

Titre: Études sur la synthèse et les propriétés optiques de nanohybrides
composés de nanotubes et de colorants organiques encapsulés

Auteur: Charlotte Allard

Date: 2021

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Allard, C. (2021). Études sur la synthèse et les propriétés optiques de
nanohybrides composés de nanotubes et de colorants organiques encapsulés
Citation: [Thèse de doctorat, Polytechnique Montréal]. PolyPublie.
<https://publications.polymtl.ca/9955/>

 **Document en libre accès dans PolyPublie**
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/9955/>
PolyPublie URL:

**Directeurs de
recherche:** Patrick Desjardins, & Richard Martel
Advisors:

Programme: Génie physique
Program:

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

**Études sur la synthèse et les propriétés optiques de nanohybrides composés de
nanotubes et de colorants organiques encapsulés**

CHARLOTTE ALLARD

Département de génie physique

Thèse présentée en vue de l'obtention du diplôme de *Philosophiæ Doctor*
Génie physique

Décembre 2021

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

Cette thèse intitulée :

Études sur la synthèse et les propriétés optiques de nanohybrides composés de nanotubes et de colorants organiques encapsulés

présentée par **Charlotte ALLARD**

en vue de l'obtention du diplôme de *Philosophiæ Doctor*
a été dûment acceptée par le jury d'examen constitué de :

Stéphane KÉNA-COHEN, président

Patrick DESJARDINS, membre et directeur de recherche

Richard MARTEL, membre et codirecteur de recherche

Frédéric LESAGE, membre

Jean-Sébastien LAURET, membre externe

DÉDICACE

À mes parents.

REMERCIEMENTS

Je voudrais commencer par remercier mes directeurs de thèse, Richard Martel et Patrick Desjardins, pour m'avoir permis d'entreprendre ce projet de recherche. Merci à Richard pour ta supervision depuis le début de ma maîtrise. Merci de m'avoir partagé ta rigueur scientifique et ta vision de la science. J'ai toujours su que tu serais disponible pour discuter, me donner des conseils et m'aider en période d'adversité, ce qui m'a permis d'avancer avec confiance dans mes études. Enfin, merci également de m'avoir donné l'opportunité de faire beaucoup plus que du travail en laboratoire - que ce soit les conférences ou les différentes collaborations auxquelles j'ai participé. Merci également à Patrick pour ta confiance et pour ta grande pédagogie. Tes commentaires et ton point de vue m'ont aidé à grandement m'améliorer.

Je ne pourrais également jamais assez remercier mon "troisième superviseur", Etienne Gauthier. Etienne, merci pour ton aide, ton originalité débordante et ton travail acharné. Merci pour tes séjours à Montréal qui étaient toujours très productifs. Ma thèse aurait été bien différente sans ton apport.

J'ai eu la chance de côtoyer des collègues incroyables pendant mes études supérieures. Merci à Suraj Mal, Carl Charpin, Alex Favron, Minh Nguyen, Vincent Aymong, Émile Godbout, David Bourbonnais-Surreau, Charles Moderie, Laurence St-Pierre, Germain Robert Bigras et les autres. Merci à Nathalie Tang pour m'avoir accueillie dans le groupe Martel et m'avoir initiée au travail de labo et à la chimie. Merci à Léonard Schué pour son aide, ses conseils et sa relecture assidue de ma thèse. Thank you to Monique Tie for the discussions and contributions which are always spot-on. Thank you to Lucas Fuhl for kindly showing me around Würzburg during NT19. Un merci tout particulier à Amira Bencherif et Natasha Shoghi qui m'ont suivies pendant presque tout le doctorat. Amira, merci pour ton écoute, notre humour noir partagé, de m'avoir introduit à plein de choses (au Kathak, au Coréen, au... slang français). Natasha, thank you for your generosity and your candid personality. Merci à Carolane David pour les soirées galettes (et crêpes !) et les netflix party, Valérie Lefebvre pour les délicieux gâteaux et cupcakes et Kate Drzazgowska pour les bootcamps et les picnics. Par votre présence, vous avez rendu le doctorat beaucoup plus agréable.

Merci à Jean-Philippe Masse du CM² pour son aide et son appui en TEM, à Marie-Hélène Bernier pour avoir répondu à mes questions à propos de l'EBL et à Christophe Clément pour son support technique en salle blanche. Merci à Joël Bouchard pour son support sur toutes les machines du labo. J'aimerais aussi remercier le LEM à Paris pour les mesures HRTEM et STEM-EELS, ainsi que le laboratoire Charles Coulomb à Montpellier pour avoir fourni les nanotubes longs CVD.

J'aimerais également remercier ma famille ; mes parents, qui sont mon inspiration de tous les jours. Merci de m'avoir relue, de m'avoir écouté pratiquer et de m'avoir soutenue sans relâche. Merci à ma petite soeur, Béatrice, pour ta personnalité pétillante et ta confiance absolue en mes capacités, et à Fred pour ta capacité à rendre chaque situation plus amusante.

J'aimerais finalement remercier une personne toute spéciale, Mikaël. Mik, je n'aurais jamais pu y arriver sans toi. Merci pour ta confiance, ton support, les nombreuses discussions autour d'une bière. Ta rigueur et ta discipline sont une inspiration pour moi, et ta présence bienveillante est indéniable au succès de ma thèse.

RÉSUMÉ

Les nanotubes sont des objets possédant des diamètres nanométriques et des longueurs pouvant atteindre plusieurs micromètres. Ils sont bien adaptés pour le développement de matériaux hybrides ; en particulier, ils possèdent une cavité intérieure vide permettant l'encapsulation de différents composés. Cette approche permet l'établissement d'une plateforme versatile où le nanotube et le composé encapsulé peuvent être judicieusement choisis pour des applications spécifiques. Parmi la gamme de composés disponibles pour l'encapsulation, les colorants organiques sont particulièrement prometteurs pour le développement d'agents de contraste en imagerie optique. De plus, le confinement dans la cavité intérieure des nanotubes force l'organisation des molécules et offre un cadre idéal pour l'étude de l'agrégation. Par contre, le mécanisme d'encapsulation est méconnu, ce qui limite l'application effective des nanohybrides. Cette thèse s'intéresse à clarifier certains aspects du processus d'encapsulation pour faciliter la conception de nanohybrides possédant des propriétés connues et contrôlées.

Premièrement, nous capitalisons sur l'étanchement de la fluorescence des colorants encapsulés dans les nanotubes de carbone à simple paroi (SWCNTs) ainsi que sur leur réponse Raman robuste et unique pour l'étude du processus d'encapsulation. Pour ce faire, nous utilisons l'imagerie Raman qui permet la confirmation visuelle de l'encapsulation par l'étude des signatures Raman spécifiques associées aux molécules et aux SWCNTs. Un système modèle composé d'un colorant, le α -sexithiophène (6T), et de SWCNTs longs ($> 30 \mu\text{m}$) est utilisé. Les SWCNTs sont déposés sur des substrats avec des marqueurs de position et peuvent être facilement traités par procédés de microfabrication. En combinant la lithographie par faisceau d'électrons (EBL) et la gravure ionique réactive (RIE), des nanotubes de longueur contrôlée sont obtenus. Cette méthode nous permet d'observer de manière préliminaire l'entrée des molécules ainsi que l'impact de la longueur du nanotube sur l'encapsulation. Nous trouvons que l'encapsulation est majoritairement effectuée par les bouts ouverts des nanotubes. De plus, tel qu'attendu, les nanotubes plus courts présentent une intensité moyenne plus élevée que les nanotubes plus longs à temps d'encapsulation fixe. Nous démontrons également que les interactions 6T/SWCNTs sont faibles et que les molécules peuvent diffuser à l'intérieur du nanotube sur de grandes longueurs.

L'imagerie Raman est par la suite utilisée pour l'étude d'une distribution statistique de SWCNTs. Une méthode d'analyse fondée sur la segmentation automatique des SWCNTs est développée, permettant l'étude du comportement global du système ainsi que l'établissement de distributions soulignant le caractère individuel des nanotubes encapsulés. L'évolution transitoire de l'intensité de la bande Raman du 6T située à 1460 cm^{-1} est évaluée en fonction de différents paramètres d'encapsulation, soit la température d'encapsulation et la concentration de 6T. L'étude du comportement global du système, c'est à dire l'évolution temporelle de l'intensité de la bande Raman à 1460 cm^{-1} moyennée sur tous les nanotubes de la distribution, indique que l'augmentation de la concentration accélère la réaction d'encapsulation. L'augmentation de la température, quant à elle, influence le rendement d'encapsulation (c.-à-d. l'intensité Raman moyenne mesurée). À haute concentration et haute température, un bond important en intensité est noté à partir de 30 secondes d'encapsulation. Cette augmentation de l'intensité est cohérente avec la formation de deux rangées de 6T (double agrégat) dans le nanotube, ce qui est associé avec un décalage de la résonance de la molécule vers la longueur d'onde d'excitation utilisée. La méthode de segmentation spatiale nous permet également de définir une nouvelle métrique, la fraction d'encapsulation, qui estime le degré de remplissage du nanotube. L'étude de l'intensité Raman du 6T en fonction de la fraction d'encapsulation révèle que l'augmentation de l'intensité n'est pas linéaire avec le remplissage des SWCNTs et indique un mécanisme de remplissage séquentiel où le simple agrégat est formé avant le début du double agrégat. Cette hypothèse nous permet d'établir un modèle cinétique décrivant l'évolution de l'intensité de la bande Raman du 6T, en supposant que l'entrée dans le nanotube et l'encapsulation sont les étapes limitantes de la vitesse de la réaction. La comparaison des données expérimentales avec un modèle de diffusion simple pointe également vers une participation de la surface externe du nanotube dans le processus d'encapsulation.

Bien que l'étanchement de la fluorescence des colorants dans les SWCNTs permette l'exploitation de la signature Raman des molécules, l'élaboration de nanohybrides fluorescents est également d'intérêt pour différentes applications. Dans ce contexte, nous explorons l'utilisation des nanotubes de nitrure de bore (BNNTs) comme capsules pour l'encapsulation de colorants (spécifiquement le 6T). Nous montrons que les colorants encapsulés conservent effectivement leur fluorescence, ce qui est attribué à la bande interdite large des BNNTs. Nous investiguons la variation de l'intensité de fluorescence du colorant en fonction du temps et des paramètres d'encapsulation (température et concentration du 6T). Nous démontrons que l'encapsulation du 6T dans les BNNTs, comme pour les SWCNTs, est thermiquement activée. Par contre, aucun indicateur clair de double agrégation n'est observé, contrairement à ce qui était constaté pour l'encapsulation du 6T dans les SWCNTs où le double agrégat était associé

à un bond important de l'intensité mesurée. Cet effet est attribué à la distribution élargie de diamètres des BNNTs utilisés favorisant la formation de différents types d'agrégation, tel que confirmé par microscopie en transmission à haute résolution (HRTEM). Nous montrons également que le 6T encapsulé est protégé de la dégradation. Nous associons cette stabilité accrue à l'effet de barrière engendré par la capsule et au confinement dans le nanotube, et nous montrons que ce résultat est généralisable à d'autres colorants encapsulés.

Nous évaluons par la suite la réponse spectrale du α -sexithiophène et de deux dérivés de 3,6-Bis[2,2'] bithiophenyl-5-yl-2,5-di-n-octylpyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione (DPP) après leur encapsulation dans les BNNTs. Nous montrons que l'encapsulation engendre un élargissement ainsi qu'un décalage bathochrome des spectres d'absorption et d'émission. Des pistes d'interprétation photophysiques sont proposées, soit la présence de différents types d'agrégation modulant le spectre ou la création d'états excimères. Nous démontrons également l'intérêt des nanohybrides fluorescents en tant qu'agents de contraste pour le tube digestif de *Daphnia Pulex*. Nous montrons que le signal des nanohybrides peut être mesuré pendant plusieurs heures sans diminution de l'intensité et que la réponse Raman des colorants peut être extraite afin d'augmenter la spécificité de détection. Le fort décalage de la réponse optique des colorants ouvre également la porte à des applications dans le NIR, qui est une gamme optique particulièrement intéressante en imagerie *in vivo*. Nous démontrons l'imagerie de nano-agrégats de DPP2/BNNTs sous excitation à 800 nm, ainsi que l'imagerie, avec un filtre passe-haut à 900 nm, de daphnies incubées dans une solution aqueuse de DPP3/BNNTs.

Dans le cadre de cette thèse, nous développons différents outils permettant l'étude poussée du mécanisme d'encapsulation dans les SWCNTs. Nous proposons également la première étude des propriétés optiques de molécules organiques encapsulées dans les BNNTs. Les résultats obtenus ouvrent la porte à plusieurs possibilités, autant au niveau fondamental qu'appliqué, et constituent une avancée certaine pour l'utilisation effective des nanohybrides dans différentes applications.

ABSTRACT

Nanotubes are objects that possess nanoscale diameters and lengths that can reach several micrometers. They are well adapted for the design of hybrid materials; in particular, they possess an empty interior cavity that allows the encapsulation of different compounds. This approach constitutes a versatile platform in which the nanotube and the encapsulated compound can be tailored for specific applications. Among the different compounds available for encapsulation, organic dyes are particularly interesting for the development of contrast agents for optical imaging. In addition to the robust optical signature obtained from encapsulated dyes, the confinement of the molecules in the internal cavity of the nanotubes forces molecular organisation and provides an ideal framework for the study of aggregation. However, the encapsulation mechanism and process are still poorly understood, which limits the effective application of the nanohybrids. In this thesis, we aim to clarify different aspects of the encapsulation process to facilitate the design of nanohybrids that possess known and controllable properties.

We first exploit the quenching of the dyes' fluorescence in single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) as well as their specific Raman signal for the study of the encapsulation process. For this, we make use of Raman imaging giving us visual confirmation of the encapsulation via the study of the Raman signatures associated with the molecules and the SWCNTs. A model system composed of a dye, α -sexithiophene (6T), and long (>30 μm) SWCNTs is used. The SWCNTs are deposited on substrates with position markers and can be easily processed by microfabrication techniques. By combining electron beam lithography (EBL) and reactive-ion etching (RIE), length-controlled nanotubes are obtained. This method allows us to evaluate molecular entryways and the impact of the length of the nanotube on the encapsulation. We find that the encapsulation mostly occurs from the open ends of the nanotubes. Moreover, as expected, shorter nanotubes present higher average intensities than longer nanotubes at fixed encapsulation times. We also demonstrate that 6T/SWCNTs interactions are weak and that molecules can diffuse inside a nanotube over long distances.

Raman imaging is then used for the statistical study of an ensemble of SWCNTs. An analysis method based on the automatic segmentation of SWCNTs is developed, allowing the study of the global behaviour of the system, as well as the investigation of distributions highlighting the character of individual encapsulated nanotubes. The transient evolution of the 6T Ra-

man band intensity at 1460 cm^{-1} is evaluated as a function of different parameters, such as the 6T concentration and the encapsulation temperature. The study of the global behaviour of the system via the temporal evolution of the 6T Raman band intensity indicates that an increase in concentration accelerates the encapsulation, whereas increasing the temperature impacts the encapsulation yield. At high temperature and high concentration, a sharp increase in intensity is observed starting from 30 seconds of encapsulation. This increase in intensity is consistent with the formation of two rows of 6T inside the nanotube (double aggregation), which is associated with a shift of the molecule resonance towards the excitation wavelength used in this study. The spatial segmentation method proposed helps us to define a new metric, the encapsulation fraction, which describes the filling state of the nanotube. The study of the Raman intensity as a function of the encapsulation fraction reveals that the sharp increase in intensity measured at high concentration and high temperature is not linear with SWCNTs filling. This indicates a sequential filling mechanism where the single aggregate is formed before the beginning of the double aggregate. This hypothesis helps us to elaborate a kinetic model describing the temporal evolution of the intensity of the 6T Raman band, supposing that nanotube entry and encapsulation are the limiting steps for the reaction rate. Comparison between experimental data and a simplified diffusion model also suggests a participation of the external surface of the nanotube in the overall encapsulation process.

Although the quenching of the fluorescence of the dyes in the SWCNTs allows the exploitation of the Raman signature of the molecules, the design of fluorescent nanohybrids is also of interest for several applications. In this context, we explore the use of boron nitride nanotubes (BNNTs) as capsules for the encapsulation of dye molecules (specifically 6T). We show that encapsulated dyes effectively keep their fluorescence, which is attributed to the large band gap of the BNNTs. We investigate the variation of the dye fluorescence intensity as a function of time and encapsulation parameters (temperature and 6T concentration). Like in SWCNTs, we demonstrate that the encapsulation in BNNTs is thermally activated. However, no clear indicator of double aggregation is observed, which is attributed to the presence of different aggregation states for the molecule due to the larger diameter distribution of the BNNTs used as confirmed by high-resolution electron microscopy (HRTEM). We also reveal that encapsulated 6T is protected from degradation. We attribute this increased stability to the barrier effect associated with the capsule as well as to the confinement inside the nanotube, and we show that this result can be generalized to other dyes.

We then evaluate the spectral response of α -sexithiophene and two derivatives of 3,6-Bis[2,2'] bithiophenyl-5-yl-2,5-di-n-octylpyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione (DPP) after encapsulation in BNNTs. We show that the encapsulation gives rise to a broadening and a bathochromic shift of absorption and emission spectra. Different interpretations are tentatively given for this behavior, mainly related to the presence of different aggregation states modulating the measured spectra or to the creation of excimer states. We also demonstrate the usefulness of fluorescent hybrids as contrast agents for the digestive tube of *Daphnia Pulex*. We show that the fluorescent signal of the hybrids can be measured for several hours without decrease in intensity and that the Raman signal of the dyes can be extracted from the daphnias for more detection specificity. The strong shift of the optical response of the encapsulated dyes also opens the door for applications in the NIR, which is a wavelength range particularly interesting for *in vivo* imaging. We demonstrate the imaging of nano-aggregates of DPP2/BNNTs under an excitation of 800 nm, as well as the imaging, with a long-pass filter at 900 nm, of daphnias incubated in a solution of DPP3/BNNTs.

In this thesis, we develop several tools allowing the extensive study of the encapsulation mechanism in SWCNTs. We also propose the first investigation of the optical properties of organic molecules encapsulated in BNNTs. The results obtained open the door for several possibilities, either at a fundamental or applied level, and constitute an undeniable improvement towards the effective use of nanohybrids in different applications.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE	iii
REMERCIEMENTS	iv
RÉSUMÉ	vi
ABSTRACT	ix
TABLE DES MATIÈRES	xii
LISTE DES TABLEAUX	xvi
LISTE DES FIGURES	xvii
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	xxii
LISTE DES ANNEXES	xxiv
CHAPITRE 1 INTRODUCTION	1
1.1 Agrégation et propriétés optiques	1
1.2 Nanotubes comme hôtes pour les molécules	2
1.3 Nanotubes comme objets bi-fonctionnels	3
1.4 Objectif principal	5
1.5 Plan de la thèse	6
CHAPITRE 2 THÉORIE ET CONCEPTS PRINCIPAUX	7
2.1 Nanotubes de carbone	7
2.1.1 Structure	7
2.1.2 Propriétés électroniques	10
2.1.3 Propriétés optiques	12
2.1.4 Modes vibrationnels	14
2.2 Nanotubes de nitrure de bore	15
2.2.1 Structure	15
2.2.2 Propriétés électroniques	16
2.2.3 Propriétés optiques	16
2.3 Processus photophysiques et photochimiques	17

2.3.1	Principes de la diffusion Raman	18
2.3.2	Étanchement de la fluorescence et photoblanchiment	20
2.3.3	Agrégation	24
CHAPITRE 3	ÉTAT DE L'ART	27
3.1	Encapsulation dans les nanotubes de carbone	27
3.1.1	Impact du confinement sur les propriétés des molécules	27
3.1.2	Résistance à la dégradation	29
3.2	Encapsulation dans les nanotubes de nitrure de bore	33
3.3	Objectifs spécifiques de la thèse	35
CHAPITRE 4	MÉTHODOLOGIE GÉNÉRALE ET CARACTÉRISATION	39
4.1	Préparation des échantillons	39
4.2	Substrats avec marqueurs de position	40
4.3	Dépôt des nanotubes sur substrats	40
4.4	Outils de caractérisation	42
4.4.1	Spectroscopie Raman de résonance	42
4.4.2	Imagerie Raman	46
4.4.3	Microscopie à force atomique	48
4.4.4	Spectroscopies d'absorption et d'émission	49
4.4.5	Microscopie électronique en transmission	49
CHAPITRE 5	IMAGERIE RAMAN POUR L'INVESTIGATION DU PROCESSUS D'ENCAPSULATION DANS LES NANOTUBES DE CARBONE ULTRA-LONGS	51
5.1	Mise en contexte	51
5.2	Méthodologie	52
5.2.1	Source de nanotubes	52
5.2.2	Lithographie par faisceau d'électrons : ouverture de tranchées	53
5.2.3	Lithographie par faisceau d'électrons : dépôt de résine SU8	56
5.2.4	Encapsulation	58
5.2.5	Caractérisation	58
5.3	Résultats et discussion	58
5.3.1	Entrée des molécules	59
5.3.2	Impact de la longueur	61
5.3.3	Longueur de diffusion	64
5.4	Conclusion	65

CHAPITRE 6	MÉCANISME D'ENCAPSULATION DANS LES NANOTUBES DE CARBONE	66
6.1	Mise en contexte	66
6.2	Méthodologie	68
6.2.1	Sources de nanotubes et purification	68
6.2.2	Préparation des surfaces	68
6.2.3	Encapsulation	68
6.2.4	Caractérisation	71
6.2.5	Traitement des données hyperspectrales	71
6.2.6	Métriques d'analyse	76
6.3	Résultats	78
6.3.1	Évolution de \bar{I}_{6T}	80
6.3.2	Évolution de la fraction encapsulée \bar{f}_{encaps}	82
6.3.3	Analyse statistique	83
6.4	Discussion	88
6.4.1	Proposition d'un mécanisme d'encapsulation pour le simple agrégat	89
6.4.2	Proposition d'un mécanisme d'encapsulation pour le double agrégat	96
6.4.3	Modélisation physique de l'encapsulation	97
6.4.4	Paramètres thermodynamiques	105
6.4.5	Impact de la surface sur l'encapsulation	109
6.5	Conclusion	110
CHAPITRE 7	ENCAPSULATION DANS LES NANOTUBES DE NITRURE DE BORE	111
7.1	Mise en contexte	111
7.2	Méthodologie	112
7.2.1	Sources de nanotubes et purification	112
7.2.2	Préparation des surfaces	114
7.2.3	Encapsulation	115
7.2.4	Dépôt de colorants libres sur Si/SiO ₂	116
7.2.5	Caractérisation	116
7.2.6	Traitement des données d'imagerie de PL	117
7.3	Résultats et discussion	118
7.3.1	Confirmation de l'encapsulation par microscopie électronique en transmission	118
7.3.2	Correspondance entre imagerie de luminescence et microscopie à force atomique	120

7.3.3	Cinétique d'encapsulation dans les BNNTs	121
7.3.4	Hétérogénéité de l'encapsulation	123
7.3.5	Résistance à la dégradation et au photoblanchiment	127
7.4	Conclusion	129
CHAPITRE 8 ÉTUDE SPECTRALE DES PROPRIÉTÉS OPTIQUES DES COLO-		
RANTS ENCAPSULÉS DANS LES NANOTUBES DE NITRURE DE BORE . .		130
8.1	Mise en contexte	130
8.2	Méthodologie	131
8.2.1	Sources de nanotubes et purification	131
8.2.2	Encapsulation	131
8.2.3	Interaction avec <i>Daphnia Pulex</i>	132
8.2.4	Caractérisation	133
8.3	Résultats et discussion	134
8.3.1	Impact de l'encapsulation étudié par spectroscopies d'absorption et de luminescence	134
8.3.2	Pistes d'interprétation photophysiques	137
8.3.3	Application biologique 1 : utilisation comme agent de contraste pour <i>Daphnia Pulex</i>	140
8.3.4	Application biologique 2 : DPP@BNNT pour l'imagerie dans le NIR .	144
8.4	Conclusion	147
CHAPITRE 9 CONCLUSION		148
9.1	Synthèse des travaux	148
9.2	Limitations	150
9.3	Perspectives et travaux futurs	151
9.4	Dissémination	153
RÉFÉRENCES		156
ANNEXES		172

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 6.1	Conditions étudiées pour l'encapsulation de 6T dans les SWCNTs. . .	69
Tableau 6.2	Paramètres pour le calcul de $\Gamma(t)$	92
Tableau 6.3	Comparaison entre le nombre de molécules calculé en considérant les ouvertures de bout du nanotube ou la surface extérieure, pour un temps de saturation t_{sat} de 10 min.	93
Tableau 6.4	Paramètres obtenus pour la modélisation	103
Tableau 6.5	Enthalpies de formation.	108
Tableau 6.6	Variation de l'enthalpie en considérant des erreurs de 1% et de 5% sur la mesure expérimentale des températures.	109
Tableau 7.1	Caractéristiques principales des sources de BNNTs.	112
Tableau 7.2	Conditions étudiées pour l'encapsulation de 6T dans les BNNTs. . . .	122
Tableau 8.1	Caractéristiques d'excitation et d'émission de la combinaison de filtres utilisés en microscopie de fluorescence.	134

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1	Arrangement moléculaire de C_{60} dans des BNNTs de différents diamètres	4
Figure 2.1	Structure du graphène dans l'espace réel et réciproque	8
Figure 2.2	Cellule élémentaire d'un nanotube de carbone dans l'espace réel.	8
Figure 2.3	Structure d'un nanotube de carbone dans l'espace réciproque.	10
Figure 2.4	Structure de bandes électronique du graphène où les bandes π et π^* se touchent aux points K et K' de la première zone de Brillouin	11
Figure 2.5	Schéma simplifié des densités d'états pour les nanotubes métalliques et semi-conducteurs	12
Figure 2.6	Structure de bandes électronique et densité d'états associée pour des nanotubes de différents types électroniques	12
Figure 2.7	Diagramme de Kataura qui relie la séparation entre les niveaux S_{ii} et M_{ii} et le diamètre d'un nanotube	13
Figure 2.8	Spectres d'absorption optique pour des nanotubes produits par différentes méthodes de synthèse	14
Figure 2.9	Structure de bandes des phonons et densité d'état correspondante pour le graphène et un nanotube de carbone (10,10)	15
Figure 2.10	Diagramme de Jablonski montrant les principaux processus photophysiques radiatifs et non-radiatifs	17
Figure 2.11	Diagramme de Jablonski montrant le processus Raman Stokes résonant et non-résonant	20
Figure 2.12	Diagramme de Jablonski montrant le transfert d'énergie entre un donneur et un accepteur lors du FRET	21
Figure 2.13	Niveaux énergétiques pour la formation d'excimères ainsi que le spectre de luminescence associé	23
Figure 2.14	Structure de bandes excitonique dans des dimères moléculaires avec différents arrangements pour les dipôles de transition	26
Figure 3.1	Spectre d'absorption du SQ encapsulé dans différents types de SWCNTs	28
Figure 3.2	Spectres d'émission de luminescence du perylène lorsqu'encapsulé dans des SWCNTs produits par différentes méthodes de synthèse	29
Figure 3.3	Spectres Raman de β -carotène, SWCNTs et β car@SWCNTs	30
Figure 3.4	Spectres d'absorption du β -carotène et du β car@SWCNTs dans le DMF, avant et après irradiation UV	32

Figure 3.5	Stabilité du ratio Raman 6T/NT en fonction du temps d'exposition au laser	33
Figure 3.6	Illustration et imagerie TEM de chaînes de tellure dans des BNNTs de différents diamètres	35
Figure 4.1	Méthodologie générale menant à l'encapsulation de molécules organiques dans les nanotubes.	39
Figure 4.2	Surface de Si/SiO ₂ après traitement piranha et dépôt d'APTES	41
Figure 4.3	Spectre Raman montrant les bandes principales des SWCNTs.	43
Figure 4.4	Profils de la bande G et modes de vibrations associés pour des SWCNTs métalliques et semi-conducteurs	44
Figure 4.5	Spectres Raman mesurés des molécules de 6T, DPP2 et de DPP3 après encapsulation dans les SWCNTs	45
Figure 4.6	Vibrations associées aux bandes Raman principales des diketopyrrolopyrrole étudiés et du α -sexithiophène	45
Figure 4.7	Schémas de l'imageur hyperspectral Raman et du filtre accordable . . .	46
Figure 4.8	Courbe de l'efficacité quantique de la caméra PIXIS en fonction de la longueur d'onde	47
Figure 4.9	Schématisation du processus de rectification des longueurs d'onde pour l'obtention d'images monochromatiques avec le système RIMA	48
Figure 5.1	Image de microscopie électronique à balayage illustrant le positionnement des lignes de catalyse et les SWCNTs perpendiculaires aux lignes de catalyse sur un substrat de Si/SiO ₂ avec marqueurs de position métalliques.	52
Figure 5.2	Schéma de l'échantillon obtenu après ouverture des tranchées.	53
Figure 5.3	Étapes de microfabrication pour ouvrir des SWCNTs à différentes longueurs.	54
Figure 5.4	Image de microscopie optique montrant les tranchées obtenues après lithographie par faisceau d'électrons et développement.	55
Figure 5.5	Images de microscopie à force atomique montrant les tranchées après plasma d'oxygène et dissolution de la résine.	55
Figure 5.6	Schéma de l'échantillon obtenu après ouverture des tranchées et lithographie/développement de la résine SU8.	56
Figure 5.7	Étapes de microfabrication permettant le recouvrement des SWCNTs ouverts avec de la résine SU8.	57
Figure 5.8	Structure chimique d'une molécule de α -sexithiophène	58

Figure 5.9	Spectre Raman typique obtenu après l'encapsulation du 6T dans les SWCNTs	59
Figure 5.10	Images Raman de SWCNTs alignés et transférés sur des substrats de Si/SiO ₂	60
Figure 5.11	Images Raman de SWCNTs de différentes longueurs au nombre d'onde du 6T et de la bande G des nanotubes après le dépôt de la résine SU8	61
Figure 5.12	Distributions de l'intensité moyenne et de l'écart-type associées à la bande 6T mesurée sur des SWCNTs de différentes longueurs	62
Figure 5.13	Segmentation manuelle de nanotubes de différentes longueurs	62
Figure 5.14	Images Raman extraites au nombre d'onde du 6T pour des SWCNTs de différentes longueurs	63
Figure 5.15	Image Raman obtenue au nombre d'onde du 6T montrant une encapsulation complète sur des SWCNTs allant jusqu'à 140 μm	65
Figure 6.1	Image AFM de la surface après dépôt des SWCNTs par dépôt centrifuge	69
Figure 6.2	Différentes voies d'encapsulation possibles pour le double agrégat . .	70
Figure 6.3	Comparaison du spectre d'un pixel avant et après soustraction de la ligne de base	72
Figure 6.4	Analyse GMM sur les pixels attribués à l'arrière-plan	74
Figure 6.5	Comparaison des données brutes, après classification et après le retrait des gros agrégats	74
Figure 6.6	Schématisation du critère d'encapsulation	75
Figure 6.7	Schématisation de la classification des pixels comme nanotube n contre l'arrière plan, ainsi que la segmentation d'un nanotube n en pixels totaux j et pixels encapsulés k	77
Figure 6.8	Spectres et images Raman de SWCNTs résonants et non-résonants . .	79
Figure 6.9	Diagramme de Kataura montrant les nanotubes résonants pour $\lambda_{\text{ex}} = 532 \text{ nm}$ (2.33 eV)	80
Figure 6.10	Évolution de l'intensité de 6T moyenne en fonction du temps d'encapsulation	81
Figure 6.11	Évolution de l'intensité de 6T moyenne et de la fraction encapsulée en fonction du temps d'encapsulation	82
Figure 6.12	Exemple d'un histogramme d'occurrence d'intensité	84
Figure 6.13	Distributions par nanotube d'intensité moyenne du 6T dans les pixels encapsulés	84
Figure 6.14	Histogrammes 2D de l'occurrence de la fraction encapsulée et de l'intensité associée en fonction du temps d'encapsulation	86

Figure 6.15	Schématisation des processus possibles lors de l'encapsulation.	89
Figure 6.16	Schématisation de la disponibilité et de l'occupation de sites de simple agrégat de α -sexithiophène dans un nanotube de carbone	98
Figure 6.17	Schématisation de la disponibilité et de l'occupation de sites de double agrégat de α -sexithiophène dans un nanotube de carbone.	99
Figure 6.18	Modélisation des données avec le modèle cinétique à deux étapes . . .	104
Figure 6.19	Graphique présentant l'énergie libre relative des réactifs A + B, du complexe activé AB^\ddagger et du produit C, suivant la théorie d'Eyring. . .	106
Figure 6.20	Droites d'Eyring pour différentes conditions d'encapsulation	108
Figure 7.1	Images de microscopie électronique en transmission de BNNTs avant et après centrifugation	114
Figure 7.2	Image d'AFM de BNNTs-CNRC déposés sur un substrat de Si/SiO ₂ avant encapsulation	115
Figure 7.3	Image de luminescence intégrée de 6T@BNNTs-CNRC déposés sur un substrat de Si/SiO ₂ et identification des BNNTs pour le traitement de données	118
Figure 7.4	Images de TEM et analyses STEM-EELS d'un 6T@BNNT partiellement rempli et suspendu sur une grille de Tem de molybdène/SiO ₂ . .	119
Figure 7.5	Images d'AFM et de fluorescence intégrée de 6T@BNNTs sur une surface de Si/SiO ₂ possédant des marqueurs de position métalliques . . .	120
Figure 7.6	Comparaison entre mesures d'AFM et d'imagerie de fluorescence intégrée, pour des nanotubes de différents diamètres	121
Figure 7.7	Évolution de l'intensité moyenne intégrée en fonction du temps d'encapsulation dans les BNNTs	122
Figure 7.8	Mesures du diamètre interne et externe de BNNTs par TEM	123
Figure 7.9	Intensité intégrée moyennée sur un nanotube en fonction du diamètre externe du nanotube tel que mesuré en AFM	124
Figure 7.10	Distributions d'intensité de luminescence intégrée, moyenné par BNNT, en fonction du temps d'encapsulation	125
Figure 7.11	Images de HRTEM montrant l'agrégation de molécules de α -sexithiophène en fonction du diamètre interne du BNNT	126
Figure 7.12	Évolution temporelle de la PL intégrée d'agrégats isolés de 6T@BNNTs et de DPP2@BNNTs sur une surface de Si/SiO ₂ comparativement au colorant DPP2 libre	128

Figure 7.13	Spectres de photoluminescence démontrant la stabilité chimique de l'hybride 6T@BNNT contre le 6T libre avant et après exposition à un plasma d'oxygène	129
Figure 8.1	Structure chimique des colorants utilisés et images des solutions obtenues avant et après encapsulation	135
Figure 8.2	Stabilité des solutions de DPP2 et DPP2@BNNT avant et après 24h d'exposition à une lampe à spectre intégral	136
Figure 8.3	Spectres d'absorption et d'émission pour les différents colorants et colorants encapsulés	137
Figure 8.4	Spectres de photoluminescence du DPP2@BNNT et du DPP3@BNNT en fonction de la concentration des nano-hybrides	138
Figure 8.5	Images optiques et de PL obtenus pour des daphnies incubés dans des solutions de 6T@BNNT, DPP2@BNNT et DPP3@BNNT	142
Figure 8.6	Signal intégré et normalisé de luminescence extrait du tube digestif d'une daphnie incubée avec 6T@BNNT	143
Figure 8.7	Spectres Raman extraits du tube digestif des daphnies incubés avec 6T@BNNT, DPP2@BNNT et DPP3@BNNT	144
Figure 8.8	Image de fluorescence d'une daphnie récoltée à l'aide d'un filtre passe-haut à 900 nm	145
Figure 8.9	Image de fluorescence récoltée à 1194 nm de nano-agrégats de DPP2@BNNT et spectre de fluorescence associé	146
Figure A.1	Organigramme de la méthode utilisée pour le traitement des données d'imagerie Raman	172

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

6T	α -sexithiophène
ACP	Analyse en composantes principales
AFM	Microscopie à force atomique (<i>atomic force microscopy</i>)
APTES	(3-Aminopropyl)triéthoxysilane
BNNT	Nanotube de nitrure de bore
CCD	<i>charged-coupled device</i>
CNT	Nanotube de carbone
CVD	Dépôt chimique en phase vapeur (<i>chemical vapor deposition</i>)
DMF	N.N-Diméthylformamide
DOS	Densité d'états (<i>density of states</i>)
DPP-	3,6-Bis[2,2'] bithiophenyl-5-yl-2,5-di-n-oc-tylpyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione
EBL	Lithographie par faisceau d'électrons (<i>electron beam lithography</i>)
EELS	Spectroscopie de perte d'énergie des électrons (<i>electron energy loss spectroscopy</i>)
FRET	Transfert d'énergie par résonance (<i>Förster resonance energy transfer</i>)
GMM	Modèle à mélange de gaussiennes (<i>gaussian mixture model</i>)
h-BN	Feuillet de nitrure de bore hexagonal
HAADF	Imagerie en champ sombre annulaire (<i>annular dark-field imaging</i>)
HOMO	Orbitale moléculaire occupée la plus élevée (<i>highest occupied molecular orbital</i>)
HRTEM	Microscopie électronique en transmission à haute résolution (<i>high resolution transmission electron microscopy</i>)
IPA	Isopropanol
IR	Infrarouge
iTA	Mode acoustique transversal dans le plan (<i>in-plan transverse acoustic mode</i>)
iTO	Mode optique transversal dans le plan (<i>in-plan transverse optic mode</i>)
LA	Longitudinal acoustique
LO	Longitudinal optique
LUMO	Orbitale moléculaire la plus basse non occupée (<i>lowest unoccupied molecular orbital</i>)

mPEG-DSPE	1,2-distearoyl- <i>sn</i> -glycero-3-phosphoethanolamine-N-[methoxy(polyethylene glycol)]
MWCNT	Nanotube de carbone multi-parois (<i>multi-walled carbon nanotube</i>)
NA	Ouverture numérique (<i>numerical apperture</i>)
NIR	Infrarouge proche (<i>near infrared</i>)
oTA	Mode acoustique transversal hors-plan (<i>out-of-plane transverse acoustic mode</i>)
oTO	Mode optique transversal hors-plan (<i>out-of-plane transverse optic mode</i>)
PEG	Polyéthylène glycol
PL	Photoluminescence
PMMA	Polyméthacrylate de méthyle
PZB	Première zone de Brillouin
RBM	<i>Radial breathing mode</i>
RIE	Gravure ionique réactive (<i>reactive-ion etching</i>)
RPM	Révolutions par minute
ROS	Espèces réactives de l'oxygène (<i>reactive oxygen species</i>)
Si	Silicium
SiO ₂	Oxyde de silicium
SNR	Rapport signal sur bruit (<i>signal-to-noise ratio</i>)
SQ	1,3-bis[4-(diméthylamino)phényl]-squaraine
STEM	Microscope électronique en transmission à balayage (<i>scanning transmission electron microscope</i>)
SWCNT	Nanotube de carbone à simple-paroi (<i>single-walled carbon nanotube</i>)
TEM	Microscopie électronique en transmission (<i>transmission electron microscopy</i>)
TA	Transverse acoustique
TO	Transverse optique
UV	Ultraviolet
VHSs	Singularités de van Hove

LISTE DES ANNEXES

Annexe A Organigramme de la méthode d'analyse des données d'imagerie Raman 172

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

1.1 Agrégation et propriétés optiques

La relation étroite entre l'agrégation et les propriétés des molécules a été soulignée pour la première fois dans les années 1930 de manière indépendante par E.E. Jelley et G. Scheibe. Dans deux études distinctes, ces chercheurs ont démontré que les molécules de pseudoisocyanine présentaient un comportement inhabituel lorsque celles-ci étaient dispersées en solutions aqueuses [1–3]; le spectre d'absorption comportait une bande supplémentaire, étroite et fortement décalée vers le rouge. Dans les années subséquentes, les molécules présentant un comportement similaire sous agrégation ont été nommées agrégats J (pour Jelley) ou agrégats de Scheibe. En parallèle, il a été remarqué que si certaines molécules présentaient un comportement d'agrégation J, d'autres étaient caractérisées par un décalage hypsochrome et un rendement quantique de fluorescence diminué. L'arrangement de ces molécules a été subséquentement nommé agrégation H dû au décalage associé de l'absorption.

