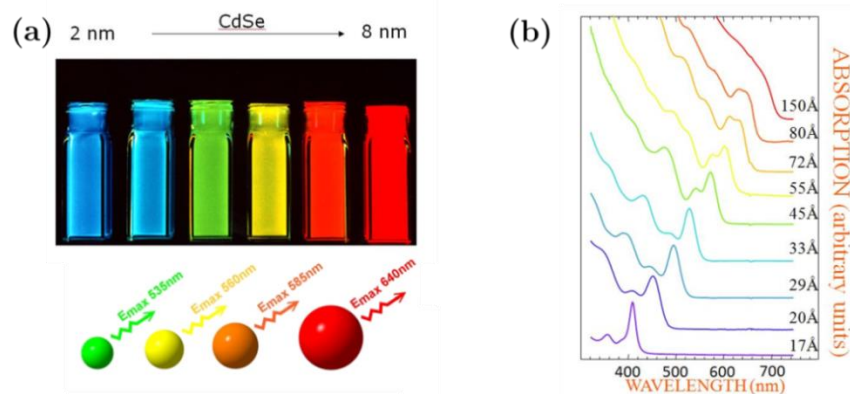


Figure 1 – (a) Fluorescence et (b) spectre d'absorption de solutions colloïdales de particules semi-conductrices de CdSe en fonction de leur taille.⁴

Beaucoup d'équipes de recherche issues de champs disciplinaires variés comme la physique, la chimie ou la biologie, cherchent à tirer parti des propriétés de ces nano-objets pour développer des nanotechnologies dans différents domaines d'application. On peut citer entre autres les nanorobots, vecteurs de traitement des cancers,⁵ les nanotubes de carbone, pour les circuits électronique et la réalisation de composites ultrarésistants,^{6,7} ainsi que les nanoparticules, notamment pour l'augmentation du rendement des batteries.^{8,9}

En parallèle de ces études, les industriels utilisent déjà ces nanomatériaux, et leur importance est sans cesse croissante.¹⁰ Des énergies renouvelables (batteries, cellules photovoltaïque nouvelle génération, stockage d'hydrogène) aux cosmétiques (crèmes solaires

transparentes, dentifrices abrasifs), en passant par l'automobile et l'aérospatial (pneus durables, peintures lumineuses, matériaux légers, inhibiteurs de corrosion), ou encore la santé (thérapies anti-tumeurs, prothèses pour médecine réparatrice), l'impact de ces nanosciences est de plus en plus important avec un marché de près de 1000 milliards d'euros par an entre 2010 et 2015, pour 2 millions d'emplois.¹¹ Il faut toutefois noter que les dimensions des objets incorporés dans les processus industriels sont souvent plus de l'ordre du micromètre que du nanomètre, car la synthèse et le contrôle d'objets plus petits s'avèrent compliqués.

Dans cette thèse, nous nous intéresserons aux nanoparticules, *i.e.* à des objets ayant une dimension inférieure à 100 nm. Comme dans les matériaux massifs, ces nanoparticules sont amorphes ou cristallines. Dans ce dernier cas, la présence d'une structure cristalline permet l'observation de propriétés physiques anisotropes telles que la biréfringence ou le ferromagnétisme le long de certains axes cristallographiques de la particule. A l'échelle macroscopique, une orientation aléatoire des nanoparticules fait perdre l'anisotropie des propriétés à l'ensemble. L'alignement des nanoparticules est ainsi nécessaire, et implique la synthèse d'objets anisotropes, qu'il s'agisse de bâtonnets ou de plaquettes. Depuis de nombreuses années, notre laboratoire s'intéresse plus particulièrement à des nanoparticules en forme de bâtonnet possédant des propriétés optiques attractives.¹²

Nous chercherons ainsi à synthétiser des solutions colloïdales transparentes de nanobâtonnets, dont on pourrait modifier l'indice de réfraction et/ou la luminescence par l'application d'un champ électrique externe, ou l'élaboration de couches minces alignées.

La première étape de ce travail consiste à trouver un système de particules :

- en forme de bâtonnet avec le plus grand rapport d'aspect (Longueur/Largeur) possible,
- luminescentes et possédant une biréfringence importante,
- pouvant éventuellement être alignées, que ce soit en solution grâce à un champ magnétique ou électrique, sous forme de films minces ou encore par inclusion dans une matrice cristal liquide ou un polymère étirable.

La synthèse de particules anisotropes n'est pas évidente. La plupart des études sur les nanoparticules ont ainsi été menées sur des particules sphériques. Différents matériaux, détaillés dans le paragraphe suivant, s'offrent néanmoins à nous.

Bâtonnets de sulfure et de sélénure de cadmium (CdS/CdSe)

La synthèse et les propriétés de luminescence de boîtes quantiques (quantum dots) semi-conductrices ont été découvertes à la fin du 20^{ème} siècle.¹³ Ces cristaux inorganiques ont un potentiel considérable dans tous les domaines impliquant de la luminescence, comme par exemple les technologies d'affichage. Ces nanocristaux peuvent être synthétisés sous forme de nanobâtonnets monodisperses de CdS/CdSe.¹⁴ Une telle monodispersité pour une si petite taille (10 nm) est exceptionnelle par rapport aux autres nanobâtonnets inorganiques connus. De plus, des phases cristal liquide entre polariseur/analyseur croisés sont clairement observées.¹⁵ Plus récemment, la synthèse de diverses morphologies de particules a montré l'influence du rapport d'aspect sur l'apparition de ces phases, comme on peut le constater dans la Figure 2.¹⁶

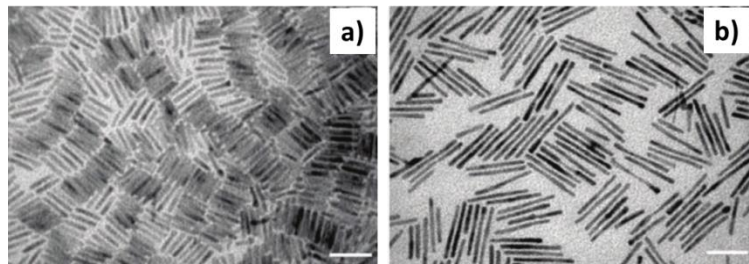


Figure 2 - Assemblées de nanobâtonnets de CdSe/CdS vues au MET. Les bâtonnets avec les plus petits rapports d'aspect R tendent à former localement des phases smectiques (Image a : $R=8,3$ et $L=35$ nm) tandis que les plus longs tendent à former des assemblées désordonnées (Image b : $R=18,4$ et $L=70$ nm). Les barres d'échelle représentent 50 nm.¹⁶

Le contrôle de l'orientation des bâtonnets de CdSe/CdS au travers de leur comportement cristal liquide est particulièrement intéressant car ils possèdent des propriétés optiques non linéaires anisotrope. Une photoluminescence et une électroluminescence linéairement polarisée ont en effet été observées (Figure 3).¹⁷ Une luminescence polarisée sur particule unique a dernièrement été démontrée.¹⁸ Tirer parti de la luminescence polarisée de nanobâtonnets pour des applications est l'une des perspectives de ce travail de thèse.

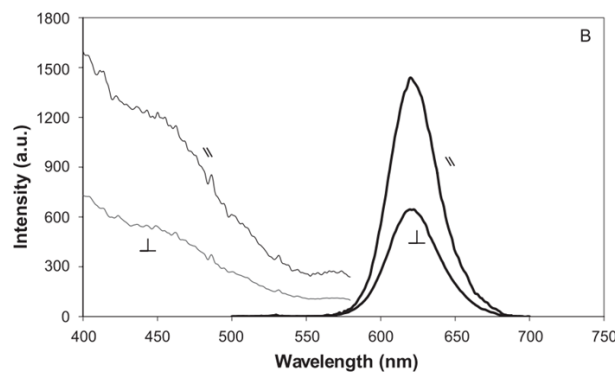


Figure 3 - Spectres de photo-excitation ($\lambda_{exc}=420$ nm, traits fins) et d'émission ($\lambda_{em}=623$ nm, traits épais) pour des bâtonnets ($R=2,3$ et $L=10,3$ nm) dans des films étirés pour une polarisation dans la direction parallèle (\parallel) et perpendiculaire (\perp) à la direction d'étirement.¹⁷

Bâtonnets d'or (Au)

Les nanoparticules d'or connaissent un intérêt croissant ces dernières années car elles possèdent des propriétés optiques et plasmoniques remarquables.¹⁹ Les applications sont multiples, notamment en biologie pour la détection et le traitement des cancers.^{20,21} La synthèse de nanobâtonnets d'or, dont l'optimisation a nécessité plusieurs années de travail,²² permet d'élaborer différentes morphologies de bâtonnets (Figure 4).²³

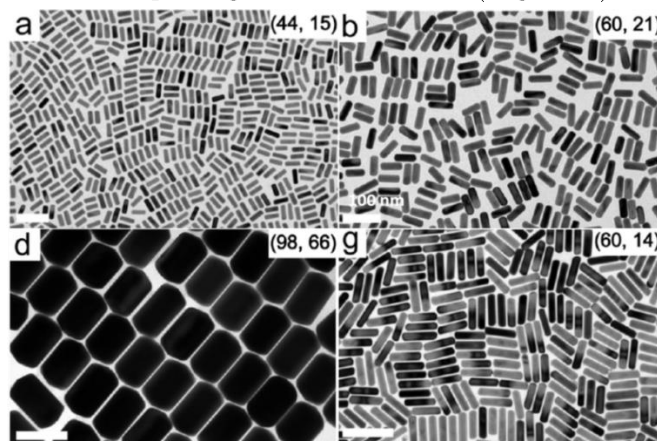


Figure 4 - Images MET de différentes morphologies de nanobâtonnets d'or. Les dimensions des particules sont indiquées entre parenthèses. Les barres d'échelle représentent 100 nm.²³

Une fonctionnalisation avec des polymères bien choisis permet de former des chaînes linéaires de bâtonnets d'or, que l'on peut voir dans la Figure 5.^{24,25} Les propriétés collectives électroniques, optiques et magnétiques de ces chaînes sont très prometteuses pour la suite. Les bâtonnets peuvent également s'organiser sous certaines conditions en réseaux alignés.^{26,27} Leur réponse électro-optique a de même été analysée.²⁸

Toutefois, les particules d'or ne possèdent pas de propriétés de luminescence et les solutions colloïdales absorbent fortement dans le violet, ce qui limite leur utilisation dans des systèmes optiques.

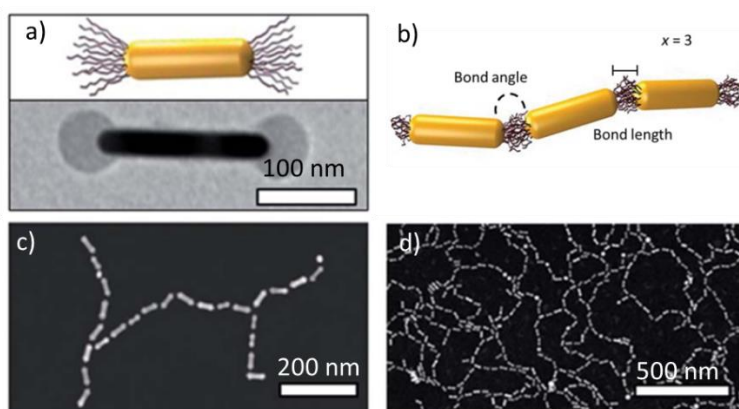


Figure 5 - (a) Schéma d'un nanobâtonnet d'or enrobé d'un polymère aux extrémités et image MET associée, (b) Schéma d'une chaîne de trois nanobâtonnets formant des liaisons avec un angle et une dimension particulière, (c)-(d) Images MET de chaînes linéaires.²⁴

Bâtonnets de silice

On trouve dans la littérature quelques articles traitant de la synthèse de bâtonnets de silice.²⁹ Les particules, monodisperses et faisant de 300 nm à 3 μm de long pour des rapports d'aspect variant de 1 à 10, s'organisent en phases smectiques pour les plus grandes fractions volumiques, comme on peut le voir dans la Figure 6.³⁰

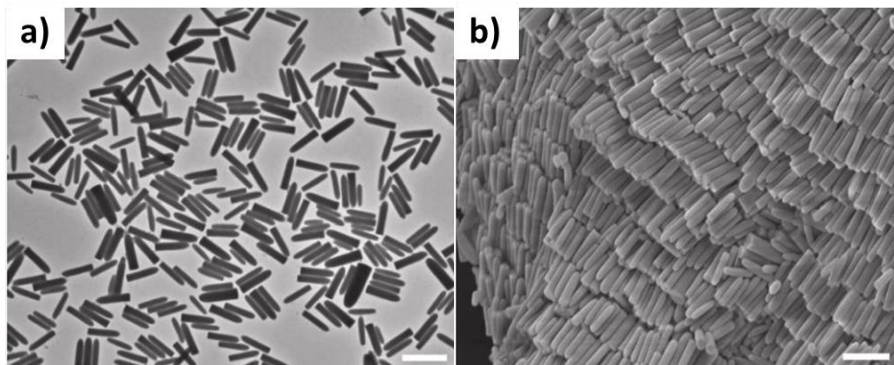


Figure 6 - Images MET de bâtonnets de silice (a) Rapport d'aspect de 5, (b) Phase smectique observée pour les dispersions concentrées. Les barres d'échelle représentent 2 μm .³⁰

L'application d'un champ électrique sur une suspension colloïdale de bâtonnets en phase isotrope induit un ordre d'orientation. L'alignement des particules a été étudié par des mesures de fluorescence car celles-ci peuvent être marquées par une fluorescéine isothiocyanate. Nous voyons clairement dans la Figure 7 l'orientation des bâtonnets de silice lorsque l'amplitude du champ électrique augmente.³¹

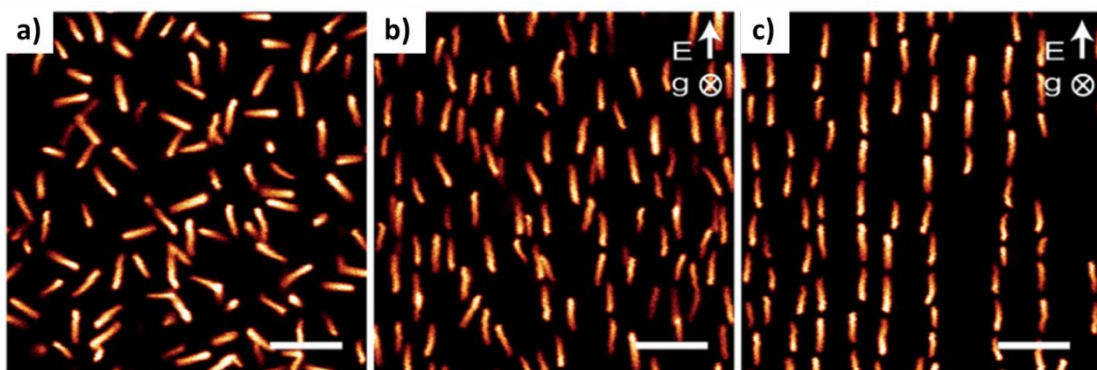


Figure 7 - Suspension diluée de bâtonnets ($R=5$) de silice soumise à un champ électrique avec une fréquence de 1 MHz. La solution initialement en phase isotrope pour un champ nul (a) s'oriente progressivement lorsque l'amplitude du champ augmente (b - $E=0,05 \text{ V}/\mu\text{m}$) jusqu'à être complètement alignés (c - $E=0,1 \text{ V}/\mu\text{m}$).

La barre d'échelle correspond à 5 μm .³¹

Bâtonnets de goethite (α -FeOOH)

Les particules de goethite ont servi de pigments jaunes depuis près de 30000 ans, puisque l'on en retrouve même dans les grottes préhistoriques ! Leur caractère fortement paramagnétique leur permet d'être alignables par un champ magnétique.^{32,33} (Figure 8)

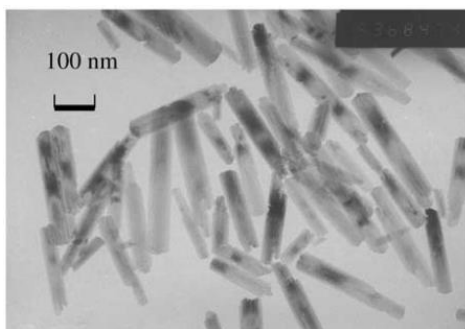


Figure 8 – Image prise au microscope électronique à transmission (MET) d'une suspension de particules de goethite.³³

En dépit de la grande polydispersité des particules synthétisées, elles présentent une organisation en phases CL bien ordonnées (nématique, smectique et colonnaire), intuitivement difficiles à obtenir dans un système polydisperse.^{34,35}

Rodolphe Deloncle, un chercheur en postdoctorat (2008-2009), a synthétisé des particules de goethite à partir des précurseurs $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ en adaptant un protocole expérimental issu de la littérature.³⁶ Ce protocole, reproductible, donne des particules en forme de plaquettes de 150 nm de long, pour 20 nm de largeur et 10 nm d'épaisseur, comme on peut le voir dans la Figure 9. Ce système est toutefois mal adapté à l'étude de propriétés optiques car il présente une forte absorption dans le jaune. Il est ainsi abandonné.

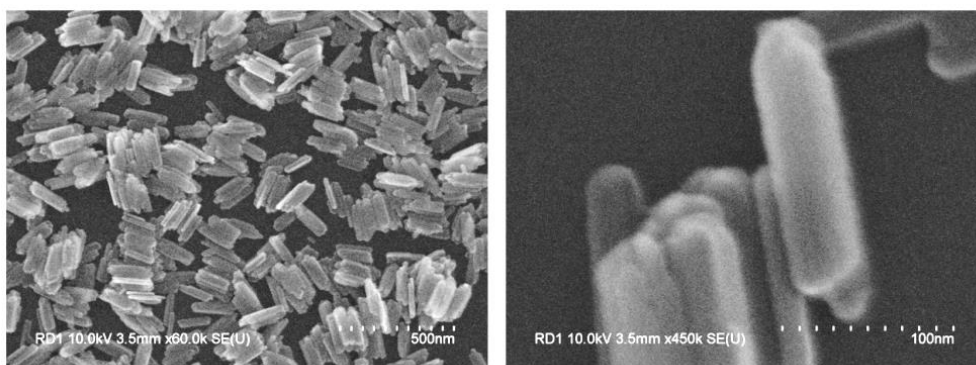


Figure 9 - Images MEB de particules de goethite synthétisées au laboratoire.

Bâtonnets de boehmite (γ -AlOOH)

Ce travail a été poursuivi par la synthèse de particules de boehmite, utilisées avec succès au laboratoire pour élaborer des revêtements anti-rayures.³⁷ Trois méthodes hydrothermales différentes ont été mises en place :

- Une synthèse rapide, donnant des particules trop petites (50 nm),
- Une synthèse lente, très reproductible, produisant des aiguilles de 200 nm de long pour 10 nm de diamètre (Figure 10-a), à l'aide du protocole mis au point par l'équipe de Lekkerkerker.³⁸ Les solutions obtenues ne sont pas agrégées mais forment rapidement des gels bloquant les mesures optiques prévues. Cette gélification est induite par les interactions électrostatiques entre particules, limitant leur rotation et leur dispersion dans des suspensions colloïdales.^{39,40} Face à ce problème, plusieurs fonctionnalisations, avec des silanes ou des polymères comme le poly-(vinylpyrrolidone (PVP) ou le 3-méthacryloxypropyl triméthoxysilane (TPM) ont été testées.
- Une synthèse en phase solide,⁴¹ donnant des bâtonnets dont la taille dépend du pH du mélange réactionnel (Figure 10-b). À chaque synthèse, de grosses quantités de particules sont obtenues et leur redispersion dans l'eau est très bonne.

En concentrant les solutions ($\Phi > 10\%$), il est possible d'obtenir des phases nématiques, présentant une biréfringence permanente, comme on peut le voir dans la Figure 10-c. Les faibles valeurs de biréfringence atteintes ($\Delta n < 10^{-3}$) associées à des solutions assez diffusantes ont amené à renoncer à ce système.

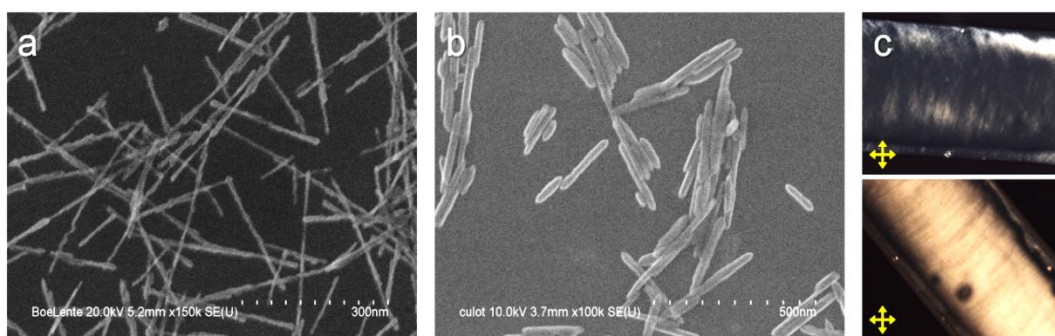


Figure 10 - Images MEB de nanobâtonnets de boehmite synthétisés par voie hydrothermale (a) lente, (b) en phase solide. (c) Images prises au microscope polarisant d'un capillaire rempli d'une suspension en phase nématique placé parallèlement et à 45° par rapport à l'analyseur/polariseur croisés.

Bâtonnets de dioxyde de titane (TiO₂)

Les particules de dioxyde de titane ont largement été utilisées comme pigment blanc à travers les siècles, de la même manière que la goethite comme pigment jaune. Le TiO₂ est en outre un matériau très répandu, couramment utilisé dans l'industrie de la céramique ou des cosmétiques. Plus récemment, il est devenu l'un des matériaux majeurs dans l'industrie photovoltaïque, du fait de ses performances photocatalytiques exceptionnelles.⁴²

Plusieurs méthodes de synthèse de nanoparticules de TiO₂, avec des formes et structures cristallines (anatase, brookite ou rutile), différentes, ont ainsi été développées.⁴³⁻⁴⁶ Des exemples de particules produites sont présentés dans la Figure 11.

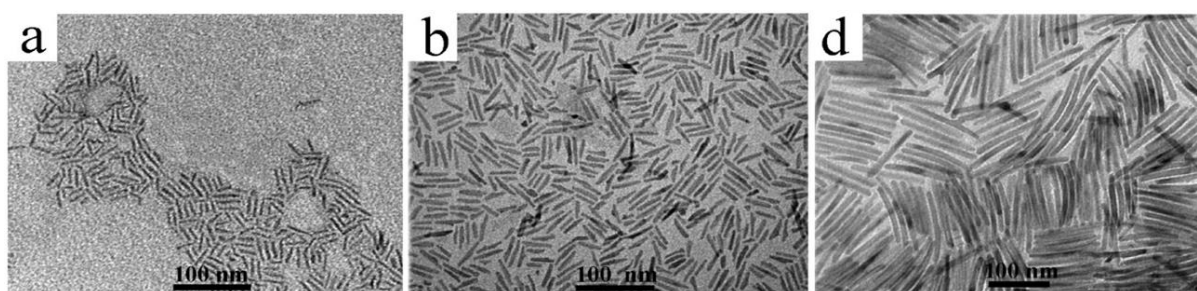


Figure 11 - Images MET de nanocristaux de TiO₂ obtenus en modifiant les rapports des réactifs.⁴⁶

Les nanobâtonnets de TiO₂, une fois dispersés dans un solvant organique approprié, présentent un comportement cristal liquide très net que l'on peut observer entre polariseur et analyseur croisés (Figure 12). Les transitions entre les différentes phases (isotrope, nématique et smectique) peuvent être régies par la concentration et la température selon le solvant choisi, faisant de ces particules un système à la fois thermotrope et lyotrope.⁴⁷

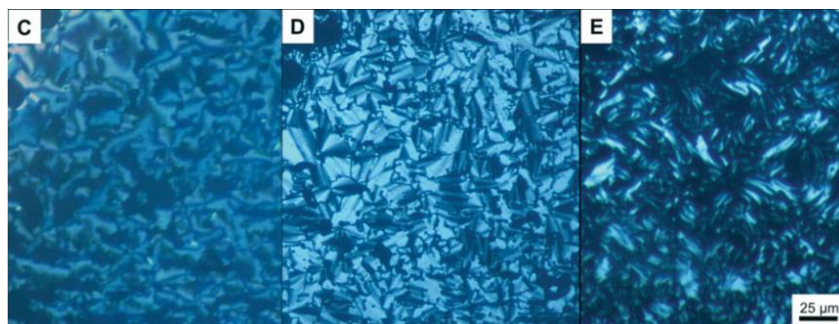


Figure 12 - Images prises au microscope polarisé de phases cristal liquide de nanobâtonnets de TiO₂ fonctionnalisés avec un polymère.⁴⁷

Les nanobâtonnets peuvent en outre former des films alignés par spin-coating⁴⁸ dont l'efficacité photocatalytique dépend de la polarisation du faisceau UV incident.⁴⁹ Il s'agit d'une bonne illustration de l'exploitation d'une propriété physique anisotrope à partir d'un système minéral cristal liquide.

Durant mon stage de master, j'ai travaillé sur la synthèse de ces nanobâtonnets de TiO_2 , leur biréfringence étant supérieure à celle des particules de LaPO_4 ($\Delta n_{\text{rhabdophane}}=0,049$), quelle que soit la phase cristalline considérée ($\Delta n_{\text{brookite}}=0,140$ $\Delta n_{\text{anatase}}=0,073$ $\Delta n_{\text{rutile}}=0,291$).

La synthèse est basée sur une aminolyse de carboxylates de titane dans l'octadécène.⁵⁰ La croissance cristalline s'effectue à partir de germes portés à haute température (290 °C) en présence de surfactants (acide oléique et oleylamine). La variation des quantités de réactifs, du temps et de la température de chauffage modifie la morphologie des particules produites. Un exemple de particules obtenues est présenté dans la Figure 13. Après purification, ces particules s'avèrent relativement stables dans l'éthylèneglycol mais les suspensions sont opaques dès que l'on augmente la fraction volumique au-delà de 0.5 %, du fait de leur état d'agrégation. Nous avons ainsi renoncé à ce matériau.

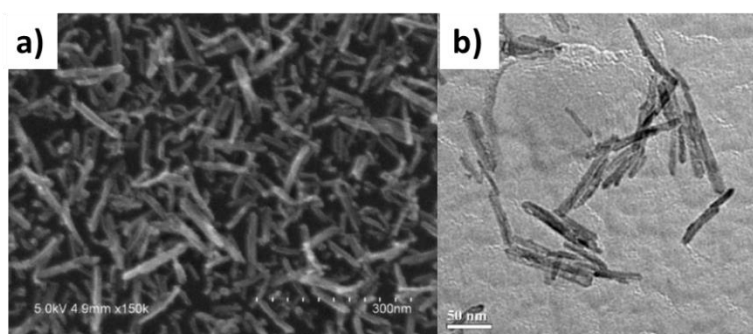


Figure 13 – Nanobâtonnets de TiO_2 observés (a) au MEB, (b) au MET.

Bâtonnets de phosphate de lanthane (LaPO_4)

De nombreuses études ont été menées au laboratoire, notamment par Jongwook Kim durant sa thèse, sur des bâtonnets de phosphate de lanthane synthétisés par voie hydrothermale à partir d'une solution de précurseurs.⁵¹ Après transfert des particules dans l'éthylèneglycol, un solvant polaire non aqueux, il est possible d'obtenir des suspensions avec une grande stabilité colloïdale même pour de fortes concentrations ($\Phi > 3\%$). L'anisotropie de ces particules rend possible leur auto-organisation en phases cristal liquide avec la mise en évidence de transitions de phase isotrope-nématique-colonnaire. Les solutions colloïdales obtenues présentent en outre des propriétés électro-optiques particulièrement intéressantes, avec un alignement des bâtonnets suivant une loi de type effet Kerr.⁵²

Une autre étude a porté sur l'alignement des particules sous forme de films minces (Figure 14-e) grâce à la technique du « blade-coating », et ce par le contrôle des propriétés de thixotropie des suspensions. Ces couches sont transparentes et possèdent une très grande biréfringence ($>0,13$) combinant la biréfringence intrinsèque du matériau avec celle induite par la grande anisotropie des particules.^{12,53}

Dopées avec l'ion europium et alignées sous champ, ces particules affichent en outre une luminescence polarisée se révélant très encourageante pour d'éventuelles applications en microfluidique. Cet aspect est actuellement approfondi par une doctorante, Elodie Chaudan.

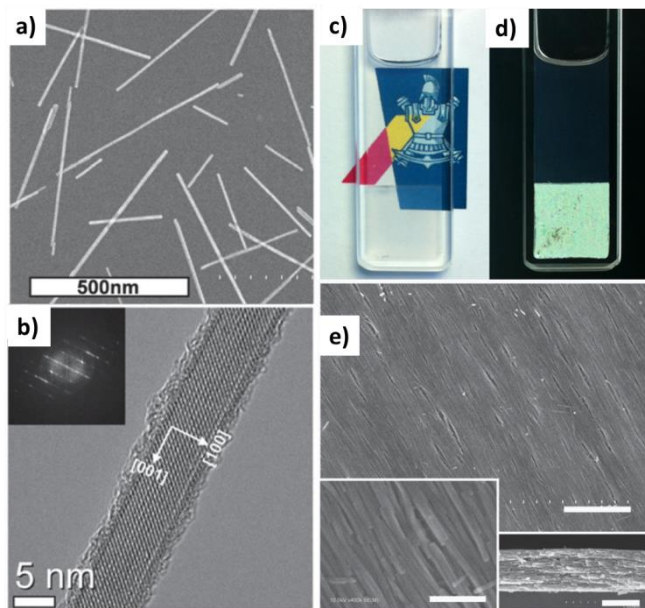


Figure 14 - Bâtonnets de LaPO_4 vus (a) au MEB ($L=200$ nm, $R=20$), (b) au MET haute résolution. L'insert correspond à la transformée de Fourier de l'image, (c) Séparation de phase (isotrope en haut/nématique en bas) d'une suspension colloïdale dans l'éthylèneglycol, (d) Entre polariseur et polariseur croisés, le même échantillon présente une biréfringence associée à la phase nématique, (e) Image MEB d'un film de bâtonnets de LaPO_4 alignés, les barres d'échelle correspondent à 500 nm en haut et à droite, à 100 nm à gauche.^{12,51}

Bâtonnets de fluorure de sodium et d'yttrium (NaYF_4)

– Système choisi

Notre choix s'est finalement porté sur les particules de NaYF_4 , ce matériau étant largement utilisé pour des applications en bioimagerie et en photovoltaïque. Les raisons de ce choix sont multiples :

- i. La littérature indique que le contrôle de la forme des particules est rendu possible par le choix judicieux de la méthode et des paramètres de synthèse. Il est ainsi possible d'obtenir des bâtonnets par voie solvothermale, en plaçant le mélange réactionnel dans une enceinte sous haute pression et haute température (Figure 15).⁵⁴⁻⁵⁶ Une optimisation de ces synthèses devrait nous permettre d'élaborer des bâtonnets avec de grands rapports d'aspect, nécessaires à l'obtention d'un alignement des particules, organisées en phases cristal liquide ou par l'application d'un champ électrique.

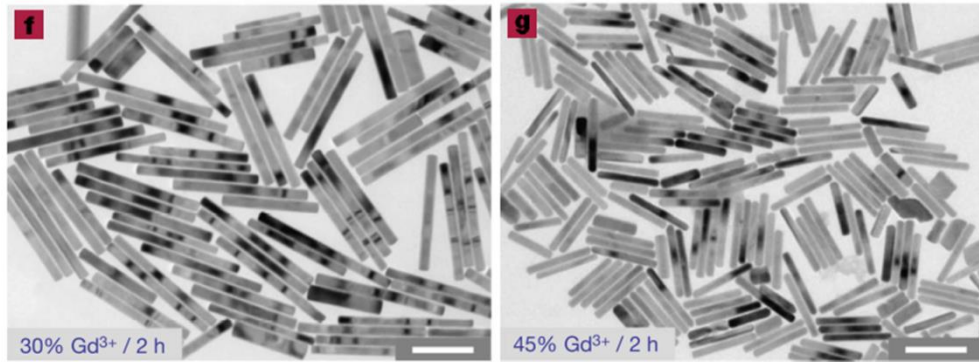


Figure 15 - Image MET de nanobâtonnets de NaYF₄:Yb/Er (2/18 %mol).

La barre d'échelle correspond à 5 µm.⁵⁴

- ii. Les particules de NaYF₄ peuvent servir de matrice hôte à des ions dopants, notamment des terres rares, leur conférant ainsi des propriétés de luminescence exceptionnelles. La sélection d'une combinaison de dopants donne en outre la possibilité de choisir la bande d'émission des particules, comme on peut le voir dans la Figure 16.^{57,58} Nous choisirons la combinaison erbium/ytterbium produisant une luminescence de type upconversion avec l'émission de photons dans le visible à partir d'un faisceau incident dans l'infrarouge. Cette upconversion est très intéressante pour de nombreuses applications en photovoltaïque ou en biologie, les tissus biologiques possédant une transparence optique dans la gamme infrarouge entre 700 et 1100 nm.⁵⁹ Les taux de dopage de 2/18 %mol donnent à ce jour les meilleurs rendements de luminescence.

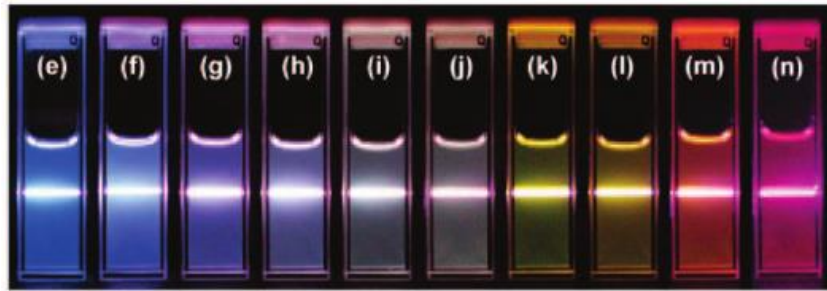


Figure 16 – Images de solutions colloïdales de particules de NaYF₄ sous excitation à 980 nm avec différents dopages en terres rares (e) Yb/Tm : 20/0,2 %mol, (f - j) Yb/Tm/Er : 20/0,2/0,2 - 1,5 %mol, (k - n) Yb/Er : 18 - 60/2 %mol.⁵⁷

- iii. La faible valeur de l'énergie maximale des phonons du matériau NaYF₄ ($E=43,4$ meV),⁶⁰ bien plus petite que celle des vanadates ($E_{YVO_4}=110,3$ meV)⁶¹ ou des oxydes ($E_{Y_2O_3}=68,1$ meV et $E_{ZrO_2}=62,0$ meV),^{62,63} garantit de forts rendements de luminescence.
- iv. La cristallinité des particules produites est excellente, nous permettant d'attendre une luminescence polarisée bien nette sur une assemblée de bâtonnets alignés. Nous allons tenter d'induire cet alignement en appliquant un champ électrique externe. Le suivi

de cet alignement est *a priori* possible par des mesures de biréfringence, la biréfringence de ce matériau ($\Delta n_{\text{NaYF}_4}=0,02$), similaire à la gagarinite NaCaLaYF_6 , étant proche de celle de LaPO_4 ($\Delta n_{\text{rhabdophane}}=0,049$).

Objectif et annonce du plan

La finalité de ce travail de thèse consiste à tirer profit de la forme de nanobâtonnets de NaYF_4 , alignées dans la même direction, afin d'observer une propriété physique anisotrope, ici une luminescence polarisée.

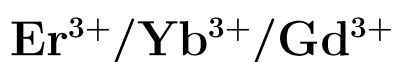
Nous commencerons dans le chapitre 2 par synthétiser par voie solvothermale des nanoparticules de NaYF_4 en forme de bâtonnet, monodisperses et bien cristallisés. La synthèse consiste à faire réagir en milieu basique des précurseurs organométalliques et une source de fluorure. Les paramètres de cette synthèse tels que le rapport volumique entre les solvants, le taux de dopage en gadolinium, ou encore le temps et la température de chauffage seront optimisés de manière à contrôler la morphologie ainsi que la structure cristalline des nanoparticules produites.

Le chapitre 3 est consacré à la stabilisation de ces particules par le greffage de différents ligands possédant des groupements carboxylates ou phosphonates : un cristal liquide cyanobiphényl, un polyéthylène glycol ou encore un citrate trisodique. La fonctionnalisation avec l'alendronate, un biphosphonate, sera plus particulièrement étudiée puisqu'elle donne des solutions colloïdales très stables dans le DMSO et autorise le greffage de molécules actives sur la fonction terminale amine du ligand.

Le chapitre 4 se focalise sur la réponse électro-optique de notre système biréfringent. Outre la compréhension fondamentale des mécanismes physiques impliqués, l'obtention d'une assemblée de particules alignées par un champ électrique alternatif nous permettra d'envisager une mesure de la polarisation de la luminescence. Après la mise en place d'un premier montage dégradant les échantillons, une nouvelle configuration est envisagée dans laquelle l'électrolyte est placé dans un capillaire scellé. Les courbes de biréfringence obtenues suivent une loi de type effet Kerr et sont en accord avec la biréfringence théorique calculée par le modèle de Wiener.

Les perspectives de ce travail de thèse seront détaillées dans le chapitre 5, que ce soit la redispersion des particules de NaYF_4 dans un cristal liquide thermotrope ou encore la mise en évidence d'une luminescence par upconversion polarisée.

2 Synthèse de nanobâtonnets de NaYF_4 :



L'objectif de ce chapitre est de décrire la synthèse de nanocristaux de NaYF_4 dopés avec des terres rares Yb/Er/gd en forme de bâtonnets et avec des propriétés de luminescence par upconversion. Cette luminescence, induisant la production de photons dans le visible à partir d'un faisceau infrarouge, est générée par un codopage avec des terres rares Yb/Er. Nous désirons obtenir des particules très anisotropes afin de favoriser leur alignement sous champ électrique et éventuellement leur auto-organisation en phases cristal-liquides. Les mesures électro-optiques seront décrites en détail dans le chapitre 4.

Après avoir exploré les différentes méthodes de synthèse de nanoparticules de NaYF_4 déjà mises en œuvre dans la littérature, nous choisirons un protocole de synthèse par voie solvothermale. Nous caractériserons ensuite les propriétés structurales des particules obtenues avant de chercher à contrôler leur morphologie et leur structure cristalline par la variation des paramètres de synthèse, tels que le dopage par le gadolinium ou les conditions de chauffage.

2.1 Synthèse par voie solvothermale

2.1.1 Etat de l'art: Stratégies pour synthétiser des nanoparticules de NaYF_4

Durant ces dernières années, beaucoup d'efforts ont été réalisés pour synthétiser des nanoparticules de NaYF_4 avec une grande variété de tailles et de morphologies. L'obtention de cette diversité est basée sur le contrôle des paramètres de réaction et le type de synthèse choisi. Plusieurs méthodes peuvent en effet être mises en place pour synthétiser des particules à l'échelle nanométrique. Nous en décrivons trois : la décomposition thermique ou thermolyse, la dissolution-reprécipitation et la synthèse solvothermale, voie qui sera utilisée dans la suite de ce travail. Chacune de ces stratégies utilise un surfactant dans son mélange réactionnel, souvent de l'acide oléique, possédant un groupe fonctionnel susceptible de complexer les éléments métalliques des précurseurs, ainsi qu'une longue chaîne carbonée bloquant leur agrégation.

Thermolyse

La thermolyse utilise généralement comme précurseurs des composés organométalliques, qui se décomposent à haute température, dans un solvant à haut point d'ébullition. Les précurseurs sont souvent des sels métalliques trifluoroacétates, avec de l'octadécène comme solvant. Plusieurs équipes ont utilisé cette approche.⁶⁴⁻⁶⁸ En variant le rapport entre le sel de sodium et l'yttrium, le temps, la température de chauffage ou bien encore le solvant, on peut obtenir des particules de NaYF_4 de différentes formes : sphériques, carrées, hexagonales, *etc.*, comme le fait ressortir la Figure 17. Le principal inconvénient de cette méthode réside dans le processus de croissance qui se doit d'être très rapide pour obtenir une bonne monodispersité mais qui produit beaucoup de défauts, limitant ainsi le rendement quantique de luminescence. De plus, les sous-produits fluorés générés sont hautement toxiques et doivent être traités avec une procédure spécifique.

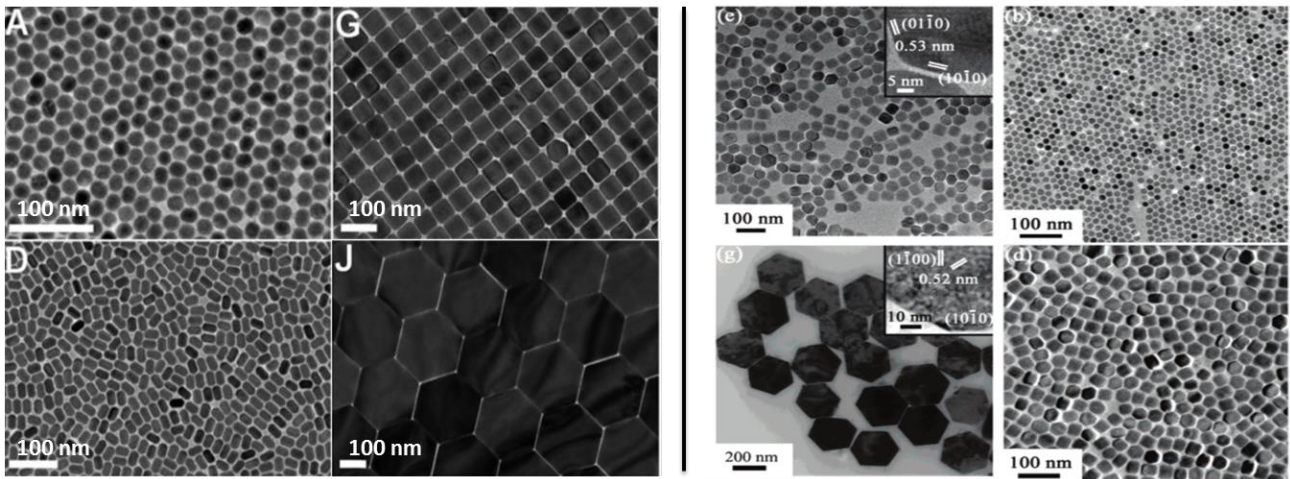


Figure 17 – Différentes morphologies de nanocristaux de $\beta\text{-NaYF}_4$ (Er/Yb: 2/20 %mol) synthétisés par thermolyse, en modifiant les paramètres de synthèse.^{67,68}

Dissolution - Reprécipitation

La synthèse par dissolution-reprécipitation fait référence au processus favorisant énergétiquement la coalescence de petites particules, produites cinétiquement, en de plus grosses possédant un rapport surface sur volume plus faible.⁶⁹ Cette méthode s'effectue en deux étapes : tout d'abord la formation par coprécipitation de petites particules amorphes de NaYF_4 à température ambiante, puis leur nucléation à température élevée (300 °C). Cette méthode ne produit pas de composés toxiques et donne des particules monodisperses. De plus, la lente croissance des nanocristaux améliore leur cristallinité et limite l'apparition des défauts, permettant ainsi la formation de systèmes cœur/coquille de bonne qualité avec une luminescence amplifiée.⁷⁰⁻⁷² Cette stratégie a permis l'étude de la luminescence par upconversion de nanocristaux de NaYF_4 dopés avec différentes combinaisons de terres rares

(Yb/Tm, Yb/Er, Yb/Tm/Er).⁵⁷ Là encore, il est possible de faire varier la morphologie des particules en changeant les différents paramètres de synthèse,⁷³ mais les formes accessibles sont très similaires à celles obtenues par thermolyse.

Synthèse solvothermale

La voie solvothermale est basée sur le même principe que la thermolyse avec la croissance de nanocristaux à partir de précurseurs. Mais cette fois-ci, le chauffage a lieu sous haute pression dans des enceintes scellées, comme des autoclaves ou des tubes en verre. La température est fixée à une valeur supérieure au point d'ébullition du solvant (souvent un mélange eau + alcool), augmentant la réactivité et la solubilité des composés inorganiques produits. La haute pression atteinte sous atmosphère confinée permet de diminuer la température de chauffage (de 300 à 200 °C) et autorise la croissance de nanoparticules de formes très diverses (Figure 18) : tubes, fils, plaquettes étoilées, bâtonnets, rochers. Beaucoup d'équipes ont ainsi privilégié cette stratégie pour synthétiser des particules de NaYF₄.^{74,75} Le seul inconvénient de cette méthode réside dans l'impossibilité de suivre en temps réel la croissance des particules lors du chauffage. Le choix des paramètres de synthèse⁷⁶ joue encore une fois un rôle clé dans le contrôle de la forme des nanoparticules, qu'il s'agisse de la quantité de réactifs,⁷⁷ du pH,⁷⁸ des conditions de chauffage⁷⁸ (temps ou température) ou encore de la longueur des chaînes alkyles du ligand.⁵⁵ La possibilité de synthétiser des nanobâtonnets associée à l'excellente cristallinité des nanoparticules de NaYF₄ obtenues nous a décidés à choisir cette méthode pour la suite de notre travail.

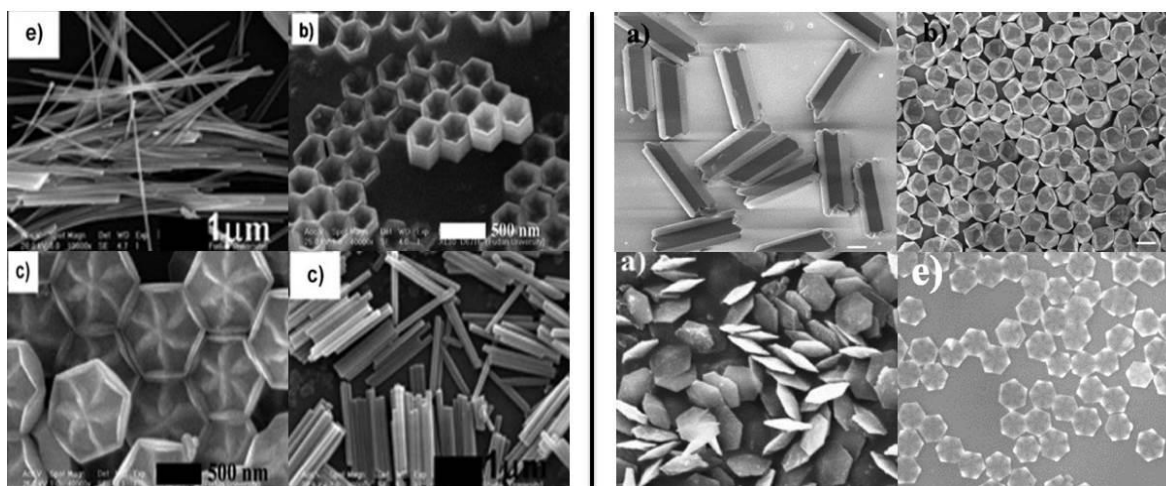


Figure 18 – Différentes morphologies de nanocristaux de β -NaYF₄ synthétisés par voie solvothermale, en modifiant les paramètres de synthèse. Les barres d'échelle des images de droite correspondent à 2 μ m (haut) ou à 1 μ m (bas).^{55,56}

2.1.2 Protocole expérimental

Dans la littérature, peu de protocoles expérimentaux permettant la synthèse solvothermale de nanobâtonnets de NaYF_4 anisotropes ont été décrits.

Nous avons adapté au matériel du laboratoire et optimisé le protocole développé par Wang *et al.*,⁵⁴ produisant des nanocristaux de NaYF_4 dopés avec des lanthanides : $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$ (2/18/X %mol). Le codopage avec les terres rares erbium et ytterbium est indispensable à la luminescence du matériau par upconversion. Le gadolinium permettra de contrôler la morphologie des particules produites. Notons qu'un dopage de 2 %mol en erbium équivaut au remplacement de 2 % (molaire) des atomes d'yttrium de la maille cristalline NaYF_4 par des atomes d'erbium. L'anisotropie des particules obtenues est évaluée au travers du rapport d'aspect R défini comme étant le rapport entre leur longueur L et leur largeur l . Pour ce protocole (noté Protocole A), ce rapport reste compris entre 1,3 et 7 la longueur des bâtonnets restant inférieure au micromètre.

Des bâtonnets de NaYF_4 dopés $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ (2/3 %mol) avec un rapport d'aspect bien plus important ($R=23$) ont en définitive été synthétisés grâce à un protocole légèrement différent (Protocole B), en modifiant les quantités de réactifs.⁷⁹ Leur taille est cependant supérieure au micromètre, ce qui va rendre plus difficile leur stabilisation colloïdale.

Le principe de la synthèse par voie solvothermale, illustré par la Figure 19, consiste à faire réagir en milieu basique des précurseurs organométalliques (chlorures de terres rares) et une source de fluorure (NaF ou NH_4F) dans un autoclave en téflon. Lors du traitement hydrothermal, ces réactifs sont soumis à une pression de 12 à 20 bars et à une température de l'ordre de 200 °C pendant 2 à 24 heures. Ces conditions autorisent la croissance de nanocristaux de NaYF_4 .

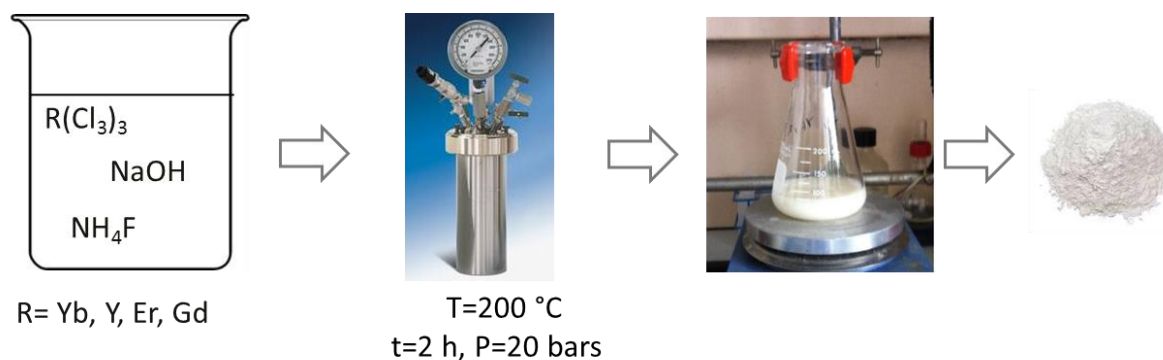


Figure 19 - Principe de la synthèse par voie solvothermale de nanocristaux de NaYF_4 dopés $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$.

Notre protocole de synthèse est optimisé par rapport à la littérature puisque le mélange réactionnel est placé sous agitation durant toute la durée du chauffage, ce qui favorise la dispersion des précurseurs et permet l'obtention de particules monodisperses. L'acide oléique est utilisé comme surfactant dans le mélange réactionnel afin d'éviter l'agrégation des particules lors du chauffage et de contrôler les étapes de nucléation/croissance. Il va en effet se greffer efficacement à leur surface par sa fonction carboxylate. Ses chaînes alkyles hydrophobes vont en outre induire la floculation des nanocristaux produits, qui seront ainsi facilement collectés à l'issue du traitement hydrothermal. Ces nanocristaux sont ensuite lavés par sonification et centrifugation dans de l'éthanol, de l'eau et du cyclohexane, puis conservés sous forme de poudre.

Protocole expérimentaux de synthèse de nanoparticules de NaYF₄

Protocole A : dopage Er³⁺/Yb³⁺/Gd³⁺ (2/18/X %mol)

1,125 g de soude (NaOH) est dissous dans 5,5 mL d'eau puis la solution est additionnée sous agitation à 19 mL d'éthanol et 19 mL d'acide oléique. On ajoute au mélange obtenu les sels de terres rares RECl₃ (0,2 M, RE=Y, Yb, Er, Gd) dissoutes dans 7,5 mL d'eau. Un précipité blanc apparaît lorsqu'on ajoute le fluorure d'ammonium NH₄F (0,277 g) dissous dans 3,8 mL d'eau. On verse le précipité dans un autoclave de 75 mL que l'on chauffe sous agitation à 200 °C pendant 2 à 24 h. Les nanoparticules obtenues sont ensuite lavées par sonification et centrifugation, deux fois dans de l'éthanol puis une fois dans de l'eau, afin d'éliminer le NaF produit lors de la réaction. Elles sont finalement centrifugées une dernière fois dans du cyclohexane, séchées et conservées sous forme de poudre.

Protocole B : dopage Er³⁺/Yb³⁺ (2/3 %mol)

1,8 g de soude est dissous dans 6 mL d'eau puis la solution est additionnée sous agitation à 15 mL d'éthanol et 30 mL d'acide oléique. On ajoute au mélange obtenu les sels de terres rares RECl₃ (0,2 M, RE=Y, Yb, Er) dissoutes dans 7,5 mL d'eau. Un précipité blanc apparaît lorsqu'on ajoute le fluorure d'ammonium NH₄F (0,378 g) dissous dans 9 mL d'eau. On verse le précipité dans un autoclave de 75 mL que l'on chauffe sous agitation à 190 °C pendant 24 h. Les particules produites sont ensuite purifiées de la même façon qu'avec le protocole A.

2.2 Caractérisations structurales

L'objectif de ce paragraphe est de caractériser les propriétés structurales ainsi que la cristallinité des particules produites.

2.2.1 Distributions en taille des particules

A l'issue de la synthèse, les particules sont redispersées dans du cyclohexane ou du diméthylsulfoxyde (DMSO), déposées sur un wafer de silicium, puis observées au microscope électronique à balayage (MEB). Des images typiques des nanoparticules obtenues avec les deux protocoles utilisés (A et B) sont présentées dans la Figure 20. Deux populations de particules cohabitent :

- des bâtonnets, de rapport d'aspect et de taille variable selon les synthèses,
- des particules de plus petite taille, d'environ 20 à 80 nm de côté.

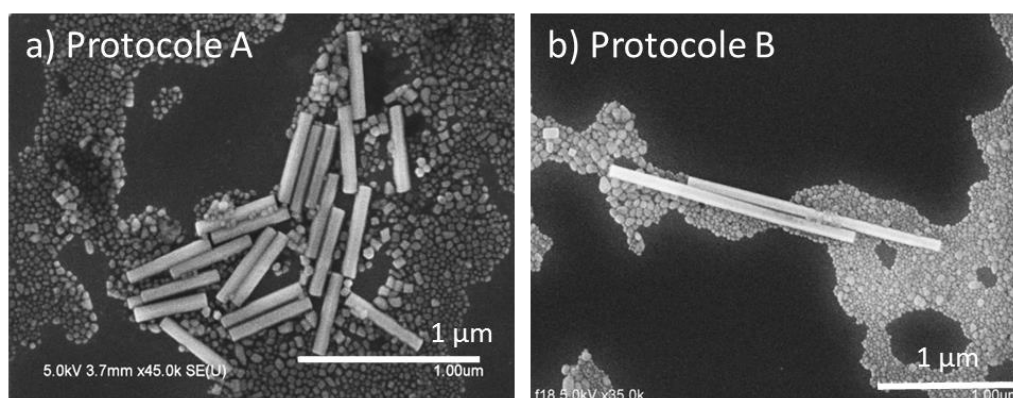


Figure 20 - Nanocristaux de NaYF_4 obtenus avec les deux protocoles de synthèse.
a) dopage Er/Yb/Gd (2/18/15 %mol), b) dopage Er/Yb (2/3 %mol).

En mesurant systématiquement la longueur et la largeur d'une centaine de bâtonnets, à partir des images MEB, il est possible de tracer des distributions en taille. On peut en déduire la taille moyenne des particules, correspondant à l'espérance x_c , ainsi que l'écart type par rapport à cette moyenne σ , en ajustant les données par une gaussienne du type :

$$y = y_0 + A \cdot e^{-\frac{2(x-x_c)^2}{\sigma^2}} \quad (1)$$

Les distributions de la Figure 21, effectuées sur les particules de la Figure 20, mettent en évidence leur étroitesse ainsi que les faibles écarts-types σ recueillis. Les bâtonnets synthétisés par voie solvothermale sont ainsi bien monodisperses, notamment grâce à l'agitation mise en place durant le chauffage.

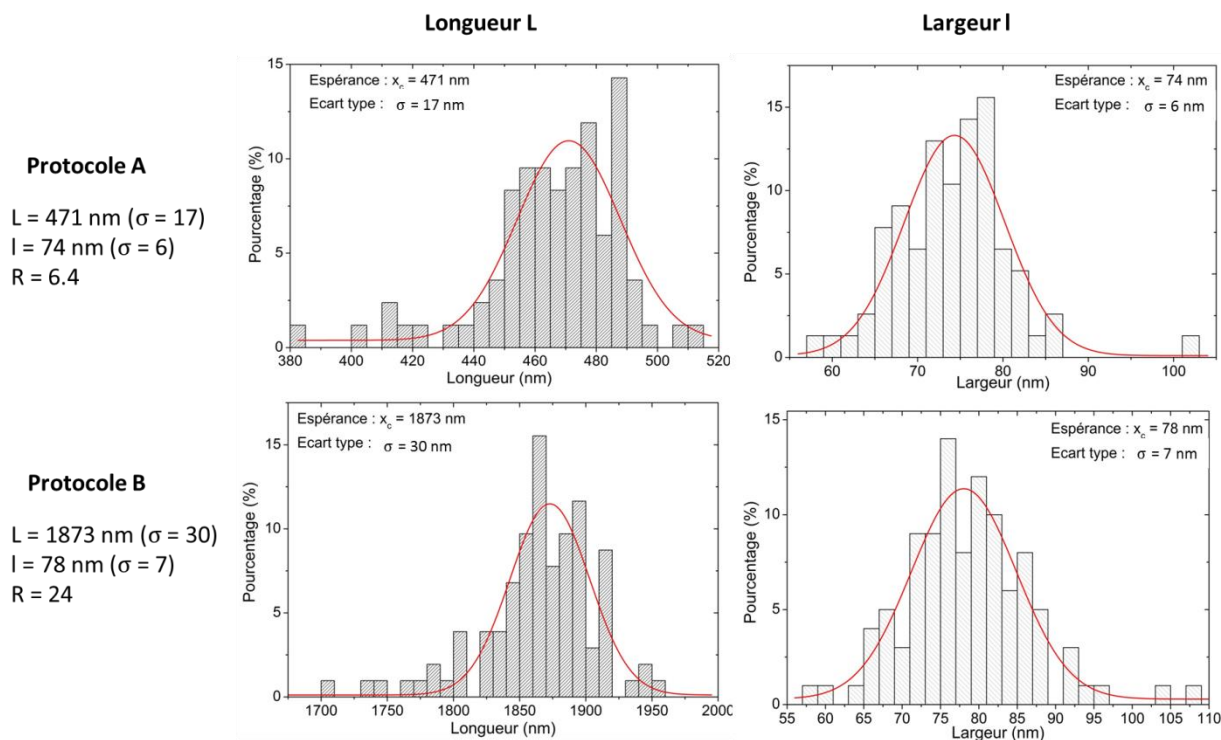


Figure 21 - Distributions en taille pour les bâtonnets de NaYF_4 de la Figure 4. Le pourcentage en ordonnée correspond au nombre de particules dans l'intervalle de taille donné, divisé par le nombre total de particules. La courbe rouge correspond à l'ajustement des données par la gaussienne de l'équation (1). Les longueurs et largeurs moyennes notées à gauche correspondent à l'espérance x_c , et à l'écart-type σ .

2.2.2 Diffraction des rayons X

La phase cristalline ainsi que la nature chimique des particules ont été déterminées par diffraction des rayons X. On a utilisé un diffractomètre PANalytical X'Pert équipé d'une anticathode de cuivre ($K\alpha$: $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$) et d'un monochromateur en graphite arrière. La Figure 22 présente le diffractogramme de particules de NaYF_4 : Er/Yb/Gd (2/18/15 %mol). Différents pics sont obtenus, dont la finesse témoigne de la très haute cristallinité des particules. La position de ces pics nous renseigne sur la structure cristalline et les paramètres de maille, alors que leur intensité est liée à la nature chimique des atomes composant le cristal. Cette intensité dépend également de la texturation de l'échantillon et de l'anisotropie des objets étudiés.

Chaque diffractogramme est comparé avec des bases de données, la plus utilisée étant la base JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). Cette comparaison permet de déterminer la nature chimique ainsi que la structure cristalline du matériau analysé.

Les particules de NaYF_4 cristallisent en deux phases distinctes :

- la phase cubique, nommée aussi phase α -NaYF₄ (JCPDS 01-077-2042, en vert)
- la phase hexagonale, nommée phase β -NaYF₄ (JCPDS 00-016-0334, en rouge)

En comparant les images MEB des particules avec les diffractogrammes, nous avons pu associer les nanobâtonnets à la phase hexagonale et les petites particules à la phase cubique.

Le diagramme a également montré que du fluorure de sodium (NaF, JCPDS 00-036-1455) était présent à l'issue de la synthèse (en bleu sur la Figure 22). Cette impureté est également observée dans les surnageants des lavages en F-RMN liquide.¹⁹ Elle donne un signal sortant à -120 ppm. Les particules peuvent en être purifiées par lavages successifs dans l'eau.

