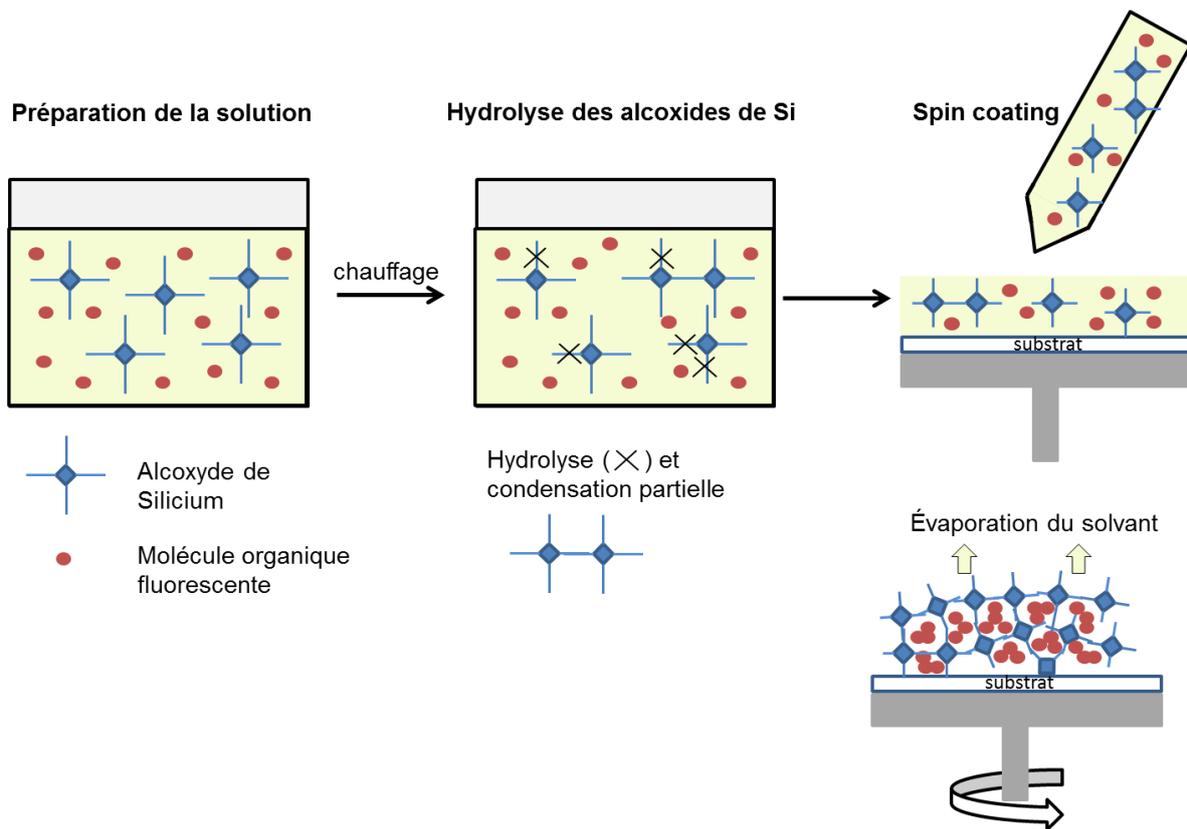


## Micro et Nano-cristaux organiques fluorescents

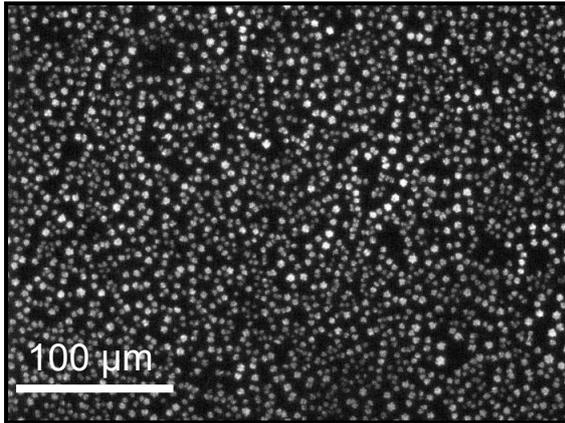
Les avantages des cristaux organiques fluorescents de taille nano- ou micrométrique par rapport aux molécules isolées sont multiples, parmi lesquels une plus grande photostabilité – c'est-à-dire que les cristaux se dégradent moins rapidement sous l'effet de la lumière. De plus leurs propriétés peuvent être ajustées en fonction de leur taille. Beaucoup d'applications potentielles de ces cristaux comme matériaux photoactifs sont envisagées d'où un intérêt accru pour ce genre de matériaux dans les 25 dernières années. Des cristaux de taille micrométrique ou sub-micrométriques peuvent être synthétisés par la méthode de réprécipitation. Cette méthode consiste à mélanger un solvant organique dans lequel sont dissoutes les molécules organiques fluorescentes avec de l'eau. On obtient alors, par précipitation, des cristaux de taille micrométrique de formes variées en fonction de la température et de la concentration de la solution.