Le cadre théorique décrivant l'effet de l'agrégation sur les propriétés optiques a été développé dans les années 1960, notamment par M. Kasha [4–6]. Historiquement, les propriétés des agrégats étaient déduites en supposant un couplage uniquement coulombien entre les moments dipolaires de transition, en posant l'hypothèse que les agrégats pouvaient être décrits par la théorie de Davydov pour les excitons moléculaires [7]. Suivant ce cadre, les orientations relatives des moments dipolaires de transition dans l'ensemble des molécules agrégées définissent les propriétés observables des agrégats J et H. Ceux-ci sont respectivement caractérisés par des états excitoniques brillants de faible et haute énergie. L'agrégation des molécules engendre donc des propriétés qui diffèrent du monomère. Cette possibilité est intéressante d'un point de vue fondamental, mais elle permet aussi de formuler des matériaux ayant des applications spécifiques, notamment en optoélectronique [8–10] ou en électronique organique [11,12].

Communément, l'agrégation des molécules peut être obtenue de manière spontanée par auto-assemblage. Cette approche permet le développement d'agrégats ordonnés dans lesquels les molécules sont regroupées par des interactions intermoléculaires non-covalentes. Par contre, l'auto-assemblage présente certaines limitations. Le type d'agrégation accessible dépend de la structure de la molécule et du système étudié. Certains types d'agrégation sont donc favorisés pour des molécules spécifiques, tandis que d'autres ne sont pas spontanément sujettes à l'agrégation. Le contrôle de l'organisation supramoléculaire est par conséquent difficile.

Certaines stratégies ont été développées pour permettre un meilleur contrôle de l'organisation et de l'agrégation moléculaires. L'utilisation de gabarits forçant l'agrégation de manière contrôlée est une alternative permettant de contourner certaines des limitations présentées. Parmi les gabarits possibles, notons les nanotubes qui possèdent une cavité intérieure libre favorisant le confinement et l'agrégation des molécules.

1.2 Nanotubes comme hôtes pour les molécules

Les nanotubes sont des nano-objets possédant typiquement des diamètres nanométriques et une longueur pouvant atteindre plusieurs micromètres. L'exemple le plus célèbre est le nanotube de carbone (CNT). En variant les conditions de synthèse, les nanotubes de carbone peuvent être synthétisés en plusieurs formes, soit simple-paroi (SWCNT) ou multi-parois (MWCNT). La découverte de la forme multi-parois est communément attribuée à Iijima [13]. Quant à elle, la forme simple-paroi a été rapportée par deux équipes indépendantes en 1993, le groupe d'Iijima [14] et par Bethune et coll. [15]. Dans les deux cas, la découverte était accidentelle et l'étude initiale était motivée par l'encapsulation de composés métalliques dans les MWCNTs.

Historiquement, les premières expériences de remplissage effectuées à partir de SWCNTs concernaient l'encapsulation de cargos inorganiques, notamment dans le travail pionnier d'Ajayan et Iijima en 1993. Dans cette expérience, le recuit de nanotubes en présence de plomb liquide résulta en une ouverture des bouts de la capsule et à un remplissage du tube par succion capillaire [16]. La première occurrence d'encapsulation de molécules organiques a été constatée lors la production de nanotubes par vaporisation laser, où des fullerènes (C_{60}) encapsulés ont été observés comme sous-produit de croissance [17]. Les structures résultantes ont été nommées «peapod» dû à l'arrangement emblématique stabilisé par des forces de van der Waals. Outre les fullerènes, différents fragments carbonés encapsulés ont été également observés à la suite de la croissance. Différentes études ont subséquemment tenté de reproduire ces résultats de manière contrôlée [18]. Notamment, Takenobu et coll. ont rapporté un dopage spécifique des SWCNTs par l'incorporation de molécules organiques dans la cavité interne du nanotube [19].

Comme il a déjà été mentionné, un intérêt important de l'encapsulation dans les nanotubes est la possibilité de forcer l'agrégation des molécules. Dans ce contexte, le diamètre du nanotube

influence grandement le type d'agrégation observé. L'effet du diamètre sur le confinement des molécules dans les SWCNTs a été évalué théoriquement [20–24] et expérimentalement, particulièrement pour les fullerènes [25, 26], pour différents hydrocarbures aromatiques polycycliques comme le coronène [27, 28], le corannulène et le sumanène [29] et pour différents oligothiophènes [30]. Notamment, Almadori et coll. [31] ont noté des seuils de diamètres correspondant à différentes organisations moléculaires pour le quaterthiophène (une molécule organique composée de quatre cycles de thiophènes), soit une rangée simple dans les SWCNTs possédant des diamètres de moins de 1.1 nm, et respectivement des rangées doubles et triples pour les SWCNTs avec des diamètres entre 1.1 nm et 1.6 nm et supérieurs à 1.6 nm.

Outre les CNTs, d'autres nanotubes de compositions variées ont également été investigués. Parmi ceux-ci, notons les nanotubes de nitrure de bore (BNNTs), dont l'existence théorique a été postulée en 1994 [32] et la synthèse effectuée pour la première fois en 1995 [33]. Dans les BNNTs, la première instance d'encapsulation de molécules concernait également les fullerènes [34] pour lesquels, similairement aux SWCNTs, les arrangements moléculaires étaient grandement dépendants du diamètre du nanotube. Par microscope électronique à transmission à haute résolution (HRTEM), il a été démontré qu'un arrangement de deux C_{60} en rangée était observé pour des BNNTs de 2 nm de diamètre et une accumulation amorphe était observée pour des BNNTs de 4 nm et plus. Les BNNTs de diamètres intermédiaires, quant à eux, forçaient l'agrégation des fullerènes dans différents arrangements complexes (Figure 1.1).

1.3 Nanotubes comme objets bi-fonctionnels

Un avantage indéniable associé à l'utilisation de nanotubes est la capacité de la structure à supporter deux fonctionnalités ou plus. En recherche biomédicale, entre autres, la possibilité de concevoir un matériau permettant par exemple la détection de molécules d'intérêt, dans un contexte d'imagerie, ainsi que leur ciblage est particulièrement attrayant. Ainsi, les nanotubes de carbone possèdent des propriétés optiques intrinsèques bien adaptées pour différentes applications ; leur émission de photoluminescence dans le proche infrarouge (NIR) a été bien documentée [35, 36], mais l'intensité d'émission est dépendante de la qualité cristalline du nanotube et de son environnement [37–39], ce qui limite l'étendue de fonctionnalisation accessible. Dans ce contexte, la cavité intérieure des nanotubes offre des perspectives intéressantes due à la diversité de matériaux encapsulables. Comme il a été souligné précédemment, le nanotube agit comme gabarit lors de l'encapsulation de matériaux et force l'agrégation de molécules, parfois dans des géométries typiquement inaccessibles via auto-assemblage. De plus, l'utilisation de la cavité interne permet de libérer la surface pour une modification ou

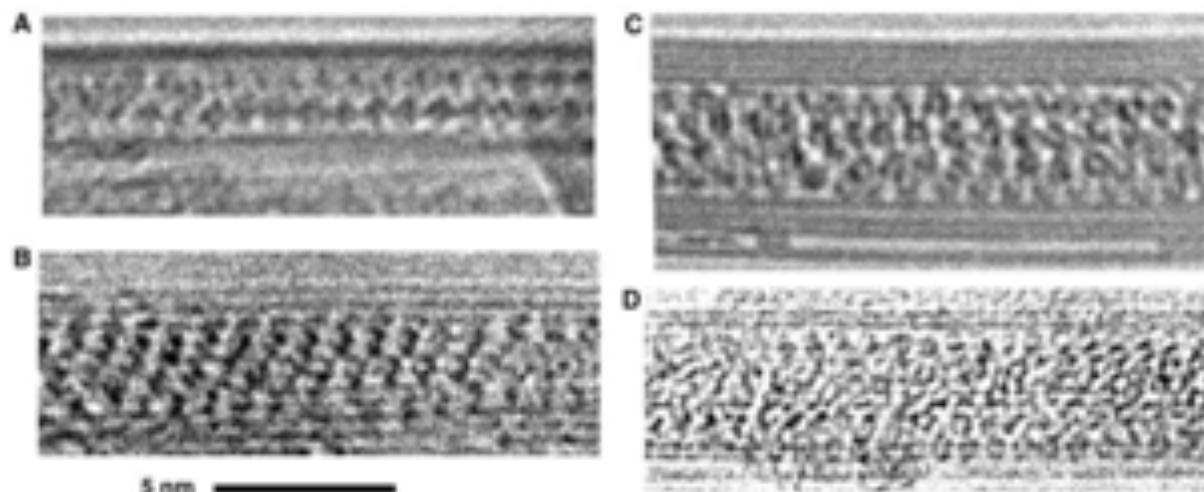


Figure 1.1 Arrangement moléculaire de C_{60} dans des BNNTs de différents diamètres. A) 2.0 nm, B) 2.8 nm, C) 3.3 nm et D) 4.0 nm. Image reproduite avec permission de [34], © 2003 The American Association for the Advancement of Science.

fonctionnalisation additionnelle, ce qui permet un contrôle supplémentaire des propriétés ou des capacités du matériau. Ces deux caractéristiques permettent la conception de matériaux hybrides offrant une double fonctionnalité. En particulier, l'encapsulation de colorants organiques dans les nanotubes offre des perspectives intéressantes en imagerie optique, où l'utilisation d'agents de contraste permet le marquage de structures d'intérêts. La grande quantité de colorants organiques disponibles permettrait d'établir une bibliothèque de nanohybrides possédant des signatures optiques différentes, soulignant le caractère particulièrement versatile de cette approche. De plus, la modification chimique de la surface permettrait le ciblage de différentes molécules bio-actives [40], renforçant l'intérêt du nanohybride obtenu dans un contexte biomédical.

1.4 Objectif principal

Afin de simplifier la lecture, la notation mol@NT est introduite, où mol définit la molécule encapsulée et NT le type de nanotube (carbone ou nitrure de bore). Généralement, le système mol@NT sera défini comme un nanohybride. Comme mentionné, l'étude de l'encapsulation de molécules dans les nanotubes est intéressante de différents points de vue :

- d'un point de vue **fondamental**, le système mol@NT offre un cadre idéal pour l'étude des phénomènes d'agrégation et la caractérisation des processus photophysiques sous-jacents ;
- d'un point de vue des **applications**, la compréhension fondamentale des hybrides mol@NT permet subséquemment leur utilisation dans diverses secteurs, pour lesquelles l'élaboration d'objets bi-fonctionnels est particulièrement prometteur.

Par contre, bien que les nanohybrides mol@NTs aient été étudiés dans la littérature pour le développement de matériaux de pointe, il existe encore plusieurs lacunes freinant leur application effective :

- les impacts des paramètres d'encapsulation sur le processus d'encapsulation ont été peu explorés ;
- le système est habituellement étudié à l'équilibre. L'évolution transitoire du système est méconnue ;
- la caractérisation est limitée à des outils qui sondent l'ensemble mais perdent l'information au niveau individuel, ou bien qui sondent des objets individuels mais perdent l'information de l'ensemble ;
- le changement de capsule (i.e. vers un nanohybride mol@BNNT) est virtuellement inexploré.

Toutes ces limitations ont le même impact direct sur l'élaboration du nanohybride : *Il est très difficile d'obtenir une structure qui possède des propriétés connues et contrôlées*, ce qui est crucial pour des applications éventuelles. Dans ce contexte, l'objectif principal de la thèse est défini comme suit :

Élaboration, optimisation et caractérisation de nanohybrides comportant une capsule (nanotube) et un colorant organique encapsulé.

1.5 Plan de la thèse

Outre ce chapitre qui décrit le contexte général du projet de recherche, la thèse comporte 8 autres chapitres. Premièrement, le Chapitre 2 expose les principaux concepts permettant la compréhension des systèmes hybrides composés de nanotubes (de carbone et de nitrure de bore) et de colorants organiques. Par la suite, le Chapitre 3 présente une brève revue de la littérature portant sur l'étude de divers cargos encapsulés dans des nanotubes. Une attention particulière est donnée à la relation entre confinement et propriétés optiques. Le Chapitre 3 présente également la description des objectifs détaillés de la thèse. Le Chapitre 4 discute de la méthodologie générale ainsi que des outils de caractérisation employés lors des travaux de la thèse.

Ces quatre chapitres d'introduction sont suivis du corps de la thèse présentant les résultats principaux obtenus au cours du projet de recherche. Le Chapitre 5 présente une étude d'imagerie Raman effectuée sur des nanotubes de carbone ultra-longs ($> 30 \mu\text{m}$) et alignés dans lesquels des molécules de α -sexithiophène (6T) ont été encapsulées. Cette étude est généralisée au Chapitre 6 par l'analyse d'une distribution statistique de nanotubes. En exploitant les résultats de ce chapitre, un mécanisme d'encapsulation pour le α -sexithiophène dans les SWCNTs est proposé. Par la suite, l'effet d'un changement de capsule est évalué. Au Chapitre 7, l'encapsulation du α -sexithiophène dans des BNNTs est étudiée, et l'étude des spectres d'absorption et d'émission d'hybrides mol@BNNTs est présentée au Chapitre 8. Les propriétés spectrales de ces hybrides sont exploitées pour la démonstration préliminaire de leur applicabilité dans un contexte biomédical.

Enfin, le Chapitre 9 effectue un sommaire des contributions principales ainsi que les perspectives de recherche fondées sur les travaux de cette thèse.

CHAPITRE 2 THÉORIE ET CONCEPTS PRINCIPAUX

Dans les systèmes hybrides composés d'une capsule (nanotube) et de molécules encapsulées, le nanotube est un gabarit qui contraint l'agrégation des molécules. Par contre, comme la nature du nanotube peut influencer les propriétés optiques des colorants encapsulés, il est incorrect de considérer le nanotube comme un simple contenant pour les molécules. Dans le même ordre d'idées, la synergie entre le nanotube et les molécules implique également une composante de photophysique spécifique à l'inclusion de celles-ci. Ce chapitre a comme objectif de détailler la structure et les propriétés principales des nanotubes qui sont des hôtes pour l'encapsulation de molécules organiques. Par la suite, les principaux processus photophysiques et photochimiques d'importance pouvant avoir une incidence sur les propriétés optiques des colorants encapsulés sont décrits. Par processus photophysique, nous considérons simplement les interactions lumière-matière tandis que les processus photochimiques réfèrent spécifiquement à des modifications chimiques de la molécule sous photoexcitation.

2.1 Nanotubes de carbone

2.1.1 Structure

Un nanotube de carbone peut être décrit comme l'enroulement d'un (ou plusieurs) feuillet de graphène [41]. Le graphène est une forme allotropique du carbone possédant une structure bidimensionnelle d'épaisseur atomique. La structure cristalline du graphène se compose d'atomes de carbone organisés dans un motif hexagonal. Chaque atome de carbone possède quatre électrons de valence dans les orbitales atomiques s , p_x , p_y et p_z . Les orbitales s , p_x et p_y se recombinent en hybridation sp^2 formant trois liaisons covalentes σ dans le plan tandis que les orbitales p_z , sur l'ensemble de la structure, engendrent des liaisons π délocalisées. La cellule élémentaire du graphène est définie par les vecteurs de maille \mathbf{a}_1 et \mathbf{a}_2 et possède deux atomes de carbone en propre (A et B, Figure 2.1a). Dans l'espace réciproque, la première zone de Brillouin (PZB) du graphène est un hexagone avec les points de haute symétrie Γ , K et K' comme le montre la Figure 2.1b.

L'enroulement d'un feuillet de graphène en nanotube est décrit par les vecteurs de maille du graphène \mathbf{a}_1 et \mathbf{a}_2 par l'entremise du vecteur chiral \mathbf{C}_h :

$$\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2, \quad (2.1)$$

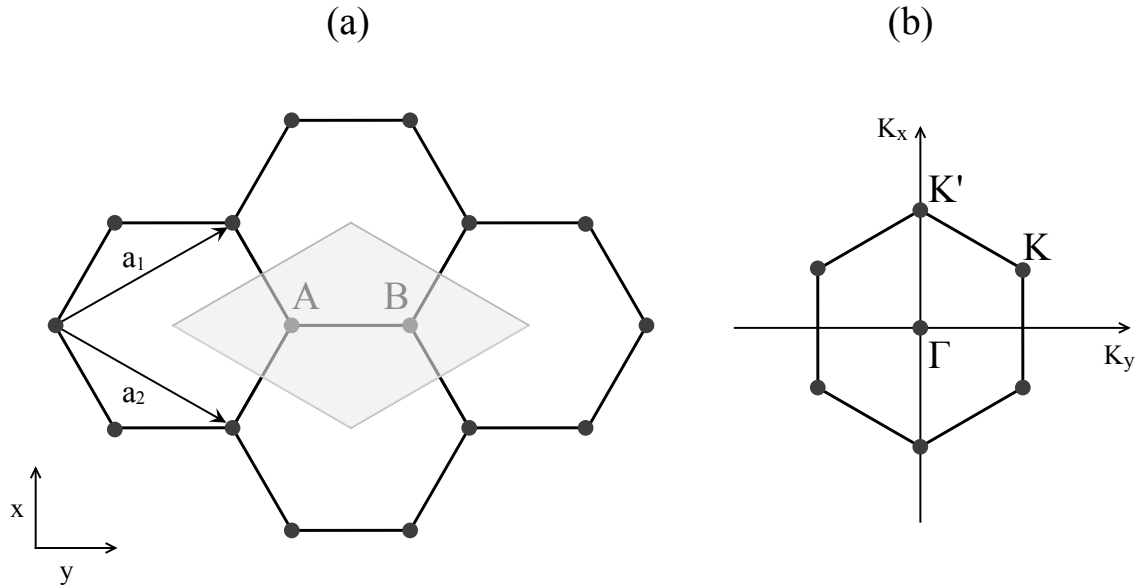


Figure 2.1 Structure du graphène dans l'espace (a) réel et (b) réciproque.

où n, m sont des entiers. La cellule élémentaire du nanotube est un rectangle délimité par C_h et un vecteur T caractérisant la périodicité de translation suivant l'axe du nanotube (Figure 2.2).

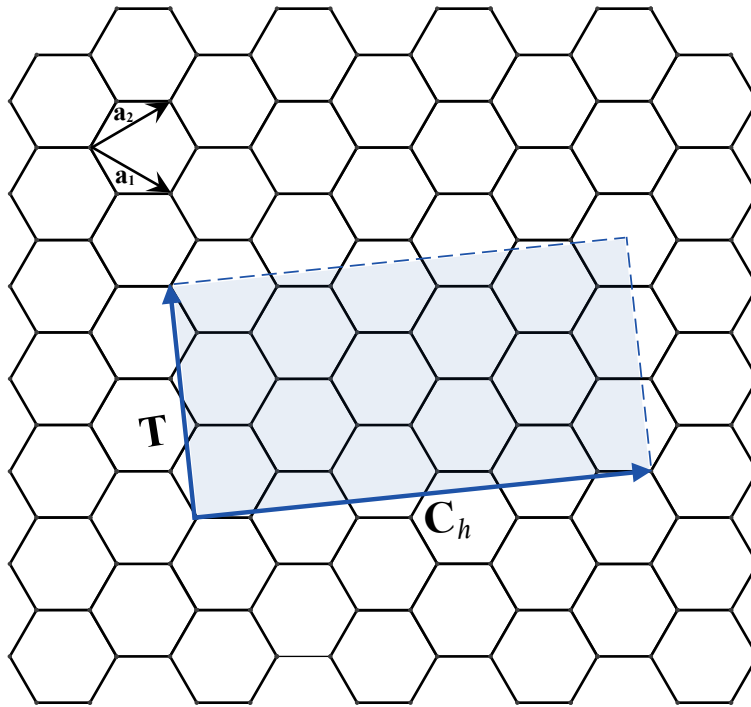


Figure 2.2 Cellule élémentaire d'un nanotube de carbone dans l'espace réel.

Le nombre d'hexagones N_H composant la cellule élémentaire s'exprime par :

$$N_H = \frac{2(m^2 + n^2 + nm)}{d_R}, \quad (2.2)$$

où d_R est le plus grand diviseur commun de $(2n + m, 2m + n)$. Le nombre d'atomes en propre dans la cellule élémentaire d'un nanotube équivaut à $2N_H$. Le diamètre du nanotube est relié au vecteur chiral par :

$$d = |\mathbf{C}_h|/\pi = \frac{a_0}{\pi} \sqrt{m^2 + mn + n^2}, \quad (2.3)$$

où

$$a_0 = \sqrt{3}a_{cc}, \quad (2.4)$$

avec a_{cc} la distance carbone-carbone, 1.42 Å. Les nanotubes sont communément référés par leur chiralité, définie par les indices chiraux (n, m) . Les vecteurs correspondant à \mathbf{C}_h and \mathbf{T} dans l'espace réciproque sont \mathbf{K}_1 , dans la direction circonférentielle, et \mathbf{K}_2 , dans la direction de l'axe du tube, suivant la relation $\mathbf{R}_i \cdot \mathbf{K}_j = 2\pi\delta_{ij}$, où \mathbf{R}_i est le vecteur du réseau réel et \mathbf{K}_j est le vecteur du réseau réciproque. Il en résulte que :

$$\begin{aligned} \mathbf{C}_h \cdot \mathbf{K}_1 &= 2\pi & \mathbf{C}_h \cdot \mathbf{K}_2 &= 0 \\ \mathbf{T} \cdot \mathbf{K}_1 &= 0 & \mathbf{T} \cdot \mathbf{K}_2 &= 2\pi \end{aligned} \quad (2.5)$$

Pour le nanotube, des conditions frontières périodiques dans la direction circonférentielle amènent une quantification supplémentaire du vecteur d'onde dans cette direction. La première zone de Brillouin associée est définie par des lignes équidistantes dont la longueur $2\pi/\mathbf{T}$ et la séparation $2\pi/\mathbf{C}_h$ dépendent des indices chiraux (n, m) (Figure 2.3).

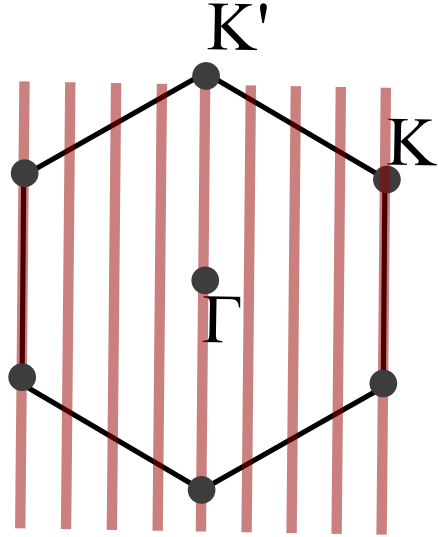


Figure 2.3 Structure d'un nanotube de carbone dans l'espace réciproque.

2.1.2 Propriétés électroniques

Structure de bandes

Les atomes de carbone possèdent 4 électrons de valence. Les électrons p_z , formant les liaisons π , peuvent être traités indépendamment des électrons s , p_x et p_y . La dérivation de la structure électronique associée peut être obtenue par le modèle des liaisons fortes pour la résolution de l'équation de Schrödinger [42]. Dans cette approximation, et en considérant seulement les premiers voisins, l'énergie des bandes est donnée par :

$$E_{\pm}(\mathbf{k}) = \pm\gamma\sqrt{1 + 4\cos\left(\frac{\sqrt{3}k_y a}{2}\right)\cos\left(\frac{k_x a}{2}\right) + 4\cos^2\left(\frac{k_x a}{2}\right)}, \quad (2.6)$$

où γ est l'énergie de liaison des premiers voisins C-C en liaisons fortes. La Figure 2.4 illustre la structure de bandes obtenue. À l'équation 2.6, le signe positif est associé à la bande supérieure anti-liante π^* (bande de conduction) et le signe négatif est associé à la bande inférieure liante π (bande de valence). Puisque les bandes π^* et π se touchent aux points K et K' de la première zone de Brillouin du graphène (Figure 2.4), le graphène est considéré comme un semi-métal.

Les propriétés électroniques d'un nanotube de carbone dérivent de celles du graphène après application de l'approximation de repliage de zone (*zone-folding*) [44]. Cette approximation

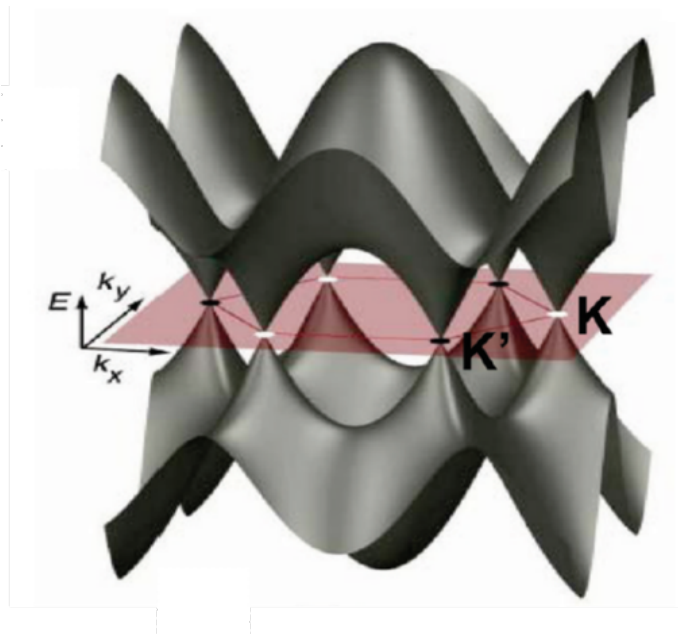


Figure 2.4 Structure de bandes électronique du graphène où les bandes π et π^* se touchent aux points K et K' de la première zone de Brillouin. Image adaptée avec permission de [43], © 2010 American Chemical Society.

stipule que la structure de bandes du nanotube est donnée par les énergies électroniques du graphène suivant les bandes permises dans l'espace- \mathbf{k} , telles qu'elles ont été définies précédemment (Figure 2.3). Si les états permis croisent un point K ou K' de la PZB du graphène ou, en d'autres termes, si $n - m$ est un multiple entier de 3, le nanotube est métallique. Les nanotubes dont $n - m$ n'est pas un multiple entier de 3 présentent un caractère semi-conducteur avec une bande interdite inversement proportionnelle au diamètre du nanotube. Par contre, l'approximation de repliage de zone néglige de considérer les effets de la courbure sur la structure électronique du nanotube. En considérant ces effets, on obtient que la plupart des nanotubes dits «métalliques» sont en fait semi-métalliques, avec une petite bande interdite qui varie inversement avec le carré du diamètre du tube. Le cas particulier où $n = m$ (nanotube dit *armchair*) dénote des propriétés purement métalliques.

Densité d'états

La densité d'états est le nombre d'états permis pour un intervalle énergétique ΔE . Pour des cristaux 1D comme le nanotube de carbone, la densité d'états suit un comportement proportionnel à $1/\sqrt{E}$, laissant apparaître des singularités, dites de van Hove (VHSs) (Figure 2.5) [45]. La Figure 2.6 illustre les densités d'états associées à trois types de nanotube (semi-conducteur, métallique et semi-métallique) ainsi que les structures de bandes associées.

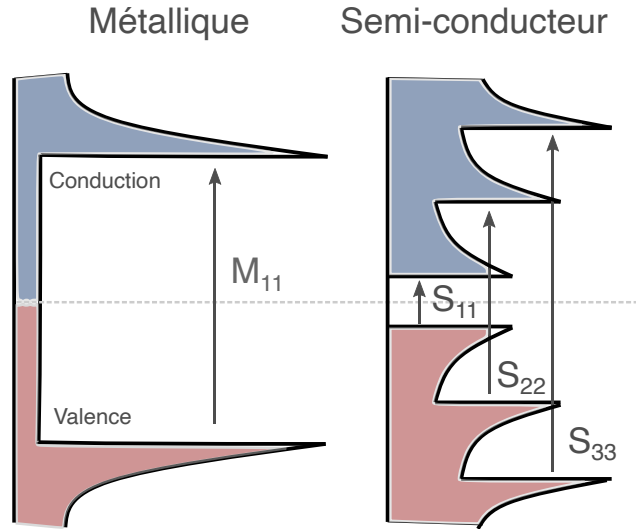


Figure 2.5 Schéma simplifié des densités d'états pour les nanotubes métalliques et semi-conducteurs, montrant quelques transitions principales M_{ii} et S_{ii} entre des singularités de van Hove.

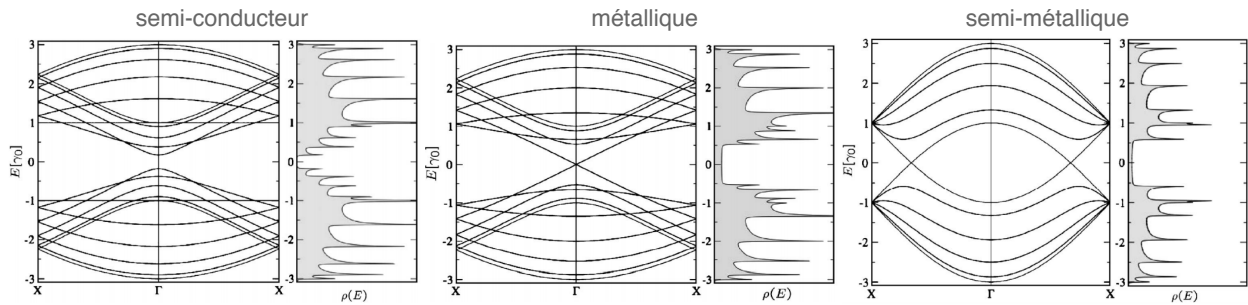


Figure 2.6 Structure de bandes électronique (gauche) et densité d'états associée (droite) pour un nanotube semi-conducteur (10,10), un nanotube métallique (9,0) et un nanotube semi-métallique (5,5). Figure adaptée avec permission de [44], © 2007 American Physical Society.

2.1.3 Propriétés optiques

L'énergie de liaison importante des excitons dans les SWCNTs implique des transitions optiques dominées par des effets excitoniques [46]. Par contre, les propriétés optiques des SWCNTs sont habituellement décrites en négligeant de considérer les interactions électron-trou et sont plutôt expliquées à partir de la densité d'états particulière attribuée aux SWCNTs qui est caractérisée par la présence des VHSs.

Les transitions optiques dominantes sont symétriques de part et d'autre du niveau de Fermi et sont dénotées S_{ii} ou M_{ii} pour un nanotube semi-conducteur ou métallique, respectivement [47]. Puisque la densité d'états dépend ultimement des caractéristiques géométriques des nanotubes de carbone, il est possible de tracer les énergies de transition S_{ii} ou M_{ii} en fonction du diamètre et de la chiralité du nanotube. La figure ainsi obtenue, le graphique de Kataura, est présenté à la Figure 2.7.

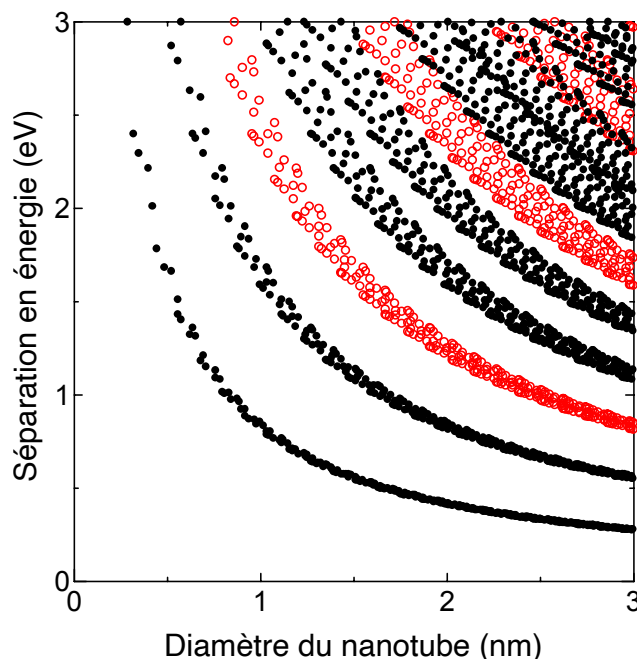


Figure 2.7 Diagramme de Kataura qui relie la séparation entre les niveaux S_{ii} et M_{ii} obtenus par calcul et le diamètre d'un nanotube. Les cercles noirs pleins sont attribuables aux SWCNTs semi-conducteurs tandis que les cercles rouges ouverts sont associés aux SWCNTs métalliques.

Les ensembles de nanotubes de carbone sont habituellement hautement hétérogènes. Un spectre d'absorption optique typique est caractérisé par plusieurs bandes élargies tel que le montre la Figure 2.8. Chaque bande est associée à une transition optique S_{ii} ou M_{ii} et l'élargissement est dû à la distribution de chiralités présentant des énergies de transitions sensiblement différentes. Isoler les nanotubes permet de faire apparaître une structure fine dans le spectre d'absorption. On distingue ainsi les contributions individuelles de chaque type de nanotube présent dans l'échantillon.

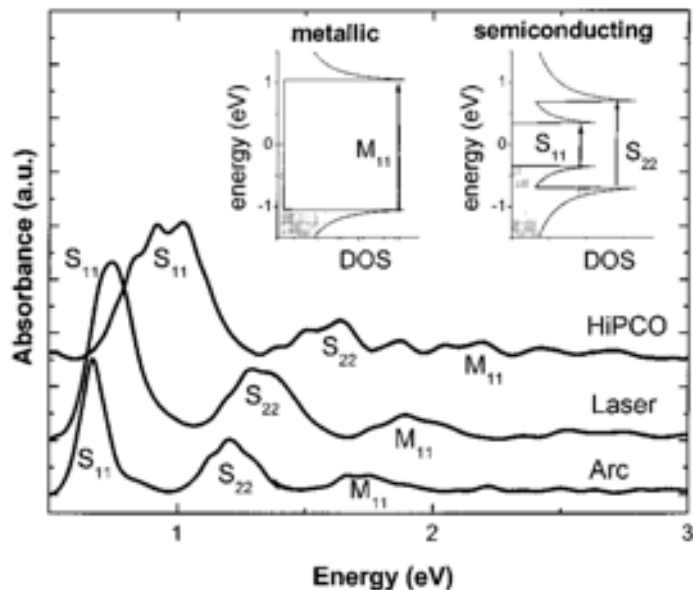


Figure 2.8 Spectres d'absorption optique montrant les transitions principales S_{ii} et M_{ii} associées respectivement aux nanotubes de carbone semi-conducteurs et métalliques produits par différentes méthodes de synthèse. L'arrière-plan a été soustrait des spectres. L'encadré correspond aux densités d'états et singularités de van Hove correspondantes. Image reproduite avec permission de [48], © 1999 Elsevier B.V.

De manière similaire, la photoluminescence des nanotubes semi-conducteurs est seulement observée après isolation d'espèces individuelles. Cela s'explique par la présence de nanotubes métalliques dans les agrégats de nanotubes de carbone qui fournissent des voies de désexcitation non-radiatives via transferts d'énergie. Une carte de photoluminescence permet d'identifier les transitions optiques de ces espèces individuelles.

2.1.4 Modes vibrationnels

Puisque le graphène possède deux atomes en propre dans la cellule élémentaire, il possède $3N = 6$ branches de phonons, trois acoustiques (A) avec $\omega = 0$ au point Γ et trois optiques (O) [49]. Les modes de vibration peuvent être dans le plan (i) ou perpendiculaires au plan graphitique (o). Dans le plan, les modes sont transverses (T) ou longitudinaux (L), selon la direction de la vibration (perpendiculaire ou parallèle, respectivement) par rapport à la liaison A-B des deux atomes en propre de la cellule élémentaire (Figure 2.1). Les modes acoustiques sont donc nommés oTA, iTA et LA et les modes optiques oTO, iTO et LO. La structure de bandes associée est illustrée à la Figure 2.9a.