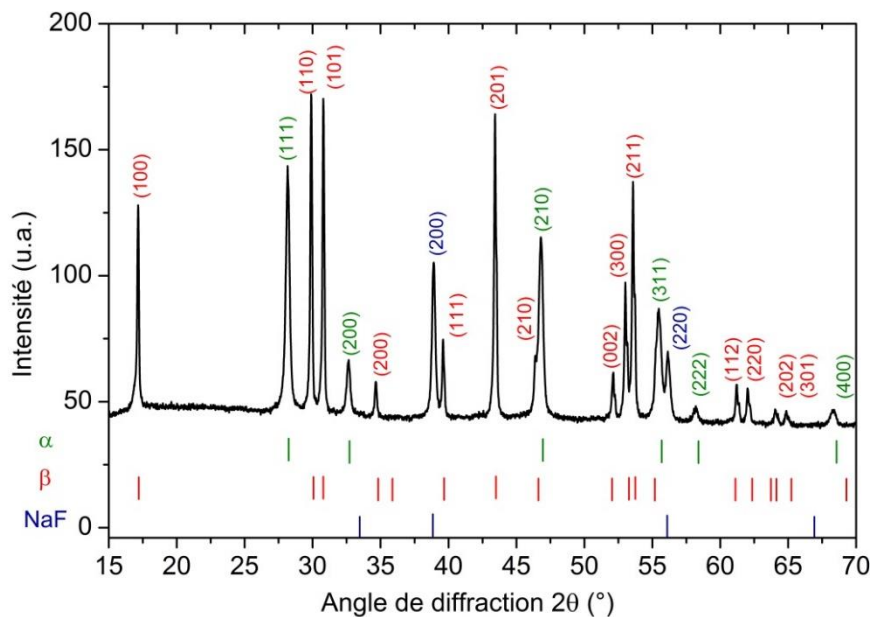


Figure 22 - Diagramme RX de nanocristaux de NaYF₄ : Er/Yb/Gd (2/18/5 %mol), synthétisés par le protocole A. La phase cubique (α -NaYF₄) est indiquée en vert, la phase hexagonale (β -NaYF₄) en rouge et le fluorure de sodium NaF en bleu.

2.2.3 Microscopie électronique à transmission haute résolution

L'excellente cristallinité de nos particules est mise en évidence par microscopie électronique en transmission haute résolution (MET-HR). Une goutte de bâtonnets en solution est déposée sur une grille métallique recouverte d'une fine membrane de carbone. La grille est préalablement nettoyée et rendue hydrophile par un plasma d'air.

L'image de la Figure 23-a montre clairement les plans cristallins de nos particules, qu'il s'agisse ici de la phase hexagonale ou de la phase cubique. L'image MET est associée au réseau direct. En prenant la transformée de Fourier de cette image, on passe dans l'espace réciproque, et l'on obtient des points très nettement marqués (Figure 23-b).

L'analyse des distances entre ces points dans l'espace réciproque permet de retrouver les paramètres de maille a , b et c de notre structure hexagonale. En effet, plus les points sont écartés, plus ils correspondent à un faible paramètre de maille. L'indexation des plans réticulaires de la structure cristalline montre par ailleurs que la croissance des bâtonnets s'effectue selon l'axe c de la maille hexagonale.

On constate enfin dans la Figure 23-c que les nanobâtonnets orientés verticalement affichent clairement une section hexagonale, une preuve supplémentaire caractérisant leur structure.

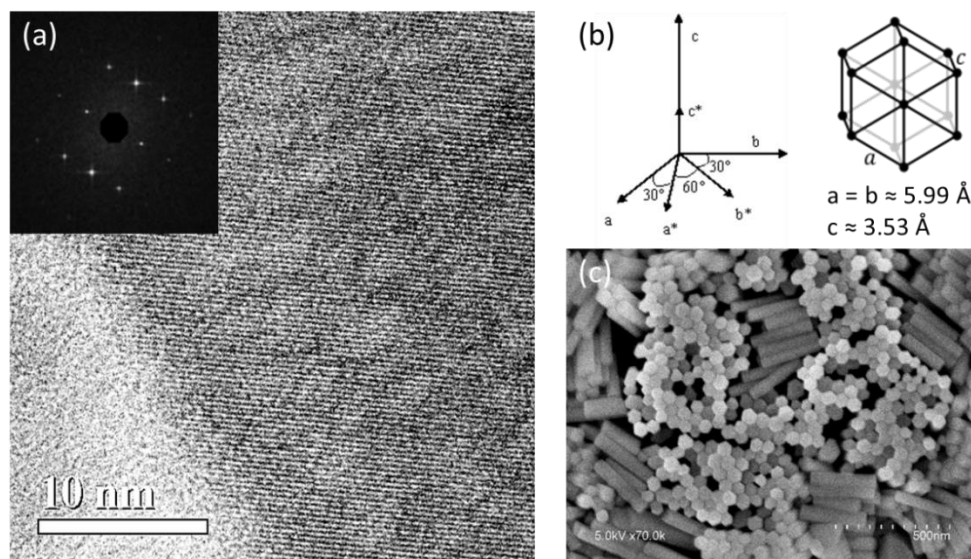


Figure 23 - (a) Image MET-HR d'un bâtonnet de β -NaYF₄ et sa transformée de Fourier
 (b) Illustration schématique de la structure hexagonale,
 (c) Images MEB de bâtonnets de β -NaYF₄, orientés verticalement.

2.2.4 Mesures EDX

En associant au microscope électronique un détecteur réalisant de la spectroscopie dispersive en énergie des rayons X (EDX), il est possible de connaître la répartition chimique des atomes dans la particule, notamment la position des dopants. Ces mesures ont été réalisées par Pierre-Eugène Coulon du Laboratoire des Solides Irradiés (LSI) à l'École Polytechnique. Il s'agit de mesurer l'énergie des photons RX émis lors de la collision inélastique des électrons du faisceau incident avec ceux des atomes de la particule.

Il existe deux limitations à cette méthode :

D'une part la résistance de la particule exposée au faisceau électronique, la mesure nécessitant plusieurs minutes. Seules les particules les plus grosses (épaisseur >100 nm) sont analysables.

D'autre part, pour pouvoir observer les dopants, les taux de dopage par rapport au nombre total d'atomes (sodium et fluor compris) doivent être importants (supérieurs à 5 %).

Les mesures de la Figure 24, conduites sur de longs bâtonnets ($L=1400$ nm, $R=6,2$) de NaYF_4 dopés $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ (2/18 %mol) ont clairement montré la présence de tous les atomes composant les particules (Na, Y, F, Er, Yb). On remarque également que la grille de cuivre recouverte d'une membrane de carbone amorphe donne au système des atomes supplémentaires de carbone. Les traces d'oxygène viennent certainement de l'acide oléique lié aux particules ou de l'eau présente dans le solvant dans lequel elles étaient dispersées. D'autres mesures sur des particules plus fines, donc largement détériorées par le faisceau d'électrons, ont également démontré que le gadolinium était détectable avec cette technique.

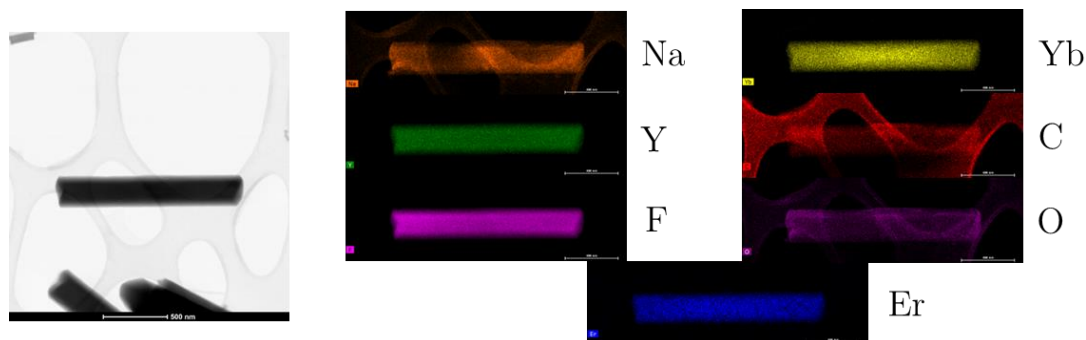


Figure 24 - Spectroscopie EDX de bâtonnets de NaYF_4 dopés $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ (2/18 %mol) (grossissement x 40 000).

D'autre part, en effectuant des coupes le long de l'axe du bâtonnet nous constatons que l'ion ytterbium n'est pas réparti de manière homogène mais majoritairement au centre de la particule (Figure 25-a). Cette mesure semble fiable car l'on retrouve une répartition homogène des autres atomes de la matrice de NaYF_4 , notamment l'yttrium (Figure 25-b). On n'observe pas de changement de répartition pour l'erbium mais, son dopage étant très faible, le rapport signal sur bruit est moins important que pour l'ytterbium.

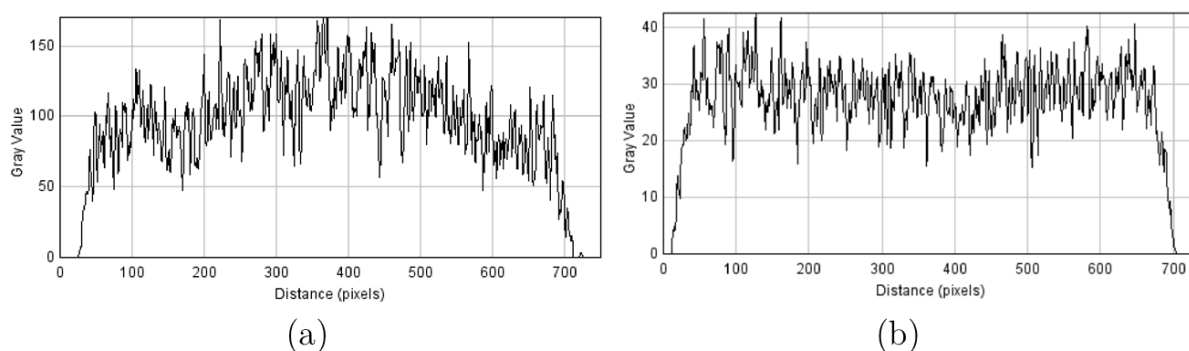


Figure 25 - Coupe le long de l'axe du bâtonnet de la répartition : (a) en ytterbium, (b) en yttrium.

Ce résultat semble déconcertant car, lors de la croissance du bâtonnet, il n'y a *a priori* aucune raison que les dopants ne s'insèrent pas uniformément dans la matrice cristalline. Le rayon ionique des ions terres rares dopants (ytterbium et erbium) est toutefois inférieur à

celui de l'yttrium.⁸⁰ Ceci pourrait modifier la cinétique de précipitation des dopants par rapport à l'yttrium, et justifier leur accumulation au centre de la matrice hôte.

L'ytterbium joue un rôle important dans le mécanisme d'upconversion puisqu'il augmente l'absorption des photons infrarouge incidents dans la maille cristalline. Une répartition non homogène pourrait donc modifier localement l'émission du bâtonnet. Ceci sera discuté dans la dernière partie de ce travail.

2.3 Contrôle de la morphologie et de la structure cristalline

Comme indiqué précédemment, à l'issue de notre synthèse solvothermale, nous obtenons deux populations de particules de NaYF_4 : des bâtonnets cristallisant en phase hexagonale (β) et de petits cubes cristallisant en phase cubique (α). La finalité de ce travail est d'aligner les particules en forme de bâtonnet à l'aide d'un champ électrique afin de mesurer une luminescence polarisée. Il est donc préférable d'éliminer la phase cubique qui risquerait de perturber cet alignement. Comme l'efficacité d'upconversion de ces fluorures dopés Yb/Er est environ 7,5 fois plus importante pour la phase hexagonale que pour la phase cubique,⁸¹ cela conforte notre objectif. Cette baisse de rendement quantique est générée par les défauts de surface des particules de $\alpha\text{-NaYF}_4$, de dimension réduite qui ont tendance à « quencher » la luminescence des particules.

Le tri sélectif des particules par centrifugations successives, avec des vitesses de rotation et des temps contrôlés, aurait pu éliminer la phase cubique d'une synthèse. La méthode est cependant fastidieuse et les particules obtenues après synthèse, instables en solution donc très agrégées, sont difficilement discriminables en taille. Le contrôle de la structure cristalline directement par la variation des paramètres de synthèse nous a ainsi paru plus pertinent. Nous verrons ainsi dans la suite de cette partie l'influence du rapport entre les solvants, du taux de dopage en gadolinium et des conditions de chauffage sur la morphologie ainsi que sur la structure cristalline des particules de NaYF_4 produites. Toute cette étude d'optimisation a été conduite sur la base du protocole A.

2.3.1 Influence du rapport volumique entre les solvants

Le premier paramètre que nous avons décidé de faire varier est le rapport volumique entre les différents solvants mis en jeu dans le mélange réactionnel, à savoir l'acide oléique (AO), l'éthanol (EtOH) et l'eau. Un changement de rapports volumiques entre des solvants ayant

des constantes diélectriques et des compressibilités différentes est en effet susceptible de modifier la solubilité des précurseurs ainsi que la pression à l'intérieur de l'autoclave. Varier les rapports volumiques des solvants peut ainsi modifier la vitesse de croissance des particules ainsi que leur morphologie finale. Une variation de la pression est d'ailleurs observée dans le Tableau 1.

Nous avons modifié les rapports de solvants d'une synthèse de référence produisant des particules de NaYF_4 dopées $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$ (2/18/30 %mol) d'excellente qualité avec une longueur moyenne de 365 nm et un rapport d'aspect de 8 (Figure 26-①). Le temps de chauffage est de deux heures pour une température de 200 °C. Les conditions expérimentales des différentes synthèses sont présentées dans le Tableau 1 tandis que la morphologie des particules synthétisées est présentée dans la Figure 26.

	Rapports volumiques	V_{total} (mL)	Pression (bars)	Longueur (nm)	R
① - ref	$V_{\text{AO}} = V_{\text{EtOH}}$	55	18	365	8.0
②	$V_{\text{AO}} = 0.5 \times V_{\text{EtOH}}$	55	19	/	/
③	$V_{\text{AO}} = 1.5 \times V_{\text{EtOH}}$	55	21	280	4.0
④	$V_{\text{AO}} = V_{\text{EtOH}} + 5\text{mL eau}$	55	18	208	2.4
⑤	$V_{\text{AO}} = V_{\text{EtOH}} + 5\text{mL eau}$	60	19	210	3.1

Tableau 1 - Influence des rapports volumiques en solvants sur la morphologie des particules.
Le volume de l'autoclave est de 75 mL.

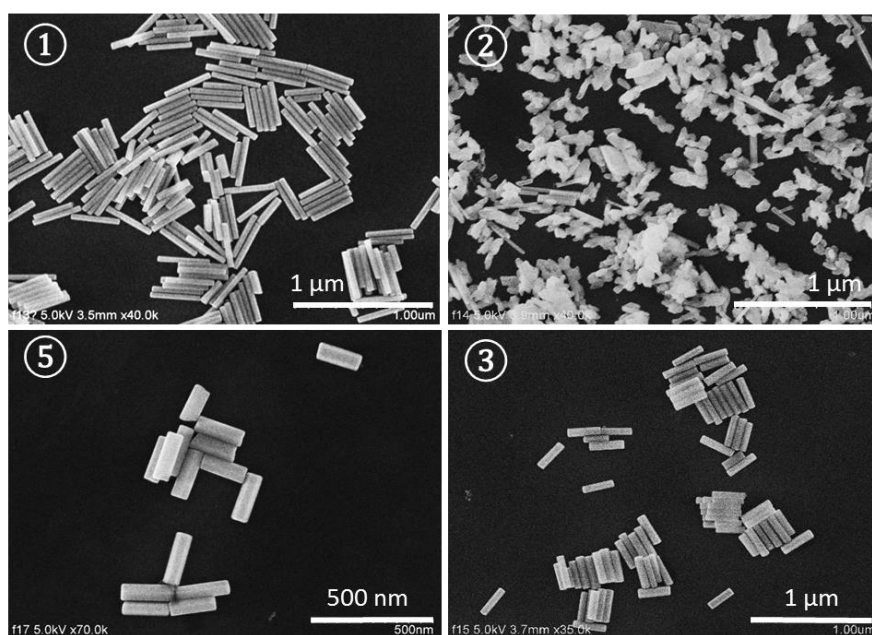


Figure 26 - Influence des rapports volumiques en solvants sur la morphologie des particules
Les conditions expérimentales sont décrites dans le Tableau 1.
Les taux de dopage sont fixés à $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$ (2/18/30 %mol)

Notons d'abord que, de manière générale, le changement de rapports volumiques des solvants modifie l'aspect et la viscosité du mélange réactionnel, que ce soit avant ou après traitement hydrothermal. Un excès d'acide oléique augmente la viscosité et rend la solution plus opaque alors qu'un excès d'eau ou d'éthanol fluidifie la solution et la rend plus transparente.

La quantité d'acide oléique joue en outre un rôle prépondérant dans la croissance des particules. En effet, diminuer sa quantité au profit de l'éthanol ne permet pas la croissance de bâtonnets (②) tandis que l'augmenter diminue par deux le rapport d'aspect (③). Cet effet peut être expliqué par le fait que l'acide oléique se fixe à la surface des particules, créant une couche hydrophobe. Cette couche limite l'agrégation des précurseurs lors du chauffage et favorise la croissance unidirectionnelle de bâtonnets. On constate de surcroît que la quantité d'eau doit être prise en compte puisqu'en ajouter 5 mL diminue le rapport d'aspect d'un facteur 3 (④ et ⑤).

Finalement, il est difficile de conclure et de comprendre en détail les phénomènes mis en jeu par ces variations de solvants. L'eau semble avoir un impact sur la taille et l'acide oléique sur la forme des particules. À chaque modification, la taille et le rapport d'aspect ont diminué, ce qui nous amène à penser que les conditions optimales sont déjà atteintes pour la synthèse de référence.

2.3.2 Influence du taux de dopage en gadolinium

Nous avons par la suite fait varier le taux de dopage en gadolinium. Nous avons modifié le taux X de dopage en gadolinium d'une synthèse, produisant des particules de NaYF_4 dopées $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$ (2/18/X %mol). Le rapport volumique des solvants est fixé à $V_{\text{AO}}=V_{\text{EtOH}}$, le temps de chauffage à 2 h et la température à 200 °C. Les conditions expérimentales des différentes synthèses sont présentées dans le Tableau 2 tandis que la morphologie des particules synthétisées est détaillée dans la Figure 27. Mentionnons la bonne qualité des nanocristaux obtenus, monodisperses et bien cristallisés.

	Taux de dopage en gadolinium (%mol)	Longueur (nm)	R	Phase cristalline
①	60	60	1.3	β
②	45	137	3.0	β
③	30	263	4.9	β
④	15	466	6.6	α/β
⑤	5	718	6.6	α/β
⑥	0	836	7.4	α/β

Tableau 2 - Influence du taux de dopage en gadolinium sur la morphologie des particules.

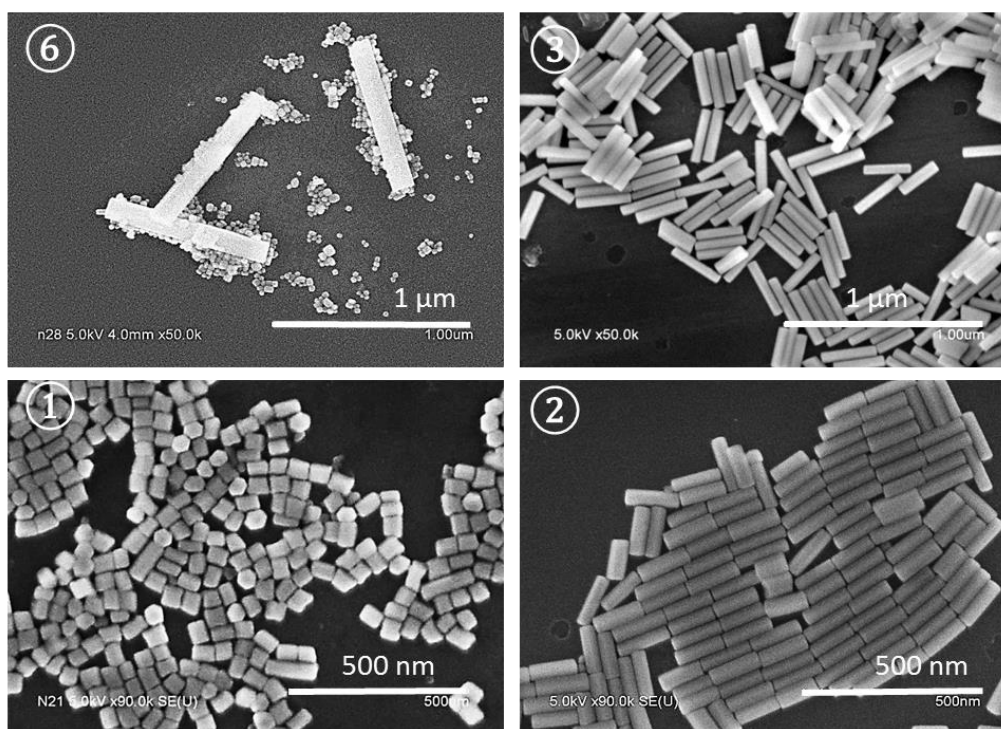


Figure 27 - Influence du taux de dopage en gadolinium sur la morphologie des particules.
Les conditions expérimentales sont décrites dans le Tableau 2.

2.3.2.1 Sur la morphologie des particules

L'augmentation du taux de dopage en gadolinium de 0 à 60 %mol induit une diminution de la taille des particules, passant de 836 nm à 60 nm, ainsi que du rapport d'aspect, passant de 7,4 à 1,3. Ce changement de morphologie induit par la concentration en ions terres rares de substitution a déjà été observé dans la littérature,⁵⁴ notamment pour le dopage de particules de NaYF_4 avec l'ion europium.⁷⁶

Cette variation de taille pourrait être causée par le rayon ionique de l'ion Gd^{3+} ($r=1.193\text{\AA}$)⁸⁰, bien supérieur à celui de l'ion Y^{3+} ($r=1.159\text{\AA}$).⁸⁰ Lors de la croissance de la matrice cristalline NaYF_4 , la substitution de l'yttrium par le gadolinium augmente la densité électronique de charge. Cette modification des charges de surface, mise en évidence par simulations DFT (Density Functional Theory),⁵⁴ ralentit la diffusion de l'anion fluor F^- à la surface de la particule par répulsion électrostatique, ce qui limite la taille des nanocristaux produits.⁸²

2.3.2.2 Sur l'apparition des phases cristallines

Malheureusement, pour les faibles taux de dopages en gadolinium, de 0 à 15 %mol (synthèses ④, ⑤, ⑥), donnant les bâtonnets avec les plus grands rapports d'aspect, on constate

(Tableau 2 et Figure 27-⑥) que ceux-ci sont mélangés avec la phase cubique. Cet état de fait est confirmé par les diagrammes de diffraction rayons X de la Figure 28.

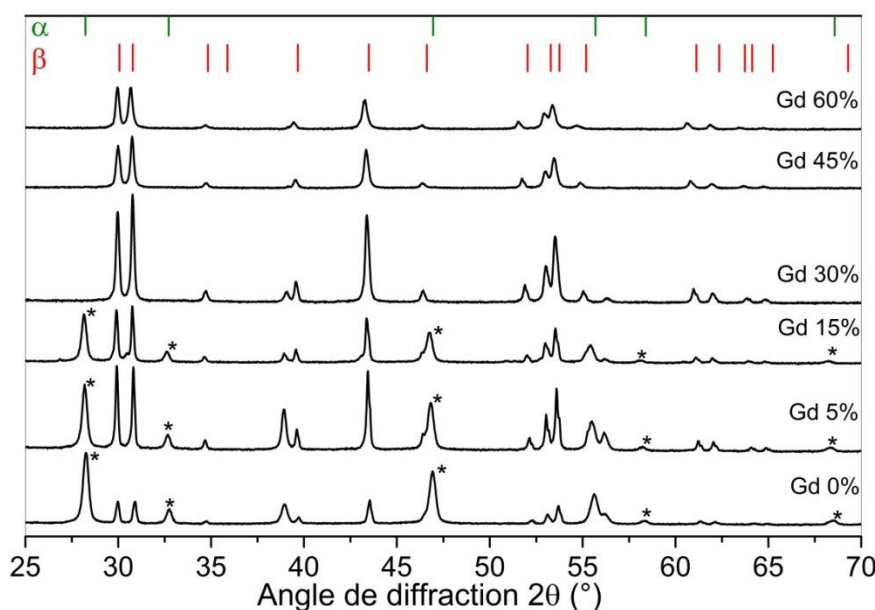


Figure 28 – Influence du taux de dopage en gadolinium sur la structure cristalline des particules de NaYF_4 . La phase cubique $\alpha\text{-NaYF}_4$ est indiquée par une étoile.

Pour mieux comprendre l'apparition de cette phase cubique, il est nécessaire de se référer aux mécanismes de croissance des nanocristaux de NaYF_4 , proposés pour chacune des stratégies de synthèse (thermolyse, voie solvothermale, coprécipitation).^{66,67,77,83} Tout d'abord de petites particules de $\alpha\text{-NaYF}_4$ sont synthétisées, formant une phase métastable, favorisée cinétiquement. Ces particules se transforment petit à petit en de plus grandes particules $\beta\text{-NaYF}_4$, par une étape de dissolution/reprécipitation, la phase hexagonale étant thermodynamiquement stable. Cette transition de la phase cubique à la phase hexagonale a été mise en évidence en suivant *in-situ* l'intensité d'upconversion lors du traitement hydrothermal,⁸⁴ l'efficacité de luminescence étant plus importante pour la phase hexagonale.⁸¹ Fondamentalement, il existe une différence d'énergie entre la phase α , désordonnée mais favorisée cinétiquement, et la phase β , ordonnée et stable thermodynamiquement. En effet, dans la structure cubique, les ions terres rares RE^{3+} et l'ion sodium Na^+ sont répartis au hasard dans le sous-réseau cationique,⁸⁵ alors que dans la structure hexagonale, les sites des cations sont occupés de façon plus ordonnée avec trois types de sites.⁶⁶

La transition de phase nécessite une distorsion du nuage électronique de la matrice hôte. Les lanthanides légers comme le gadolinium ($r=1.193\text{\AA}$)⁸⁰, ont un rayon ionique plus grand que l'yttrium ($r=1.159\text{\AA}$)⁸⁰ et sont ainsi plus facilement polarisables. Le dopage avec des lanthanides légers diminue donc la barrière d'énergie à franchir et autorise par conséquent la formation de la phase hexagonale β . C'est bien ce qu'on observe ici expérimentalement, en accord avec la littérature.⁸²

D'autres études⁵⁴ ont montré que doper la matrice cristalline de NaYF₄ avec des ions terres rares possédant un rayon ionique supérieur au gadolinium (voir Figure 29), comme le samarium (Sm, $r=1.219\text{Å}$)⁸⁰ ou le néodyme (Nd, $r=1.249\text{Å}$)⁸⁰ permettait également de synthétiser des bâtonnets en phase hexagonale. Néanmoins, un dopage avec un lanthanide possédant un trop grand rayon ionique, comme le lanthane (La, $r=1.300\text{Å}$)⁸⁰, ne produit pas des bâtonnets mais une phase stable LaF₃.

Notons que les dopages au samarium et au néodyme conduisent à des particules non luminescentes, ce qui est désavantageux pour la finalité de notre travail. En effet, ces ions terres rares ont des niveaux électroniques proches de ceux de l'ytterbium et de l'erbium, qui conduisent à des désexcitations majoritairement par voie non radiative.

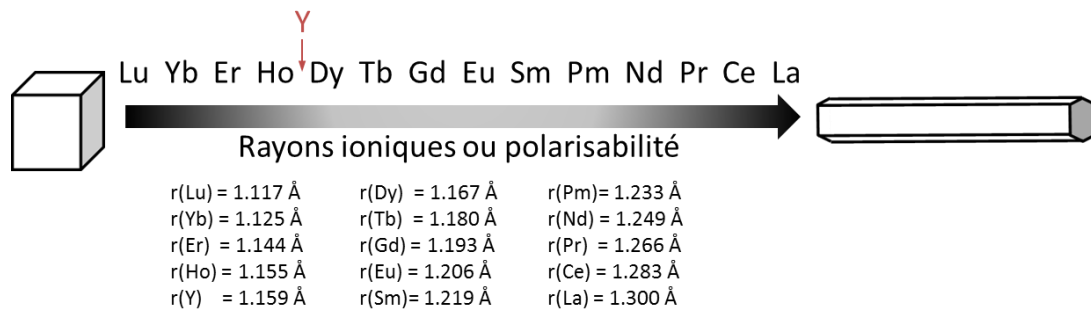


Figure 29 – Tendence générale de la transition de phase entre la structure cristalline cubique et hexagonale en fonction du rayon ionique des ions lanthanides dopants.⁸⁰

2.3.2.3 Sur la structure cristalline (Ajustement par le modèle de Rietveld)

Principe :

Les diagrammes RX des particules de NaYF₄ dopées Gd³⁺/Er³⁺/Yb³⁺ (X/2/18 %mol) de la Figure 28 ont été analysés par la méthode de Rietveld, à l'aide du logiciel MAUD.⁸⁶ Il s'agit d'une méthode consistant à simuler un diagramme RX à partir d'un modèle cristallographique puis d'ajuster les paramètres de ce modèle afin d'obtenir le diffractogramme le plus proche de celui mesuré expérimentalement.

Connaissant la structure cristallographique, la nature des éléments chimiques et leur position dans la maille élémentaire, cette méthode nous permet d'acquérir de précieuses informations sur les échantillons : les paramètres de maille par ajustement des positions des raies de Bragg, la taille des cristallites ainsi que les micro-contraintes associées par analyse de la largeur à mi-hauteur des raies par la méthode de Scherrer.

La Figure 30 donne l'ajustement typique d'un diagramme de diffraction de rayons X expérimental. Les phases cristallines présentes sont indiquées en-dessous de la courbe ainsi

que l'écart entre la simulation et l'expérience. Nous constatons que les points expérimentaux sont très bien ajustés par la méthode de Rietveld.

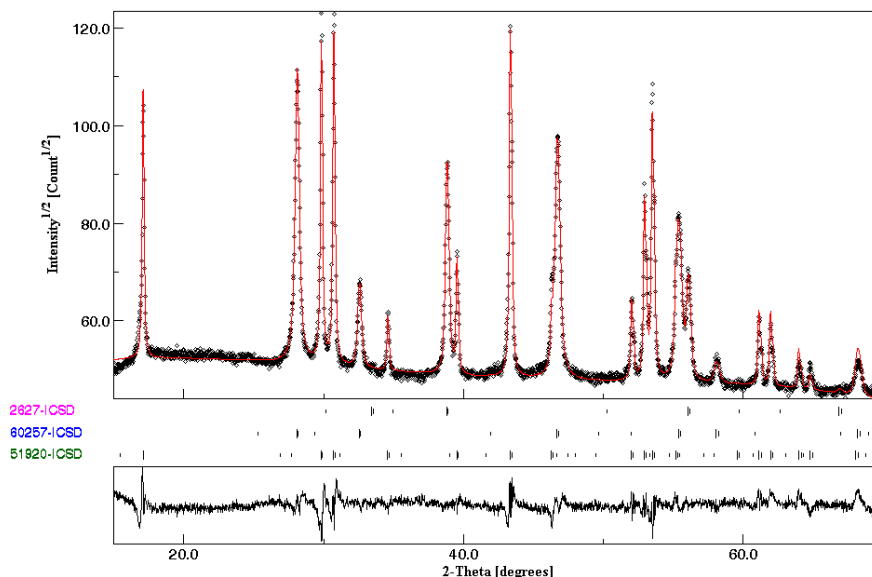


Figure 30 - Ajustement de Rietveld (en rouge) de points expérimentaux (en noir). Les positions des pics RX des différentes phases cristallines issues des fiches des bases de données (rose : NaF en phase cubique, bleu : NaYF₄ en phase cubique, vert : NaYF₄ en phase hexagonale) sont données en dessous, ainsi que l'écart entre la théorie et l'expérience.

Facteurs d'accord :

La qualité de l'ajustement est évaluée par plusieurs facteurs d'accord, relatifs au profil du diffractogramme (R_w , R_{exp} , σ) et au modèle structural (R_{Bragg}).⁸⁷

- Le facteur de profil pondéré R_w correspond à la racine carrée de la quantité minimisée par les intensités pondérées. Cette valeur prend en compte le fond continu du diagramme et indique la qualité de l'ajustement du profil. R_w doit être inférieur à 15 %.
- Le facteur attendu R_{exp} correspond au meilleur ajustement possible $R_{exp} < R_w$.
- σ , qui exprime la qualité de l'ajustement, est défini comme $\sigma = \left(\frac{R_w}{R_{exp}}\right)^2$. Un bon ajustement donne une valeur inférieure à 2 %.
- Le facteur de Bragg R_{Bragg} , indiquant la déviation entre les intensités calculées et observées des pics de Bragg. Il caractérise la qualité du modèle structural et doit être inférieur à 20 %.

Les résultats de l'ajustement de nos données pour différents dopages en gadolinium sont résumés dans le Tableau 3.

Dopage en Gd (%mol)	0	5	15	30	45	60
Longueur des bâtonnets (nm)	836	718	466	263	137	59
Largeur des bâtonnets (nm)	113	108	70	54	46	45
Taille de cristallite D_v (nm)	101.1	132.3	108.8	102.7	78.5	67.1
Maille hexagonale c (Å)	3.5075	3.5132	3.5209	3.5355	3.5513	3.5641
Maille hexagonale a (Å)	5.9824	5.9862	5.9914	6.0025	6.0153	6.0221
Maille cubique a (Å)	5.4899	5.4972	5.5048			
Microcontrainte (%)	7.03E-04	4.08E-04	2.63E-04	8.12E-04	9.33E-04	9.96E-04
Pourcentage massique d'hexagonal (%)	29.4	59.8	62.0	100.0	100.0	100.0
R_w (%)	5.0670	4.8641	5.1854	3.0623	3.4149	3.7363
R_{exp} (%)	2.3536	1.8251	2.1393	1.8058	2.3321	2.2931
σ	2.1529	2.6651	2.4238	1.6959	1.4643	1.6293
R_{bragg} (%)	3.8891	3.5281	3.8719	2.3853	2.6974	2.9627

Tableau 3 - Données cristallographiques obtenues par la méthode de Rietveld. Les dimensions des particules sont extraites des images MEB. D_v correspond à la taille apparente moyenne des cristallites.

Les facteurs d'accord de nos ajustements sont compris dans la gamme : $3,06 < R_w < 5,18$, $1,80 < R_{exp} < 2,35$, $1,46 < \sigma < 2,66$ et $2,38 < R_{Bragg} < 3,89$. Ces valeurs sont raisonnables et garantissent la fiabilité de la méthode. En effet il faut prendre en compte que l'ajustement se fait sur des phases de grande symétrie générant un nombre limité de raies et donc de points expérimentaux servant à l'ajustement d'un grand nombre de paramètres

Longueur de cohérence et cristallinité :

Si les particules étaient monocristallines, leurs dimensions devraient être de l'ordre de la longueur de cohérence. Nous ne sommes pas dans cette situation puisque la taille apparente moyenne des cristallites (D_v) oscille ici entre 67 nm et 132 nm, alors que la microscopie électronique donne des longueurs de bâtonnet allant jusqu'à 836 nm. Les particules sont donc polycristallines. Ce type de résultats a déjà été observé dans la littérature sur de petites particules de NaYF_4 .⁸⁸ Comment expliquer ces faibles tailles de cristallite ?

La longueur de cohérence est déduite de l'élargissement des pics, induit par la non-vérification de la condition de Bragg. En effet, la longueur d'onde du rayonnement X incident ($\lambda=0,154$ nm) n'est pas infiniment plus petite que la taille des cristallites.

D'autres facteurs peuvent intervenir dans cet élargissement et impacter la longueur de cohérence obtenue :

- Les microcontraintes induites sur la poudre de nanoparticules. Elles sont ici très faibles, de l'ordre de 10^{-4} % et interviennent peu sur l'élargissement des raies.
- La présence de défauts dans les particules. Une étude plus approfondie en microscopie électronique montre la présence de défauts d'orientation formant des « patches » d'une dizaine de nanomètres. Ces défauts, présentés dans la Figure 31, possèdent le

même paramètre de maille, ce qui semble logique car nos pics RXs ne sont pas dédoublés. Ces défauts perturbent localement les distances inter-réticulaires ce qui participe à l'élargissement des raies de diffraction.

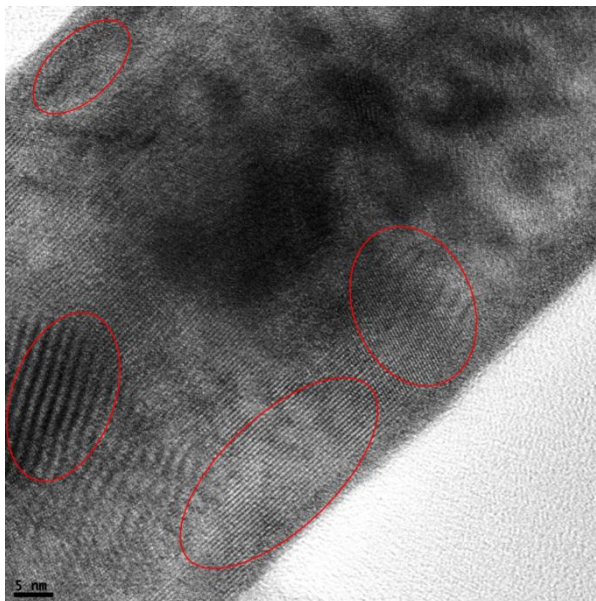


Figure 31 - Image au MET haute résolution d'un bâtonnet de NaYF₄. Des défauts d'orientation entourés en rouge sont très clairement visibles.

D'autre part, le modèle de Scherrer utilisé pour cette analyse préliminaire à l'aide de la méthode de Rietveld considère des particules sphériques isotropes alors que nous analysons des bâtonnets. Les longueurs de cohérence obtenues (D_v) sont donc des moyennes sur les trois dimensions de la particule. Les valeurs de ces longueurs dites apparentes ne donnent que des indices sur la structure cristalline des particules

Paramètres de maille :

L'évolution des paramètres de maille en fonction du dopage en gadolinium est linéaire, suivant une loi de Vegard (Figure 32), relation empirique utilisée en chimie du solide et en métallurgie.⁸⁹ Cette loi énonce que dans un alliage ou une solution solide à température constante, il existe une relation linéaire entre les paramètres de maille de la structure cristalline et les concentrations de ses éléments constituants¹. Dans notre situation, la pente des droites est positive, ce qui correspond à une maille cristalline dilatée par l'introduction d'atomes de gadolinium. Cette tendance apparaît raisonnable, l'atome de gadolinium ayant un rayon ionique ($r=1,193 \text{ \AA}$)⁸⁰ supérieur à celui de l'yttrium ($r=1,159 \text{ \AA}$)⁸⁰ dans les sites considérés.

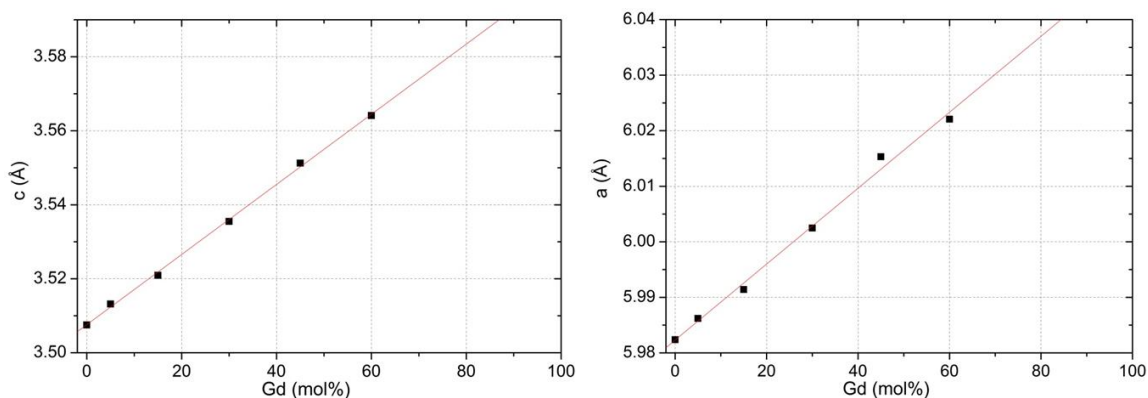


Figure 32 - Évolution des paramètres de maille de la phase hexagonale en fonction du dopage en gadolinium.

Pour un dopage nul en gadolinium, les paramètres de maille (pour la phase hexagonale) obtenus par la méthode de Rietveld valent $c=3,5075 \text{ \AA}$ et $a=5,9824 \text{ \AA}$. Ces valeurs sont proches de celles apparaissant dans la littérature. Pour du NaYF_4 seul, les paramètres de maille sont en effet de : $c=3,5282 \text{ \AA}$, $a=5,9725 \text{ \AA}$.⁹⁰

Nos échantillons étant dopés avec 18 %mol d'yttrium ($r=1,125 \text{ \AA}$)⁸⁰ et 2 %mol d'erbium ($r=1,144 \text{ \AA}$)⁸⁰ et les atomes ayant un rayon atomique inférieur à l'yttrium ($r=1.159 \text{ \AA}$)⁸⁰, on pourrait s'attendre à avoir une contraction de la maille cristalline et des valeurs de paramètres de maille inférieure à celles de NaYF_4 seul. C'est bien ce qui est observé pour le paramètre de maille c mais pas pour a . Ce résultat est peut-être dû à l'élargissement des pics de Bragg déjà décrit dans le paragraphe précédent et augmentant les incertitudes de mesure.

2.3.3 Influence des conditions de chauffage

Nous allons ensuite étudier l'influence des conditions de chauffage du traitement solvothermal, qu'il s'agisse du temps ou de la température, sur la morphologie des particules synthétisées.

2.3.3.1 Influence du temps de chauffage

En augmentant le temps de chauffage de 2 à 20 heures et en gardant tous les autres paramètres de synthèse constants (dopage : $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$ 2/18/15 %mol, $V_{\text{AO}}=V_{\text{EtOH}}$, chauffage à 200 °C), nous constatons (Figure 33) que la phase cubique disparaît totalement au profit de la phase hexagonale. La transition de phase a bien eu lieu, favorisée par un apport en énergie thermique sur une longue échelle de temps. Si le rapport d'aspect reste à

peu près constant, la longueur des particules augmente quant à elle significativement. On a ainsi une croissance des particules de manière homogène sur toute la surface du bâtonnet. Les résultats sont similaires à ceux du protocole B pour lequel on observe un allongement des bâtonnets (1910 à 2200 nm) avec le temps de chauffage (24 à 56 h), avec cependant une légère augmentation du rapport d'aspect (18,5 à 24,4).

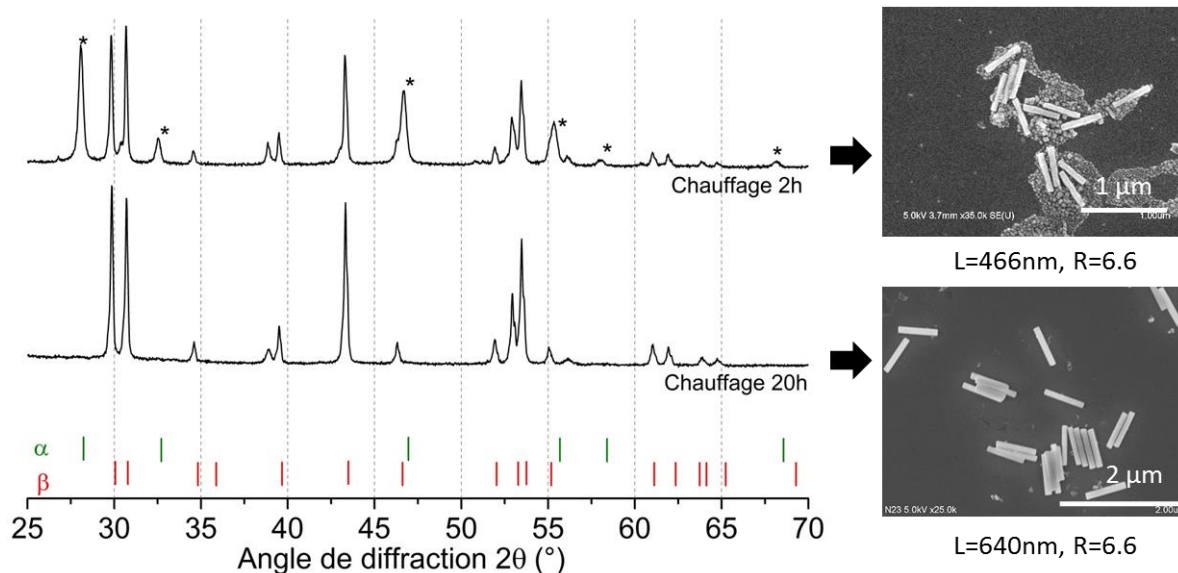


Figure 33 – Influence du temps de chauffage sur la structure cristalline et la morphologie des particules. La phase cubique α est indiquée par une étoile. Les images MEB correspondantes sont présentées à droite.

2.3.3.2 Influence de la température

L'influence de la température a été analysée sur le protocole B, générant des particules de NaYF_4 dopées $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ (2/3 %mol) avec de forts rapports d'aspect. Trois températures ont été testées avec un temps de chauffage fixé à 24 h et un rapport entre les solvants restant standard ($V_{\text{AO}}=2V_{\text{EtOH}}$). Les conditions expérimentales sont indiquées dans le Tableau 4 tandis que la morphologie des particules synthétisées est présentée dans la Figure 34.

	Température (°C)	Longueur (nm)	R	Phase cristalline
①	180	1550	26.4	α/β
②	190	1863	22.8	β
③	205	1910	18.5	β

Tableau 4 - Influence de la température de chauffage sur la morphologie et la structure cristalline des particules.

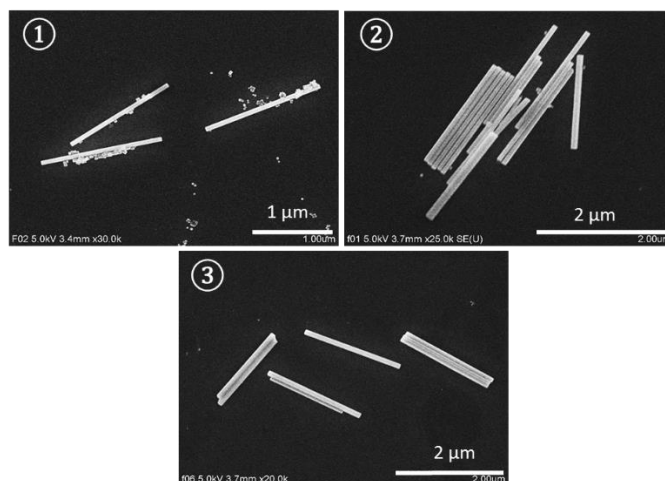


Figure 34 - Influence de la température de chauffage sur la morphologie et la structure cristalline des particules. Les conditions expérimentales sont décrites dans le Tableau 4.

Cette série de synthèse montre clairement qu'une augmentation de température de 180 °C à 205 °C lors du traitement hydrothermal induit un allongement significatif des bâtonnets de 1550 nm à 1910 nm, tout en diminuant leur rapport d'aspect. La température favorise ainsi une croissance à partir des faces des bâtonnets. Pour une température faible (180 °C), il reste de la phase cubique n'ayant pas reçu assez d'énergie thermique pour franchir la barrière en énergie et atteindre la phase hexagonale.

Finalement, pour obtenir des particules avec de grands rapports d'aspect et une taille importante, il est plus avantageux de rallonger le temps de chauffage plutôt que d'augmenter la température.

La Figure 35 résume l'influence du taux de dopage en gadolinium et du temps de chauffage sur la taille et la structure cristalline de nanocristaux de NaYF_4 dopés Er/Yb/Gd (2/18/X %mol), le tout pour un rapport de solvants de $V_{\text{AO}}=V_{\text{EtOH}}$ et un chauffage de 2 h.

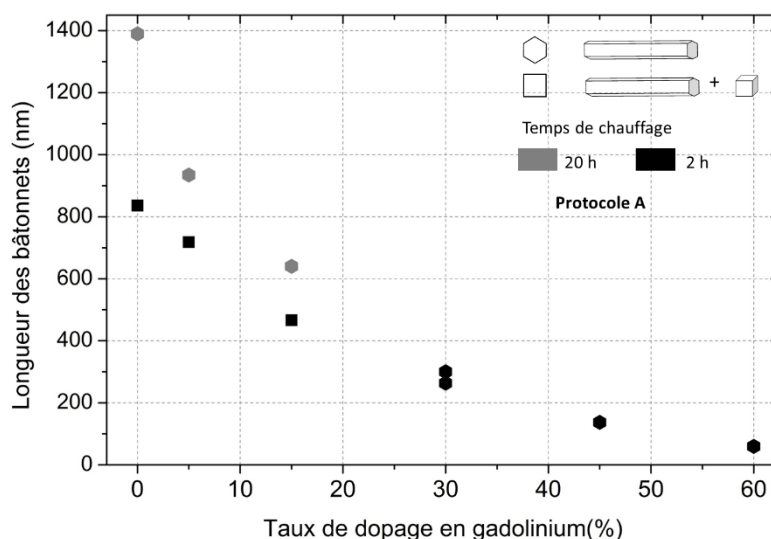


Figure 35 – Contrôle de la morphologie et de la phase cristalline des particules de NaYF_4 par variation des paramètres de synthèse : temps de chauffage et taux de dopage en gadolinium.

Bilan des synthèses :

La Figure 36 illustre toutes les synthèses effectuées avec la taille, le rapport d'aspect et les phases cristallines obtenues. Le protocole B (détaillé dans la partie 2.1.2) donne les plus grandes tailles de particules, très anisotropes. Le rapport d'aspect des particules synthétisées par le protocole A est quant à lui limité à 7.

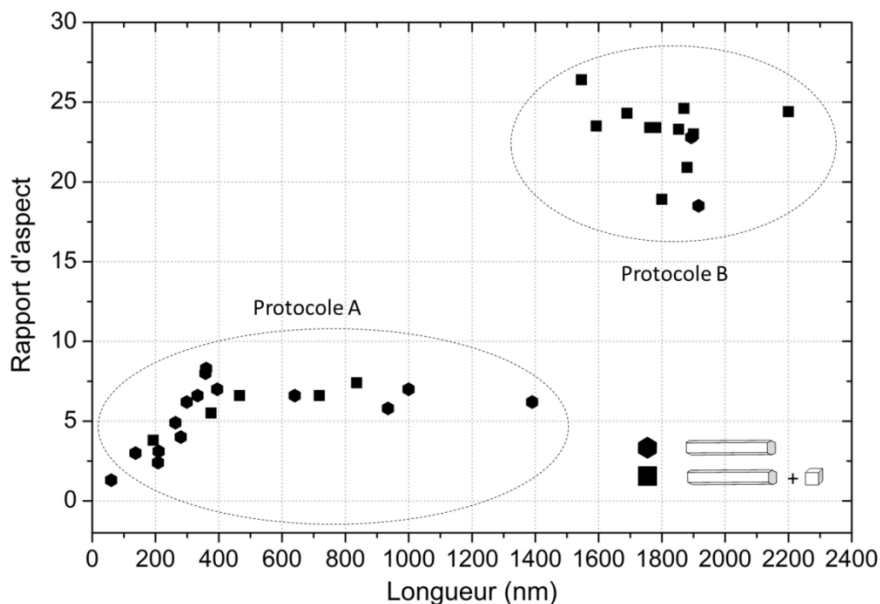


Figure 36 - Bilan des synthèses.

2.4 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons décrit la synthèse par voie solvothermale de nanoparticules de NaYF_4 dopées aux terres rares (Yb/Er), monodisperses et bien cristallisées, notamment par la mise en place d'une agitation lors du chauffage. Durant ce traitement hydrothermal, le mélange réactionnel est chauffé à haute température (200 °C) et sous haute pression (20 bars).

Les nanocristaux obtenus cristallisent en phase cubique (α) et hexagonale (β). Leur très bonne cristallisation a été mise en évidence grâce à la microscopie électronique. Associée à la spectroscopie EDX, cette microscopie a également montré que la répartition en dopants (ytterbium) n'était pas homogène le long de l'axe du bâtonnet. L'obtention de bâtonnets de $\beta\text{-NaYF}_4$ sans phase cubique a été rendue possible par le contrôle du dopage en gadolinium ainsi que des conditions de chauffage (temps et température). Il existe en effet une barrière énergétique que le système doit franchir pour passer de la phase cubique (α), formée en premier, et la phase hexagonale (β) thermodynamiquement stable. Une compréhension plus fine de ces mécanismes de croissance nous a ainsi permis de synthétiser des nanoparticules avec une large gamme de taille et de rapports d'aspect. Leur stabilisation en solution est l'objet du chapitre suivant.

3 Dispersions colloïdales de nanobâtonnets de NaYF_4 dopés terres rares

A l'issue de leur synthèse, l'état d'agrégation des particules de NaYF_4 limite leur dispersion dans les solvants organiques usuels. Cette mauvaise dispersion est probablement induite par l'acide oléique utilisé comme surfactant durant la synthèse et accroché à la surface des particules. Les études ultérieures sur l'alignement des particules et leur éventuelle luminescence polarisée s'en trouvent par conséquent compromises. Trouver un moyen de stabiliser les particules et d'obtenir des suspensions colloïdales s'avère ainsi essentiel pour la suite de ce travail. Cette stabilisation implique le greffage de molécules organiques particulières à leur surface, ce qui est l'objet de ce chapitre.

Dans la première partie, après avoir analysé l'état de surface des particules synthétisées dans le chapitre précédent, nous choisirons une stratégie de greffage adaptée parmi la grande variété de méthodes décrites dans la littérature avant de rappeler quelques généralités sur la chimie des colloïdes. La deuxième partie de ce chapitre est consacrée à l'étude du greffage de différents ligands possédant des groupements carboxylate ou phosphonate, qu'il s'agisse d'un cristal liquide cyanobiphényl, d'un polyéthylène glycol ou d'un citrate trisodique.

Une étude complète du greffage des particules de NaYF_4 avec l'alendronate, un composé possédant deux groupements phosphonates, est exposée dans la troisième partie. Cette fonctionnalisation, déjà adoptée avec succès par l'équipe de Laurence Motte,⁹¹ donne d'excellents résultats en terme de stabilisation des suspensions. Nous prouverons par ailleurs la possibilité de greffer sur la fonction amine très réactive de cet alendronate un colorant test activé, la rhodamine B, très facilement détectable de visu. Cette preuve de principe nous permet d'imaginer le greffage, à partir de cette fonction amine, d'une variété de molécules difficiles à greffer directement et détenant des propriétés intrinsèques intéressantes. On pense notamment à des cristaux liquides organiques ou à des gélifiants qui permettraient de réaliser des couches minces de bâtonnets alignés par cisaillement du gel (blade-coating).¹² La dernière partie de ce chapitre présente le cas particulier du greffage de cette amine avec un cristal liquide activé.

3.1 Etat de l'art et stratégies de greffage

3.1.1 Etat de surface des particules après synthèse

Une fois synthétisées, les nanoparticules de NaYF_4 ne se dispersent pas dans les solvants conventionnels comme l'eau, l'éthanol, le chloroforme ou le diméthylsulfoxyde (DMSO), même après sonification par ultrasons. Elles se dispersent uniquement dans l'acide oléique pur (AO), une huile organique très visqueuse et difficile à manipuler. Cette molécule est utilisée comme surfactant durant la synthèse par voie solvothermale.

La présence de cette couche hydrophobe est mise en évidence par analyse thermogravimétrique (ATG) dans la Figure 37. Cette technique consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps, pour un profil de température donné. En chauffant de 25 à 600 °C, la couche organique entourant les particules disparaît, induisant une perte en masse d'environ 2,6 %.

La courbe de cette perte de masse en fonction de la température présente deux paliers :

- l'un, à 265 °C, correspondant à l'acide oléique adsorbé sur les chaînes alkyles de l'acide oléique greffé,
- l'autre, autour de 425 °C, est associé à l'acide oléique réellement greffé à la surface des particules au travers de sa fonction carboxylate. L'acide oléique seul disparaît bien avant, autour de 300 °C, indiquant que la liaison de complexation est robuste.

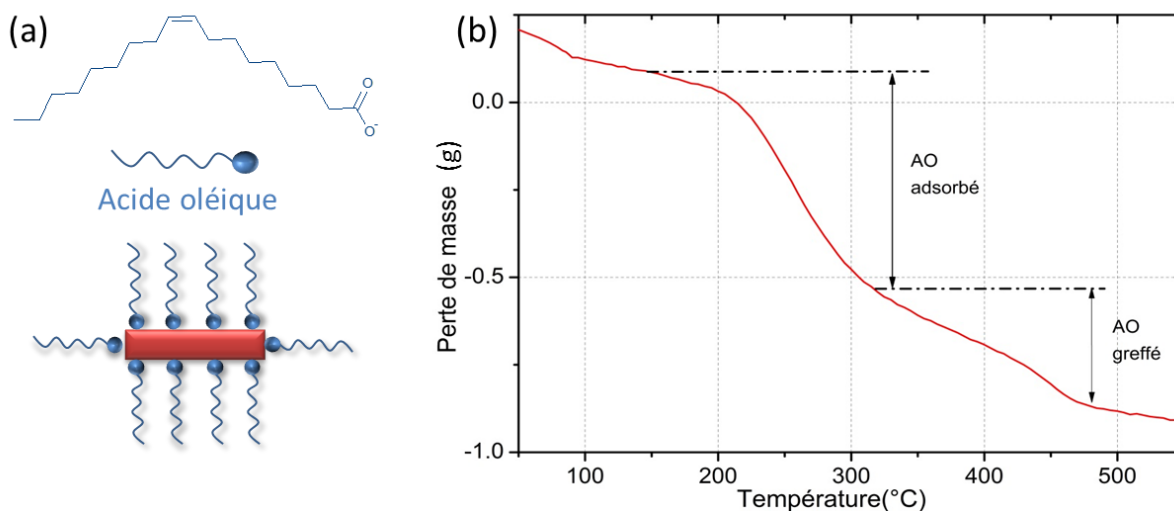


Figure 37 - (a) Nanoparticules de NaYF_4 greffées par des molécules d'acide oléique ($\text{NaYF}_4@AO$), (b) Analyse thermogravimétrique associée.

Connaissant les caractéristiques géométriques des particules ($L=137$ nm, $R=3$), donc leur surface ($2,15 \times 10^4$ nm²), ainsi que la perte en masse associée à l'acide oléique greffé, on peut calculer un taux de greffage d'environ 5 molécules par nm². Cette valeur, assez considérable, est le signe de l'importance de la couche hydrophobe entourant les particules. Il faut noter

que ce taux de greffage dépend de la purification effectuée après la synthèse, pour rappel deux lavages dans l'éthanol, un dans l'eau, puis un dernier dans le cyclohexane, avant récupération des particules sous forme de poudre.

3.1.2 Etat de l'art et choix d'un type de greffage

L'objectif de cette partie est de trouver une stratégie (méthode de greffage et fonction d'accrochage) afin de stabiliser les particules dans un solvant autre que l'acide oléique, qu'il s'agisse d'un solvant organique ou d'eau.

3.1.2.1 Choix de la méthode de greffage

Ce problème de dispersion, engendré par l'enrobage des particules de NaYF_4 par le surfactant de la synthèse, est observé à maintes reprises dans la littérature. Initialement, la synthèse de particules de NaYF_4 était effectuée avec une vision descendante « top-down », conduisant à des solutions colloïdales mais avec des particules très grosses et polydisperses. Les méthodes fondées sur une vision ascendante « bottom-up » (voie solvothermale, coprécipitation, thermolyse), détaillées dans le chapitre 1, ont alors fait leur apparition, nécessitant la présence de surfactants.⁹² Elles conduisent à des solutions colloïdales de petites particules monodisperses, mais avec une surface hydrophobe limitant les applications, notamment biologiques en découlant. Plusieurs méthodes ont été explorées afin de rendre les particules dispersables dans différents milieux.⁹³ On peut en citer quelques-unes :

1. L'oxydation de la double liaison centrale de l'acide oléique greffé.^{74,94,95} Cette réaction chimique conduit à une surface possédant des acides carboxyliques terminaux (Figure 38), permettant une bonne dispersion des particules dans des solvants organiques.

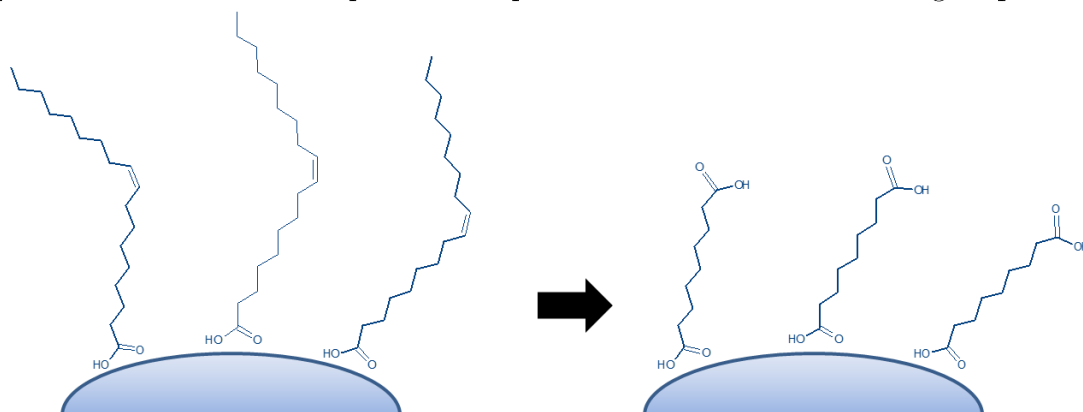


Figure 38 - Oxydation de l'acide oléique greffé

2. La formation d'une nouvelle couche de ligands sur la couche d'acide oléique par addition de molécules amphiphiles. En effet, les chaînes alkyles de ces molécules interagissent avec l'acide oléique greffé au travers de forces attractives de type Van-der-Waals. Une grande

gamme de molécules amphiphiles peuvent être rencontrées : organosilanes,⁹⁶ phospholipides,^{97,98} ou encore des polymères comme le chitosane⁹⁹ ou le PMAO (acide polymaléique avec un ester octadecanol).¹⁰⁰

3. La croissance d'une couche de matériau inorganique (silice^{101,102}, titane¹⁰³) ou de métaux nobles (or^{104,105}, argent¹⁰⁶) sur les particules de NaYF₄@acide oléique. Ces couches sont parfaitement visibles par microscopie électronique à transmission (MET) comme le montre la Figure 39.