Une autre façon relativement bien établie de synthétiser des cristaux organiques est de les faire croître dans une matrice sol-gel. Cette méthode permet d'obtenir des cristaux sphériques de taille uniforme et nanométrique, en fonction de la porosité de la matrice. Le procédé est décrit sur la figure 1. La solution est préparée en mélangeant des alcoxydes de silicium, un solvant organique (généralement un alcool), de l'eau et les molécules organiques fluorescentes. Les alcoxydes de silicium, de formule  $\text{Si}(\text{OR})_n$  où R est une chaîne carbonée, vont servir de précurseurs pour former une matrice inorganique de silice dans laquelle les molécules organiques dissoutes dans le solvant vont être piégées. Le mélange des réactifs est chauffé pour activer l'hydrolyse des alcoxydes de Si et leur condensation partielle. L'hydrolyse est la substitution des fonctions Si-OR par des fonctions Si-OH (silanol) sous l'action de l'eau. Les fonctions silanol peuvent ensuite se condenser avec élimination d'eau pour donner des liaisons Si-O-Si formant ainsi un réseau. Durant cette étape, la condensation est très limitée car ce processus est très lent. Cette solution (appelée sol) présente donc une viscosité qui lui permet d'être étalée sur un substrat (e.g. une lamelle de verre) par centrifugation (méthode du spin coating). Durant la rotation le solvant s'évapore, la matrice silicatée se condense (gélification) et il y a nucléation instantanée (en moins d'une seconde) des molécules organiques dans les pores du gel pour donner les cristaux. En fonction du rapport des différents constituants du sol, des pores de tailles différentes se forment dans le gel et par conséquent des cristaux de taille contrôlable entre 20 et 500 nm peuvent être obtenus. La couche mince ainsi formée est d'épaisseur de l'ordre de quelques centaines de nanomètres et peut être modulée avec la vitesse de rotation et la viscosité du sol.

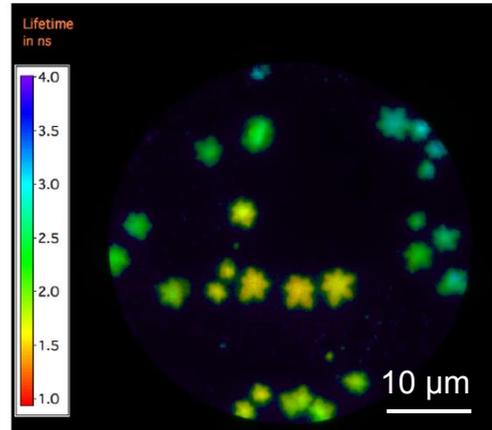


**Figure 1.** Description schématique de formation de cristaux organiques fluorescents par voie sol-gel.

Des nanocristaux ont ainsi été fabriqués à partir de différentes molécules organiques fluorescentes telles que la rhodamine 6G ou le naphthalimide (voir les travaux du groupe d'Alain Ibanez à l'institut Néel de Grenoble). Dans mon travail de stage post-doctoral, je m'intéresse à la tétrazine (Tz) qui est le plus petit fluorophore connu émettant dans le visible et qui est synthétisé au PPSM à l'ENS de Cachan (laboratoire co-porteur du projet Charmmmat finançant mon stage postdoctoral). Elle est de plus électrofluorochrome, c'est-à-dire que son émission en fluorescence peut être modulée en fonction de son état rédox : sous sa forme oxydée, la Tz émet dans le jaune tandis que sous sa forme réduite elle n'émet plus. Des cristaux de Tz de taille de l'ordre du micron ont été synthétisés par voie sol-gel et imagés en fluorescence (Fig.2). Des mesures complémentaires de durée de vie en fluorescence ont aussi été réalisées. Cette expérience consiste à exciter les molécules fluorescentes avec un pulse laser et à enregistrer le déclin de l'intensité de fluorescence sur une fenêtre de temps de l'ordre de 100 ns. La durée de vie  $\tau$ , correspond à la durée pendant laquelle une molécule reste dans son état excité avant de redescendre à son état stable en émettant un photon. Ces mesures ont révélé une grande différence entre les cristaux ( $\tau \approx 5$  ns) et les molécules isolées en solution ( $\tau$  de l'ordre de 150 ns)- voir Fig.3. Un transfert d'énergie dû à la proximité des molécules dans les cristaux entraîne cette diminution de la durée de vie.



**Figure 2.** Image en intensité de fluorescence de cristaux de Tz synthétisés dans une matrice sol gel. L'image est prise sous un microscope, en excitant les molécules de Tz à 480 nm.



**Figure 3.** Image en durée de vie en fluorescence de cristaux de Tz synthétisés dans une matrice sol- gel.

Les applications possibles de ces matériaux nanocomposites sont nombreuses, en particulier comme matériaux fonctionnels pour l'optique (e.g. filtre classique, protection laser,...). Due à la présence de la matrice silicatée, les nanocristaux présentent une bonne stabilité chimique, thermique et mécanique. Ce n'est pas le cas de cristaux isolés car les liaisons entre molécules sont faibles les rendant peu stables. De plus, le fait que ces matériaux soient sous forme de couches minces les rend utilisables directement comme matériaux optiques. Des applications comme capteurs chimiques ou biologiques ont aussi été démontrées. Un transfert d'énergie entre les cristaux et les molécules chimiques ou biologiques à détecter adsorbées en surface entraîne un « quenching » (c'est-à-dire une extinction) de la fluorescence. Dans le cas de la tétrazine, l'état excité peut également réagir par transfert d'électron avec des composés riches en électrons (comme le benzène par exemple) donnant lieu également à un quenching et donc à la détection de la molécule responsable de ce quenching. Des traces de polluants dans l'atmosphère peuvent ainsi être détectées selon ce principe.

*Manon Lafouresse*