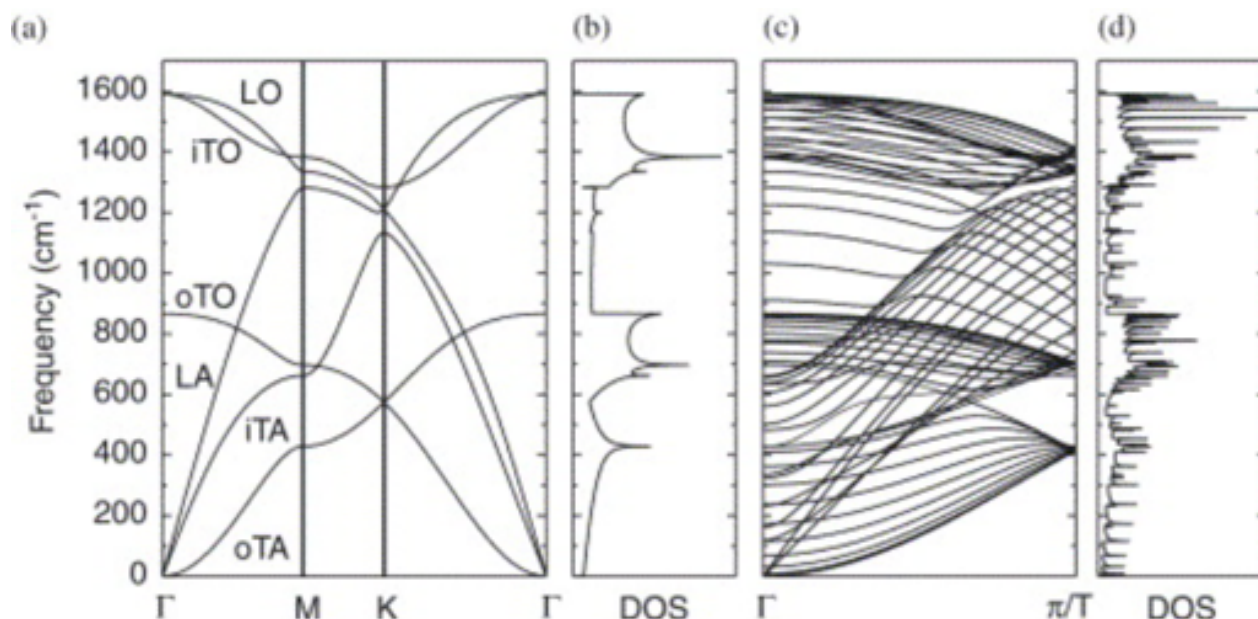


Figure 2.9 a) Structure de bandes des phonons pour le graphène ainsi que b) la densité d'états des phonons correspondante. c) Structure de bandes des phonons pour un nanotube de carbone (10,10) ainsi que d) la densité d'états correspondante. Image reproduite avec permission de [50], © 2004 Elsevier B.V.

Comme pour les états électroniques, le principe de repliage de zone peut s'appliquer pour l'obtention des relations de dispersion des phonons pour le nanotube [50]. La structure ainsi obtenue (Figure 2.9c) est complexe et présente une multitude de branches correspondant à une densité d'états de phonons dont les niveaux d'énergie et la séparation dépendent de la structure du nanotube. Dû aux effets de courbure, la définition des modes longitudinaux et transverses est différente pour le nanotube ; on parle de mode longitudinal (L) lorsque la vibration est parallèle à l'axe du nanotube, et de mode transverse (T) lorsque la vibration est perpendiculaire à l'axe du nanotube.

2.2 Nanotubes de nitrure de bore

2.2.1 Structure

Les nanotubes de nitrure de bore présentent une structure analogue aux nanotubes de carbone, formée d'atomes de bore et d'azote en alternance sur le réseau hexagonal. Les BNNTs peuvent être ainsi vus comme l'enroulement d'un feuillet de h-BN dans lequel les liaisons B-N sont en hybridation de type sp^2 . Contrairement aux SWCNTs, la différence d'électroné-

gativité entre les atomes de bore et d'azote engendre des liaisons B-N partiellement ioniques. Cette ionicité induit une distribution de charges asymétrique et une localisation des liaisons π autour de l'atome. En conséquence, les BNNTs, comme le h-BN, possèdent une énergie de bande interdite élevée et sont des isolants électriques. Les nanotubes de carbone et de nitrure de bore partagent cependant plusieurs propriétés communes comme un module de Young élevé [51] et une bonne conductivité thermique [52, 53].

2.2.2 Propriétés électroniques

La Figure ??a illustre la structure de bandes d'un simple-feuillet de h-BN caractérisée par une bande interdite directe au point K. La structure de bandes électronique des nanotubes de BN peut être déduite à partir de la structure du h-BN simple-feuillet en utilisant la méthode de repliage de zone comme présenté à la Figure ??b dans le cas d'un nanotube de BN (4,4). Des mesures de spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) ont rapporté une valeur de bande interdite des BNNTs supérieure à 5 eV [54]. Contrairement aux SWCNTs avec le graphène, la structure de bandes des BNNTs présente de fortes similitudes avec celle du h-BN et varie peu en fonction de sa structure ou de sa chiralité [55]. De plus, des études théoriques ont montré que l'invariance des propriétés électroniques pouvait être attribuée à des effets excitoniques. L'augmentation de l'énergie de bande interdite observée à faible dimensionnalité est compensée par l'augmentation de l'énergie de liaison des excitons [56, 57].

2.2.3 Propriétés optiques

Avec une bande interdite proche de 6 eV, h-BN absorbe dans l'ultra-violet [58]. Le spectre d'absorption optique des BNNTs, quant à lui, présente des bandes supplémentaires attribuées à des effets excitoniques [56, 59]. Le spectre d'émission de luminescence des BNNTs se compose de deux bandes principales ; une bande large autour de 4 eV et une bande plus étroite autour de 5.5 eV [60]. L'origine de cette dernière, encore discutée aujourd'hui, est attribuée à la présence de défauts structuraux [60] aux transitions de la bande interdite [61] ou à des recombinaisons excitoniques [62, 63]. La bande large à plus basse énergie, autour de 4 eV, correspond à des niveaux profonds associés à la présence d'impuretés chimiques dans le cristal [61, 62].

2.3 Processus photophysiques et photochimiques

Par définition, un colorant est une molécule organique qui possède une structure typiquement composée de plusieurs cycles aromatiques ou de liaisons π délocalisées. La présence d'électrons délocalisés facilite la photoexcitation des molécules, ce qui permet de les utiliser pour colorer et émettre de la lumière dans différentes applications. La Figure 2.10 résume de manière simplifiée les principaux processus radiatifs et non-radiatifs qui suivent l'absorption d'un photon [64] :

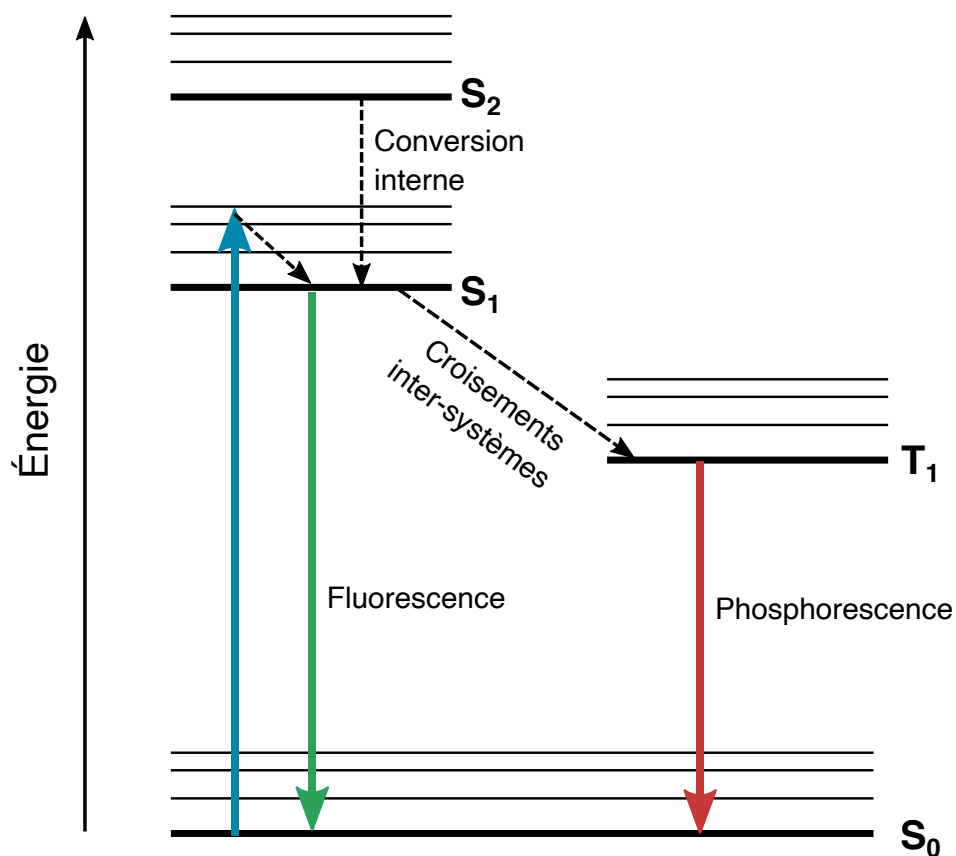


Figure 2.10 Diagramme de Jablonski montrant les principaux processus photophysiques radiatifs et non-radiatifs.

Les deux principaux processus radiatifs sont la fluorescence et la phosphorescence qui résultent de la relaxation vers un état d'énergie inférieure (communément l'état fondamental), de la molécule suivant l'émission d'un photon. Lorsque la désexcitation se produit entre deux états de multiplicité de spin identique, le processus est appelé fluorescence, tandis la phosphorescence se produit lors d'une désexcitation entre deux états de multiplicité de spin différente. Outre les processus radiatifs, le système peut également se désexciter de manière non-radiative par différentes voies, notamment la conversion interne et les croisements inter-

systèmes. La conversion interne résulte d'une transition entre un état électronique de haute énergie vers un état électronique de plus basse énergie. Le croisement intersystèmes, quant à lui, est défini comme une transition non-radiative entre deux états possédant une multiplicité de spin différente (singulet et triplet). Outre ces principaux processus mentionnés qui se produisent entre les niveaux électroniques, d'autres interactions permettent de sonder les niveaux vibrationnels, comme la diffusion Raman.

2.3.1 Principes de la diffusion Raman

La signature Raman des molécules encapsulées sera utilisée pour la caractérisation des échantillons aux Chapitres 5, 6 et 8. La diffusion Raman est un mode de diffusion inélastique de la lumière qui s'effectue en trois étapes principales [65] :

1. Un photon incident excite un électron vers un niveau électronique virtuel
2. L'électron perd/gagne de l'énergie par interaction avec un phonon
3. Un photon est ré-émis lors de la désexcitation de l'électron vers le niveau fondamental

Dans l'approximation classique, le champ électrique d'une onde électromagnétique de fréquence angulaire ω_0 et d'amplitude E_0 est définie tel que :

$$E_i = E_{0,i} \cos(\omega_0 t), \quad (2.7)$$

où i représente une direction x , y ou z . Le moment dipolaire induit dans une molécule par cette onde électromagnétique est :

$$P_i = \sum_j \alpha_{ij} E_j = \sum_j \alpha_{ij} E_{0,i} \cos(\omega_0 t). \quad (2.8)$$

Pour une molécule polyatomique, α_{ij} est un tenseur de polarisabilité représentant la capacité du nuage électronique de la molécule à se déformer dans la direction i sous un champ électrique incident appliqué dans la direction j .

Puisque l'amplitude de vibration est faible, on peut décomposer α_{ij} en série de Taylor :

$$\alpha_{ij} = \alpha_{0,ij} + \left(\frac{\delta \alpha_{ij}}{\delta q} \right)_{q=0} q + \dots \quad (2.9)$$

où q dénote les coordonnées nucléaires. En considérant une vibration de fréquence ω_R pour

les modes nucléaires, on peut définir q tel que :

$$q = 2q_0 \cos(\omega_R t). \quad (2.10)$$

En intégrant l'équation 2.9 dans 2.8, on obtient :

$$P_i = \sum_j \alpha_{0,ij} E_{0,j} \cos(\omega_0 t) + \sum_j \left(\frac{\delta \alpha_{ij}}{\delta q} \right)_0 q_0 E_{0,j} \left[\frac{\cos((\omega_0 + \omega_R)t) + \cos((\omega_0 - \omega_R)t)}{2} \right]. \quad (2.11)$$

Le premier terme fait référence à la diffusion élastique Rayleigh de fréquence angulaire ω_0 tandis que le deuxième terme correspond à la diffusion Raman avec $\omega_0 + \omega_R$ dénotant la diffusion anti-Stokes et $\omega_0 - \omega_R$ la diffusion Stokes. Il découle de l'équation 2.11 que, pour qu'une transition Raman soit permise :

$$\left(\frac{\delta \alpha_{ij}}{\delta q} \right)_0 \neq 0. \quad (2.12)$$

Il faut donc que la vibration moléculaire soit accompagnée d'un changement de polarisabilité.

L'intensité Raman dépend de plusieurs facteurs, tel que :

$$I_R \propto \frac{I_0 \beta N \delta_z}{\lambda^4}, \quad (2.13)$$

où I_0 est l'intensité du faisceau incident, β est la section-efficace Raman, N est le nombre d'émetteurs dans le volume excité, δ_z est la longueur du chemin optique et λ est la longueur d'onde d'excitation.

Le processus Raman peut également être résonant, c'est-à-dire que l'énergie incidente coïncide avec l'espacement entre les niveaux électroniques de l'échantillon (Figure 2.11).

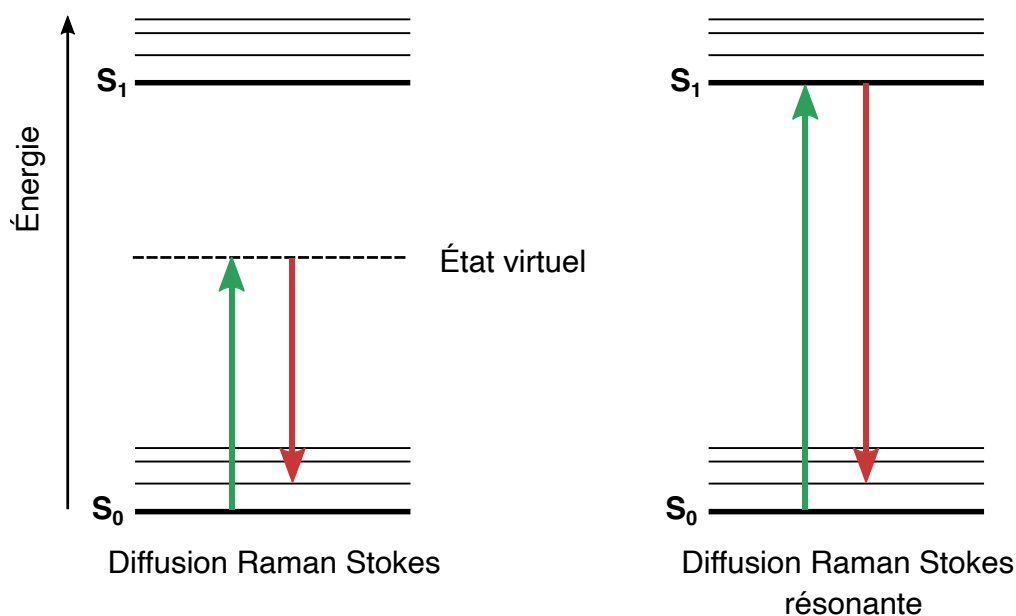


Figure 2.11 Diagramme de Jablonski montrant le processus Raman Stokes résonant et non-résonant.

2.3.2 Étanchement de la fluorescence et photoblanchiment

L'étanchement (*quenching*) de la fluorescence réfère à une diminution typiquement réversible de l'intensité de la fluorescence d'une molécule et peut provenir de différentes causes [64]. Outre les voies de désexcitation non-radiatives mentionnées précédemment, notons particulièrement les transferts d'énergie et la formation d'exciplexes. Le photoblanchiment est un autre processus qui affecte l'intensité de la fluorescence mesurée, cette fois-ci de manière irréversible.

Transferts d'énergie

Le transfert d'énergie d'un donneur à un accepteur se manifeste par un étanchement de la fluorescence du donneur et peut se produire de manière radiative ou non-radiative [66]. Le transfert d'énergie radiatif est caractérisé par l'émission d'un photon par le donneur qui est ensuite absorbée par l'accepteur. Ce type de transfert d'énergie dépend du recouvrement spectral entre le spectre d'émission du donneur et le spectre d'absorption de l'accepteur. Lorsque l'espacement entre les spectres d'absorption et d'émission d'un fluorophore (décalage de Stokes) est petit, les molécules peuvent également être soumises à de l'auto-absorption. Dans les deux cas, ce phénomène réduit considérablement l'intensité de fluorescence du donneur.

Le transfert d'énergie non-radiatif peut s'effectuer de différentes façons. La plus importante est le transfert d'énergie par résonance (ou *Förster resonance energy transfer*, FRET) [64]. Le FRET est un transfert non-radiatif attribuable à des interactions dipôle-dipôle, et est hautement dépendant de la distance entre le donneur et l'accepteur. Brièvement, le champ électromagnétique incident induit un mouvement dipolaire oscillant dans le donneur qui passe à l'état excité si l'énergie incidente correspond à l'espacement entre l'état électroniquement excité et l'état fondamental. Le dipôle oscillant du donneur excité peut par la suite induire un moment dipolaire oscillant dans l'accepteur. Si la fréquence d'oscillation du moment dipolaire correspond à $\nu = \frac{\Delta E_A}{h}$, où ΔE_A est l'espacement entre les niveaux énergétiques à l'état excité et à l'état fondamental de l'accepteur, l'accepteur peut absorber l'énergie en provenance du donneur [67]. La Figure 2.12 montre le diagramme de Jablonski associé à un tel transfert d'énergie :

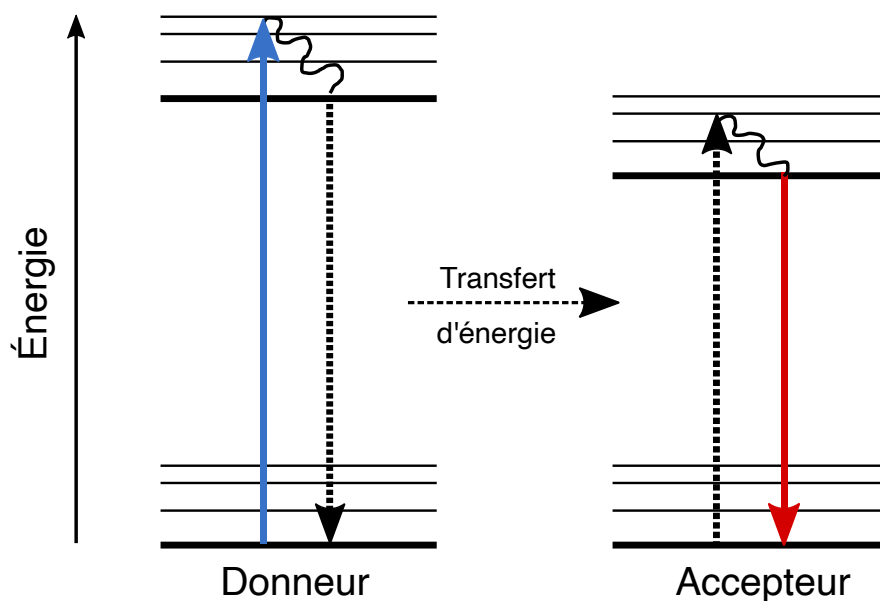


Figure 2.12 Diagramme de Jablonski montrant le transfert d'énergie entre un donneur et un accepteur lors du FRET. Les flèches pointillées illustrent des processus non-radiatifs.

La description quantitative de ce système a été développée dans les années 1940 par Theodor Förster [68]. Un paramètre central est le rayon de Förster, R_0 , qui est défini comme la distance à laquelle le transfert d'énergie est efficace à 50% (la moitié des excitations du donneur sont transférées à l'accepteur). Le rayon de Förster est défini tel que :

$$R_0 \propto \left[\Phi_D \cdot \frac{\kappa^2}{n^4} \int_0^\infty f_D(\lambda) f_A(\lambda) \lambda^2 d\lambda \right]^{1/6}, \quad (2.14)$$

avec Φ_D le rendement quantique de fluorescence du donneur, $f_D(\lambda)$ et $f_A(\lambda)$ respectivement les spectres normalisés d'émission du donneur et d'absorption de l'accepteur, n l'indice de réfraction du milieu et κ un paramètre qui dépend de l'orientation relative des dipôles. Le rendement E_T du FRET est défini tel que :

$$E_T = \frac{1}{1 + (r/R_0)^6}, \quad (2.15)$$

où r est la distance entre le donneur et l'accepteur. Le rendement peut également être réécrit tel que :

$$E_T = 1 - \frac{\tau_{DA}}{\tau_D}, \quad (2.16)$$

où τ_{DA} est le temps de vie du donneur en présence de l'accepteur et τ_D est le temps de vie du donneur en l'absence de l'accepteur.

Un autre mécanisme de transfert d'énergie non-radiatif est le transfert d'énergie Dexter [69]. Ce transfert implique un échange d'électrons entre l'état excité du donneur vers l'accepteur, et conséquemment un échange d'électrons entre l'état fondamental de l'accepteur vers le donneur. Puisque le transfert d'énergie Dexter est dépendant d'un recouvrement spatial des fonctions d'onde électroniques, ce phénomène est de courte portée.

Excimères et exciplexes

Un excimère (pour *excited dimer*) se produit lorsqu'une molécule dans l'état excité interagit avec une autre molécule identique mais dans l'état fondamental. Après émission d'un photon, l'excimère est automatique dissocié. L'émission d'un excimère est habituellement large, fortement décalée vers le rouge et ne présente pas de structure fine en raison de la non-quantification des états vibrationnels de l'état fondamental non-lié [70]. La Figure 2.13 montre la différence énergétique entre l'émission attribuée à l'excimère et au monomère. Comme illustré, l'état excité est fortement lié dû à la présence du puits de potentiel suivant la distance intermoléculaire, tandis que l'état fondamental est répulsif. La généralisation à un ensemble de molécules est appelée un exciplexe (*excited complex*). Les excimères et les exciplexes sont caractérisés par un faible rendement quantique et sont habituellement faiblement radiatifs [71, 72].

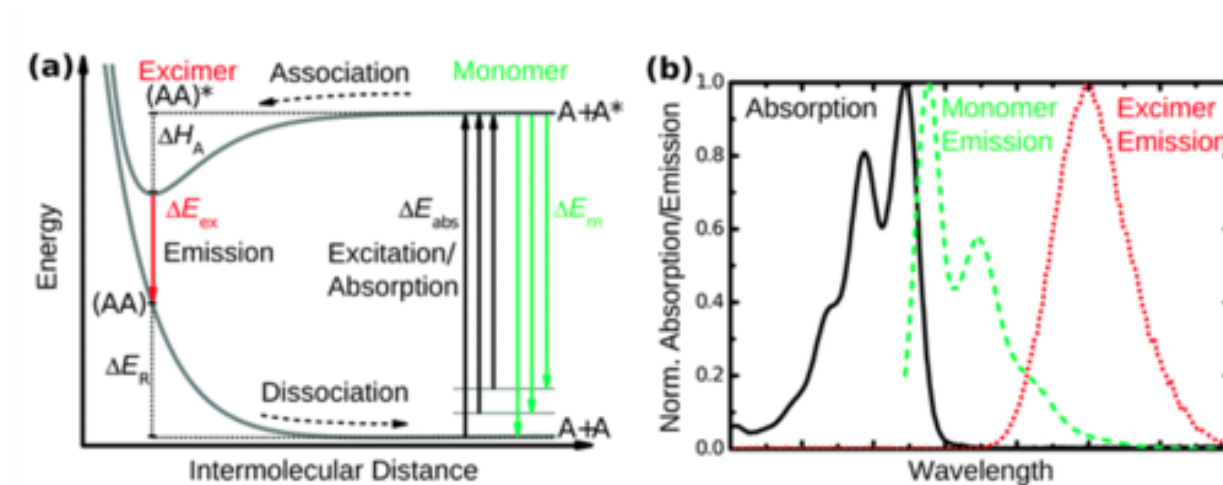


Figure 2.13 a) Niveaux énergétiques pour la formation d'excimères moléculaires, comparativement au monomère. Les processus radiatifs sont indiqués par les flèches pleines tandis que les processus non-radiatifs sont indiqués par les flèches pointillées. b) Exemple de spectre d'absorption (noir), de luminescence du monomère (vert) et de luminescence de l'excimère (rouge). Figure reproduite avec permission de [73], © 2018 The Royal Society of Chemistry.

Photoblanchiment

Un autre phénomène pouvant se produire avant le retour à l'état fondamental est le photoblanchiment. Le photoblanchiment implique la perte irréversible de la fluorescence d'une molécule lorsque celle-ci est exposée à la lumière [64]. Des changements moléculaires photo-induits sont habituellement la cause de ce photoblanchiment, et chaque fluorophore est caractérisé par un nombre limité de cycles d'excitation et d'émission. Le mécanisme exact du photoblanchiment est inconnu, mais il est généralement admis que celui-ci se produit lors de croisements intersystèmes entre les états excités singulet S_1 et triplet T_1 . Puisque l'état triplet T_1 est caractérisé par un plus grand temps de vie comparativement à l'état singulet S_1 , la probabilité de réactions chimiques entre la molécule et son environnement, particulièrement avec l'oxygène moléculaire, augmente. Lorsque ces réactions altèrent la structure chimique du fluorophore, celui-ci perd sa capacité d'absorption et de fluorescence.

2.3.3 Agrégation

Finalelement, il a été mentionné précédemment que l'agrégation module les propriétés optiques des molécules. Le modèle de l'exciton moléculaire permet de prédire l'énergie de l'état excitonique pour différents arrangements et différentes configurations de molécules et nous permet de décrire de façon simplifiée la photophysique des systèmes sous agrégation. Développé initialement par Michael Kasha [5], ce modèle implique que les unités moléculaires préservent leur individualité dans l'état agrégé, avec une faible perturbation due à l'interaction intermoléculaire (de type van Der Waals ou ponts hydrogène). De ce fait, l'exciton est fortement lié et est associé à un centre moléculaire spécifique. Selon la théorie de Kasha, l'interaction coulombienne entre deux molécules agrégées, déterminée par l'alignement de leurs dipôles de transition, supporte la formation d'états excitoniques décalés par rapport aux niveaux électroniques du monomère. La fonction d'onde de l'état fondamental d'un dimère est définie par [4] :

$$\Psi_0 = \psi_u \psi_v, \quad (2.17)$$

où ψ_u est la fonction d'onde de la molécule u , ψ_v est la fonction d'onde de la molécule v ; ces molécules sont identiques. L'opérateur hamiltonien est défini par :

$$\hat{H}_0 = H_u + H_v + V_{uv}, \quad (2.18)$$

où V_{uv} est le potentiel de perturbation coulombien intermoléculaire. L'énergie associée à l'état fondamental du dimère est définie par l'équation de Schrödinger :

$$E_0 = E_u + E_v + \int \int \psi_u \psi_v (V_{uv}) \psi_u \psi_v d\tau_u d\tau_v, \quad (2.19)$$

avec E_u et E_v qui sont les énergies propres du niveau fondamental des molécules u et v . Le troisième terme réfère à l'interaction de type van der Waals entre les deux molécules. Considérons maintenant l'état excité, dont la fonction d'onde est une combinaison linéaire de la forme :

$$\Psi_E = r \psi_u^\dagger \psi_v + s \psi_u \psi_v^\dagger. \quad (2.20)$$

où ψ_u^\dagger et ψ_v^\dagger représentent les états excités des molécules u et v . Il est possible de trouver les énergies associées à ce système en considérant un opérateur hamiltonien similaire à celui de

l'équation 2.18 ; l'approche de Kasha résulte en deux énergies possibles :

$$E_E = E_u^\dagger + E_v + \int \int \psi_u^\dagger \psi_v (V_{uv}) \psi_u^\dagger \psi_v d\tau_u d\tau_v \pm \int \int \psi_u^\dagger \psi_v (V_{uv}) \psi_u \psi_v^\dagger d\tau_u d\tau_v. \quad (2.21)$$

Le troisième terme réfère à une interaction de type van der Waals similaire à celle obtenue à l'équation 2.19, mais mettant en jeu une molécule dans l'état excité et une molécule dans l'état fondamental. Le dernier terme est le terme d'échange excitonique attribuable à un échange d'énergie d'excitation entre les molécules, d'où l'intégrale de recouvrement entre les fonctions d'onde $\psi_u^\dagger \psi_v$ et $\psi_u \psi_v^\dagger$. La comparaison entre les équations 2.21 et 2.19 permet d'obtenir ΔE_{agg} , l'espacement entre les niveaux énergétiques de l'agrégat :

$$\Delta E_{agg} = \Delta E_{mono} + \Delta D \pm \varepsilon. \quad (2.22)$$

L'équation 2.22 montre que l'espacement entre les niveaux énergétiques de l'agrégat est équivalent à l'espacement entre les niveaux énergétiques du monomère (ΔE_{mono}) auquel est additionné un terme attribuable aux interactions de van der Waals (ΔD) et, finalement, un terme associé aux effets excitoniques (ε). Dans l'approximation du dipôle ponctuel, ce terme est défini tel que :

$$\varepsilon = \frac{\mathbf{M}_u \cdot \mathbf{M}_v}{r^3} - \frac{(\mathbf{M}_u \cdot \mathbf{r})(\mathbf{M}_v \cdot \mathbf{r})}{r^5}, \quad (2.23)$$

où \mathbf{M}_u et \mathbf{M}_v sont les moments dipolaires de transition associés aux molécules u et v et \mathbf{r} est le vecteur de position du dipôle v en considérant u à l'origine. Ce terme considère donc la somme vectorielle des dipôles et donc leur orientation respective. On peut noter deux cas généraux, l'agrégation H ou l'agrégation J. Dans l'agrégat H, les moments dipolaires de transition des molécules sont côte-à-côte, tandis qu'ils sont alignés axialement pour l'agrégat J. Conceptuellement, les niveaux énergétiques ainsi que les règles de sélection peuvent être déterminés à l'aide d'un modèle quasi-classique d'addition vectorielle pour les moments dipolaires de transition. La Figure 2.14 montre schématiquement les diagrammes d'énergie associés à la situation la plus simple, soit la formation d'un dimère :

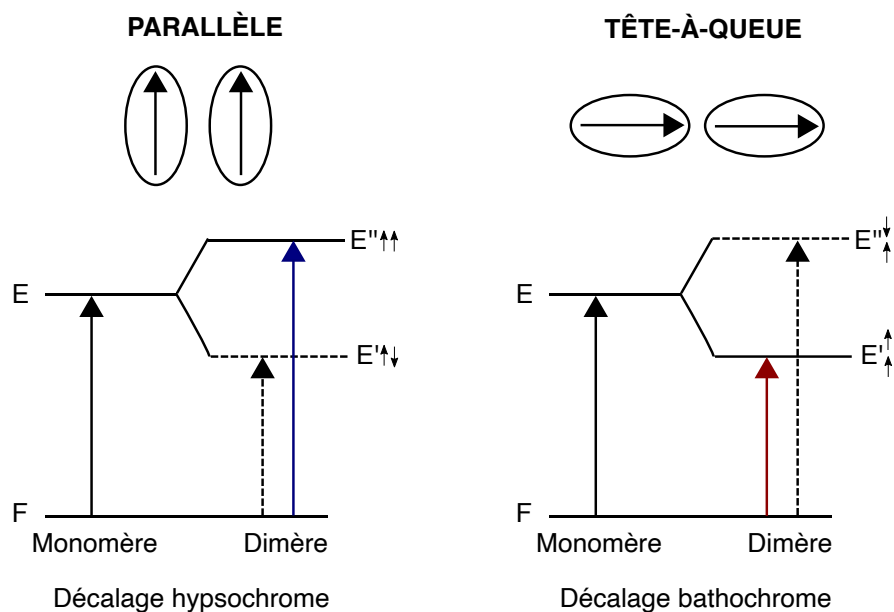


Figure 2.14 Structure de bande excitonique dans des dimères moléculaires avec différents arrangements pour les dipôles de transition.

Comme montré à la Figure 2.14, le vecteur de polarisation pour la transition de la molécule est considéré parallèle à l'axe principal de la molécule. L'énergie relative de l'état excitonique est déterminée en évaluant si l'interaction dipole de transition/dipole de transition pour le dimère est attractive ou répulsive. Les règles de sélection sont déterminées en prenant la somme vectorielle des dipôles de transition pour la géométrie donnée. Lorsque la somme vectorielle des dipôles de transition est nulle, l'état excitonique est interdit. L'exemple présenté est pour le cas spécifique d'un dimère, mais peut être généralisé à plusieurs molécules. La présence de plusieurs entités moléculaires identiques et en interaction cause entre autres une levée de la dégénérescence des niveaux excités d'énergie (séparation de Davydov), l'agrégation de N molécules résultant en la formation de N niveaux excités [74]. Cette analyse conceptuelle est simplifiée, puisque certains arrangements moléculaires sortent du cadre de la théorie de Kasha [75]. Cette théorie démontre néanmoins que l'état d'agrégation d'une molécule a un impact important sur les propriétés optiques de celle-ci.

CHAPITRE 3 ÉTAT DE L'ART

Ce chapitre est divisé en deux grandes parties. Premièrement, l'encapsulation de molécules dans les SWCNTs est discutée, avec un focus particulier sur l'effet du confinement sur les propriétés des molécules. Par la suite, l'encapsulation dans les BNNTs est présentée. Puisque ce champ d'étude est moins développé, cette partie consiste en une vue d'ensemble de la littérature. Finalement, les objectifs spécifiques de la thèse sont présentés suite à la revue critique de la littérature associée.

3.1 Encapsulation dans les nanotubes de carbone

3.1.1 Impact du confinement sur les propriétés des molécules

Comme il a été discuté précédemment, la possibilité d'étudier des molécules sous confinement constitue un intérêt important de l'encapsulation dans les nanotubes. Il a été démontré dans la littérature que le confinement des molécules dans les SWCNTs engendre des propriétés qui diffèrent du solide 3D. Un exemple célèbre est la prédiction de diagrammes de phase atypiques pour des molécules d'eau encapsulées, et la formation de cristaux de glace ordonnés à température pièce [76].

Le confinement a également un effet sur les propriétés optiques des molécules. Notamment, des décalages dans les spectres d'absorption de la molécule encapsulée ont été observés [77–79]. La Figure 3.1 présente les spectres d'absorption du 1,3-bis[4-(diméthylamino)phényl]-squaraine (SQ) après son encapsulation dans différents types de SWCNTs. On observe un décalage systématique de l'absorption comparativement à la molécule libre en solution. Pareillement, pour certaines molécules spécifiques, comme le coronène [80] et le perylène [81], une émission de luminescence fortement décalée vers le rouge a été observée suite à l'encapsulation. Outre l'émission décalée, un élargissement des bandes a aussi été noté, particulièrement lorsque l'encapsulation est effectuée dans des nanotubes de plus gros diamètres comme ceux produits par décharge en arc électrique (Figure 3.2).

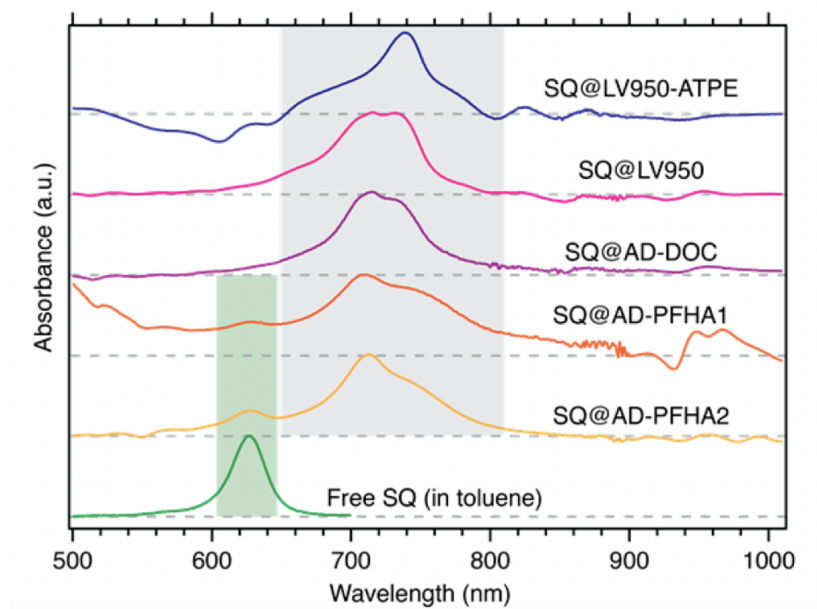


Figure 3.1 Spectre d'absorption du SQ encapsulé dans différents types de SWCNTs. La contribution du SQ au spectre d'absorption a été isolée en soustrayant les contributions attribuées à l'absorption des SWCNTs et au solvant encapsulé. Adapté avec permission de [79], © 2018 American Chemical Society.