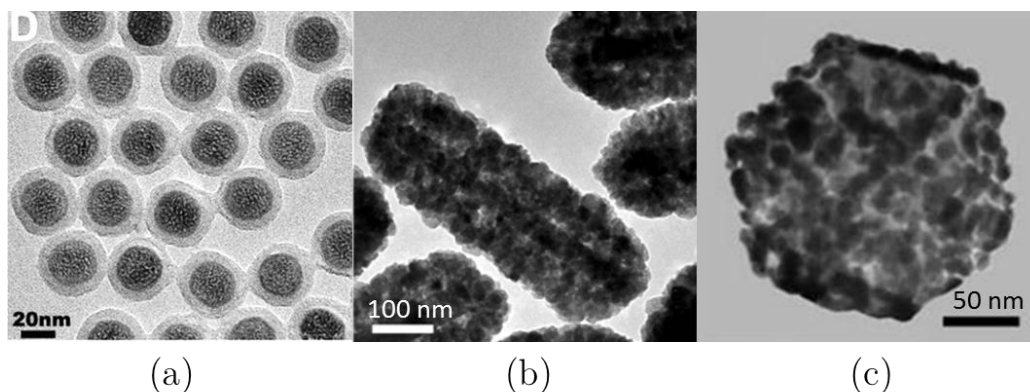


Figure 39 – Croissance d'une couche inorganique autour de nanocristaux de β -NaYF₄ :

(a) Couche de silice,¹⁰² (b) Couche de titane,¹⁰³ (c) Couche d'or.¹⁰⁵

4. Le greffage par échange de ligands, en remplaçant l'acide oléique initial par une molécule hydrophile.

La première méthode produit des suspensions peu stables et conduit uniquement à des acides carboxyliques terminaux. Les méthodes 2 et 3 sont assez polyvalentes mais engendrent des particules avec une grande polydispersité en taille. Nous nous sommes donc concentrés sur la dernière méthode, proposant une stabilisation par échange de ligand. Cette méthode, très populaire car relativement facile à mettre en œuvre, a déjà été adoptée avec succès pour stabiliser des particules d'oxyde de fer (Fe₃O₄)¹⁰⁷⁻¹⁰⁹ et des quantum dots.^{110,111} De plus, la possibilité de greffer des ligands possédant des groupements fonctionnels spécifiques permet d'envisager la biofonctionnalisation et la bioconjugaison des particules, avec par exemple des anticorps.¹¹²

3.1.2.2 Choix de la fonction d'accrochage

Avec cette méthode de greffage par échange de ligand, l'acide oléique initial peut être remplacé par un autre ligand pris en excès. Ce nouveau ligand doit disposer d'un groupement susceptible de complexer les atomes de terres rares des particules de NaYF₄. Le

pH modifie énormément la stabilité des complexes du fait des propriétés acido-basiques des ligands.

Différents groupes fonctionnels ont été testés durant ces dernières années sur les particules de NaYF₄ (Figure 40) : les thiols (-SH),¹¹³⁻¹¹⁵ les carbonyles (=O),⁷² les amines (-NH₂),^{116,117} les carboxylates (-COO-)^{78,81,106,118,119} et les phosphonates (R-PO₃²⁻).^{71,120} Notons qu'un changement de fonctionnalisation modifie considérablement l'état de surface des particules, induisant une variation de la stabilité colloïdale et de l'intensité de luminescence.⁵

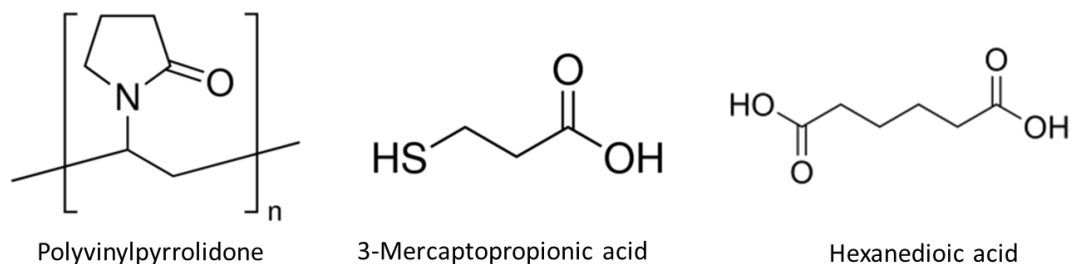


Figure 40 - Exemples de ligands utilisés dans la littérature.^{72,78,113}

L'acide oléique et son groupement carboxylique a complexé nos particules de NaYF₄ durant la synthèse. On peut donc présumer que la charge de surface est positive. Dans la suite de ce travail, nous allons avoir recours aux groupements phosphonates et carboxylates, chargés négativement, donc à même de complexer efficacement la surface de nos particules. La Figure 41 illustre la méthode par échange de ligand choisie.

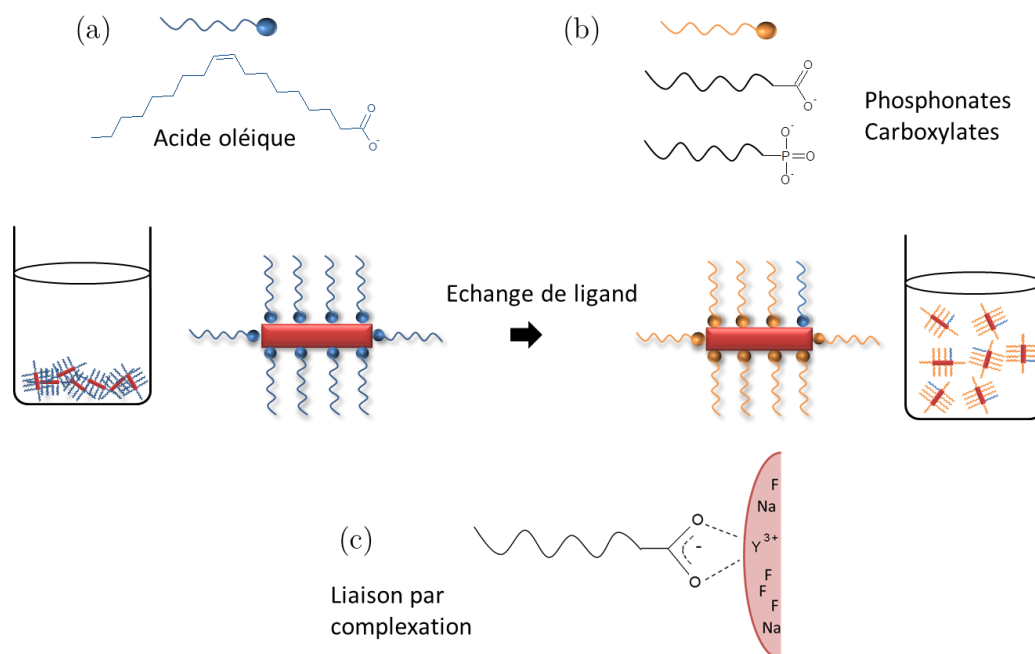


Figure 41 – (a) Les bâtonnets de NaYF₄ initialement enrobés d'acide oléique ne sont pas stables dans les solvants usuels, (b) Un greffage par échange de ligand avec des molécules possédant des groupements phosphonates ou carboxylates devrait les stabiliser, (c) Liaison par complexation des terres rares mise en jeu lors du greffage.

3.1.2.3 Choix du ligand

Différentes molécules contenant par exemple des groupements phosphonates ou carboxylates peuvent être sélectionnées comme ligand afin d'obtenir des solutions colloïdales de particules de NaYF_4 . La stabilité de ces particules bien dispersées ne peut être envisagée que dans certaines conditions décrites par la théorie DLVO (Dejarguin, Landau, Verwey et Overbeek). Cette théorie s'appuie sur le bilan des forces attractives et répulsives s'exerçant entre les particules en solution.^{122,123} La description de ces forces est effectuée dans l'annexe de ce chapitre.

Pour renforcer la stabilisation colloïdale des suspensions de particules, il est nécessaire de favoriser les forces répulsives.

- Pour accroître la répulsion électrostatique, il suffit d'avoir des particules avec une forte charge de surface dispersées dans un milieu avec une faible force ionique (donc une grande longueur d'écrantage κ^{-1}).
- Pour renforcer la répulsion stérique, les molécules greffées doivent avoir de longues chaînes, une forte interaction avec la surface des particules et une affinité élevée avec le solvant de redispersion.

Dans la suite de chapitre, nous avons choisi de greffer les particules avec plusieurs ligands susceptibles de favoriser ces forces répulsives. Ils sont détaillés dans la Figure 42. L'ion citrate (a) possède une grande charge de surface, augmentant la répulsion électrostatique. L'alendronate (b) possède deux fonctions phosphonates interagissant par conséquent fortement avec la surface des particules. D'autres molécules avec de longues chaînes ont été synthétisées au laboratoire : un poly(éthylène glycol) avec une fonction phosphonate (c) et un cristal liquide cyanobiphényl (d).

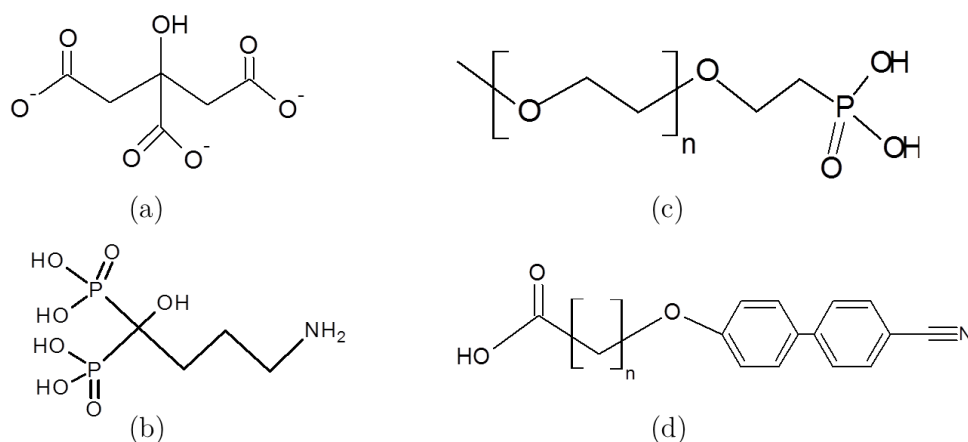


Figure 42 - Ligands utilisés pour stabiliser nos particules.

3.2 Stabilisation de nanobâtonnets de NaYF₄ par échange de ligands

Dans ce paragraphe, nous allons décrire la mise en œuvre d'une stabilisation des particules par échange de ligands. L'objectif de ce greffage est de rendre hydrophile la surface initialement hydrophobe des particules de manière à obtenir des solutions colloïdales. Le greffage avec les différents ligands sélectionnés dans le paragraphe précédent sera caractérisé.

3.2.1 Appréciation visuelle d'une bonne stabilisation

Une fois le greffage réalisé, il est indispensable de pouvoir apprécier visuellement une stabilisation de bonne qualité afin, notamment, de comparer les méthodes de greffage, les différents solvants de redispersion ainsi que les types de ligands utilisés. Cette étape est malaisée mais on peut s'appuyer sur plusieurs critères précisés ci-dessous. Une suspension stable de particules de NaYF₄ dopées Yb/Er donne :

- i. une solution translucide, un peu bleutée, qui ne précipite pas dans les heures suivantes,
- ii. une luminescence dans le visible par upconversion homogène (Figure 43) lorsque la solution est traversée par un faisceau infrarouge ($\lambda_{exc}=980$ nm),

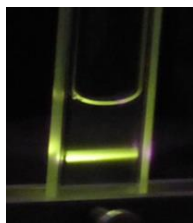


Figure 43 – Emission d'une solution colloïdale de nanocristaux de NaYF₄.

- iii. une biréfringence d'écoulement, sous agitation entre polariseur et analyseur croisés, se manifestant par l'apparition de domaines clairs et plus sombres (Figure 44). Cet effet est un signe de l'anisotropie des particules qui s'alignent ou se désorientent localement sous l'effet de la contrainte de cisaillement du fluide.

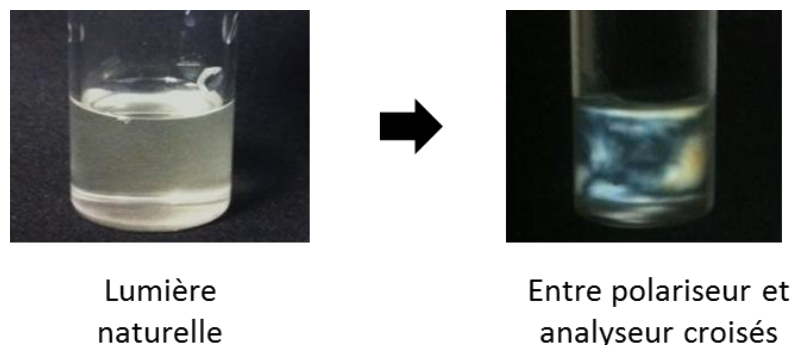


Figure 44 - Mise en évidence de la biréfringence d'écoulement.

3.2.2 Greffage de l'ion citrate

L'ion citrate (Figure 45), de par sa grande charge de surface, est à même de stabiliser les particules par répulsion électrostatique. Il possède en outre trois fonctions carboxylates, très complexantes. Économique et non toxique, ce ligand a déjà été utilisé avec succès pour fonctionnaliser des particules de NaYF_4 .¹¹⁸ Notre protocole optimisé est cependant bien plus simple à implémenter que celui décrit dans la littérature nécessitant un chauffage à 160 °C de la suspension de particules.

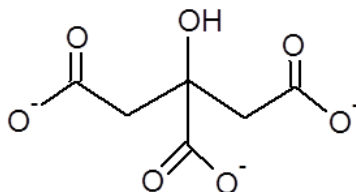


Figure 45 - Ion citrate.

3.2.2.1 Protocole de greffage

On greffe environ 20 mg de particules de $\text{NaYF}_4@AO$ en les redispersant dans une solution contenant l'ion citrate à greffer dispersé dans 3 mL d'eau (concentration : 0.2 M). La solution est ensuite sonifiée pendant 5 min puis centrifugée (3 min, x 13 000 tours/min). Cette étape de greffage est effectuée plusieurs fois (typiquement 2 ou 3 fois). Les particules sont ensuite lavées une fois à l'éthanol afin d'éliminer les molécules d'acide oléique résiduelles.

3.2.2.2 Redispersion des particules

A l'issue de ce greffage, les particules de $\text{NaYF}_4@citrate$ sont redispersées dans l'eau, le DMSO ou l'EG, solvants dans lesquels elles restent stables, jusqu'à des fractions volumiques de l'ordre de 1%, valeur limite avant précipitation. On observe que si les suspensions dans l'eau sont diffusantes, on obtient des solutions limpides pour l'EG et le DMSO (Figure 46). Une biréfringence d'écoulement bien visible, ainsi qu'une upconversion homogène, sont un signe manifeste de la réussite du greffage.

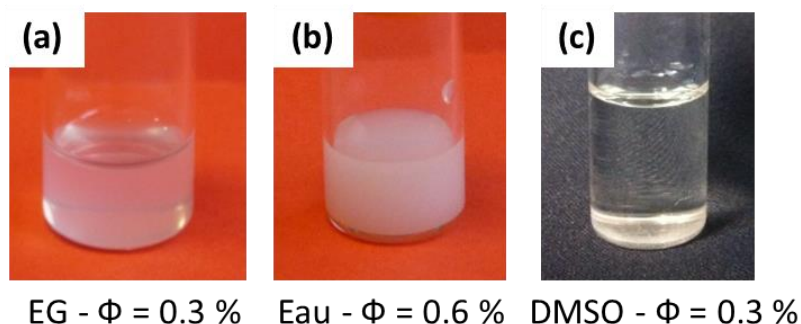


Figure 46 - Stabilisation de particules de $\text{NaYF}_4@citrate$ dans différents solvants.

La haute transparence des suspensions dans le DMSO suggère une adaptation d'indice. Le DMSO a en effet un indice de réfraction $n=1,477$, très proche de ceux des particules de NaYF_4 similaires à la gagarinite NaCaLaYF_6 : un indice ordinaire de $n_o=1,472$ et un indice extraordinaire de $n_e=1,492$.¹²⁴ On ne peut donc pas vérifier visuellement si des agrégats sont présents ou non en solution. Nous avons donc réalisé une filtration sur coton afin de montrer l'absence d'agrégats et confirmer la bonne dispersion dans le DMSO.

La microscopie électronique à balayage confirme clairement l'excellente stabilisation des particules lorsqu'on les greffe avec l'ion citrate. Les agrégats qui empêchaient leur stabilisation en solution ont bien disparu (Figure 47).

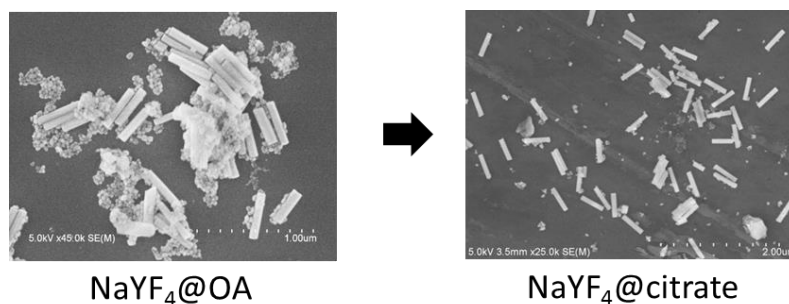


Figure 47 – Bonne dispersion de particules de NaYF_4 @citrate.

La stabilité des particules de NaYF_4 dans le DMSO par une fonctionnalisation citrate nous a permis par la suite d'étudier leurs propriétés électro-optiques (chapitre 4) ainsi que leur luminescence polarisée (chapitre 5).

3.2.3 Greffage de billes d'or fonctionnalisées citrate

Devant le succès du greffage avec l'ion citrate, nous avons décidé de fonctionnaliser les particules de NaYF_4 avec des billes d'or fonctionnalisées avec ce même ion citrate. Une preuve directe du greffage est en effet possible, les billes étant détectables par microscopie électronique.

Une solution colloïdale de billes d'or de 15 nm de diamètre est élaborée à partir de la méthode de Turkevitch-Fens,^{125,126} consistant à réduire un sel d'or avec du citrate. La solution aqueuse, avec une concentration en or de 52.6 mg/L, est limpide et rouge rubis (Figure 48). Cette coloration particulière est associée à l'absorption par la particule d'or de la couleur verte, complémentaire du rouge. Cet effet est engendré par l'excitation optique de l'oscillation collective des électrons, entraînant une importante absorption. Ce phénomène est appelé « résonance de plasmon localisé ».¹⁹

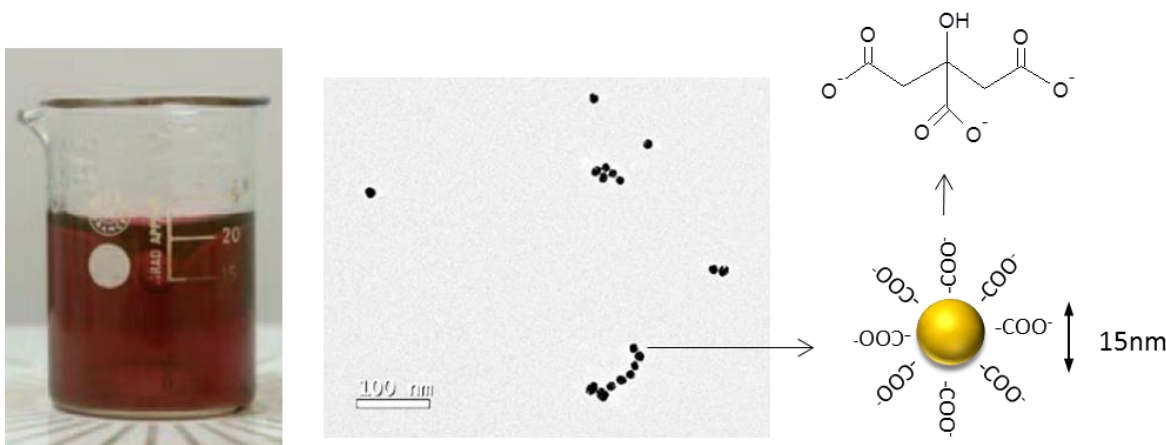


Figure 48 - Solution colloïdale de billes d'or, fonctionnalisées citrate.

3.2.3.1 Protocole de greffage

On greffe environ 20 mg de nanoparticules de NaYF₄@AO (Figure 50-a) avec 1,5 mL de la solution de billes d'or produite par la méthode de Turkevitch-Fens. La suspension est sonifiée 1 min puis centrifugée 5 min à 13 000 tours/min. Le surnageant est limpide et le dépôt coloré. On répète cette opération de sonification/centrifugation plusieurs fois, puis le dépôt est redispersé dans 1,5 mL d'eau.

3.2.3.2 Caractérisation du greffage

Deux études ont été menées pour 4 ou 8 greffages successifs. Les suspensions de NaYF₄@Au obtenues ne sont pas stables mais tirent sur le mauve, premier signe d'un greffage réussi.

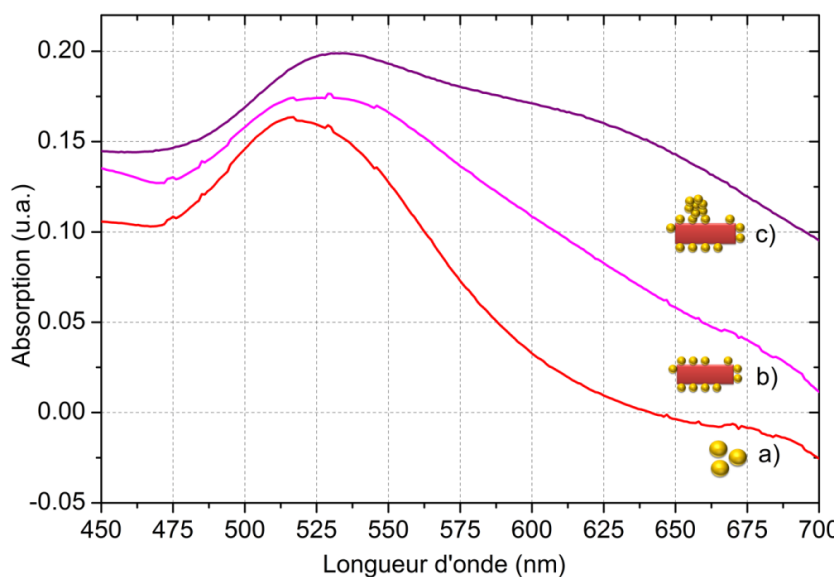


Figure 49 – Spectres d'absorption de particules greffées avec des billes d'or. Le pic d'absorption des billes seules à 516 nm (a) est bien plus étroit que celui des particules NaYF₄@Au greffées (b) 4 fois ou (c) 8 fois.

Ce changement de teinte est associé à un élargissement du pic d'absorption des billes d'or, centré autour de 516 nm (Figure 49). Les billes d'or, initialement bien dispersées, deviennent en effet voisines, une fois accrochées à la particule. Cette proximité mutuelle induit des interactions électromagnétiques complexes qui modifient leur résonance de plasmon.¹⁹ La microscopie électronique confirme la réussite du greffage (Figure 50).

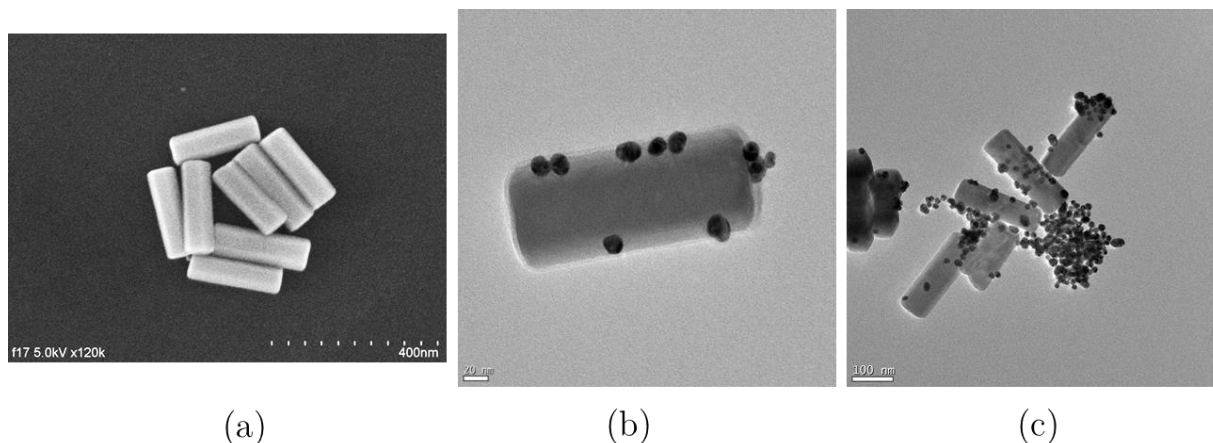


Figure 50 – Images de particules greffées avec des billes d'or. Les billes d'or greffées à la surface des particules ($L=210$ nm, $R=3,1$) sont clairement visibles au MEB.

(a) sans greffage, (b) 4 greffages successifs, (c) 8 greffages successifs.

Nous constatons que pour 4 greffages, la couverture en billes d'or n'est pas complète. Le passage de 4 à 8 greffages successifs n'augmente pas ce taux de couverture mais génère des agrégats, bien visibles au MEB. Ces agrégats induisent des interactions entre billes différentes de celles qui existent lorsque les billes sont liées aux particules. Ceci justifie la grande amplitude du pic obtenu.

Finalement, la réussite de ce greffage avec des billes d'or fonctionnalisées citrate est une preuve formelle de la complexation des groupements carboxylates avec la surface de nos particules de NaYF_4 . Des essais de fonctionnalisation avec d'autres ligands en mesure de stabiliser les particules en solution, sont alors envisageables. La réalisation de nanocristaux à upconversion greffés avec des billes métalliques est également prometteuse, en vue d'exalter la luminescence par résonance plasmonique.¹²⁷

3.2.4 Greffage d'un poly(éthylène glycol) avec une fonction phosphonate

Nous nous sommes ensuite intéressés à un ligand polymérique avec un groupement phosphonate. Le greffage des particules avec un polymère augmente en effet la répulsion stérique et favorise leur stabilisation (voir partie 7.1.1). Nous avons choisi de synthétiser des poly(éthylène glycol) (PEG) avec différentes longueurs de chaîne (Figure 51). Cette catégorie de molécules a déjà stabilisé avec succès des particules magnétiques.¹²⁸

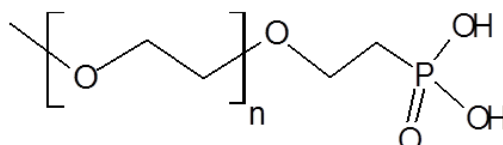


Figure 51 - Poly(éthylène glycol) avec une fonction phosphonate.

3.2.4.1 Synthèse

La synthèse de ce PEG phosphonate est réalisée en deux étapes. Un poly(éthylène glycol) méthylé est d'abord couplé avec du vinyl diméthylphosphonate (étape A) en présence de potasse (catalyseur). On hydrolyse ensuite, en milieu acide, les deux groupements méthoxy du composé produit (étape B). Grâce à cette étape de déprotection, on obtient l'acide phosphonique avec une chaîne poly(éthylène glycol) désiré. Trois longueurs de chaîne ($n=3, 7, 12$ et 45) ont été synthétisées, un changement de stabilisation avec la taille du ligand polymérique étant espéré. Les étapes de la synthèse sont décrites dans la Figure 52. Dans l'annexe sont détaillés les protocoles expérimentaux ainsi que la caractérisation ^{31}P -RMN (pour la chaîne $n=3$).

Finalement le PEG synthétisé est très soluble dans l'éthylène glycol (EG), solvant choisi pour la suite des greffages.

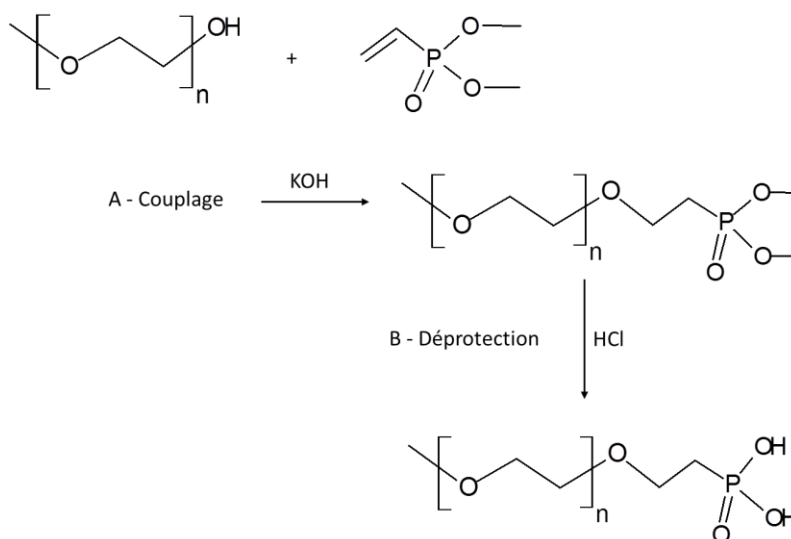


Figure 52 - Synthèse d'un polyéthylène glycol avec une fonction phosphonate.

3.2.4.2 Protocole de greffage et redispersion

Le greffage d'environ 28 mg de particules de $\text{NaYF}_4\text{@AO}$ avec un PEG phosphonate ($n=3$) s'effectue selon la procédure suivante : on disperse les particules sous forme de poudre dans 2,2 mL d'un mélange de PEG (0,4 M, 0,9 mmol, 0,6 eq), basifié avec de la triéthylamine (1 eq) dans l'EG. La présence d'une base est primordiale pour la déprotonation du PEG phosphonate. Le mélange réactionnel est ensuite sonifié durant quelques minutes, puis centrifugé (5 min, x 13 000 tours/min) et le dépôt redispersé dans 1 mL d'EG.

Les suspensions obtenues se révèlent stables quelques heures. La biréfringence de choc ainsi qu'une luminescence homogène sont très clairement observées. Cependant les particules finissent par précipiter, et, greffer des PEG avec des chaînes plus longues ne modifie pas cette tendance.

La stabilisation même partielle des particules nous amène néanmoins à calculer un taux de greffage en PEG (en molécules par nm^2) grâce à la mise en œuvre d'une méthode originale de mesure par RMN liquide du phosphore.

3.2.4.3 Mesure du taux de greffage par ^{31}P -RMN

Principe de la mesure :

Cette méthode, explicitée dans la Figure 53, est basée sur la mesure du nombre de molécules de ligand greffées à la surface des particules.

- Une première mesure RMN est réalisée sur la solution de ligands à greffer (en excès). L'atome de phosphore du ligand génère un signal d'intégrale dénommée Aire 1.
- On procède alors au greffage des particules sous forme de poudre avec le même protocole que le paragraphe précédent.
- Une seconde mesure RMN est ensuite réalisée sur le surnageant recueilli après centrifugation, générant un signal d'Aire 2.

L'aire des pics d'un spectre ^{31}P -RMN est directement proportionnelle au nombre d'atomes de phosphore présents dans la solution. On a ainsi $\text{Aire 2} < \text{Aire 1}$, vu que des molécules de ligand ont été greffées à la surface des particules.

C'est finalement à partir de cette diminution d'aire et de la connaissance de la concentration en ligands, de la surface ainsi que de la masse des particules que l'on peut calculer le taux de greffage. Une référence, induisant un pic d'intégrale constante (fixée à 1, placée dans le mélange réactionnel) lors des deux mesures RMN est indispensable pour calibrer les mesures.

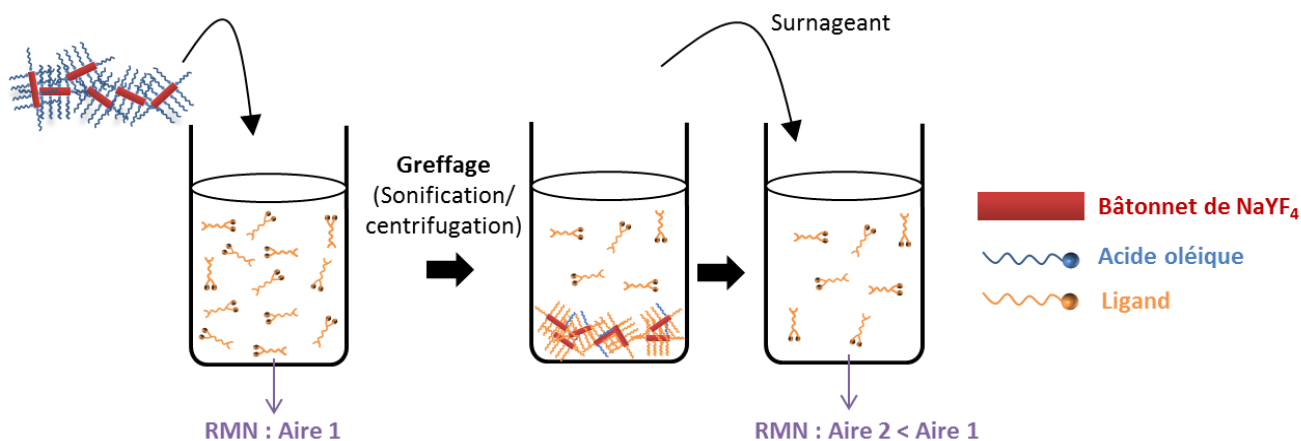


Figure 53 – Illustration de la mesure du taux de greffage par ^{31}P -RMN. Le taux de greffage est obtenu en mesurant la diminution de l'intégrale du pic associé au ligand greffé.

Cette méthode est précise aux erreurs du spectromètre près. Les spectres RMN, dont découlent le calcul de notre taux de greffage, doivent être enregistrés avec les mêmes paramètres (gain, ligne de base, « shim »).

Si l'on passe directement en RMN la solution contenant des nanoparticules greffées dispersées dans la solution de ligands, le pic RMN du PEG obtenu est très large (Figure 54), générant une intégrale peu fiable. Cet élargissement du pic, dû à une relaxation plus lente des particules par rapport aux molécules en solution, nous contraint à réaliser notre deuxième mesure RMN après centrifugation. Il indique cependant que lors du greffage, un équilibre se met en place entre le ligand libre en solution et le ligand greffé à la surface des particules.

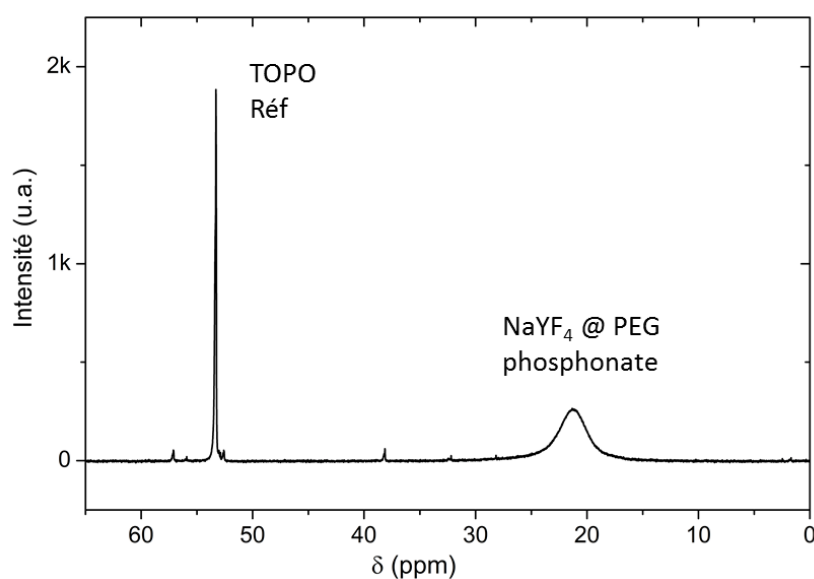


Figure 54 – Signal RMN du ligand élargi par les particules.

Choix d'une référence :

En ^{31}P -RMN, le PEG phosphonate (dans l'EG deutéré), donne un signal à 25,6 ppm en milieu neutre et à 16 ppm en milieu basique, lorsqu'on ajoute de la triéthylamine. Cette variation de déplacement chimique, assez courante, est induite par la déprotonation de la fonction phosphonate en milieu basique.

L'oxyde de trioctylphosphine (TOPO) s'est révélé être un candidat idéal, puisque son signal se situe autour de 52 ppm. Malheureusement il n'est pas très soluble dans l'EG, seulement dans l'éthanol. Pour éviter ces problèmes de solubilité, le TOPO est introduit dans un capillaire en verre scellé (Figure 55). Cette référence externe permet en outre de s'affranchir de tout couplage entre la référence et le milieu réactionnel.

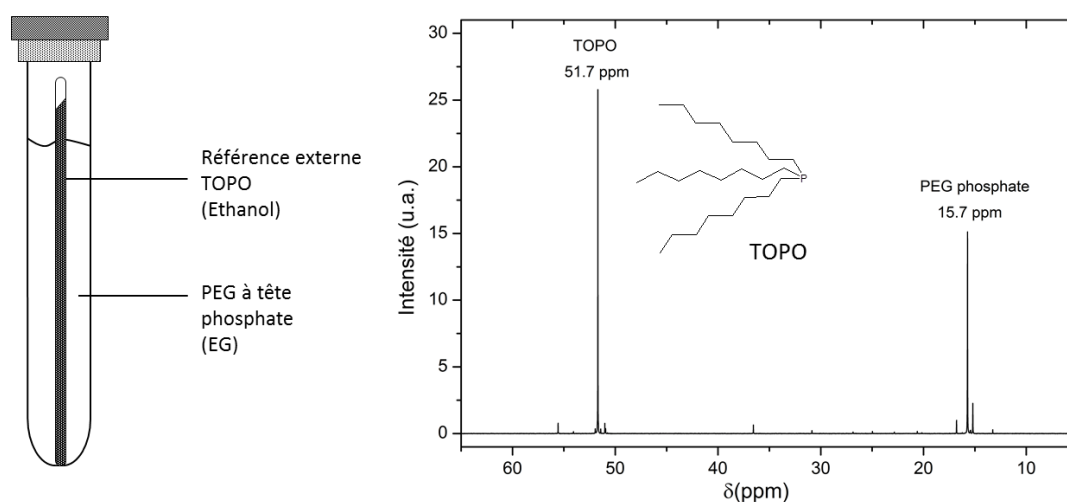


Figure 55 – Référence externe.

Quelle que soit la géométrie du capillaire introduit dans le tube RMN, le nombre d'atomes de phosphore vus est toujours le même et peut servir de référence aux intégrations des pics caractéristiques. Les deux pics correspondants à la référence (TOPO) et au ligand (PEG phosphonate) ne se recouvrent pas.

Mesure :

On greffe 28 mg de particules de NaYF_4 ($L=640$ nm, $R=6,6$) avec une solution de PEG à 0,038 M, basifié avec de la triéthylamine (1 eq), à l'aide du protocole décrit dans le paragraphe précédent. Pour obtenir des pics RMN d'amplitude comparable, on choisit comme référence une solution de TOPO à 2 M dans l'éthanol. Lors du greffage, l'aire du pic du PEG passe de 0,85 à 0,71. Cette diminution d'aire de 16 % est significative, l'erreur sur les mesures étant de 0,02. Elle conduit à un taux de greffage de 24 molécules de PEG par nm^2 . Le calcul détaillé de ce taux est donné en annexe de ce chapitre. Cette valeur, assez élevée, pourrait être expliquée par l'adsorption des molécules de PEG en solution sur les molécules greffées, au travers de leurs chaînes hydrophiles.

3.2.5 Greffage d'un cristal liquide cyanobiphényl carboxylique

Ce paragraphe est consacré à la synthèse et au greffage d'un cristal liquide sur nos particules de NaYF_4 . L'enjeu consiste à redisperser nos nanobâtonnets minéraux dans un second cristal liquide thermotrope afin d'examiner et de mieux comprendre les propriétés originales de ces systèmes hybrides.

Notre choix s'est porté sur un cyanobiphényl avec un groupement carboxylique, décrit dans la Figure 56-a. Les raisons de cette élection sont multiples :

- Le greffage avec les billes d'or fonctionnalisées citrate a donné une preuve de principe de la complexation de la fonction carboxylique sur les lanthanides de surface des particules.
- La longue chaîne aliphatique, séparant spatialement le point d'ancrage sur la particule de la fonction cyano CN, non réactive, devrait permettre une stabilisation efficace.
- Cette molécule mésogène est en outre très proche chimiquement des cristaux liquides thermotropes communément utilisés dans les afficheurs, comme le 4-cyano-4'-pentylbiphényl ou 5CB (Figure 56-b). Cette similitude devrait accroître la compatibilité des particules avec le milieu de dispersion.

Le cristal liquide cyanobiphényl carboxylique n'est pas disponible commercialement et a été entièrement conçu et synthétisé au laboratoire.

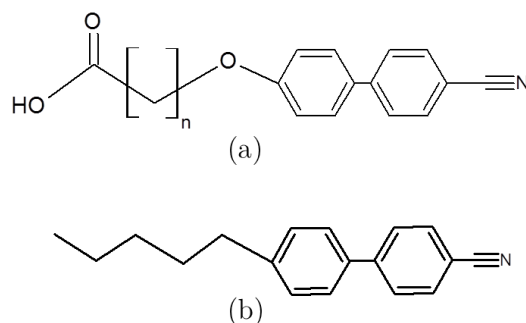


Figure 56 - (a) 4-cyano-4'-undecylhydroxobiphenyl carboxylique,
(b) 4-cyano-4'-pentylbiphenyl (ou 5CB)

3.2.5.1 Synthèse du cristal liquide

La synthèse d'une telle molécule s'effectue par substitution nucléophile d'un bromure d'acide carboxylique par un cyanobiphénate. Cette réaction a lieu en milieu basique. Nous avons d'abord entrepris ce couplage en utilisant une base forte, la soude, puis une base faible, le carbonate de potassium K_2CO_3 , avec l'éther 18-couronne-6 comme catalyseur pour solvater l'ion K^+ . Dans les deux cas le couplage n'a pas eu lieu, indiquant qu'un équilibre acido-basique ou une estérification s'est mis en place entre le groupement carboxylique de l'acide et la fonction hydroxyle du cyanobiphénate, bloquant aussi ce couplage.

La synthèse du cristal liquide est finalement réalisée en quatre étapes. La fonction carboxylique de l'acide est d'abord estérifiée en milieu acide (étape A). L'ester obtenu est ensuite couplé avec le cyanobiphénate (étape B), puis déprotégé par saponification (étape C). Cette déprotection s'effectuant en milieu basique, le produit final est obtenu sous forme de carboxylate. Ce sel s'est révélé insoluble dans les solvants usuels. En milieu acide (étape D), le cristal liquide carboxylique s'avère toutefois soluble dans le chloroforme et le DMSO après sonification.

Les différentes étapes de cette synthèse sont illustrées dans la Figure 57. Le protocole ainsi que les différentes étapes de caractérisations (^1H -RMN et chromatographie) sont décrits dans l'annexe du chapitre. Des cristaux liquides avec deux longueurs de chaîne ($n=6$ et $n=11$) ont été synthétisés.

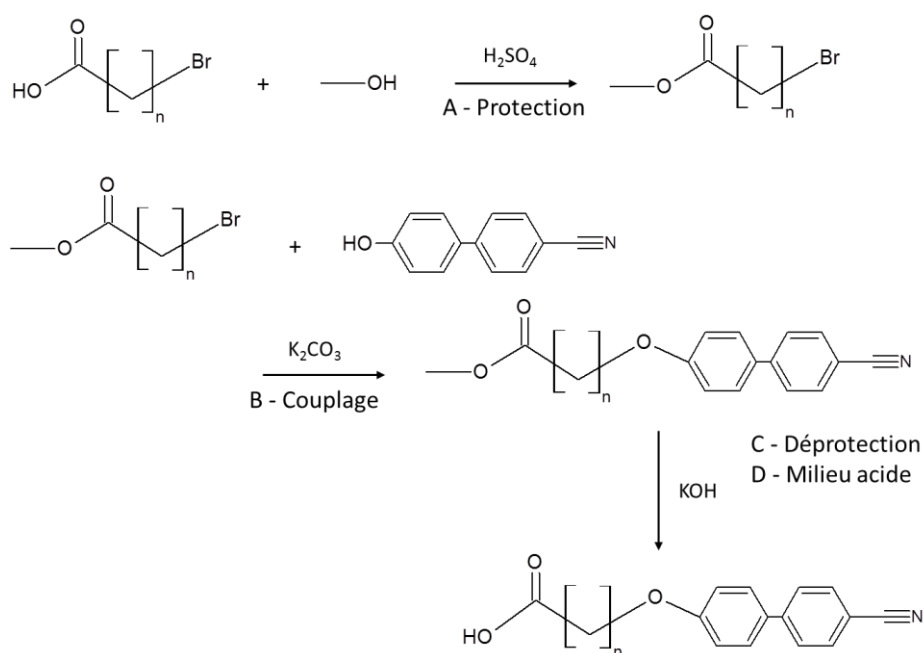


Figure 57 - Synthèse d'un cyanobiphényl carboxylique, ($n=6$ ou 11).

3.2.5.2 Protocole de greffage et caractérisation

On greffe environ 20 mg de particules de $\text{NaYF}_4\text{@AO}$ en les redispersant dans une solution contenant le cristal liquide cyanobiphényl carboxylique à greffer ($n=6$) et solubilisé dans 3 mL de DMSO ($[\text{CL}]=0,02$ M). 100 μL de triéthylamine sont ajoutés pour déprotoneur la fonction acide du CL et faciliter ainsi son interaction avec la surface des particules. La solution est ensuite sonifiée pendant 5 min puis centrifugée. Cette étape de greffage est effectuée plusieurs fois (typiquement 2 ou 3 fois). Les particules sont ensuite lavées à l'éthanol afin d'éliminer les molécules d'acide oléique résiduelles. Elles sont finalement redispersées dans du DMSO. D'autres solvants de redispersion ont été testés mais aucune stabilisation durable dans le temps n'a été obtenue.

Une analyse infrarouge de ces particules greffées est présentée dans la Figure 58. La présence d'un pic à 2230 cm^{-1} , correspondant à l'élongation du groupement CN du cristal liquide, démontre bien la réussite du greffage. Ce pic caractéristique est toujours présent après plusieurs lavages dans le DMSO puis dans le méthanol, indiquant que la liaison complexante est solide. Cette mesure n'est pas qualitative et ne nous permet pas de déterminer de taux de greffage.

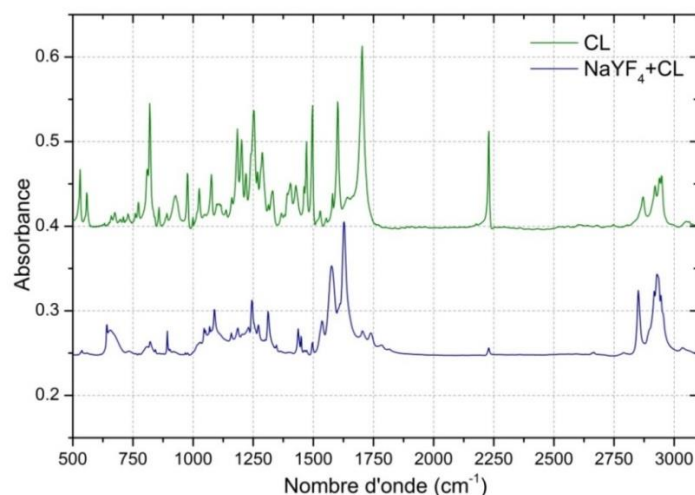


Figure 58 - Spectre IR de particules de $\text{NaYF}_4@CL$ cyanobiphényle

3.3 Greffage de nanobâtonnets de NaYF_4 par l'alendronate

Cette partie est consacrée à l'étude détaillée du greffage des particules avec l'alendronate (AL, Figure 59). C'est un hydroxyméthyle biphosphonate, détectable par ^{31}P -RMN, qui a déjà fonctionnalisé avec succès des particules de ferrite Fe_3O_4 étudiées dans l'équipe de Laurence Motte.^{91,129} Cet alendronate est en outre biocompatible puisqu'il est utilisé comme médicament dans le traitement du cancer, de l'ostéoporose et de la maladie de Paget.¹³⁰

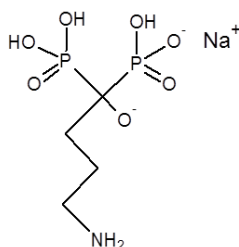


Figure 59 - Molécule d'alendronate de sodium.

La molécule d'alendronate détient aussi une fonction amine terminale et réactive dont nous espérons tirer parti en la faisant réagir avec d'autres molécules actives possédant des groupements attractifs. On pense notamment à des molécules gélifiantes ou de type cristal liquide. Cette stratégie de greffage, illustrée dans la Figure 60, sera mise en place dans la suite du chapitre.

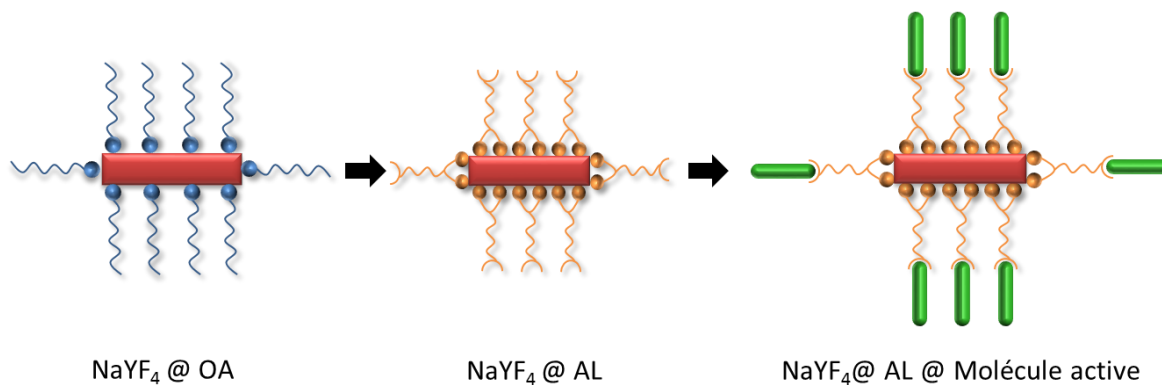


Figure 60 - Illustration de notre stratégie de greffage.

3.3.1 Protocole de greffage et redispersion

L'alendronate se dissout bien dans l'eau en sonifiant, mieux si on ajoute de la soude. C'est donc dans de l'eau basifiée que l'on effectuera le greffage d'environ 20 mg de particules par lavages successifs, avec le même protocole que pour le greffage de l'ion citrate (3.2.2). On prépare des solutions d'alendronate (1 eq) basifiées à la soude (2,7 eq, pH= 10). Une fois greffées, les particules sont finalement redispersées dans l'eau ou le DMSO. Les suspensions sont très limpides, et même plus stables que celles obtenues par le greffage avec l'ion citrate. La luminescence par upconversion sous excitation infrarouge ($\lambda_{\text{exc}} = 980 \text{ nm}$) est particulièrement homogène (Figure 61).

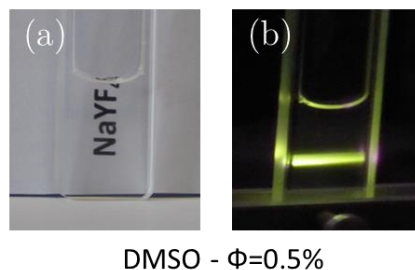


Figure 61 - Stabilisation de particules de $\text{NaYF}_4 @ \text{AL}$ dans le DMSO.

3.3.2 Caractérisation du greffage

Une observation en microscopie électronique à transmission ne permet pas d'observer directement la couche d'alendronate greffée à la surface des particules, et ce même si l'on colore nos échantillons avec de l'acétate d'uranyle. Ce sel lourd, couramment utilisé pour la microscopie d'échantillons biologiques, est composé d'atomes avec un fort numéro atomique, générant une importante diffusion du faisceau électronique. Cette augmentation du contraste aurait pu mettre en exergue la couche de composés organiques, habituellement invisible en microscopie. D'autres techniques de caractérisation ont alors été mises en place : spectroscopie infrarouge, RMN solide et liquide, potentiel zêta.

3.3.2.1 Synthèse d'une référence Y-AL

Un complexe Y-alendronate est synthétisé pour servir de référence lors de la caractérisation du greffage. Les liaisons de complexation mises en œuvre sont en effet similaires à celles qui ont lieu à la surface des particules lors du greffage. La formation du composé Y-AL s'effectue en faisant réagir un équivalent d'alendronate avec un équivalent de chlorure d'yttrium dans l'eau. La réaction n'est pas instantanée à température ambiante et un chauffage est nécessaire pour l'accélérer.

3.3.2.2 ^{31}P -RMN solide

L'analyse par ^{31}P -RMN solide de particules greffées alendronate aurait pu prouver la réussite du greffage. Malheureusement, le signal de l'alendronate greffé est trop faible pour être détecté, la masse d'alendronate greffée étant très petite par rapport à la masse des particules (d'un facteur 11 pour les plus petites particules).

Nous avons alors décidé de réaliser une étude sur le complexe Y-AL, afin de mieux comprendre les liaisons mises en jeu lors du greffage. Le complexe Y-AL est séché avant d'être caractérisé par ^{31}P -RMN solide. L'échantillon est placé dans un rotor, qui sera mis en rotation à 15 kHz dans un flux d'air, de manière à s'affranchir de l'interaction dipolaire entre atomes de phosphore. Chaque spectre est étalonné avec une référence externe, de l'acide phosphorique H_3PO_4 sortant à 0 ppm.

La Figure 62 présente les spectres du complexe Y-AL et de l'AL seul.

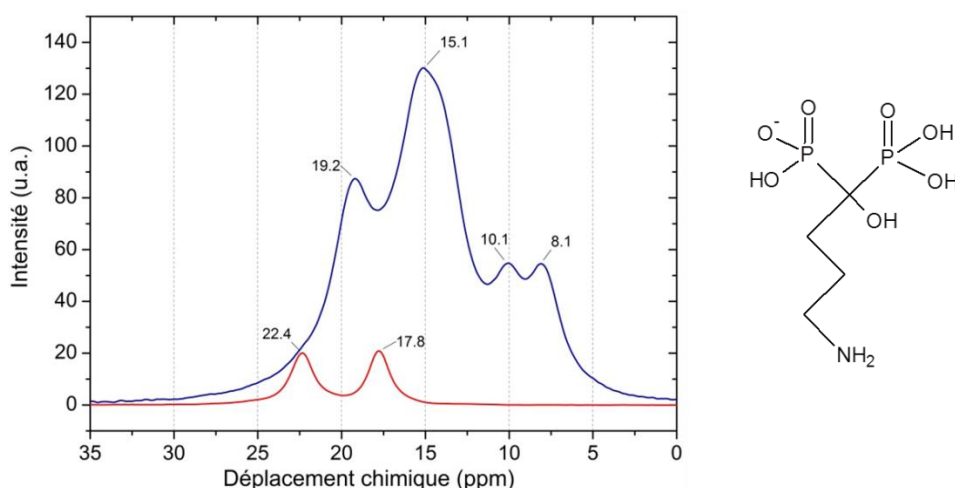


Figure 62 - ^{31}P -RMN de l'AL (rouge, pH acide) et du complexe Y-AL (bleu).

- L'alendronate génère deux signaux RMN distincts : l'un à 17,8 ppm, associé au groupement P-O et l'autre à 22,4 ppm, associé au groupement P-OH. Les groupements phosphonates de l'alendronate diffèrent en effet d'un hydrogène en milieu neutre.

- Le complexe Y-AL donne quant à lui quatre pics, distincts de ceux de l'alendronate, indiquant ainsi que ce dernier a entièrement réagi. Comme la formation du complexe libère de l'acide chlorhydrique, on peut supposer que les groupements phosphonates sont entièrement protonés. Associer à chaque pic une liaison particulière est malaisé, d'autant plus que la fonction amine peut théoriquement réagir avec le phosphore. On peut cependant envisager quatre types de liaisons, illustrées dans la Figure 63, afin d'explicitier les pics observés.
- Des spectres RMN sur d'autres composés phosphorés comme l'acide dodécylphosphonique ou aminométhylphosphonique ont été réalisés mais n'ont pas permis de mieux identifier les liaisons mises en jeu lors de la complexation des yttriums par l'alendronate.

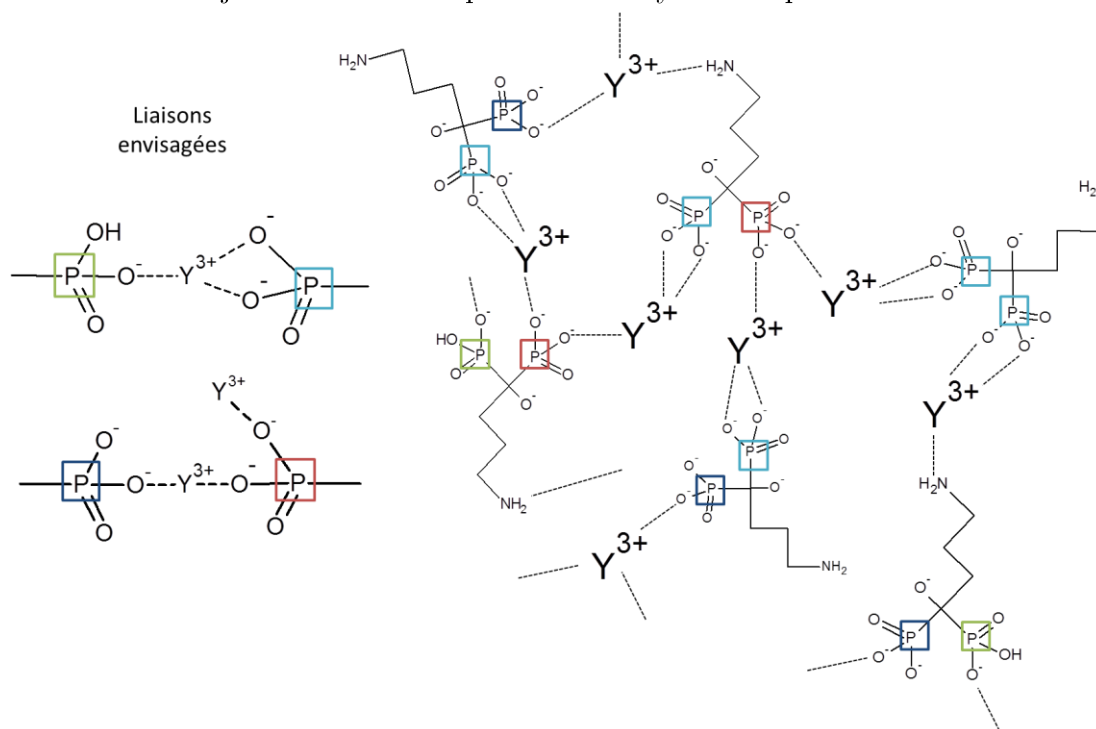


Figure 63 - Liaisons envisagées lors de la complexation des yttriums par l'alendronate.

3.3.2.3 Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge de particules de $\text{NaYF}_4@AO$, $\text{NaYF}_4@AL$ (Figure 64) et du complexe Y-AL (Figure 65), confirme la réussite du greffage et l'échange de l'acide oléique par l'alendronate.

- Nous avons tout d'abord la disparition des bandes à 1580 cm^{-1} et à 1100 cm^{-1} , associée respectivement à la double liaison $\text{C}=\text{C}$ et à la fonction carboxylate de l'acide oléique.
- Puis, pour les particules de $\text{NaYF}_4@AL$, la bande à 400 cm^{-1} , correspondant à la complexation Y-O de l'alendronate sur les lanthanides de surface, est apparue. Un élargissement du spectre est également observé, témoignant des liaisons vibrationnelles

établies par l'atome de phosphore avec ses voisins (P-O, P=O, P-C). La forme de cet élargissement est similaire au spectre IR du complexe Y-AL.

- Pour finir, la fonction amine -NH à 1650 ppm est visible sur le spectre de l'alendronate et des particules NaYF₄@AL.

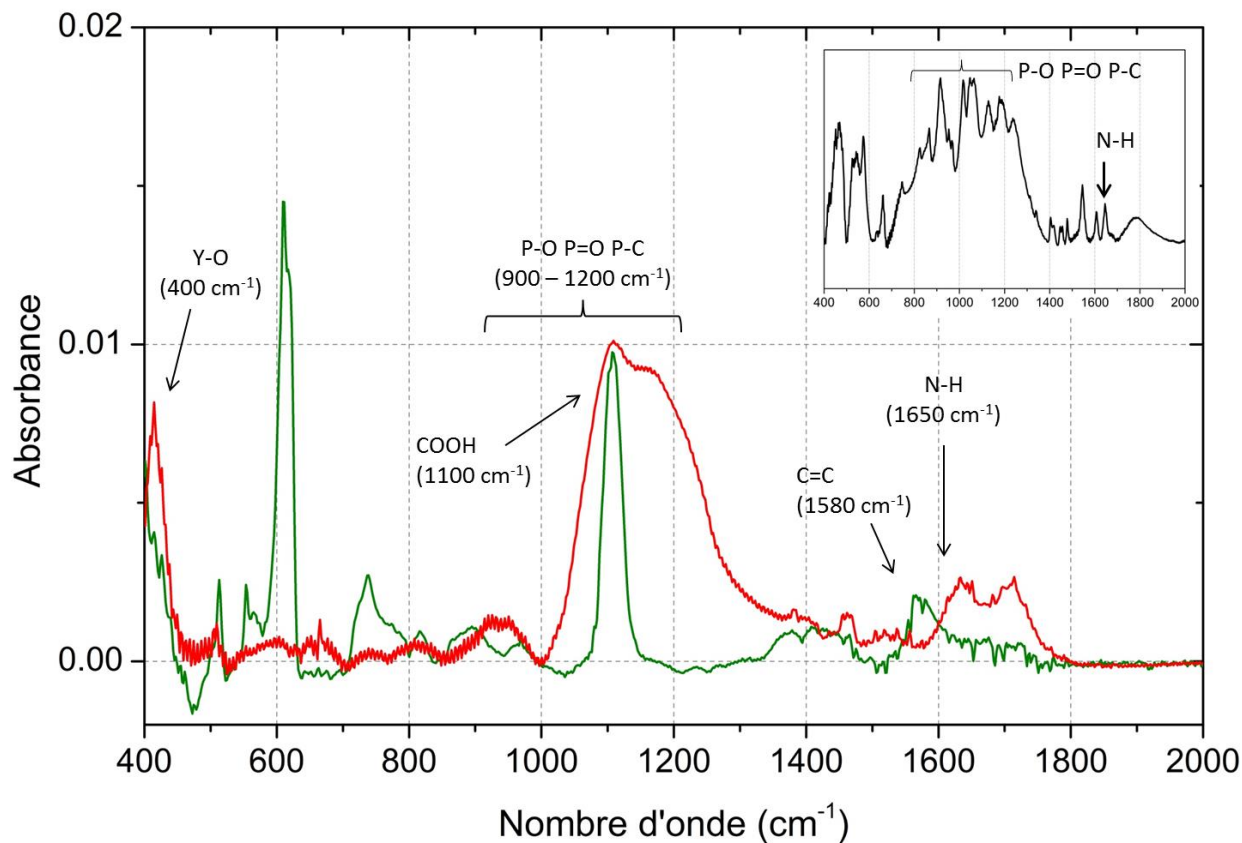


Figure 64 - Mise en évidence du greffage de l'alendronate par spectroscopie infrarouge : NaYF₄ @ AO (vert), NaYF₄ @ AL (rouge), insert : AL (noir).