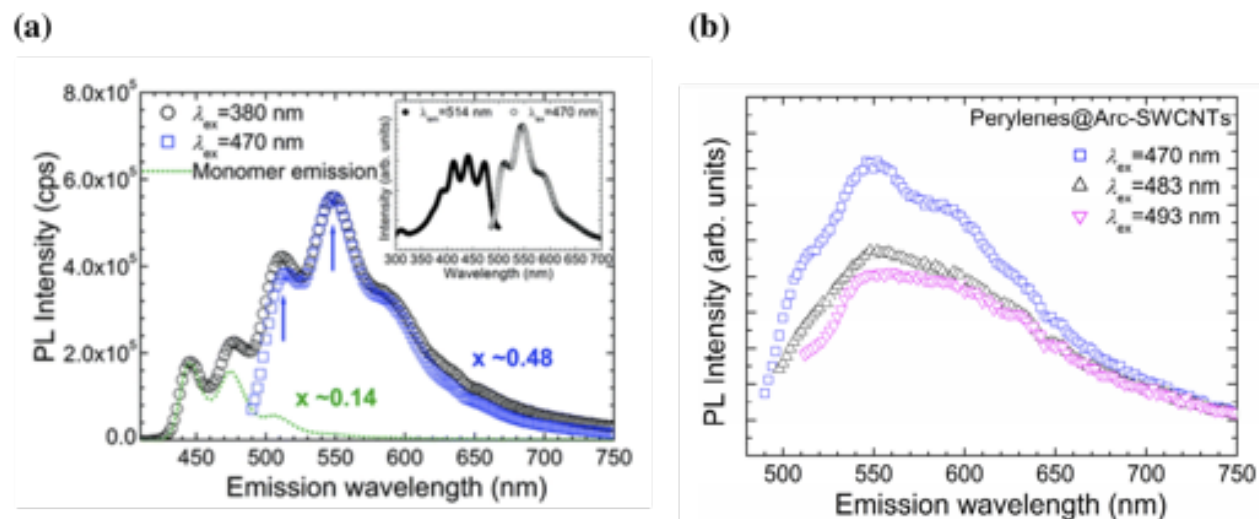


Figure 3.2 a) Spectre d'émission de luminescence du perylène encapsulé dans des SWCNTs HiPco (à petits diamètres) à différentes longueurs d'onde d'excitation, comparativement au spectre du monomère (vert). b) Spectre d'émission de luminescence élargi du perylène lorsque celui-ci est encapsulé dans des nanotubes produits par décharge en arc électrique (à grands diamètres). Reproduit avec permission de [81], © 2016 The Royal Society of Chemistry.

Contrairement aux exemples mentionnés plus haut, la majorité des hybrides SWCNTs/colorants ne sont pas luminescents. Cette absence de luminescence s'explique notamment par un transfert d'énergie efficace entre le colorant et le SWCNT qui permet la photosensibilisation des SWCNTs [82–84]. Les propriétés du nanotube, entre autres son diamètre, déterminent le spectre d'absorption des molécules [79]. Puisque le transfert d'énergie se produit des molécules vers le SWCNT, la mesure de la réponse Raman des colorants est facilitée en raison de l'absence de l'arrière-plan de fluorescence associé aux colorants (Figure 3.3). Outre le transfert d'énergie entre les molécules et les SWCNTs, d'autres phénomènes peuvent expliquer l'éteignement de la fluorescence observé, comme la présence de SWCNTs métalliques offrant des voies de désexcitation non-radiatives [85, 86].

3.1.2 Résistance à la dégradation

Une limitation importante à l'utilisation de molécules organiques pour des applications pratiques découle de leur faible stabilité en conditions ambiantes. Plusieurs études rapportées dans la littérature suggèrent que l'encapsulation offre une protection pour les molécules, ce qui élargirait du même coup la gamme d'applications possibles pour les hybrides à base de SWCNTs. Cet effet de protection a été décrit pour la première fois par Takenobu et coll. lors

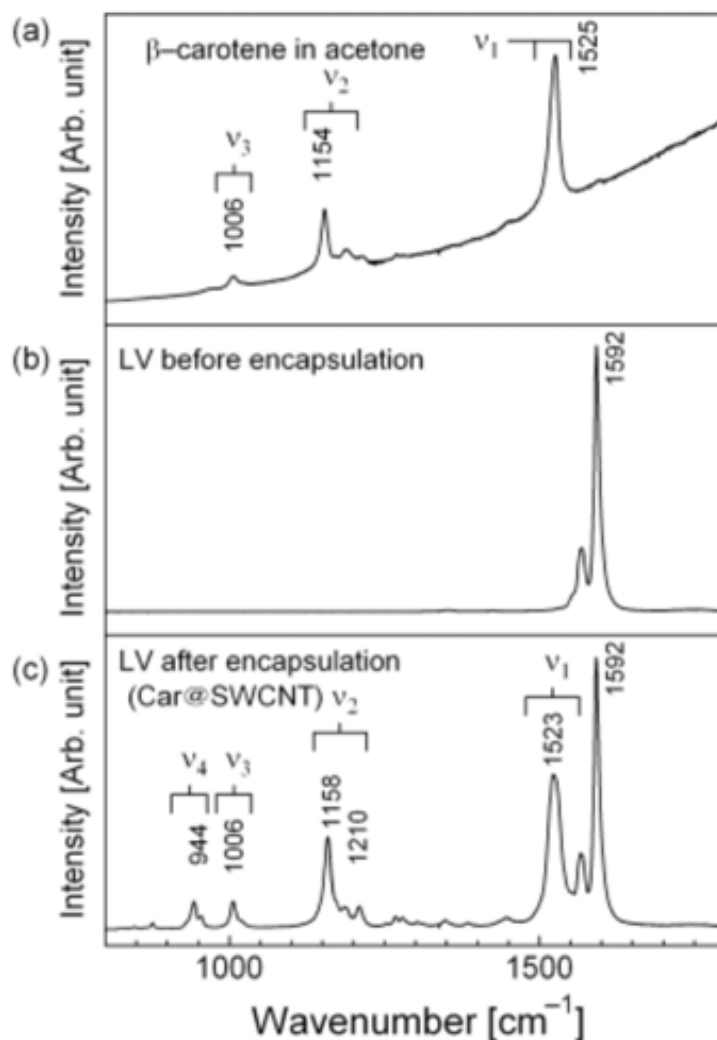


Figure 3.3 Spectres Raman de a) β -carotène dans de l'acétone, b) SWCNTs et c) β car@SWCNTs. Image adaptée avec permission de [87], © 2006 John Wiley & Sons, Ltd.

du dopage de SWCNTs obtenu par l'incorporation de différentes molécules dans la cavité intérieure [19]. En choisissant des molécules qui possédaient une grande affinité électronique ou une faible énergie d'ionisation (respectivement pour un dopage de type p ou n), les auteurs ont pu contrôler le type de dopage obtenu. Dans les conditions ambiantes, les interactions avec l'oxygène moléculaire transforment habituellement les SWCNTs en semi-conducteurs de type p. Comme les nanotubes de type n stables sont également désirables en électronique moléculaire, le dopage par des molécules spécifiques offre une solution appropriée. Les spectres Raman et d'absorption ne présentaient aucun changement après une semaine d'exposition à l'air. Cette stabilité était notamment attribuée à la protection de la paroi empêchant l'in-

teraction des molécules avec l'oxygène. Par contre, bien que les auteurs ne notaient aucun dé-dopage sur la durée des investigations (une semaine), la stabilité à long-terme des SWCNTs dopés n est incertaine puisque l'activité de l'O₂ de dopage type p sur les nanotubes n'était pas éliminée.

Cette approche de protection par encapsulation a également été employée pour la stabilisation de molécules conjuguées π pour des applications de photonique, comme le β -carotène [87]. Yanagi et coll. ont noté que les bandes d'absorption du β -carotène disparaissaient après irradiation UV, mais étaient toujours mesurables lorsque le β -carotène était encapsulé (Figure 3.4). Les auteurs ont attribué cette résistance à la dégradation à deux effets, soit à la présence de la paroi du nanotube protégeant la molécule des interactions avec les espèces réactives de l'oxygène (ROS), et au confinement à l'intérieur du nanotube qui empêche l'isomérisation et le changement de conformation de la molécule.

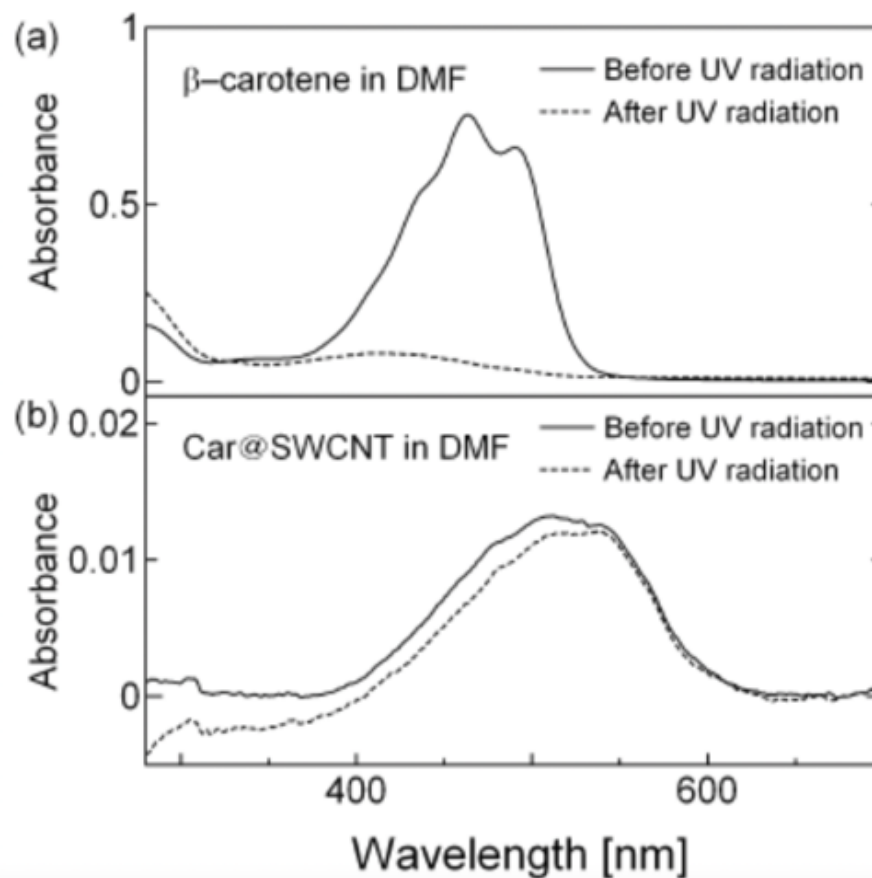


Figure 3.4 a) Spectre d'absorption du β -carotène dans le DMF avant (ligne pleine) et après (ligne pointillée) irradiation UV. b) Spectre d'absorption du β car@SWCNTs dans le DMF (obtenu en soustrayant la contribution au spectre d'absorption des SWCNTs) avant (ligne pleine) et après (ligne pointillée) irradiation UV. Image reproduite avec permission de [87], © 2006 John Wiley & Sons, Ltd.

Kalbáč et coll. ont également noté la stabilité du α -sexithiophène après son encapsulation [88]. La molécule seule était instable et l'acquisition du signal Raman devait être effectuée à puissance réduite (10x plus faible), tandis que le α -sexithiophène encapsulé présentait une photostabilité améliorée. Le groupe du Pr. Martel a observé un phénomène similaire pour la même molécule. Il a été remarqué que le signal Raman du α -sexithiophène encapsulé pouvait être mesuré pendant plusieurs heures sans diminution de l'intensité des bandes Raman, indiquant que la molécule n'était pas dégradée pendant l'expérience (Figure 3.5) [40].

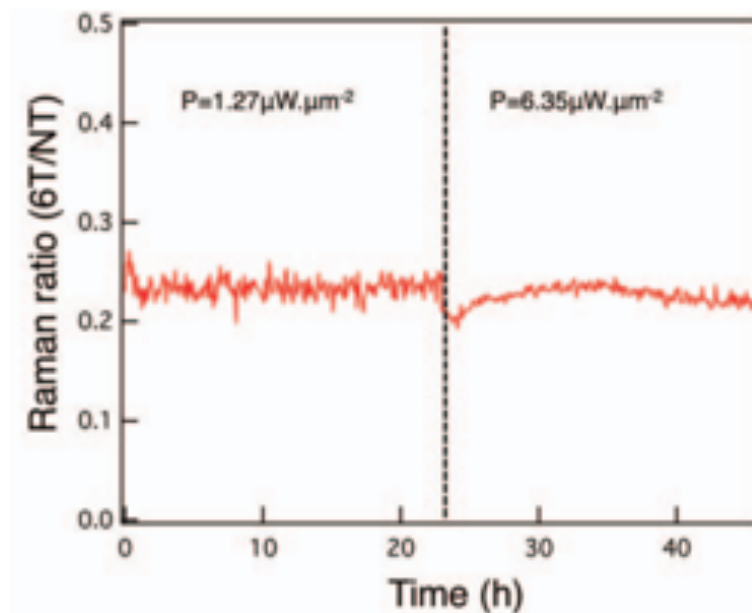


Figure 3.5 Stabilité du ratio Raman 6T/NT en fonction du temps pour une densité de puissance de $1.27 \mu\text{W} \cdot \mu\text{m}^{-2}$ pour les 22 premières heures, suivi d'une exposition à $6.35 \mu\text{W} \cdot \mu\text{m}^{-2}$ pour 20 heures supplémentaires. Image reproduite avec permission de [40], © 2013 Nature Publishing Group.

En résumé, les molécules encapsulées présentent des caractéristiques photophysiques différentes des molécules libres, ce qui est cohérent avec le comportement attendu lors de l'aggrégation. Notamment, on observe un décalage systématique des spectres d'absorption, tandis qu'un décalage de l'émission a été noté dans certains cas spécifiques. La plupart des hybrides composés de molécules et de SWCNTs sont caractérisés par un étanchement de la fluorescence du colorant, dû notamment à un transfert d'énergie entre les molécules et les SWCNTs ou à des voies de désexcitation supplémentaires non-radiatives. Finalement, il a été démontré que les molécules encapsulées résistaient mieux à leur dégradation, dû à l'effet de barrière associé à la présence du nanotube et au confinement.

3.2 Encapsulation dans les nanotubes de nitrure de bore

Récemment, le développement de méthodes de synthèse avancées a permis d'obtenir une production de BNNTs à grande échelle, ce qui a favorisé un regain d'intérêt dans la communauté scientifique pour l'étude de ce matériau. Rappelons que les BNNTs sont structurellement semblables aux CNTs mais possèdent des propriétés très différentes, notamment une invariance des propriétés électroniques en fonction de la géométrie du nanotube et une bande

interdite très large.

La livraison de médicaments en utilisant les BNNTs comme vecteurs a suscité beaucoup d'attention dans la littérature. En effet, plusieurs études rapportent une biocompatibilité intéressante pour les BNNTs [89–91]. La faisabilité de l'encapsulation de molécules thérapeutiques a été évaluée théoriquement pour différents composés tels que la caféine et la dopamine [92] et différents médicaments anti-cancer comme le carboplatine [93] et la gemcitabine [94]. Toutes ces molécules étaient encapsulées aisément dans la cavité intérieure du BNNT, sauf la caféine, en raison de sa structure moléculaire rigide et des interactions coulombiennes azote-azote répulsives entre la caféine et le BNNT. En outre, El Khalifi et coll. ont démontré que les molécules encapsulées n'étaient pas affectées par les molécules d'eau environnantes suggérant un effet de barrière associé à l'encapsulation [93].

Le potentiel de molécules encapsulées dans des BNNTs a également été évalué expérimentalement pour des BNNTs de grands diamètres (> 10 nm). Niskanen et coll., ont montré que la curcumine encapsulée dans les BNNTs était protégée de la dégradation et conservait son activité biologique [95]. À la suite du relâchement du cargo, la curcumine diminuait le niveau de marqueurs inflammatoires dans des microglies activées. Lee et coll. ont démontré le potentiel de BNNTs pour le transport et la livraison de la camptothécine (CPT) [96]. Une augmentation de la toxicité pour différentes cellules de cancer du colon a été notée lorsque les BNNTs étaient purifiés préalablement à l'encapsulation et à l'incubation avec les cellules. En comparaison, la camptothécine encapsulée dans des BNNTs non-purifiés et les BNNTs sans encapsulation étaient moins cytotoxiques. L'encapsulation permettait la dispersion du cargo hydrophobe (CPT) dans une capsule pouvant être fonctionnalisée pour une meilleure dispersion dans les milieux aqueux.

En plus des applications potentielles en biomédical, une avancée récente a démontré l'intérêt de l'utilisation des BNNTs comme hôte isolant. Qin et coll. ont démontré que l'encapsulation de chaînes linéaires de tellure dans BNNTs permettait d'obtenir des nanofils de tellure très minces en utilisant les BNNTs comme gabarit. Le signal Raman provenant de ces nanofils était facilement mesurable dû à la nature isolante de la gaine [97]. Le tellure encapsulé était par ailleurs stable jusqu'à 400°C en conditions ambiantes, tandis que le tellure non-encapsulé se dégradait à partir de 200°C .

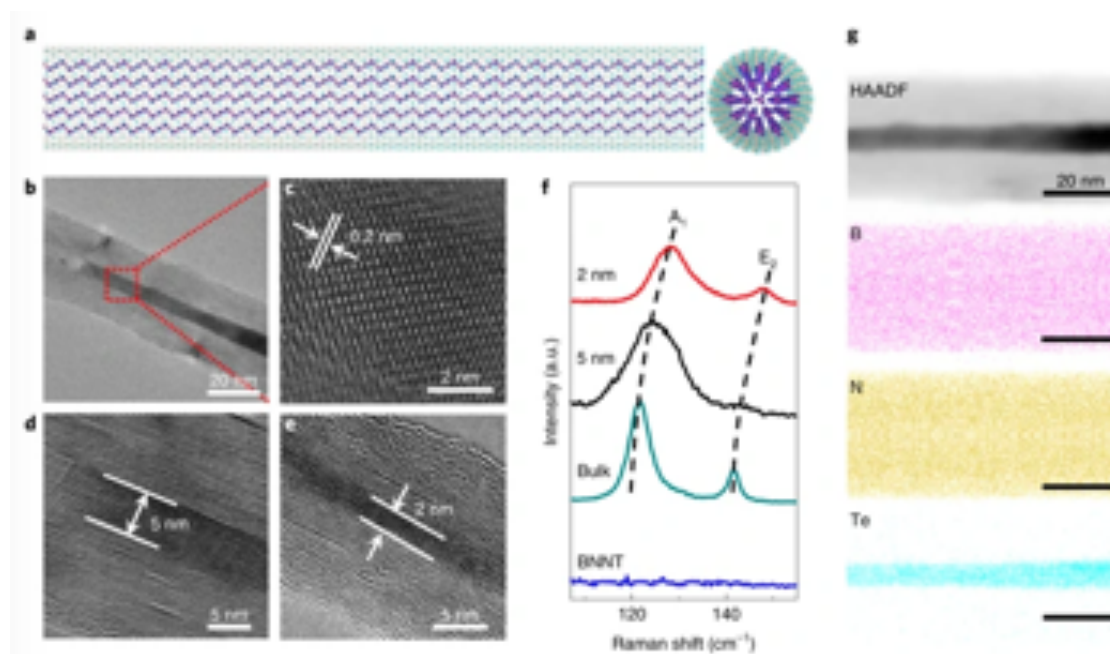


Figure 3.6 a) Illustration de chaînes de tellure dans un BNNT. b) Image TEM d'un nanofil de tellure dans un BNNT de 5 nm. c) Image élargie de HRTEM de la région indiquée en rouge à l'image b. d,e) Images de HRTEM de BNNTs de différents diamètres remplis de tellure. f) Spectres Raman de chaînes de tellures dans des BNNTs de différents diamètres. g) Données de microscopie en transmission à balayage couplé à de l'imagerie en champ sombre annulaire (HAADF) montrant la localisation de différents éléments dans un BNNT avec des chaînes de tellure encapsulées. Image reproduite de [97], © 2020 Springer Nature Ltd.

L'encapsulation de cargos et de molécules dans les BNNTs semble donc complémentaire à la création d'hybrides à base de SWCNTs. De plus, un effet de passivation similaire attribuable au nanotube a été suggéré dans différentes études. Cependant, l'encapsulation de colorants organiques dans les BNNTs, dans un contexte d'applications optiques, a été très peu étudiée.

3.3 Objectifs spécifiques de la thèse

La flexibilité associée à la conception de matériaux hybrides donne un avantage indéniable à l'encapsulation dans les nanotubes. Les propriétés finales de ces matériaux peuvent être adaptées à différentes applications en choisissant judicieusement la molécule de départ. Par exemple, une forte réponse optique non-linéaire a été rapportée dû à l'alignement de dipôles de molécules de p,p'-diméthylaminonitrostilbene (DANS) dans les SWCNTs [98]. Lorsqu'incorporés dans des solides 3D, les molécules de DANS tendent à s'aligner en paires, ce qui annule le moment dipolaire résultant et la polarisabilité de l'ensemble. L'encapsulation permet de forcer l'assemblage des molécules en tête à queue. De manière similaire, un effet

Raman exalté a été observé à la suite de l'encapsulation de molécules de α -sexithiophène dans les SWCNTs, dû à la formation d'agrégats J et à l'effet collaboratif des molécules [40]. Cet effet Raman géant peut être exploité, entre autres, en imagerie optique pour des applications biomédicales. De plus, les différents exemples présentés précédemment montrent clairement que les caractéristiques de la capsule, particulièrement le diamètre, ont un impact important sur les propriétés des molécules. Une avenue intéressante serait l'exploitation de ces phénomènes pour l'élaboration d'hétérostructures 1D plus complexes, composées de plusieurs types de molécules dont la nature et l'organisation seraient finement choisies. La versatilité de cette approche renforcerait entre autres l'adaptation de l'hétérostructure pour diverses applications, comme il a été mentionné précédemment.

En revanche, jusqu'à maintenant, l'encapsulation demeure un phénomène probabiliste, et le contrôle au niveau moléculaire est inaccessible. Comme il a été discuté dans l'introduction, cette limitation est reliée au fait que le mécanisme d'encapsulation du système nanotube/colorant est encore peu connu, ce qui limite la conception d'un hybride présentant des caractéristiques contrôlées et la généralisation de la méthode à des hétérostructures plus complexes. En parallèle, en raison de contraintes liées à la fabrication des BNNTs, l'hybride colorant/BNNT a été très peu étudié. Plus particulièrement, aucune étude des propriétés optiques des molécules encapsulées dans ce type de nanotube n'a été réalisée jusqu'à présent.

Dans ce contexte, nous rappelons ici l'objectif principal de la thèse, tel que mentionné dans l'introduction : **Élaboration, optimisation et caractérisation de nanohybrides comportant une capsule (nanotube) et un colorant organique encapsulé**. Après l'analyse critique de la littérature spécialisée, l'atteinte de cet objectif principal requiert la réalisation de quelques objectifs plus spécifiques ; ceux-ci sont décrits dans la liste qui suit.

Étudier le mécanisme d'encapsulation d'un colorant dans nanotubes à l'aide d'un système modèle α -sexithiophène (6T)/SWNTCs en imagerie Raman. La majorité des méthodes de caractérisation employées pour l'étude des nanohybrides permettent soit d'étudier globalement le système ou d'étudier individuellement une quantité très limitée de nanohybrides. Dans ce contexte, l'imagerie Raman paraît bien indiquée pour l'étude des systèmes colorant/SWCNT. D'une part, la confirmation visuelle de l'encapsulation est accessible par l'étude des signatures spécifiques associées aux molécules et aux SWCNTs. De plus, cette méthode permet l'analyse de plusieurs nanohybrides en simultanée. Cet objectif vise à démontrer le potentiel de l'imagerie Raman pour l'étude des systèmes molécules/SWCNTs.

Évaluer l'impact des paramètres d'encapsulation (concentration du colorant, température) sur la cinétique et sur l'agrégation des molécules à l'aide du système modèle 6T/SWCNTs. La caractérisation du système s'effectue habituellement lorsque celui-ci est à l'équilibre. L'évaluation de l'évolution transitoire du système ainsi que l'impact des principaux paramètres d'encapsulation (concentration du colorant et température) est méconnue. Ces analyses sont cruciales pour la compréhension du mécanisme d'encapsulation. Cet objectif vise aussi, par l'étude de la réponse optique du système, à établir des indicateurs pointant vers la présence de différents types d'agrégation. Ces informations permettent de relier systématiquement le type d'agrégation obtenu et les paramètres d'encapsulation choisis.

Évaluer l'effet de l'encapsulation du α -sexithiophène dans les BNNTs. Les systèmes molécules/SWCNTs ne présentent habituellement pas de fluorescence, ce qui est utile pour l'élaboration d'hybrides qui peuvent être détectés par spectroscopie Raman. Par contre la possibilité de développer un nanohybride complémentaire, pour lequel la fluorescence des molécules est conservée, est d'intérêt pour différentes applications. Par leurs propriétés, les BNNTs semblent être adaptés pour la formulation d'un tel nanohybride. Cependant, l'encapsulation de molécules photo-actives dans des BNNTs de petits diamètres (< 5 nm) n'a jamais été démontrée dans la littérature. Le α -sexithiophène est choisi pour la réalisation de cet objectif puisque son encapsulation dans les SWCNTs est bien étudiée et caractérisée. L'objectif est donc d'évaluer l'effet de l'encapsulation de molécules de colorants lorsque celles-ci sont encapsulés dans des BNNTs de petits diamètres.

Évaluer la résistance à la photodégradation de l'hybride molécule/BNNT. Une limitation importante liée aux molécules organiques luminescentes est le photoblanchiment. Ce phénomène inhibe la capacité de la molécule à fluorescer après un certain temps et est causé par des changements structuraux sous photo-excitation. Nous avons mentionné que le confinement des molécules dans les SWCNTs permet de réduire leur dégradation. D'une part, le nanotube agit comme une barrière contre les espèces réactives de l'oxygène. D'autre part, le confinement empêche l'isomérisation et les changements de conformation de la molécule. Conséquemment, le confinement dans les BNNTs devrait également protéger la molécule, ce qui pourrait permettre la création de nanohybrides fluorescents robustes. Par contre, bien que certaines études pointent vers un phénomène de passivation du cargo encapsulé par le BNNT, cet effet n'a pas encore été démontré pour la conservation de la fluorescence des colorants. Ce travail de recherche vise donc à évaluer cette possible résistance à la photodégradation de l'hybride molécule/BNNT pour la conservation de la fluorescence des molécules.

Évaluer l'impact des paramètres d'encapsulation (concentration du colorant, température) sur le processus d'encapsulation à l'aide du système modèle 6T/BNNTs.

Il importe de souligner à nouveau que l'encapsulation dans les BNNTs a été très peu étudiée jusqu'à présent. L'effet des principaux paramètres d'encapsulation (température et concentration de la molécule) sur le processus est également inconnu. Ainsi, cet objectif vise à l'évaluation préliminaire des facteurs affectant le rendement, l'équilibre et la cinétique de l'encapsulation du 6T dans les BNNTs.

En comparant les systèmes 6T/BNNTs et 6T/SWCNTs, évaluer l'impact de la distribution en diamètre sur l'agrégation des molécules et la réponse optique associée. Les nanotubes agissent comme gabarit pour l'agrégation des molécules sous confinement. En utilisant des nanotubes qui possèdent des distributions de diamètres différentes, nous viserons à évaluer la formation de divers types d'agrégats et leur impact sur la réponse optique mesurée.

Évaluer l'effet de l'encapsulation dans les BNNTs sur les propriétés optiques des molécules organiques encapsulées. Nous avons mentionné au Chapitre 2 que l'agrégation module les propriétés optiques des molécules. Le confinement dans les BNNTs offre un cadre idéal pour l'étude des propriétés des molécules sous agrégation. Cet objectif se concentre donc sur l'étude des spectres d'absorption et d'émission des hybrides colorants/BNNTs.

CHAPITRE 4 MÉTHODOLOGIE GÉNÉRALE ET CARACTÉRISATION

Cette section comporte une brève description de la méthodologie générale et des principaux outils de caractérisation utilisés dans le cadre de cette thèse.

4.1 Préparation des échantillons

Dans le cas spécifique de l'encapsulation de molécules organiques, une méthode grandement étudiée est l'encapsulation en phase gazeuse, où la sublimation des molécules à encapsuler est accompagnée d'un gradient de température permettant la condensation des molécules à l'intérieur (et à l'extérieur) des nanotubes. Une autre voie d'encapsulation concerne l'encapsulation en phase liquide où la molécule d'intérêt est solubilisée dans un solvant porteur. Cette méthode est particulièrement intéressante pour des molécules instables à hautes températures. Cette thèse concerne l'encapsulation en phase liquide, dont la méthodologie globale est illustrée à la Figure 4.1 et décrite dans le texte qui suit.

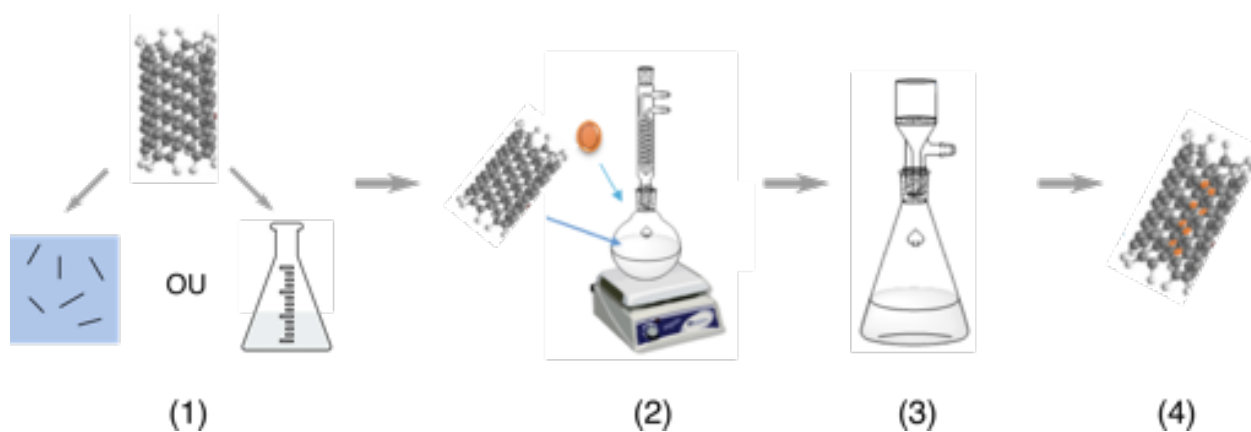


Figure 4.1 Méthodologie générale menant à l'encapsulation de molécules organiques dans les nanotubes.

En fonction de l'expérience, l'échantillon à encapsuler peut être une surface avec des nanotubes CVD transférés (Chapitre 5), une surface avec des nanotubes déposés par dépôt centrifuge (Chapitres 6 et 7), ou une poudre de nanotubes (Chapitre 8) (étape 1). La préparation spécifique de ces différents échantillons sera détaillée dans leurs chapitres respectifs. Dans tous les cas, la méthodologie pour l'encapsulation est similaire, c'est à dire que l'échantillon est soumis à un reflux dans une solution contenant la molécule d'intérêt préalablement dispersée dans un solvant (étape 2). L'étape d'encapsulation est suivie d'une étape de lavage

qui élimine la majorité des molécules non-encapsulées de l'échantillon. Cette étape de lavage comprend plusieurs rinçages successifs dans différents solvants propres, pour les échantillons sur surface, et une combinaison de rinçage, sonication et filtration sous vide pour les échantillons en poudre (étape 3). Finalement, les molécules ainsi encapsulées sont obtenues et prêtes pour la suite des expériences (étape 4).

4.2 Substrats avec marqueurs de position

Dans le cas où l'encapsulation est effectuée à partir de nanotubes déposés préalablement sur une surface, l'utilisation de substrats avec marqueurs de positionnements simplifie l'identification de régions spécifiques pour la caractérisation subséquente. Le substrat de départ est un substrat de Si/SiO₂, et les étapes de photolithographie qui mènent à la délimitation des marqueurs sont :

1. De la résine OIR674-11 est déposée par étalement centrifuge sur une tournette à 4000 RPM pendant 30 secondes ($\sim 1 \mu\text{m}$ de résine après dépôt).
2. L'échantillon est chauffé à 90°C pendant une minute.
3. La photolithographie est effectuée à l'aide d'un aligneur de masque MA6 (Karl Suss) en mode *hard contact* avec une dose de 35.6 mJ/ μm^2 .
4. Le développement est réalisé dans une solution de développeur AZ 726 MIF pendant 45 secondes avec agitation.

Suivant la photolithographie, les marqueurs sont soit A) gravés directement dans le SiO₂ à l'aide d'un plasma réactif d'octafluorocyclobutane (C₄F₈) ou B) obtenus par dépôt métallique par faisceau d'électrons (5 nm de titane et 20 nm d'or).

4.3 Dépôt des nanotubes sur substrats

Aux Chapitres 6 et 7, des nanotubes déposés par dépôt centrifuge sur des substrats de Si/SiO₂ (avec ou sans marqueurs de position) sont utilisés pour l'encapsulation. L'immobilisation de SWCNTs sur des surfaces de Si/SiO₂ traitées avec (3-Aminopropyl)triéthoxysilane (APTES) ainsi que les interactions régissant cette immobilisation ont été bien répertoriés dans la littérature [99–102]. Les interactions coulombiennes entre les groupes amino (-NH₂), chargés positivement, et présents sur le substrat suite au traitement par APTES, et les SWCNTs chargés négativement à la suite de leur purification permettent leur stabilisation sur le substrat de Si/SiO₂. Pareillement, il a été établi de manière empirique lors des travaux de la thèse que les BNNTs adhéraient à la surface de Si/SiO₂ de manière optimale à la suite de

ce traitement (comparativement à une surface non traitée). Préalablement au dépôt des nanotubes, Les deux types d'échantillons sont donc préparés de façon similaire en suivant la procédure générale suivante :

1. Les substrats sont immergés dans de l'acétone et soniqués pendant 10 minutes au bain sonicateur, immédiatement transférés dans de l'IPA et soniqués pour un 10 minutes supplémentaire.
2. Les substrats sont rincés à l'eau miliQ ($> 18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$) et séchés à l'aide d'un pistolet d'azote.
3. Après le séchage, les substrats sont immergés dans une solution piranha (3 :1 d'acide sulfurique et de peroxyde d'hydrogène) pendant 20 minutes, permettant la création de groupements silanols (Si-O-H) à la surface du SiO_2 (Figure 4.2a)
4. Les surfaces sont rincées abondamment dans de l'eau miliQ et sont séchées à l'azote.
5. Les substrats sont déposés sur des lames de verres suspendues sur un cristalliseur contenant 1 mL d'APTES dans un dessiccateur.
6. Le dessiccateur est pompé sous vide pendant une minute et la chambre est scellée pendant 30 secondes additionnelles.
7. Finalement, la couche d'APTES est recuite dans un four conventionnel entre 30 minutes et une heure à 100°C (Figure 4.2b).

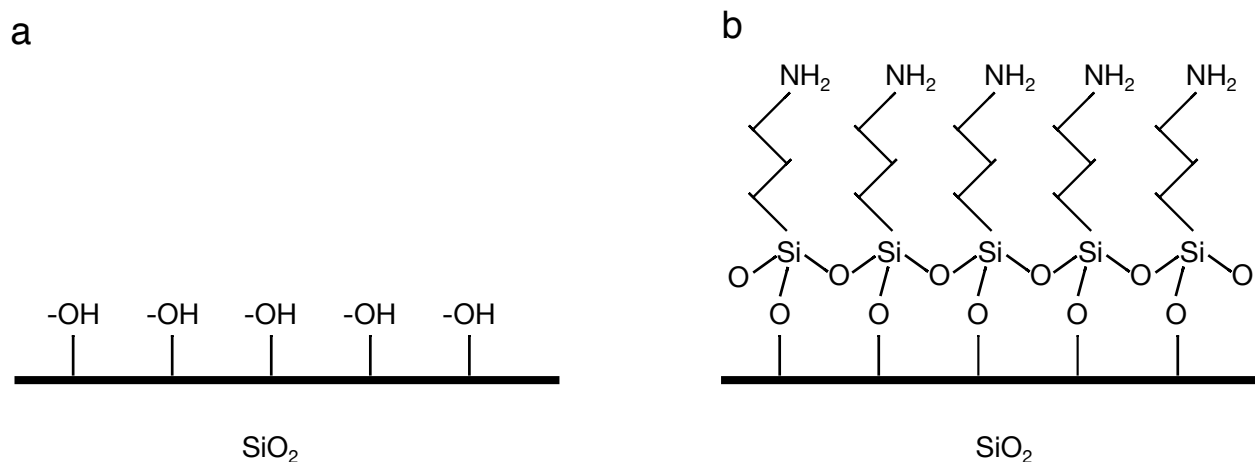


Figure 4.2 Surface de Si/SiO₂ après a) traitement piranha et b) dépôt d'APTES.

4.4 Outils de caractérisation

Les sections suivantes présentent de manière générale les principaux outils qui sont utilisés pour la caractérisation dans le cadre de cette thèse. Les paramètres d'acquisition spécifiques seront présentés aux chapitres appropriés.

4.4.1 Spectroscopie Raman de résonance

La spectroscopie Raman est un outil puissant pour la caractérisation structurale des matériaux. Le spectre Raman présente l'intensité de diffusion en fonction du décalage énergétique, aussi appelé décalage Raman. En règle générale, l'efficacité de la diffusion Raman est plus élevée lors d'un processus résonant, c'est-à-dire lorsque la longueur d'onde d'excitation coïncide avec une transition électronique de l'échantillon étudié (Chapitre 2). Dans le cas spécifique des nanotubes de carbone, la résonance est obtenue lorsque l'énergie des photons incidents coïncide avec la séparation énergétique, E_{ii} , entre deux singularités de van Hove. Cependant, étant donné leur nature polydisperse, seulement certains SWCNTs sont en résonance à une longueur d'onde incidente donnée. Comme discuté, le lien entre le diamètre des nanotubes et l'énergie de transition E_{ii} (Figure 2.7) permet d'estimer les nanotubes en résonance pour un échantillon donné et une longueur d'onde d'excitation fixe.

Le spectre Raman des nanotubes de carbone présente plusieurs bandes distinctives, dont les plus importantes, les bandes RBM, D et G, sont présentées à la Figure 4.3 et détaillées plus bas.

RBM La bande RBM (pour *radial breathing mode*) (entre 100-400 cm^{-1}) dénote un mode où la vibration s'effectue de manière radiale à l'axe du nanotube avec les atomes de carbone en phase. La fréquence du mode RBM est inversement proportionnel au diamètre du nanotube, tel que :

$$\omega_{\text{RBM}} = \frac{A}{d_t} + B, \quad (4.1)$$

où A et B sont des constantes obtenues expérimentalement. Le mode RBM est un mode propre aux nanotubes de carbone, tandis que les bandes D et G peuvent être observées pour tous les matériaux graphitiques.