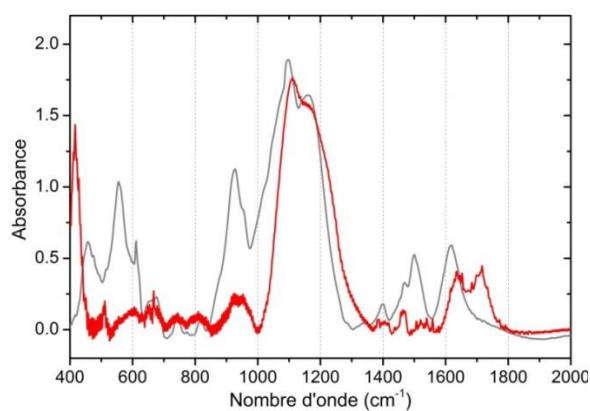


Figure 65 – Comparaison des particules NaYF₄ @ AL (rouge) avec le complexe Y-AL (gris).

3.3.2.4 Potentiel zêta dans l'eau

Face à la très bonne stabilité des solutions colloïdales obtenues par greffage avec l'alendronate, nous avons décidé de caractériser la qualité de ces dispersions par mesure du potentiel zêta. En effet, pour analyser le comportement d'une particule en suspension, notamment sa tendance à flocculer, la connaissance de la charge de surface ne suffit pas. Il faut considérer la particule, son environnement ionique, et par conséquent son potentiel zêta ξ . Il est admis qu'une suspension présentant un potentiel zêta absolu $|\xi|$ inférieur à 10 mV est souvent instable alors qu'une valeur supérieure à 30 mV confère une bonne stabilité à faible force ionique. Ce potentiel est mesuré par électrophorèse, *i.e.* par l'application d'un champ électrique alternatif à travers l'électrolyte.

Cette étude n'a pas été conduite pour les autres greffages car le traitement de données de l'appareillage considère que les particules sont sphériques alors qu'elles sont en forme de bâtonnet. C'est la raison pour laquelle nous avons ici étudié des particules peu anisotropes ($L=210$ nm, $R=3$). Si les valeurs de potentiel zêta obtenues ne sont pas tout à fait fiables, les signes sont quant à eux corrects. De plus, ces mesures n'ont pu être conduites pour des suspensions dispersées dans le DMSO car la cuve en polycarbonate est incompatible avec ce solvant.

Des mesures sur des particules greffées avec de l'alendronate par le protocole précédent et dispersées dans l'eau sont présentées dans la Figure 66. Juste après greffage, en milieu neutre ($\text{pH} = 6$) les particules affichent un potentiel zêta positif, $\xi = 29$ mV. L'ajout de soude ($\text{pH} = 12$) permet après sonification d'obtenir cette fois-ci un potentiel zêta négatif, $\xi = -22,5$ mV. Un changement de pH induit alors une variation de l'environnement ionique des particules, ce qui semble raisonnable. Une compréhension plus complète du phénomène est difficile car l'alendronate est un système compliqué avec différents groupements chargés et quatre pKa à 25 °C (2,6, 6,73, 11,51 et 12,44).¹³¹ Dans les deux cas, le potentiel zêta est de l'ordre de 30 mV en valeur absolue, d'où la stabilité des suspensions.

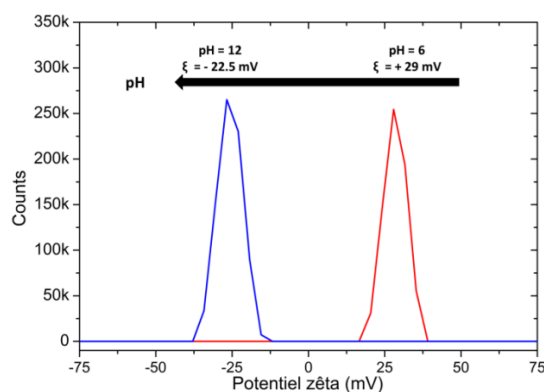


Figure 66 - Influence du pH sur le potentiel zêta de nanoparticules de NaYF₄@AL dans l'eau. La courbe pour un pH de 6 est indiquée en rouge, celle pour un pH de 12 en bleu.

3.3.3 Evaluation du taux de greffage par ^{31}P -RMN

L'objectif de cette partie est de mesurer le taux de greffage en alendronate par ^{31}P -RMN liquide. L'influence de la morphologie des particules, de la concentration en ligand et de la base sera étudiée de manière à mieux comprendre les mécanismes de greffage.

3.3.3.1 Taux théorique de greffage

En estimant les dimensions d'une molécule d'alendronate, il est possible de calculer assez facilement un taux de greffage théorique. Pour cela, il suffit de calculer la compacité c , *i.e.* le nombre maximal de cercles de diamètre d que l'on peut entrer dans un nm^2 . On démontre que :

$$c = \frac{2}{\sqrt{3}d^2} \quad (2)$$

Dans notre cas, la représentation 3D de la molécule d'alendronate donnée par le logiciel ACD Labs permet d'estimer l'étendue spatiale des groupements phosphonates, assimilés à des ellipsoïdes, en mesurant les distances entre les oxygènes (en rouge dans la Figure 67). Nous trouvons ainsi un taux de greffage théorique compris entre 3,6 et 18 molécules par nm^2 .

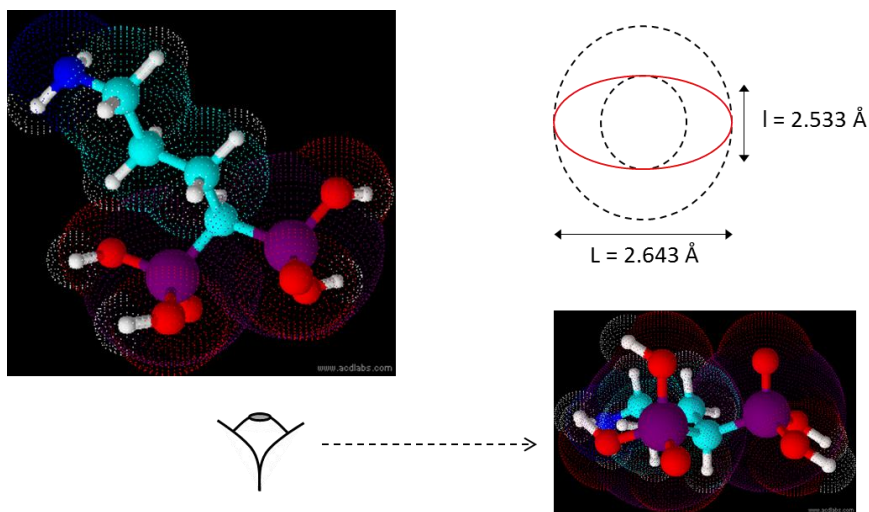


Figure 67 - Représentation 3D de la molécule d'alendronate et dimensions des groupements phosphonates assimilés à des ellipsoïdes.

3.3.3.2 Mise en place de la mesure

Lors d'un greffage typique, environ 20 mg de particules de NaYF_4 sous forme de poudre sont sonifiées dans 0,75 mL d'une solution aqueuse d'alendronate (0,04 M, 1 eq) basifiée avec de la soude (2,7 eq, $\text{pH} = 10$). Elles sont ensuite centrifugées (3 min, x 13 000 tours/min).

On utilise la même méthode que celle décrite dans la partie 3.2.4.3. En mesurant, la différence d'aire du pic de la solution d'alendronate, entre avant et après greffage, on peut en déduire le taux de greffage en alendronate. Un exemple de ce calcul est décrit en annexe.

L'alendronate possédant un signal RMN autour de 17 ppm (Figure 68), on peut utiliser la même référence externe que précédemment, à savoir de l'oxyde de trioctylphosphine (résonnant à 44,8 ppm). Ce TOPO est dissous dans du xylène avec une concentration de 0,082 M. Des analyses sur des tubes RMN contenant de l'alendronate, sondés à plusieurs mois d'intervalles et conservés au réfrigérateur, ont donné des intégrales identiques à 0,02 près, témoignant de la bonne reproductibilité de nos mesures.

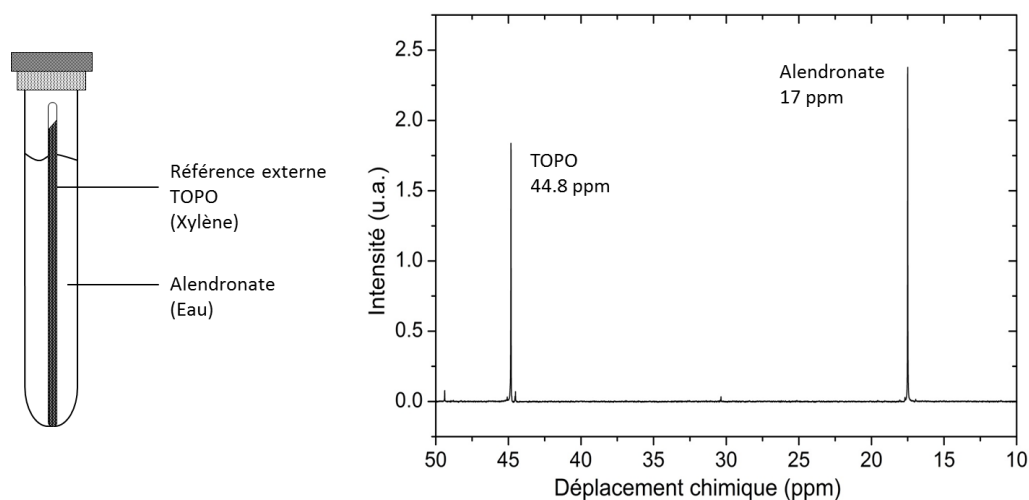


Figure 68 - Référence externe.

En fixant l'intégrale du pic de référence à 1, on observe que l'aire du pic de l'alendronate varie linéairement avec le nombre de mole introduit (Figure 69-a). Cette linéarité indique qu'en conservant toujours le même capillaire entre les différentes mesures, la géométrie ne change pas et la référence intègre toujours la même quantité de phosphore.

D'autre part, le déplacement chimique δ de l'alendronate varie avec la concentration en soude (Figure 69-b). Ceci est dû à l'état de déprotonation du phosphonate considéré, état dépendant du pH. Ce changement d'environnement modifie également la fréquence de résonance du phosphore.

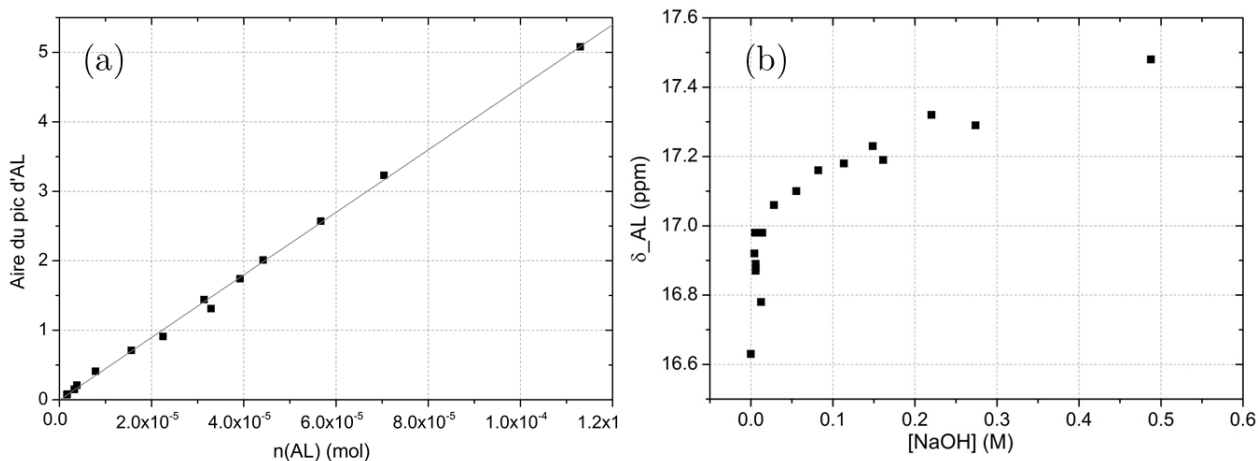


Figure 69 - (a) Aire du signal RMN en fonction de la quantité de matière d'AL introduite, (b) Influence du pH sur le déplacement chimique de l'alendronate.

Lavages de l'alendronate

Nous avons greffé des particules de NaYF₄ plusieurs fois avec l'alendronate. Les particules sont alors très dispersables dans le DMSO. Nous les avons lavées plusieurs fois avec différents solvants, avec l'objectif de décrocher l'alendronate complexé ou adsorbé, qui serait alors facilement mesurable en RMN. Plusieurs essais ont été menés en vain : avec de l'acide chlorhydrique, de la soude concentrée (0,27 M), de l'acide acétique pur ou encore des solutions salines comme le tampon phosphonate salin PBS ou le dodécylsulfate de sodium SDS. Même après sonification pendant près d'une heure, l'alendronate reste bien fixé, ce qui témoigne de l'excellente complexation de la surface des particules par l'alendronate.

3.3.3.3 Influence de la morphologie des particules

Nous avons commencé par greffer différentes morphologies de particules avec la même concentration en alendronate (0,04 M), afin d'établir une éventuelle corrélation entre la taille des particules et le taux de greffage mesuré. Les différents résultats sont résumés dans le Tableau 5. Les taux de greffage varient entre 4.2 et 10.4 molécules par nm², sans lien avec la morphologie des particules, pour une valeur moyenne de 6 molécules par nm². Ces valeurs, bien qu'importantes, sont cohérentes avec le taux théorique calculées dans le paragraphe précédent. Notons que les mesures sont reproductibles, le même tube RMN donnant un signal d'intégration comparable (à 0.01 près) à plusieurs heures d'intervalles.

Longueur (nm)	R	Aire avant greffage	Aire après greffage	n(AL greffé) (mol)	Taux de greffage (nm ⁻²)
208	2.4	1.05	0.96	2.64 x 10 ⁻⁶	5.4
208	2.4	1.04	0.93	3.29 x 10 ⁻⁶	6.6
365	8.0	1.2	1.03	4.53 x 10 ⁻⁶	5.4
365	8.0	1.1	0.96	4.03 x 10 ⁻⁶	4.7
365	8.0	0.77	0.71	3.54 x 10 ⁻⁶	4.2
1000	7.0	1.02	0.93	2.82 x 10 ⁻⁶	10.4
1000	7.0	0.95	0.88	2.33 x 10 ⁻⁶	8.7
1843	22.8	0.64	0.42	2.54 x 10 ⁻⁶	5.6

Tableau 5 - Influence de la morphologie des particules sur le taux de greffage en alendronate.

3.3.3.4 Influence de la concentration en alendronate disponible

Les deux courbes présentées dans ce paragraphe ont été réalisées sur deux morphologies de particules différentes, nous incitant à tracer en ordonnée le taux de greffage et non la quantité de matière d'alendronate greffée.

Greffage d'alendronate avec soude

La Figure 70-a présente l'évolution du taux de greffage avec la concentration en alendronate mise en jeu pour le greffage. Si la courbe est globalement croissante, elle présente des décrochages et une évolution assez chaotique. Le palier de saturation, attendu lorsque toute la surface est recouverte de ligands, ne semble pas atteint.

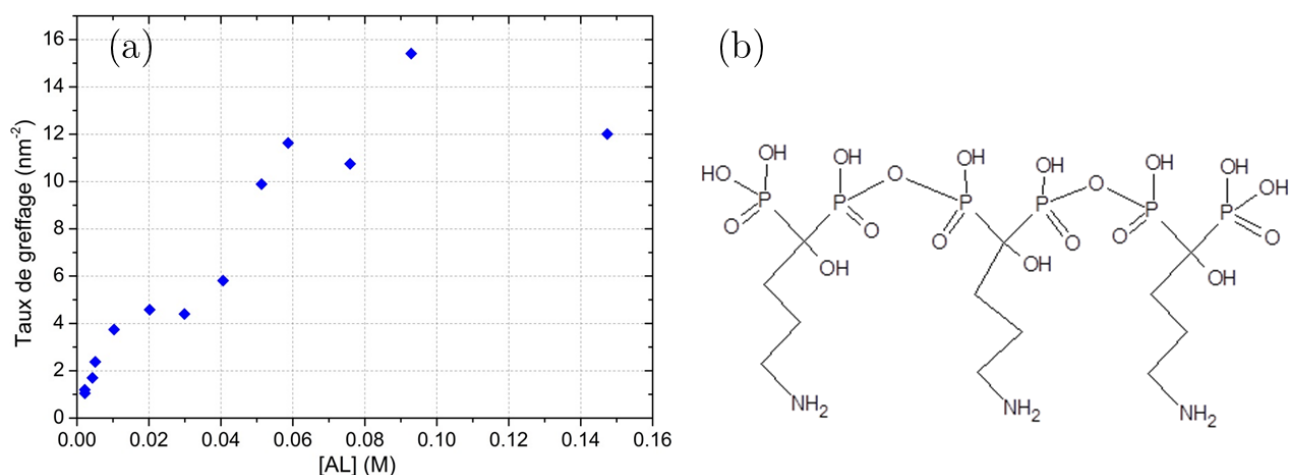


Figure 70 – (a) Taux de greffage en fonction de la concentration en alendronate disponible, (b) Polyphosphonates induits par cette forte quantité de soude.

Les solutions d'alendronate employées pour le greffage contiennent de la soude, à hauteur d'un équivalent de soude pour deux équivalents d'alendronate. Ces fortes concentrations en soude pourraient être à l'origine de la condensation des molécules d'alendronate, conduisant à la formation de chaînes polyphosphonates (Figure 70-b), ce qui expliquerait les taux de couverture élevés et l'absence de saturation franche.

Greffage d'alendronate sans soude

Nous avons alors réitéré l'étude avec des solutions d'alendronate non basifiées. L'évolution du taux de greffage avec la quantité d'alendronate (Figure 71-a) est alors plus nette et une saturation semble commencer à apparaître. Malheureusement, l'alendronate est très peu soluble dans l'eau en milieu neutre et précipite aux plus fortes concentrations. C'est d'ailleurs ce qui nous avait incités à ajouter de la soude pour augmenter sa solubilité. Cette mauvaise solubilisation de l'alendronate seul explique la position du dernier point de la courbe, un peu déplacé. Dans tous les cas, même sans ajout de soude, les taux de greffage restent importants (>10 molécules par nm^2).

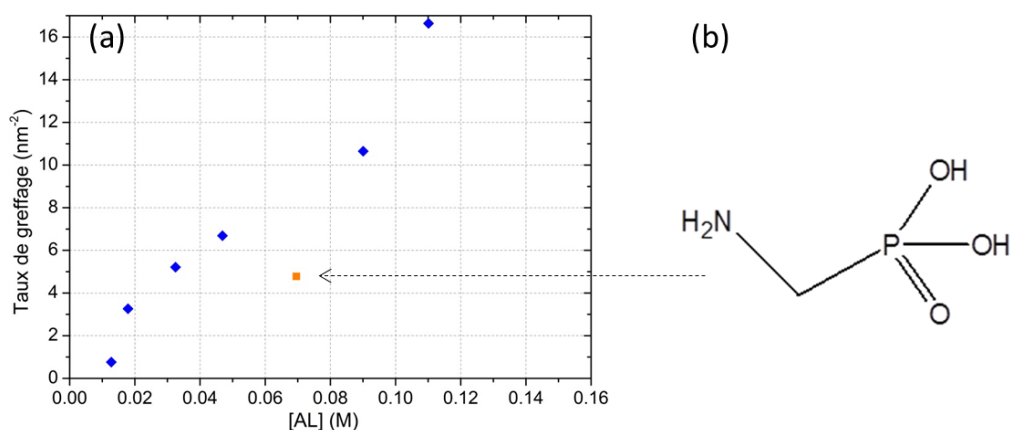


Figure 71 - (a) Taux de greffage, sans soude, en fonction de la concentration en alendronate disponible (points bleus), (b) Acide aminométhylphosphonique greffé (point orange).

Des greffages ont également été réalisés avec un autre ligand possédant un seul groupement phosphonate : l'acide aminométhylphosphonique schématisé dans la Figure 71-b. Pour une concentration en ligand de 0,07 M, on obtient un taux de couverture important de 4,8 molécules par nm^2 , représenté par le point orange sur la Figure 71-a. Ceci laisse à penser que les forts taux de greffage mesurés ne sont pas spécifiques à l'alendronate.

Ces hautes valeurs peuvent éventuellement être associées à la formation de multicouches de ligands, difficilement caractérisables, la fonction amine pouvant réagir avec les groupements phosphonates. Nous avons vu que les phosphonates pouvaient se condenser pour former des polyphosphonates. Un subtil équilibre entre les ligands greffés à la surface des particules et ceux restant libres en solution a pu également se mettre en place, conduisant à l'adsorption supplémentaire d'un certain nombre de molécules et amplifiant par la même occasion les taux de greffage mesurés. Cet équilibre est également suggéré par l'élargissement du signal RMN pour les particules de $\text{NaYF}_4\text{@AL}$ (Figure 72), processus déjà évoqué dans la partie 3.2.4.3. Le fait que les particules ne puissent pas être greffées successivement par la même solution d'alendronate pourtant en excès abonde dans le même sens.

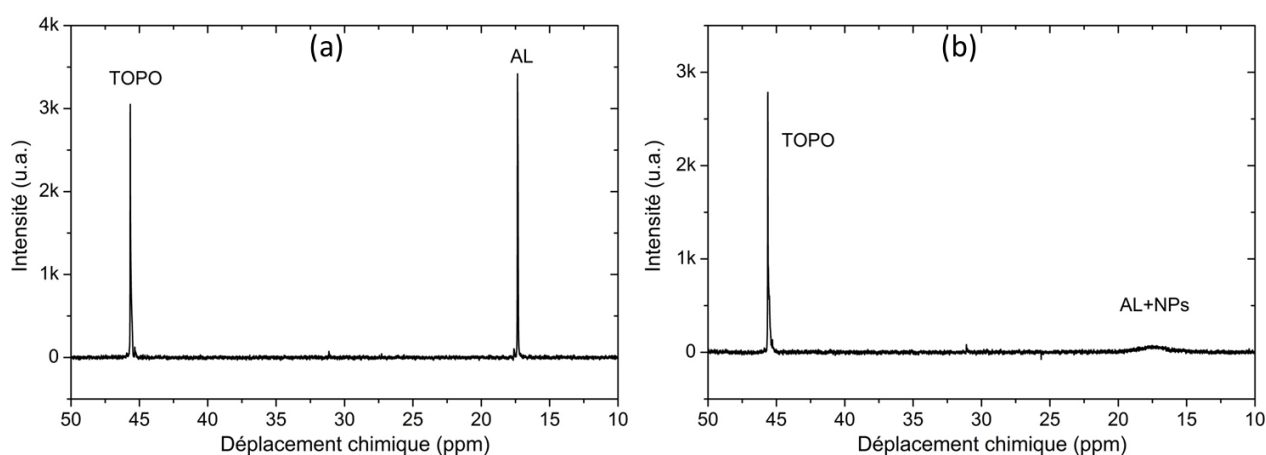


Figure 72 - Signal RMN de l'alendronate (a) seul, (b) élargi par les particules.

3.4 Greffage de molécules actives sur l'alendronate de surface des particules

Une fois accomplie la caractérisation du greffage de l'alendronate sur les lanthanides de surface des particules, nous avons désiré faire réagir une molécule active, difficile à greffer directement, sur la fonction amine terminale de cet alendronate. Cette nouvelle molécule peut être un cristal liquide ou détenir des propriétés intéressantes, gélifiantes par exemple.

Tout d'abord, nous avons cherché à démontrer la faisabilité d'une telle démarche par le greffage d'un colorant, facilement détectable de visu. Cette démarche a déjà été suivie par l'équipe de Laurence Motte.^{91,129} Nous nous intéresserons par la suite au greffage du cristal liquide cyanobiphényl, synthétisé dans la partie 3.2.5. Nous avons vu que les particules greffées directement avec ce cristal liquide sont peu solubles dans les solvants usuels. Nous espérons que le greffage d'un tel cristal liquide sur des particules de NaYF₄@AL augmentera leur stabilité.

3.4.1 Preuve de principe par le greffage d'un colorant

3.4.1.1 Choix du colorant

Un colorant est une molécule absorbant certaines gammes de longueurs d'ondes, ce qui induit une perte d'énergie sous forme de chaleur. Cette absorption est due à la délocalisation du nuage électronique de certains groupements du colorant, que l'on nomme chromophores. Ces chromophores sont souvent constitués de doubles liaisons conjuguées et de cycles aromatiques. Des colorants organiques variés sont disponibles sur le marché : azobenzène (rouge-orangé), thiazole (jaune), oxazines (bleu, rouge), β -carotène (orange), xanthène (rouge), *etc.*

Nous allons ici nous restreindre à un colorant possédant un groupement susceptible de réagir avec la fonction amine de l'alendronate. Notre choix s'est porté sur deux colorants contenant chacun une fonction carboxylique : l'isothiocyanate de fluorescéine et la rhodamine B (Figure 73).

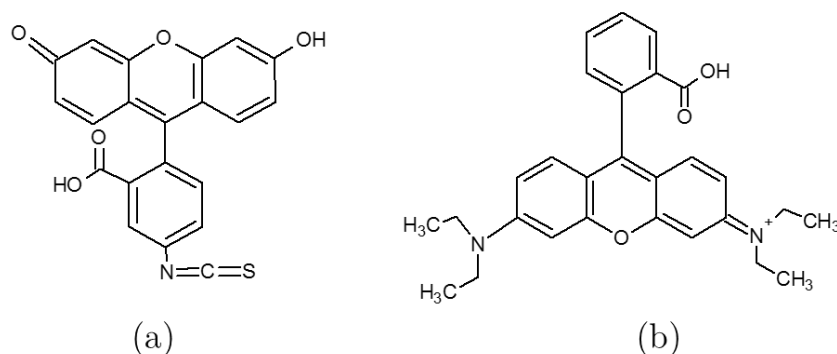


Figure 73 - (a) Fluorescéine isothiocyanate, (b) Rhodamine B.

Il nous est rapidement apparu grâce à une étude par ^1H -RMN, que la fluorescéine ne réagissait pas avec l'amine de l'alendronate. Nous avons alors décidé de nous concentrer sur la rhodamine B (notée R dans la suite), émettant vers 610 nm (rouge). Ce colorant a été particulièrement utilisé pour les biotechnologies ou comme colorant traceur dans l'eau.¹³²

3.4.1.2 Greffage d'une rhodamine B activée

Une activation de la rhodamine B afin de rendre sa fonction carboxylique plus réactive est nécessaire pour faciliter le couplage avec l'alendronate greffé.⁹¹

Cette étape d'activation, assez classique, est réalisée à l'aide d'un activateur, l'1-éthyl-3-(3-diméthylaminopropyl)carbodiimide (EDC). Cet activateur se couple avec la rhodamine formant un composé instable qui va être substitué par la fonction réactive de l'amine. Le mécanisme de réaction a lieu à température ambiante pour éviter de dégrader l'alendronate et est illustré dans la Figure 74.

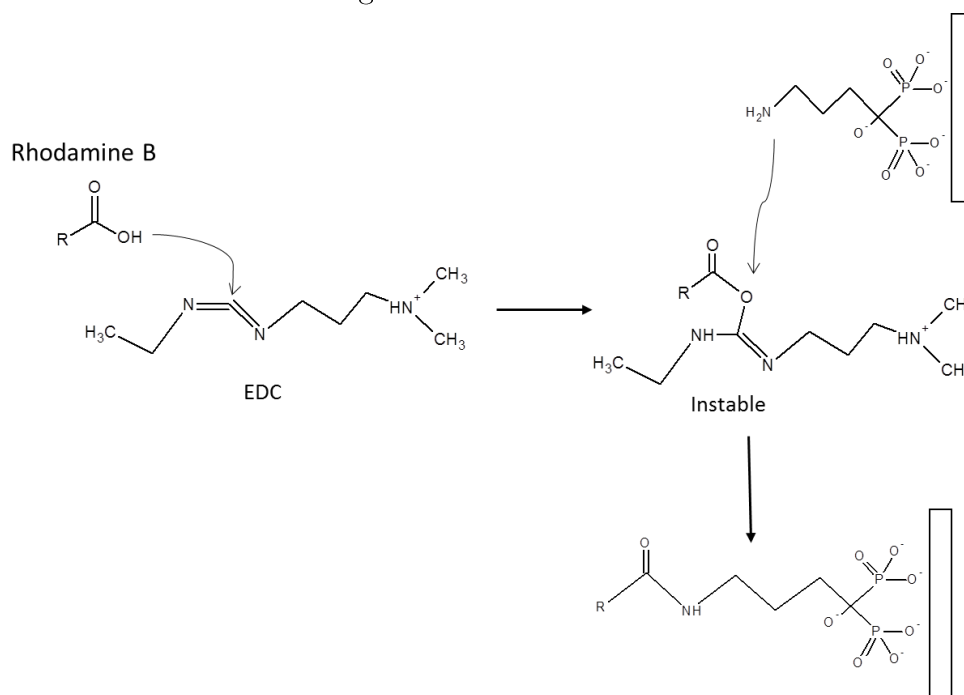


Figure 74 - Mécanisme du greffage d'une rhodamine activée sur des particules de $\text{NaYF}_4@AL$.

Protocole expérimental :

20,3 mg de nanoparticules de NaYF_4 sont greffées avec de l'alendronate par le protocole décrit dans la partie 3.3.1. On estime par ^{31}P -RMN la quantité d'alendronate greffée (1 eq) et on stabilise les particules de $\text{NaYF}_4@AL$ dans de l'eau ultra-purifiée (milli-Q). Sont ensuite ajoutés 8 mg (4,5 eq) d'EDC et 18 mg (3,3 eq) de rhodamine. La solution, violette, est laissée sous agitation pendant 48 heures. Les particules greffées sont récupérées par centrifugation puis lavées plusieurs fois de manière à enlever toute la rhodamine libre et non greffée.

La Figure 75 montre bien l'éclaircissement de teinte des surnageants successifs lors de ce lavage. Le dernier tube correspond aux particules de $\text{NaYF}_4@\text{AL}@\text{R}$ lavées et redispersées dans l'eau. La solution précipite rapidement mais sa couleur intense suggère non seulement que le greffage a bien eu lieu, mais aussi que la liaison entre la rhodamine et les particules est forte.



Figure 75 - Lavages successifs des particules.

3.4.1.3 Caractérisation du greffage

Spectres d'absorption :

Le changement de teinte très net entre la rhodamine libre, tirant sur le rosé, et les particules greffées $\text{NaYF}_4@\text{AL}@\text{R}$, tirant sur le violet, montre clairement la réussite de ce greffage. La Figure 76 présente le spectre d'absorption de ces deux solutions ainsi que le décalage du pic principal de 554 nm (rose) à 572 nm (violet).

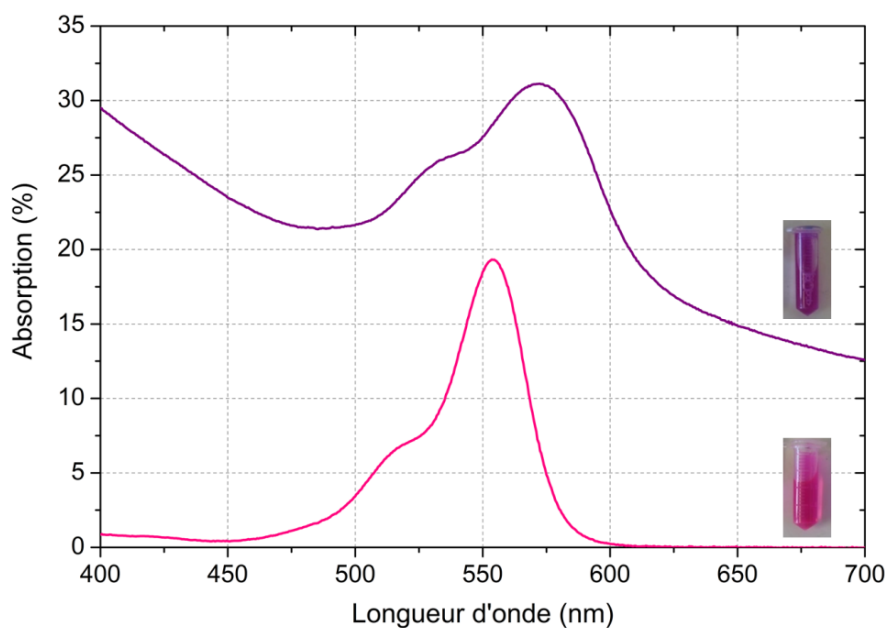


Figure 76 - Spectres d'absorption de la rhodamine B seule (rose, en dessous) et des particules greffées $\text{NaYF}_4@\text{A9L}@\text{R}$ (violet, au-dessus)

Spectroscopie infrarouge :

- Sur la Figure 77, nous observons la preuve incontestable de la réussite du greffage de la rhodamine en l'apparition d'une bande à 1591 cm^{-1} , correspondant à la liaison amide mise en place entre la rhodamine et l'alendronate. Cette bande a en outre déjà été observée dans la littérature.⁹¹
- Les liaisons vibrationnelles établies par l'atome de phosphore avec ses voisins (P-O, P=O, P-C) sortent bien entre 900 et 1400 cm^{-1} . On note cependant que les particules greffées donnent à voir un signal plus étroit et plus irrégulier, probablement sous l'effet de la rhodamine greffée générant des pics qui sortent au même endroit.
- La fonction amine terminale -NH de l'alendronate est encore visible à 1650 cm^{-1} , indiquant que toutes les fonctions amines n'ont pas réagi avec la rhodamine, en excès lors du greffage mais très diluée.

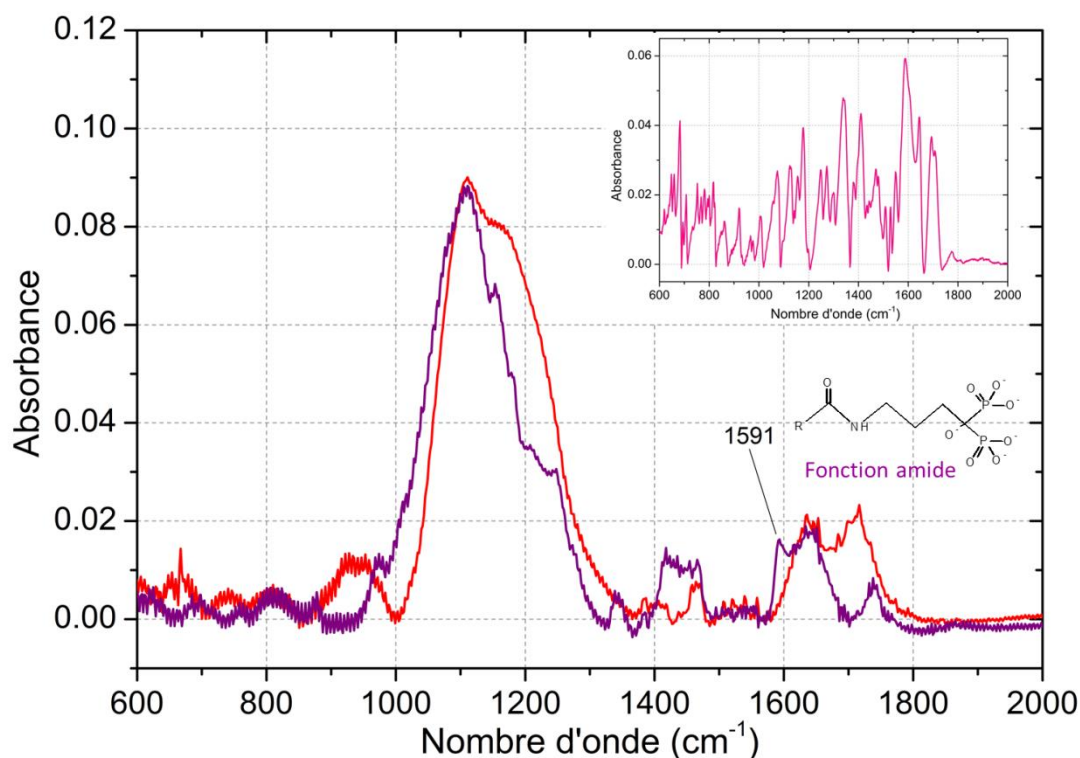


Figure 77 - Mise en évidence du greffage de la rhodamine par spectroscopie infrarouge : $\text{NaYF}_4 @ \text{AL}$ (rouge), $\text{NaYF}_4 @ \text{AL} @ \text{R}$ (violet). Insert : rhodamine B seule.

3.4.1.4 Relargage de la rhodamine greffée

En plaçant les particules greffées $\text{NaYF}_4 @ \text{AL} @ \text{R}$ en milieu très basique ($\text{pH} = 14$), nous pouvons décrocher la rhodamine greffée et estimer sa quantité par spectroscopie de luminescence. Les spectres d'émission ($\lambda_{\text{exc}} = 560\text{ nm}$) et d'absorption de la rhodamine sont présentés dans la Figure 78-a.

0,8 mg de nanoparticules de NaYF₄@AL@R sont lavées dans de l'eau basifiée par ajout de soude, pendant 48 h, sous agitation et à température ambiante. La solution prend petit à petit une couleur rosée.

Les spectres d'émission et d'absorption de cette solution de rhodamine relarguée, obtenue après centrifugation afin d'éliminer les particules, sont présentés dans la Figure 78-b. Nous constatons que le spectre d'émission de la rhodamine relarguée est identique à celui de la rhodamine seule. Cependant, la rhodamine relarguée présente un spectre d'absorption avec un net élargissement. Ceci est certainement dû à une modification de la structure de la rhodamine qui a peut-être interagi avec la surface des particules, dissoutes par la soude. La quantification de la rhodamine relarguée sera ainsi conduite sur les spectres d'émission.

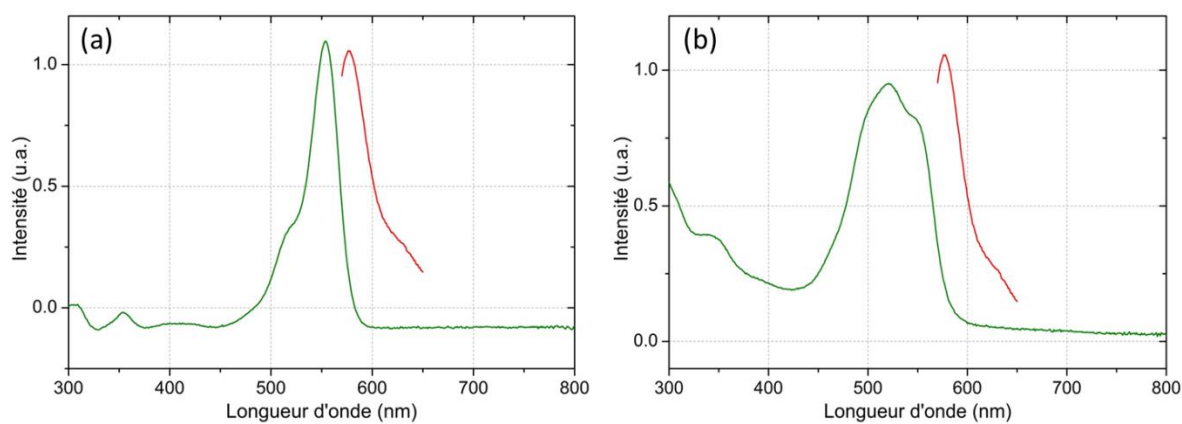


Figure 78 - Spectres d'absorption (vert) et d'émission ($\lambda_{exc}=560$ nm) (rouge)
(a) de la rhodamine B, (b) de la rhodamine B relarguée

La droite de l'intensité de l'émission de la rhodamine (pour un pic à 577 nm) en fonction de la concentration, présentée dans la Figure 79, nous permet d'estimer facilement la concentration en rhodamine relarguée : $[R_{relarguée}] = 3,8 \times 10^{-6} M$.

Le volume de solution étant connu (1 mL), nous savons que nous avons greffé $n(R) = 3,8 \times 10^{-9}$ mol, soit $N = 2,28 \times 10^{15}$ molécules de rhodamine. La mesure a été réalisée sur 0,8 mg de particules. On peut calculer le volume et l'aire de chaque particule : $V = 7,76 \times 10^4$ nm³, $A = 1,1 \times 10^4$ nm² grâce à leurs caractéristiques géométriques ($L = 59$ nm, $l = 45$ nm), à l'aide du calcul détaillé dans l'annexe 7.1.3.

Nous avons tout compte fait $2,40 \times 10^{12}$ particules, associées à une aire totale disponible de $A(tot) = 2,54 \times 10^{16}$ nm². On obtient finalement le faible taux de greffage de 0,09 molécules de rhodamine /nm², soit seulement 950 molécules par nanoparticule. Cette valeur est bien inférieure au nombre de molécules d'alendronate greffées au préalable (10 molécules/nm²), taux mesuré par ³¹P-RMN liquide. Elle peut apparaître dérisoire mais s'explique par l'importance de la structure aromatique de la rhodamine qui gêne son interaction avec

l'alendronate. Un ratio encore plus faible de 10 molécules de rhodamine par nanoparticule de ferrite a même déjà été observé.^{133,134}

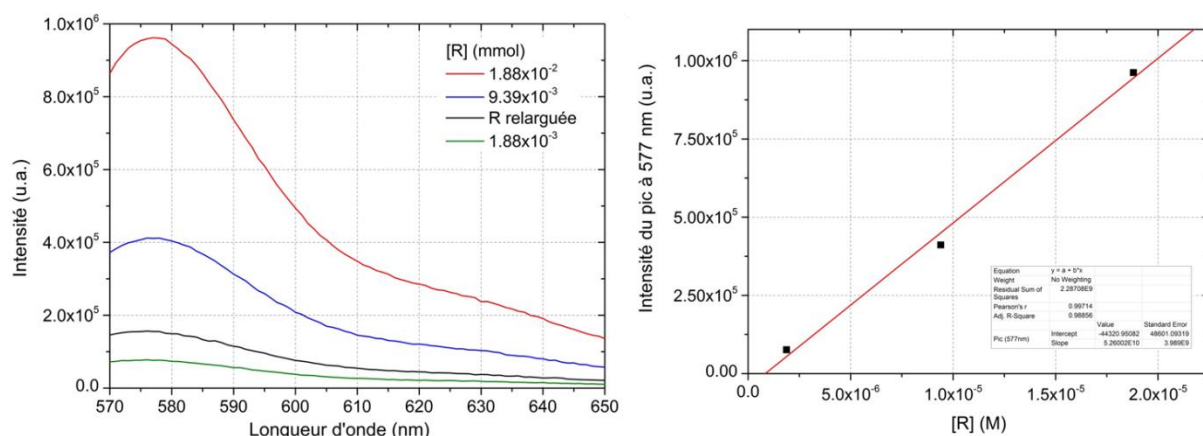


Figure 79 - Calibration de l'intensité d'émission (à gauche $\lambda_{exc}= 560$ nm, à droite $\lambda_{em}= 577$ nm) en fonction de la concentration en rhodamine.

La certitude que l'on peut greffer une fonction carboxylique sur l'amine de l'alendronate greffée est néanmoins acquise. Notre stratégie de greffage, illustrée dans la Figure 80 a bien été validée.

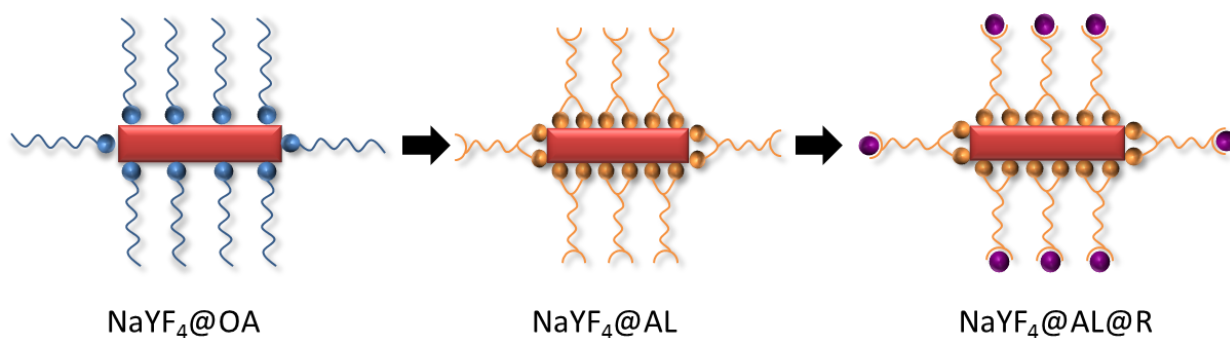


Figure 80 - Illustration de notre stratégie de greffage.

3.4.2 Greffage d'un cristal liquide cyanobiphényl

Nous allons maintenant nous intéresser au greffage du cristal liquide cyanobiphényl carboxylique (Figure 81) synthétisé dans la partie 3.2.5.1. sur la fonction amine de l'alendronate, Le greffage est mené sur la plus courte chaîne (n=3) de manière à favoriser la redispersion des particules dans le 5CB (Figure 56-b), de structure similaire.

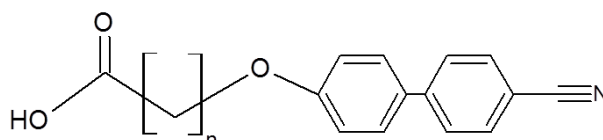


Figure 81 - Cristal liquide cyanobiphényl.

3.4.2.1 Greffage d'un cristal liquide activé

Le cristal liquide possède une fonction carboxylique, susceptible de réagir avec l'amine de l'alendronate. De la même manière que pour la rhodamine, il est nécessaire d'activer ce groupement afin de faciliter le couplage. L'EDC ne peut pas être pris comme activateur car il est soluble en milieu aqueux et pas dans le DMSO, le seul solvant solubilisant le CL.

Nous avons donc choisi de travailler avec un second couple d'activateurs : du dicyclohexylcarbodiimide (DCC) associé au N-hydroxysuccinimide (NHS). Le couplage du DCC avec le cristal liquide produit un ester à base d'urée. Cet ester, instable, réagit facilement avec le groupement alcool du NHS, donnant un autre ester qui réagit finalement avec l'amine de l'alendronate afin de former une liaison amide. Le mécanisme de réaction est illustré dans la Figure 82.

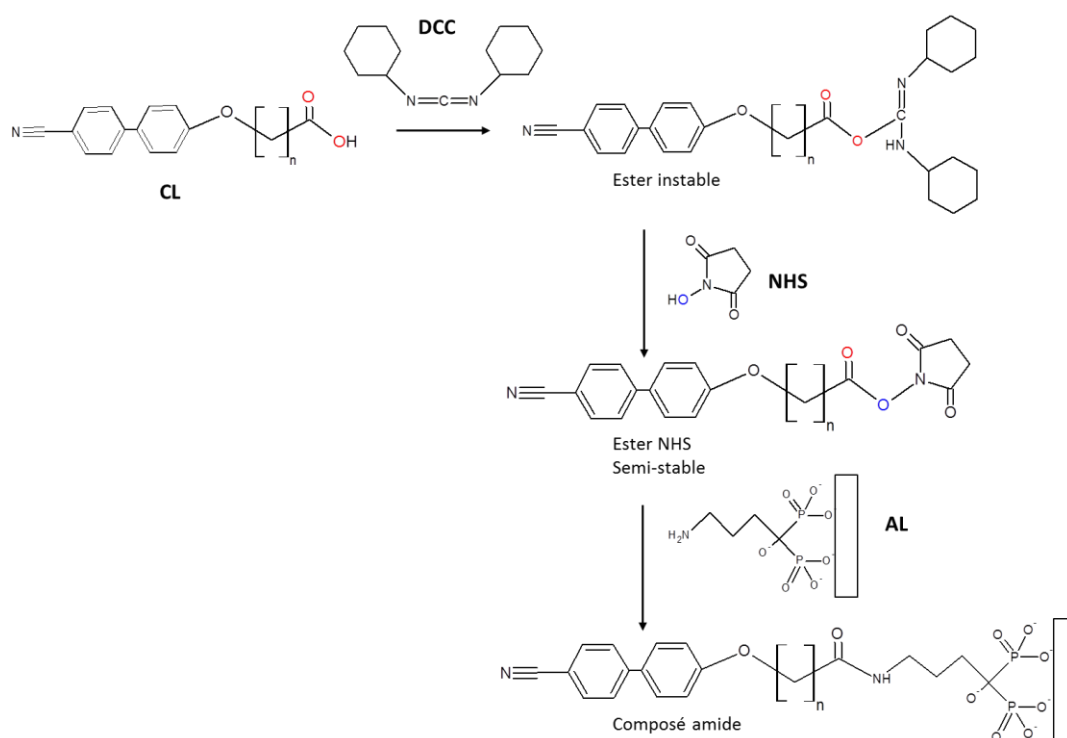


Figure 82 - Mécanisme du greffage d'un cristal liquide activé sur des particules de $\text{NaYF}_4@AL$.

Protocole expérimental :

31 mg de nanoparticules de $\text{NaYF}_4@OA$ sont greffées par l'alendronate à l'aide du protocole décrit dans la partie 3.3.1 ($[AL]=0,05$ M). On prépare une solution de 0,5 mL de DMSO contenant 20 mg de CL (1 eq), 15 mg de NHS (2 eq) et 13,4 mg de DCC (2 eq). Les particules de $\text{NaYF}_4@AL$ sont redispersées dans ce mélange et laissées 3 jours sous agitation à température ambiante. Elles sont ensuite centrifugées et lavées avec du dichlorométhane afin de les purifier des impuretés organiques produites lors du greffage.

3.4.2.2 Caractérisation du greffage

A l'issue du greffage, les particules de $\text{NaYF}_4@AL@CL$ sont très solubles dans le DMSO (Figure 83-a), contrairement à celles de $\text{NaYF}_4@CL$ (partie 3.2.5), qui ne se dispersaient pas dans les solvants usuels. Une spectroscopie infrarouge des particules de $\text{NaYF}_4@AL@CL$ montre clairement la bande à 2230 cm^{-1} caractéristique du groupement CN du cristal liquide, indiquant que le greffage a bien eu lieu (Figure 83-b). Les bandes vibrationnelles des liaisons établies par l'atome de phosphore de l'alendronate (entre 900 et 1200 cm^{-1}) ne sont plus visibles, indiquant que le cristal liquide a un signal plus important que l'alendronate.

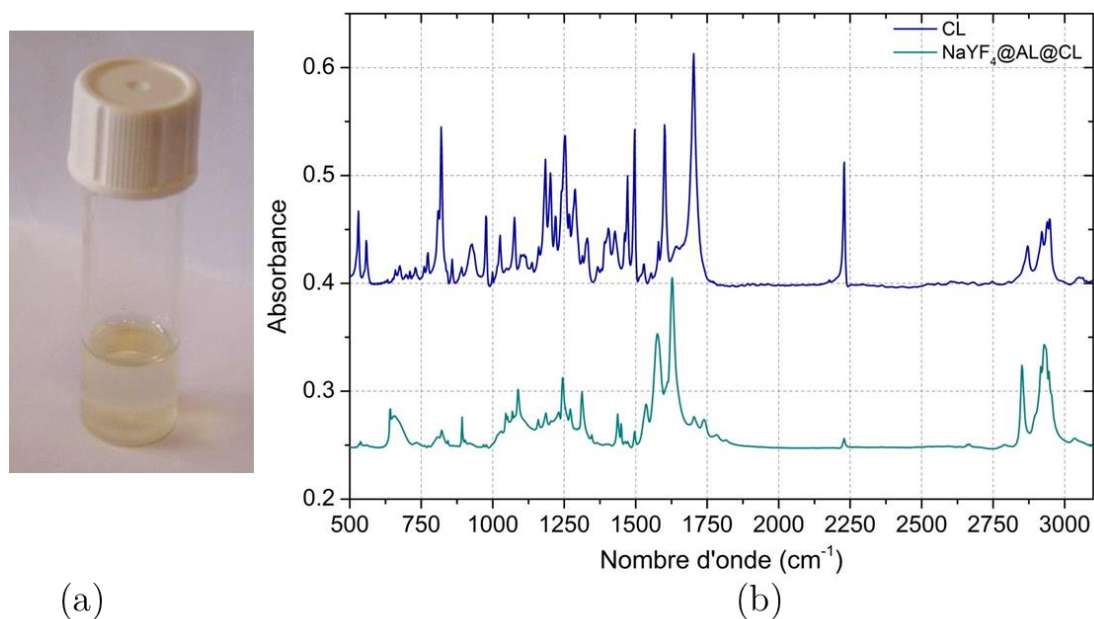


Figure 83 – Particules de $\text{NaYF}_4@AL@CL$, (a) très stables dans le DMSO ($\Phi=0.9\%$), (b) spectroscopie IR.

3.5 Conclusion et perspective

Dans ce chapitre, nous avons stabilisé des bâtonnets de NaYF_4 dopés terres rares grâce à un greffage par échange de ligands. Plusieurs ligands ont été testés : un ion citrate, des polyéthylène glycol phosphonates ainsi qu'un cristal liquide cyanobiphényle carboxylique. La plupart de ces précurseurs ont été entièrement synthétisés au laboratoire. La caractérisation du greffage et de la qualité des suspensions n'est pas triviale. Nous avons utilisé de différentes techniques : spectroscopie (IR, RMN), analyse thermogravimétrique, observation d'une luminescence homogène, biréfringence d'écoulement. Une mesure du taux de greffage a également été instaurée par RMN liquide grâce à une référence externe scellée.

L'alendronate, possédant deux groupements phosphonates, s'est finalement révélé être le candidat idéal, permettant une excellente stabilisation dans le DMSO. Sa fonction amine terminale peut en outre réagir avec des fonctions carboxyliques activées, permettant d'attacher sur les particules des molécules actives qui ne peuvent être greffées directement. Nous avons montré la faisabilité d'une telle réaction en greffant un colorant sur les particules de NaYF_4 avant de greffer un cyanobiphényle.

4 Propriétés électro-optiques d'une suspension de nanobâtonnets de NaYF_4 en phase isotrope

L'excellente stabilité colloïdale et la haute transparence optique des suspensions de NaYF_4 obtenues après stabilisation font de notre système un candidat idéal pour une étude électro-optique. Outre la compréhension fondamentale des mécanismes physiques impliqués, l'obtention d'une assemblée de particules alignées nous permettra d'envisager une mesure de la polarisation de la luminescence. Nous verrons dans un premier temps quelques éléments de littérature sur les phases cristal-liquide et la réponse d'objets anisotropes soumis à un champ électrique alternatif. Nous développerons ensuite un premier montage permettant d'étudier les propriétés électro-optiques de notre système biréfringent, notamment l'influence de l'amplitude du champ et de sa fréquence. Face à la rapide dégradation des échantillons et à la grande biréfringence à saturation obtenue, comparée à la valeur théorique calculée par le modèle de Wiener, nous déciderons de mettre en place un deuxième montage. Dans cette nouvelle configuration, l'électrolyte sera placé dans un capillaire scellé, donnant les courbes de biréfringence attendues. Les mécanismes d'alignement impliqués seront discutés à la fin du chapitre.

4.1 Réponse électro-optique de cristaux liquides

4.1.1 Phases cristal-liquides

Certains composés anisotropes peuvent s'organiser spontanément en phases cristal-liquide, ou mésomorphes (intermédiaires), combinant les propriétés d'un liquide conventionnel (fluidité) et celles d'un solide cristallisé (biréfringence). Un solide cristallin possède un ordre de position à trois dimensions ainsi qu'un ordre d'orientation à longue portée. Lorsqu'on chauffe un cristal, les mouvements thermiques des molécules vont croître jusqu'à la destruction de l'arrangement régulier des molécules. Si la perte d'ordre orientationnel et positionnel est totale, on obtient la phase liquide isotrope.

Les phases mésomorphes sont engendrées par la gêne stérique induite par la forte anisotropie géométrique des composés mis en jeu, qu'il s'agisse de bâtonnets, de disques ou de « bananes » (Figure 84). Selon leur organisation et la présence d'ordre d'orientation ou de position, à une ou deux dimensions, elles peuvent être partagées en trois grandes familles : nématique, smectique et colonnaire.

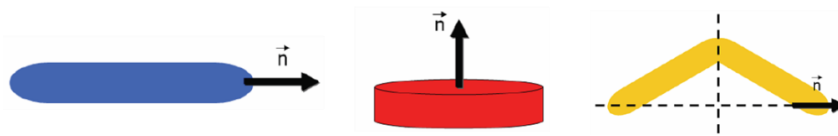


Figure 84 - Molécules anisotropes pouvant présenter des phases mésomorphes.

Dans la phase nématique, les molécules sont réparties dans l'échantillon en conservant une direction d'orientation préférentielle selon un vecteur unitaire \mathbf{n} appelé *directeur*. Dans la phase smectique, les molécules s'organisent en couches ; il existe ainsi un ordre de position en plus de l'ordre orientationnel.

4.1.2 Cristaux liquides thermotropes

La plupart des cristaux liquides sont thermotropes, les transitions de phase étant contrôlées par la température. Il s'agit le plus souvent de molécules organiques. Le 5CB que nous avons utilisé comme milieu de redispersion dans le chapitre précédent en est un exemple classique. Ces cristaux liquides sont à l'origine de multiples applications, notamment pour l'élaboration de dispositifs d'affichage.

Le principe de fonctionnement d'un tel dispositif, en configuration « nématique en hélice », a été découvert dans les années 1970 par Schadt et Helfrich.¹³⁵ Ce dispositif, présenté dans la Figure 85, exploite la compétition entre l'ancrage de surface et le champ électrique appliqué. Un cristal liquide uniformément aligné, soumis à un champ externe, subit un changement d'orientation, qui au-delà d'un certain seuil permet de vaincre l'énergie d'ancrage. On obtient ainsi un système commutable électriquement.

D'un point de vue pratique, on place une suspension en phase nématique entre deux électrodes conductrices (verre recouvert d'ITO) avec un ancrage linéaire (molécules à plat sur la surface). Les directions d'ancrage de ces deux électrodes sont perpendiculaires, l'ensemble étant placé entre un analyseur et un polariseur croisés.

- En champ nul, le directeur du nématique adopte, sous l'effet des forces élastiques, une torsion pour s'adapter à l'ancrage des électrodes. Le champ électrique de la lumière, qui se propage parallèlement à l'axe de l'hélice, suit l'orientation du directeur qui tourne continûment d'une surface à l'autre et passe au travers du dispositif : c'est l'état passant.
- Lorsqu'on applique une tension entre les deux électrodes, le nématique s'aligne le long du champ électrique. Le système devient alors « homéotrope ». La lumière polarisée à l'entrée n'est plus affectée par le matériau et se trouve bloquée par l'analyseur croisé : c'est l'état éteint. Ce dispositif fonctionne à faible tension et pour des temps suffisamment rapides pour des applications courantes.

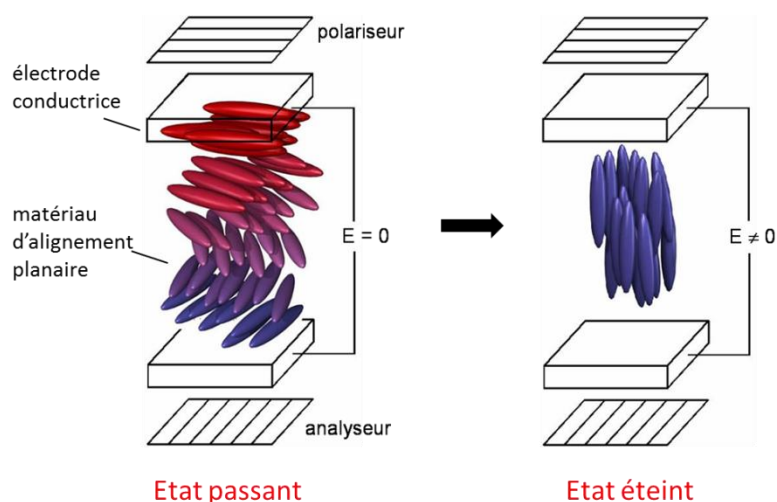


Figure 85 - Principe d'une valve optique utilisée dans les afficheurs à cristaux liquides.

4.1.3 Cristaux liquides lyotropes

Au début du 20^{ème} siècle, Zocher¹³⁶ a démontré que le comportement cristal liquide pouvait être observé dans des suspensions colloïdales minérales de rubans de pentoxide de vanadium. Les transitions de phase sont contrôlées par la fraction volumique Φ : on parle de cristaux liquides lyotropes. Nos nanobâtonnets de NaYF_4 appartiennent à cette catégorie de cristaux liquides. La Figure 86 montre le passage de la phase isotrope à la phase smectique lorsqu'on augmente la fraction volumique en particules. L'obtention de phases cristal-liquides est ainsi possible en variant la température ou la fraction volumique, indépendamment de la nature organique ou minérale du composé. L'ADN est par exemple un cristal liquide organique lyotrope.

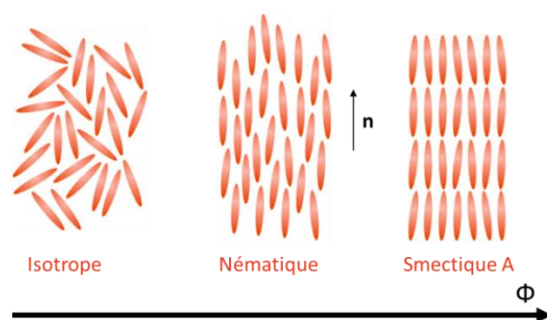


Figure 86 - Transitions de phase pour des cristaux liquides lyotropes.

La découverte de ce type de cristaux liquides a ouvert un grand champ d'investigation, qu'il s'agisse de l'étude fondamentale de l'auto-organisation en phases cristal-liquides, ou de la mise en œuvre de nouvelles synthèses de nanoparticules anisotropes avec des propriétés intrinsèques intéressantes : grand indice de réfraction, dichroïsme d'absorption, ferroélectricité ou ferromagnétisme. L'élaboration de ces suspensions colloïdales minérales est restée jusque récemment limitée à quelques matériaux, au vu des nombreuses difficultés de synthèse et de stabilisation.

4.1.4 Modèle d'Onsager

Le comportement cristal-liquide de ces systèmes lyotropes peut être expliqué par des arguments purement entropiques. Lars Onsager a proposé en 1949 un modèle simple et robuste pour prévoir la transition de phase isotrope/nématique de systèmes colloïdaux minéraux.^{137,138} Ce modèle considère des cylindres très anisotropes (longueur L , diamètre D), ne pouvant s'interpénétrer et répartis dans un volume donné. La seule interaction prise en compte est la répulsion de cœur dur. La théorie est basée sur la compétition entre deux termes entropiques : une entropie d'orientation, croissant avec le nombre d'orientations possibles, et une entropie de translation, croissant avec la diminution du volume exclu.

Dans la phase isotrope, les cylindres sont aléatoirement orientés les uns par rapport aux autres, favorisant ainsi une grande entropie d'orientation. Le volume exclu est quant à lui important, ce qui limite l'entropie de translation. Au contraire, dans la phase nématique, la diminution de l'entropie d'orientation s'accompagne d'une augmentation de l'entropie de translation, induite par un volume exclu devenant très faible, comme l'illustre la Figure 87.

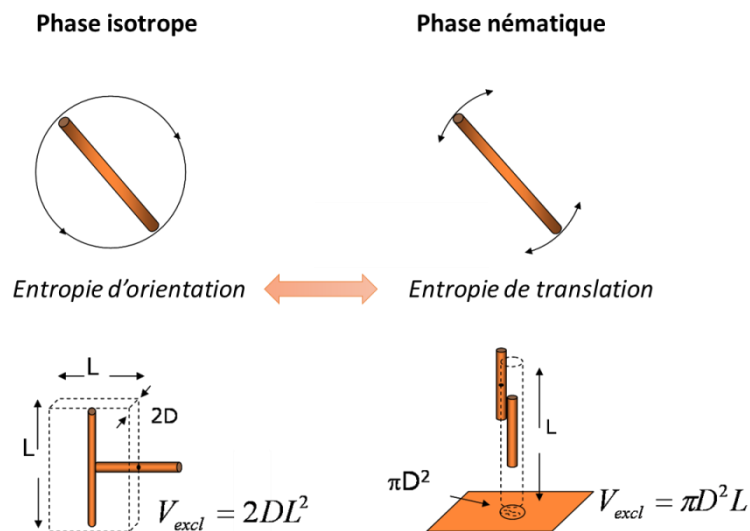


Figure 87 - - Illustration schématique de l'entropie d'orientation et de translation.

En établissant un compromis entre ces deux termes entropiques, la description mathématique d'Onsager prédit une transition de phase du premier ordre, *i.e.* avec une coexistence de phase. Durant cette transition, le paramètre d'ordre varie fortement passant de 0 pour la phase isotrope à 0.75 pour la phase nématique.¹³⁹ Les fractions volumiques de coexistence des phases isotrope et nématique sont données dans l'équation (3) :

$$\Phi_I = 3,3 \frac{D}{L} \text{ et } \Phi_N = 4,2 \frac{D}{L} \quad (3)$$

avec D le diamètre et L la longueur du cylindre.

Φ_I et Φ_N sont inversement proportionnelles au rapport d'aspect du cylindre ($R=L/D$). Plus le cylindre est anisotrope, plus la phase nématique apparaît facilement malgré la dilution de la suspension.

Pour nos suspensions de bâtonnets de NaYF_4 @citrate ou NaYF_4 @alendronate stabilisées dans le DMSO, nous n'avons jamais observé de phase nématique entre polariseur et analyseur croisés, même sous forme de tactoïdes, mais uniquement la phase isotrope, sans gélification des solutions. Ceci s'explique par le fait que, même en considérant nos plus grands rapports d'aspect ($R=23$, $L=1900$ nm), la fraction volumique de transition de phases est très élevée, de l'ordre de 14,3 %, et impossible à atteindre sans agrégation des particules (se produisant autour d'une fraction volumique de 1,5 %).

Dans les systèmes réels, la présence d'interactions électrostatiques entre particules chargées rend plus compliquée la description de la transition de phase. L'écart entre les valeurs théorique et expérimentale peut être corrigé en introduisant une polydispersité en particules ainsi qu'un diamètre effectif (D_{eff}), tenant compte de la charge de surface et de la force ionique.¹³⁷

Notons aussi que pour des fractions volumiques élevées, une gélification des solutions peut se produire, notamment, pour des forces ioniques élevées écrantant les forces répulsives entre particules (voir annexe du chapitre 2).

4.1.5 Alignement de cristaux liquides par un champ électrique

4.1.5.1 Etat de l'art

L'obtention d'une phase cristal-liquide n'est pas requise pour étudier les propriétés électro-optiques de nos particules de NaYF_4 . Des suspensions colloïdales en phase isotrope sont suffisantes. L'application d'un champ électrique aligne en effet, au moins partiellement, les objets anisotropes, initialement en phase isotrope (Figure 88). Des séparations de phase ainsi que des phases plus exotiques (colonnaire, îlots, chaînes) peuvent également apparaître sous l'application d'un champ électrique, qu'il s'agisse des cas du pigment benzimidazolone¹⁴⁰ ou de bâtonnets de silice.³¹

Cet alignement de la phase isotrope sous champ électrique a été attesté dès les années 1950 sur des systèmes variés tels que le virus de la mosaïque du tabac (TMV),¹⁴¹ le polyglutamate de benzyle,¹⁴² une chaîne d'acides aminés, l'héspéridine,¹⁴³ une substance aromatique extraite des oranges, la chrysotile,¹⁴⁴ le représentant principal de l'amiante appartenant au groupe des silicates, ou encore le collagène,¹⁴⁵ une protéine très présente dans les tissus biologiques.

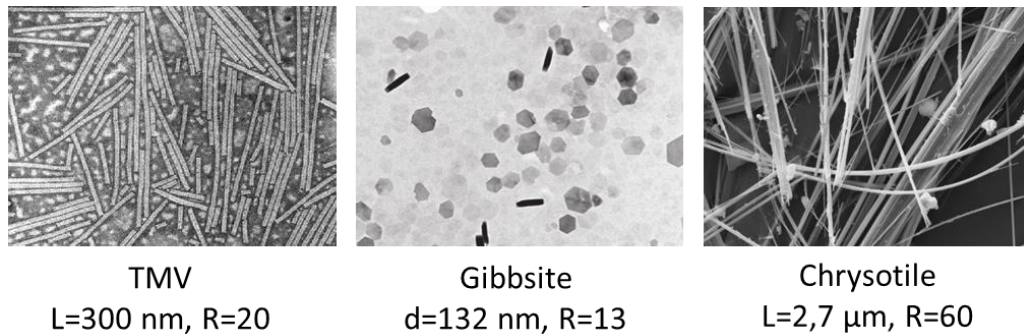


Figure 88 - Exemples de systèmes anisotropes décrits dans la littérature.

La famille des argiles a été particulièrement étudiée car elle comprend une grande variété de composés anisotropes, souvent polydisperses mais stables en milieu aqueux. On peut notamment citer les bâtonnets de sépiolite¹⁴⁶ et d'attapulgite¹⁴⁷ ainsi que les plaquettes de bentonite,¹⁴⁸ de laponite¹⁴⁹ ou de gibbsite,¹⁵⁰ de beidellite¹⁵¹ et de cloisite.¹⁵² Les applications de ces argiles sont multiples. Par exemple, les particules de cloisite ont été intégrées dans des polymères transparents puis alignées sous forme de chaînes afin de réaliser des condensateurs plus performants.

Plus récemment, les propriétés électro-optiques de nouveaux systèmes ont été explorées : titanate de baryum,¹⁵³ ferrite,¹⁵⁴ phosphate de lanthane,⁵² oxyde de graphène^{155,156} ou encore bâtonnets d'or.¹⁵⁷ À notre connaissance, aucune étude sur des particules de NaYF_4 n'avait encore été réalisée.

4.1.5.2 Réponse électro-optique et effet Kerr

Pour chacun de ces systèmes, l'application d'un champ électrique externe induit un alignement de l'assemblée de particules le long ou perpendiculaire au champ. On rappelle que les milieux anisotropes sont biréfringents. Pour de tels milieux, la propagation de la lumière est anisotrope, puisque sa vitesse de propagation dépend à la fois de sa direction et de sa polarisation.

Dans notre situation, la biréfringence intrinsèque des particules de NaYF_4 est générée par l'anisotropie de la maille cristalline, qui est hexagonale. Notre matériau est ainsi uniaxe et possède deux directions privilégiées, nommées axes ordinaire et extraordinaire. À chacun de ces axes, est associé un indice de réfraction différent : n_o , l'indice de réfraction ordinaire ($n_o=1,472$), et n_e l'indice de réfraction extraordinaire ($n_e=1,492$). Ces valeurs d'indices optiques sont issues de la littérature,¹²⁴ indiquant que la structure du matériau NaYF_4 est similaire à la gagarinite NaCaLaYF_6 . Le retard temporel (déphasage $\Delta\phi$) accumulé entre les deux composantes de la lumière (de longueur d'onde λ) orientées le long de ces deux

directions et se propageant sur une épaisseur, l de matériau est directement relié à la biréfringence globale du système, $\Delta n = n_e - n_o$, selon la formule :

$$\Delta\varphi = 2\pi \Delta n \frac{l}{\lambda} \quad (4)$$

Au fur et à mesure de l'alignement sous champ électrique, cette biréfringence augmente, passant d'une valeur nulle, lorsque l'orientation des particules est complètement aléatoire, à une valeur maximale, lorsqu'elles sont toutes alignées. Une saturation de la biréfringence induite est ainsi attendue pour des valeurs élevées du champ.

À faible champ, l'évolution de la biréfringence induite suit généralement une relation quadratique avec l'amplitude du champ appliqué. La réponse électro-optique, appelée effet Kerr, est décrite par l'équation (1).

$$\Delta n = \lambda B E^2 \quad (5)$$

avec Δn la biréfringence induite, λ la longueur d'onde de la lumière traversant le matériau, E l'amplitude du champ électrique appliqué et B la constante de Kerr.

Cette dépendance ne doit pas être confondue avec l'effet Pockels, un phénomène observé dans certains cristaux sans centre de symétrie d'inversion et prévoyant une relation linéaire avec le champ électrique appliqué.

L'effet Kerr ne correspond pas non plus à la polarisation du matériau, induite par l'application du champ, habituellement décrite en optique non-linéaire. Il s'agit ici de la réponse des particules s'alignant avec le champ. Ces mécanismes d'alignement seront cependant associés à la création d'un dipôle électrique à travers la polarisation des charges de surface de chaque particule, justifiant cette dépendance en E^2 . D'autres processus, comme le contraste diélectrique et de conductivité entre la particule et le milieu environnant, sont à prendre en considération. Ils seront décrits plus en détail à la fin de ce chapitre.

Pour un cristal organique conventionnel comme le 5CB en phase isotrope,¹⁵⁸ cette constante vaut $6 \times 10^{-11} \text{ m/V}^2$ et se révèle trop faible pour être exploitée dans les dispositifs électroniques.

Des recherches ont été également conduites sur des polymères organisés en phases bleues, un état de la matière avec des composés chiraux s'organisant en structure cubique. Ces phases bleues offrent des constantes de Kerr 170 fois ($> 10^{-9} \text{ m/V}^2$) plus importantes que le nitrobenzène.¹⁵⁹ Discuter plus longuement du comportement des cristaux liquides thermotropes n'est pas l'objet de cette thèse, mais garder en mémoire ces ordres de grandeur est important.

Les études électro-optiques de cristaux liquides lyotropes donnent des constantes d'effet Kerr disparates mais plus importantes que celles des cristaux liquides organiques : $4,5 \times 10^{-9} \text{ m/V}^2$ pour des plaquettes de gibbsite,¹⁵⁰ $3,7 \times 10^{-7} \text{ m/V}^2$ pour des plaquettes de beidellite,^{151,160}

$2,3 \times 10^{-6} \text{ m/V}^2$ pour des nanobâtonnets de LaPO_4 , précédemment développés au laboratoire,⁵² la plus haute valeur allant très largement aux oxydes de graphène affichant une constante de Kerr de $1,8 \times 10^{-5} \text{ m/V}^2$.¹⁶¹ Les constantes de Kerr mentionnées sont les plus grandes obtenues dans la littérature pour chaque système. Elles dépendent fortement de la fraction volumique, de la taille des particules et des solvants, et ne peuvent être directement comparées.

4.1.6 Modèle de Wiener

Le modèle de Wiener,^{162,163} basé sur le calcul du tenseur diélectrique d'un milieu hétérogène, peut donner une description simple de la biréfringence d'un système contenant des nanoparticules anisotropes,¹⁶⁴ qui tient compte à la fois de la biréfringence intrinsèque et de la biréfringence de forme. Notons que, dans les milieux hétérogènes dont l'anisotropie est introduite par des espèces biologiques, tels que les protéines³¹ ou l'ADN,¹⁶⁶ ou des bâtonnets de LaPO_4 déjà étudiés au laboratoire,⁵³ la contribution de la biréfringence intrinsèque à la biréfringence totale est souvent faible par rapport à celle de la biréfringence de forme.

4.1.6.1 Principe du modèle

Ce modèle estime la constante diélectrique moyenne $\mathbf{\epsilon}$ d'un matériau hétérogène, avec un milieu hôte, de constante diélectrique $\mathbf{\epsilon}_1$, contenant des inclusions, de constante diélectrique $\mathbf{\epsilon}_2$. Nous ferons l'hypothèse que les inclusions ont une taille inférieure à la longueur d'onde du faisceau traversant l'échantillon, qu'elles possèdent une symétrie de révolution, et qu'elles sont toutes alignées (Figure 89).

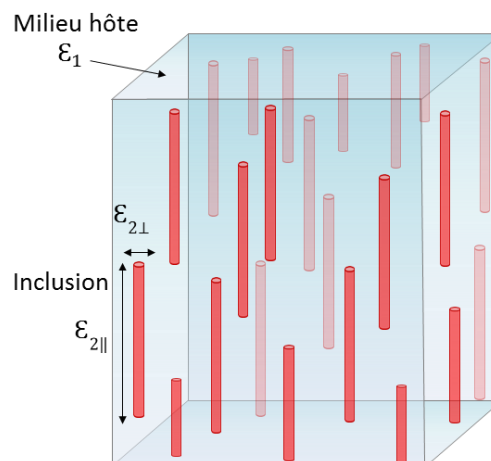


Figure 89 - Structure hétérogène composée d'une matrice hôte et d'inclusions anisotropes.

L'équation (2) permet de calculer $\epsilon_{\parallel,\perp}$ les valeurs de la constante diélectrique moyenne du milieu dans les directions respectivement parallèle et perpendiculaire à l'axe de symétrie de révolution de l'inclusion.

$$\epsilon_{\parallel,\perp} = \epsilon_1 + \frac{\Phi \cdot (\epsilon_{2\parallel,2\perp} - \epsilon_1)}{1 + (1 - \Phi) \cdot \{(\epsilon_{2\parallel,2\perp} - \epsilon_1) / \epsilon_1\} \cdot L_{\parallel,\perp}} \quad (6)$$

Où Φ est la fraction volumique, et L les coefficients de dépolarisation déterminés par la géométrie de l'inclusion. Ces coefficients permettent de tenir compte de la biréfringence de forme induite par l'anisotropie des inclusions. L'expression de $\epsilon_{\parallel,\perp}$ est valable même pour des assemblées concentrées de particules donc pour des fractions volumiques allant de 0 à 1.¹⁶³

Dans cette configuration, la valeur de la biréfringence Δn est obtenue à partir de ϵ_{\parallel} et ϵ_{\perp} :

$$\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp} = \sqrt{\epsilon_{\parallel}} - \sqrt{\epsilon_{\perp}} \quad (7)$$

Pour des particules partiellement orientées, la distribution de l'orientation moyenne des particules réduit la biréfringence.

4.1.6.2 Coefficients de dépolarisation

Nous considérerons ici le cas usuel d'inclusions en forme d'ellipsoïdes. Cette description est adéquate pour les nanoparticules anisotropes, puisqu'elle balaye une grande gamme de géométries, allant pour les plus fortes anisotropies des bâtonnets aux plaquettes.

Les coefficients de dépolarisation L_{\parallel} et L_{\perp} peuvent être calculés (Figure 90) à partir du rapport d'aspect de l'ellipsoïde $R = a/b$, avec a la dimension de la particule le long de l'axe de révolution, et b le diamètre de la particule dans le plan équatorial :^{167,168}

$$L_{\parallel} = \frac{ab^2}{2} \int_0^{\infty} \frac{ds}{(s + a^2)^{\frac{3}{2}} \cdot (s + b^2)} \quad (8)$$

$$L_{\perp} = \frac{ab^2}{2} \int_0^{\infty} \frac{ds}{(s + a^2)^{\frac{1}{2}} \cdot (s + b^2)^2} \quad (9)$$

L_{\parallel} et L_{\perp} vérifient la relation $L_{\parallel} + 2 L_{\perp} = 1$.

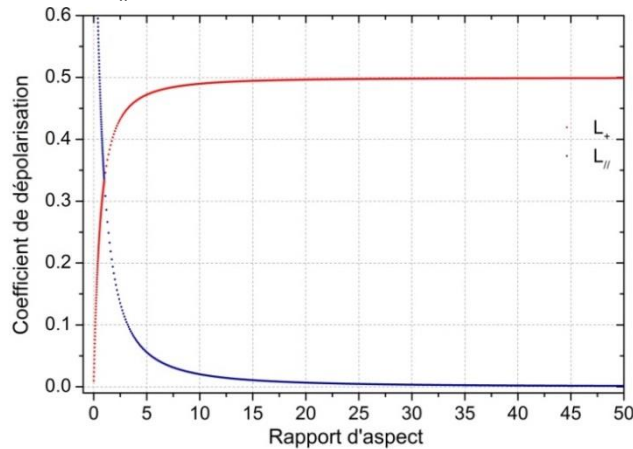


Figure 90 - Coefficients de dépolarisation en fonction du rapport d'aspect. La courbe rouge (respectivement bleue) correspond au coefficient L_{\perp} (L_{\parallel}) dans la direction perpendiculaire (parallèle) à l'axe d'anisotropie de l'inclusion.

4.1.6.3 Biréfringence intrinsèque vs biréfringence de forme

La biréfringence de la structure hétérogène calculée par l'équation (6) tient compte de la biréfringence intrinsèque du matériau ainsi que de la biréfringence induite par l'anisotropie des inclusions. Ces deux contributions peuvent être séparées en modifiant les paramètres du modèle : pour obtenir la biréfringence intrinsèque, il suffit de considérer un rapport d'aspect de 1, alors que pour obtenir la biréfringence de forme, il suffit de considérer des inclusions isotropes avec une seule constante diélectrique ($\epsilon_{2\parallel} = \epsilon_{2\perp}$).

En conclusion, la biréfringence du milieu hétérogène calculée par le modèle de Wiener dépend de la différence de constante diélectrique entre le milieu hôte et la nanoparticule, de son rapport d'aspect et de la fraction volumique.

4.2 Premier montage

Après cette introduction sur les cristaux liquides, leur réponse attendue sous champ électrique, les différents systèmes électro-optiques existant ainsi que la modélisation de la biréfringence d'un milieu hétérogène par le modèle de Wiener, nous allons nous concentrer sur l'étude proprement dite des solutions colloïdales de bâtonnets de NaYF_4 élaborées dans les chapitres précédents.

4.2.1 Montage expérimental

4.2.1.1 Choix d'une cellule électro-optique

Cellules IPS

Il est d'abord indispensable de choisir une cellule électro-optique, afin d'appliquer un champ électrique sur nos suspensions de nanoparticules et de mesurer un éventuel effet Kerr. On trouve dans le commerce des cellules dites « In Plane Switching » (IPS), adoptées pour la technologie d'affichage LCD. Le cristal liquide est injecté entre deux lames de verre parallèles, espacées d'une distance e . La lame inférieure est recouverte d'un motif « en double peigne » d'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO en anglaise pour Indium Tin Oxide). Lorsqu'une tension est appliquée entre ces électrodes conductrices d'ITO, un champ électrique est généré et les cristaux liquides s'alignent parallèlement aux lignes de champ (Figure 91).

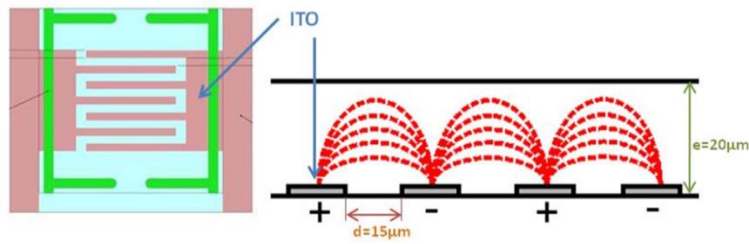


Figure 91 - Cellule électro-optique commerciale en configuration IPS.

La cellule étant entièrement transparente, on peut la placer dans un microscope polarisant et observer l'intensité transmise à travers la cellule. Lors de nos premières mesures, nous avons bien remarqué un changement de biréfringence sous champ. Les mesures étaient cependant non reproductibles et le signal variait lorsque l'on effectuait des allers-retours en tension. Des tests sur des cellules remplies uniquement de solvant ont montré la présence d'une biréfringence parasite. Cette biréfringence est engendrée par la distorsion de la plaque de verre recouvrant le dispositif.

Cellule « maison »

Une autre cellule électro-optique a alors été conçue au laboratoire.⁵³ Cette cellule, représentée dans la Figure 92, est constituée d'une lame de verre recouverte d'une couche de 100 nm d'or par pulvérisation cathodique. Cette couche d'or, rayée au cutter, constitue les électrodes de la cellule. L'espace entre les deux électrodes, nommé « gap », est compris entre 30 et 100 µm. La suspension de particules est placée dans ce gap, puis recouverte d'une lamelle de verre. L'épaisseur de solution traversée par la lumière est de 60 µm, l'épaisseur du ruban adhésif sur lequel repose la lamelle de verre. Dans cette géométrie simple avec un seul gap, le champ électrique est appliqué sur une petite zone, limitant la contrainte mécanique sur la lamelle de verre qui induisait la biréfringence parasite dans la cellule commerciale. Cette cellule a été utilisée avec succès pour l'étude de l'alignement de particules de LaPO_4 .⁵³

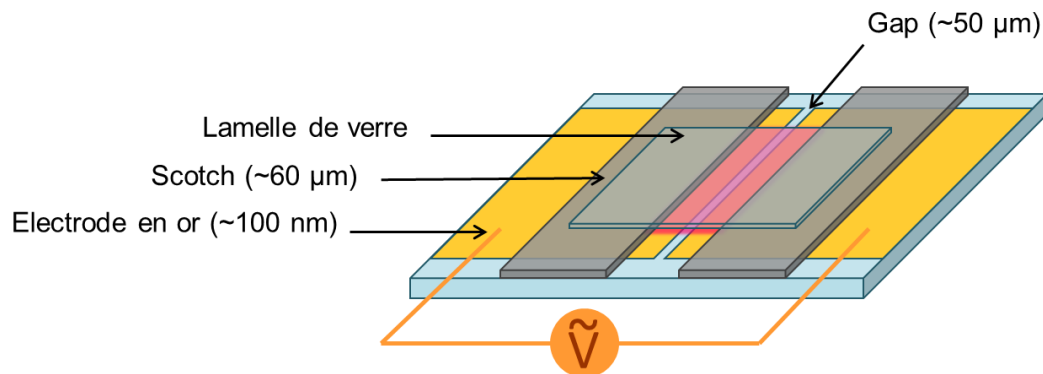


Figure 92 - Cellule électro-optique mise au point au laboratoire.

4.2.1.2 Tension appliquée et électrolyse

On applique au niveau des électrodes de cette cellule une tension alternative, de fréquence comprise entre 5 kHz et 1000 kHz et d'amplitude variant de 0 à 200 V. Ce champ électrique est créé par un générateur basses fréquences, couplé à un amplificateur de tension. Le champ électrique est déterminé par l'épaisseur du gap ($\approx 50 \mu\text{m}$), et varie entre 0 et 4 V/ μm .

Utiliser un champ électrique alternatif au lieu d'un champ continu limite le déplacement par électromigration des charges (particules ou ions de l'électrolyte) dans la cellule, ainsi que les mouvements de convection du liquide et l'inévitable désorientation des bâtonnets en découlant. De plus, une accumulation des charges au niveau des électrodes modifierait localement la fraction volumique de la suspension dans la cellule. Elle pourrait aussi favoriser l'électrolyse, une réaction électrochimique produisant un dégagement gazeux donc des bulles dans la cellule (Figure 93).

L'alignement des nanoparticules anisotropes serait doublement impacté par cette électrolyse : d'une part par les bulles, qui changeraient complètement la configuration du champ dans la cellule, d'autre part, car le champ électrique appliqué sert à entretenir la réaction chimique et non à orienter les particules. Éviter l'électrolyse est ainsi un enjeu crucial. Travailler à faible force ionique serait une piste mais la concentration en ions est également déterminante dans la stabilisation des colloïdes.

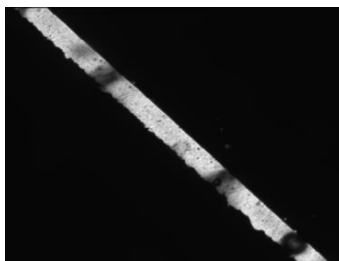


Figure 93 - Image en diascopie, entre polariseur et analyseur croisés, d'une cellule utilisée pour les mesures électro-optiques. Les tâches sombres correspondent aux bulles produites par l'électrolyse dans le gap.

4.2.1.3 Mesure de la biréfringence

Nous avons vu que l'application d'un champ électrique sur des suspensions de nanoparticules en phase isotrope induisait une hausse de la biréfringence globale du système. La mesure de cette biréfringence Δn est essentielle pour l'étude des propriétés électro-optiques de nos suspensions colloïdales de particules de NaYF_4 . Deux méthodes sont possibles : utiliser un compensateur de Berek, ou déduire la biréfringence de l'intensité transmise par le système. Dans les deux cas, on met la solution à analyser dans une cellule électro-optique, elle-même placée dans un microscope polarisant.

Compensateur de Berek :

Il s'agit d'un élément optique permettant de déterminer quantitativement le retard optique induit par un matériau biréfringent : $\delta = d \cdot \Delta n$, avec d l'épaisseur de l'échantillon. Ce compensateur est constitué d'une lame optique de calcite ou de fluorure de magnésium, coupée perpendiculairement à l'axe optique du cristal et inclinée par rapport à l'axe du microscope polarisant (Figure 94). En pratique, l'expérimentateur place le compensateur derrière le matériau biréfringent et fait tourner la lame de manière à obtenir un retard nul. À partir de la mesure de cet angle de rotation, une courbe de calibration permet d'obtenir le retard induit par le matériau, et par suite sa biréfringence.

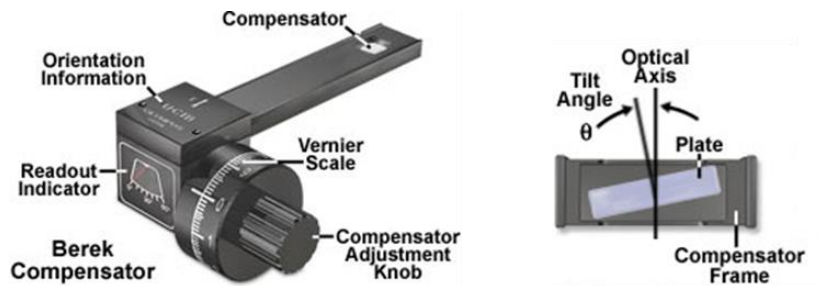


Figure 94 - Compensateur de Berek.

Intensité transmise :

Un autre moyen d'obtenir la biréfringence Δn est de mesurer, à l'aide d'une caméra CCD, l'intensité de la lumière transmise I à travers la cellule électro-optique. La cellule est placée entre polariseur et analyseur croisés et la caméra est refroidie à -5°C afin de réduire le bruit thermique. On peut montrer que l'intensité I peut s'écrire :

$$I = I_0 \cdot \sin^2(2\theta) \cdot \sin^2\left(\frac{\pi \cdot d \cdot \Delta n}{\lambda}\right) \quad (10)$$

Avec I_0 l'intensité transmise lorsque l'analyseur et le polariseur sont parallèles, θ l'angle entre le polariseur et l'orientation des bâtonnets dans la cellule (45°), d l'épaisseur de l'échantillon ($60 \mu\text{m}$), et λ la longueur d'onde du faisceau incident (546 nm).

La biréfringence vaut alors :

$$\Delta n = \frac{\lambda}{\pi d} \text{Arcsin} \sqrt{\frac{I}{I_0}} \quad (11)$$

Selon l'organisation des particules, la biréfringence et donc l'intensité transmise change, comme illustré dans la Figure 95 :

- En phase isotrope, l'assemblée de nanoparticules est orientée aléatoirement. La biréfringence est nulle et le faisceau incident polarisé n'est pas modifié, entraînant une intensité transmise à travers l'analyseur de sortie nulle.
- Lorsqu'on applique un champ suffisant, les particules s'alignent, induisant un ordre nématique pouvant être très faible ($S=0.001$) ou très fort ($S\sim 1$). Cet ordre est associé à une certaine biréfringence. La traversée de ce milieu biréfringent génère ainsi une modification de la polarisation du faisceau incident, et une intensité à la sortie de l'analyseur non nulle.

Dans la suite de ce travail, nous allons mesurer la biréfringence à partir de l'intensité transmise dans le microscope polarisant. Cette méthode, moins précise que le compensateur de Berek, permet cependant d'obtenir une vision globale de la biréfringence induite dans la cellule et de choisir, lors du traitement d'images, une zone d'intérêt fiable, éloignée des bords de l'électrode et de toute poussière. L'intensité transmise est moyennée sur cette zone, choisie assez grande (typiquement $50 \times 100 \mu\text{m}$), de manière à faire disparaître les fluctuations locales d'orientation des particules. Les valeurs de biréfringence obtenues sont ainsi fiables. L'enregistrement automatique d'images à intervalles de temps réguliers permet aussi d'envisager des études cinétiques, avec la mesure de temps de relaxation.

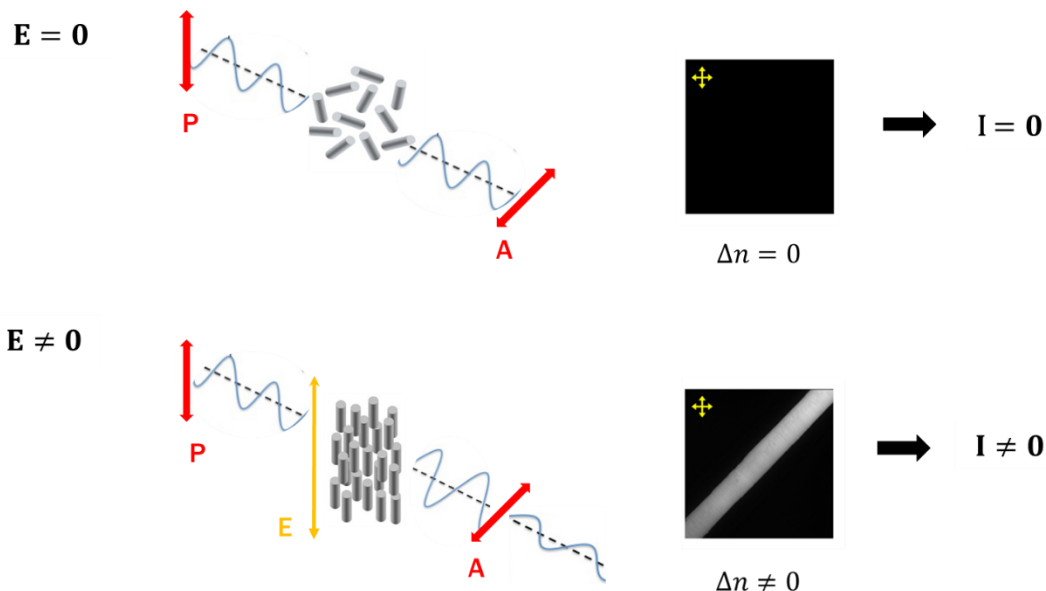


Figure 95 - Influence du champ électrique sur l'orientation des particules et l'intensité transmise. Les images de droite sont celles de la cellule électro-optique remplie d'une suspension de particules, vue du dessus. Le trait clair correspond au gap délimitant les électrodes de la cellule fabriquée au laboratoire.

4.2.2 Résultats

Notre étude a été conduite sur deux morphologies de bâtonnets de NaYF_4 en phase isotrope (Figure 96). Nous avons choisi des échantillons avec uniquement de la phase hexagonale. Les particules sont fonctionnalisées avec du citrate et dispersées dans du DMSO, un solvant polaire aprotique.

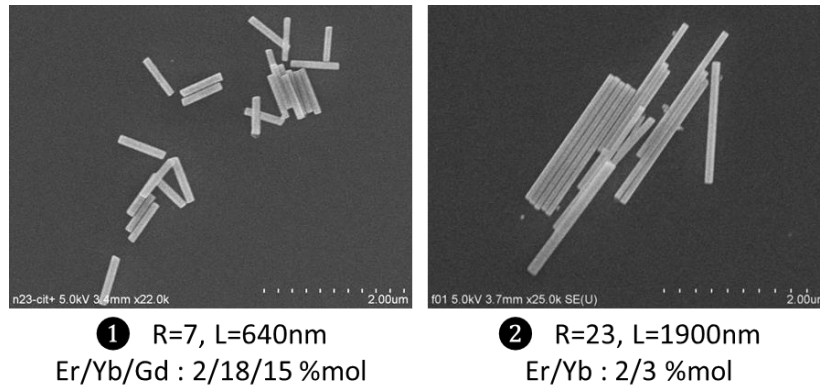


Figure 96 - Nanobâtonnets de NaYF_4 @citrate dans le DMSO utilisés pour cette étude électro-optique.

4.2.2.1 Alignement des bâtonnets

La Figure 97 montre l'augmentation de l'intensité transmise à travers une suspension de particules de NaYF_4 avec l'amplitude du champ électrique appliqué. Cette augmentation est la preuve de l'alignement des bâtonnets sous champ, le DMSO seul n'affichant aucune réponse électro-optique.

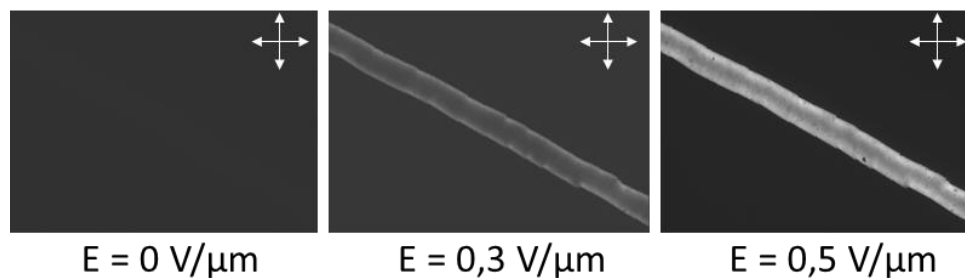


Figure 97 - Changement de biréfringence induit par un champ électrique pour une suspension de bâtonnets de NaYF_4 (②, $\Phi=0,2\%$, gap= $45\mu\text{m}$, $f=1\text{MHz}$).

Cet alignement est mis en évidence par microscopie électronique. Il suffit pour cela de laisser évaporer le DMSO d'une suspension de bâtonnets alignés par un champ. L'évaporation a lieu grâce à la lampe du microscope et parce que l'on a ôté la lamelle de verre recouvrant la goutte de suspension. Les images de la Figure 98 sont sans appel : les bâtonnets s'alignent bien sous champ qu'il s'agisse des petites (①) ou des grosses (②) particules. Et cet alignement n'est pas le fruit d'un cisaillement dû à l'évaporation du solvant puisque nous constatons que les particules sont orientées aléatoirement à l'extérieur du gap.

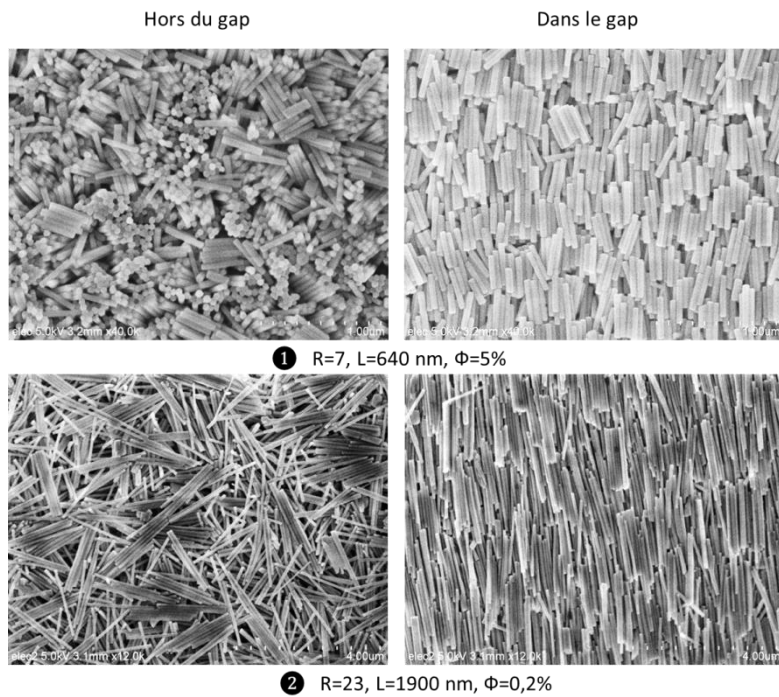


Figure 98 - Images MEB de couches épaisses de bâtonnets de NaYF4 alignés sous champ.

Une mesure par profilométrie optique de la couche de bâtonnets ② donne une épaisseur d'environ 4 μm (Figure 99), correspondant à l'empilement de 50 bâtonnets. On est donc ici en présence de couches épaisses, qui diffusent fortement, ce qui nous empêche de mesurer directement l'indice de réfraction de la couche alignée. L'étroitesse du gap de la cellule électro-optique limite l'étendue de la couche alignée à seulement quelques dizaines de micromètres.

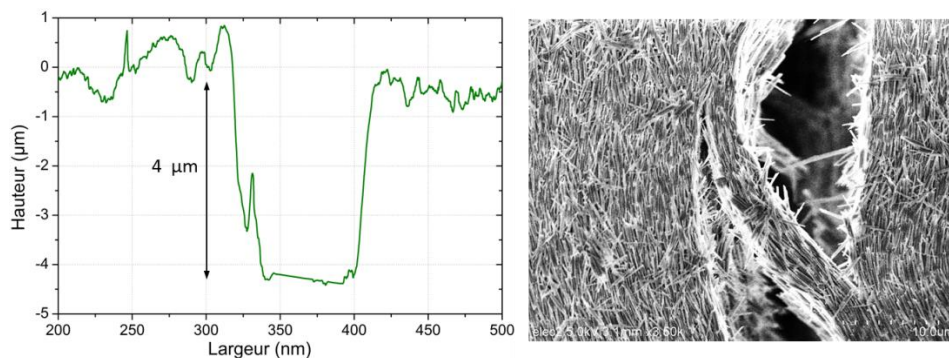


Figure 99 - Mise en évidence de la grande épaisseur de la couche ② par profilométrie et MEB.

Différentes méthodes (Figure 100) ont été testées afin d'élaborer des monocouches alignées ou des couches alignées sur une plus grande étendue. Nous avons essayé le dip-coating sous champ, le blade-coating, le spin-coating, la glissade d'une goutte de suspension concentrée dans le gap de la cellule légèrement inclinée sous champ.

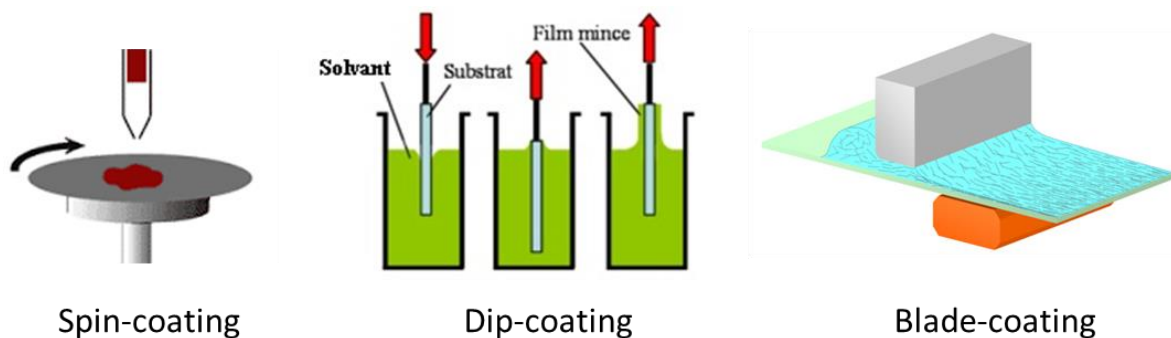


Figure 100 - Techniques d'élaboration de couches minces.

Les résultats n'étant pas concluants, nous avons évaporé le solvant dans la cellule électro-optique de la même manière que précédemment, avec cette fois-ci des solutions très diluées.

La microscopie (Figure 101) indique que la répartition des particules à l'intérieur de la cellule n'est pas homogène, nous dissuadant de continuer dans cette voie. Nous observons toutefois nettement l'alignement des bâtonnets perpendiculairement à la surface de l'électrode d'or, donc parallèlement aux lignes de champ.

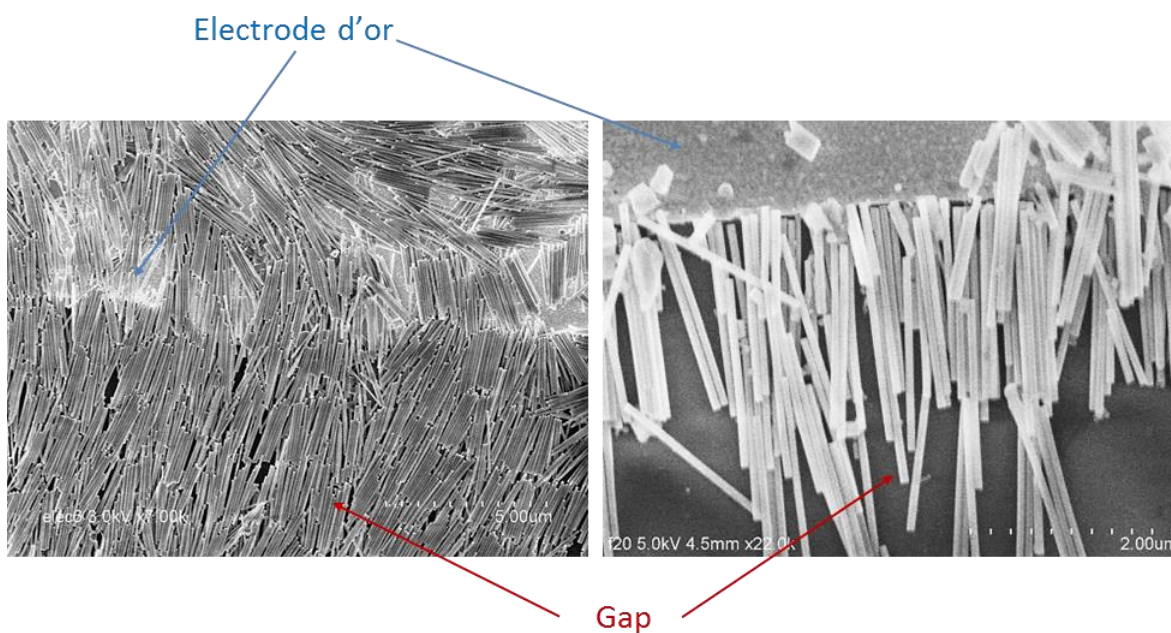


Figure 101 - Images MEB de bâtonnets alignés perpendiculairement aux électrodes de la cellule électro-optique (②, $R=23$, $L=1900$ nm, $\Phi=0,004$ %).

4.2.2.2 Influence de la fréquence

La fréquence du champ électrique appliqué est un paramètre essentiel dans les études électro-optiques, puisqu'il affecte directement le comportement des charges (ions de la solution et charges de surface des particules), déterminant les mécanismes d'orientation des particules ainsi que l'apparition de l'électrolyse.

La Figure 102 présente l'évolution de la biréfringence induite en fonction de la fréquence, pour une largeur de gap de $53 \mu\text{m}$ et une tension de $0,7 \text{ V}/\mu\text{m}$. La courbe est globalement croissante.

Cette étude n'est pas effectuée pour des fréquences inférieures à 50 kHz , une électrolyse se déclenchant alors de manière quasi-systématique. Pour de faibles fréquences, la tension alternative s'apparente en effet à une tension continue et les ions de la solution ont le temps de s'accumuler au niveau des électrodes, générant la réaction électrochimique. Les quatre derniers points de la courbe ont été corrigés car l'amplificateur n'a pas un fonctionnement optimal au-dessus de 1 MHz .

- Entre 50 et 300 kHz , des domaines apparaissent, délimités par la rugosité du gap, indiquant que les particules ne s'orientent pas de manière homogène. La biréfringence induite est faible mais non nulle.
- A partir de 400 kHz , la courbe croît rapidement pour atteindre un maximum à une biréfringence d'environ $1,2 \times 10^{-3}$, pour 1200 kHz .
- A partir de 1200 kHz , la biréfringence diminue brutalement, signe que l'électrolyse s'est produite à un endroit de la cellule.

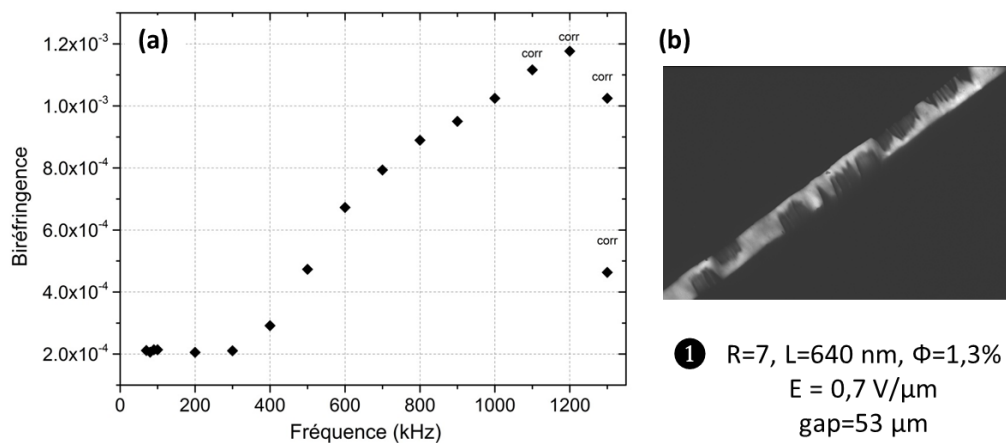


Figure 102 - (a) Évolution de la biréfringence induite en fonction de la fréquence. Les quatre derniers points de la courbe ont été corrigés car l'amplificateur n'a pas un fonctionnement optimal au-dessus de 1 MHz . (b) Apparition de domaines à basse fréquence.

L'évolution de la biréfringence avec la fréquence change d'un échantillon à l'autre, la saturation pouvant être atteinte pour de plus faibles fréquences (500 kHz). Cette variation est induite par la force ionique des suspensions qui n'est pas constante. La force ionique dépend beaucoup de la purification des particules après greffage. Elle est difficilement mesurable car le conductimètre fonctionne avec au minimum 5 mL de solution alors que nous travaillons avec de petits volumes de l'ordre $0,5 \text{ mL}$. Les synthèses donnent en effet peu de nanoparticules.

4.2.2.3 Cinétique d'alignement et de relaxation.

Nous nous sommes rapidement rendu compte que les temps d'alignement des particules sous champ étaient très importants. Ces temps dépendent de la morphologie des particules puisque pour l'échantillon ①, ils sont de l'ordre de 5 min, alors que pour l'échantillon ②, ils atteignent 30 min (Figure 103). D'un point de vue pratique, des temps d'alignement aussi élevés rendent les mesures très fastidieuses.

La justification de cette cinétique très lente est délicate, les cristaux liquides lyotropes présentant généralement des temps caractéristiques d'alignement de l'ordre de la milliseconde. Nous pouvons juste dire que nos mesures électro-optiques impliquent des mécanismes autres que l'alignement des particules. Une agrégation des bâtonnets en fagots pourrait également ralentir la cinétique d'alignement.

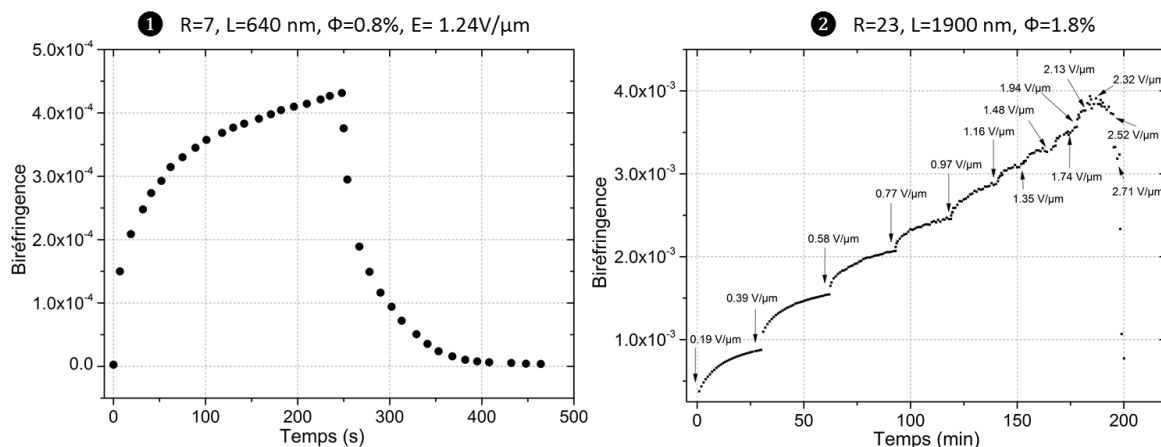


Figure 103 - Evolution temporelle de la biréfringence sous champ ($f=1$ MHz).

4.2.2.4 Influence de la fraction volumique et de l'amplitude du champ

La Figure 104 présente l'évolution de la biréfringence en fonction du champ électrique appliqué, pour nos deux échantillons et pour différentes fractions volumiques. La fréquence est fixée à 1 MHz, afin d'obtenir le meilleur alignement possible.

Les courbes obtenues sont assez irrégulières et chutent brutalement pour les hauts champs. Ceci est dû au phénomène d'électrolyse observé systématiquement. C'est d'ailleurs l'un des grands problèmes de ce montage.

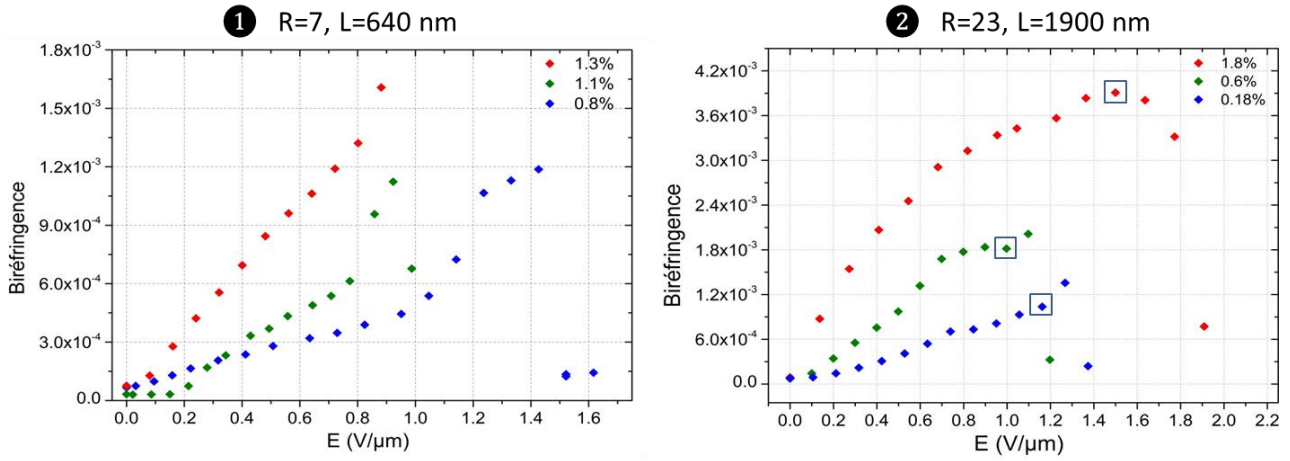


Figure 104 - Evolution de la biréfringence induite en fonction de l'amplitude du champ. $f = 1$ MHz, gap ≈ 50 μm . On s'assure que la biréfringence est bien constante avant d'augmenter la tension appliquée.

L'évolution de la biréfringence avec le champ n'est pas quadratique à faible champ. Le système ne semble donc pas suivre une loi de type effet Kerr. Ce comportement est plutôt étonnant, puisqu'il ne correspond pas aux résultats de la littérature décrits dans la partie 4.1.5.

Pour les petites particules (échantillon ①), la fraction volumique semble jouer un rôle mineur dans cette évolution de la biréfringence. Une saturation pour les hauts champs se dessine cependant pour les grandes particules (échantillon ②), nous permettant d'obtenir des biréfringences à saturation (encadrées dans la Figure 104), pour lesquelles tous les bâtonnets sont alignés par le champ. Ces biréfringences à saturation présentent une relation linéaire avec la fraction volumique (Figure 105). Ce comportement apparaît cohérent. La droite ne passe pas par 0 mais vaut 7.4×10^{-4} pour une fraction volumique nulle. Il s'agit certainement d'une biréfringence parasite, due à un artefact de mesure.

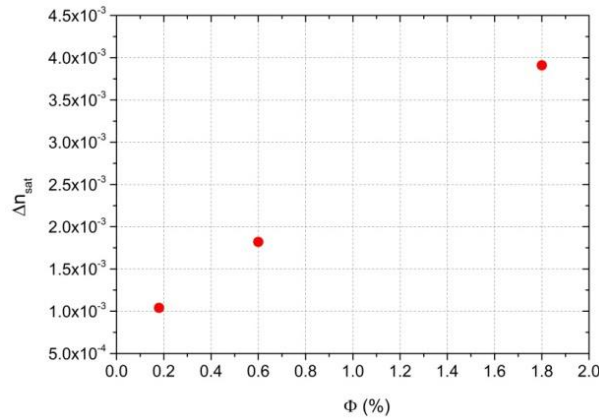


Figure 105 - Biréfringence à saturation (encadrées dans la figure précédente) en fonction de la fraction volumique (Echantillon ②). $f = 1000$ kHz, gap ≈ 50 μm .

4.2.2.5 Comparaison des biréfringences mesurées avec le modèle de Wiener

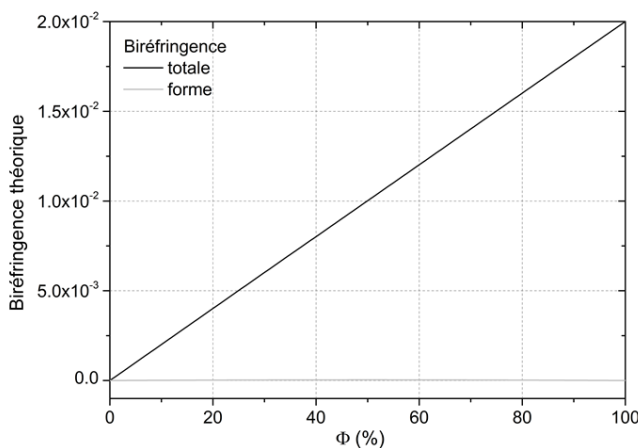
Nous avons calculé la biréfringence théorique des plus grandes particules (échantillon ②) grâce au modèle de Wiener afin de la comparer aux biréfringences à saturation expérimentales.

Nous avons considéré les paramètres suivants :

- o la constante diélectrique ($\epsilon=n^2$) du DMSO (milieu hôte) vaut : $\epsilon_1=(1,477)^2=2,182$.
- o le rapport d'aspect des bâtonnets de NaYF_4 (inclusions) vaut $R=23$. La littérature¹²⁴ indique que leur indice de réfraction est similaire à la gagarinite NaCaLaYF_6 , d'où des constantes diélectriques : $\epsilon_{2\parallel}=(1,492)^2=2,226$ et $\epsilon_{2\perp}=(1,472)^2=2,167$.

La constante diélectrique dépend fortement de la fréquence. Les valeurs ci-dessus sont données pour les hautes fréquences (fréquences optiques $\approx 10^{14}$ Hz).

La Figure 106 présente la biréfringence totale et la biréfringence de forme calculées, en fonction de la fraction volumique Φ . Cette évolution est quasi-linéaire pour la biréfringence théorique. La contribution de la biréfringence de forme est négligeable par rapport à celle de la biréfringence intrinsèque. Cette petite contribution est attribuée au faible écart d'indice entre les particules de NaYF_4 et le DMSO. Cette adaptation d'indice a pour avantage de limiter la diffusion des suspensions et d'obtenir des échantillons translucides même pour des particules de grande taille (1900 nm).



Φ (%)	Biréfringence théorique		Biréfringence expérimentale
	totale	forme	saturation
1.8	3.61E-04	2.58E-06	3.91E-03
0.6	1.20E-04	8.61E-07	1.82E-03
0.18	3.61E-05	2.58E-07	1.04E-03

Particules de NaYF_4 :
Echantillon ② $R=23$
Solvant DMSO

Figure 106 - Biréfringence totale et de forme calculées par le modèle de Wiener.

Les biréfringences expérimentales issues de la Figure 104 sont plus d'un ordre de grandeur supérieures aux valeurs calculées par le modèle de Wiener. Ceci indique que des phénomènes supplémentaires se mettent en place dans la cellule, probablement une accumulation de particules dans le gap, modifiant localement la fraction volumique et par conséquent la biréfringence attendue. En effet, pour obtenir de telles biréfringences expérimentales, il faudrait de grandes fractions volumiques comprises entre 5 et 20 %.

4.2.2.6 Problèmes du montage

Les résultats obtenus avec ce montage et cette cellule électro-optique, sont mitigés. Plusieurs problèmes ont été rencontrés, en plus de l'accumulation des particules à l'intérieur du gap :

Électrolyse

L'apparition systématique de l'électrolyse, malgré l'application d'un champ électrique alternatif, perturbe énormément les mesures. Pour chaque échantillon et paramètre modifié, il est nécessaire de réaliser plusieurs essais avant d'obtenir une courbe valable.

Cette électrolyse a deux causes principales :

- Le DMSO utilisé comme solvant absorbe très facilement l'humidité de l'air. L'électrolyse de l'eau au niveau des électrodes est bien connue et libère des bulles de dioxygène et de dihydrogène selon la réaction : $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2$.
- L'électrolyte est soumise à de très fortes tensions (> 200 V), nécessaires pour espérer aligner les colloïdes, mais favorisant le transfert des électrons au niveau des électrodes. Localement, le champ électrique peut même être bien plus grand, puisque la rayure effectuée au cutter pour séparer les deux électrodes donne un gap avec des bords très irréguliers (Figure 107-a). Lors de nos mesures de biréfringence, nous considérons des images avec un gap bien régulier. Il suffit cependant qu'il existe un endroit dans le gap avec des « pointes » pour générer localement une très forte tension, induisant une électrolyse dans toute la cellule, et ce même pour l'application de faibles tensions.

Champ inhomogène

Un autre problème peut être soulevé : le fait que le champ effectif appliqué au niveau de la suspension colloïdale est différent du champ choisi avec le GBF, et ceci pour deux raisons :

- Nous avons déjà vu que le champ à l'intérieur de la cellule avait tendance à attirer les charges mobiles de l'électrolyte au niveau des électrodes. À l'interface entre l'électrode et le DMSO, les ions sont stoppés et forment une couche, diminuant le champ dans le liquide. Cet écrantage diminue avec la fréquence du champ. Il serait possible d'en tenir compte (voir partie 4.3.1.3) mais la dépendance en fréquence de nos mesures de biréfringence n'est ici pas assez fiable.
- Par ailleurs, seule une petite fraction des particules se situe réellement entre les deux électrodes, à l'endroit où l'amplitude du champ électrique est maximale. En effet, l'épaisseur de l'électrode en or est de 100 nm, de manière à être opaque sans utiliser trop de matière, alors que les particules sont à aligner sur toute l'épaisseur de la cellule soit 60 μm . La Figure 107-b illustre cette configuration.

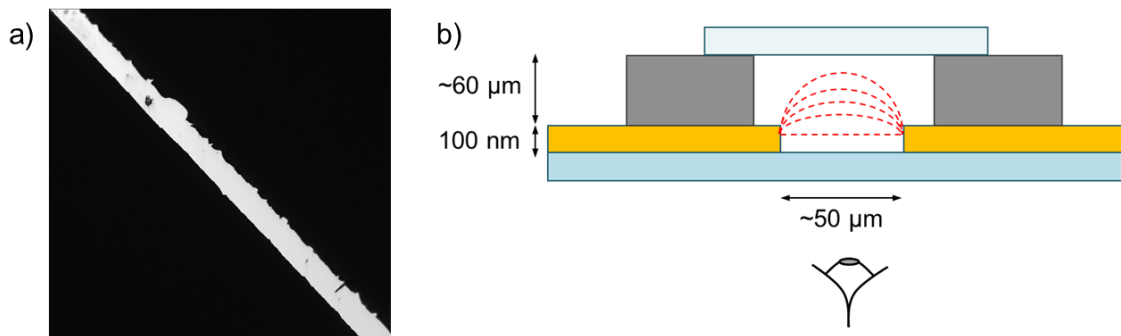


Figure 107 - Inconvénients du montage : (a) Irrégularités du gap, (b) Champ inhomogène.