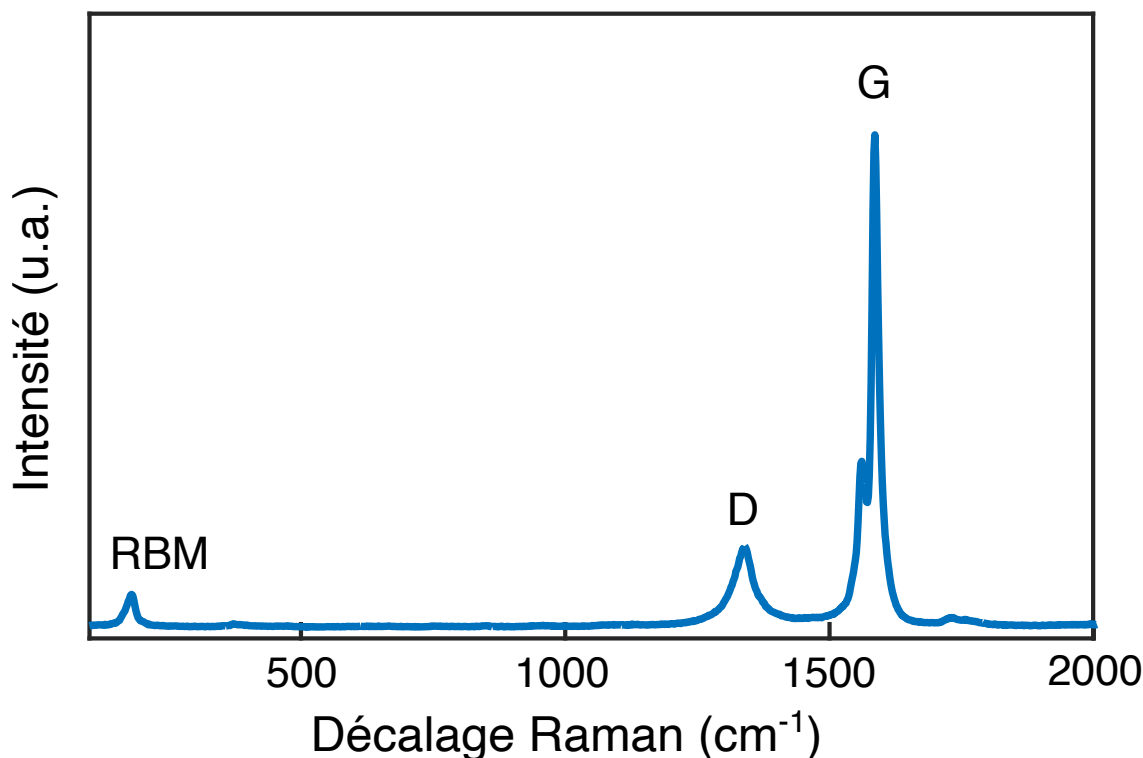


Figure 4.3 Spectre Raman montrant les bandes principales des SWCNTs.

D La bande D, pour *diamant* ou *défauts* ($\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$) représente la vibration des atomes de carbone possédant des liaisons pendantes et hybridés sp^3 . Le ratio des bandes D et G (I_D/I_G) est parfois utilisé pour dénoter la quantité de désordre dans un échantillon. Une augmentation de la bande D peut également dénoter une augmentation du rendement de fonctionnalisation.

G La bande G est présente dans le spectre Raman de tous les matériaux graphitiques. Pour les nanotubes de carbone, la bande G est particulière puisqu'elle se subdivise en plusieurs sous-bandes, G^+ ($\sim 1590 \text{ cm}^{-1}$) et G^- ($\sim 1570 \text{ cm}^{-1}$). Pour les SWCNTs semi-conducteurs, la bande G^+ est associée au mode de phonon LO suivant l'axe du nanotube et la bande G^- est associée au mode TO perpendiculaire à l'axe, tandis que le contraire est observé pour les SWCNTs métalliques. Dans le cas spécifique des SWCNTs achiraux (zig-zag, où n ou $m = 0$), la bande G^+ est associée au mode LO tandis que la bande G^- est absente. De plus, le profil de bande de la bande G^- est dépendant du caractère électronique du nanotube (Figure 4.4). Dans les SWCNTs semi-conducteurs, la bande G^- suit un profil de bande Lorentzien tandis que le profil de bande de la G^- des SWCNTs métalliques suit plutôt un profil de Breit-Wigner-Fano en raison des interactions électrons-phonons [50].

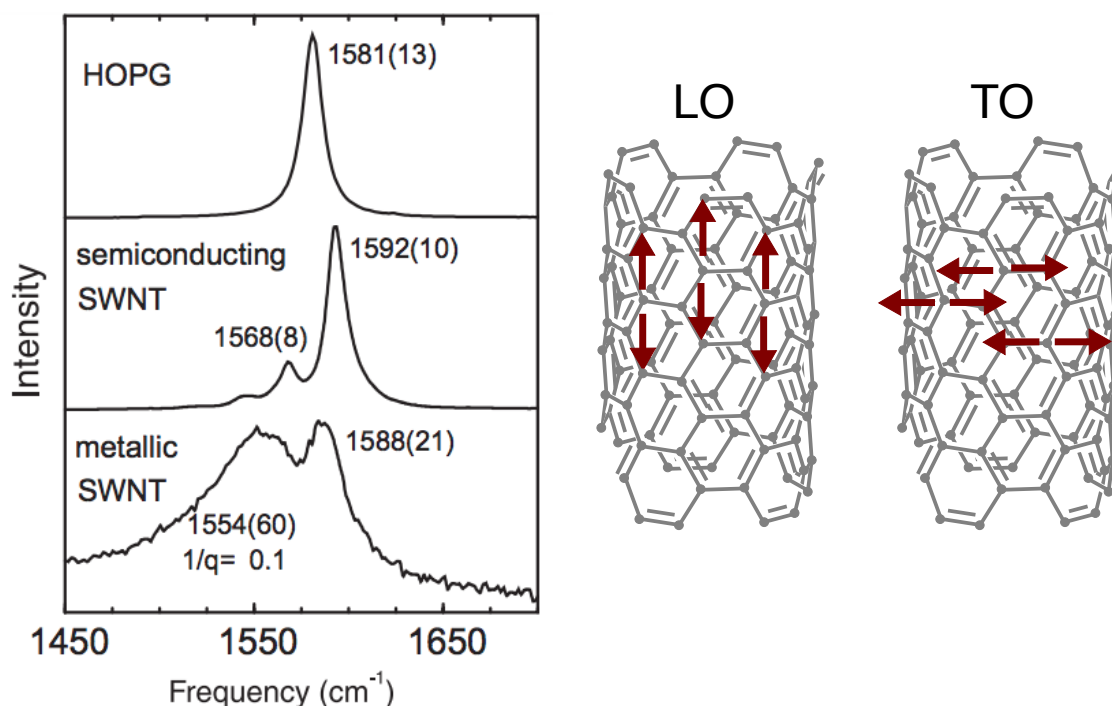


Figure 4.4 Gauche : Profils de la bande G pour du graphite pyrolytique hautement orienté (HOPG), un nanotube semi-conducteur et un nanotube métallique (adapté avec permission de [50], © 2004 Elsevier B.V.). Droite : Modes de vibrations pour les phonons LO et les phonons TO dans les nanotubes de carbone.

Dans le cadre des travaux de recherche décrits dans cette thèse, la bande G sera principalement utilisée comme référence pour la segmentation des nanotubes en imagerie Raman.

Outre les SWCNTs, les molécules principales étudiées dans cette thèse sont le α -sexithiophène (6T) et des molécules dérivées de 3,6-Bis[2,2'] bithiophenyl-5-yl-2,5-di-n-octylpyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione (de la famille des diketopyrrolopyrrole), le DPP2 et le DPP3. Les spectres Raman associés à ces molécules après encapsulation dans les nanotubes de carbone sont présentés à la Figure 4.5. L'encapsulation dans les SWCNTs permet de s'affranchir de l'arrière-plan de fluorescence pour une mesure plus aisée de la réponse Raman. Comme indiqué à la Figure 4.6, les bandes principales des molécules de DPP, à ~ 1365 cm⁻¹, 1415 cm⁻¹ et 1510 cm⁻¹, sont attribuées respectivement à des vibrations intra-cycle C-C et C-N, des vibrations inter-cycle et intra-cycle C-C et des vibrations C=C [103]. La bande Raman d'importance pour le 6T est située à 1460 cm⁻¹ qui correspond aux vibrations C=C intra-cycle de la molécule [88, 104].

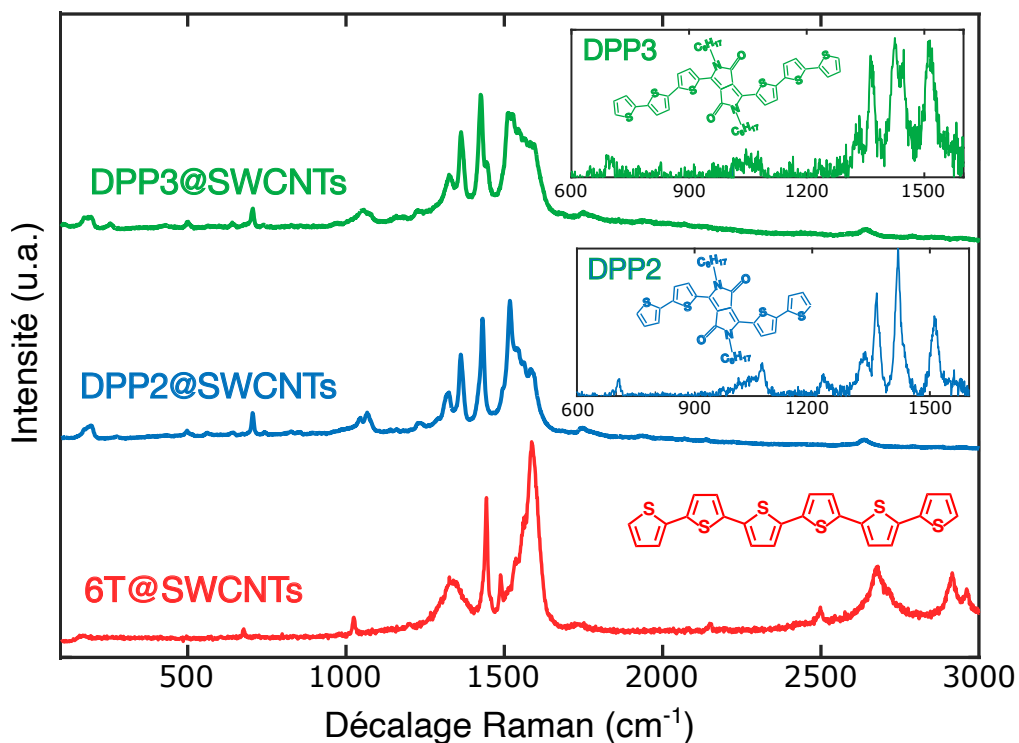


Figure 4.5 Spectres Raman des molécules de 6T, DPP2 et de DPP3 après encapsulation dans les SWCNTs. Les encadrés pour le DPP2 et le DPP3 correspondent aux spectres Raman des molécules seules après soustraction de l'arrière-plan. Les structures chimiques des différentes molécules sont également présentées. À noter que le Raman du 6T seul était difficilement mesurable en raison de la forte intensité de fluorescence associée.

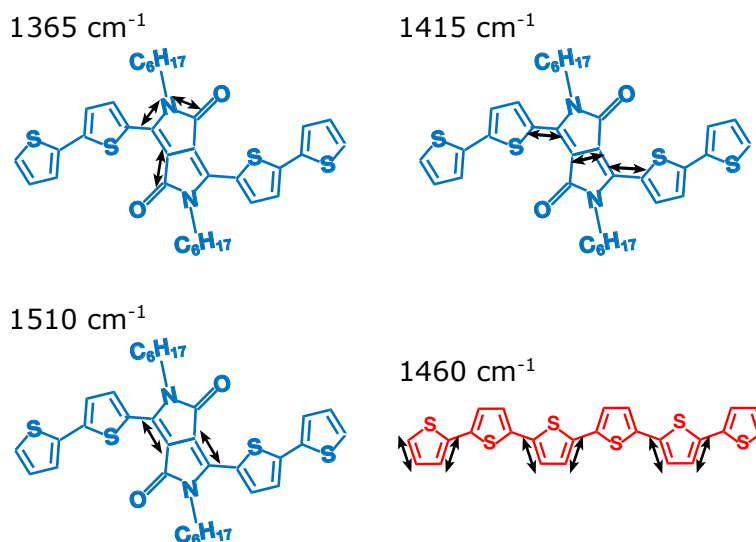


Figure 4.6 Vibrations associées aux bandes Raman principales des diketopyrrolopyrrole étudiés et du α -sexithiophène.

4.4.2 Imagerie Raman

Aux Chapitres 5 et 6, la caractérisation principale est effectuée par imagerie Raman (RIMA, Photon etc.). L'imagerie Raman se distingue de la cartographie Raman (*Raman mapping*), car elle permet une imagerie globale plutôt que le point par point de la technique confocale. De ce fait, l'imagerie Raman permet d'obtenir des résultats avec une excellente résolution spatiale en minimisant le temps de mesure. En effet, en cartographie Raman, le temps de mesure est dépendant du nombre de spectres recueillis, tandis que l'imagerie s'opère sur le champ de vue global et permet l'acquisition d'un grand nombre de spectres en simultané.

La Figure 4.7a schématise le système optique permettant l'imagerie globale de l'échantillon. On peut y noter quelques particularités, notamment le module de mise en forme du faisceau qui permet la modification du faisceau gaussien vers un front d'onde rectangulaire pour illuminer uniformément tout le champ de vue. L'information spectrale est obtenue à l'aide d'un filtre Bragg accordable, tel que détaillé à la Figure 4.7b.

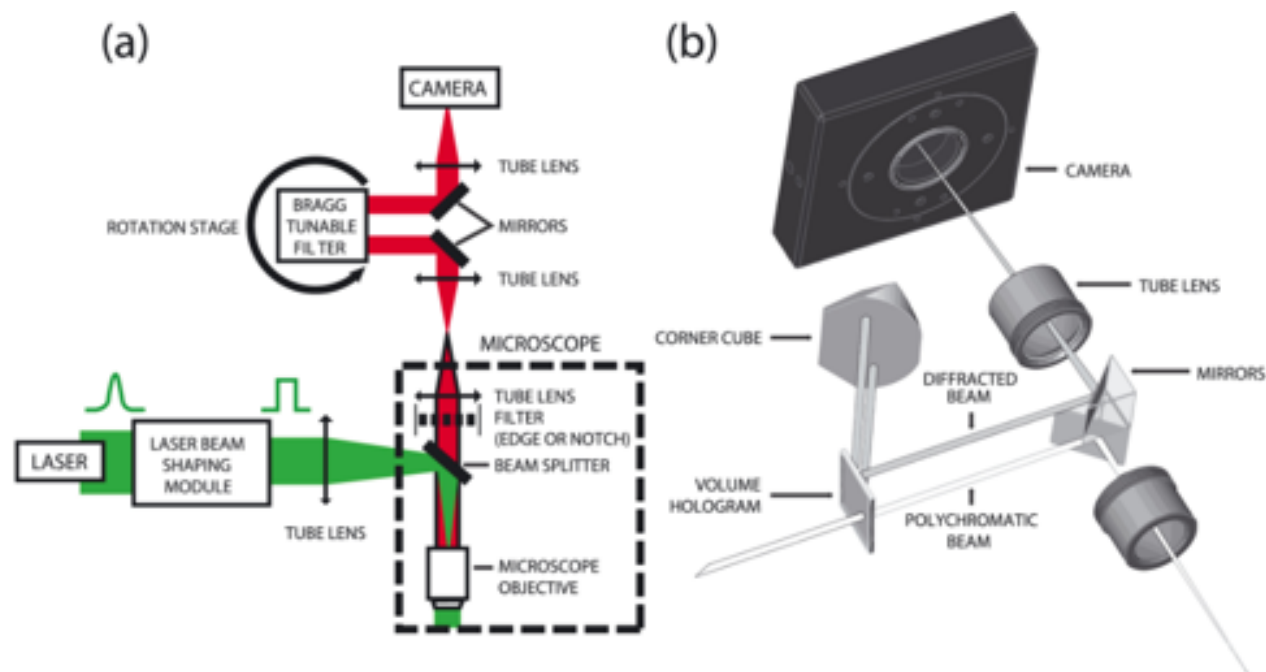


Figure 4.7 a) Schéma de l'imageur hyperspectral Raman avec les faisceaux d'excitation et de collection respectivement en vert et en rouge. b) Schéma du filtre accordable. Reproduit avec permission de [105], © 2017 John Wiley & Sons, Ltd.

Le filtre accordable est composé principalement d'un hologramme en volume réfractant sélectivement une longueur d'onde sur le cube de coin. Le faisceau réfléchi sur le cube de coin passe une seconde fois dans l'hologramme en volume ce qui réduit la largeur spectrale du faisceau. La rotation du cube de coin et de l'hologramme en volume permet le balayage d'un intervalle de longueurs d'onde défini. Le détecteur est une caméra CCD refroidie par effet Peltier (1024×1024 PIXIS, Princeton Instrument), dont la courbe d'efficacité quantique est présentée à la Figure 4.8 :

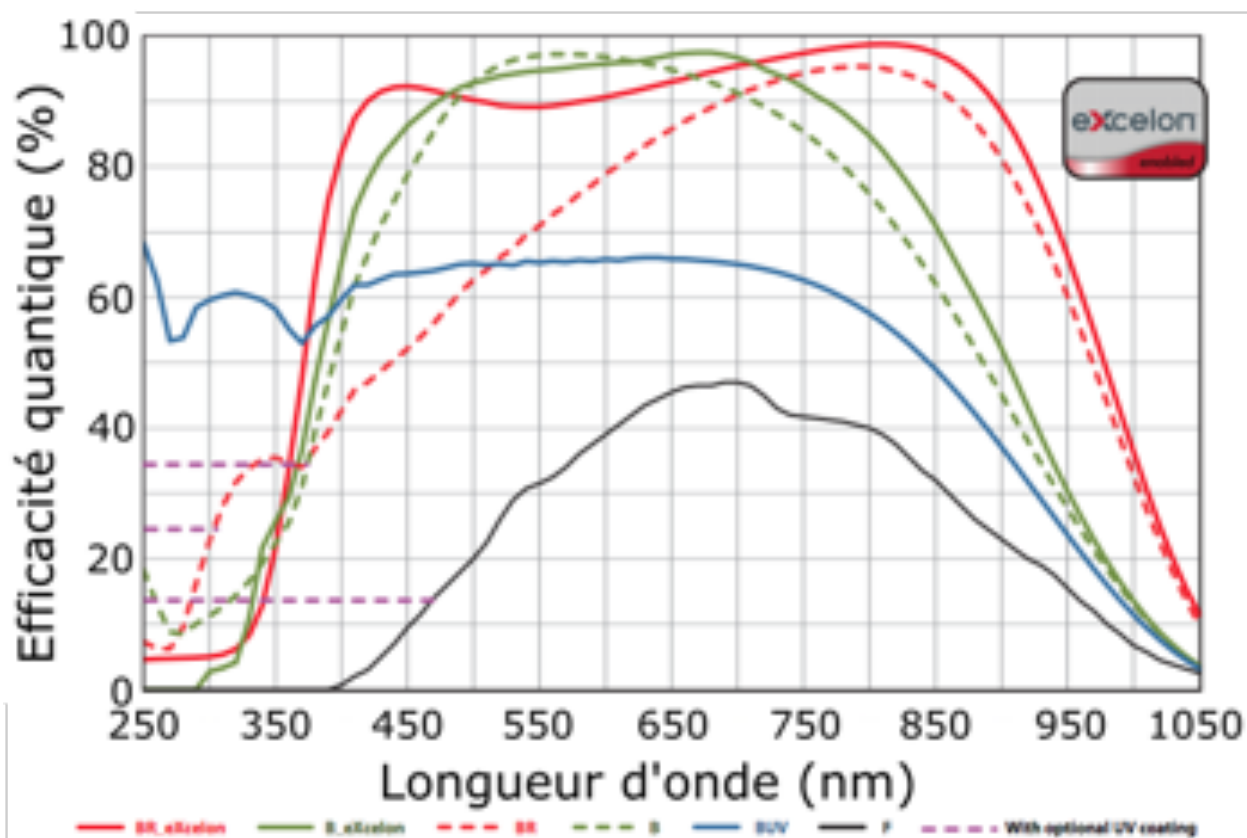


Figure 4.8 Courbes de l'efficacité quantique de différents modèles de caméra PIXIS en fonction de la longueur d'onde. Le modèle utilisé est illustré par la courbe pleine verte (adapté de Princeton Inst.).

L'encodage spatial est obtenu par la sélectivité angulaire de l'hologramme en volume pour le faisceau incident. Chaque objet sur le champ de vue produit un faisceau incident sur l'hologramme en volume avec un angle différent, ce qui occasionne un gradient en longueur d'onde lors de l'acquisition des images, où chaque ligne verticale correspond à une longueur d'onde (Figure 4.9a). Les images monochromatiques sont obtenues en balayant un intervalle large de

longueurs d'onde et en raccordant les tranches spatiales correspondant à une longueur d'onde unique (Figure 4.9b). Le résultat final est un cube hyperspectral de dimensions N_x , N_y et N_ν , qui sont respectivement le nombre de pixels en x , le nombre de pixels en y et le nombre de nombres d'onde où le spectre Raman est échantillonné. La source est un laser continu avec une longueur d'onde d'excitation de 532 nm, possédant une puissance maximale de 4W à l'entrée.

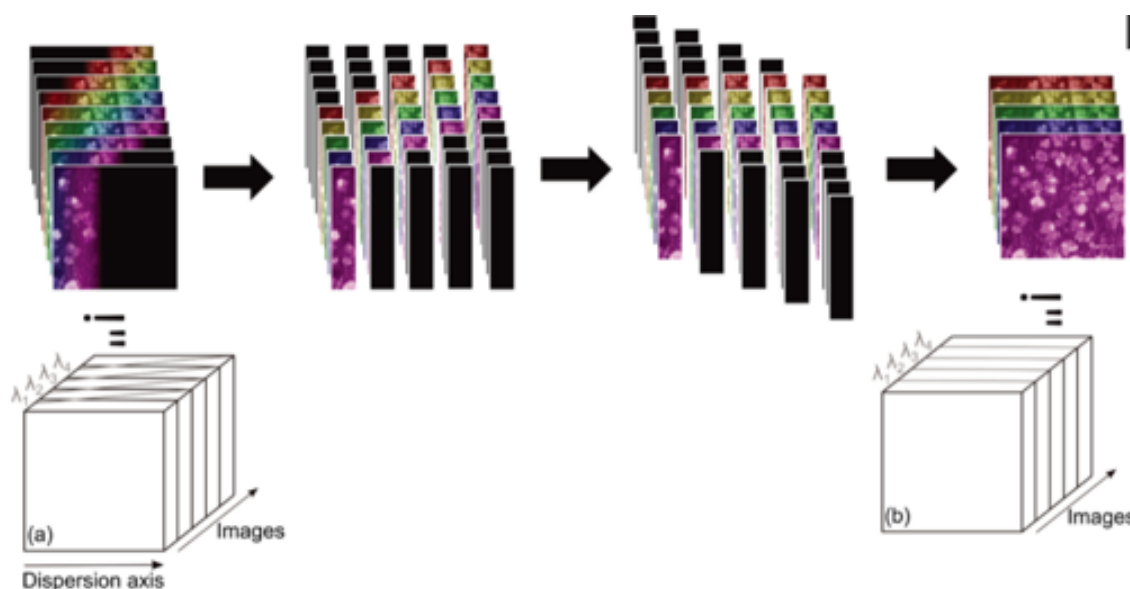


Figure 4.9 Schématisation du processus de rectification des longueurs d'onde pour l'obtention d'images monochromatiques avec le système RIMA. Reproduit avec permission de [105], © 2017 John Wiley & Sons, Ltd.

En plus de fournir l'information spectrale, le système peut également s'employer en mode large-bande (*broadband*) avec ou sans filtres. Dans ce cas, le signal est intégré sur la plage utile du détecteur ou sur la plage déterminée par le filtre utilisé.

4.4.3 Microscopie à force atomique

La microscopie à force atomique (AFM, pour *Atomic Force Microscopy*) est utilisée tout au long de la thèse comme contrôle de qualité des surfaces préparées et pour la mesure du diamètre des nanotubes. En AFM, la topologie de la surface est mesurée en enregistrant la déflexion d'un porte-à-faux muni d'une pointe nanométrique suite aux interactions de celle-ci avec la surface. La résolution pour la mesure en diamètre dépend donc en partie de la géométrie de la pointe. Pour les expériences, l'appareil utilisé est le Veeco DI Dimension 3100 en mode tapping. Le mode tapping correspond à un mode sans contact où la pointe oscille à une certaine fréquence. Puisque la fréquence de la pointe est fixée, toute interaction

de celle-ci avec la surface est compensée par le déplacement du porte-à-faux soutenant la pointe.

4.4.4 Spectroscopies d'absorption et d'émission

Le Chapitre 8 concerne les propriétés optiques des molécules encapsulées qui seront principalement étudiées par spectroscopies d'absorption et d'émission. Les caractéristiques spécifiques des instruments utilisés pour la mesure des spectres d'absorption et d'émission sont présentées à ce chapitre.

La spectroscopie d'absorption mesure communément l'absorbance d'un matériau en fonction de la longueur d'onde incidente λ . L'absorbance A à une longueur d'onde λ est définie par la loi de Beer-Lambert telle que :

$$A(\lambda) = \varepsilon(\lambda)lC = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right), \quad (4.2)$$

où $\varepsilon(\lambda)$ est le coefficient d'atténuation molaire du matériau étudié à la longueur d'onde λ , l est la longueur du chemin optique, C la concentration molaire et I_0 et I sont respectivement les intensités mesurées au détecteur sans échantillon et avec échantillon. Le coefficient d'atténuation molaire est intrinsèque au matériau étudié, et définit la capacité de celui-ci à absorber des photons d'une certaine énergie. Typiquement, un spectre d'absorption est obtenu en mesurant l'absorbance, pour chaque longueur d'onde, d'une source à large bande.

En spectroscopie d'émission, une source monoénergétique, de longueur d'onde λ_{ex} et d'intensité $I_0(\lambda_{\text{ex}})$, est utilisée pour la photoexcitation. Suite à différents processus de relaxation, l'échantillon émet un spectre de photons $s(\lambda)$ qui produit un signal $I(\lambda)$ au détecteur. L'intensité du spectre $I(\lambda)$ à chaque λ est liée aux contributions relatives des différentes désexcitation radiatives dans le matériau.

4.4.5 Microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission est utilisée aux Chapitres 7 et 8 afin de caractériser le diamètre interne des BNNTs et l'organisation des molécules encapsulées.

En microscopie électronique en transmission, un faisceau d'électrons est modulé par des lentilles magnétiques ou électrostatiques et est transmis à travers un échantillon très mince. Les

électrons diffusés par l'échantillon sont collectés sur un écran de phosphore et un détecteur, qui peut être une caméra CCD ou une plaque photographique. En mode imagerie, différents types de contraste peuvent être obtenus. En contraste d'amplitude, les régions composées d'atomes possédant un haut numéro atomique (Z) ou une épaisseur plus élevée diffusent les électrons plus fortement que les régions composées d'atomes possédant un numéro atomique ou une épaisseur plus faibles. [106].

Un microscope électronique en transmission à haute résolution (HRTEM) exploite habituellement le contraste de phase. Brièvement, lorsque les électrons traversent le matériau, leur diffraction engendre un changement de phase de l'onde associée. Les décalages de phase entre les électrons interagissant avec l'échantillon vont produire une figure d'interférence qui pourra être traduit en image en déconvoluant l'effet des lentilles.

La microscopie électronique en transmission peut être couplée à des analyses supplémentaires pour obtenir de l'information élémentaire, comme par spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS). En EELS, l'énergie perdue lorsque le faisceau d'électrons est diffusé de manière inélastique est enregistrée. L'énergie peut être perdue via différentes interactions, notamment par l'ionisation des électrons de coeur (e.g., des couches inférieures K, L et M) du matériau étudié. Cette dernière interaction est particulièrement utile dans le contexte d'analyses élémentaires, puisque l'énergie de liaison des électrons de coeur est caractéristique de l'élément étudié. Les données EELS peuvent être décomposées en différentes contributions. À grandes pertes d'énergie, comme mentionné précédemment, la contribution au spectre est associée à l'ionisation des électrons de coeur. À faibles pertes d'énergie, plusieurs pics peuvent être présents, notamment des pics reliés à la structure de bandes électronique du matériau.

CHAPITRE 5 IMAGERIE RAMAN POUR L'INVESTIGATION DU PROCESSUS D'ENCAPSULATION DANS LES NANOTUBES DE CARBONE ULTRA-LONGS

5.1 Mise en contexte

Dans le cadre de cette thèse, nous avons étudié deux systèmes distincts : molécules/SWCNTs et molécules/BNNTs. Rappelons que l'encapsulation dans les SWCNTs est associée à un étanchement de la fluorescence des colorants qui s'explique par des transferts d'énergie ou des désexcitations non-radiatives. Dans ce contexte, les colorants encapsulés peuvent être identifiés par leur signature Raman très spécifique qui, dans certains cas, peut être significativement exaltée, servant à augmenter la sensibilité de détection [40]. La signature Raman des molécules est aussi particulièrement utile dans un contexte de caractérisation. Le rendement d'encapsulation s'évalue habituellement par des moyennes sur de grands ensembles. Peu d'approches, outre la microscopie électronique en transmission (TEM), permettent une confirmation visuelle de l'encapsulation. Malgré cet avantage, cette technique est limitée pour des analyses plus poussées.

Dans ce chapitre, nous démontrons le potentiel de l'imagerie Raman pour l'étude des molécules encapsulées dans des SWCNTs. Un système modèle composé de SWCNTs ultra-longs ($> 30 \mu\text{m}$) bien résolus en imagerie Raman est utilisé. L'information visuelle directe qui est ainsi obtenue permet une analyse qualitative et préliminaire du processus d'encapsulation. En utilisant des SWCNTs dont la position spatiale est bien caractérisée, nous exploitons des procédés de microfabrication permettant l'étude d'éléments spécifiques du système molécules/SWCNTs. Cette approche nous permet de contrôler précisément la longueur des nanotubes par une coupure plasma à différents endroits. Elle nous permet aussi la passivation de la surface des nanotubes en couvrant celle-ci d'une résine spécifique tout en laissant les bouts accessibles. La méthodologie développée facilite l'étude de différents processus, comme l'entrée dans le nanotube, la diffusion des molécules et l'impact de la longueur des nanotubes sur l'encapsulation.

5.2 Méthodologie

5.2.1 Source de nanotubes

Les nanotubes auxquels nous faisons référence dans cette section sont fabriqués par croissance en phase vapeur (CVD). La distribution en diamètre des nanotubes est de 1.6 ± 0.4 nm [107], et leur longueur peut atteindre plusieurs centaines de micromètres. Après leur croissance, les nanotubes sont transférés sur un substrat de Si/SiO₂ où des marqueurs de positionnement métalliques ont été préalablement déposés (voir Chapitre 4). Le transfert s'effectue à l'aide d'une couche mince polymérique hydrophobe tel qu'il est décrit à la référence [108]. La Figure 5.1 montre une image de microscopie électronique à balayage de la surface obtenue après le transfert.

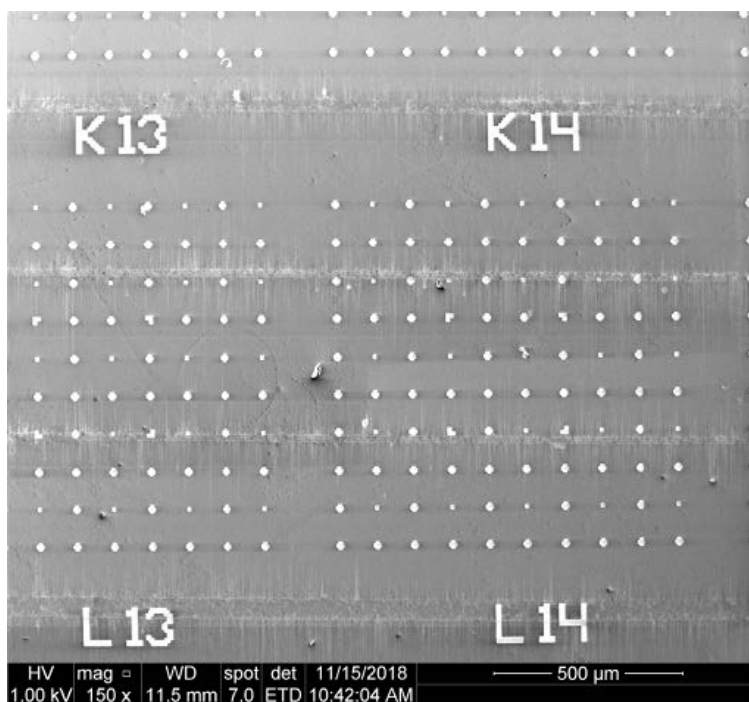


Figure 5.1 Image de microscopie électronique à balayage illustrant le positionnement des lignes de catalyse et les SWCNTs perpendiculaires aux lignes de catalyse sur un substrat de Si/SiO₂ avec marqueurs de position métalliques.

5.2.2 Lithographie par faisceau d'électrons : ouverture de tranchées

L'utilisation de SWCNTs ultra-longs et alignés permet le traitement de l'échantillon par procédés de microfabrication. Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à l'ouverture des SWCNTs à différentes longueurs (typiquement entre 3 μm et 30 μm). L'ouverture des SWCNTs est effectuée par lithographie par faisceau d'électrons suivi d'un traitement par plasma d'oxygène. La Figure 5.2 présente un schéma de l'échantillon ainsi obtenu :

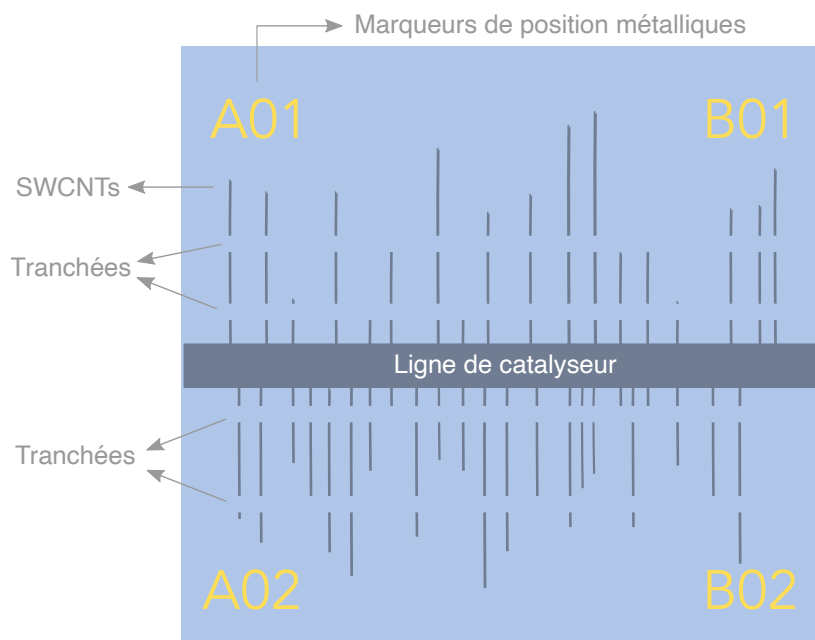


Figure 5.2 Schéma de l'échantillon obtenu après ouverture des tranchées.

La Figure 5.3 détaille les 4 étapes nécessaires pour l'obtention de l'échantillon illustré à la Figure 5.2 :

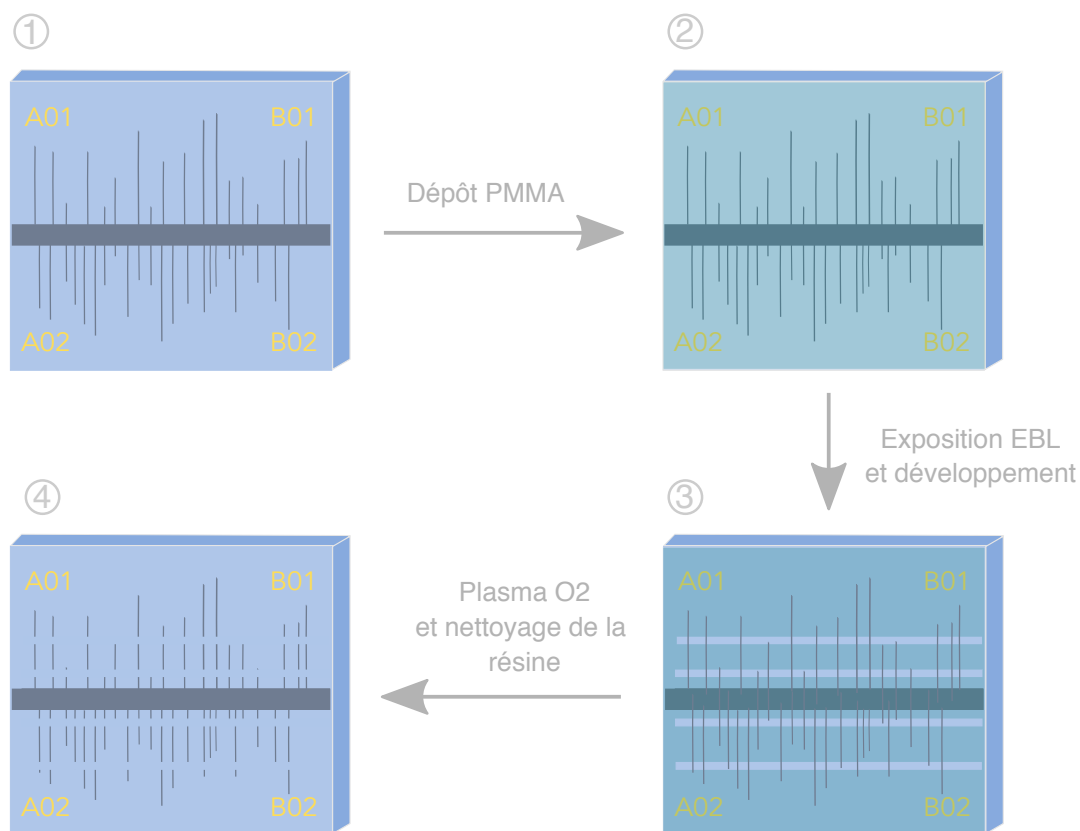


Figure 5.3 Étapes de microfabrication pour ouvrir des SWCNTs à différentes longueurs.