4.3 Deuxième montage

Afin de s'affranchir de ces problèmes d'électrolyse, d'inhomogénéité du champ et d'accumulation des particules dans le gap, nous avons décidé d'avoir recours à un deuxième montage, en collaboration avec le Laboratoire de Physique du Solide d'Orsay (Patrick Davidson, Ivan Dozov). Ce montage a déjà été utilisé avec succès pour l'étude électro-optique de plaquettes de beidellite.¹⁶⁰

4.3.1 Montage expérimental

4.3.1.1 Avantages du conditionnement en capillaire

Ce montage expérimental est schématisé dans la Figure 108. Un capillaire optique plat en verre, faisant office de cellule électro-optique, est placé dans un microscope polarisant. Le polariseur et l'analyseur sont croisés à 45° par rapport à la direction du champ. Le capillaire est rempli par capillarité de la suspension colloïdale de particules de NaYF_4 , puis scellé à la flamme afin d'éviter l'évaporation du DMSO.

L'emploi du capillaire au lieu de notre cellule électro-optique présente plusieurs intérêts. D'une part, le champ appliqué est bien homogène dans toute l'épaisseur de l'échantillon sans effet de pointe. D'autre part, la paroi de verre, séparant les électrodes de l'électrolyte, évite la dégradation de l'échantillon, que ce soit au travers de l'électrolyse, ou des courts-circuits induits par les mouvements électrophorétiques des contre-ions de la solution.

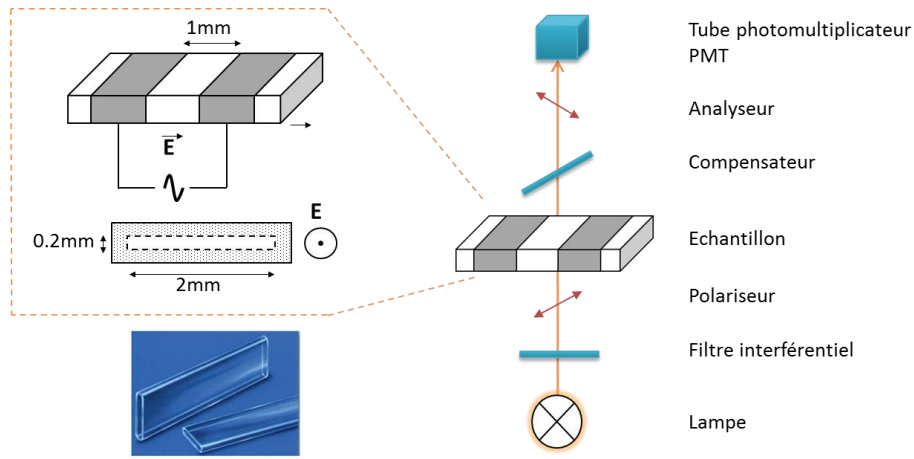


Figure 108 - Schéma du montage expérimental et du capillaire plat utilisé comme cellule électro-optique.

Un champ électrique est appliqué au colloïde, le long de l'axe du capillaire, par l'intermédiaire de deux électrodes externes réalisées dans une feuille d'aluminium. Il s'agit d'une tension sinusoïdale $U = U_0 \cdot \cos(2\pi ft)$ haute fréquence ($f=500-1000$ kHz) appliquée par impulsions de durée allant de quelques dizaines à quelques centaines de millisecondes selon l'amplitude de la tension.

La durée et la forme de l'impulsion sont bien contrôlées. On a par exemple cette durée qui varie entre 0,5 s pour les tensions les plus basses et seulement 30 ms pour les hautes tensions, les particules s'orientant plus facilement. Travailler avec des impulsions limite l'échauffement local de l'échantillon et donc les déplacements parasites du fluide.

La génération du signal est détaillée dans la littérature.¹⁶⁰ Brièvement, elle comprend un modulateur d'amplitude, multipliant une tension sinusoïdale haute fréquence avec l'enveloppe $U_0(t)$ de la courbe. Le signal résultant est ensuite envoyé à un bloc amplificateur permettant d'obtenir une amplitude maximale de 700 V.

4.3.1.2 Mesure de la biréfringence

La biréfringence ne sera pas déduite de l'intensité des images du capillaire puisque le montage ne comprend pas de caméra. L'intensité lumineuse transmise est collectée par un tube photomultiplicateur. Son expression est identique à celle de la partie 4.2.1.3.

$$I = I_0 \cdot \sin^2\left(\frac{\pi \cdot \delta}{\lambda}\right) \quad (12)$$

Avec δ le déphasage introduit par la biréfringence de la suspension, tel que $\delta = d \cdot \Delta n$.

Le compensateur, placé entre l'échantillon et l'analyseur, introduit un déphasage supplémentaire δ_c . En général, $\delta_c = \frac{\lambda}{4}$ et les axes de cette lame quart d'onde sont orientés à 45° de l'axe de l'analyseur linéaire pour réaliser une analyse en polarisation circulaire qui fournit un signal du premier ordre en biréfringence.

En supposant que $\delta \ll \delta_c$, nous avons alors :

$$I(\delta) = I_0 \cdot \sin^2 \left(\frac{\pi}{\lambda} \cdot (\delta_c + \delta) \right) \approx \frac{I_0}{2} \left(1 + \frac{2\pi}{\lambda} d \Delta n \right) \quad (13)$$

où I_0 est le maximum d'intensité transmise pour $\delta + \delta_c = \frac{\lambda}{4}$.

La réponse de l'intensité de la lumière transmise est ainsi quasi-linéaire avec δ , garantissant une très bonne sensibilité lors des mesures.

La forme de l'impulsion en tension appliquée et de la réponse des nanobâtonnets de NaYF_4 est indiquée dans la Figure 109.

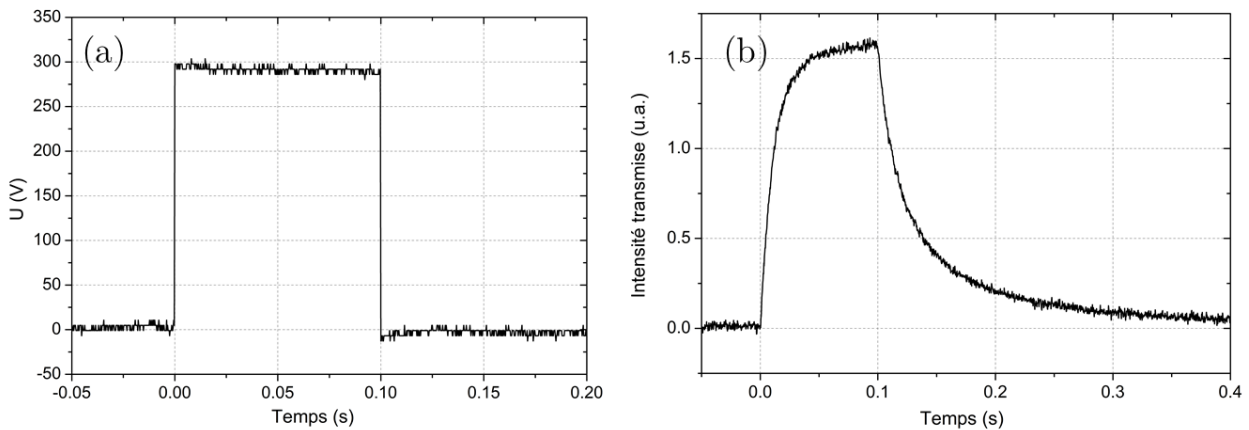


Figure 109 – (a) Enveloppe du champ électrique pulsé U appliqué,
(b) Réponse temporelle de la suspension de nanobâtonnets de NaYF_4 .

Les mesures électro-optiques de la suite de ce chapitre sont conduites sur des bâtonnets de NaYF_4 avec un grand rapport d'aspect ($R=7$) et une taille de 330 nm. Les nanoparticules, greffées avec du citrate, sont stables dans le DMSO. Leur morphologie est présentée dans la Figure 110. La fraction volumique est de 0,5 % et la suspension est isotrope en l'absence de champ.

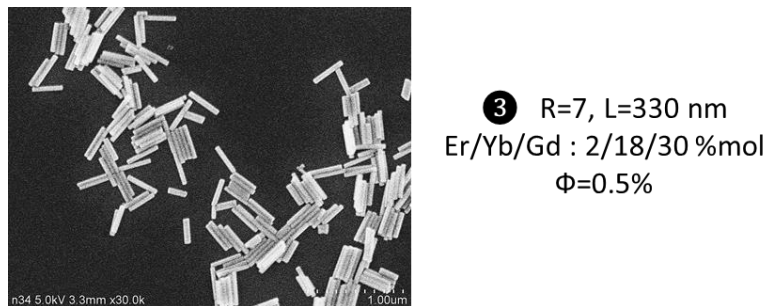


Figure 110 - Nanobâtonnets de NaYF_4 @citrate dans le DMSO utilisés pour cette étude électro-optique.

4.3.1.3 Champ effectif appliqué sur le colloïde

Le capillaire, utilisé comme cellule électro-optique, affecte fortement la pénétration du champ dans l'échantillon, et ce pour deux raisons principales :

- Une partie de la tension appliquée est chutée à travers la paroi du capillaire en verre qui isole la solution des électrodes mais diminue l'amplitude du champ appliqué. En conditions statiques (faibles fréquences), la constante diélectrique du verre ($\epsilon_g \approx 4$) est très différente de celle de l'électrolyte ($\epsilon_e = \epsilon_{\text{DMSO}} = 46,7$). Cet écart diélectrique est à l'origine d'un coefficient d'atténuation c_a important. Ce coefficient peut être calculé numériquement en résolvant l'équation de Laplace dans la géométrie de notre cellule. Nous considérerons dans la suite de ce travail $c_a = 0,70$. La modélisation du champ dans l'échantillon indique qu'il est relativement fort, très uniforme et parallèle au capillaire.
- À l'interface entre la paroi de verre et l'électrolyte, les ions sont stoppés et forment une double couche électrique, écrantant le champ dans le liquide. Cet effet, dépendant de la fréquence du champ appliqué f et de la force ionique, est pris en compte dans le coefficient d'écrantage $c_s(f)$. Si les fréquences sont assez faibles, les ions bougent en phase avec le champ appliqué et les charges s'accumulent jusqu'à ce que le champ soit complètement écranté. Le coefficient d'écrantage c_s tend alors vers 0 et le champ effectif ressenti par l'échantillon est négligeable. Pour les plus grandes fréquences atteintes par notre système (≈ 1 MHz), on suppose qu'il n'y a pas d'accumulation de charges et que c_s sature à 1.

Pour mesurer c_s , il suffit d'appliquer une certaine tension de fréquence donnée f sur le capillaire. On obtient alors une valeur de biréfringence. Pour que cette biréfringence reste constante lorsque que la fréquence varie, il faut modifier la tension appliquée. C'est à partir de changement de tension, mesuré pour chaque fréquence, que l'on peut tracer l'évolution du coefficient d'écrantage avec la fréquence $c_s(f)$ présentée dans la Figure 111.

La courbe est bien croissante et une saturation apparaît à hautes fréquences. Dans la suite de ce travail, nous travaillerons dans une gamme de fréquences variant de 400 kHz à 600 kHz, donnant de grands c_s (entre 0,821 et 0,954).

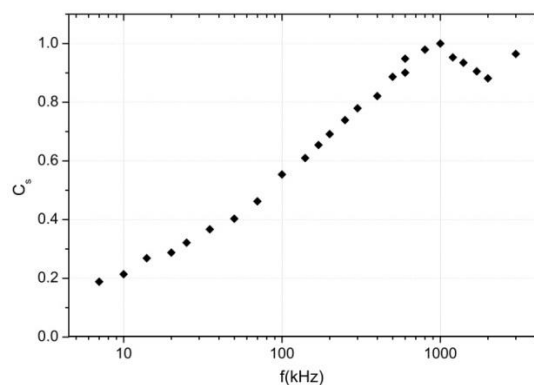


Figure 111 – Évolution du coefficient d'écrantage avec la fréquence.

Tout compte fait, si on applique un champ électrique U_0 , l'électrolyte est réellement soumis au champ effectif E (en $V/\mu\text{m}$) donné par la relation :

$$E = c_d c_s(f) \cdot \frac{U_0}{\sqrt{2}l} \quad (14)$$

La racine carrée, issue de la moyenne quadratique, tient compte du fait que le signal est sinusoïdal. La distance l correspond à la séparation entre les deux électrodes ($l = 1 \text{ mm}$).

4.3.2 Résultats

4.3.2.1 Influence de l'amplitude du champ

Courbe de biréfringence

La Figure 112 présente l'évolution de la biréfringence induite en fonction de l'amplitude du champ appliqué. Une loi de Kerr est bien observée pour les faibles tensions, avec une biréfringence qui croît en E^2 , en accord avec la littérature. Cette linéarité est bien visible lorsqu'on trace Δn en fonction de E^2 . Ces mesures sont réversibles lorsqu'on augmente ou diminue la tension appliquée.

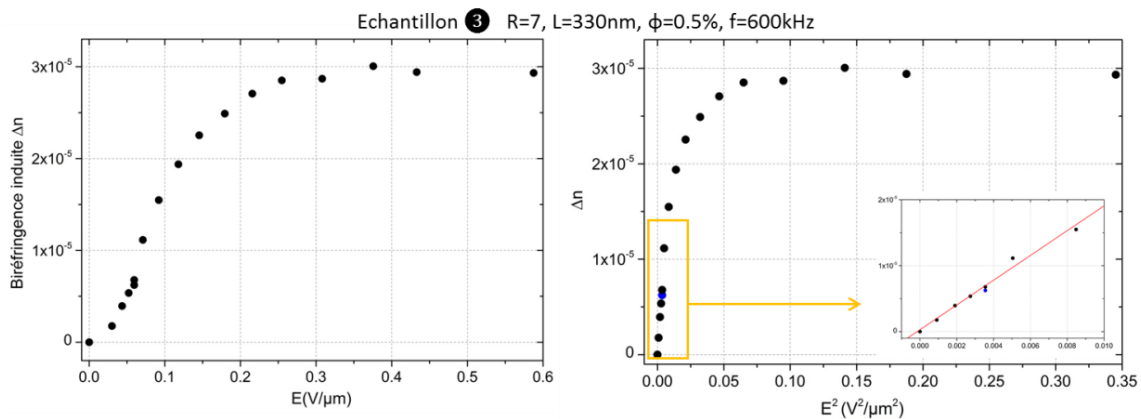


Figure 112 - Évolution en fonction de l'amplitude du champ électrique appliqué. En Insert : Relation linéaire pour les faibles tensions.

Biréfringence à saturation et coefficient de Kerr

Avec l'augmentation du champ électrique appliqué, la courbe dévie de ce régime de Kerr et sature jusqu'à une valeur finie appelée biréfringence à saturation Δn_{sat} . Tous les bâtonnets sont alors alignés et la suspension peut être vue comme un monocristal biréfringent anisotrope. Pour tenir compte de cette saturation, on peut ajuster notre courbe $\Delta n=f(E^2)$ avec une fonction hyperbolique du type :

$$\Delta n = \frac{P_1 \cdot E^2}{P_2 + E^2} \quad (15)$$

Dans ce cas : $\Delta n_{\text{sat}} = P_1$ et $E_{\text{sat}} = \sqrt{P_2}$.

On retrouve la loi de Kerr $\Delta n = B\lambda E^2$ pour les plus faibles tensions ($E \ll E_{\text{sat}}$). Par identification, la constante de Kerr B vaut :

$$B = \frac{\Delta n_{\text{sat}}}{\lambda \cdot E_{\text{sat}}^2} \quad (16)$$

avec λ la longueur d'onde de la lumière incidente (ici valant 546 nm).

L'ajustement de nos données expérimentales avec l'équation (15) est convenable (coefficient de détermination $R=0,99$), comme le montre la Figure 113.

Cet ajustement donne $\Delta n_{\text{sat}} = 3,20 \times 10^{-5}$ et $E_{\text{sat}} = 0,101 \text{ V}/\mu\text{m}$, conduisant à une constante de Kerr de $B = 1,16 \times 10^{-5} \text{ mm}/\text{V}^2 = 1,16 \times 10^{-8} \text{ m}/\text{V}^2$.

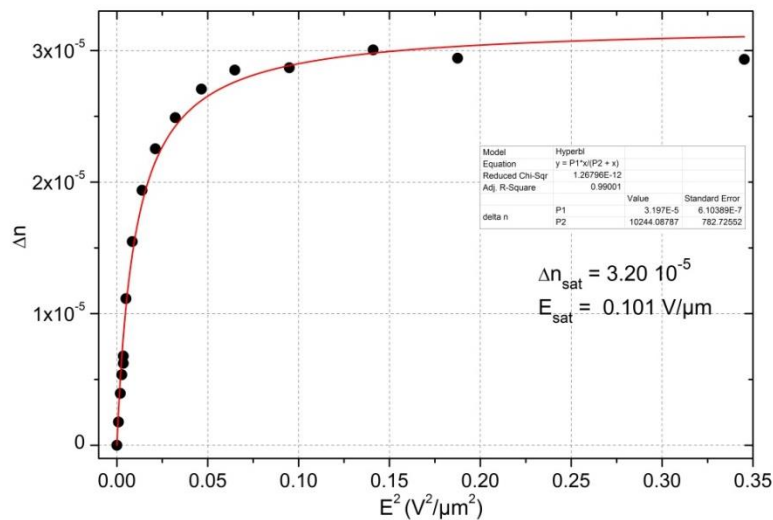


Figure 113 - Ajustement de la courbe de biréfringence avec une fonction hyperbolique.

Le champ électrique caractéristique de saturation est assez faible, indiquant que le couplage entre le champ et les particules est fort. La constante de Kerr obtenue ($1,16 \times 10^{-8} \text{ m}/\text{V}^2$) est cohérente avec la littérature (voir 4.1.5.2). Elle est en effet comprise dans la gamme typique des constantes des cristaux liquides lyotropes, allant de 10^{-9} à $10^{-6} \text{ m}/\text{V}^2$. Cette valeur est tout de même supérieure de quatre ordres de grandeur, à celle du nitrobenzène, une molécule organique connue pour son fort effet Kerr.¹⁶⁹

La biréfringence théorique totale $\Delta n_{\text{th}} = 1.00 \times 10^{-4}$ calculée par le modèle de Wiener est trois fois plus haute que la biréfringence expérimentale à saturation Δn_{sat} , mais l'ordre de grandeur est bon. Nous avons ainsi réussi à nous affranchir des artefacts de mesure du premier montage. La différence de biréfringence peut être attribuée au modèle qui considère les particules en forme d'hexagone comme des ellipsoïdes. De plus, il existe une distribution en taille pour les particules et il peut apparaître des effets thermiques, pouvant restreindre l'orientation des bâtonnets. Cette orientation partielle conduirait à une biréfringence à saturation expérimentale plus faible, en accord avec nos observations.

4.3.2.2 Temps caractéristiques

Des investigations sur le temps de commutation (alignement et relaxation) des suspensions colloïdales de bâtonnets ont été menées à bien. Les particules en phase isotrope sont alignées par un champ électrique pulsé. Lorsque la tension appliquée est nulle, une relaxation de l'ordre orientationnel se produit. L'intensité de la lumière transmise lors de ces mécanismes d'alignement et de relaxation suit une loi exponentielle (Figure 114), pouvant être ajustée par l'équation :

$$\Delta n = \Delta n_{\text{sat}} \cdot (1 - e^{-\frac{t}{\tau_{\text{ON}}}}) \quad \Delta n = \Delta n_{\text{sat}} \cdot e^{-\frac{t}{\tau_{\text{OFF}}}} \quad (17)$$

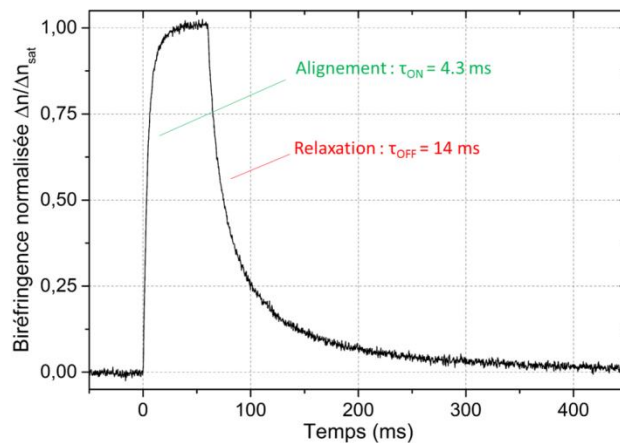


Figure 114 - Réponse des bâtonnets sous une impulsion de champ électrique d'amplitude 0,23V/μm, de fréquence f=600 kHz et appliquée entre 0 et 60 ms.

L'ajustement des points expérimentaux permet d'obtenir deux temps caractéristiques : τ_{OFF} , le temps de relaxation, et τ_{ON} , le temps d'alignement. Ces temps de commutation décroissent avec le champ effectif appliqué E (Figure 115). Ils sont de l'ordre de la milliseconde, donc trop grands pour les technologies d'affichage mais assez rapides pour des applications comme les lentilles adaptables ou les fenêtres intelligentes.¹⁷⁰

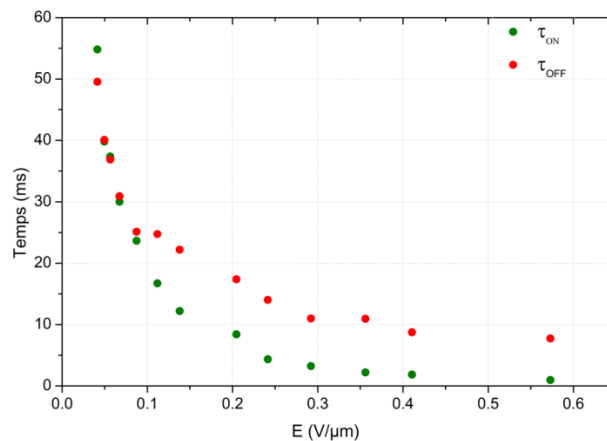


Figure 115 - Évolution des temps d'alignement (vert) et de relaxation (rouge) en fonction du champ effectif appliqué.

Le temps de relaxation pour les hautes tensions ($\tau_{\text{OFF}}=8$ ms) peut être comparé à un temps caractéristique, déduit du coefficient de diffusion rotationnel D_r , s'écrivant pour le cas le plus simple de particules monodisperses :^{52,150}

$$D_r = \frac{1}{6\tau} = \frac{k_b T}{f} \quad (18)$$

Il s'agit de la relation de Einstein-Smoluchowski, avec f le coefficient de friction rotationnel. Pour un ellipsoïde de révolution d'axe semi-majeur a et d'axe semi-mineur b , avec une rotation autour de l'axe semi-mineur (Figure 116), le coefficient de friction s'écrit ainsi :¹⁷¹

$$f = \frac{8\pi\eta a^3/3}{\ln \frac{2a}{b} - \frac{1}{2}} \quad (19)$$

avec η la viscosité dynamique ($\eta_{\text{DMSO}} = 1,99 \times 10^{-3}$ Pa.s à 25 °C).

Cette expression est valable dans la limite $a^2 \gg b^2$, et lorsqu'on néglige les interactions entre bâtonnets. Nous trouvons finalement : $\tau=1,16$ ms, une valeur raisonnable par rapport à l'expérience ($\tau_{\text{OFF}} = 8$ ms), tenant compte de la polydispersité des particules et de leurs interactions.

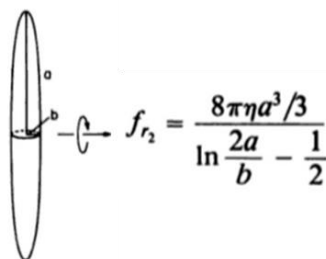


Figure 116 - Expression du coefficient de friction rotationnel f pour un ellipsoïde en rotation autour de l'axe mineur b .

4.3.2.3 Mécanismes

L'objectif de cette partie est de mieux comprendre les mécanismes physiques d'alignement des particules sous un champ électrique à hautes fréquences. Ces phénomènes dépendent du contraste de conductivité K et de constante diélectrique ϵ entre les particules (notées p) et l'électrolyte (noté e).

Relation entre la constante de Kerr et le tenseur de polarisabilité

Lorsque le champ électrique effectif $\mathbf{E}(f)$ interagit avec une particule, un moment dipolaire induit \mathbf{m} est généré. Ce moment dépend du tenseur $[\alpha]$ de polarisabilité électrique des particules à travers la relation $\mathbf{m}=[\alpha]\mathbf{E}$.

Le tenseur $[\alpha]$ est diagonal avec les valeurs propres α_{\perp} et α_{\parallel} , correspondant à la polarisabilité électrique du bâtonnet perpendiculairement et parallèlement à son grand axe. Ce moment \mathbf{m} oriente la particule parallèlement au champ afin de minimiser son énergie potentielle électrique. La force de ce couplage est donnée d'un point de vue macroscopique par la constante de Kerr :¹⁷²

$$B = \Delta n^p \cdot \frac{\Delta\alpha}{15\lambda \cdot k_b T} \cdot \frac{\Phi}{1 - \frac{\Phi}{\Phi_B}} \quad (20)$$

Avec Φ_B la fraction volumique binodale à la transition isotrope/nématique et Δn^p est la biréfringence spécifique de la particule, *i.e.* sa biréfringence à saturation extrapolée à $\Phi \rightarrow 1$ ($\Delta n^p = 0.02$). Dans notre cas, le système est dilué ($\Phi \rightarrow 0$) et B peut être simplifié en un coefficient de Kerr spécifique B_0 et écrit comme suit :

$$B_0(f) = \Delta n^p \cdot \frac{\Delta\alpha \Phi}{15\lambda \cdot k_b T} \quad (21)$$

$\Delta\alpha$ est définie comme $\Delta\alpha = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}$. Il s'agit de l'excès de polarisabilité, un paramètre essentiel, dépendant du type de processus impliqué dans l'alignement des particules.

Notre stratégie est de calculer $\Delta\alpha$ pour chaque mécanisme d'alignement possible, d'en déduire une constante de Kerr par l'équation (21) et de la comparer avec la valeur expérimentale ($B = 1,17 \times 10^{-5} \text{ mm/V}^2$).

Excès de polarisabilité et mécanisme mis en jeu

Dans le cadre du mécanisme de Maxwell-Wagner, α_{\perp} et α_{\parallel} peuvent s'écrire comme :^{52,160,161,172}

$$\alpha_{\parallel,\perp} = V_p \varepsilon_e^* \varepsilon_0 \cdot \frac{\varepsilon_p^* - \varepsilon_e^*}{\varepsilon_e^* + (\varepsilon_p^* - \varepsilon_e^*) \cdot L_{\parallel,\perp}} \quad (22)$$

Avec $L_{\parallel,\perp}$ les coefficients de dépolarisation déjà définis précédemment (partie 4.1.6) et $\varepsilon_p^*(\varepsilon_p, K_p, \omega)$, $\varepsilon_e^*(\varepsilon_e, K_e, \omega)$ les constantes diélectriques complexes.

L'excès de polarisation $\Delta\alpha$ de l'équation (22) peut être simplifié pour les basses et hautes fréquences. On suppose également que $L \gg 1$ et que α suit une loi de Debye : $\alpha = \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2}$.¹⁷³

$$\text{HF} \quad \Delta\alpha^{\infty} = \Delta\alpha^d = V_p \varepsilon_0 \cdot \frac{(\varepsilon_p - \varepsilon_e)^2}{\varepsilon_p + \varepsilon_e} \quad (23)$$

Pour les hautes fréquences, le contraste diélectrique domine et nous trouvons une constante de Kerr de $B^d = 2,16 \times 10^{-7} \text{ mm/V}^2$.

BF

$$\Delta\alpha^0 = \Delta\alpha^c = V_p \varepsilon_0 \cdot \frac{\varepsilon_e}{K_e} \cdot \frac{(K_p - K_e)^2}{K_p + K_e} \quad (24)$$

Pour les basses fréquences, le contraste de conductivité domine et nous trouvons une constante de Kerr de $B^c = 2,38 \times 10^{-7} \text{ mm/V}^2$.

Ces deux contributions ne sont pas suffisantes pour expliquer la grande valeur de constante de Kerr expérimentale ($B = 1.17 \times 10^{-5} \text{ mm/V}^2$). Nous allons ainsi considérer un autre mécanisme, signalé pour la première fois par O’Konski.¹⁴¹ Ce mécanisme tient compte de la contribution des charges de surface à la conductivité totale des particules, à travers la polarisation de la double couche électrique. Seule la polarisation le long de l’axe de chaque bâtonnet sera étudiée.

Dans la théorie de Maxwell-Wagner-O’Konski (MWO)^{160,172,173}, nous allons redéfinir une conductivité effective $K_p^{\text{eff}} > K_p$ telle que :

$$K_p^{\text{eff}} = K_p + 2 \frac{K^\sigma}{R} \quad (25)$$

Avec R le rayon du bâtonnet et K^σ dépendant du potentiel zêta de la particule ainsi que de la longueur d’écrantage de Debye κ .

L’excès de polarisabilité peut alors s’écrire comme suit :

$$\Delta\alpha^c = \Delta\alpha^{\text{MWO}} = V_p \varepsilon_0 \varepsilon_e \cdot \frac{K_p^{\text{eff}}}{K_e} \quad (26)$$

Pour $K^\sigma = 10^{-8} \text{ S/m}$, nous trouvons une constante de Kerr de $B^c = 8.42 \times 10^{-6} \text{ mm/V}^2$, très proche de la valeur expérimentale ($B = 1.17 \times 10^{-5} \text{ mm/V}^2$).

Finalement, trois mécanismes physiques peuvent contribuer à la réorientation de colloïdes anisotropes sous un champ électrique hautes fréquences :

- i) le contraste diélectrique entre la particule (ε_p) et l’électrolyte environnante (ε_e) génère une accumulation de charges liées à l’interface ainsi qu’un fort dipôle induit.
- ii) de la même manière, le contraste de conductivité entre les deux milieux (K_p et K_e) génère une accumulation de charges mobiles donnant le fameux dipôle induit de Maxwell-Wagner.
- iii) le troisième mécanisme, plus important pour les colloïdes chargés, est relié à la polarisation du nuage ionique de la particule. La grande concentration en contre-ions mobiles autour de la particule augmente fortement la conductivité à l’interface, générant une forte polarisation induite, appelée polarisation de Maxwell-Wagner-O’Konski.

Dans notre situation, c'est ce troisième mécanisme, impliquant la polarisation du nuage ionique des particules, qui est le mécanisme dominant. Ce résultat n'est pas étonnant car il est retrouvé pour la plupart des suspensions de nanoparticules minérales en solvant polaire. De nouvelles études en modifiant la force ionique des solutions ou la charge des particules (grâce au greffage de nouveaux ligands) seraient ainsi nécessaires afin de modifier le comportement des colloïdes sous champ.

4.3.2.4 Influence de la morphologie des particules

Dans les deux chapitres précédents, nous avons synthétisé et stabilisé différentes morphologies de particules de NaYF_4 . Des études électro-optiques ont été conduites sur plusieurs de ces systèmes.

Sur les courbes de biréfringence

L'évolution de la biréfringence en fonction d' E^2 est décrite dans la Figure 117. Les biréfringences à saturation sont du même ordre de grandeur, autour de $2-3 \times 10^{-5}$. Cette tendance est logique et en accord avec les simulations du modèle de Wiener prédisant pour notre système une biréfringence de forme négligeable par rapport à la biréfringence intrinsèque.

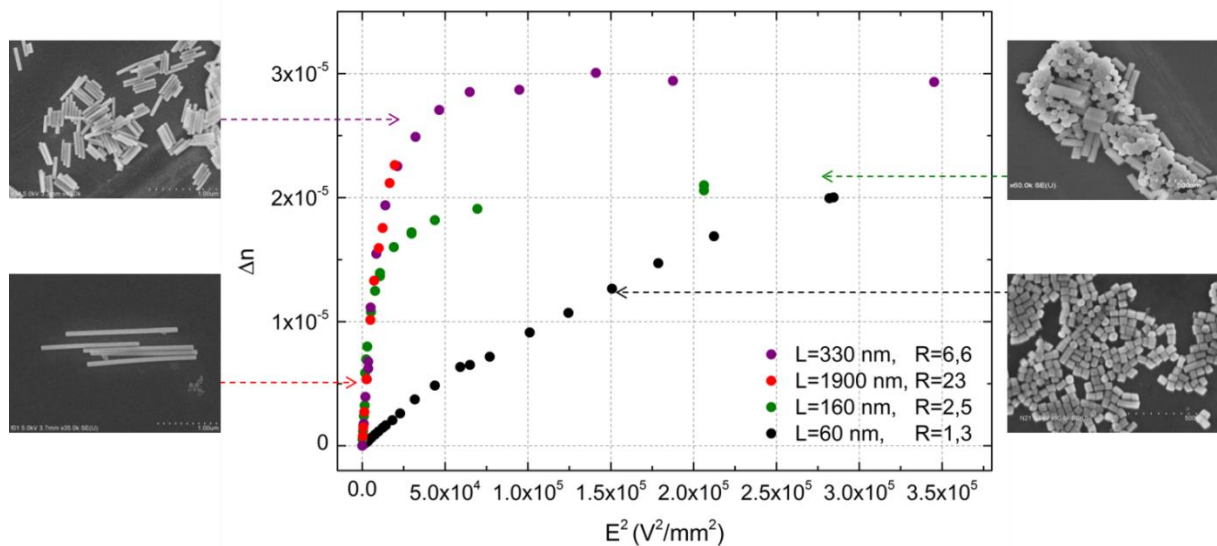


Figure 117 - Évolution de la biréfringence induite en fonction d' E^2 pour différentes morphologies de particules ($\Phi=0,5$ %). La courbe en violet correspond à l'échantillon étudié précédemment.

L'allure des courbes est difficile à justifier puisqu'elles ne semblent pas dépendre de la taille des particules. Il faudrait réussir à contrôler la force ionique des solutions dont dépend les mécanismes d'alignement, pour mieux appréhender l'influence de la morphologie des particules sur leur réponse électro-optique.

Nous remarquons cependant qu'il est possible d'aligner de très petites particules (60 nm) peu anisotropes (rapport d'aspect $R=1,3$). Ceci confirme l'excellent couplage entre le champ électrique et nos colloïdes.

En conclusion de ce paragraphe, le rapport d'aspect n'intervient pas dans les mécanismes d'alignement des particules, conformément à notre étude théorique.

Sur les temps caractéristiques

Les temps de commutation pour les plus grandes particules ($L=1900$ nm, $R=23$) sont de l'ordre de la seconde, plus grands que ceux mesurés pour les plus petites particules ($L=330$ nm, $R=7$), de l'ordre de la milliseconde. La Figure 118 indique que le temps d'alignement τ_{ON} décroît avec le champ appliqué, alors que le temps de relaxation τ_{OFF} reste constant. Ce comportement est raisonnable et confirme la bonne monodispersité de ces bâtonnets.

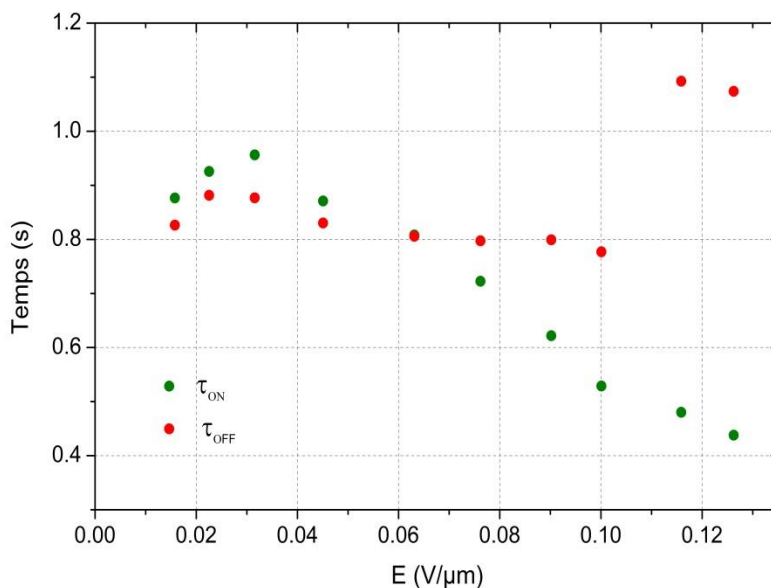


Figure 118 - Évolution des temps d'alignement (vert) et de relaxation (rouge) en fonction du champ effectif appliqué

4.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié le comportement électro-optique de suspensions colloïdales de bâtonnets de NaYF_4 , soumises à un champ électrique haute fréquence ($f=600$ kHz). Notre premier montage expérimental présentait plusieurs artefacts dus au contact direct entre les électrodes et l'électrolyte ainsi qu'à une accumulation de particules. Un second montage a alors été utilisé, en collaboration avec le LPS à Orsay, dans lequel un champ par impulsion est appliqué au travers et parallèlement à la paroi d'un capillaire de verre, limitant l'injection de charges au niveau des électrodes.

Les courbes de biréfringence en fonction du champ effectif obtenues sont quadratiques pour de faibles tensions et suivent bien une loi de Kerr, en accord avec la littérature. Les constantes de Kerr mesurées sont de l'ordre de 10^{-8} m/V². Les faibles temps de commutation, de l'ordre de la milliseconde, font de notre système un candidat potentiel pour des applications optiques.

Une analyse quantitative a montré que le rapport d'aspect des particules contribue peu à la biréfringence du milieu hétérogène calculée par le modèle de Wiener. La biréfringence de forme est largement dominée par la biréfringence intrinsèque des nanocristaux anisotropes. Des études sur différentes morphologies de particules vont dans ce sens.

Les mécanismes d'alignement ont finalement été discutés. Le recours à la théorie de Maxwell-Wagner-O'Konski indique que la réorientation des colloïdes sous champ était due à la polarisation du nuage ionique entourant les particules.

L'étude électro-optique de systèmes colloïdaux comme le nôtre contenant des ions et des particules chargées est délicate. D'autres travaux seraient nécessaires pour mieux comprendre l'influence du solvant, de la fonctionnalisation ou de la fraction volumique sur l'alignement de nos particules.

5 Perspectives

Dans ce chapitre, nous nous intéresserons aux perspectives de ce travail de thèse, notamment deux aspects pouvant mener à des applications intéressantes :

- i. D'une part, l'élaboration de composites par la redispersion de particules de NaYF_4 , préalablement greffées avec une molécule d'alendronate et un cristal liquide cyanobiphényl (voir 3.4.2), dans un cristal liquide thermotrope de référence : le 5CB (Figure 120). L'enjeu consiste à contrôler l'auto-assemblage de ces particules en tirant parti des défauts de la matrice cristal liquide, avec à la clé l'obtention de propriétés optiques et électro-optiques originales comme une luminescence polarisée ou une biréfringence supérieure à celle des particules seules.
- ii. D'autre part la mise en évidence d'une luminescence par upconversion polarisée. Cette upconversion, induite par le dopage avec des ions terres rares, est intrinsèquement très attractive, notamment pour l'étude du piégeage optique des particules, actuellement en cours dans le cadre d'une collaboration avec l'institut Néel à Grenoble. L'alignement des particules de NaYF_4 sous champ, décrit dans le chapitre 4, nous a permis de prouver que cette luminescence est polarisée ouvrant de nouvelles perspectives notamment pour des applications en microfluidique.

5.1 Redisperison dans un cristal liquide thermotrope

Rappelons la stratégie établie dans le chapitre 3 (Figure 119) : une molécule d'alendronate possédant deux groupements phosphonates est greffée à la surface des nanobâtonnets de NaYF_4 . Cette fonctionnalisation permet d'obtenir des solutions colloïdales dans le DMSO. L'alendronate détient aussi une fonction amine terminale très réactive dont nous avons tiré parti en la faisant réagir avec d'autres molécules actives : d'abord un colorant test (Rhodamine B) puis un cristal liquide cyanobiphényl avec un groupement carboxylique activé.

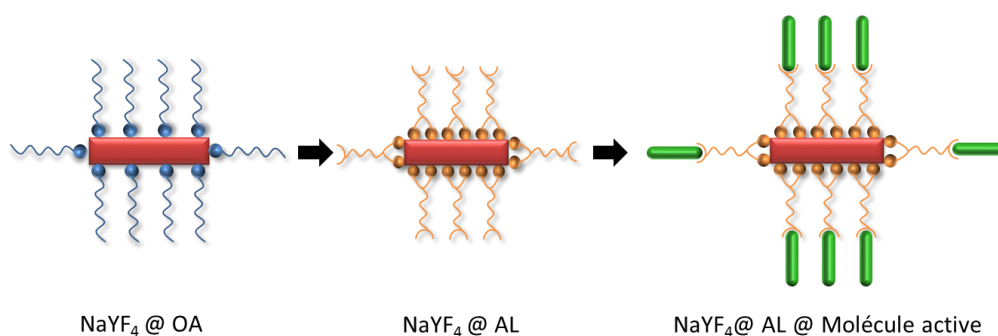


Figure 119 – Stratégie de greffage décrite dans le chapitre 3. Ici la molécule active est un cristal liquide cyanobiphényl.

Le cristal liquide greffé possède une structure similaire au 5CB (Figure 120) ce qui nous permet d'espérer une possible redispersion des particules dans la matrice cristal liquide. Notons qu'une fois incluses dans le cristal liquide, les particules ont tendance à se placer dans les zones les plus déformées pour des raisons énergétiques.¹⁷⁴⁻¹⁷⁶

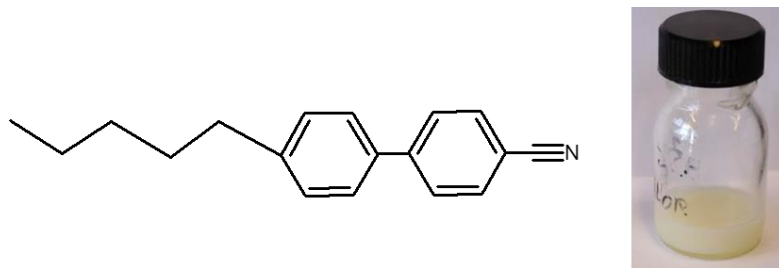


Figure 120 - 4-cyano-4'-pentylbiphenyl (ou 5CB)

L'inclusion de nanoparticules dans des cristaux liquides rassemble une grande communauté de chercheurs dont nous rappellerons les principaux travaux. Un protocole expérimental permettant de redisperser nos particules de NaYF_4 dans le 5CB sera ensuite décrit. La redispersion de bâtonnets de LaPO_4 à l'aide de ce même protocole indiquera le caractère général de ce dernier, qui permettra *a priori* de stabiliser une multitude d'autres cristaux liquides minéraux.

5.1.1 Etat de l'art

L'élaboration de composites nanoparticules/cristaux liquides est une problématique qui a reçu une attention soutenue ces dernières années. Plusieurs groupes de recherche travaillent sur cette thématique pour mieux comprendre les types d'interactions entrant en jeu dans le mécanisme de redispersion. On peut citer notamment l'équipe d'Emmanuelle Lacaze (UPMC), très active dans ce domaine, qui a travaillé sur la dispersion de nanoparticules dans un cristal liquide smectique. Pour des sphères d'or (diamètre : 5 nm), des chaînes se mettent en place au niveau des défauts topologiques du cristal liquide, conduisant à une absorption optique anisotrope.¹⁷⁷ Des nanobâtonnets de CdSe/CdS , émetteurs de photons uniques, ont également été piégés au niveau de ces mêmes défauts¹⁷⁸ et caractérisés via leur émission polarisée.¹⁷⁹

Une équipe de l'Université d'Artois s'intéresse également à ces systèmes hybrides organo-minéraux : une étude électro-optique de particules ferroélectriques (BaTiO_3) redispersées dans du 5CB a été entre autres mise en oeuvre.¹⁸⁰

5.1.2 Redispersion de bâtonnets de NaYF₄@AL@CL

Dans cette partie, nous allons décrire le protocole de dispersion des bâtonnets de LaPO₄ dans une matrice de 5CB et caractériser le composite nanoparticules/cristal liquide obtenu.

5.1.2.1 Protocole expérimental

Une fois greffées par le CL cyanobiphényl carboxylique, nous avons vu que les particules de NaYF₄@AL@CL (≈ 30 mg) étaient stables dans le DMSO. Pourtant, lorsqu'on les centrifuge, elles ne se dispersent plus dans le 5CB directement. Une redispersion en deux étapes est alors nécessaire avec d'abord une stabilisation des particules dans un mélange DMSO/5CB (100 μ L/200 μ L). Une évaporation progressive du DMSO en chauffant sous un vide primaire est ensuite réalisée, conduisant à une suspension stable dans le 5CB. Une fois le DMSO entièrement éliminé, la suspension offre un aspect blanchâtre, similaire au 5CB, à température ambiante (22 °C).

5.1.2.2 Caractérisation de la dispersion

Les particules de NaYF₄, dopées Yb/Er (18/2 %mol), incluses dans le 5CB émettent par up-conversion comme nous pouvons le constater dans la Figure 121. Elles ne précipitent pas avec le temps indiquant leur bonne stabilisation (Figure 121).



$\lambda_{\text{exc}} = 980 \text{ nm}$

Figure 121 - Luminescence associée de NaYF₄@AL@CL dispersées dans du 5CB ($\Phi = 3,4 \%$).

Le composite cristal liquide / nanoparticules obtenu est thermotrope, la solution passant d'un état opaque et visqueux à un état plus liquide et translucide lorsqu'on la chauffe à 50°C. Le changement de structure de la matrice cristal liquide est réversible.

En déposant une goutte de la suspension sur une lame de verre brossée avec un polyamide puis recouverte d'une lamelle de verre, on peut observer, entre polariseur et analyseur croisés, les textures associées. La température est contrôlée grâce à une platine chauffante. La Figure 22 présente les textures obtenues en fonction de la température pour deux fractions volumiques en particules NaYF₄@AL@CL ($\Phi=3,4 \%$ et $\Phi=0,2 \%$).

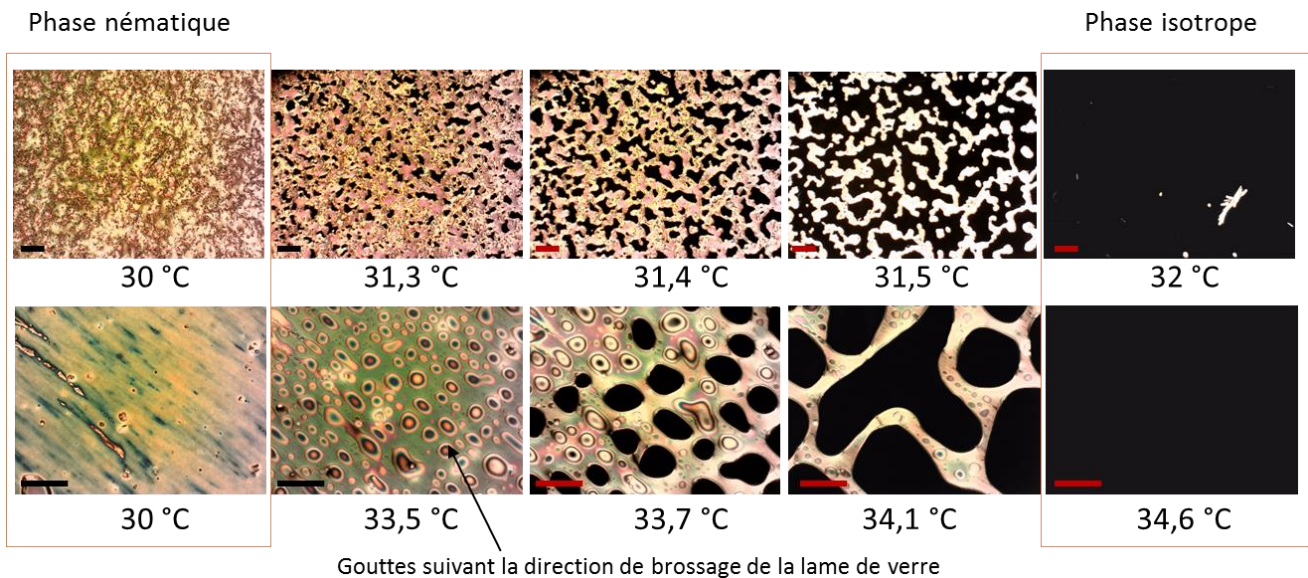


Figure 122 - Textures de particules de NaYF₄@AL@CL redispersées dans du 5CB en fonction de la température. En haut : $\Phi=3,4$ %, en bas $\Phi=0,2$ %.

La barre d'échelle représente 100 μm .

On peut d'abord remarquer que le passage de la phase nématique à la phase isotrope a lieu au travers de « gouttes » apparaissant le long de lignes, suivant la direction de brossage de la lame de verre sous-jacente.

La température de transition de phase est de 31 °C pour une fraction volumique de $\Phi=3,4$ %, et de 33 °C pour $\Phi=0,2$ %. Ces températures sont inférieures à la température de transition de phase du 5CB seul (35 °C). On peut attribuer cette diminution de température de transition de phase aux particules ou à l'éventuelle présence de DMSO, qui favoriserait l'apparition de la phase isotrope. Nous avons en effet remarqué qu'un résidu de DMSO dans le 5CB, après la distillation sous vide, perturbait l'organisation du cristal liquide dans la phase nématique.

La présence d'agrégats dans le cristal liquide est très nettement visible, surtout en lumière non polarisée comme on peut le constater dans la Figure 123. L'agrégation des nanoparticules dans les matrices cristal liquide est un problème récurrent.^{181,182} D'une manière générale, différentes interactions entre les nanoparticules et le cristal liquide sont en compétition. D'une part, les défauts topologiques ou contraintes de la matrice cristal liquide ont tendance à attirer les particules pour des raisons énergétiques et donc à les séparer. D'autre part, les forces attractives de Van-der-Waals favorisent leur agrégation. Le choix du ligand, avec son encombrement stérique et sa charge de surface, ainsi que le contrôle de l'évaporation du solvant sont les facteurs clés impliqués dans l'agrégation des particules.

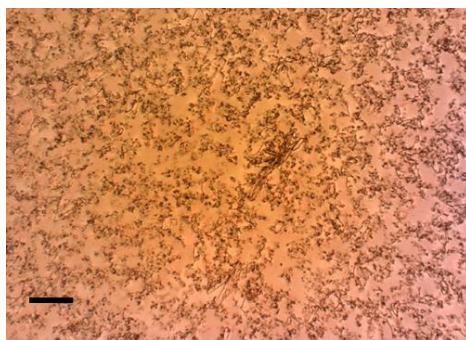


Figure 123 – Image en lumière non polarisée de $\text{NaYF}_4@\text{AL}@\text{CL}$ redispersées dans du 5CB. ($T=30\text{ }^\circ\text{C}$, $\Phi=3.4\text{ }\%$). La barre d'échelle représente $100\text{ }\mu\text{m}$.

Finalement, la redispersion dans une matrice cristal liquide de particules de NaYF_4 greffées avec un alendronate et un cristal liquide cyanobiphényl activé est partiellement une réussite. Les particules sont en effet incluses mais non parfaitement dispersées dans le 5CB. Des études complémentaires seraient nécessaires pour optimiser leur dispersion et obtenir des suspensions de meilleure qualité sans agrégation des nanoparticules.

5.1.3 Redispersion de bâtonnets de LaPO_4

Nous allons à présent décrire la dispersion des bâtonnets de LaPO_4 dans la matrice de 5CB. On utilisera le même protocole que précédemment, afin de voir s'il peut s'appliquer à d'autres systèmes. La synthèse de ces bâtonnets de LaPO_4 a déjà été optimisée dans notre laboratoire.⁵¹

5.1.3.1 Synthèse des bâtonnets de LaPO_4

Les nanoparticules de phosphate de lanthane LaPO_4 sont élaborées par voie solvothermale. Le principe de la synthèse consiste à faire réagir des précurseurs de nitrate de lanthane et d'hydrogénophosphate d'ammonium à l'intérieur d'une enceinte chauffée et sous pression. La suspension obtenue est ensuite purifiée par dialyse, transférée dans l'éthylèneglycol et analysée à l'aide d'un microscope électronique à balayage (Figure 124). Les bâtonnets synthétisés font typiquement 200 nm de long pour 10 nm de largeur ($R=20$).

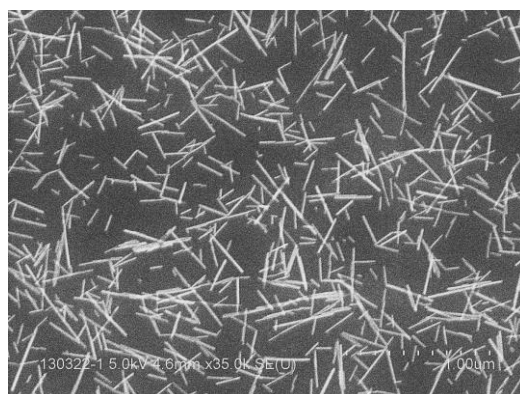


Figure 124 – Nanobâtonnets de LaPO_4 .

Protocole expérimental :

Des solutions équimolaires (0,05 M) de nitrate de lanthane $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ et d'hydrogénophosphate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ sont préparées et mélangées dans de l'eau (200 mL). Le précipité blanc résultant est chauffé à 170 °C pendant 3 h dans un autoclave afin de permettre la croissance de bâtonnets. À l'issue de ce traitement hydrothermal, la solution est purifiée par centrifugation (5000 tours/min). Les particules sont ensuite dispersées dans de l'acide nitrique HNO_3 à pH=2, puis dialysées afin d'éliminer les ions résiduels de la synthèse. Le transfert des particules dans l'éthylèneglycol (EG) est effectué par ajout de 5 mL d'EG puis distillation progressive de l'eau acide dans un évaporateur rotatif. Un transfert direct de l'eau à l'EG par centrifugation aurait agrégé les particules. Une dernière dialyse dans l'éthylèneglycol pendant plusieurs jours clôt la purification.

A l'issue de la synthèse, on obtient des solutions concentrées de bâtonnets de LaPO_4 stables dans l'EG ou le DMSO (Figure 125).



Figure 125 - Bâtonnets de LaPO_4 dispersés dans le DMSO ($\Phi=1,1$ %).

5.1.3.2 Greffage d'un cristal liquide cyanobiphényl

Les particules de LaPO_4 synthétisées et stabilisées dans le DMSO sont ensuite directement greffées avec le cristal liquide cyanobiphényl carboxylique. Il n'est pas nécessaire de l'activer, le couplage ne s'effectuant pas au travers de l'alendronate préalablement greffé.

Protocole expérimental :

On disperse 29,3 mg de CL dans 0,25 mL de DMSO, puis on ajoute 0,5 mL d'une suspension de particules de LaPO_4 dans le DMSO ($\Phi=1,1$ %). Après sonification, la solution, limpide, est laissée sous agitation pendant 48 heures. On obtient une solution opaque et blanche. Après centrifugation, le dépôt blanc est très soluble dans le dichlorométhane, indiquant qu'il s'agit du CL non greffé. Les particules restent dans le surnageant et s'avèrent très stables dans le DMSO puisqu'il faut ajouter de l'eau pour les faire précipiter. La solution résultante est limpide et la biréfringence de choc est parfaitement visible.

Caractérisation IR : L'analyse infrarouge présentée dans la Figure 126 montre clairement la réussite de ce greffage puisque la bande à 2230 cm^{-1} , caractéristique du groupement CN du cristal liquide, est bien observée.

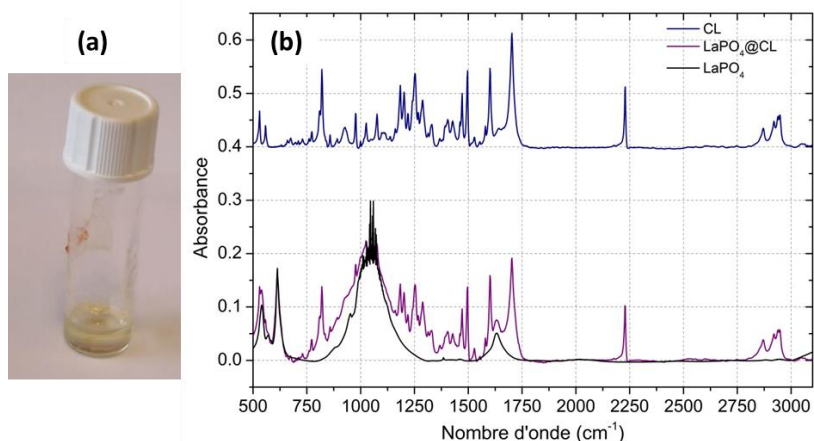


Figure 126 - Particules de LaPO₄@CL, (a) très stables dans le DMSO ($\Phi=0,7\%$), (b) spectroscopie IR associée.

Caractérisation RMN :

Un taux de greffage est mesuré en utilisant la même méthode que celle décrite dans la partie 3.2.4.3. Le cristal liquide ne possédant pas de groupement phosphonate, nous l'avons caractérisé en utilisant la ¹H-RMN. Trouver une référence externe avec un signal ne se superposant pas avec la multitude des pics du cristal liquide s'est avéré compliqué. Finalement, nous avons choisi de sceller un capillaire contenant de l'hexaméthylidisiloxane (HMDS), ayant un signal RMN sortant à 0 ppm (Figure 127). Cet HMDS est dissous dans du chloroforme deutéré avec une concentration de 0,47 mM.

Nous avons ensuite greffé 30 mg de particules de LaPO₄ avec une solution de CL dans le DMSO. Nous avons observé une diminution de 40 % de l'aire du pic encadré en rouge, correspondant à un taux de greffage de 5,6 molécules de CL/nm², valeur tout à fait raisonnable.

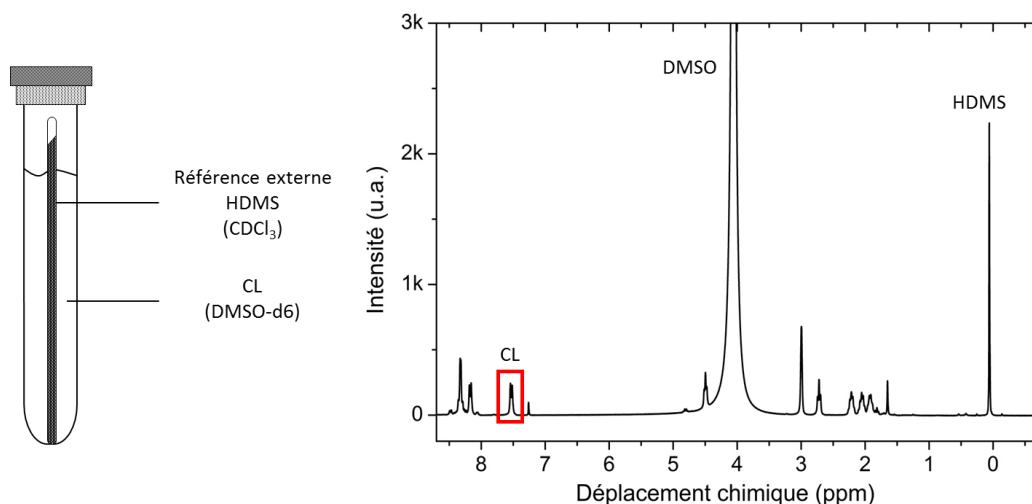


Figure 127 - Référence externe.

5.1.3.3 Redispersion dans le 5CB

De la même manière que pour les particules de NaYF_4 , les particules de $\text{LaPO}_4@CL$ ne se dispersent pas directement dans le 5CB. Il faut les stabiliser avec un solvant intermédiaire, toujours le DMSO, ajouter le 5CB puis évaporer le DMSO à chaud par distillation sous vide.

Par cette procédure, on obtient une suspension stable de nanoparticules de $\text{LaPO}_4@CL$ dans le 5CB ($\Phi=0,5\%$). La solution devient limpide par simple chauffage, elle est donc thermotrope, comme l'attestent les images de la Figure 128. La stabilisation est bien induite par le greffage avec le cristal liquide cyanobiphényl, possédant une structure chimique très proche du 5CB. Nous avons en effet vérifié que des particules de LaPO_4 non greffées précipitaient dans le 5CB. Le greffage des nanoparticules avec un ligand adéquat est donc essentiel pour obtenir une suspension stable et des composites de bonne qualité.

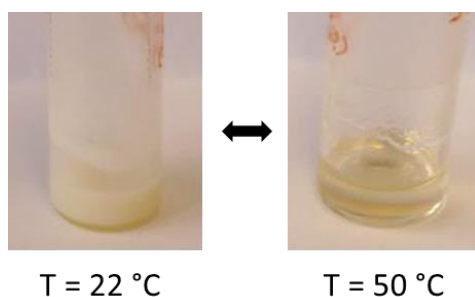


Figure 128 – Aspect d'un composite $\text{LaPO}_4@CL/5CB$ avec la température ($\Phi=0,5\%$).

La Figure 129 présente l'évolution des textures entre polariseur/analyseur croisés en fonction de la température. La température de transition de phase se situe autour de 31 °C . Contrairement aux particules de NaYF_4 , les agrégats, bien visibles dans la phase nématique en lumière non polarisée, disparaissent en phase isotrope lorsque l'on chauffe l'échantillon. Après refroidissement, quelques agrégats réapparaissent exactement au même endroit indiquant qu'ils ne se sont pas dispersés dans le cristal liquide. Leur disparition peut donc éventuellement être attribuée à un phénomène d'adaptation d'indice entre les particules de LaPO_4 ayant un indice de réfraction moyen de 1,670 et le 5CB de 1,583.¹⁸³

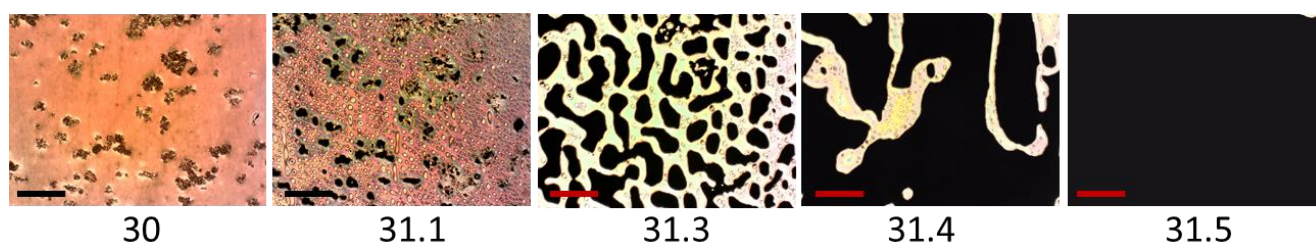


Figure 129 - Textures de particules de $\text{LaPO}_4@CL$ redispersées dans du 5CB en fonction de la température, $\Phi=0,5\%$. La barre d'échelle représente $100\text{ }\mu\text{m}$.