Dans un premier temps, les surfaces sont déshydratées pour enlever l'eau adsorbée par le substrat qui réduit l'adhérence de la résine. Cette étape de déshydratation est effectuée soit sur une plaque chauffante pendant 10 minutes à 150°C ou dans un four spécialisé (four YES) qui permet des recuits sous vide. La résine utilisée pour la lithographie par faisceau d'électrons est le poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) 495 A6 qui est déposé par étalement centrifuge sur une tournette à 2000 RPM pendant une minute (étape 2). Ces conditions résultent en un dépôt d'environ 400 nm de résine. Pour conclure cette deuxième étape, la résine est chauffée à 100°C pendant 90 secondes.

À la troisième étape, la lithographie par faisceau d'électrons (EBL, e-line RAITH) est utilisée pour définir des zones qui seront ensuite ouvertes par plasma d'oxygène. Les conditions d'exposition choisies sont une ouverture du faisceau de 30 μm , un voltage d'accélération de 10 kV et une dose fixée à 100 $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$. Le développement s'effectue dans une solution de methylisobutylketone (MIBK) et d'isopropanol (IPA) dans des proportions 3:1 pendant une minute, suivi de 30 secondes dans de l'IPA. La Figure 5.4 montre les tranchées obtenues après développement :



Figure 5.4 Image de microscopie optique montrant les tranchées obtenues après lithographie par faisceau d'électrons et développement.

Suite au développement, les SWCNTs sont coupés en utilisant un plasma réactif d'oxygène (100W, 100 mTorr) pour 30 secondes (étape 4). La surface est ensuite lavée dans de l'acétone et, dans certains cas, dans du chloroforme chaud pour enlever les résidus de PMMA. La Figure 5.5 montre des images AFM, à différents grossissements, de la surface après l'ouverture des tranchées.

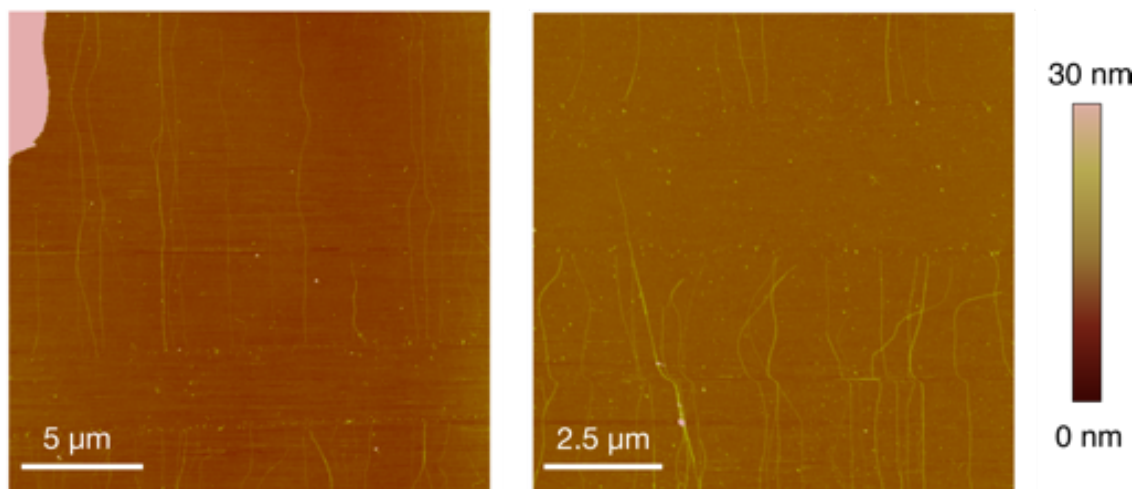


Figure 5.5 Images de microscopie à force atomique montrant les tranchées après plasma d'oxygène et dissolution de la résine.

5.2.3 Lithographie par faisceau d'électrons : dépôt de résine SU8

Les surfaces obtenues à la suite de l'ouverture des tranchées (section 5.2.2) sont directement utilisées pour l'encapsulation (section 5.2.4) dans la majorité des expériences. Dans certains cas, notamment pour étudier l'entrée des molécules pendant l'encapsulation, une étape supplémentaire de lithographie est nécessaire afin de recouvrir les nanotubes tout en laissant les bouts disponibles pour l'encapsulation. Cette étape de recouvrement à l'aide de résine est schématisée à la Figure 5.6 :

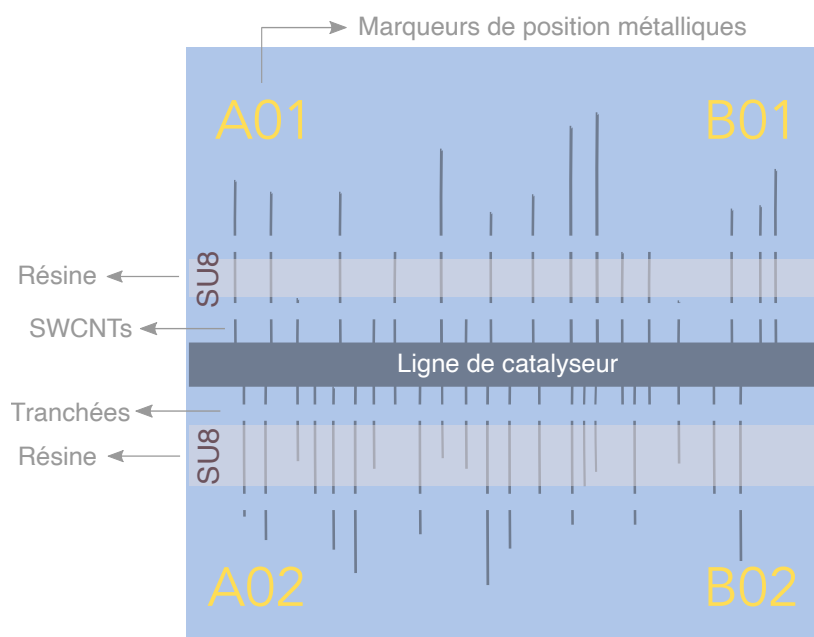


Figure 5.6 Schéma de l'échantillon obtenu après ouverture des tranchées et lithographie/développement de la résine SU8.

Les étapes nécessaires pour l'obtention de l'échantillon illustré à la Figure 5.6 sont détaillées à la Figure 5.7 :

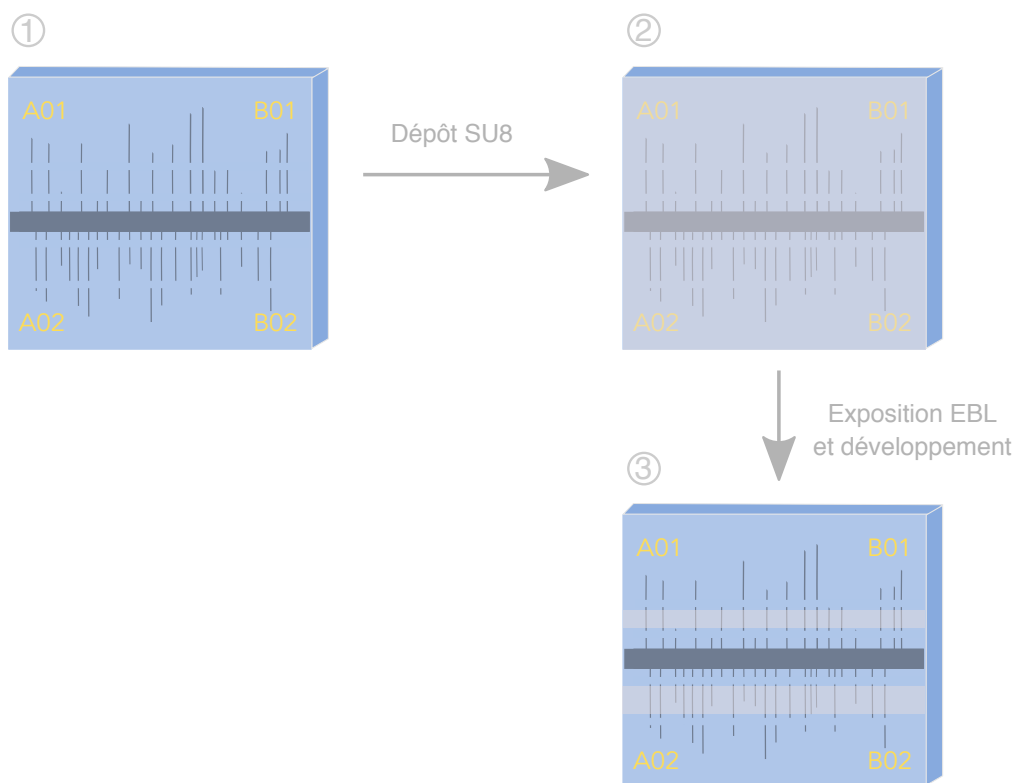


Figure 5.7 Étapes de microfabrication permettant le recouvrement des SWCNTs ouverts avec de la résine SU8.

Puisque les nanotubes recouverts de résine sont utilisés par la suite pour l'encapsulation, la résine utilisée doit être compatible avec différents solvants et doit pouvoir être exposée par EBL. Une résine négative à base d'époxy, la SU8, a donc été choisie. Avant le dépôt de la résine, l'échantillon est soumis à un chauffage sous vide ou sur plaque chauffante pour enlever l'eau adsorbée. La résine SU8 2000.5 est déposée sur l'échantillon par dépôt centrifuge sur une tournette à 2000 RPM pendant 30 secondes. L'épaisseur finale de résine est d'environ 600 nm. Par la suite, l'échantillon recouvert de résine est chauffé pendant une minute à 95°C (étape 2).

Pour réduire le temps d'exposition pendant la lithographie, une ouverture de faisceau de 60 μm et un voltage d'accélération de 20 kV sont choisis. Puisque la SU8 est une résine particulièrement sensible, une plus faible dose est utilisée ($2.5 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$) [109]. Après exposition, l'échantillon est chauffé à 65°C pendant une minute et à 95°C pendant une minute. Finalement, l'échantillon est développé pendant une minute dans du développeur SU8 suivi d'une minute dans de l'IPA (étape 3).

5.2.4 Encapsulation

L'encapsulation nécessite d'abord que les échantillons avec les SWCNTs soient chauffés dans un four à vide (pression $< 5 \times 10^{-6}$ Torr) à 500°C pour 1h, ce qui permet la désorption de groupes fonctionnels, de résidus et de molécules d'eau/solvant pouvant bloquer l'encapsulation. Le colorant utilisé pour l'étude est le α -sexithiophène (6T), choisi pour sa structure allongée et son fort signal Raman après encapsulation [40]. La structure chimique d'une molécule de 6T est illustrée à la Figure 5.8 :

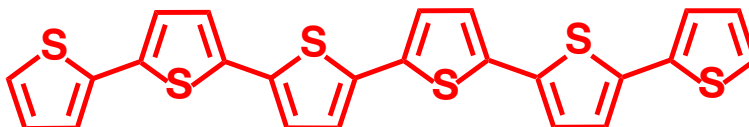


Figure 5.8 Structure chimique d'une molécule de α -sexithiophène.

L'encapsulation est effectuée pour des temps variant de 30 minutes à 24 heures et une concentration de 5×10^{-5} M.

5.2.5 Caractérisation

La caractérisation est effectuée à l'aide d'un imageur Raman (RIMA) de la compagnie Photon etc, tel que décrit au Chapitre 4. La densité de puissance est ajustée à environ $80 \mu\text{W} \cdot \mu\text{m}^{-2}$ à la surface. Pour les échantillons avec tranchées, le temps d'acquisition, par image, est entre 60 secondes et 240 secondes et le regroupement des pixels (*binning*) est fixé à 2×2 . Pour les échantillons avec SU8, le temps d'acquisition, par image, est fixé à 15 secondes et le regroupement des pixels à 3×3 pour diminuer le temps d'acquisition et éviter de réticuler la résine. Les cubes ont été acquis avec un objectif 100X (NA = 0.9), permettant l'acquisition de champs de vue de $130 \mu\text{m} \times 130 \mu\text{m}$. La gamme spectrale étudiée est ajustée pour la mesure de la bande principale du α -sexithiophène ($\sim 1460 \text{ cm}^{-1}$) et de la bande G des nanotubes ($\sim 1590 \text{ cm}^{-1}$).

5.3 Résultats et discussion

La Figure 5.9a présente un spectre Raman typique de SWCNTs à la suite de l'encapsulation de α -sexithiophène et obtenu avec le système RIMA pour la totalité de la surface mesurée. Les bandes principales associées au α -sexithiophène et aux SWCNTs sont respectivement encadrées en orange et en vert. Puisque l'imagerie Raman permet l'obtention de cubes hyperspectraux, il est possible de corrélérer spatialement différentes images obtenues à

des nombres d'onde spécifiques. La combinaison de l'information spatiale et spectrale obtenue par l'imagerie Raman hyperspectrale permet l'étude de différents processus et paramètres reliés à l'encapsulation, qui seront discutés dans les sections qui suivent.

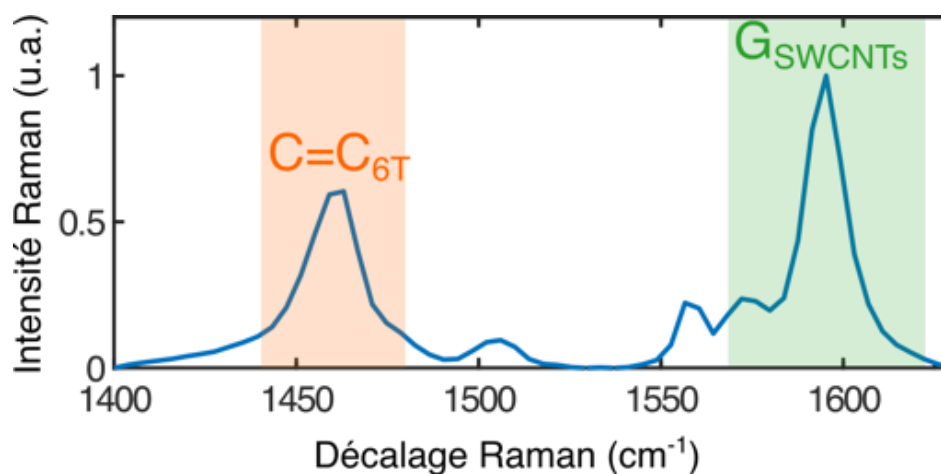


Figure 5.9 Spectre Raman typique suite à l'encapsulation du 6T dans les SWCNTs. Les bandes caractéristiques de l'élongation C=C pour le 6T et la bande G des SWCNTs sont notées à 1460 cm^{-1} et 1590 cm^{-1} .

5.3.1 Entrée des molécules

Il est généralement admis que l'entrée des molécules dans les nanotubes peut être effectuée par deux voies : 1) par leurs bouts ou 2) par des défauts dans leur paroi externe. Grâce à la méthodologie présentée dans ce chapitre, nous pouvons explorer l'entrée des molécules en exploitant la co-localisation des images Raman obtenues au nombre d'onde du 6T et au nombre d'onde de la bande G. La Figure 5.10 montre des images Raman de SWCNTs de longueurs entre $5\text{ }\mu\text{m}$ et $15\text{ }\mu\text{m}$ après des encapsulations partielles.

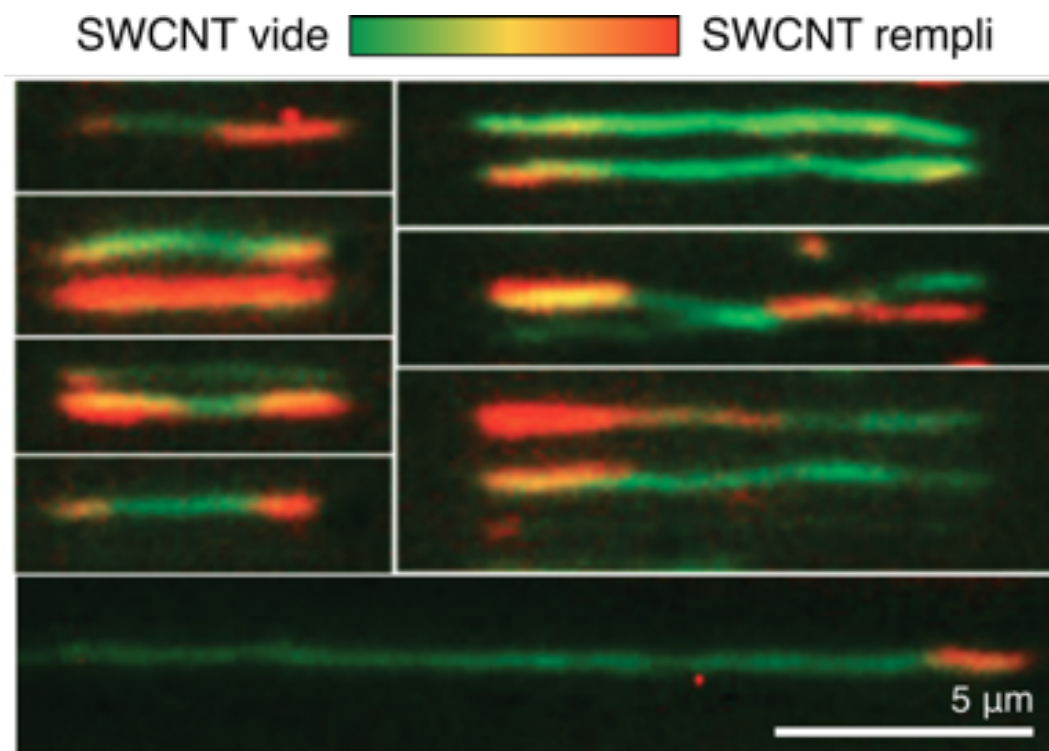


Figure 5.10 Images Raman de SWCNTs alignés et transférés sur des substrats de Si/SiO₂. L'intensité de la bande G des SWCNTs à 1590 cm⁻¹ et de l'élongation C=C pour le 6T à 1460 cm⁻¹ est mesurée après des encapsulations partielles. L'encapsulation a été effectuée pendant 24 heures à 115°C et 5×10⁻⁵ M et les encapsulations partielles sont dues à la présence de résidus de microfabrication. Adapté avec permission de [78], © 2016 American Chemical Society.

Les encapsulations partielles de la Figure 5.10 sont attribuées à la présence de résidus de microfabrication empêchant l'obtention d'une encapsulation homogène. Ces images démontrent tout de même que l'encapsulation est effectuée majoritairement par les bouts. Pour appuyer cette hypothèse et montrer que l'encapsulation est possible même lorsque la surface extérieure des SWCNTs est bloquée, nous avons déposé une couche de résine SU8 sur les nanotubes ouverts, tout en laissant les bouts disponibles pour l'encapsulation (Figure 5.11a). Un signal clair attribuable au 6T, malgré le recouvrement par la résine SU8, confirme l'encapsulation par les bouts. En outre, une expérience similaire mais sur des nanotubes courts (< 3 μm) dont les bouts sont inaccessibles sous la résine montre un signal de la bande G détectable mais aucun signal associé au 6T (Figure 5.11b).

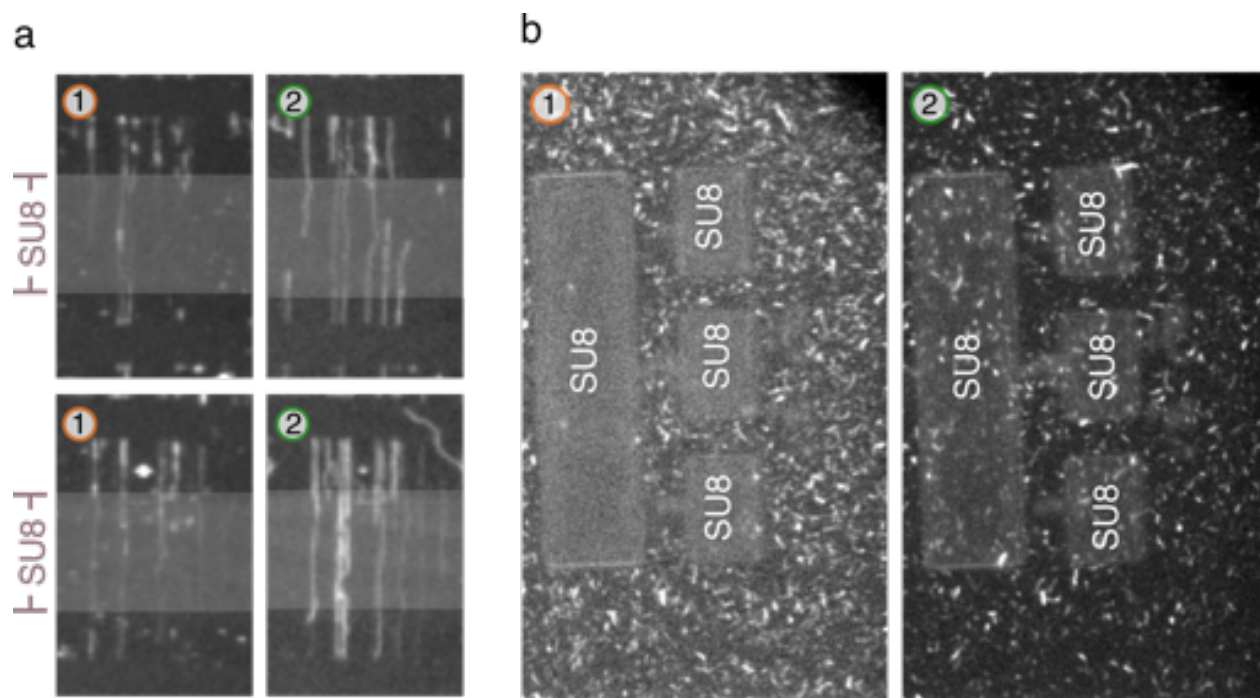


Figure 5.11 Images Raman de SWCNTs sur Si/SiO₂ au nombre d'onde du 6T (1) et de la bande G des nanotubes (2). La résine SU8 a été déposée avant l'encapsulation et est indiquée sur les images. Les expériences ont été effectuées sur a) des SWCNTs ultra-longs et alignés et b) des SWCNTs courts (< 3 μm). L'encapsulation a été effectuée à 60°C avec une concentration de 6T de 5×10^{-5} M. Le temps d'encapsulation a été fixé à 30 minutes pour éviter de réticuler la résine SU8.

5.3.2 Impact de la longueur

Le contrôle précis de la longueur des nanotubes, schématisé à la Figure 5.2, permet d'évaluer l'impact de ce paramètre sur l'encapsulation. Dans ce cas, une procédure de nettoyage optimisée a été utilisée pour minimiser la présence des résidus bloquant l'encapsulation. La Figure 5.12 montre les distributions de l'écart-type et de l'intensité moyenne associées à la mesure de l'intensité de la bande du 6T à 1460 cm^{-1} pour des nanotubes de 10 μm et de 30 μm, où chaque point représente un nanotube individuel. Pour l'obtention des données de la Figure 5.12, les nanotubes ont été segmentés individuellement à la main, tel qu'illustré à la Figure 5.13. La moyenne et l'écart-type de chaque nanotube ont été calculés pour l'aire définie par la segmentation.

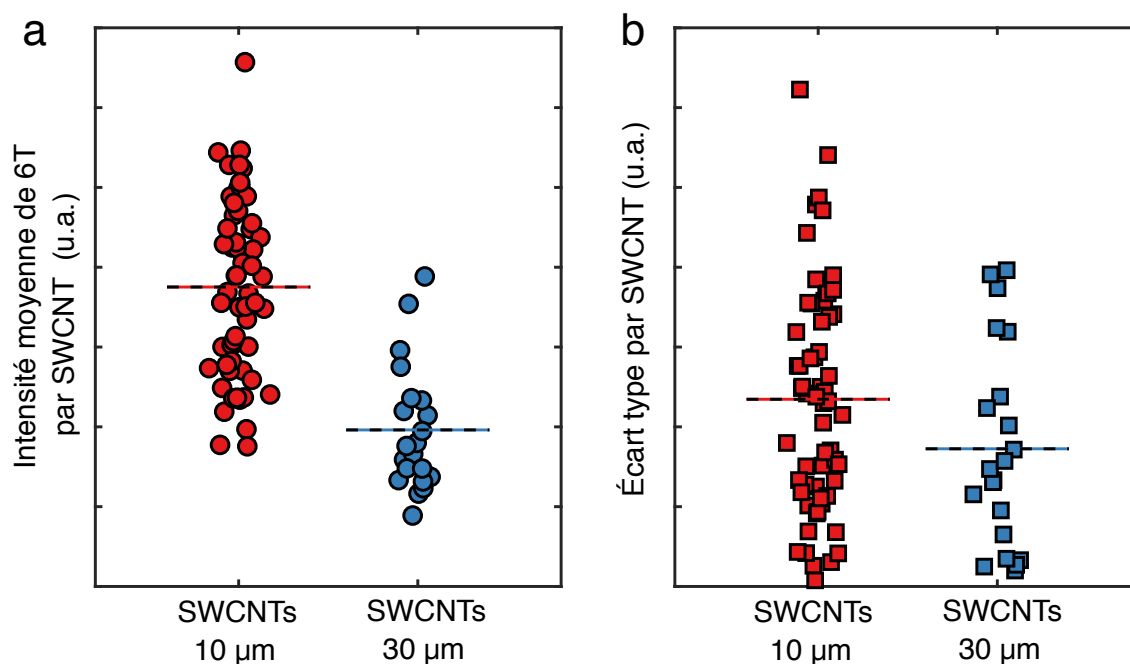


Figure 5.12 a) Distribution de l'intensité moyenne de la bande 6T mesurée sur des SWCNTs de 10 μm et de 30 μm . b) Distribution de l'écart type de l'intensité de la bande 6T mesurée sur des SWCNTs de 10 μm et de 30 μm . Dans les deux cas, les lignes horizontales dénotent la moyenne des distributions. L'encapsulation a été effectuée pendant 24 heures à 115°C et 5×10^{-5} M.

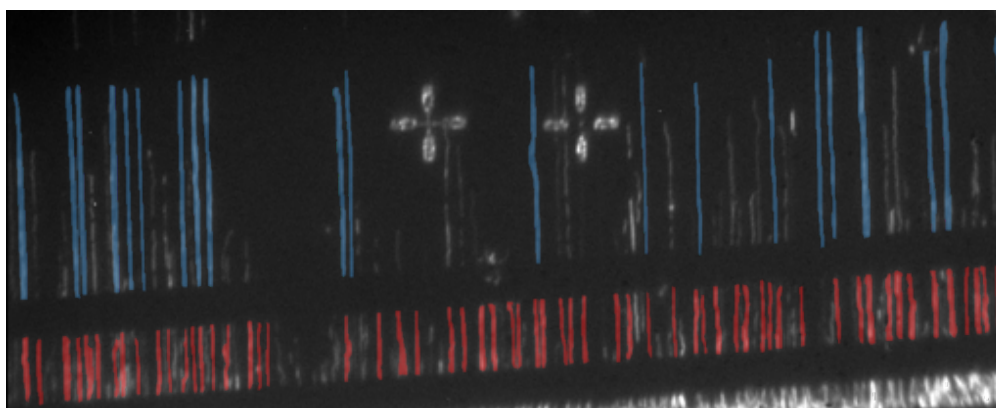


Figure 5.13 Segmentation manuelle de nanotubes de 10 μm (rouge) et de ~ 30 μm (bleu) illustrée sur une image d'intensité obtenue à la bande du 6T à 1460 cm^{-1} .

Ces métriques ont été mesurées pour des nanotubes de 10 μm et de ~ 30 μm . L'intensité moyenne mesurée dans la distribution de SWCNTs est plus élevée pour les SWCNTs de 10 μm (Figure 5.12a). En outre, l'écart type associé à la mesure dans les SWCNTs de 10 μm est, en moyenne, plus élevé que celui des SWCNTs de 30 μm (Figure 5.12b), ce qui suggère

une hétérogénéité plus importante dans le remplissage des SWCNTs de plus petite longueur. L'hétérogénéité mesurée dans les nanotubes de 10 μm est donc vraisemblablement davantage attribuable à une augmentation de l'intensité par pixel qu'à une encapsulation incomplète.

Pour confirmer cette hypothèse, les Figures 5.14a et 5.14b montrent des images extraites au nombre d'onde du 6T pour des nanotubes de 10 μm et de 30 μm . Quant à elles, les Figures 5.14c et 5.14d montrent l'identification, en rouge, des pixels qui présentent une intensité supérieure à $\mu_{\text{AP}} + 3\sigma_{\text{AP}}$, où μ_{AP} et σ_{AP} représentent respectivement la moyenne et l'écart type de l'arrière-plan. Ce critère est choisi en supposant un bruit gaussien pour l'arrière-plan ; l'application du critère 3σ implique que l'intensité associée au pixel étudié a 99% de probabilité de provenir du signal Raman de la molécule. Pour un temps d'encapsulation fixe (24 heures), les nanotubes plus courts semblent donc en majorité remplis sur toute leur longueur (10 μm), tandis que le remplissage des SWCNTs de 30 μm est morcelé. En outre, il semble que le remplissage s'effectue en deux étapes puisque les nanotubes de 10 μm sont majoritairement remplis sur leur longueur lorsqu'une intensité supérieure est notée aux extrémités.

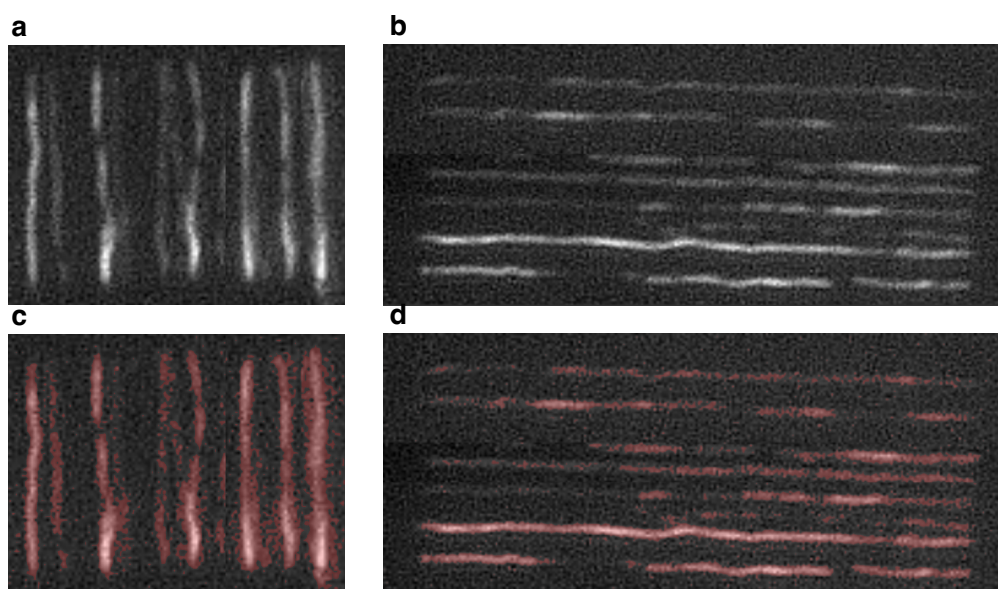


Figure 5.14 Images Raman extraites au nombre d'onde du 6T (1460 cm^{-1}) pour a) des SWCNTs de 10 μm et b) des SWCNTs de 30 μm . Identification en rouge des pixels dont l'intensité est supérieure à 3σ de l'arrière-plan pour c) des SWCNTs de 10 μm et d) des SWCNTs de 30 μm .

5.3.3 Longueur de diffusion

Le transport de molécules présente un intérêt particulier pour différentes applications en nanofluidique. En raison de leur ratio d'aspect élevé, de leur structure tubulaire et de leurs parois lisses et régulières, les SWCNTs ont été investigués pour la conception de nano-canaux. Notamment, un comportement diffusif irrégulier a été prédit et observé pour différentes molécules sous confinement. De nombreuses études théoriques ont prédit un transport balistique de l'eau, avec néanmoins un comportement s'apparentant à du transport Fickien lorsque les nanotubes dépassent un certain diamètre et pour de grands intervalles de temps [110–112]. Expérimentalement, des taux de transport élevés ont été observés dans des nanotubes de carbone à double-paroi possédant un diamètre inférieur à 2 nm [113]. Ce mécanisme de transport rapide a également été prédit théoriquement pour des liquides ioniques [114] et des gaz [115]. Une diffusion atypique suivant un parcours spiralisé a été calculée pour des petites molécules organiques comme l'éthylène et l'éthane [116]. Dans tous les cas, deux phénomènes, soit le confinement et les interactions avec la surface, régissent les propriétés prédites et mesurées.

L'interaction des molécules de α -sexithiophène avec les parois des nanotubes a été investiguée dans la littérature. Il est généralement admis que les forces sont de type van der Waals. En raison de l'invariance du profil de raie et de la position de la bande G après l'encapsulation de plusieurs molécules différentes, certaines études ont conclu que le transfert de charge entre le nanotube et les molécules était non-significatif [30, 88, 117, 118]. Par contre, il a été mis en évidence par la suite qu'un transfert de charge pouvait se produire entre certains oligothiophènes, comme le quaterthiophène, et les SWCNTs, particulièrement lorsque les SWCNTs possèdent de petits diamètres (<1 nm) [119] et lorsque l'énergie d'excitation est proche de la résonance de la molécule encapsulée [120].

Ici, nous montrons que les forces entre les molécules de α -sexithiophène et le nanotube sont assez faibles pour permettre la diffusion des molécules. Des expériences d'encapsulations complètes confirment que l'encapsulation peut être uniforme sur de grandes longueurs (jusqu'à ~ 140 μm , Figure 5.15). Cette expérience confirme que les molécules peuvent diffuser librement dans le nanotube et que la diffusion n'est pas limitée suite à des interactions fortes avec les parois des nanotubes. La méthodologie présentée dans ce chapitre offre un cadre idéal pour l'étude expérimentale des phénomènes de diffusion de molécules organiques dans une cavité quasi 1D.

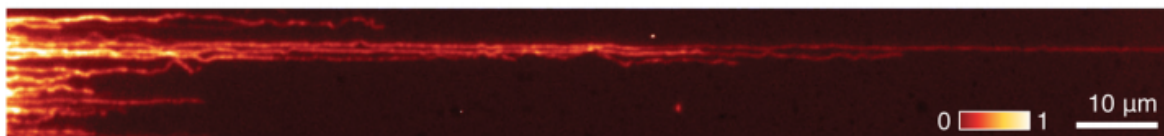


Figure 5.15 Image Raman hyperspectrale obtenue au nombre d'onde du 6T (1460 cm^{-1}) montrant une encapsulation complète sur des SWCNTs allant jusqu'à $140\text{ }\mu\text{m}$. Adapté avec permission de [78], © 2016 American Chemical Society.

5.4 Conclusion

Nous avons illustré dans ce chapitre le potentiel de l'imagerie Raman appliquée sur un système modèle de SWCNTs ultra-long et alignés pour l'étude de différents phénomènes liés à l'encapsulation de molécules organiques. En co-localisant le signal provenant de la bande G des nanotubes et le signal de la bande du 6T située à 1460 cm^{-1} , nous avons montré que les molécules de colorants encapsulent principalement par les entrées (bouts) du nanotube et forment des agrégats longs et continus à l'intérieur du SWCNT. Nous avons démontré que la longueur du nanotube a un impact sur son degré d'encapsulation à temps d'encapsulation fixe (24 heures). Finalement, nous avons confirmé que les interactions 6T/nanotube sont suffisamment faibles pour permettre la diffusion des molécules sur de grandes longueurs.

La méthodologie développée dans ce chapitre est particulièrement appropriée pour l'étude visuelle de phénomènes liés au processus d'encapsulation. Bien que l'étude proposée dans ce chapitre est principalement qualitative, elle fournit les bases de l'analyse qui sera appliquée par la suite. L'ajustement de la méthode dans le but de permettre une analyse quantitative et statistique sera le sujet du chapitre suivant.

CHAPITRE 6 MÉCANISME D'ENCAPSULATION DANS LES NANOTUBES DE CARBONE

6.1 Mise en contexte

Précédemment, nous avons mentionné que l'application réelle du système molécules/SWCNTs est hautement dépendante de la création d'un hybride présentant des propriétés connues et contrôlées, ce qui est étroitement lié à la compréhension du processus global d'encapsulation. Au chapitre précédent, nous avons étudié l'encapsulation de α -sexithiophene dans des SWCNTs ultra-longs et traités par procédés de microfabrication. Cette approche permet une confirmation visuelle directe de l'efficacité de l'encapsulation, mais elle est moins bien adaptée pour des études statistiques où un grand nombre de nanotubes sont étudiés selon des conditions d'encapsulation variées. Dans ce chapitre, nous capitalisons sur le signal Raman des colorants encapsulés pour l'étude de différents paramètres d'encapsulation, à l'aide d'une distribution statistique de nanotubes courts ($< 5 \mu\text{m}$) et individualisés sur une surface de Si/SiO₂.

Dans le cadre de cette thèse, l'encapsulation est effectuée en phase liquide. Cette méthode est versatile, mais la présence du solvant ajoute une complexité supplémentaire dans l'étude du mécanisme d'encapsulation étant donné la compétition entre les interactions solvant/nanotube, solvant/molécule et molécule/nanotube. Si le diamètre du nanotube est assez grand pour accommoder la molécule à encapsuler, la principale barrière théorique à l'encapsulation provient d'interactions molécules/solvant via des effets de solvatation [121]. Lorsque les molécules peuvent surmonter cette barrière énergétique, l'encapsulation est généralement favorable dû à la présence d'un puits de potentiel dans le nanotube [121]. Outre la faisabilité théorique de l'encapsulation, il a été démontré que le rendement effectif (c.-à-d. le degré de remplissage) est hautement dépendant des facteurs expérimentaux. Yudasaka et coll. ont montré que des interactions faibles solvant/molécule et solvant/nanotube étaient cruciales pour l'encapsulation des fullerènes avec un haut rendement [122]. Khlobystov et coll. ont aussi démontré que, dans certaines conditions, les dimensions de la molécule de solvant peuvent avoir un impact sur le rendement d'encapsulation, surtout dans le cas où la taille de la molécule à encapsuler est similaire au diamètre du nanotube [123].

Outre le rôle du solvant sur le remplissage des SWCNTs, le contrôle précis de certains paramètres d'encapsulation permet l'obtention d'un état d'agrégation spécifique. Cet effet a

notamment été démontré par Gaufrière et coll. lors de l'encapsulation du α -sexithiophène (6T) [78]. La variation du ratio Raman I_{6T}/I_G , où I_{6T} et I_G représentent respectivement l'intensité Raman du pic principal du α -sexithiophène et de la bande G des nanotubes, est modélisée par un isotherme de Langmuir. Une première étape, à basse concentration, spontanée et indépendante de la température, est attribuable à la formation d'un simple agrégat. À concentrations plus élevées, l'isotherme montre la formation endothermique d'un double agrégat. De manière similaire, Yumura et coll. ont forcé l'agrégation en simple agrégat et, conséquemment, l'hyperpolarisabilité de molécules DANS en contrôlant la température d'encapsulation [124]. Les conditions d'encapsulation sont donc également cruciales pour l'obtention d'un agrégat spécifique.

Tous ces exemples témoignent de la complexité d'obtenir une structure contrôlée présentant des propriétés connues. Bien que le nanotube puisse agir comme gabarit pour l'encapsulation, la formation d'une structure hybride voulue dépend d'un contrôle précis des conditions d'encapsulation. De plus, la compréhension du mécanisme d'encapsulation est, à ce jour, fragmentaire. Certains mécanismes ont été proposés pour justifier des résultats expérimentaux ; Chamberlain et coll. ont suggéré que le haut rendement d'encapsulation obtenu pour les fullerènes lorsque l'hexane est utilisé comme solvant est dû à la formation d'imposants amas moléculaires de fullerènes en solution [125]. Puisque les diamètres du fullerène et du nanotube sont similaires, l'hexane devrait, en principe, être retenu dans le nanotube après l'encapsulation, résultant en une distribution morcelée de fullerènes dans le nanotube. L'uniformité de l'encapsulation obtenue suggère, par contre, que celle-ci est effectuée en une étape rapide suite à la collision de l'amas moléculaire et du nanotube. Lors de la co-encapsulation de 2,4-bis[4-(N,N-diphenylamino)-2,6-dihydroxyphenyl]squaraine (DPSQ) ou N,N'-bis(3-pentyl)perylene-3,4,9,10-bis(dicarboximide) (PBI) avec du coronene, Wang et coll. ont suggéré une étape préliminaire d'adsorption sur la paroi externe du nanotube [126]. Ce mécanisme avait déjà été proposé suite à l'étude de l'encapsulation de fullerènes en phase gazeuse [127], où la voie d'encapsulation la plus favorable impliquait une interaction avec la surface contrairement à une interaction balistique directe avec les ouvertures dans le nanotube.

Jusqu'à présent, aucune étude n'a formulé une vision complète du mécanisme d'encapsulation et de l'évolution temporelle du système dans le régime transitoire. Les quelques études expérimentales, mentionnées précédemment, sont en général effectuées lorsque le système est à l'équilibre, et sont moyennés sur de grands ensembles ou bien basées sur une quantité limitée de nanotubes analysés individuellement. Dans ce travail, nous exploitons l'imagerie Raman pour obtenir de l'information sur une grande population de nanotubes individuels

(>1000 par point) encapsulés avec un colorant modèle, le α -sexithiophène. Outre l'étude du comportement global du système, cette méthode d'imagerie Raman statistique nous permet de résoudre spatialement les nanotubes et de les segmenter individuellement. Les résultats obtenus permettent de formuler un mécanisme incorporant la dépendance en température et en concentration, ainsi que la formation d'agrégats simple et double en fonction du temps. Suite à la définition du mécanisme, un modèle cinétique est proposé.

6.2 Méthodologie

6.2.1 Sources de nanotubes et purification

Les nanotubes de carbone utilisés dans cette section sont obtenus par la méthode d'ablation laser et possèdent des diamètres entre 1.1 et 1.5 nm [128]. Avant utilisation, les nanotubes de carbone sont purifiés par traitement avec de l'acide nitrique concentrée (16 M), rincés à l'eau miliQ ($> 18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$), redispersés dans du diméthylformamide (DMF) et centrifugés à 7000 RPM pour une heure, tel que décrit dans la référence [78].

6.2.2 Préparation des surfaces

Des surfaces de Si/SiO₂ sont préparées tel que décrit au Chapitre 4. La solution de SWCNTs obtenue suite à la purification et à la centrifugation est déposée par dépôt centrifuge sur la surface traitée sur une tournette à 7000 RPM pour une minute. La Figure 6.1 présente une image de microscopie à force atomique (AFM) de la surface ainsi obtenue, montrant des nanotubes individuels de différentes longueurs et quelques agrégats de nanotubes.

6.2.3 Encapsulation

Avant l'encapsulation, les surfaces de SWCNTs sont recuites dans un four à vide (pression $< 5 \times 10^{-6}$ Torr) à 500°C pour une heure, ce qui permet la désorption des groupes fonctionnels, des résidus et des molécules d'eau/solvant pouvant bloquer l'encapsulation. Le colorant utilisé pour l'étude est le α -sexithiophène (6T), tel que décrit précédemment.

Les surfaces sont immédiatement plongées dans une solution de 6T dans du toluène, à concentration/température fixes (Tableau 6.1). Lorsque le temps d'encapsulation désiré est atteint, les surfaces sont rincées respectivement dans trois bains de solvant propre, dans de l'IPA et sont séchées à l'azote. Gaufres et coll. [78] ont montré que l'encapsulation du double agrégat est endothermique et uniquement favorisée après un seuil critique de concentration (2×10^{-7}

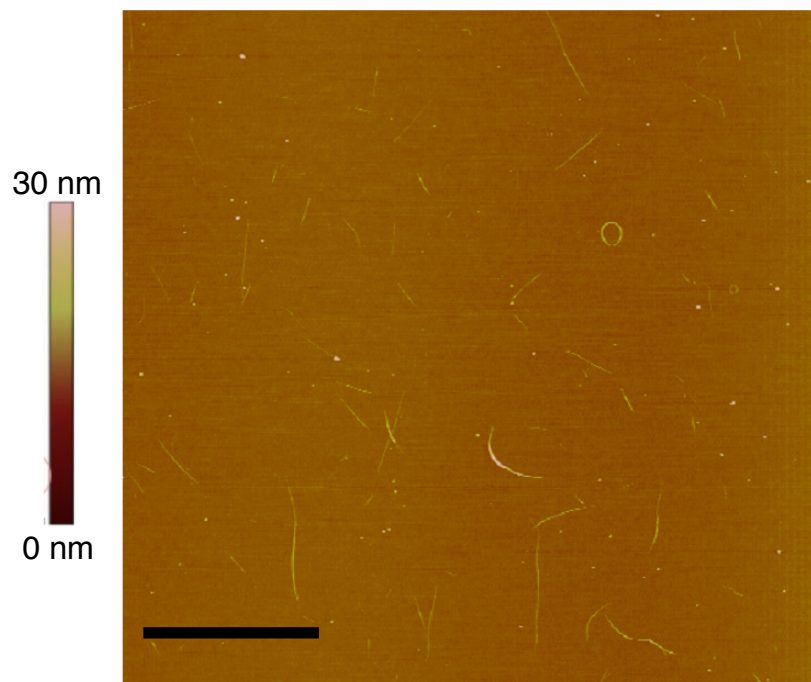


Figure 6.1 Image AFM de la surface après dépôt des SWCNTs par dépôt centrifuge. La barre d'échelle est de 5 μm .

M). Nous avons donc étudié deux concentrations, 5×10^{-8} M, où le double agrégat n'est typiquement pas favorisé peu importe la température, et 5×10^{-7} M, où le double agrégat est favorisé à 115°C . Les conditions d'encapsulation étudiées dans le cadre de la présente étude sont résumées au Tableau 6.1 :

Tableau 6.1 Conditions étudiées pour l'encapsulation de 6T dans les SWCNTs.

	Solvant	Concentration de 6T (M)	Température ($^\circ\text{C}$)	Temps d'encapsulation
Valeurs	Toluène	5×10^{-8} 5×10^{-7}	25 115	5 s, 10 s, 30 s 2 min, 5 min, 10 min 30 min, 1h, 3h

À noter qu'un nouvel échantillon est fabriqué pour chaque permutation des conditions détaillées au Tableau 6.1, ce qui permet de réduire l'impact de certains facteurs expérimentaux (effets de séchage, manipulation des échantillons...) sur les mesures. Le nombre de permutations possibles de concentration, température et temps d'encapsulation mène à un total de 36 échantillons. Chaque permutation a été répétée deux fois, pour un total de 72 échantillons.

Les nanotubes utilisés dans cette étude ont un diamètre moyen de 1.3 nm et peuvent accommoder, au maximum, deux rangées de 6T côte-à-côte, tel que confirmé par TEM [31]. Les molécules peuvent donc s'assembler en simple agrégat (molécules assemblées tête-à-queue) ou en double agrégat (molécules côte-à-côte). Le processus d'encapsulation peut suivre différentes voies pour la formation du double agrégat, tel qu'illustré à la Figure 6.2.

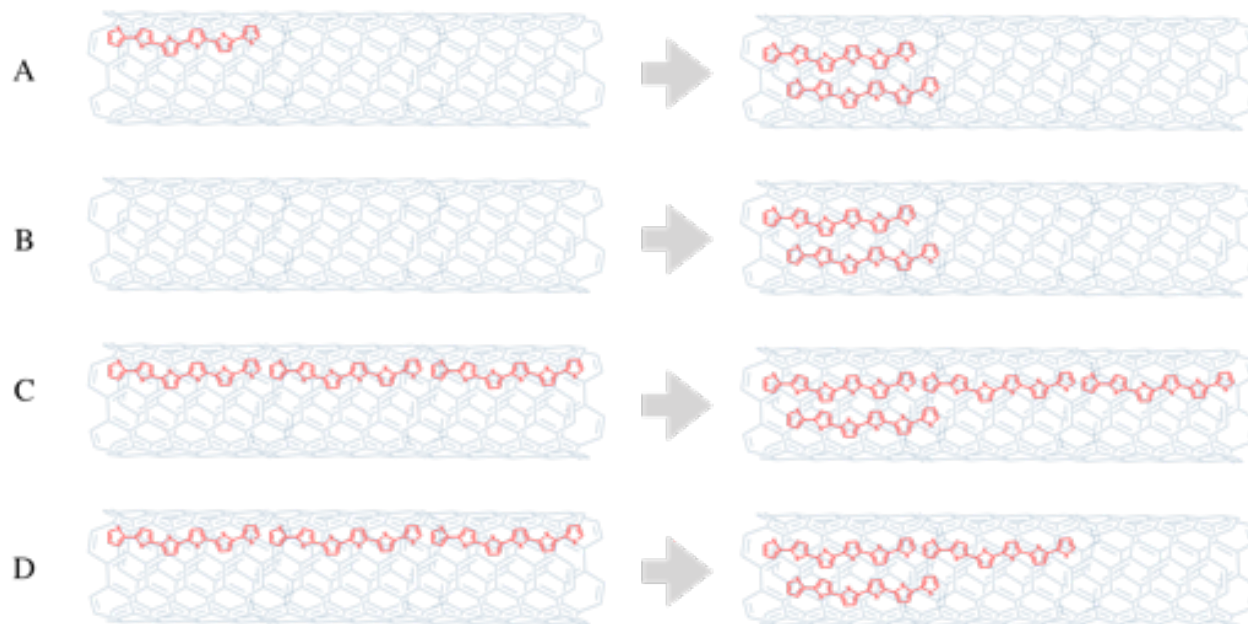


Figure 6.2 Différentes voies d'encapsulation possibles pour le double agrégat (inspiré de [78]). L'évolution temporelle du système est illustrée de gauche à droite (*n.b.* le schéma n'est pas à l'échelle).

Les quatre voies de la Figure 6.2 représentent les scénarios suivants :

- A : Encapsulation d'une première molécule et formation du double agrégat après l'encapsulation d'une deuxième molécule. Formation du simple agrégat et du double agrégat en simultané.
- B : Encapsulation directe de deux molécules s'assemblant immédiatement en double agrégat.
- C : Formation complète d'un simple agrégat avant le début du double agrégat. Le processus est séquentiel.
- D : Réorganisation interne simple à double (molécule à l'extrême droite se déplace à l'extrême gauche pour la formation d'un double agrégat).

Ces différentes voies d'encapsulation seront discutées ultérieurement dans le texte.

6.2.4 Caractérisation

La caractérisation est effectuée à l'aide d'un imageur Raman (RIMA) de la compagnie Photon etc. Le résultat final est un cube hyperspectral comme détaillé au Chapitre 4. Pour référence future dans le texte, définissons $S_{x,y}(\nu)$ comme le spectre Raman, échantillonné sur N_ν valeurs de nombres d'onde, du pixel situé à la position (x,y) dans l'image.

La densité de puissance est fixée à $80 \mu\text{W} \cdot \mu\text{m}^{-2}$ à la surface. Le temps d'acquisition, par image, est fixé à 30 secondes et le regroupement des pixels (*binning*) à 3×3 pour maximiser le signal sur bruit tout en gardant le temps de mesure relativement court (70 minutes pour chaque cube hyperspectral). Les cubes sont acquis avec un objectif 100X ($\text{NA} = 0.9$), permettant un champ de vue de $130 \mu\text{m} \times 130 \mu\text{m}$. La résolution spatiale est limitée par la taille des pixels ($\sim 400 \text{ nm} \times 400 \text{ nm}$ dans les conditions de l'analyse). La gamme spectrale est de 1400 cm^{-1} à 1630 cm^{-1} avec un pas spectral de 4 cm^{-1} , pour un total de 57 nombres d'onde échantillonnés. Chacun des 72 échantillons est imagé à au moins deux endroits différents, soit un minimum de 144 cubes hyperspectraux à analyser.

6.2.5 Traitement des données hyperspectrales

Le traitement des données est effectué en utilisant le logiciel MATLAB R2020a. Tout d'abord, pour le spectre $S_{x,y}(\nu)$ associé à chaque pixel (x,y) du cube, la ligne de base du spectre est soustraite à l'aide d'un polynôme d'ordre deux en utilisant la fonction `backcor` [129]. Cette fonction estime la ligne de base de spectres optiques par minimisation polynomiale d'une fonction de coût non-quadratique. Un exemple de spectre initial $S_{x,y}(\nu)$, de ligne de base $S_{x,y}^{(0)}(\nu)$ et de spectre recentré $S_{x,y}^{(c)}(\nu) = S_{x,y}(\nu) - S_{x,y}^{(0)}(\nu)$ est illustré à la Figure 6.3.

Étant donné la faible densité de nanotubes par unité de surface, les données acquises avec le RIMA permettent l'étude statistique à partir du signal de nanotube individuels déposés sur chaque échantillon. Pour ce faire, une méthode permettant l'identification des nanotubes individuels a été développée. Plus d'informations sur la méthode sont données à l'annexe A. Cette identification se fait en deux étapes : tout d'abord, une première étape de classification assigne, à chaque pixel de l'image, une classe "nanotube" ou "arrière plan". Deuxièmement, les nanotubes individuels sont identifiés en joignant les pixels plus proches voisins appartenant à la classe "nanotube".

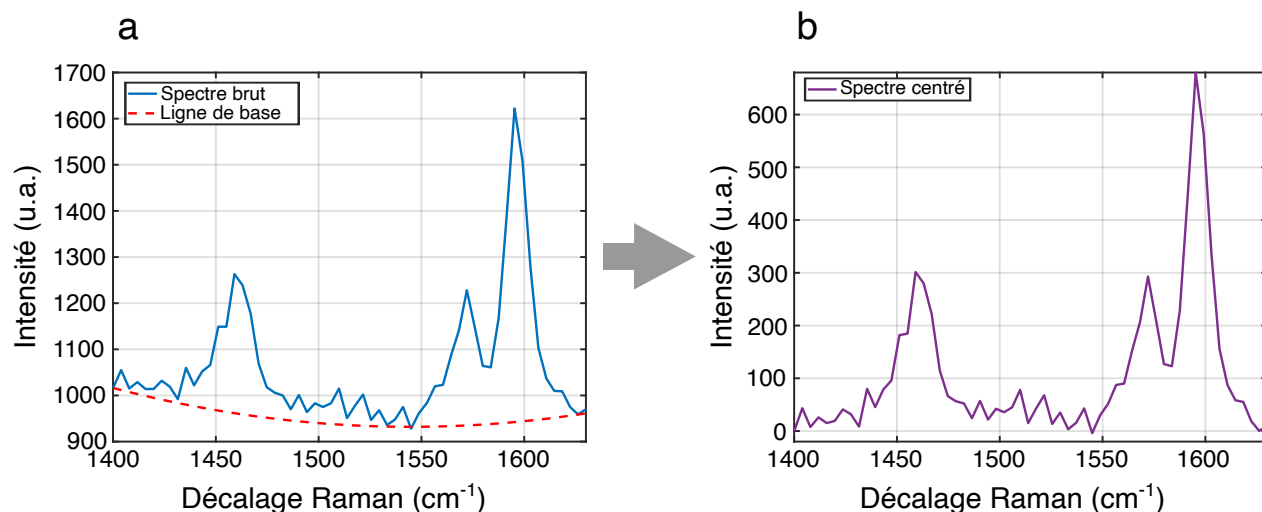


Figure 6.3 Comparaison du spectre d'un pixel avant et après soustraction de la ligne de base : a) spectre brut $S_{x,y}(\nu)$ en trait plein bleu et ligne de base $S_{x,y}^{(0)}(\nu)$ en pointillé rouge et b) spectre recentré $S_{x,y}^{(c)}(\nu)$.

Pour classifier chaque pixel en tant que "nanotube" ou "arrière plan", une analyse en composantes principales (ACP) est effectuée sur le cube hyperspectral, ce qui permet de réduire la dimensionnalité du problème de 58 nombres d'ondes à cinq composantes principales dans le but de permettre une classification robuste. Chaque pixel du cube hyperspectral est représenté comme une combinaison linéaire des cinq composantes principales déterminées, plutôt que son spectre (58 nombre d'ondes). Une analyse similaire par ACP a été utilisée pour l'analyse du graphène par imagerie Raman hyperspectrale [130], où la décomposition en composantes principales était effectuée sur l'image (et non sur le spectre) pour déterminer des régions d'intérêt. Ici, l'analyse par ACP est une étape facultative mais permet d'améliorer l'efficacité et la rapidité de la classification en présentant seulement à l'algorithme des caractéristiques qui ne sont pas corrélées et un ensemble de données plus petit qu'avec le cube hyperspectral. De plus, en utilisant un ensemble réduit de composantes principales, la classification finale est moins bruitée.

Par la suite, une classification par K-moyennes est effectuée sur l'ensemble des composantes principales extraites des $S_{x,y}^{(c)}(\nu)$, permettant le regroupement de pixels présentant des pourcentages pondérés similaires pour chaque composante principale. La classification par K-moyennes est un outil puissant pour la segmentation automatique de régions d'intérêt. Brièvement, cette méthode impose la création de k classes pour lesquelles la variance des éléments de la classe, par rapport à la moyenne de cette classe, est minimisée. La classification par

K-moyennes a été grandement utilisée pour l'analyse d'images [131] et a également été appliquée sur des données hyperspectrales, notamment dans le domaine biomédical [132–134] et en géophysique [135]. Pour l'analyse des données de ce chapitre, un nombre de quatre classes a été choisi pour une meilleure identification des nanotubes. Ce choix vient d'une comparaison qualitative entre les données brutes et les données après traitement. Parmi les quatre classes, celle possédant le plus grand nombre de pixels et la plus faible intensité moyenne de 6T (calculée sur tous les pixels de chaque classe) est assignée comme "arrière-plan", alors que les trois autres classes sont assignées comme "nanotube". Le regroupement de pixels est effectué par la fonction MATLAB `bwlabel`, qui permet de connecter des pixels d'une même classe selon le critère suivant : des pixels sont connectés (et font partie du même nanotube) si leurs coins ou bordures se touchent.

Puisqu'une certaine quantité de pixels présentant une intensité faible (de la bande 6T ou G) sont mal classifiés suite à l'approche ACP et K-moyennes, une deuxième étape est ajoutée à la classification. Un modèle de mélange de gaussiennes (*Gaussian Mixture Model, GMM*) est appliqué sur la distribution de pixels restants assignés au bruit de fond, à l'aide de la fonction `fitgmdist` de MATLAB. Brièvement, la distribution d'intensité de la bande du 6T ($\sim 1460 \text{ cm}^{-1}$) des pixels identifiés comme "arrière-plan" est modélisée par la somme de deux gaussiennes, tel qu'illustré à la Figure 6.4. Les pixels dont la probabilité de faire partie de la gaussienne assignée au bruit est de moins de 1% sont assignés à la classe "nanotube". La même méthode est ré-appliquée sur les pixels restants en utilisant la distribution d'intensité de la bande G. L'efficacité de la méthode complète de classification est validée qualitativement en comparant divers cubes hyperspectraux bruts aux images de la bande 6T et G après classification.

Par la suite, les gros agrégats de nanotubes sont retirés de l'analyse, utilisant une méthode GMM comme décrit plus haut, mais exécutée cette-fois-ci sur la distribution d'intensité de la bande G aux coordonnées des pixels identifiés comme "nanotubes". Cette approche est justifiée par le fait que typiquement, les gros agrégats sont caractérisés par une forte intensité de la bande G par rapport aux nanotubes individuels. La Figure 6.5 présente l'image brute obtenue avec le RIMA, ainsi que l'image obtenue après l'identification des nanotubes et la suppression des agrégats par la méthode GMM, respectivement. Dans les images après traitement (Figure 6.5b et 6.5c), les pixels associés à des nanotubes sont identifiés en jaune et les pixels de l'arrière-plan sont en bleu.

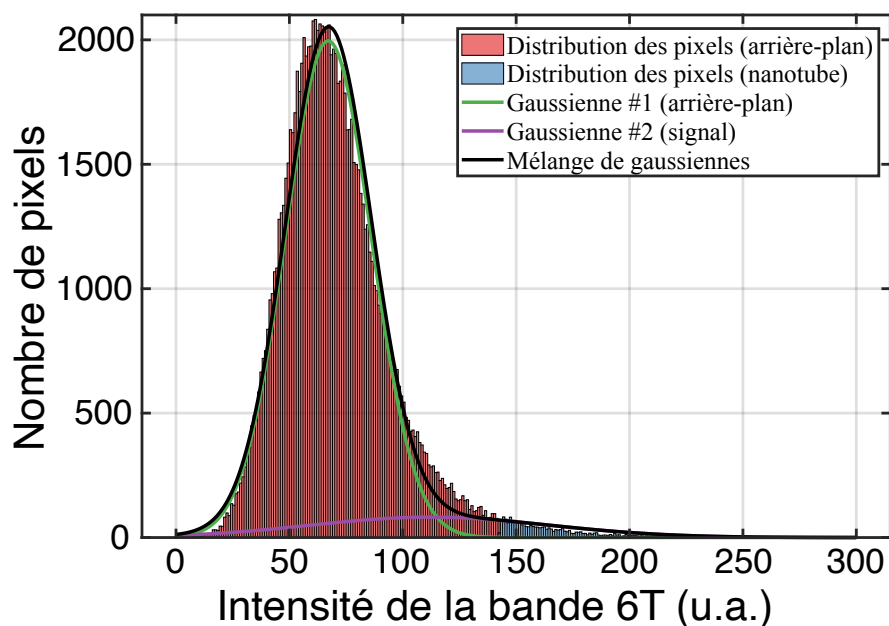


Figure 6.4 Analyse GMM sur les pixels attribués à l'arrière-plan.

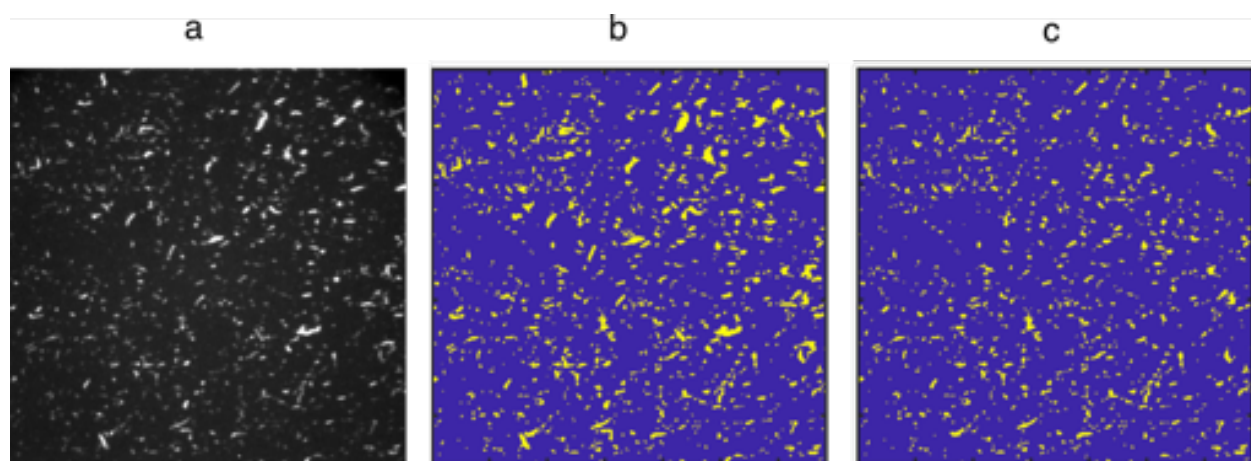


Figure 6.5 Comparaison des données brutes et après classification : a) image brute obtenue au nombre d'onde de la bande G, b) après identification des nanotubes, c) après le retrait des gros agrégats.

La méthode de classification proposée ci-haut produit une certaine distribution d'intensité associée aux pixels de l'arrière plan. Idéalement, au nombre d'onde du 6T, la valeur moyenne de cette distribution, $\bar{I}_{6T, \text{arrière-plan}}$, devrait être nulle, puisque qu'il est supposé que les pixels de l'arrière plan ne contiennent aucun 6T. En pratique, $\bar{I}_{6T, \text{arrière-plan}}$ est toujours supérieure à zéro. Plusieurs artéfacts expliquent cette situation : soustraction imparfaite de la ligne

de base $S_{x,y}^{(0)}(\nu)$ à chaque pixel, classification imparfaite, et potentiellement d'autres sources d'erreurs systématiques associées aux mesures expérimentales et au traitement des données. Dans un contexte d'analyse quantitative des données, la valeur non-nulle de $\bar{I}_{6T, \text{arrière-plan}}$ n'est pas physique, puisqu'elle suppose qu'à concentration nulle de 6T, le signal associé au 6T est $\bar{I}_{6T, \text{arrière-plan}}$. Ainsi, dans un but de permettre une analyse physiquement cohérente, la valeur $\bar{I}_{6T, \text{arrière-plan}}$ est soustraite à l'intensité centrée de tous les pixels. Le signal corrigé est alors obtenu par :

$$S_{x,y}^{(\text{corr})}(\nu) = S_{x,y}^{(c)}(\nu) - \bar{I}_{6T, \text{arrière-plan}}. \quad (6.1)$$

Ainsi, $S_{x,y}^{(\text{corr})}(\nu)$ est en moyenne nul pour les pixels de l'arrière plan. Pour les pixels classifiés comme "nanotube", il est donc réaliste d'assumer que l'intensité $S_{x,y}^{(\text{corr})}(\nu)$ au nombre d'onde du 6T est directement reliée au signal du 6T dans le nanotube, ce qui permettra plus loin une modélisation physique adéquate du signal. L'effet de l'équation 6.1 est illustrée, pour un spectre donné, à la Figure 6.6.

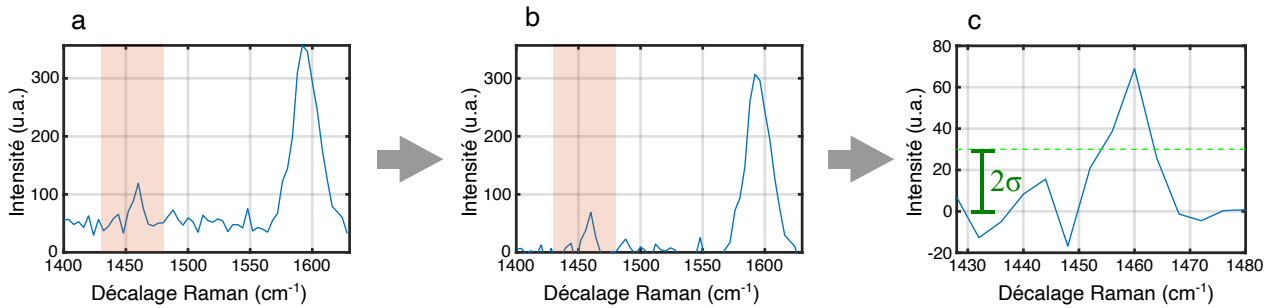


Figure 6.6 Schématisation du critère d'encapsulation. Au signal centré en a), on soustrait l'intensité du 6T de l'arrière plan $\bar{I}_{6T, \text{arrière-plan}}$ (non illustré) pour obtenir le signal corrigé en b). Pour évaluer si le pixel est encapsulé, l'intensité à 1460 cm^{-1} est comparé avec le critère de bruit 2σ calculé à partir de la distribution d'intensité des pixels de l'arrière plan.

Suivant la transformation proposée à l'équation 6.1, un critère définissant qu'un pixel de nanotube est bien encapsulé (c'est-à-dire qu'il présente du signal de 6T mesurable) peut être défini. Bien que la distribution de $S_{x,y}^{(\text{corr})}(\nu)$ dans l'arrière plan est caractérisée par une moyenne nulle, celle-ci possède un écart type σ non-nul, représentatif du niveau de bruit intrinsèque à l'imageur. Ainsi, un pixel est considéré comme encapsulé si son signal $S_{x,y}^{(\text{corr})}(\nu)$, au nombre d'onde du 6T, est supérieur à 2σ . Ce critère est choisi en supposant que le bruit suit un comportement gaussien, où le signal supérieur à 2σ du bruit est à 95% de ne pas

faire parti de celui-ci. Ceci permet de différencier un signal associé à la molécule de 6T plutôt qu'au bruit intrinsèque de l'appareil. L'application du critère d'encapsulation est illustré schématiquement à la Figure 6.6c. À noter que les transformations du signal $S_{x,y}(\nu)$ présentées dans cette section sont effectuées séparément pour chaque échantillon analysé. En ce sens, la soustraction séparée de la valeur $\bar{I}_{6T, \text{arrière-plan}}$ permet également de considérer l'effet de facteurs expérimentaux qui peuvent influencer le signal. La valeur résiduelle de $\bar{I}_{6T, \text{arrière-plan}}$ est similaire pour chaque couple de concentration/température étudié.

L'algorithme proposé ici et détaillé à l'annexe A possède quelques limitations, notamment :

- Il ne permet pas l'identification de nanotubes non-résonants et non-encapsulés.
- Il est davantage performant à haute concentration et haute température, où le rapport signal sur bruit (SNR) est plus élevé et la différence d'intensité entre l'arrière-plan et les nanotubes présentant un faible signal est réduite ; dans ce cas, la spécificité de l'algorithme est réduite. Cependant, cette équivalence est encore une fois particulièrement importante dans le cas de nanotubes non-résonants puisque la bande G des nanotubes résonants est majoritairement invariante aux conditions d'encapsulation et permet une bonne identification.

6.2.6 Métriques d'analyse

L'avantage de l'imagerie Raman couplée avec la méthode d'analyse détaillée plus haut est la possibilité d'exploiter l'information spatiale de la mesure, c.-à-d. de rassembler spatialement les pixels adjacents appartenant à un nanotube et de mesurer l'intensité à chaque pixel de chaque nanotube. Nous pouvons donc, dans un premier temps, considérer seulement les objets individuels pour l'analyse. La Figure 6.7 schématise les données obtenues.

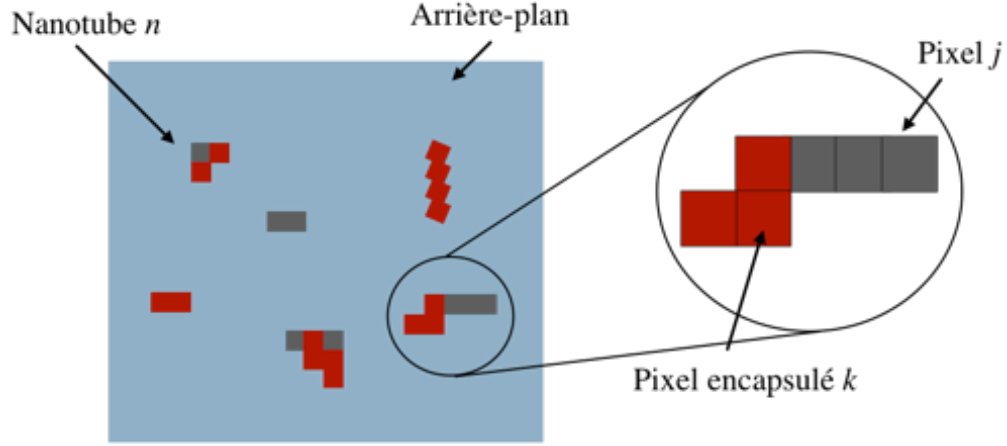


Figure 6.7 Schématisation de la classification des pixels comme nanotube n contre l'arrière plan, ainsi que la segmentation d'un nanotube n en pixels totaux j et pixels encapsulés k .

L'intensité moyenne de 6T mesurée dans un nanotube n est donnée par :

$$\bar{I}_{6T}^{(n)} = \frac{1}{J_n} \sum_{j=1}^{J_n} I_{6T,j}^{(n)}, \quad (6.2)$$

où J_n est le nombre total de pixels dans le nanotube n (p. ex. pixels rouges et gris à la Figure 6.7), et $I_{6T,j}^{(n)}$ est la valeur du spectre corrigé (tel que défini à l'équation 3.1), au nombre d'onde du 6T, du $j^{\text{ième}}$ pixel dans le nanotube n . En incluant les pixels *non-encapsulés* dans le calcul de $\bar{I}_{6T}^{(n)}$, cette méthode nous permet de considérer la vitesse de remplissage dans l'analyse. Une dérivation similaire peut être effectuée en considérant seulement les pixels encapsulés (p. ex. pixels rouges à la Figure 6.7) :

$$\bar{I}_{6T,\text{encaps}}^{(n)} = \frac{1}{K_n} \sum_{k=1}^{K_n} I_{6T,k}^{(n)}, \quad (6.3)$$

où K_n est le nombre de pixels encapsulés dans le nanotube n , et l'indice k fait référence au $k^{\text{ième}}$ pixel encapsulé dans le nanotube. On peut également définir une nouvelle métrique, soit la fraction encapsulée, $f_{\text{encaps}}^{(n)}$, telle que :

$$f_{\text{encaps}}^{(n)} = \frac{K_n}{J_n}, \quad (6.4)$$

qui, par définition, dénote le ratio entre le nombre de pixels encapsulés dans le nanotube n et le nombre de pixels total. Par exemple, dans le nanotube mis en évidence dans la Figure 6.7, la fraction encapsulée serait de $3/6 = 50\%$.

On peut également généraliser les équations précédentes pour une population de N nanotubes. L'intensité Raman corrigée, moyennée sur N nanotubes, est donnée par :

$$\bar{I}_{6T} = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \frac{1}{J_n} I_{6T}^{(n)}. \quad (6.5)$$

Cette métrique est plus analogue au type de mesure obtenue en spectroscopie Raman conventionnelle. La fraction encapsulée moyenne, sur la population N , est définie telle que :

$$\bar{f}_{encaps} = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N f_{encaps}^{(n)}. \quad (6.6)$$

La combinaison de l'information spatiale et spectrale représente un avantage unique de la méthode présentée. De plus, les deux approches présentées plus haut, soit la segmentation d'objets individuels et l'évolution globale du système, sont complémentaires et permettent une compréhension plus poussée du processus.

6.3 Résultats

Des spectres Raman (obtenus au RIMA) typiques de molécules de α -sexithiophène encapsulées dans des SWCNTs sont présentés à la Figure 6.8a. Les bandes caractéristiques des SWCNTs et du 6T sont identifiées. Les images Raman associées aux spectres, extraites au nombre d'onde du pic principal du 6T (1) et de la bande G (2) sont données à la Figure 6.8b.