En fin de compte, nous avons réussi à développer un protocole général permettant d'inclure des nanobâtonnets minéraux dans des matrices thermotropes. Il faut encore du travail pour optimiser la dispersion et éliminer les agrégats. La réalisation de tels composites est toutefois très prometteuse pour la suite ; le contrôle de l'assemblage des particules anisotropes dans un cristal liquide ouvre le champ à l'étude de propriétés optiques tout à fait intéressantes.

5.2 Luminescence des particules de $\text{NaYF}_4 : \text{Er}/\text{Yb}$

Les particules de NaYF_4 que nous avons synthétisées sont toutes dopées avec des terres rares, ici l'ion ytterbium Yb^{3+} et l'ion erbium Er^{3+} . Ce dopage confère aux particules une luminescence de type upconversion, avec une émission dans le visible à partir d'un faisceau dans l'infrarouge. L'upconversion est très intéressante pour de nombreuses applications en photovoltaïque ou en biologie, les tissus biologiques possédant une transparence optique dans la gamme infrarouge entre 700 et 1100 nm.⁵⁹ Les taux de dopage choisis, de 18 %mol en ytterbium et de 2 %mol en erbium, donnent les meilleurs rendements de luminescence.¹⁸⁴

La luminescence d'un matériau peut venir de deux origines : intrinsèque ou extrinsèque (dopage). Deux familles de dopants sont communément utilisées : les terres rares et les métaux de transition. Nous nous concentrerons sur les premiers.

Dans cette partie, nous commencerons par expliquer la spécificité des terres rares parmi tous les autres atomes du tableau de Mendeleïev. Cette spécificité est liée à l'existence d'une couche électronique 4f incomplète. Nous détaillerons par la suite leurs propriétés spectroscopiques, plus particulièrement celles de l'erbium en présence d'une matrice cristalline. Nous verrons comment le couplage de cet ion donneur avec un ion accepteur comme l'ytterbium, génère une luminescence de type upconversion, impliquant plusieurs photons. Un spectre de luminescence de nos particules sera ensuite entièrement décrit, avec les dépendances en puissance et l'influence de la taille des particules. Une luminescence polarisée sur des assemblées de bâtonnets alignés par un champ électrique sera finalement mise en évidence. Ce travail a été effectué en étroite collaboration avec Godefroy Leménager, chercheur expérimenté dans le domaine, actuellement postdoctorant au laboratoire.

5.2.1 Spectroscopie de l'ion erbium

5.2.1.1 Configuration électronique

Les terres rares représentent le groupe des lanthanides, constitué de quinze éléments dont le numéro atomique varie de $Z=57$ (lanthane) à $Z=71$ (lutécium). On ajoute à cette famille l'yttrium et le scandium, possédant des propriétés physico-chimiques similaires (Figure 130).

Le tableau périodique standard est présenté avec les terres rares (lanthanides) et les actinides insérées en dessous de la ligne des terres rares. Les terres rares sont indiquées par une flèche et le terme "Terres rares". Les lanthanides sont indiqués par une flèche et le terme "Lanthanides". Les actinides sont indiqués par une flèche et le terme "Ac Th Pa U Np Pu Am Cm Bk Cf Es Fm Md No".

Figure 130 - Position des terres rares dans le tableau périodique.

Les lanthanides ont une configuration électronique particulière avec une couche interne $4f^{\text{n}}$ partiellement remplie de degré d'occupation variable, alors que les couches plus externes $5s$ et $5p$ le sont complètement (Figure 131). Rappelons que la configuration électronique donne l'occupation des électrons dans des états discrets suivant leur énergie et leur spin.

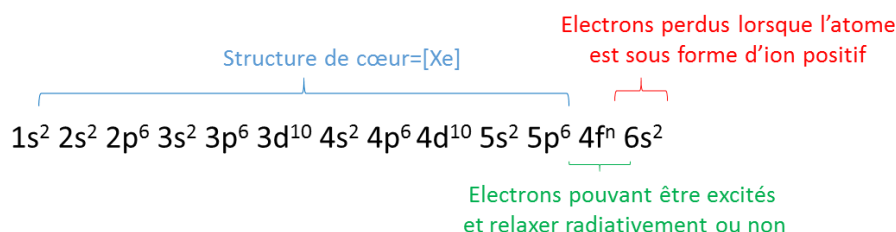


Figure 131 - Configuration électronique générale des lanthanides.

Le fait que cette couche externe soit identique donne à tous les lanthanides des propriétés physico-chimiques et une participation aux liaisons chimiques similaires. Ils peuvent en outre se remplacer facilement l'un l'autre dans une composition chimique donnée, ce qui est très avantageux pour le dopage. Dans les solides, les terres rares se retrouvent majoritairement sous la forme d'ions trivalents Ln^{3+} . Ces ions sont obtenus par la perte des deux électrons de l'orbitale $6s^2$, et de l'électron de l'orbitale $5d^1$ s'il en possède un ou à défaut d'un électron de l'orbitale $4f^{\text{n}}$.

Cas de l'erbium : Par exemple, la configuration de l'erbium (Er, $Z=68$) est :

$[\text{Xe}] 4f^{12} 5d^0 6s^2$. En passant sous l'état d'ion Er^{3+} , il perd trois électrons et sa configuration électronique devient : $[\text{Xe}] 4f^{11}$.

Les propriétés optiques des terres rares sont liées aux transitions entre les niveaux électroniques de la couche $4f^n$. En effet, tant que cette couche n'est pas complètement remplie avec 14 électrons, des niveaux électroniques sont inoccupés et autorisent des transitions internes $4f - 4f$. Le grand écart en énergie entre les niveaux $4f^n$ et le niveau $5d^1$, de l'ordre de 10 eV, justifie que les transitions s'effectuent uniquement entre les niveaux dégénérés $4f$.

Ces couches $4f$ sont en outre protégées de l'extérieur par les couches pleines $5s$ et $5p$, comme on peut le voir dans la Figure 132. Ces électrons interagissent ainsi très peu avec le milieu environnant. Les conséquences en sont multiples sur les propriétés des terres rares :

- Les ions terres rares, utilisés comme dopants, sont au premier ordre peu sensibles à la matrice hôte, souvent cristalline, qu'il s'agisse de sa nature chimique, de sa symétrie ou de l'existence de défauts. La faible interaction entre les dopants et la matrice, spécifique à ces lanthanides, limite les couplages électron-phonon ainsi que les transitions non radiatives, induisant des rendements quantiques de luminescence proches de l'unité.
- Les ions terres rares inclus dans un matériau sont considérés comme libres car les électrons de la couche $4f$ sont écrantés par ceux des couches $5s$ et $5p$ avec une faible influence du champ cristallin. Leurs niveaux d'énergie vont rester discrets. On peut les décrire par les nombres quantiques de l'atome lui-même (n, l, m_l, m_s) comme en physique atomique. Ceci est une exception en physique du solide propre aux couches f .
- La durée de vie des états excités est relativement longue (entre la μs et la ms).

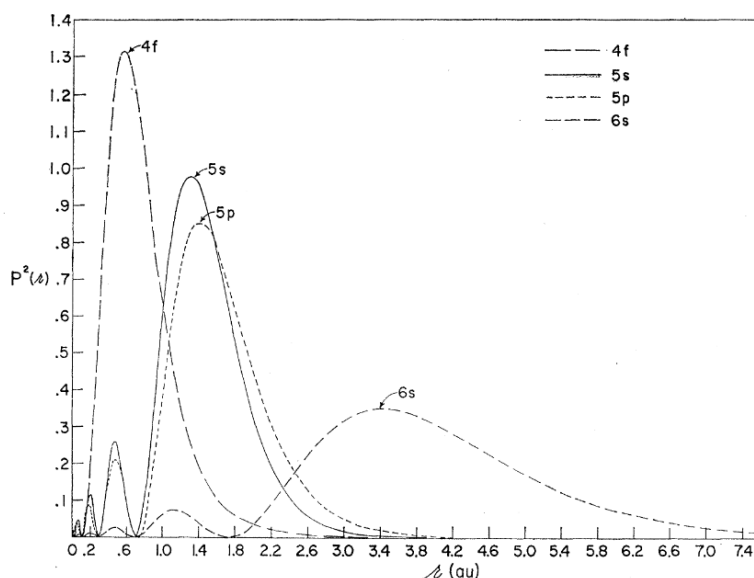


Figure 132 – Probabilité de présence (fonction d'onde radiale au carré) des électrons appartenant aux orbitales $4f$, $5s$, $5p$ et $6s$ pour l'ion Gd^{3+} .¹⁸⁵

L'énergie de ces niveaux $4f$ est ici établie en tenant compte de l'énergie cinétique des électrons de la couche et de leur interaction électrostatique (coulombienne) avec le noyau, possédant une charge écrantée par les autres couches pleines d'électrons.

Pour expliquer la dégénérescence du niveau 4f, il faut tenir compte d'autres interactions qui seront détaillées dans le paragraphe suivant : la répulsion électrostatique entre les électrons de la couche, le couplage spin-orbite au sein de ces électrons ainsi que l'influence de la symétrie du champ cristallin environnant.

5.2.1.2 Levée de dégénérescence des niveaux électroniques 4f

Termes spectroscopiques

La notation de Russel-Saunders associe à chaque niveau d'énergie le terme spectroscopique $^{2S+1}L_J$, faisant intervenir plusieurs moments cinétiques : S, le moment résultant du couplage entre les spins, L, le moment résultant du couplage entre les orbitales et J, le moment angulaire total. Ce terme spectroscopique permet d'indexer les nouveaux niveaux induits par les levées de dégénérescences successives.

Répulsion inter-électronique

En considérant l'interaction électrostatique, *i.e.* la répulsion coulombienne entre les électrons de la couche 4f, une première levée de dégénérescence se produit. Les niveaux 4f sont éclatés en $2S+1$ niveaux ^{2S+1}L . On parle de « structure fine » et de « termes » ^{2S+1}L .

Couplage spin-orbite

Les interactions spin/orbite sont caractérisées par le moment angulaire total $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ avec $|\mathbf{L} - \mathbf{S}| \leq J \leq |\mathbf{L} + \mathbf{S}|$. Ce couplage décompose chaque terme spectral ^{2S+1}L en $2S+1$ ou $2L+1$ (selon que $S < L$ ou $L < S$) niveaux notés $^{2S+1}L_J$. On parle cette fois-ci de « structure hyperfine » et de « niveaux » $^{2S+1}L_J$.

Influence du champ cristallin

Au premier ordre, l'ion terre rare n'est pas affecté par la matrice hôte. Il subit néanmoins le champ cristallin du milieu environnant, générant une levée de dégénérescence, similaire à celle produite lors de l'application d'un champ magnétique sur le système, appelée effet Stark. Chaque niveau dégénéré Γ_j est ainsi appelé « états de Stark ». C'est la symétrie de la matrice cristalline du site cristallographique qui détermine le nombre de niveau dégénéré selon la théorie de Bethe.¹⁸⁶ Si le champ cristallin a une symétrie très basse, un niveau J donné pourra donner lieu à $(2J + 1)$ niveaux Stark, si J est pair, et à $(2J + 1)/2$ niveaux, si J est impair. Basée sur la théorie des groupes, cette théorie de Bethe associe à chaque niveau Stark, une représentation irréductible du groupe des symétries du site, caractérisé par un nombre quantique ${}^f\Gamma_j$. Le nombre de niveaux Stark pour un J et un site de symétrie ponctuelle donnés est indiqué dans le Tableau 6 .

La matrice hôte de NaYF₄ composant nos particules est soit en phase cubique avec une symétrie Fm-3m (ou groupe d'espace O_h⁵), soit en phase hexagonale avec une symétrie P63/m (ou groupe d'espace C_{6h}²). L'influence de la symétrie du milieu environnant est donnée pour le niveau fondamental ⁴I_{15/2} de l'erbium émetteur inséré dans la matrice cristalline de NaYF₄. Ce niveau est en effet éclaté en 8 états si la phase est hexagonale et en seulement 5 états si la phase est cubique.

Symétrie	J entier						J demi-entier							
	0	1	2	3	4	5	1/2	3/2	5/2	7/2	9/2	11/2	13/2	15/2
Triclinique	1	3	5	7	9	11	1	2	3	4	5	6	7	8
Monoclinique....	1	3	5	7	9	11	1	2	3	4	5	6	7	8
Rhomboédrique	1	3	5	7	9	11	1	2	3	4	5	6	7	8
Trigonale.....	1	2	3	5	6	7	1	2	3	4	5	6	7	8
Hexagonale.....	1	2	3	5	6	7	1	2	3	4	5	6	7	8
Tétraogonale.....	1	2	4	5	7	8	1	2	3	4	5	6	7	8
Cubique.....	1	1	2	3	4	4	1	1	2	3	3	4	5	5

Tableau 6 - Nombre de niveaux Stark pour un J et une symétrie ponctuelle donnés.¹⁸⁷

Finalement, les levées de dégénérescence successives donnant les niveaux électroniques d'un ion terre rare dans un solide sont schématisées sur la Figure 133.

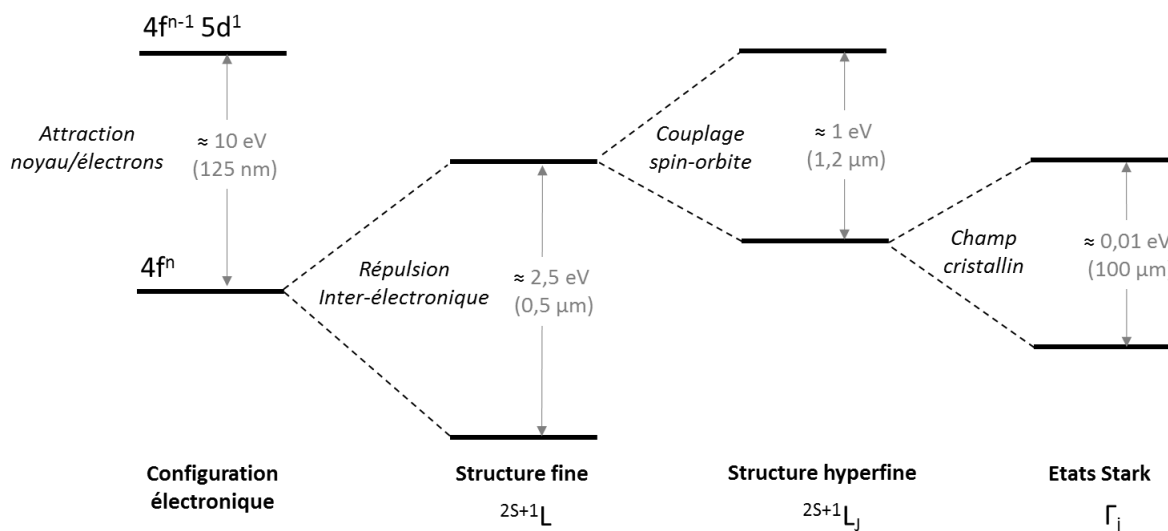


Figure 133 - Eclatement des niveaux d'énergie de la configuration $4f^n$ sous l'effet des différentes interactions (en italique).

Les niveaux électroniques des différents ions terres rares sont présentés dans la Figure 134.¹⁸⁸ Ces niveaux sont connus avec précision depuis les années 60-70, des études de luminescence ayant été menées sur des atomes de lanthanides ionisés par une décharge électrique.

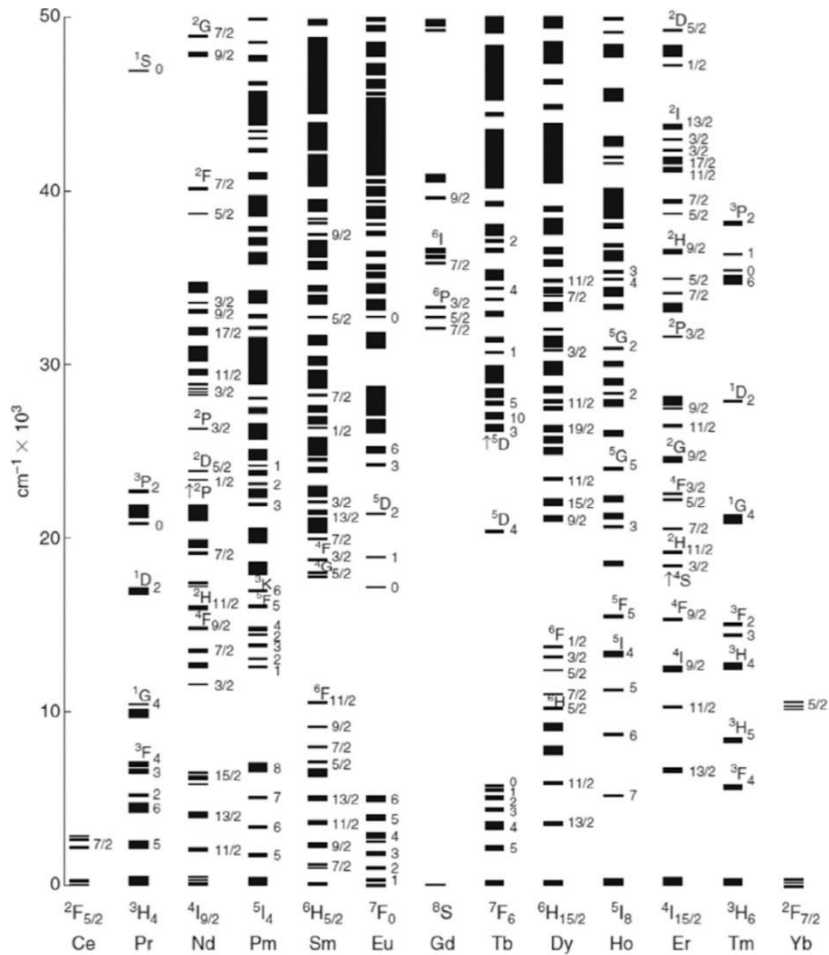


Figure 134 - Niveaux électroniques des ions trivalents de terres rares.

5.2.1.3 Transferts d'énergie

Lorsque les électrons sont soumis à un champ électromagnétique extérieur, ils peuvent transiter d'un état électronique à un autre à travers des transitions. Ces dernières peuvent être :

- Radiatives avec absorption et émission de photons. Ces transitions peuvent être de type électrique ou magnétique. Elles sont multipolaires mais le terme dipolaire est généralement dominant. Dans notre situation, elles sont principalement dipolaires électriques.
- Non radiatives sans émission de photons mais avec les transferts d'énergie qui s'effectuent par des phonons ou vibrations localisées.

Ces échanges d'énergie entre le champ électromagnétique incident, l'ion terre rare dopant et la matrice cristalline sont très complexes. On sait cependant que les transitions radiatives n'ont lieu qu'entre états de même nature (électrique ou magnétique). Des règles de sélection, dépendant des moments cinétiques (S, J, L), ont été mises en place pour prédire entre quelles transitions elles peuvent se produire (règles de Laporte).

Influence de la matrice cristalline

Lorsqu'on dope un matériau avec des terres rares pour des applications de luminescence, l'objectif est de minimiser les transitions non radiatives au profit des radiatives, produisant les photons désirés. Les désexcitations non radiatives, impliquant des relaxations multiphonons dans la matrice cristalline, sont en effet les principales pertes lors des mécanismes d'émission, réduisant l'efficacité de luminescence. Le choix de la matrice cristalline hôte est primordial puisqu'il détermine l'énergie des phonons émis dans le matériau.

Pour passer d'un état excité à un état d'énergie inférieur, l'électron libère en effet de l'énergie, correspondant à la différence énergétique entre les deux états considérés. Cette énergie peut être dégagée soit par l'émission d'un photon, soit par l'émission d'un ou plusieurs phonons dans la matrice cristalline. Plus l'énergie de ces phonons est faible, plus il va falloir émettre de phonons pour transiter d'un état à un autre, et moins cette relaxation multiphonon est probable. Pour réduire de manière importante le taux de désexcitation non radiative, il faut ainsi choisir d'incorporer les ions terres rares dans une matrice hôte donnant de faibles énergies phononiques. Les principaux matériaux hôtes avec leurs énergies maximales de phonons sont donnés dans le Tableau 7. Ces énergies E (en eV) peuvent être également exprimées en nombres d'onde σ (en cm^{-1}) grâce à la relation $E = hc\sigma$. Les matériaux à base de fluorures, comme la matrice cristalline de NaYF_4 ont les plus faibles énergies de phonons et affichent par conséquent de très bonnes efficacités de luminescence, notamment dans l'infra-rouge.

	Matériau	Phonons		Référence
		Energie (meV)	Nombre d'onde (cm^{-1})	
Oxides	Y_2O_3	68.1	550	62
	ZrO_2	62.0	500	63
Fluorures	NaYF_4	43.4	350	60
Vanadates	YVO_4	110.3	890	61
Oxysulfures	$\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$	64.5	520	189
Oxychlorure	GdOCl	62.0	500	190

Tableau 7 – Energies et nombres d'onde des phonons pour différentes matrices cristallines.

Influence de la concentration en terres rares

Lorsque la concentration en ions terres rares augmente dans une matrice hôte, des interactions ion-ion avec transferts d'énergie se produisent. Généralement, le phénomène se produit lorsque la distance moyenne entre les deux ions atteint quelque 2 nm. Ces interactions peuvent également avoir lieu lorsque la nature chimique des ions dopants est différente. Il s'agit le plus souvent d'un codopage avec deux ions différents. Un ion dit sensibilisateur (ou donneur) possédant un couple de niveaux absorbant efficacement les photons incidents. L'énergie absorbée excite alors le niveau supérieur de l'ion donneur. Un transfert d'énergie a alors lieu avec un ion voisin dit activateur (ou accepteur), s'ils sont en quasi-résonance. C'est ce dernier ion qui émet les photons.

Ce type de dopage conduit à des mécanismes de luminescence intéressants. Dans notre situation, nous codopons la matrice cristalline de NaYF_4 avec l'ion ytterbium Yb^{3+} , jouant le rôle de l'ion sensibilisateur, et l'ion erbium Er^{3+} , jouant le rôle de l'ion accepteur. Cette association génère une luminescence de type upconversion, avec l'énergie du photon émis (dans le visible) supérieure à celle du photon absorbé (dans l'IR).

Beaucoup d'études ont été menées sur ce système $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}$ en phase hexagonale. Les rendements de luminescence sont en effet particulièrement élevés, les meilleurs à notre connaissance.¹⁹¹⁻¹⁹³ Le choix des taux de dopage, 18 %mol en ytterbium et 2 %mol en erbium, est également optimal.¹⁸⁴ La structure hyperfine de ce codopage pour une émission de l'erbium dans le visible est présentée dans la Figure 135. La levée de dégénérescence des niveaux $^4I_{15/2}$ et $^4S_{3/2}$ en fonction des deux structures cristallines de la matrice hôte (hexagonale et cubique) est également indiquée.

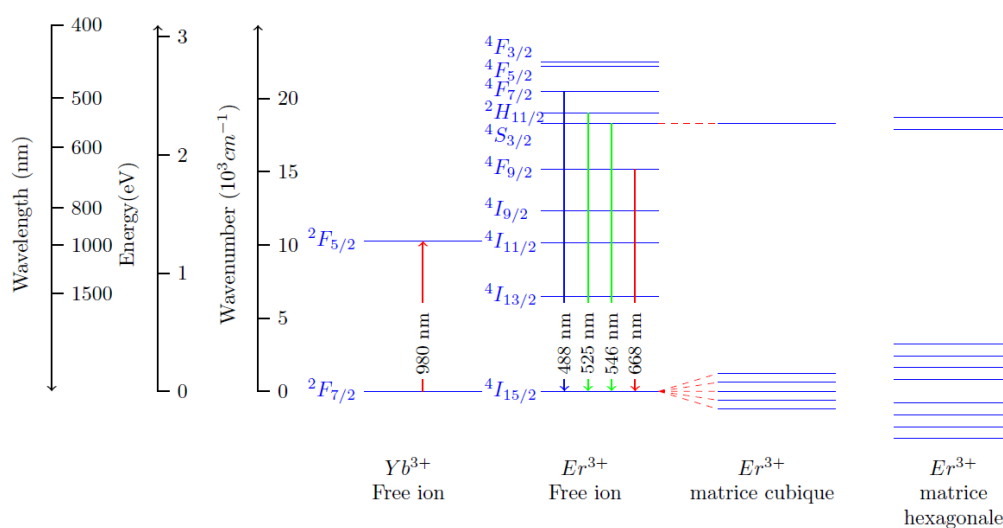


Figure 135 – Structure hyperfine du codopage Yb/Er pour l'ion Er^{3+} seul et en présence de la matrice cristalline en phase cubique ou hexagonale. Pour cette dernière levée de dégénérescence, l'échelle n'est pas respectée.

5.2.2 Upconversion de nanoparticules de NaYF₄ : Yb/Er

5.2.2.1 Mécanismes de base d'upconversion

L'upconversion est un phénomène non linéaire de luminescence au cours duquel il y a émission d'un photon suite à l'absorption de plusieurs photons d'énergies inférieures. L'intérêt de cette luminescence spécifique a déjà été largement démontré pour des applications en bio-imagerie,^{112,194,195} composants optiques^{196,197} et photovoltaïque.¹⁹⁸⁻²⁰⁰

L'upconversion est générée par la combinaison de plusieurs mécanismes. Les plus fréquemment rencontrés sont l'addition de photons par transfert d'excitation (APTE) et l'absorption dans l'état excité (AEE), le premier étant en général plus efficace ($\eta=10^{-3}$ cm²/W) que le second ($\eta=10^{-5}$ cm²/W).¹⁹¹ Ces deux mécanismes, en deux étapes, peuvent être expliqués à l'aide d'un schéma à trois niveaux d'énergie N₀, N₁ et N₂, tracé dans la Figure 136.

- Par APTE (ou ETU pour Energie Transfert Upconversion), deux ions différents passent du niveau N₀ au niveau N₁ en absorbant chacun un photon. Un transfert d'excitation a alors lieu entre les deux ions : l'un se retrouve au niveau fondamental N₀, tandis que l'autre passe au niveau le plus excité N₂. Ce dernier se désexcite ensuite en émettant un photon de haute énergie. Deux ions entrent en jeu dans ce mécanisme, on parle d'effet coopératif.
- Par AEE (ou ESA pour Excited State Absorption), deux photons sont absorbés successivement par un même ion, sans qu'il ait le temps de se désexciter. Cet ion passe alors du niveau N₀ au niveau N₁, puis du niveau N₁ au niveau N₂, et enfin se désexcite (du niveau N₂ au N₀) par émission radiative, comme dans le mécanisme précédent.²⁰¹

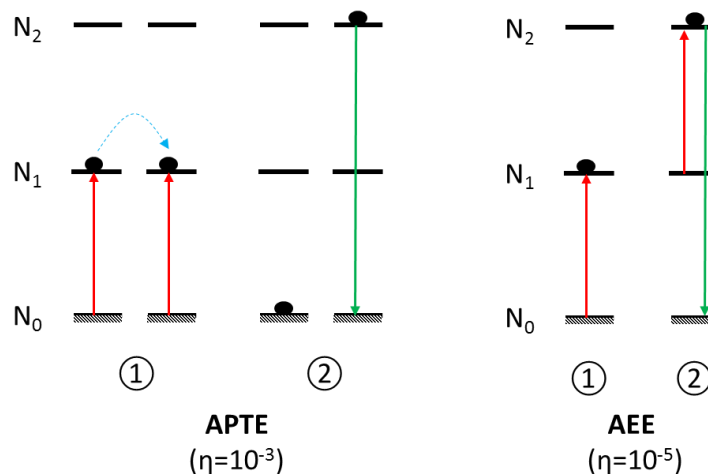


Figure 136 - Schéma de principe à trois niveaux des processus d'upconversion par absorption à l'état excité (AEE) et addition de photons par transfert d'excitation (APTE).

Nous supposons ici que l'upconversion est la conséquence de l'excitation des niveaux par AEE et APTE. D'autres processus moins efficaces peuvent néanmoins intervenir : sensibilisation ou luminescence coopérative, relaxation croisée entre états excités, transfert d'énergie au niveau des impuretés de la matrice cristalline, émission spontanée.¹⁸⁷ Ces mécanismes supplémentaires modifient l'excitation et la relaxation des états excités de manière non linéaire.²⁰¹ Les effets liés à la température, à une distribution inhomogène des dopants dans les nanocristaux ou à une intensité du laser pompe fluctuante ont une influence sur les intensités de luminescence mais ne seront pas étudiés dans ce travail.

5.2.2.2 Spectre d'émission

La Figure 137 présente le spectre typique d'une suspension de nanobâtonnets de $\text{NaYF}_4:\text{Yb}/\text{Er}$ excités dans l'infrarouge à 980 nm. Les particules sont stabilisées dans le DMSO après un greffage avec l'ion citrate. La fraction volumique est de 0,5 %. Le trait en pointillés rouge correspond au spectre amplifié 100 fois. La luminescence s'effectue principalement dans le vert, comme on peut le voir dans l'insert de la figure.

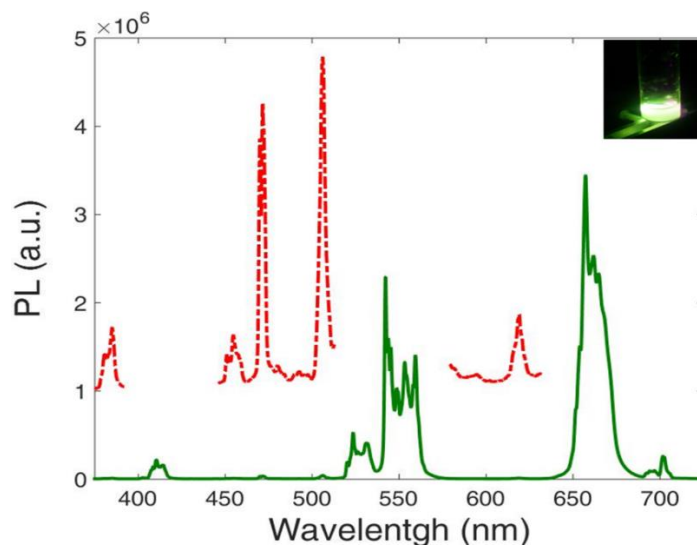


Figure 137 - Spectre d'émission de particules de NaYF_4 dopées $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ (2/18 %mol) et excitées à $\lambda_{\text{exc}}=980$ nm. Insert : luminescence d'une solution de nanoparticules greffées citrate dans du DMSO.

Le grand nombre de pics obtenus, indexés de 1 à 10 sur la Figure 138, indique que plusieurs raies d'émission sont mises en jeu lors de ce processus d'upconversion.

Les raies principales correspondent aux désexcitations vers le fondamental $^4\text{I}_{15/2}$ (raies 1, 2, 3, 5, 6 et 9 en rouge). D'autres massifs correspondent aux désexcitations vers le premier état excité $^4\text{I}_{13/2}$ (raies 4 et 7 en bleu), et vers le deuxième état excité $^4\text{I}_{11/2}$ (raies 8 et 10 en jaune).

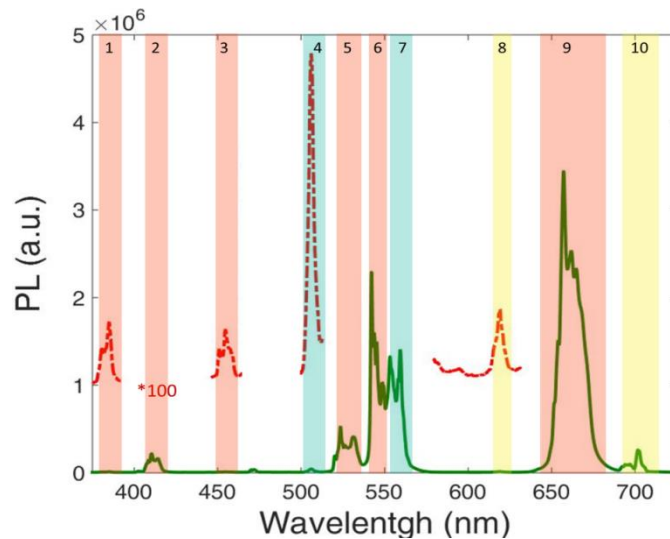


Figure 138 - Spectre d'émission de particules de NaYF4 dopées Er³⁺/Yb³⁺ (2/18 %mol) et excitées à $\lambda_{exc}=980$ nm. Les pointillés en rouge correspondent à ce spectre amplifié 100 fois.

Nous allons maintenant faire correspondre chaque pic du spectre d'émission à une transition particulière en étudiant les niveaux électroniques détaillés du système codopé Yb/Er.

Transitions vers le fondamental $^4I_{15/2}$

Le mécanisme d'émission vers le fondamental $^4I_{15/2}$ sous excitation dans le proche infrarouge est montré dans la Figure 139. On peut associer à chaque massif de pics du spectre d'émission une transition radiative particulière : $^4F_{9/2} - ^4I_{15/2}$ (raie 9), $^4S_{3/2} - ^4I_{15/2}$ (raie 6), $^2H_{11/2} - ^4I_{15/2}$ (raie 5), $^4F_{5/2} - ^4I_{15/2}$ (raie 3), $^2H_{9/2} - ^4I_{15/2}$ (raie 2), et enfin $^4G_{11/2} - ^4I_{15/2}$ (raie 1).

Voici une explication du passage entre les différents états d'énergie électroniques pour ces transitions observées. La section efficace d'absorption à 980 nm étant plus forte d'un ordre de grandeur pour l'ytterbium que pour l'erbium, les photons seront majoritairement absorbés par l'ytterbium, qui passera ainsi du niveau fondamental $^2F_{7/2}$ au niveau excité $^2F_{5/2}$. L'ytterbium excité peut soit transférer son énergie à l'ion erbium voisin, soit se désexciter radiativement en émettant un photon à 980 nm.

Une fois l'erbium excité à l'état $^4I_{11/2}$, trois processus sont possibles : soit il retourne à son état fondamental $^4I_{15/2}$ en émettant un photon à 980 nm, soit il se désexcite non radiativement par relaxation multiphonon jusqu'au niveau $^4I_{13/2}$, soit il récupère l'énergie d'un ion Yb voisin (déjà excité au niveau $^2F_{5/2}$) et passe à un état d'énergie supérieure $^4F_{7/2}$. Une fois ce niveau $^4F_{7/2}$ atteint, soit l'ion se désexcite de manière radiative et retourne au fondamental en émettant un photon à 490 nm (non observé ici), soit plusieurs relaxations phononiques permettent une relaxation partielle de l'erbium vers les niveaux émetteurs : $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2}$, et $^4F_{9/2}$. Le retour au fondamental se fait par l'émission des trois longueurs d'onde suivantes : 525 nm (raie 6), 545 nm (raie 7) et 660 nm (raie 10).

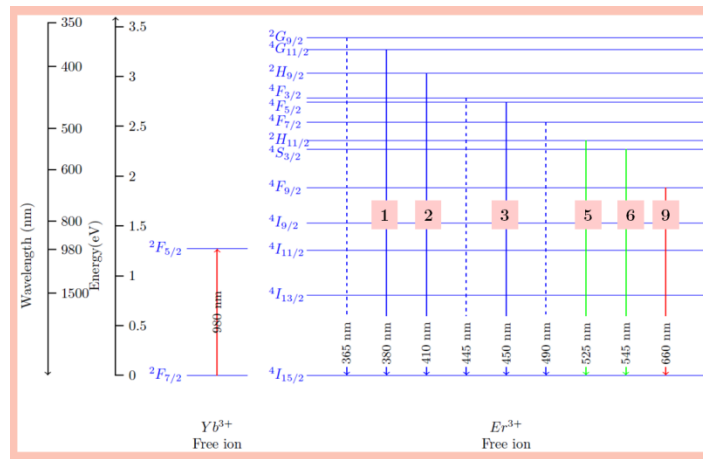


Figure 139 - Mécanismes d'émission vers le fondamental ${}^4I_{15/2}$ pour un système codopé Yb/Er.

Le niveau ${}^4S_{3/2}$ peut également relaxer par transition phononique jusqu'à l'état ${}^4F_{9/2}$ ou peupler le niveau ${}^4I_{13/2}$ en émettant un photon à 847 nm (non observé ici). Il est aussi envisageable que cet état ${}^4I_{13/2}$ atteigne le niveau excité ${}^4F_{9/2}$ par captation de l'énergie d'un ytterbium excité. Nous avons vu précédemment qu'une désexcitation par émission d'un photon rouge à 660 nm (raie 10) était possible à partir de cet état excité ${}^4F_{9/2}$, mais il est aussi possible de peupler le niveau encore plus énergétique ${}^4G_{11/2}$ par captation de l'énergie d'un troisième Yb voisin. L'ion erbium peut alors se désexciter soit radiativement jusqu'au fondamental par l'émission d'un photon à 380 nm (raie 1) soit non radiativement jusqu'au niveau émetteur ${}^2H_{9/2}$. Une fois ce niveau ${}^2H_{9/2}$ peuplé, nous avons soit un retour au fondamental ${}^4I_{15/2}$ par l'émission d'un photon à 410 nm (raie 2), soit une désexcitation non radiative jusqu'au niveau ${}^4F_{5/2}$. Ce dernier niveau relaxe alors jusqu'au fondamental en émettant un photon à 450 nm (raie 3).

Certaines transitions présentes dans les niveaux spectroscopiques de notre système n'émettent pas de photons. L'absence d'émission de ces raies est difficile à justifier. Elle est liée au fait que les règles de sélection ne s'appliquent pas de manière systématique, l'interaction avec le champ cristallin pouvant intervenir.

Transitions vers les premiers états excités ${}^4I_{13/2}$ et ${}^4I_{11/2}$

Certains pics de notre spectre d'émission correspondent à la désexcitation radiative vers le premier et le second niveau excités : ${}^4I_{13/2}$ et ${}^4I_{11/2}$, comme on peut le voir dans la Figure 140. Il s'agit des transitions ${}^4G_{11/2} - {}^4I_{13/2}$ (raie 4), ${}^2H_{9/2} - {}^4I_{13/2}$ (raie 7) et des transitions ${}^4G_{11/2} - {}^4I_{11/2}$ (raie 8), ${}^2H_{9/2} - {}^4I_{11/2}$ (raie 10).

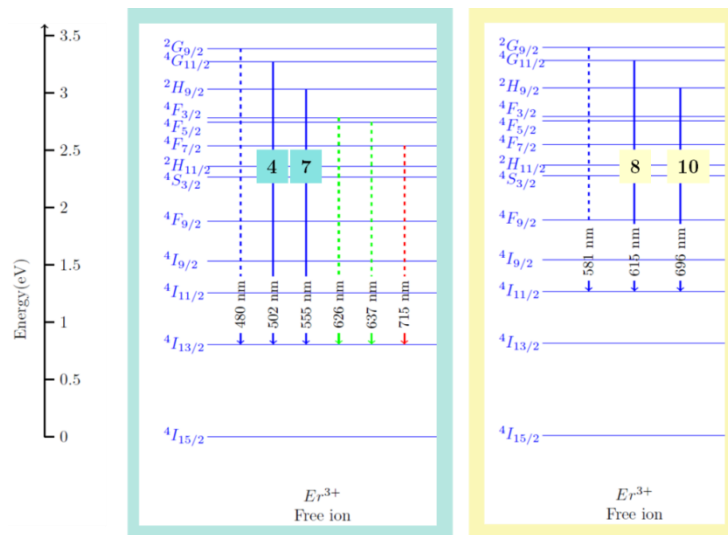


Figure 140 - Mécanismes d'émission vers les premiers états excités $4I_{13/2}$ et $4I_{11/2}$ pour un système codopé Yb/Er.

5.2.3 Mise en évidence d'une luminescence polarisée

Une fois les spectres d'émission de nos particules dopées Yb/Er expliqués et les transitions indexées, intéressons-nous à la mesure de la luminescence pour une assemblée de particules alignées par un champ électrique.

Montage expérimental :

Les mesures sont conduites sur des particules de $NaYF_4$ de grande taille ($L=1900$ nm) avec un fort d'aspect ($R=23$) fonctionnalisées par du citrate et dispersées dans du DMSO ($\Phi=0.2$ %). La suspension colloïdale est placée dans une cellule électro-optique élaborée au laboratoire similaire à celle de la Figure 92, mais adaptée au nouveau montage (substrat de verre plus fin et sans lamelle supérieure). On applique une tension entre les deux électrodes de la cellule afin d'orienter les particules. Cet alignement sous champ a déjà été prouvé par la microscopie électronique, comme on peut le voir dans la Figure 98.

La caractérisation optique de notre échantillon se fait à l'aide d'un microscope inversé en configuration confocale, présenté dans la Figure 141. L'excitation, ici un faisceau laser à 980 nm, est focalisé sur cet échantillon à l'aide d'un objectif qui collecte également la luminescence des nanoparticules observées. La lumière collectée est filtrée par un miroir dichroïque, séparant spectralement le faisceau de la pompe du signal émis, et par un diaphragme pour limiter le bruit parasite et s'affranchir de l'émission des objets proches de la zone d'intérêt.

Pour étudier le spectre émis, nous envoyons le faisceau de photons sur un spectromètre couplé à une caméra (CCD). Un système résolu en polarisation est ajouté sur le parcours optique afin de sélectionner la polarisation des photons envoyés sur les détecteurs.

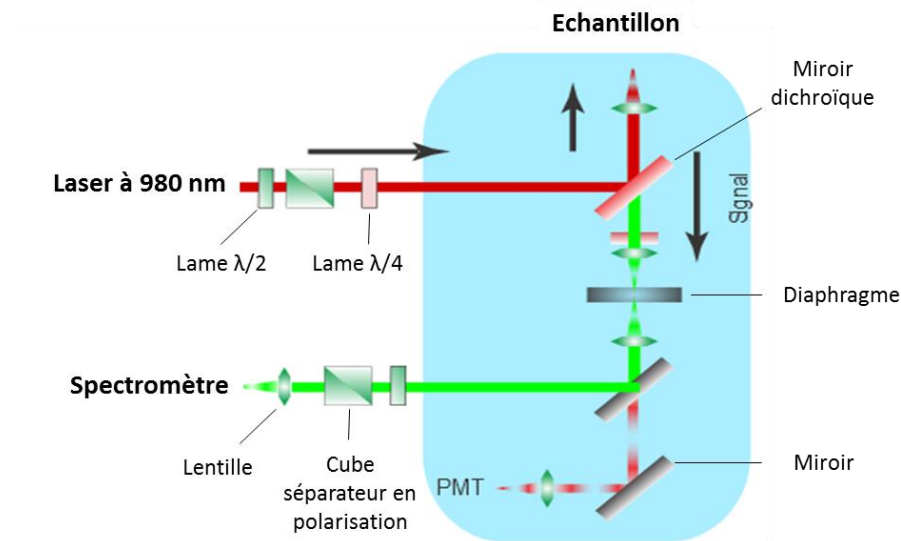


Figure 141 - Schéma du microscope confocal.

La résolution Δr du système est donnée par la taille minimale de tâche de diffraction du faisceau incident à travers l'objectif. Elle est ainsi reliée à l'ouverture numérique (NA) de l'objectif et à la longueur d'onde d'excitation (λ) par l'équation (27) :

$$\Delta r = 0,61 \cdot \frac{\lambda}{NA} \quad (27)$$

Dans notre situation, $\lambda=980$ nm et $NA=1,4$ donnant une résolution de $\Delta r=430$ nm, tout à fait suffisante pour nos mesures.

Résultats :

Les spectres d'émission obtenus pour différentes polarisations sont présentés dans la Figure 142. Nous observons clairement que les courbes diffèrent selon la polarisation des photons arrivant au niveau des détecteurs choisie. Les changements diffèrent selon les pics indiquant que les transitions sont polarisées différemment. Cette luminescence polarisée a déjà été observée sur particule unique pour des bâtonnets de NaYF_4 dopés avec de l'ytterbium et du tamarium.²⁰² A notre connaissance, aucune étude n'a été menée sur notre système.

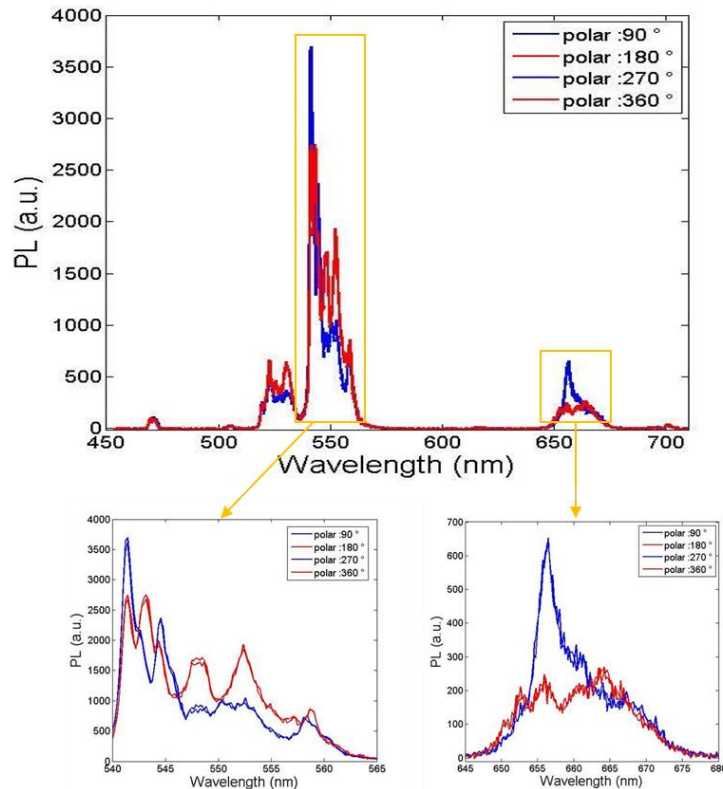


Figure 142 – Spectres d’émission polarisés pour un échantillon de nanobâtonnets de NaYF_4 alignés par un champ électrique sous irradiation IR ($\lambda=980$ nm).

En rouge, la polarisation à 0° , en bleu celle à 90° .

Une luminescence polarisée peut se révéler utile pour la microfluidique, notamment pour déterminer le champ de vitesse local d’un fluide en écoulement. On espère en effet corrélérer le degré de polarisation de l’émission d’une assemblée de bâtonnets plus ou moins alignés par l’écoulement avec la vitesse du fluide.²⁰³

5.3 Conclusion

Ces résultats préliminaires donnent de nombreuses perspectives à ce travail de thèse. D’abord la redispersion des bâtonnets de NaYF_4 dans un cristal liquide thermotrope grâce à un protocole original qui peut être généralisable à d’autres systèmes. La réalisation de tels composites rend possible le contrôle de l’auto-assemblage des particules dans un cristal liquide, avec à la clé l’obtention de propriétés optiques intéressantes. D’autres études seraient néanmoins nécessaires pour optimiser cette redispersion.

La démonstration de la polarisation des transitions de la luminescence de nos particules dopées terres rares ouvre de nouveaux champs d’application à ce travail, d’abord pour la biologie, ou à la microfluidique.

6 Conclusion générale

Dans cette thèse, nous avons synthétisé par voie solvothermale des nanoparticules de NaYF_4 avec une structure cristalline et une morphologie contrôlées par les paramètres de synthèse. L'obtention de nanobâtonnets de $\beta\text{-NaYF}_4$ sans phase cubique a notamment été rendue possible par le contrôle du dopage en gadolinium ainsi que des conditions de chauffage.

Ces particules, monodisperses et bien cristallisées par la mise en place d'un chauffage lors de la synthèse, sont ensuite stabilisées en solution par une fonctionnalisation judicieusement choisie. Différents ligands possédant des groupements phosphonates ou carboxylates susceptibles de complexer efficacement les terres rares des particules ont ainsi été synthétisés au laboratoire : un polyéthylèneglycol phosphonate et un cristal liquide carboxylate. L'alendronate, possédant deux groupements phosphonates, s'est révélé être le ligand idéal, permettant une excellente stabilisation dans le DMSO. Sa fonction amine terminale peut en outre réagir avec des fonctions carboxyliques activées, permettant d'attacher sur les particules des molécules actives non greffables directement. Le greffage d'un cyanobiphényle sur cette fonction amine nous a par exemple permis de redisperser les particules de NaYF_4 dans un cristal liquide thermotrope, le 5CB, grâce à un protocole original qui peut être généralisable à d'autres systèmes. La réalisation de ces composites nanoparticules/cristal liquide est particulièrement intéressante, notamment dans le but d'aligner des particules anisotropes dans les défauts topologiques. D'autres études seraient néanmoins nécessaires pour optimiser cette redispersion.

Le comportement électro-optique des suspensions colloïdales obtenues a ensuite été analysé. Notre premier montage expérimental présentait des artefacts dus au contact direct entre les électrodes et l'électrolyte ainsi qu'une accumulation de particules. Ceci nous a amené à envisager une nouvelle configuration avec l'électrolyte placé dans un capillaire scellé.

Les courbes de biréfringence en fonction du champ effectif sont quadratiques pour de faibles tensions et suivent bien une loi de Kerr, en accord avec la littérature. Les constantes de Kerr mesurées sont de l'ordre de 10^{-8} m/V^2 . Les biréfringences à saturation sont cohérentes avec les valeurs théoriques calculées par le modèle Wiener, modélisant la biréfringence d'un milieu hétérogène. De plus, les faibles temps de commutation, de l'ordre de la milliseconde, font de notre système un candidat potentiel pour des applications optiques.

Une analyse quantitative a montré que le rapport d'aspect des particules contribue peu à la biréfringence des suspensions colloïdales étudiées. La biréfringence de forme est largement dominée par la biréfringence intrinsèque des nanocristaux anisotropes. Des études sur différentes morphologies de particules vont dans ce sens.

L'alignement des bâtonnets par un champ électrique alternatif nous a finalement permis de prouver que la luminescence par upconversion était polarisée, ce qui ouvre des perspectives intéressantes pour ce système en microfluidique.

7 Annexes

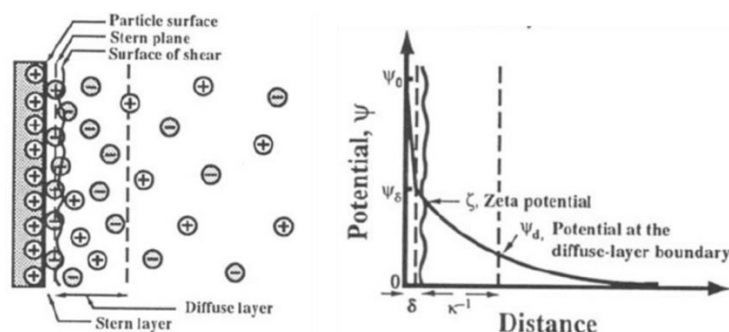
7.1.1 Chimie des colloïdes

L'obtention d'une solution colloïdale stable avec des particules bien dispersées ne peut être envisagée que dans certaines conditions décrites par la théorie DLVO (Dejarguin, Landau, Verwey et Overbeek). Cette théorie s'appuie sur le bilan des forces attractives et répulsives s'exerçant entre les particules en solution^{122,123}.

1. **Attraction par interactions de Van der Waals** : ce sont les principales forces attractives, résultant de la fluctuation de distribution de charge électronique autour d'un atome. L'interaction entre deux atomes distants de r est alors de type dipôle induit / dipôle induit et le potentiel d'interaction varie en r^{-6} . La zone d'action de ces forces est relativement grande, typiquement comprise entre 0.2 et 10 nm.
2. **Répulsion électrostatique** : Elle est induite par l'existence d'une charge nette à la surface des particules. Cette charge de surface provient soit de l'adsorption préférentielle d'ions chargés, soit de l'ionisation des groupements de surface.

La situation est en réalité complexe car l'électroneutralité de la solution doit être conservée. Elle est décrite par un modèle de double couche (Figure 143) :

- o La couche interne, qui se trouve au voisinage de la particule est appelée couche de Stern. Le potentiel électrique correspondant est sensiblement égal au potentiel zêta ξ , mesuré par mobilité électrophorétique des particules.
- o La couche externe, nommée également couche diffuse (ou de Gouy-Chapman), est constituée de contre-ions soumis au potentiel électrique de la surface et à l'agitation thermique. Au sein de cette couche, le potentiel décroît exponentiellement en fonction de la distance à la surface avec une distance caractéristique, appelée longueur d'écrantage de Debye-Hückel κ^{-1} . κ est proportionnelle à la racine carrée de la force ionique de la solution I . Lorsque deux particules chargées entrent en interaction, ce sont leurs couches diffuses qui s'interpénètrent.



3. **Répulsion stérique** : Elle est due à l'encombrement spatial des molécules chimiquement liées aux particules ou adsorbées. Cette gêne stérique limite la distance d'approche entre particules, jusqu'à rendre négligeable les forces attractives de Van der Waals, ce qui favorise leur stabilisation (Figure 144).

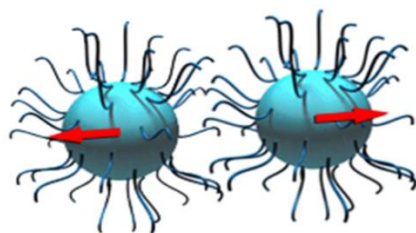


Figure 144 - Stabilisation par répulsion stérique.

7.1.2 Synthèse et caractérisation d'un polyéthylène glycol avec une fonction phosphonate

Différents PEG phosphonate avec quatre longueurs de chaînes, $n=3$, $n=7$, $n=12$ et $n=45$ ont été synthétisés, à partir du même protocole de synthèse. Les différentes étapes de cette synthèse sont explicitées dans la Figure 145. Le protocole expérimental et la caractérisation par $^1\text{H-RMN}$ sont détaillés pour la chaîne $n=3$.

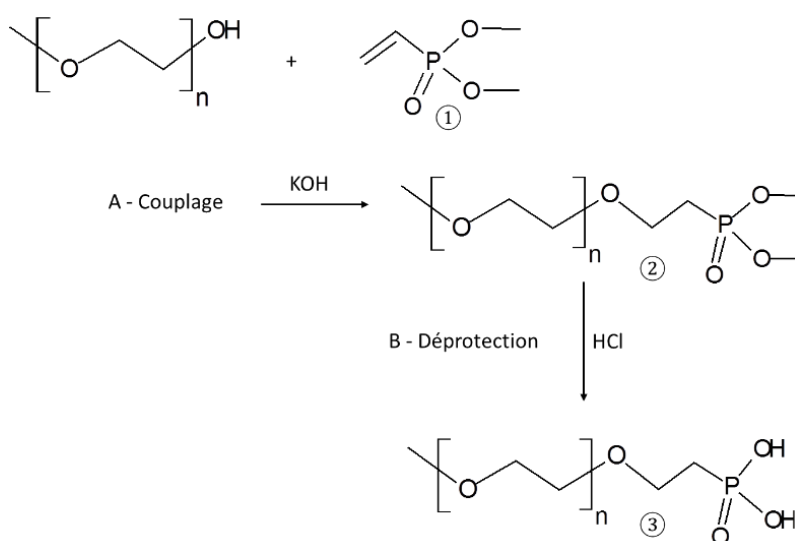


Figure 145 - Synthèse d'un polyéthylène glycol avec une fonction phosphonate.

Protocole de synthèse d'un tripolyéthylène glycol phosphonate (n=3)

Etape A : couplage de l'alcool sur le vinyldiméthylphosphonate

Dans un ballon de 100 mL sont dissous 8 mL de monométhyl triéthylène glycol (50 mmol, 1eq) dans 50 mL de DMSO, puis 8.5 mL de vinyldiméthylphosphonate (71 mmol, 1.4eq). Sous agitation magnétique, 300 mg de potasse sont ajoutés (5.3 mmol, 0.1eq). La potasse se dissout bien dans le mélange qui prend peu à peu une couleur jaune. Après 8 jours, le pic à 19.5 ppm en ^{31}P -RMN du produit de départ (①) a presque entièrement disparu au profit du pic à 31.2 ppm du produit synthétisé (②). Deux impuretés sont également présentes à 30.2 et 29.8 ppm. On extrait alors plusieurs fois ce produit du DMSO par décantation, en ajoutant 20 mL de dichlorométhane et 150 mL d'eau. Le produit dissous dans le dichlorométhane est alors séché avec du sulfate de magnésium puis le solvant évaporé au rotavapor. Le vinyldiméthylphosphonate résiduel est éliminé en tirant le produit sous vide à la pompe à palette en chauffant à 80°C. On récupère environ 15 g de produit.

Etape B : déprotection par saponification

Dans un ballon de 100 mL, sont dissous les 15g de monométhyl-triPEG-phosphonate dans 50 mL de HCl à 37%. Le mélange est chauffé à reflux à 120 °C sous agitation pendant 24 h. Une fois la réaction terminée, le mélange est refroidi et le solvant évaporé sous vide. Un liquide huileux, jaune et très acide est obtenu. On le neutralise à l'aide de soude jusqu'à obtenir un pH neutre. L'eau est ensuite évaporée conduisant à la précipitation du NaCl, produit de la neutralisation. Le liquide visqueux est dissous dans de l'éthanol, puis filtré. L'éthanol est à nouveau évaporé et cette étape répétée jusqu'à ce que l'évaporation du solvant ne produise plus de cristaux de NaCl.

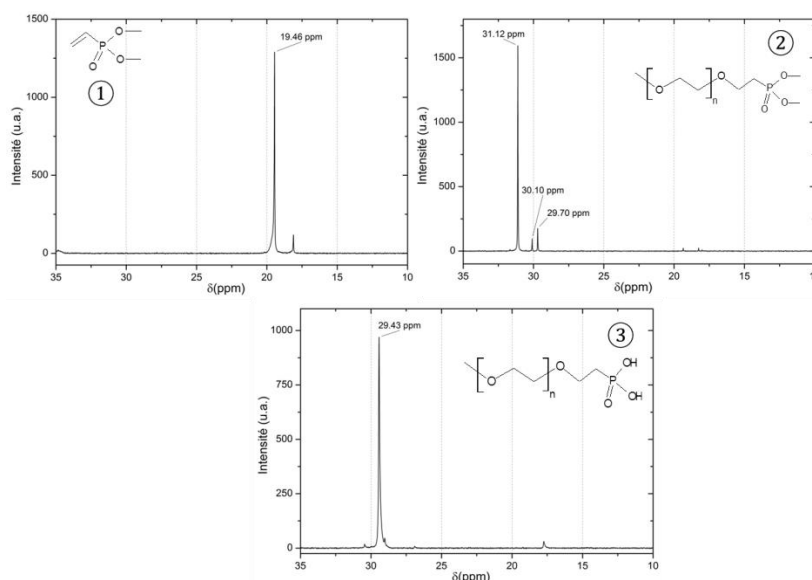


Figure 146 - Suivi ^{31}P -RMN de la synthèse d'un polyéthylène glycol avec une fonction phosphonate.

7.1.3 Calcul du taux de greffage de particules de NaYF_4 avec un PEG phosphonate par ^{31}P -RMN

- Le greffage est réalisé avec un PEG phosphonate ($n=3$) de masse molaire 270 g/mol. On dissout 21.8 mg (0.0807 mmol) de ce ligand dans 1.8 mL d'EG et 300 μL de triéthylamine (2.15 mmol) La concentration en ligand est donc de 0.038 M.
- Lors du greffage, l'intégrale du signal du ligand passe de 0.85 à 0.71 lorsque l'on fixe l'intégrale de la référence externe (TOPO dans capillaire scellé) à 1. On a ainsi greffé 16.5 % du PEG phosphonate disponible, soit 0.0133 mmol, ce qui correspond à un nombre de molécules de ligand de :

$$N(\text{PEG})=n \times N_a=0.0133 \times 10^{-3} \times 6.02 \times 10^{23}=8 \times 10^{18}=N(\text{PEG}).$$

- On a greffé 28.4 mg de bâtonnets de section hexagonale ($L=640$ nm et $l=97$ nm). L'aire d'un hexagone de côté s (Figure 147) est égale à

$$A(\text{hex}) = \frac{3\sqrt{3}}{2} \cdot s^2 \quad (28)$$

On en déduit l'aire totale du bâtonnet, en vérifiant que $l=2s$:

$$A(\text{bât}) = 2 \cdot \frac{3\sqrt{3}}{8} \cdot l^2 + 6L \cdot \frac{l}{2} \quad (29)$$

Dans notre cas, $A(\text{bât})=1.98 \times 10^5 \text{ nm}^2$. Le volume d'un bâtonnet vaut quant à lui :

$$V(\text{bât}) = \frac{3\sqrt{3}}{8} \cdot l^2 L \quad (30)$$

Dans notre cas, $V(\text{bât})=3.91 \times 10^6 \text{ nm}^3$.

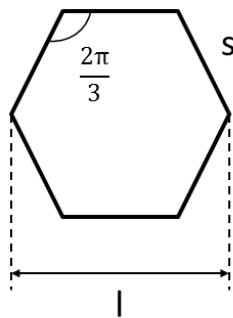


Figure 147 – Section hexagonale d'un bâtonnet.

- La masse volumique du matériau NaYF_4 vaut $\rho=4.3 \times 10^{-21} \text{ g/nm}^3$. La masse d'un bâtonnet vaut donc : $m(\text{bât})=\rho \times V(\text{bât})=4.3 \times 10^{-21} \times 3.91 \times 10^6=1.68 \times 10^{-14} \text{ g}$. Le nombre de bâtonnets vaut donc $N(\text{bât})=0.0284/1.68 \times 10^{-14}=1.69 \times 10^{12}$. Et la surface disponible en particules vaut donc :

$$A(\text{tot})= N(\text{bât}) \times A(\text{bât})=1.69 \times 10^{12} \times 1.98 \times 10^5=3.35 \times 10^{17} \text{ nm}^2=A(\text{tot}).$$

- Finalement, le taux de greffage vaut: $T=N(\text{PEG})/A(\text{tot})=24 \text{ molécules/nm}^2=T$.

7.1.4 Synthèse et caractérisation d'un cristal liquide cyanobiphényl carboxylique

Des cristaux liquides avec deux longueurs de chaîne $n=11$ et $n=6$ ont été produits. Les différentes étapes de la synthèse sont explicitées dans la Figure 148. Leur synthèse s'effectuant de la même manière, le protocole expérimental et la caractérisation par $^1\text{H-RMN}$ ne sont détaillés que pour la chaîne $n=11$. Sur les spectres RMN présentés, les chiffres écrits au-dessus des encadrés correspondent à l'intégration des pics.

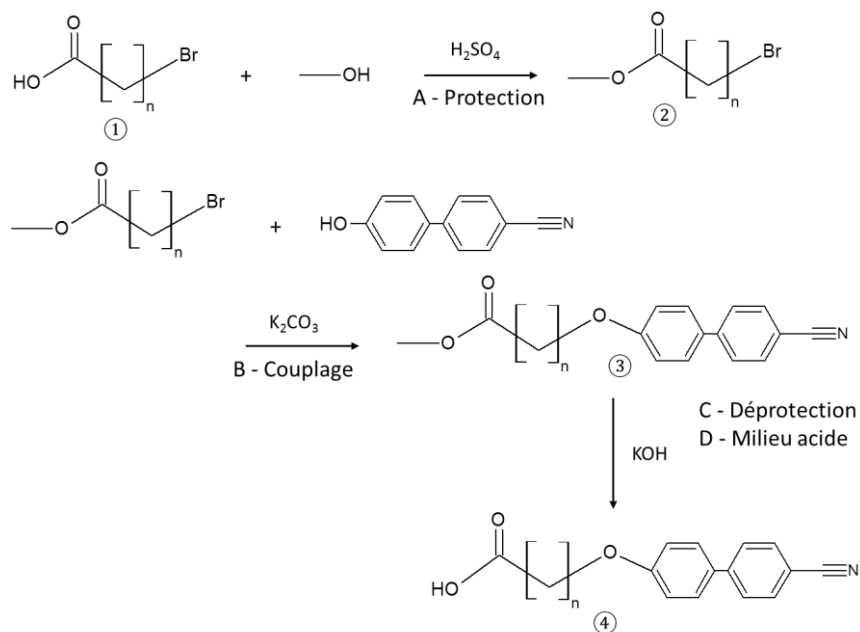


Figure 148 - Synthèse d'un cyanobiphényl carboxylique, ($n=6$ ou 11).

Protocole de synthèse d'un cyanobiphényl carboxylique ($n=11$)

Etape A : Protection par estérification

Dans un ballon tricol, 5 g (18.8 mmol, 1 eq) d'acide 11-bromoundecanoïque (**1**) et 0.1 mL d'acide sulfurique H_2SO_4 (1/10 eq, catalyseur) sont dissous dans 20 mL de méthanol. On laisse le chauffage à reflux, sous azote 24 h. L'alcool est évaporé au rotavapor. L'ester produit (**2**) est purifié par décantation dans un mélange pentane/hydrogénocarbonate de sodium NaHCO_3 saturé dans l'eau, jusqu'à obtention d'un pH neutre. Il est alors séché avec du sulfate de magnésium MgSO_4 puis le pentane est évaporé au rotavapor. Un pic supplémentaire à 3.66 ppm, correspondant au groupement méthyle de l'ester, apparaît clairement en RMN (Figure 149).

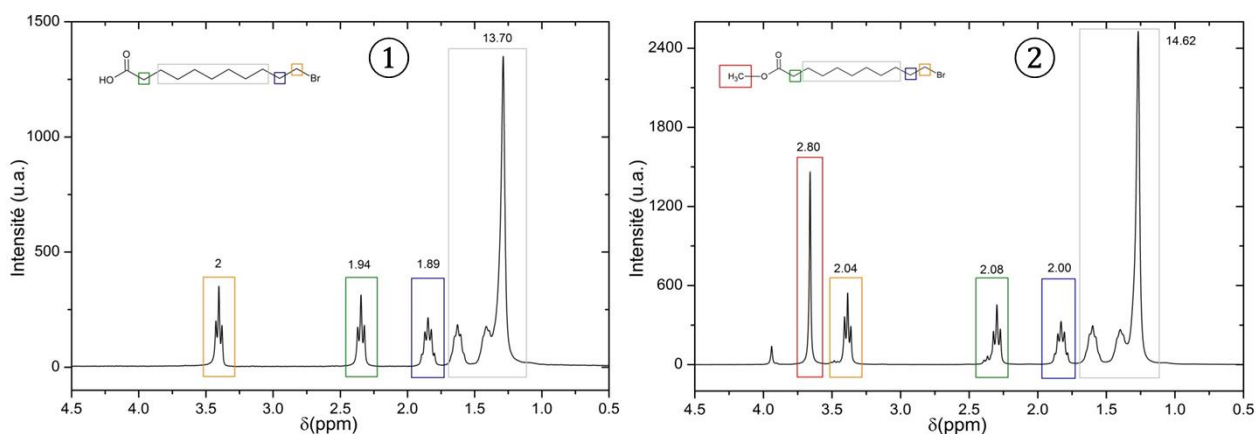


Figure 149 – Suivi $^1\text{H-RMN}$ (CDCl₃) de l'étape de protection (A).

Etape B : Couplage

0.5 g (2.6 mmol) de 4-cyano-4'-hydroxobiphényl (sel blanc) et 0.5 g de carbonate de potassium K₂CO₃ sont dissous dans 10 mL de butanone et laissés sous agitation pendant 1 h. 0.6 g d'ester (②, 2.2 mmol) est ensuite ajouté au mélange. Au bout de 24 h de chauffage à reflux à 80 °C, un précipité jaune, correspondant aux impuretés apparaît. La solution est filtrée sur fritté par Büchner puis la butanone évaporée au rotavapor. Le produit obtenu après couplage (③) est finalement purifié par recristallisation dans un mélange éther diéthylique (20 mL)/butanone (5 mL). Après filtration sur fritté de la solution refroidie, on obtient environ 1 g de produit sous forme de poudre. Le spectre RMN du cristal liquide obtenu après couplage montre nettement la présence de pics, entre 6.8 et 7.8 ppm, correspondant aux cycles aromatiques. Un pic à 4 ppm est également apparu, il correspond à la liaison supplémentaire qui a été mise en place lors de la substitution du brome (Figure 150).

Etape C : Déprotection par saponification

0.88 g de produit (③, 2.2 mmol, 1eq) est dissous dans un mélange THF/EtOH (1:1). 250 mg de KOH (2eq) dissous dans l'eau est ajouté au mélange. Après un chauffage à reflux à 90 °C pendant 4 h, on récupère 730 mg de produit sous forme de sel (④). La disparition du pic sortant à 3.66 ppm, correspondant au groupement méthyle de l'ester est bien constatée (Figure 150).

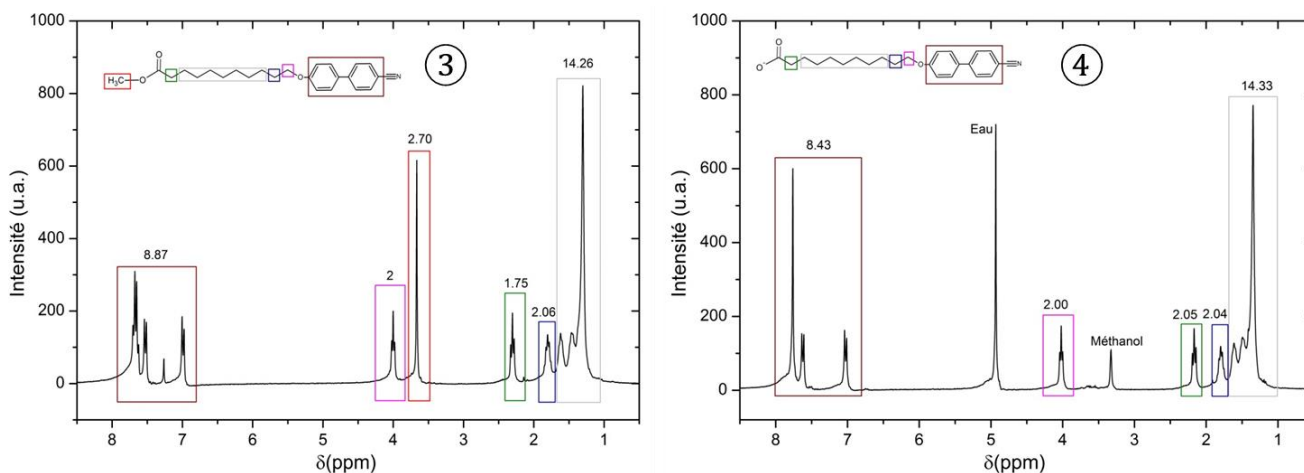


Figure 150 – Suivi ^1H -RMN des étapes de couplage (B) et de déprotection (C). Le spectre de gauche a été réalisé dans du chloroforme deutéré alors que celui de droite a été réalisé dans du méthanol deutéré. On note que le passage de la fonction carboxylate à carboxylique par ajout d'acide chlorhydrique ne modifie pas le spectre RMN.

Etape D : Passage en milieu acide

On ajoute une solution aqueuse d'acide chlorhydrique que l'on filtre pour éliminer KCl. On obtient alors le cyanobiphényle carboxylique après lavage dans l'eau et tirage sous vide. Le spectre RMN mesuré est identique à celui du sel. Chaque pic est associé à des hydrogènes particuliers dans la molécule de cristal liquide (Figure 151).

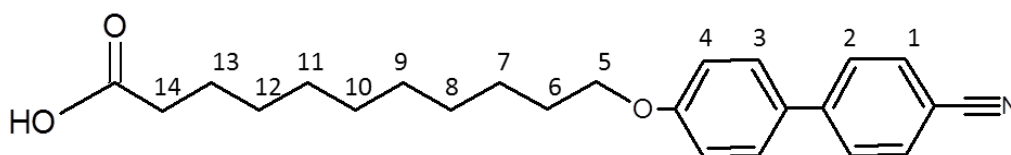


Figure 151 - Indexation des pics RMN du cristal liquide produit.

^1H -RMN du CL produit :

$\delta = 7.8(q, 4H, H_1, H_2)$ $7.6(d, 2H, H_3)$ $7.0(d, 2H, H_4)$ $4.0(t, 2H, H_5)$ $2.2(t, 2H, H_{14})$ $1.8(m, 2H, H_6)$ $1.6-1.2(m, 14H, H_7-H_{13})$. $\delta =$ déplacement chimique en ppm.

8 Bibliographie

1. Dabbousi, B O, Mikulec, F V, Heine, J R, Mattoussi, H, Ober, R, Jensen, K F, Bawendi, M G, (CdSe) ZnS Core - Shell Quantum Dots : Synthesis and Characterization of a Size Series of Highly Luminescent Nanocrystallites. *J. Phys. Chem. B* **101**, 9463–9475 (1997).
2. Liz-Marzan, L. M. Nanometals : formation and color. *Mater. Today* **26** (2004).
3. Ashrit, P. A new approach to manipulating light propagation. *SPIE Newsroom* (2010).
4. Semiconductor nanocrystallites. Available at: <http://nanocluster.mit.edu/research.php>.
5. Douglas, S. M. & Bachelet, I. A Logic-Gated Nanorobot for Targeted Transport of Molecular Payloads. *Science* **831–834** (2012).
6. Sgobba, V. & Guldi, D. M. Carbon nanotubes--electronic/electrochemical properties and application for nanoelectronics and photonics. *Chem. Soc. Rev.* **38**, 165–184 (2009).
7. Baughman, R. H., Zakhidov, A. a & de Heer, W. a. Carbon nanotubes --- the route toward applications. *Science (80-.)*. **297**, 787–92 (2002).
8. He, C, Wu, S, Zhao, N, Shi, C, Liu, E, Li, J, Carbon-encapsulated Fe₃O₄ nanoparticles as a high-rate lithium ion battery anode material. *ACS Nano* **7**, 4459–4469 (2013).
9. Liu, Y., Zhang, N., Jiao, L., Tao, Z. & Chen, J. Ultrasmall Sn Nanoparticles Embedded in Carbon as High-Performance Anode for Sodium-Ion Batteries. *Adv. Funct. Mater.* **25**, 214–220 (2015).
10. -. Available at: www.inrs.fr/.
11. Afsset. Les nanomatériaux: Effets sur la santé de l'homme et sur l'environnement. 221 (2006).
12. Kim, J., Peretti, J., Lahlil, K., Boilot, J.-P. & Gacoin, T. Optically Anisotropic Thin Films by Shear-Oriented Assembly of Colloidal Nanorods. *Adv. Mater.* **1–6** (2013).
13. Alivisatos, A. P. Semiconductor Clusters, Nanocrytsals, and Quantum Dots. *Science (80-.)*. **271**, 933–937 (1996).
14. Li, L., Walda, J., Manna, L. & Alivisatos, A. P. Semiconductor Nanorod Liquid Crystals. *Nano Lett.* **2**, 557–560 (2002).
15. Li, L. S., Marjanska, M., Park, G. H. J., Pines, A. & Alivisatos, A. P. Isotropic-liquid crystalline phase diagram of a CdSe nanorod solution. *J. Chem. Phys.* **120**, 1149–1152 (2004).
16. Carbone, L, Nobile, C, De Giorgi, M, Della Sala, F, Morello, G, Pompa, P, Hytch, M, Snoeck, E, Fiore, A, Franchini, I, Nadasan, M, Silvestre, A, Chiodo, L, Kudera, S, Cingolani,

- R, Krahné, R, Manna, L, Synthesis and micrometer-scale assembly of colloidal CdSe/CdS nanorods prepared by a seeded growth approach. *Nano Lett.* **7**, 2942–2950 (2007).
17. Hikmet, R. A. M., Chin, P. T. K., Talapin, D. V. & Weller, H. Polarized-light-emitting quantum-rod diodes. *Adv. Mater.* **17**, 1436–1439 (2005).
 18. Pelliser, L, Manceau, M, Lethiec, C, Coursault, D, Vezzoli, S, Leménager, G, Coolen, L, Devittorio, M, Pisanello, F, Carbone, L, Maitre, A, Bramati, A, Lacaze, E, Alignment of Rod-Shaped Single-Photon Emitters Driven by Line Defects in Liquid Crystals- SI. *Adv. Funct. Mater.* **25**, 1719–1726 (2015).
 19. Pluchery, O. & Carriere, M. Nanoparticules d'or. *Techniques de l'ingénieur NM900*, (2011).
 20. Huang, X, El-sayed, I, Chu, H, Pushpanketh, S, Mcdonald, J, El-sayed, M, A Gold nanorod assisted near-infrared plasmonic photothermal therapy (PPTT) of squamous cell carcinoma in mice. *Cancer Lett.* **269**, 57–66 (2008).
 21. Huang, X. H., El-Sayed, I. H., Qian, W. & El-Sayed, M. a. Cancer cell imaging and photothermal therapy in the near-infrared region by using gold nanorods. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 2115–2120 (2006).
 22. Lohse, S. E. & Murphy, C. J. The Quest for Shape Control: A History of Gold Nanorod Synthesis. *Chem. Mater.* **25**, 1250–1261 (2013).
 23. Ye, X, Gao, Y, Chen, J, Reifsnnyder, D, Zheng, C, Murray, C, Seeded growth of monodisperse gold nanorods using bromide-free surfactant mixtures. *Nano Lett.* **13**, 2163–71 (2013).
 24. Choueiri, R. M., Galati, E. & Klinkova, A. Linear assembly of patchy and non-patchy nanoparticles. *Faraday Discuss.* (2016).
 25. Petukhova, A., Greener, J., Liu, K., Nykypanchuk, D. & Nicolaÿ, R. Standing Arrays of Gold Nanorods End-Tethered with Polymer Ligands. *Small* **5**, 731–737 (2012).
 26. Mayer, M., Tebbe, M., Kuttner, C. & Schnepf, M. J. Template-assisted colloidal self-assembly of macroscopic magnetic metasurfaces. *Faraday Discuss.* (2016).
 27. Thai, T, Zheng, Y, Ng, S, Mudie, S, Altissimo, M, Bach, U, Self-assembly of vertically aligned gold nanorod arrays on patterned substrates. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **51**, 8732–8735 (2012).
 28. van der Zande, B. M. I., Koper, G. J. M. & Lekkerkerker, H. N. W. Alignment of Rod-Shaped Gold Particles by Electric Fields. *J. Phys. Chem. B* **103**, 5754–5760 (1999).
 29. Zhang, Q., Lü, F., Li, C., Wang, Y. & Wan, H. An Efficient Synthesis of Helical Mesoporous Silica Nanorods. *Chem. Lett.* **35**, 190–191 (2006).

30. Kuijk, A., Van Blaaderen, A. & Imhof, A. Synthesis of monodisperse, rodlike silica colloids with tunable aspect ratio. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 2346–2349 (2011).
31. Kuijk, A., Troppenz, T., Filion, L., Imhof, A., van Roij, R., Dijkstra, M., van Blaaderen, A., Effect of external electric fields on the phase behavior of colloidal silica rods. *Soft Matter* **10**, 6249–6255 (2014).
32. Lemaire, B. J., Davidson, P., Ferré, J., Jamet, J. P., Panine, P., Dozov, I., Jolivet, J. P., Outstanding Magnetic Properties of Nematic Suspensions of Goethite (α -FeOOH) Nanorods. *Phys. Rev. Lett.* **88**, 125507 (2002).
33. Lemaire, B. J., Davidson, P., Ferré, J., Jamet, J. P., Petermann, D., Panine, P., Dozov, I., Jolivet, J. P., Physical properties of aqueous suspensions of goethite (α -FeOOH) nanorods. *Eur. Phys. J. E* **13**, 291–308 (2004).
34. Vroege, G. J., Thies-Weesie, D. M. E., Petukhov, A. V., Lemaire, B. J. & Davidson, P. Smectic liquid-crystalline order in suspensions of highly polydisperse goethite nanorods. *Adv. Mater.* **18**, 2565–2568 (2006).
35. Lemaire, B. J., Davidson, P., Ferré, J., Jamet, J. P., Petermann, D., Panine, P., Dozov, I., Jolivet, J. P., The complex phase behaviour of suspensions of goethite (α -FeOOH) nanorods in a magnetic field. *Faraday Discuss.* **128**, 271–283 (2005).
36. Thies-Weesie, D. M. E., De Hoog, J. P., Henar Hernandez Mendiola, M., Petukhov, A. V. & Vroege, G. J. Synthesis of goethite as a model colloid for mineral liquid crystals. *Chem. Mater.* **19**, 5538–5546 (2007).
37. Douce, J. Matériaux nanocomposites pour revêtement antirayure sur verres ophtalmologiques organiques. (2003).
38. Buining, P. A., Pathmamanoharan, C., Jansen, J. B. H. & Lekkerkerker, H. N. W. Preparation of Colloidal Boehmite Needles by Hydrothermal Treatment of Aluminum Alkoxide Precursors. *J. Am. Ceram. Soc.* **74**, 1303–1307 (1991).
39. Philipse, A. P. & Wierenga, A. M. On the Density and Structure Formation in Gels and Clusters of Colloidal Rods and Fibers. *Langmuir* **14**, 49–54 (1998).
40. Boger, D. V, Wierenga, A. M., Philipse, A. P. & Lekkerkerker, H. N. W. Aqueous Dispersions of Colloidal Boehmite: Structure, Dynamics, and Yield Stress of Rod Gels. *Langmuir* **7463**, 55–65 (1998).
41. Shen, S. C., Chen, Q., Chow, P. S., Tan, G. H., Zeng, X. T., Wang, Z., Tan, R, Steam-assisted solid wet-gel synthesis of high-quality nanorods of boehmite and alumina. *J. Phys. Chem. C* **111**, 700–707 (2007).
42. Bai, Y., Angelis, F. D., Bisquert, J. & Wang, P. Titanium dioxide nanomaterials for photocatalytic applications. *Chem. Rev.* 10131–10176 (2014).

43. Cozzoli, P. D., Kornowski, A. & Weller, H. Low-Temperature Synthesis of Soluble and Processable Organic-Capped Anatase TiO₂ Nanorods. *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 14539–14548 (2003).
44. Joo, J., Kwon, S. G., Yu, T., Cho, M., Lee, J., Yoon, J., Large-Scale Synthesis of TiO₂ Nanorods via Nonhydrolytic Sol-Gel Ester Elimination Reaction and Their Application to Photocatalytic Inactivation of E.coli. *J. Phys. Chem. B* **109**, 15297–15302 (2005).
45. Koo, B., Park, J., Kim, Y., Choi, S., Sung, Y., Hyeon, T., Simultaneous Phase-and Size-Controlled Synthesis of TiO₂ Nanorods via Non-Hydrolytic Sol-Gel Reaction of Syringe Pump Delivered Precursors. *J. Phys. Chem. B* **110**, 24318–24323 (2006).
46. Buonsanti, R., Grillo, V., Carlino, E., Giannini, C., Kipp, T., Cingolani, R., Cozzoli, P. D., Nonhydrolytic Synthesis of High-Quality Anisotropically Shaped Brookite TiO₂ Nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 11223–11233 (2008).
47. Meuer, S., Oberle, P., Theato, P., Tremel, W. & Zentel, R. Liquid crystalline phases from polymer-functionalized TiO₂ nanorods. *Adv. Mater.* **19**, 2073–2078 (2007).
48. Dessombz, A., Chiche, D., Davidson, P., Panine, P., Chanéac, C., Jolivet, J. P., Design of liquid-crystalline aqueous suspensions of rutile nanorods: Evidence of anisotropic photocatalytic properties. *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 5904–5909 (2007).
49. Dessombz, A., Pasquier, C. R., Davidson, P. & Chanéac, C. Evidence for photoconductivity anisotropy in aligned TiO₂ nanorod films. *J. Phys. Chem. C* **114**, 19799–19802 (2010).
50. R. Gordon, T., Cargnello, M., Paik, T., Mangolini, F., Weber, R., Fornasiero, P., Murray, C., Nonaqueous synthesis of TiO₂ nanocrystals using TiF₄ to engineer morphology, oxygen vacancy concentration, and photocatalytic activity. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 6751–6761 (2012).
51. Kim, J., de la Cotte, A., Deloncle, R., Archambeau, S., Biver, C., Cano, J.-P., Lahlil, K., Boilot, J.-P., Grelet, E., Gacoin, T., LaPO₄ Mineral Liquid Crystalline Suspensions with Outstanding Colloidal Stability for Electro-Optical Applications. *Adv. Funct. Mater.* **22**, 4949–4956 (2012).
52. De la Cotte, A., Merzeau, P., Kim, J., Lahlil, K., Boilot, J.-P., Gacoin, T., Grelet, E., Electric field induced birefringence in non-aqueous dispersions of mineral nanorods. *Soft Matter* **11**, 6595–6603 (2015).
53. Kim, J., Martinelli, L., Lahlil, K., Boilot, J. P., Gacoin, T., Peretti, J., Optimized combination of intrinsic and form birefringence in oriented LaPO₄ nanorod assemblies. *Appl. Phys. Lett.* **105**, (2014).

54. Wang, F., Han, Y., Lim, C., Lu, Y., Wang, J., Xu, J., Chen, H., Zhang, C., Hong, M., Liu, X., Simultaneous phase and size control of upconversion nanocrystals through lanthanide doping. *Nature* **463**, 1061–5 (2010).
55. Wu, S., Liu, Y., Chang, J. & Zhang, S. Ligand dynamic effect on phase and morphology control of hexagonal NaYF₄. *CrystEngComm* **16**, 4472 (2014).
56. Zhang, F., Li, J., Shan, J., Xu, L. & Zhao, D. Shape, size, and phase-controlled rare-earth fluoride nanocrystals with optical up-conversion properties. *Chem. - A Eur. J.* **15**, 11010–11019 (2009).
57. Wang, F. & Liu, X. Upconversion Multicolor Fine-Tuning: Visible to Near-Infrared Emission from Lanthanide-Doped NaYF₄ nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 5642–5643 (2008).
58. Chen, G., Qiu, H., Fan, R., Hao, S., Tan, S., Yang, C., Han, G., Lanthanide-doped ultrasmall yttrium fluoride nanoparticles with enhanced multicolor upconversion photoluminescence. *J. Mater. Chem.* **22**, 20190 (2012).
59. Prasad, P. N. *Introduction to nanomedicine and nanobioengineering*. (2012).
60. Ivaturi, A., Macdougall, S., Marton-Rodriguez, R., Quintanilla, M., Marques-Hueso, J., Krämer, K., Meijerink, A., Richards, B., Optimizing infrared to near infrared upconversion quantum yield of beta-NaYF₄:Er³⁺ in fluoropolymer matrix for photovoltaic devices. *J. Appl. Phys.* **114**, (2013).
61. Mialon, G., Türkcan, S., Dantelle, G., Collins, D., Hadjipanayi, M., Taylor, R., Gacoin, T., Alexandrou, A., Boilot, J. P., High up-conversion efficiency of YVO₄:Yb,Er nanoparticles in water down to the single-particle level. *J. Phys. Chem. C* **114**, 22449–22454 (2010).
62. Martínez, A., Morales, J., Díaz-Torres, L. A., Salas, P., De La Rosa, E., Oliva, J., Desirena, H., Green and red upconverted emission of hydrothermal synthesized Y₂O₃:Er³⁺-Yb³⁺ nanophosphors using different solvent ratio conditions. *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* **174**, 164–168 (2010).
63. Patra, A., Friend, C. S., Kapoor, R. & Prasad, P. N. Effect of crystal nature on upconversion luminescence in Er³⁺:ZrO₂ nanocrystals. *Appl. Phys. Lett.* **83**, 284–286 (2003).
64. Abel, K. A., Boyer, J. C. & Van Veggel, F. C. J. M. Hard proof of the NaYF₄/NaGdF₄ nanocrystal core/shell structure. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 14644–14645 (2009).
65. Boyer, J. C., Cuccia, L. A. & Capobianco, J. A. Synthesis of colloidal upconverting NaYF₄: Er³⁺/Yb³⁺ and Tm³⁺/Yb³⁺ monodisperse nanocrystals. *Nano Lett.* **7**, 847–852 (2007).
66. Mai, H., Zhang, Y., Si, R., Yan, Z., Sun, L., You, L., Yan, C., High-quality sodium rare-earth fluoride nanocrystals: controlled synthesis and optical properties. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 6426–6436 (2006).

67. Mai, H., Zhang, Y., Sun, L. & Yan, C. Size- and Phase-Controlled Synthesis of Monodisperse NaYF₄:Yb,Er Nanocrystals from a Unique Delayed Nucleation Pathway Monitored with Upconversion Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* **111**, 13730–13739 (2007).
68. Ye, X., Collins, J., Kang, Y., Chen, J., Chen, D., Yodh, A., Murray, C., Morphologically controlled synthesis of colloidal upconversion nanophosphors and their shape-directed self-assembly. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **107**, 22430–5 (2010).
69. Voorhees, P. W. The Theory of Ostwald Ripening. *J. Stat. Phys.* **38**, 231–252 (1985).
70. Qian, H.-S. & Zhang, Y. Synthesis of hexagonal-phase core-shell NaYF₄ nanocrystals with tunable upconversion fluorescence. *Langmuir* **24**, 12123–5 (2008).
71. Boyer, J.-C., Manseau, M.-P., Murray, J. I. & van Veggel, F. C. J. M. Surface modification of upconverting NaYF₄ nanoparticles with PEG-phosphate ligands for NIR (800 nm) biolabeling within the biological window. *Langmuir* **26**, 1157–64 (2010).
72. Johnson, N. J., Sangeetha, N. M., Boyer, J. C. & van Veggel, F. C. Facile ligand-exchange with polyvinylpyrrolidone and subsequent silica coating of hydrophobic upconverting β -NaYF₄: Yb³⁺/Er³⁺ nanoparticles. *Nanoscale* **2**, 771–777 (2010).
73. Li, Z. & Zhang, Y. An efficient and user-friendly method for the synthesis of hexagonal-phase NaYF₄:Yb,Er/Tm nanocrystals with controllable shape and upconversion fluorescence. *Nanotechnology* **19**, 345606 (2008).
74. Chen, Z., Chen, H., Hu, H., Yu, M., Li, F., Versatile Synthesis Strategy for Carboxylic Acid - functionalized Upconverting Nanophosphors as Biological Labels. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 3023–3029 (2008).
75. Li, P., Peng, Q. & Li, Y. Dual-Mode luminescent colloidal spheres from monodisperse rare-earth fluoride nanocrystals. *Adv. Mater.* **21**, 1945–1948 (2009).
76. Wang, L. & Li, Y. Controlled Synthesis and Luminescence of Lanthanide Doped. *Chem. Mater.* **19**, 727–734 (2007).
77. Liang, X., Wang, X., Zhuang, J., Peng, Q. & Li, Y. Synthesis of NaYF₄ nanocrystals with predictable phase and shape. *Adv. Funct. Mater.* **17**, 2757–2765 (2007).
78. Zhang, Q., Song, K., Zhao, J., Kong, X., Sun, Y., Liu, X., Zhang, Y., Zeng, Q., Zhang, H., Hexanedioic acid mediated surface-ligand-exchange process for transferring NaYF₄:Yb/Er (or Yb/Tm) up-converting nanoparticles from hydrophobic to hydrophilic. *J. Colloid Interface Sci.* **336**, 171–5 (2009).
79. Wang, L. & Li, Y. Na (Y_{1.5}Na_{0.5})F₆ Single-Crystal Nanorods as Multicolor Luminescent Materials. *Nano Lett.* **6**, (2006).
80. Shannon, R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallogr. Sect. A* **32**, 751–767 (1976).
81. Yi, G. S. & Chow, G. M. Synthesis of Hexagonal-Phase NaYF₄:Yb,Er and

- NaYF₄:Yb,Tm Nanocrystals with Efficient Up-Conversion Fluorescence. *Adv. Funct. Mater.* **16**, 2324–2329 (2006).
82. Damasco, J., Chen, G., Shao, W., Agren, H., Huang, H., Song, W., Lovell, J., Prasad, P., Size-Tunable and Monodisperse Tm³⁺/Gd³⁺ -Doped Hexagonal NaYbF₄ Nanoparticles with Engineered Efficient Near Infrared-to-Near Infrared Upconversion for In Vivo Imaging. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6**, 13884–13893 (2014).
 83. Komban, R., Klare, J., Voss, B., Nordmann, J., Steinhoff, H., Haase, M., An electron paramagnetic resonance spectroscopic investigation on the growth mechanism of NaYF₄:Gd nanocrystals. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **51**, 6506–10 (2012).
 84. Suter, J. D., Pekas, N., Berry, M. T. & May, P. S. Real-Time-Monitoring of the Synthesis of NaYF₄: 17% Yb, 3% Er Nanocrystals Using NIR-to-Visible Upconversion Luminescence. *J. Phys. Chem. C* **118**, 13238–13247 (2014).
 85. Thoma, R. E., Insley, H. & Hebert, G. M. The Sodium Fluoride-Lanthanide Trifluoride Systems. *Inorg. Chem.* **5**, 1222–1229 (1966).
 86. Lutterotti, L. & Bortolotti, M. Object oriented programming and fast computation techniques in Maud, a program for powder diffraction analysis written in java. *IUCr Comppcomm Newslett.* **43-50**, (2003).
 87. Tusseau-nenez, S., Roussière, B., Barré-boscher, N., Gottberg, A., Corradetti, S., Andrighetto, A., Cheikh, M., Essabaa, S., Franberg-delahaye, H., Grinyer, J., Joanny, L., Lau, C., Le, J., Raynaud, M., Saïd, A., Stora, T., Tougait, O., Characterization of uranium carbide target materials to produce neutron-rich radioactive beams. *Nucl. Inst. Methods Phys. Res. B* **370**, 19–31 (2016).
 88. Klier, D. T. & Kumke, M. U. Upconversion luminescence properties of NaYF₄:Yb:Er nanoparticles codoped with Gd³⁺. *J. Phys. Chem. C* **119**, 3363–3373 (2015).
 89. Philibert, J., Vignes, A., Bréchet, Y. & Combrade, P. *Métallurgie, du minerais au matériau.* (2002).
 90. Grzechnik, A., Bouvier, P., Mezouar, M., Mathews, M.D., Tyagi, A.K., Köhler, J., Hexagonal Na_{1.5}Y_{1.5}F₆ at High Pressures. *J. Solid State Chem.* **165**, 159–164 (2002).
 91. Benyettou, F., Guenin, E., Lalatonne, Y. & Motte, L. Microwave assisted nanoparticle surface functionalization. *Nanotechnology* **22**, 055102 (2011).
 92. Rouxel, J., Tournoux, M. & Brec, R. *Soft Chemistry routes to new Materials.* (1994).
 93. Muhr, V., Wilhelm, S., Hirsch, T. & Wolfbeis, O. S. Upconversion nanoparticles: From hydrophobic to hydrophilic surfaces. *Acc. Chem. Res.* **47**, 3481–3493 (2014).
 94. Zhou, H. P., Xu, C. H., Sun, W. & Yan, C. H. Clean and flexible modification strategy for carboxyl/aldehyde - functionalized upconversion nanoparticles and their optical applications. *Adv. Funct. Mater.* **19**, 3892–3900 (2009).
 95. Hu, H., Yu, M., Li, F., Chen, Z., Gao, X., Xiong, L., Huang, C., Hu, H. *et al.* Facile

- epoxidation strategy for producing amphiphilic up-converting rare-earth nanophosphors as biological labels. *Chem. Mater.* **20**, 7003–7009 (2008).
96. Chen, B., Dong, B., Wang, J., Zhang, S., Xu, L., Yu, W., Song, H., Amphiphilic silane modified NaYF₄:Yb,Er loaded with Eu(TTA)₃(TPPO)₂ nanoparticles and their multi-functions: dual mode temperature sensing and cell imaging. *Nanoscale* **5**, 8541–9 (2013).
 97. Li, L., Zhang, R., Yin, L., Zheng, K., Qin, W., Selvin, P., Lu, Y., Biomimetic surface engineering of lanthanide-doped upconversion nanoparticles as versatile bioprobes. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **51**, 6121–6125 (2012).
 98. Park, Y., Kim, J., Lee, K., Jeon, K., Na, H., Yu, J., Kim, H., Lee, N., Choi, S., Baik, S., Kim, H., Park, S., Park, B., Kim, Y., Lee, S., Yoon, S., Song, I., Moon, W., Suh, Y., Hyeon, T., Nonblinking and nonbleaching upconverting nanoparticles as an optical imaging nanoprobe and T1 magnetic resonance imaging contrast agent. *Adv. Mater.* **21**, 4467–4471 (2009).
 99. Cui, S., Chen, H., Zhu, H., Tian, J., Chi, X., Qian, Z., Amphiphilic chitosan modified upconversion nanoparticles for in vivo photodynamic therapy induced by near-infrared light. *J. Mater. Chem.* **22**, 4861 (2012).
 100. Jiang, G., Pichaandi, J., Johnson, N. J. J., Burke, R. D. & Van Veggel, F. C. J. M. An effective polymer cross-linking strategy to obtain stable dispersions of upconverting NaYF₄ nanoparticles in buffers and biological growth media for biolabeling applications. *Langmuir* **28**, 3239–3247 (2012).
 101. Hu, H., Xiong, L., Zhou, J., Li, F., Cao, T., Huang, C., Multimodal-Luminescence Core-Shell Nanocomposites for Targeted Imaging of Tumor Cells. *Chem. - A Eur. J.* **15**, 3577–3584 (2009).
 102. Liu, B., Li, C., Yang, D., Hou, Z., Ma, P., Cheng, Z., Lian, H., Huang, S., Lin, J., Upconversion-Luminescent Core/Mesoporous-Silica-Shell-Structured β-NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺@SiO₂@mSiO₂ Composite Nanospheres: Fabrication and Drug-Storage/Release Properties. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 1906–1913 (2014).
 103. Zhang, Y. & Hong, Z. Synthesis of lanthanide-doped NaYF₄@TiO₂ core-shell composites with highly crystalline and tunable TiO₂ shells under mild conditions and their upconversion-based photocatalysis. *Nanoscale* **5**, 8930–3 (2013).
 104. Sudheendra, L., Ortalan, V., Dey, S., Browning, N. D. & Kennedy, I. M. Plasmonic enhanced emissions from cubic NaYF₄:Yb:Er/Tm nanophosphors. *Chem. Mater.* **23**, 2987–2993 (2011).
 105. Zhang, H., Li, Y., Ivanov, I., Qu, Y., Huang, Y., Duan, X., Plasmonic modulation of the upconversion fluorescence in NaYF₄:Yb/Tm hexaplate nanocrystals using gold nanoparticles or nanoshells. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **49**, 2865–2868 (2010).
 106. Dong, B., Xu, S., Sun, J., Bi, S., Li, D., Bai, X., Wang, Y., Wang, L., Song, H., Multifunctional NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺@Ag core/shell nanocomposites: integration of

- upconversion imaging and photothermal therapy. *J. Mater. Chem.* **21**, 6193 (2011).
107. Kim, M., Chen, Y., Liu, Y. & Peng, X. Super-stable, high-quality Fe₃O₄ dendron-nanocrystals dispersible in both organic and aqueous solutions. *Adv. Mater.* **17**, 1429–1432 (2005).
108. De Palma, R., Peeters, S., Van Bael, M., Van Den Rul, H., Bonroy, K., Laureyn, W., Silane ligand exchange to make hydrophobic superparamagnetic nanoparticles water-dispersible. *Chem. Mater.* **19**, 1821–1831 (2007).
109. Zhang, T., Ge, J., Hu, Y. & Yin, Y. A General Approach for Transferring Hydrophobic Nanocrystals into Water. *Nanoletters* **7**, 3203–3207 (2007).
110. Kim, S. & Bawendi, M. G. Oligomeric Ligands for Luminescent and Stable Nanocrystal Quantum Dots. *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 14652–14653 (2003).
111. Dubois, F., Mahler, B., Dubertret, B., Doris, E. & Mioskowski, C. A versatile strategy for quantum dot ligand exchange. *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 482–483 (2007).
112. Kumar, R., Nyk, M., Ohulchansky, T. Y., Flask, C. A. & Prasad, P. N. Combined optical and MR bioimaging using rare earth ion doped NaYF₄ nanocrystals. *Adv. Funct. Mater.* **19**, 853–859 (2009).
113. Nyk, M., Kumar, R., Ohulchansky, T. Y., Bergey, E. J. & Prasad, P. N. High Contrast in Vitro and in Vivo Photoluminescence Bioimaging Using Near Infrared to Near Infrared Up-Conversion in Tm³⁺ and Yb³⁺ Doped Fluoride Nanophosphors. *Nano Lett.* **8**, 3834–3838 (2008).
114. Voliani, V., Gonzalez-Bejar, M., Herranz-Perez, V., Duran-Moreno, M., Signore, G., Garcia-Verdugo, J., Perez-Prieto, J., Orthogonal functionalisation of upconverting NaYF₄ nanocrystals. *Chem. - A Eur. J.* **19**, 13538–13546 (2013).
115. Liras, M., Gonzalez-Bejar, M., Peinado, E., Frances-Soriano, L., Perez-Prieto, J., Quijada-Garrido, I., Garcia, O., Thin amphiphilic polymer-capped upconversion nanoparticles: Enhanced emission and thermoresponsive properties. *Chem. Mater.* **26**, 4014–4022 (2014).
116. Bogdan, N., Vetrone, F., Roy, R. & Capobianco, J. a. Carbohydrate-coated lanthanide-doped upconverting nanoparticles for lectin recognition. *J. Mater. Chem.* **20**, 7543 (2010).
117. Xia, L., Kong, X., Liu, X., Tu, L., Zhang, Y., Chang, Y., Liu, K., Shen, D., Zhao, H., Zhang, H., An upconversion nanoparticle - Zinc phthalocyanine based nanophotosensitizer for photodynamic therapy. *Biomaterials* **35**, 4146–4156 (2014).
118. Cao, T., Yang, T., Gao, Y., Yang, Y., Hu, H., Li, F., Water-soluble NaYF₄:Yb/Er upconversion nanophosphors: Synthesis, characteristics and application in bioimaging. *Inorg. Chem. Commun.* **13**, 392–394 (2010).
119. Xiong, L., Yang, T., Yang, Y., Xu, C. & Li, F. Long-term in vivo biodistribution imaging and toxicity of polyacrylic acid-coated upconversion nanophosphors.

- Biomaterials* **31**, 7078–7085 (2010).
120. Zhao, G., Tong, L., Cao, P., Nitz, M. & Winnik, M. A. Functional PEG-PAMAM-tetraphosphonate capped NaLnF₄ nanoparticles and their colloidal stability in phosphate buffer. *Langmuir* **30**, 6980–6989 (2014).
 121. Wilhelm, S., Kaiser, M., Würth, C., Heiland, J., Carrillo-Carrion, C., Muhr, V., Wolfbeis, O., Parak, W., Resch-Genger, U., Hirsch, T., Water dispersible upconverting nanoparticles: effects of surface modification on their luminescence and colloidal stability. *Nanoscale* **7**, 1403–10 (2015).
 122. Overbeek, J. T. G. *Colloidal dispersions*. (1982).
 123. Derjaguin, B. & Landau, L. Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes. *Acta Physicochim URSS* **14**, 633–662 (1941).
 124. Kramer, K., Biner, D., Frei, G., Gu, H., Hehlen, M., Lu, S., Hexagonal Sodium Yttrium Fluoride Based Green and Blue Emitting Upconversion Phosphors. *Chem. Mater.* **28**, 1244–1251 (2004).
 125. Ji, X., Song, X., Li, J., Bai, Y., Yang, W., Peng, X., Size control of gold nanocrystals in citrate reduction: The third role of citrate. *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 13939–13948 (2007).
 126. Frens, G. Controlled Nucleation for the Regulation of the Particle Size in Monodisperse Gold Suspensions. *Nat. Phys. Sci.* **241**, 20–22 (1973).
 127. Zhang, S., Wang, J., Xu, W., Chen, B., Yu, W., Xu, L., Song, H., Fluorescence resonance energy transfer between NaYF₄:Yb,Tm upconversion nanoparticles and gold nanorods: Near-infrared responsive biosensor for streptavidin. *J. Lumin.* **147**, 278–283 (2014).
 128. Lutz, J.-F., Stiller, S., Hoth, A., Kaufner, L., Pison, U., Cartier, R., One-pot synthesis of pegylated ultrasmall iron-oxide nanoparticles and their in vivo evaluation as magnetic resonance imaging contrast agents. *Biomacromolecules* **7**, 3132–3138 (2006).
 129. Benyettou, F., Chebbi, I., Motte, L. & Seksek, O. Magnetoliposome for alendronate delivery. *J. Mater. Chem.* **21**, 4813 (2011).
 130. Alexandre, C. & Meunier, J.-P. *La maladie osseuse de Paget: diagnostic et stratégie thérapeutique*. (1998).
 131. Meloun, M., Ferencíková, Z., Netolická, L. & Pekárek, T. Thermodynamic Dissociation Constants of Alendronate and Ibandronate by Regression Analysis of Potentiometric Data. *J. Chem. Eng. Data* **56**, 3848–3854 (2011).
 132. Tang, B., Xing, Y., Li, P., Zhang, N., Yu, F., Yang, G., A rhodamine-based fluorescent probe containing a Se-N bond for detecting thiols and its application in living cells. *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 11666–11667 (2007).

133. Reddy, G., Bhojani, M., McConville, P., Moody, J., Moffat, B., Hall, D., Kim, G., Koo, Y., Woolliscroft, M., Sugai, J., Johnson, T., Philbert, M., Kopelman, R., Rehemtulla, A., Ross, B., Vascular targeted nanoparticles for imaging and treatment of brain tumors. *Clin. Cancer Res.* **12**, 6677–6686 (2006).
134. Bertorelle, F., Wilhelm, C., Roger, J., Gazeau, F., Ménager, C., Cabuil, V., Fluorescence-modified superparamagnetic nanoparticles: Intracellular uptake and use in cellular imaging. *Langmuir* **22**, 5385–5391 (2006).
135. Schadt, M. & Helfrich, W. Voltage-dependent optical activity of a twisted nematic liquid crystal. *Appl. Phys. Lett.* **18**, 127–128 (1971).
136. Zocher, V. H. Über freiwillige Strukturbildung in Solen. *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **147**, 91–109 (1925).
137. Onsager, L. The effects of shape on the interaction of colloidal particles. 627–659 (1949).
138. Vroege, G. J. & Lekkerkerker, H. N. W. Phase transitions in lyotropic colloidal and polymer liquid crystals. *Rep. Prog. Phys.* **55**, 1241–1309 (1992).
139. Davidson, P. Vanadium pentoxide gels: From ‘chimie douce’ to ‘matière molle’. *Comptes Rendus Chim.* **13**, 142–153 (2010).
140. May, K., Stannarius, R., Klein, S. & Eremin, A. Electric-field-induced phase separation and homogenization dynamics in colloidal suspensions of dichroic rod-shaped pigment particles. *Langmuir* **30**, 7070–7076 (2014).
141. O’Konski, C. T. & Krause, S. Theory of the Kerr constant of rigid conducting dipolar macromolecules. *J. Phys. Chem.* **74**, 3243–3250 (1970).
142. O’Konski, C. T., Yoshioka, K. & Orttung, W. H. Electric properties of macromolecules. iv. determination of electric and optical parameters from saturation of electric birefringence in solutions. *J. Phys. Chem.* **63**, 1558–1565 (1959).
143. Jennings, B. R. & Nash, M. Electric Birefringence Characterization of Hesperidin Crystals. *J. Colloid Interface Sci.* **131**, (1989).
144. Isherwood, R. & Jennings, B. R. Electrooptical Characteristics of Chrysotile Asbestos Sols. *J. Colloid Interface Sci.* **108**, 462–470 (1985).
145. Yoshioka, K. & O’Konski, C. T. Electric properties of macromolecules. *Biopolymers* **4**, 499–507 (1966).
146. Morris, V. J. & Jennings, B. R. Reduced electric dipole moments and polarizabilities of rigid colloids from electric birefringence data. *J. Colloid Interface Sci.* **66**, 313–322 (1978).
147. Fairey, R. C. & Jennings, B. R. Electrooptical study of the effect of surfactant on attapulgite clay sol stability. *J. Colloid Interface Sci.* **85**, 205–215 (1982).
148. Shah, M. J., Thompson, D. C. & Hart, C. M. Reversal of Electro-Optical Birefringence

- in Bentonite Suspensions. *J. Phys. Chem.* **67**, 1170–1178 (1963).
149. Zhivkov, A. M. & Stoylov, S. P. Electro-optical characterization of aqueous laponite suspensions. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **209**, 315–318 (2002).
 150. Jimenez, M. L., Fornasari, L., Mantegazza, F., Mourad, M. C. D. & Bellini, T. Electric birefringence of dispersions of platelets. *Langmuir* **28**, 251–258 (2012).
 151. Antonova, K., Dozov, I., Davidson, P. & Paineau, E. Electric-Field Effects in Aqueous Suspensions of Beidellite Clay Detected by Electro-Optical and SAXS Experiments. *Bulg. J. Phys.* **39**, 72–91 (2012).
 152. Batra, S., Unsal, E. & Cakmak, M. Directed Electric Field Z-Alignment Kinetics of Anisotropic Nanoparticles for Enhanced Ionic Conductivity. *Adv. Funct. Mater.* **24**, 7698–7708 (2014).
 153. Batra, S. & Cakmak, M. Ultra-Capacitor Flexible Films with Tailored Dielectric Constant using Electric Field Assisted Assembly of Nanoparticles. *Nanoscale* 20571–20583 (2015).
 154. Peikov, V., Sasai, R., Tanigawa, M., Petkanchin, I. & Yamaoka, K. Electrooptics of β -FeOOH particle in aqueous media. *J. Colloid Interface Sci.* **295**, 445–456 (2006).
 155. He, Y., Liu, C., Jiang, H., Guo, W., Shen, L., Chen, W., The light trapping enhancement of inverted polymer solar cells by introducing NaYF₄ nanoparticles. *Synth. Met.* **195**, 117–121 (2014).
 156. Hong, S. H., Shen, T. Z. & Song, J. K. Electro-optical Characteristics of Aqueous Graphene Oxide Dispersion Depending on Ion Concentration. *J. Phys. Chem. C* **118**, 26304–26312 (2014).
 157. Zhivkov, A. M., Van Der Zande, B. M. I. & Stoylov, S. P. Electro-optics of metal particles: Electric birefringence of gold rods. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **209**, 299–303 (2002).
 158. Dunmur, D. A. & Tomes, A. E. *Molecular Crystals and Liquid Crystals.* (1981).
 159. Hisakado, Y., Kikuchi, H., Nagamura, T. & Kajiyama, T. Large electro-optic Kerr effect in polymer-stabilized liquid-crystalline blue phases. *Adv. Mater.* **17**, 96–98 (2005).
 160. Dozov, I., Paineau, E., Davidson, P., Antonova, K., Baravian, C., Bihannic, I., Michot, L. J., Electric-Field-Induced Perfect Anti-Nematic Order in Isotropic Aqueous Suspensions of a Natural Beidellite Clay. *J. Phys. Chem.* **115**, 7751–7765 (2011).
 161. Shen, T.-Z., Hong, S.-H. & Song, J.-K. Electro-optical switching of graphene oxide liquid crystals with an extremely large Kerr coefficient. *Nat. Mater.* **13**, 394–9 (2014).
 162. Wiener, O. -. *Abh. Sachs. Ges. Wiss.* **32**, 509 (1912).
 163. Bragg, W. L. & Pippard, A. B. The Form Birefringence of Macromolecules. *Acta Crystallogr.* **6**, 865–867 (1953).

164. Twersky, V. Form and intrinsic birefringence. *J. Opt. Soc. Am.* **65**, 239–245 (1975).
165. Taylor, E. W. & Cramer, W. Birefringence of protein solutions and biological systems. I. *Biophys. J.* **3**, 127–141 (1963).
166. Oldenbourg, R. & Ruiz, T. Birefringence of macromolecules Wiener’s theory revisited, with applications to DNA and tobacco mosaic virus. *Biophys. J.* **56**, 195–205 (1989).
167. Stoner, E. C. The demagnetizing factors for ellipsoids. *Philos. Mag.* **36**, 803 (1945).
168. Landau, E. M. L. L. D. & Pitaevskii, L. P. *Electrodynamics of Continuous Media*. (1984).
169. Hecht, E. *Optics*. (1987).
170. Saito, Y., Hirata, M., Tada, H. & Hyodo, M. Electrically switchable window using a suspension of TiO_xN_y particles. *Appl. Phys. Lett.* **63**, 1319–1321 (1993).
171. Berg, H. C. *Random Walks in Biology*. (1993).
172. Saville, D. A., Bellini, T., Degiorgio, V. & Mantegazza, F. Extended Maxwell-Wagner theory for the electric birefringence of charged colloids. *J. Chem. Phys.* **113**, 6974–6983 (2000).
173. Stoylov, S. P. & Stoimenova, M. V. *Molecular and Colloidal Electro-optics*. (2006).
174. Gryn, I., Lacaze, E., Carbone, L., Giocondo, M. & Zappone, B. Electric-Field-Controlled Alignment of Rod-Shaped Fluorescent Nanocrystals in Smectic Liquid Crystal Defect Arrays. *Adv. Funct. Mater.* (2016).
175. Fleury, J. B., Pires, D. & Galerne, Y. Self-Connected 3D architecture of microwires. *Phys. Rev. Lett.* **103**, 1–4 (2009).
176. Pires, D., Fleury, J. B. & Galerne, Y. Colloid particles in the interaction field of a disclination line in a nematic phase. *Phys. Rev. Lett.* **98**, 1–4 (2007).
177. Coursault, D., Grand, J., Zappone, B., Ayeb, H., Lévi, G., Félidj, N., Lacaze, E., Linear self-assembly of nanoparticles within liquid crystal defect arrays. *Adv. Mater.* **24**, 1461–1465 (2012).
178. Coursault, D., Zappone, B., Coati, A., Boulaoued, A., Pelliser, L., Limagne, D., Boudet, N., Ibrahim, B.H., De Martino, A., Alba, M., Goldmann, M., Garreau, Y., Gallas, B., Lacaze, E., Self-organized arrays of dislocations in thin smectic liquid crystal films. *Soft Matter* **12**, 678–688 (2016).
179. Pelliser, L., Manceau, M., Lethiec, C., Coursault, D., Vezzoli, S., Leménager, G., Coolen, L., Devittorio, M., Pisanello, F., Carbone, L., Maitre, A., Bramati, A., Lacaze, E., Alignment of Rod-Shaped Single-Photon Emitters Driven by Line Defects in Liquid Crystals. *Adv. Funct. Mater.* **25**, 1719–1726 (2015).
180. Blach, J. F., Saitzek, S., Legrand, C., Dupont, L., Henninot, J. F., Warengem, M., BaTiO_3 ferroelectric nanoparticles dispersed in 5CB nematic liquid crystal: Synthesis and electro-optical characterization. *J. Appl. Phys.* **107**, (2010).

181. Buluy, O., Nepijko, S., Reshetnyak, V., Ouskova, E., Zadorozhnii, V., Leonhardt, A., Ritschel, M., Schönhense, G., Reznikov, Y., Magnetic sensitivity of a dispersion of aggregated ferromagnetic carbon nanotubes in liquid crystals. *Soft Matter* **7**, 644 (2011).
182. Thomas, M., Klein, S., Greasty, R., Mann, S., Perriman, A., Richardson, R., Nematic director-induced switching of assemblies of hexagonally packed gold nanorods. *Adv. Mater.* **24**, 4424–4429 (2012).
183. Horn, R. G. Refractive indices and order parameters of two liquid crystals. *J. Phys.* **39**, 105–109 (1978).
184. Boyer, J. C. & van Veggel, F. C. Absolute quantum yield measurements of colloidal NaYF₄: Er³⁺, Yb³⁺ upconverting nanoparticles. *Nanoscale* **2**, 1417–1419 (2010).
185. Freeman, A. J. & Watson, R. E. Theoretical investigation of some magnetic and spectroscopic properties of rare-earth ions. *Phys. Rev.* **127**, 2058–2075 (1962).
186. Bethe, H. A. Termaufspaltung in Kristallen. *Ann. Phys.* **395**, 133–208 (1929).
187. Auzel, F. Propriétés optiques des terres rares. *Tech. l'ingénieur* **E1980**, 1–18 (1998).
188. Dieke, G. H. *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals*. (1968).
189. Kumar, G. A., Pokhrel, M., Martinez, A., Dennis, R. C., Villegas, I. L., Sardar, D. K., Synthesis and spectroscopy of color tunable Y₂O₃S:Yb³⁺,Er³⁺ phosphors with intense emission. *J. Alloys Compd.* **513**, 559–565 (2012).
190. Li, Y., Wei, X. & Yin, M. Synthesis and upconversion luminescent properties of Er³⁺ doped and Er³⁺-Yb³⁺ codoped GdOCl powders. *J. Alloys Compd.* **509**, 9865–9868 (2011).
191. Auzel, F. Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids. *Chem. Rev.* **104**, 139–173 (2004).
192. Haase, M. & Schäfer, H. Upconverting nanoparticles. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **50**, 5808–5829 (2011).
193. Wang, F. & Liu, X. Recent advances in the chemistry of lanthanide-doped upconversion nanocrystals. *Chem. Soc. Rev.* **38**, 976–989 (2009).
194. Wang, M., Mi, C., Wang, W., Liu, C., Wu, Y., Xu, Z., Mao, C., Xu, S., Immunolabeling and NIR-excited fluorescent imaging of HeLa cells by using NaYF₄:Yb,Er upconversion nanoparticles. *ACS Nano* **3**, 1580–1586 (2009).
195. Zhou, J., Liu, Z. & Li, F. Upconversion nanophosphors for small-animal imaging. *Chem. Soc. Rev.* **41**, 1323–1349 (2012).
196. Carling, C., Boyer, J. & Branda, N. R. Remote-Control Photoswitching Using NIR Light. *J. Am. Chem. Soc.* 10838–10839 (2009).
197. Yan, C., Dadvand, A., Rosei, F. & Perepichka, D. F. Near-IR Photoresponse in New Up-Converting CdSe/NaYF₄:Yb,Er. *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 8868–8869 (2010).

198. Liang, L., Liu, Y., Bu, C., Guo, K., Sun, W., Huang, N., Peng, T., Sebo, B., Pan, M., Liu, W., Guo, S., Zhao, X., Highly uniform, bifunctional core/double-shell-structured β -NaYF₄:Er³⁺, Yb³⁺@ SiO₂@TiO₂ hexagonal sub-micropisms for high-performance dye sensitized solar cells. *Adv. Mater.* **25**, 2174–80 (2013).
199. Shan, G. Bin, Assaaoudi, H. & Demopoulos, G. P. Enhanced performance of dye-sensitized solar cells by utilization of an external, bifunctional layer consisting of uniform β -NaYF₄:Er³⁺/Yb³⁺ nanoplatelets. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **3**, 3239–3243 (2011).
200. Ramasamy, P., Palanisamy, M. & Kim, J. Upconversion nanophosphors for solar cell applications. *RSC Adv.* **4**, 34873–34895 (2014).
201. Pollnau, M., Gamelin, D., Lüthi, S., Güdel, H. & Hehlen, M. Power dependence of upconversion luminescence in lanthanide and transition-metal-ion systems. *Phys. Rev. B* **61**, 3337–3346 (2000).
202. Zhou, J., Chen, G., Wu, E., Bi, G., Wu, B., Teng, Y., Zhou, S., Qiu, J., Ultrasensitive polarized up-conversion of Tm(3+)-Yb3+ doped β -NaYF₄ single nanorod. *Nano Lett.* **13**, 2241–6 (2013).
203. Kim, J. Article en cours de publication. (2016).
204. Hiemenz, P. C. & Rajagopalan, R. *Principles of Colloid and Surface Chemistry*. (1997).

Nanobâtonnets de NaYF₄ à upconversion: synthèse, dispersion colloïdale et propriétés électro-optiques

Mots clés : Nanobâtonnets – Biréfringence - Cristaux liquides – Greffage - Upconversion

Les nanoparticules de fluorures dopées avec des ions lanthanides ont connu un développement croissant ces dernières années. Elles présentent en effet des propriétés optiques d'upconversion remarquables et très intéressantes pour de multiples applications allant du photovoltaïque à l'imagerie médicale. Dans cette thèse, on se propose d'élaborer des nanobâtonnets de NaYF₄ dopés Yb/Er/Gd, aux propriétés d'émission optimisées. Leur alignement par un champ électrique sera ensuite étudié et nous permettra de tirer parti de leur anisotropie et des propriétés physiques en découlant : biréfringence et luminescence polarisée.

Les nanocristaux sont synthétisés par voie hydrothermale, à haute température (200 °C) et sous haute pression (20 bars). Leur morphologie et leur structure cristalline sont contrôlées par un choix judicieux des paramètres de synthèse comme le dopage en gadolinium ou les conditions de chauffage. A l'issue de la synthèse, l'état d'agrégation des particules de NaYF₄ produites limite leur dispersion dans les solvants organiques usuels. Une fonctionnalisation bien spécifique avec des ligands possédant des groupements carboxylate ou phosphonate se révèle alors indispensable. Le greffage des particules avec un ion citrate ou une molécule d'alendronate permet d'obtenir des suspensions colloïdales très stables dans le DMSO. Par ailleurs, la réactivité de l'amine porté par l'alendronate nous a permis de greffer une deuxième molécule active : une rhodamine B, un colorant test, ainsi qu'un cristal liquide cyanobiphényl à tête carboxylique. Grâce à cette fonctionnalisation, de nouveaux matériaux hybrides organo-minéraux ont été développés. La réponse électro-optique des suspensions colloïdales soumises à un champ électrique haute fréquence suit une loi de type effet Kerr, avec une relation quadratique entre la biréfringence induite et l'amplitude du champ appliqué. Les constantes de Kerr sont en accord avec la littérature, de l'ordre de 10⁻⁸ m/V², et la biréfringence observée est induite par la structure cristalline anisotrope du colloïde. Le mécanisme de réorientation de nos colloïdes sous champ est largement dominé par la polarisation de leur nuage électronique. Une luminescence polarisée est finalement décrite, ouvrant la voie à l'usage des nanobâtonnets de NaYF₄ comme sondes locales de la vitesse d'écoulement d'un fluide, par exemple dans des canaux microfluidiques.

NaYF₄ nanorods with upconversion luminescence : synthesis, colloidal dispersion and electro-optical properties

Keywords : Nanorods – Birefringence – Liquid crystals – Grafting - Upconversion

Fluorides nanoparticles doped with lanthanides have seen an increase in interest the last years. They offer outstanding optical properties with a very attractive upconversion for multiple applications from photovoltaics to medical imaging. In this work, we use NaYF₄ nanorods doped with Yb/Er/Gd and optimized emission properties. Their alignment by an electric field allows us to access their anisotropic physical properties like polarized luminescence and birefringence.

Nanocrystals are synthesized by a hydrothermal route, at high temperature (200 °C) and high pressure (20 bar). Morphology and crystalline structure can be controlled by varying gadolinium doping and heating conditions. At the end of the synthesis, the aggregation of the particles limits their dispersion in all common organic solvents. A particular functionalization with ligands having carboxylate or phosphonate functions is shown to be necessary. The grafting of particles with ions like citrate or alendronate allows to obtain very stable colloidal suspensions in DMSO. Furthermore, the reactivity of the amine function carried by alendronate enables us to graft a second active dye like rhodamine B or a cyanobiphenyl liquid crystal with a carboxylic group. New organo-mineral materials can be produced with this functionalization. The electro-optical response of colloidal suspensions submitted to a high-frequency electric field follows the Kerr law, with a quadratic relation between induced birefringence and the amplitude of the applied field. The system exhibits Kerr constants of the order of 10⁻⁸ m/V², in agreement with the literature. The birefringence is induced by the anisotropic crystalline structure of the colloid, not by its shape. The mechanism of reorientation of colloids under an electric field is widely dominated by the polarization of their ionic cloud. A polarized luminescence is finally described, which will allow the use of NaYF₄ nanorods as local probes of the flow velocity, for example in microfluidic channels.