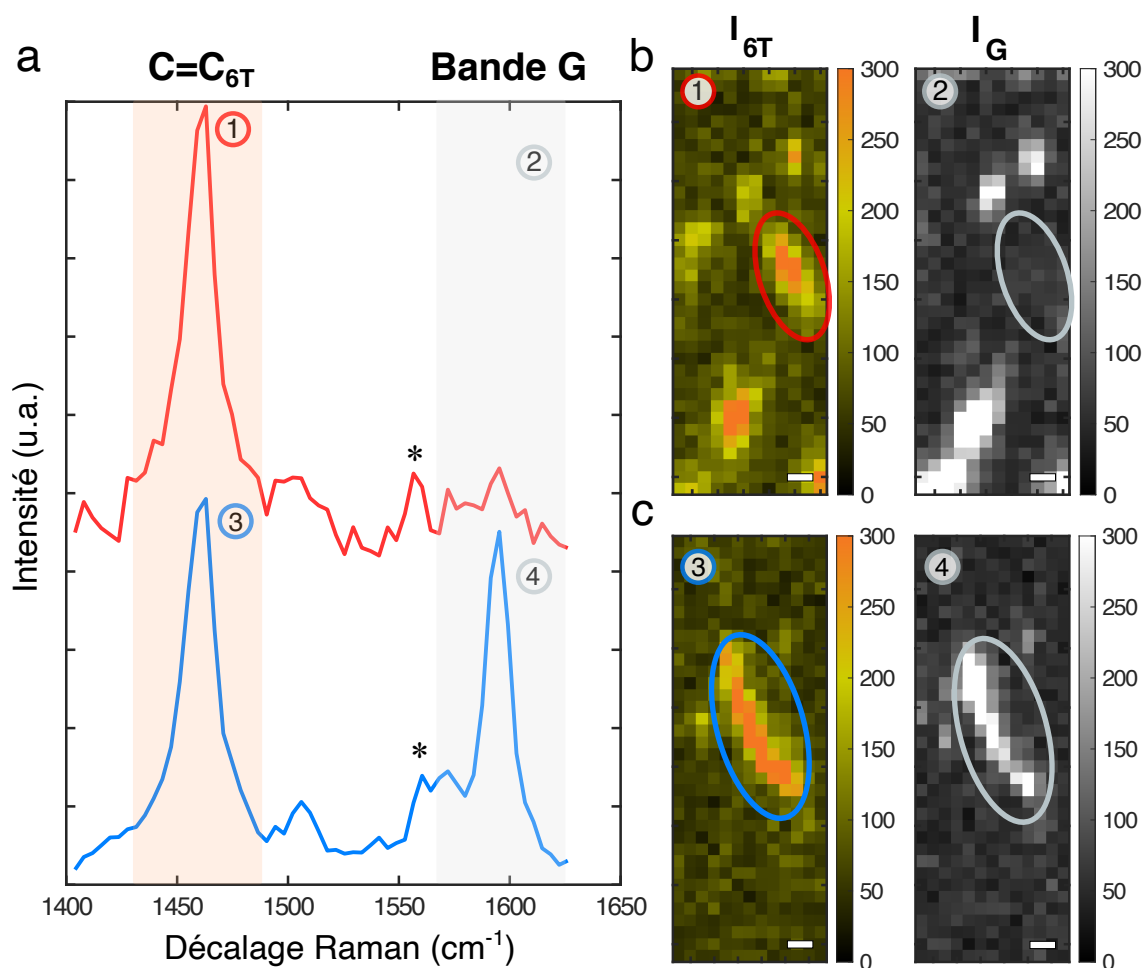


Figure 6.8 Spectres et images Raman de SWCNTs non-résonants (rouge) et résonants (bleu). a) Spectres Raman des nanotubes identifiés à droite de l'image, où la position des vibrations C=C des atomes de carbone dans le α -sexithiophène et la position de la bande G des SWCNTs sont notées. b) Images Raman associées extraites au nombre d'onde de la bande Raman du 6T (1) et à la bande G du SWCNT (2) pour un nanotube non-résonant. c) Images Raman associées extraites au nombre d'onde de la bande Raman du 6T (1) et à la bande G du SWCNT (2) pour un nanotube résonant. Les bandes marquées d'un * sont des artefacts instrumentaux.

Comme discuté au Chapitre 2, les propriétés optiques des SWCNTs sont hautement dépendantes de la séparation entre les singularités de van Hove. Étant donné la distribution de diamètre des nanotubes utilisés dans ce chapitre, seulement les nanotubes semi-conducteurs sont en résonance à une longueur d'onde d'excitation de 532 nm (Figure 6.9), ce qui correspond environ aux deux-tiers des nanotubes produits par ablation laser [47, 78].

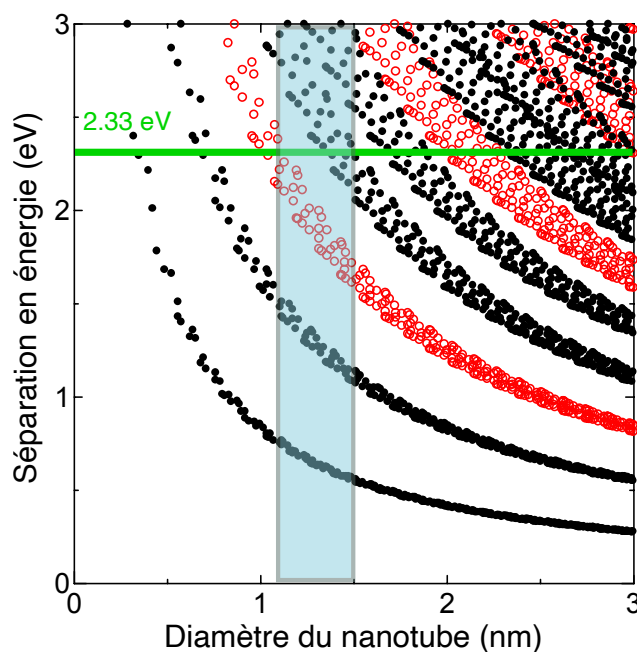


Figure 6.9 Diagramme de Kataura montrant les nanotubes résonants pour $\lambda_{\text{ex}} = 532 \text{ nm}$ (2.33 eV). La gamme de diamètres pour les SWCNTs produits par ablation laser est indiquée par l'encadré bleu. Les cercles rouges correspondent aux nanotubes métalliques tandis que les cercles noirs correspondent aux nanotubes semi-conducteurs.

Cela signifie que le nombre de nanotubes résonants et non-résonants sur la surface a un impact sur l'intensité moyenne de la bande G (I_G) mesurée ainsi que sur le ratio I_{6T}/I_G . Cette situation est illustrée à la Figure 6.8 qui compare les spectres associés à un nanotube non-résonant et un nanotube résonant. Pour cette raison, nous avons choisi de concentrer l'étude sur l'évolution de l'intensité de la bande Raman du 6T située à 1460 cm^{-1} (I_{6T}), associée aux vibrations C=C de la molécule.

6.3.1 Évolution de \bar{I}_{6T}

La Figure 6.10 présente l'évolution de \bar{I}_{6T} , tel que défini à l'équation 6.5, en fonction du temps d'encapsulation, pour l'ensemble des conditions expérimentales étudiées.

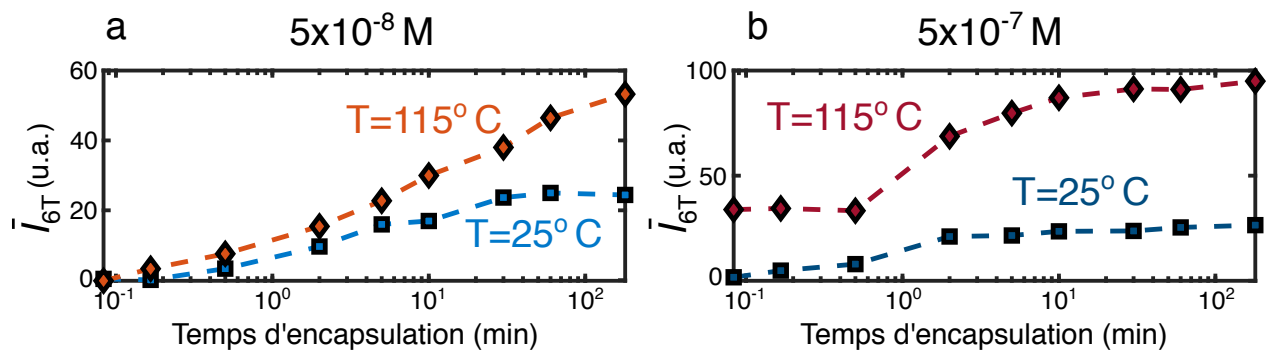


Figure 6.10 Évolution de l'intensité de 6T moyenne \bar{I}_{6T} en fonction du temps d'encapsulation pour deux températures. Mesures prises avec une concentration de 6T de a) 5×10^{-8} M et de b) 5×10^{-7} M.

Pour une concentration fixe de 6T de 5×10^{-8} M à 25°C , on constate une saturation de l'intensité de 6T à partir de 30 minutes, tandis que l'augmentation de la température à 115°C engendre une hausse de l'intensité mesurée et une saturation beaucoup moins prononcée. L'augmentation de la concentration permet d'accélérer considérablement la cinétique (Figure 6.10b) et montre un premier plateau autour de deux minutes d'encapsulation à 25°C et après 10 minutes d'encapsulation à 115°C . À 115°C et 5×10^{-7} M, la cinétique est singulière. À temps courts, l'intensité moyenne mesurée est comparable à la valeur de saturation obtenue à 25°C . Cette intensité initiale élevée est accompagnée d'un bond important à partir de 2 minutes. Cette situation est cohérente avec la formation prévue du double agrégat associée à un décalage bathochrome du profil de résonance de la molécule [78]. Il en découle que la double agrégation est associée à une forte augmentation de l'intensité de 6T, et ceci explique le bond en intensité entre 30 secondes et deux minutes d'encapsulation.

À noter qu'il existe un certain délai entre le temps d'encapsulation rapporté t et le temps d'encapsulation total t_{tot} qui peut être biaisé par le temps écoulé ($\delta t \approx 5$ s) avant le premier rinçage de l'échantillon. Ce décalage est nécessairement plus important en proportion pour les petits temps d'encapsulation, où t est comparable à δt . Dans ce cas, l'intensité mesurée à t devrait être attribuée au temps $t_{\text{tot}} = t + \delta t > t$, et l'intensité rapportée à t est donc légèrement surestimée, en supposant que le signal augmente avec le temps d'encapsulation. La rapidité de l'encapsulation à faible temps d'encapsulation est donc surestimée, ce qui pourrait également mener à une surestimation des constantes associées à la formation du simple agrégat.

6.3.2 Évolution de la fraction encapsulée \bar{f}_{encaps}

Puisque l'on considère tous les pixels j d'un nanotube n dans le calcul de \bar{I}_{6T} , l'évolution temporelle de l'intensité peut être attribuable à deux situations :

1. au **remplissage** de nouveaux pixels non-encapsulés auparavant ;
2. à la **densification** de pixels déjà considérés comme encapsulés, c.-à-d. à une augmentation du nombre de 6T dans le pixel.

La comparaison entre l'évolution temporelle de \bar{I}_{6T} et la fraction encapsulée \bar{f}_{encaps} (qui se rapporte à la quantité de pixels où le 6T est présent) est présentée à la Figure 6.11 et permet la discrimination entre les deux situations présentées plus haut :

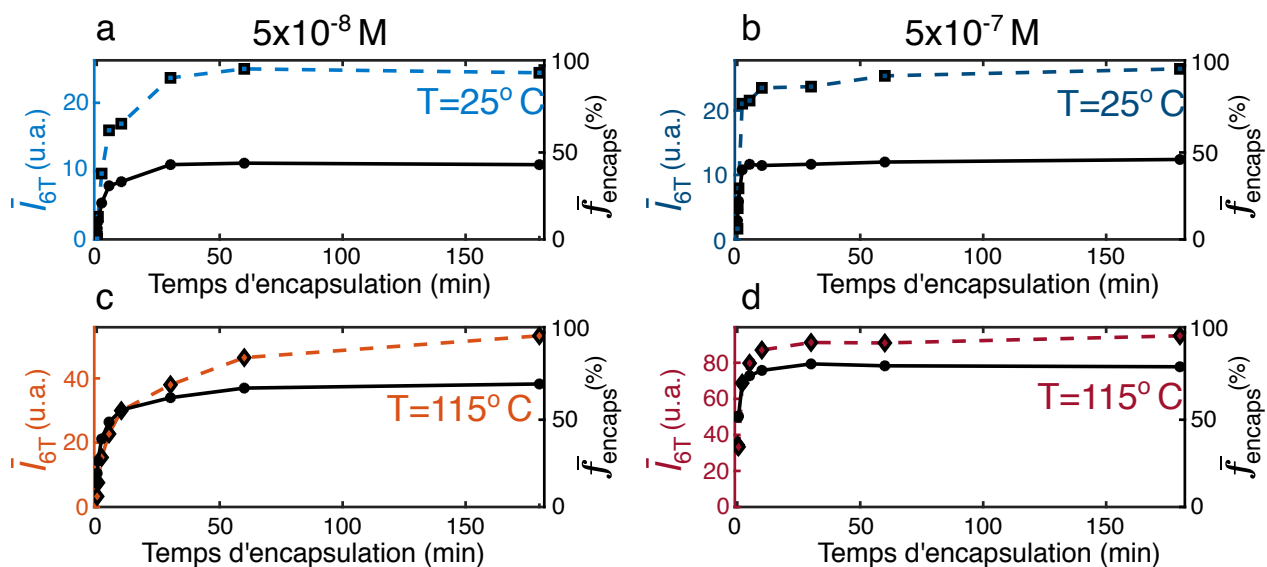


Figure 6.11 Évolution de l'intensité de 6T moyenne, \bar{I}_{6T} (lignes pointillées) et de la fraction encapsulée, \bar{f}_{encaps} (lignes pleines), en fonction du temps d'encapsulation, pour des conditions d'encapsulation de : a) 5×10^{-8} M, 25°C ; b) 5×10^{-8} M, 115°C ; c) 5×10^{-7} M, 25°C ; d) 5×10^{-7} M, 115°C .

On remarque que pour la concentration de 5×10^{-8} M à 25°C (Figure 6.11a), $\bar{I}_{6\text{T}}$ et \bar{f}_{encaps} suivent la même tendance, pointant vers un mécanisme de remplissage homogène. À 115°C , \bar{f}_{encaps} sature plus tôt que $\bar{I}_{6\text{T}}$, ce qui suggère plutôt un mécanisme de densification, pour lequel plus de molécules de 6T s'accumulent dans un même pixel (Figure 6.11b). Également, pour une concentration constante, on remarque que l'augmentation de la température permet d'atteindre une valeur \bar{f}_{encaps} de saturation plus élevée.

Comme pour l'évolution de $\bar{I}_{6\text{T}}$, l'augmentation de la concentration engendre une accélération de la cinétique de la fraction encapsulée \bar{f}_{encaps} (Figure 6.11c-d) avec un temps de saturation similaire à celui observé pour $\bar{I}_{6\text{T}}$. À 5×10^{-7} M et 25°C , on observe une légère augmentation de $\bar{I}_{6\text{T}}$, alors que \bar{f}_{encaps} est constant entre 30 minutes et une heure d'encapsulation. Ceci pointe vers une faible densification (Figure 6.11c). Il est intéressant de constater qu'à 115°C , \bar{f}_{encaps} est à 50% dès le premier temps d'encapsulation (cinq secondes) et sature rapidement autour de 90% (Figure 6.11d). Nous avons attribué précédemment l'augmentation de l'intensité à la formation rapide du double agrégat entre 30 secondes et deux minutes d'encapsulation. Cette situation s'apparente au phénomène de densification, avec \bar{f}_{encaps} saturant autour de deux minutes accompagné par une augmentation de $\bar{I}_{6\text{T}}$ entre deux minutes et 10 minutes (passant de 70 à 90 comptes).

6.3.3 Analyse statistique

Comme mentionné précédemment, les données présentées aux Figures 6.10 et 6.11 sont moyennées sur tous les nanotubes des échantillons étudiés. L'avantage de la méthode par imagerie Raman est d'étudier individuellement la population de nanotubes d'un échantillon donné, ce qui permet d'ajouter une dimension supplémentaire à l'analyse. Par exemple, au lieu d'étudier l'évolution de l'intensité moyenne du système, $\bar{I}_{6\text{T}}$, nous pouvons étudier l'évolution de la distribution de l'intensité moyenne de 6T par nanotube, $\bar{I}_{6\text{T}}^{(n)}$, pour l'ensemble des nanotubes associés à des conditions d'encapsulation données. Pour investiguer plus en détails les différents types d'agrégation, nous étudions seulement les pixels qui présentent du signal de 6T dans le nanotube, c'est-à-dire étant considérés comme encapsulés ($\bar{I}_{6\text{T,encaps}}^{(n)}$), selon la définition de l'équation 6.2. Connaissant la population de $\bar{I}_{6\text{T,encaps}}^{(n)}$ pour des conditions d'encapsulation données, nous pouvons par la suite produire des histogrammes d'occurrence d'intensité qui représentent une estimation de la distribution d'intensité de 6T pour des conditions d'encapsulation données. Cette situation est illustrée avec un exemple à la Figure 6.12 montrant la distribution de l'intensité de la bande Raman du 6T pour un temps d'encapsulation de 5 secondes, une concentration de 5×10^{-7} M et une température de 25°C .

°C. L'axe des abscisses représente l'intensité mesurée de la bande 6T et l'axe des ordonnées montre l'occurrence normalisée des intensités groupées par intervalles.

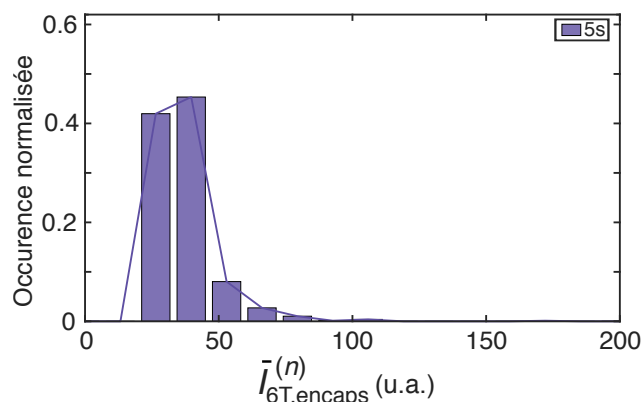


Figure 6.12 Exemple d'un histogramme d'occurrence d'intensité pour une condition d'encapsulation de 5×10^{-7} M et 25 °C. Le temps d'encapsulation étudié est de 5 secondes. L'enveloppe de la distribution est superposée à l'histogramme (ligne pleine).

La Figure 6.13 présente la distribution de $\bar{I}_{6T,encaps}^{(n)}$ par nanotube en fonction du temps d'encapsulation. Seule l'enveloppe de la distribution a été conservée pour simplifier la présentation des données.

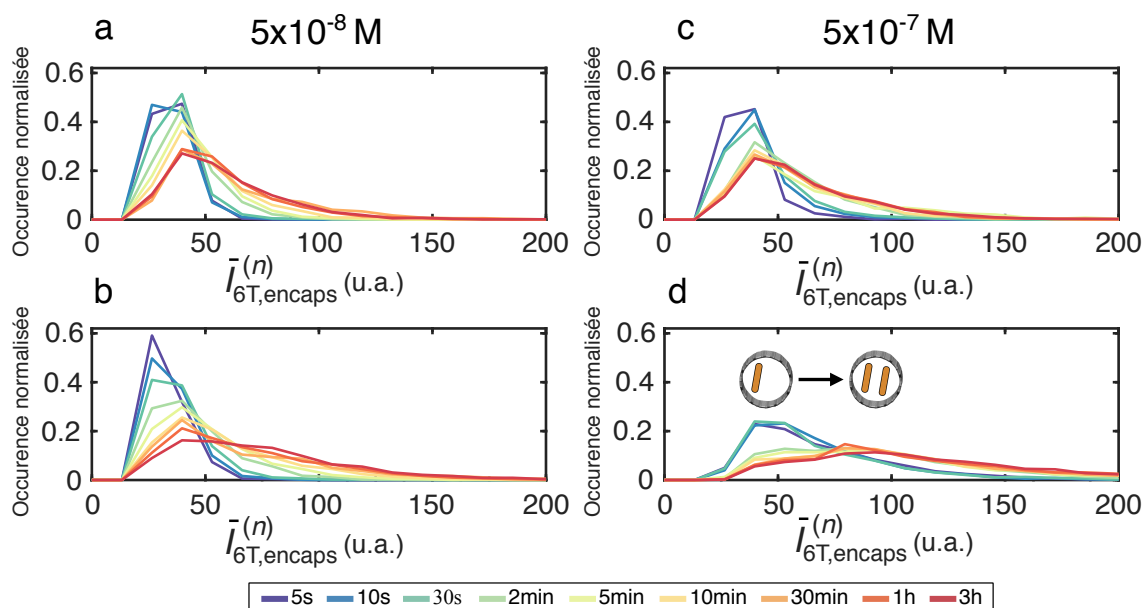


Figure 6.13 Distributions d'intensité moyenne, par nanotube, du 6T dans les pixels encapsulés pour des conditions d'encapsulation de : a) 5×10^{-8} M, 25°C ; b) 5×10^{-8} M, 115°C ; c) 5×10^{-7} M, 25°C ; d) 5×10^{-7} M, 115°C. *N.B. Pour simplifier la présentation de données, seule l'enveloppe de la distribution est présentée.*

On remarque, dans tous les cas, un élargissement des distributions en fonction du temps d'encapsulation. Principalement, on note l'apparition d'un épaulement à plus haute intensité, particulièrement pour les cas à 115°C. L'épaulement est plus visible à trois heures d'encapsulation à 5×10^{-8} M (Figure 6.13b) et dès 2 minutes à 5×10^{-7} M (Figure 6.13d). Comme noté précédemment, l'apparition de l'épaulement est attribuable au double agrégat, car il est associé à un décalage de la résonance et à une augmentation marquée de l'intensité [78].

Les distributions d'intensité présentées à la Figure 6.13 suggèrent des domaines d'intensité propres aux différents types d'agrégation et illustrent clairement les conditions propices à la formation du double agrégat. Par exemple, les histogrammes de la Figure 6.13d suggèrent que le double agrégat devient la contribution principale au signal moyen lorsque le temps d'encapsulation dépasse 30 secondes. La Figure 6.13 n'apporte cependant aucune information sur le mécanisme de formation du double agrégat. Une analyse supplémentaire est requise afin de pouvoir proposer un mécanisme.

En ce sens, la Figure 6.14 investigate l'évolution de certaines propriétés en fonction de $f_{\text{encaps}}^{(n)}$ et du temps d'encapsulation. La colonne de gauche évalue l'occurrence de $f_{\text{encaps}}^{(n)}$, ce qui permet d'évaluer l'homogénéité de $f_{\text{encaps}}^{(n)}$ dans chaque échantillon. La colonne de droite évalue l'intensité moyenne de 6T des nanotubes présentant une fraction encapsulée, $f_{\text{encaps}}^{(n)}$, pour un certain temps d'encapsulation, ce qui permet d'investiguer la relation entre l'état d'agrégation (simple ou double) et $f_{\text{encaps}}^{(n)}$. Ces relations sont présentées sous forme d'histogrammes 2D représentant la variation de $f_{\text{encaps}}^{(n)}$ dans la population de nanotubes pour chaque échantillon. Par exemple, l'histogramme 2D dans le coin supérieur gauche de la Figure 6.14a montre un premier point contenu entre $f_{\text{encaps}}^{(n)} = [0,20]$ à $t = 5$ s. Ceci indique qu'à 5×10^{-8} M et 25°C, pour un temps d'encapsulation de 5 secondes, il y a approximativement 50% des tubes (occurrence de 0.5) qui ont une fraction d'encapsulation $f_{\text{encaps}}^{(n)}$ entre 0 et 20%.

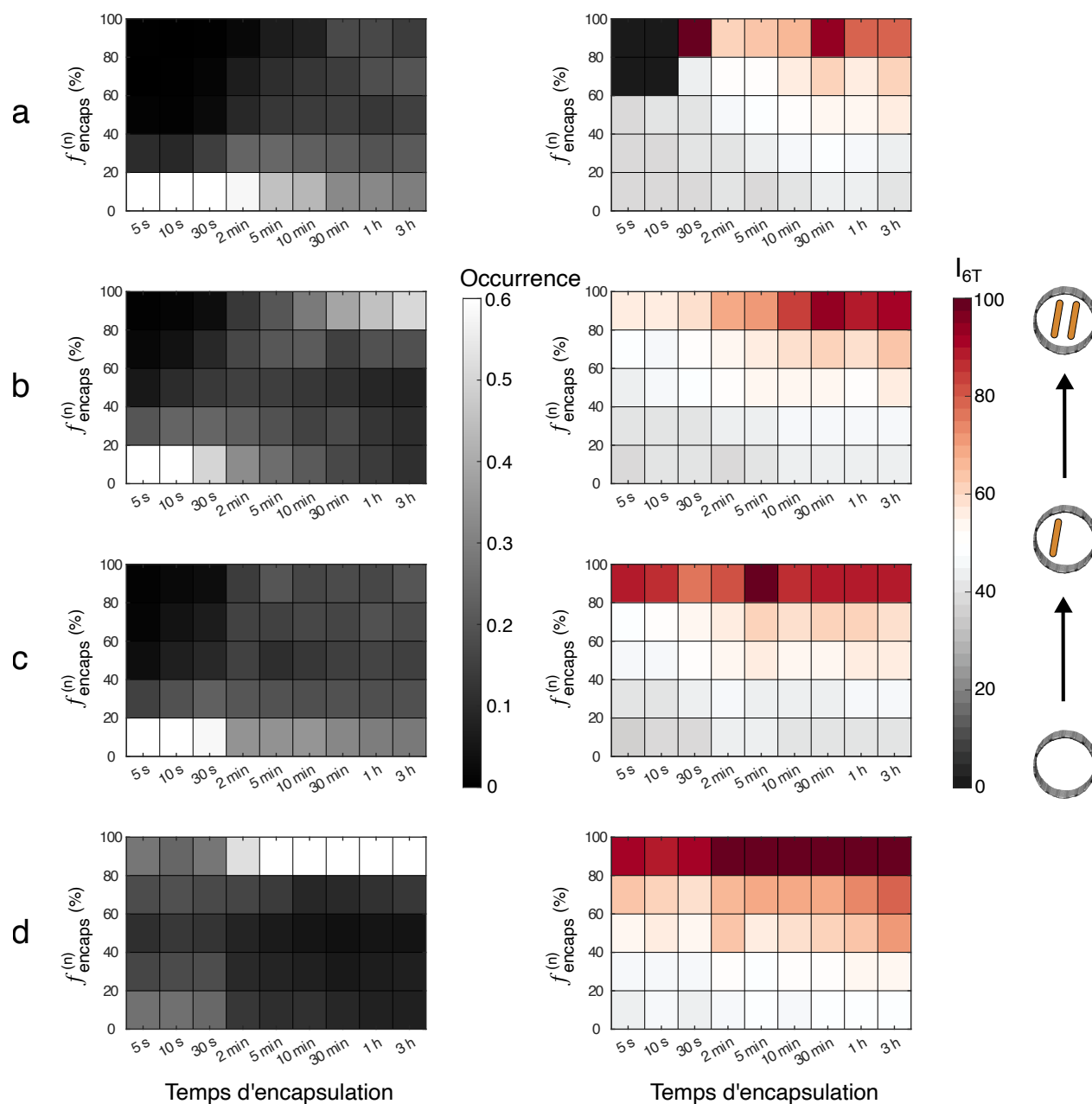


Figure 6.14 (Gauche) Histogrammes 2D sur tous les nanotubes étudiés de l'occurrence de la fraction encapsulée $f_{\text{encaps}}^{(n)}$ en fonction du temps d'encapsulation. Le code de couleur correspond à l'occurrence normalisée. (Droite) Histogrammes 2D sur tous les nanotubes étudiés présentant l'intensité associée à la fraction encapsulée $f_{\text{encaps}}^{(n)}$ en fonction du temps d'encapsulation. Le code de couleur réfère à l'intensité. Les histogrammes 2D sont présentés pour différentes conditions d'encapsulation : a) 5×10^{-8} M, 25°C ; b) 5×10^{-8} M, 115°C ; c) 5×10^{-7} M, 25°C ; d) 5×10^{-7} M, 115°C . *N.B. L'axe des abscisses est non-linéaire pour faciliter la présentation des données.*

Comme mentionné précédemment, pour la colonne de gauche, le code de couleur correspond à l'occurrence normalisée, dans l'échantillon encapsulé après un temps t , des nanotubes possédant la fraction encapsulée $f_{\text{encaps}}^{(n)}$. À 5×10^{-8} M et 25°C et pour des courts temps d'encapsulation, on constate que les nanotubes ont majoritairement une fraction encapsulée de moins de 20%. Une faible proportion ont atteint une fraction encapsulée de 40% (Figure 6.14a). Plus le temps d'encapsulation augmente, plus l'hétérogénéité de $f_{\text{encaps}}^{(n)}$ augmente, ce qui démontre que certains nanotubes peuvent atteindre une fraction encapsulée $>80\%$, mais que d'autres sont très faiblement encapsulés. L'augmentation de la température permet de réduire significativement cette hétérogénéité, car l'occurrence est majoritairement des nanotubes ayant un $f_{\text{encaps}}^{(n)}$ de plus de 60% après 30 minutes (Figure 6.14b). À 5×10^{-7} M et 25°C , la fraction encapsulée est très semblable à ce qui est observé à plus basse concentration, mais l'hétérogénéité est encore plus prononcée (Figure 6.14c). À 115°C , une majorité des nanotubes ont une fraction encapsulée $>80\%$ à partir de seulement deux minutes (Figure 6.14d).

Bien que les cartes de la colonne de gauche nous informent sur l'hétérogénéité du remplissage, elles ne fournissent aucune information sur l'état d'agrégation. Celui-ci est plutôt associé aux seuils d'intensité définis précédemment à l'aide de la Figure 6.13. Pour cette raison, nous présentons également des histogrammes 2D représentant la variation de $f_{\text{encaps}}^{(n)}$ dans la population de nanotubes, mais où le code de couleur réfère cette fois-ci à l'intensité moyenne de 6T pour les nanotubes ayant un $f_{\text{encaps}}^{(n)}$ donnée à un temps fixe d'encapsulation (colonne de droite de la Figure 6.14). Dans tous les cas, on remarque une augmentation marquée de l'intensité pour $f_{\text{encaps}}^{(n)} >80\%$, ce qui serait cohérent avec un processus d'encapsulation séquentielle tel que présenté à la Figure 6.2 (scénario C). La comparaison entre les cartes d'occurrence et d'intensité pour les cas à 25°C (Figure 6.14a et c) confirme, par contre, que la proportion de nanotubes exprimant cette intensité élevée est négligeable à cette température. Ce processus d'encapsulation séquentielle est encore plus évident pour la condition d'encapsulation de 5×10^{-7} M et 115°C (Figure 6.14d). À partir de deux minutes, la majorité des nanotubes ont une fraction encapsulée $>80\%$ et une intensité >90 comptes. La comparaison des cartes d'occurrence et d'intensité permet, cette fois-ci, de confirmer que le bond en intensité est associé à une proportion significative de nanotubes ayant une fraction encapsulée de $>80\%$.

6.4 Discussion

Dans les conditions de l'expérience, nous avons démontré que l'augmentation de la concentration accélère la cinétique tandis que l'augmentation de la température accroît l'accessibilité des sites d'encapsulation. De plus, dans les scénarios présentés à la Figure 6.2, la voie C est la plus probable pour la formation du double agrégat. En effet, les scénarios A (encapsulation d'une première molécule et formation du double agrégat après l'encapsulation d'une deuxième molécule) et B (encapsulation directe de deux molécules s'assemblant immédiatement en double agrégat) réfèrent à des processus simultanés pour la formation du double agrégat. Les résultats de la Figure 6.14 montrent que l'augmentation de l'intensité de la bande Raman du 6T n'est pas linéaire avec le remplissage du nanotube. Il y a en effet un bond important en intensité lorsque le remplissage $f_{\text{encaps}}^{(n)} > 80\%$. Ce résultat est davantage cohérent avec un processus d'encapsulation séquentielle où le simple agrégat est formé en premier et le double agrégat par la suite. Le scénario D, quant à lui, peut être également écarté. La réorganisation interne se produit bel et bien mais à des températures supérieures à celles utilisées dans la présente expérience [78].

Le processus séquentiel d'encapsulation (voie C) avait déjà été noté lors de l'étude du système 6T/SWCNT, où la forme singulière de l'isotherme suggérait une encapsulation en deux étapes [78]. En effet, les données expérimentales du système à l'équilibre étaient bien modélisées par un isotherme de Langmuir double site tel que :

$$R_{6T} = \frac{1}{A_1} \frac{K_{\text{single}}c}{1 + K_{\text{single}}c} + H(C_{6T\text{-single-sat}}) \frac{1}{A_2} \frac{K_{\text{pair}}c}{1 + K_{\text{pair}}c}, \quad (6.7)$$

où R_{6T} est le ratio entre l'intensité de la bande Raman du 6T et de la bande G, c est la concentration, et K_{single} et K_{pair} sont respectivement les constantes d'équilibre pour la formation du simple agrégat et du double agrégat. La modélisation adéquate des données nécessitait l'introduction d'une fonction de Heaviside, $H(C_{6T\text{-single-sat}})$. L'introduction de cette fonction dans la définition de l'isotherme souligne le caractère séquentiel de l'encapsulation puisqu'elle requiert la formation d'une rangée complète avant le début de la formation du double agrégat.

L'équation 6.7 présente un modèle à l'équilibre, alors que l'étude proposée s'intéresse davantage à la cinétique de l'encapsulation. Ainsi, nous proposons un modèle décrivant la cinétique d'encapsulation du système 6T@SWCNTs. Tout d'abord, les sections 6.4.1 et 6.4.2 proposent respectivement un mécanisme physique pour l'encapsulation du simple et du double agrégat. Les étapes limitantes du mécanisme identifiées permettent de développer le modèle mathé-

matique de la section 6.4.3. À la section 6.4.4, l'estimation de paramètres thermodynamiques est effectuée à partir des paramètres ajustés du modèle, et ceux-ci sont comparés avec des valeurs de référence dans la littérature.

6.4.1 Proposition d'un mécanisme d'encapsulation pour le simple agrégat

Dans cette section, nous développons un mécanisme qui décrit le processus d'encapsulation de molécules de α -sexithiophène dans les SWCNTs. Par analogie avec les phénomènes d'adsorption à l'interface liquide/solide dans des matériaux poreux [136], nous proposons un mécanisme divisé en plusieurs processus (Figure 6.15) :

1. Transport de masse externe des molécules de 6T de la solution vers le nanotube.
2. Adsorption sur la surface extérieure du nanotube.
3. Transport de masse intraparticulaire, lui-même divisé en :
 - (a) Diffusion de surface des molécules adsorbées sur la paroi extérieure du nanotube vers des ouverture dans le nanotube.
 - (b) Diffusion de surface de la molécule encapsulée dans le nanotube.
 - (c) Diffusion dans le canal intérieur du nanotube (diffusion de pore).
4. Entrée dans le nanotube.
5. Stabilisation sur un site d'encapsulation.

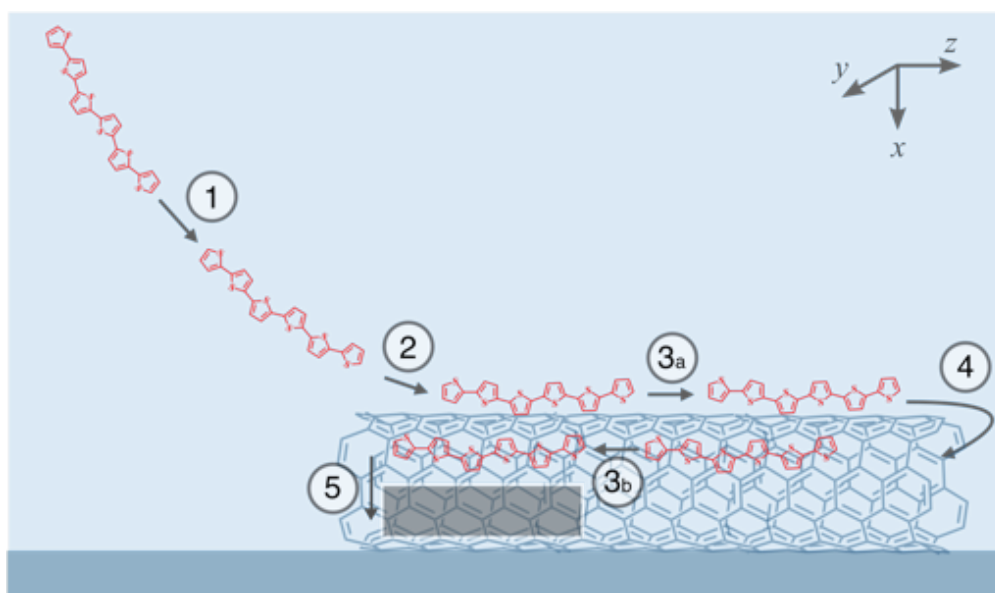


Figure 6.15 Schématisation des processus possibles lors de l'encapsulation.

Certains de ces processus peuvent être limitants et déterminent le taux global de la réaction. En s'appuyant sur les processus possibles illustrés à la Figure 6.15, nous détaillons maintenant les étapes pour la formation du simple agrégat de 6T à l'intérieur du nanotube, en insistant sur les raisons derrière le choix des différentes étapes ainsi que sur les étapes potentiellement limitantes. Par la suite, nous discutons de certaines particularités liées à l'encapsulation du double agrégat.

Processus #1 : Transport de masse externe des molécules de 6T vers l'entrée du nanotube.

Puisque nous étudions un système en solution, les réactifs (molécules de 6T et nanotubes de carbone) ne sont pas directement en contact au moment où la surface avec nanotubes est plongée dans la solution de 6T. Nous effectuons l'hypothèse que le transport de masse est effectuée par diffusion. Suite au transport de masse par diffusion, les chemins possibles sont les suivants :

- 1.1 Entrée dans le nanotube directement par les bouts ouverts du nanotube ou les défauts.
- 1.2 Adsorption du 6T sur la surface du nanotube et diffusion de surface vers les bouts/défauts.

Pour déterminer le chemin le plus probable, il est essentiel d'évaluer le temps nécessaire à une molécule pour se rendre au nanotube. Comme mentionné, on considère ici que le transport de masse est majoritairement attribuable à la diffusion des molécules dans la solution. Considérons l'évolution spatio-temporelle de la concentration de 6T dans la solution. La variation de cette concentration, notée C , pour une distance x de la surface est donnée par l'expression [137] :

$$\frac{\partial C}{\partial x} = \frac{C_0}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right), \quad (6.8)$$

où C_0 est la concentration globale de la solution et D est le coefficient de diffusion tel que défini par la deuxième loi de Fick :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}. \quad (6.9)$$

En définissant un système de coordonnées tel que la surface est à $x = 0$, l'équation 6.8 peut être réduite à :

$$\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{x=0} = \frac{C_0}{\sqrt{\pi Dt}}. \quad (6.10)$$

La première loi de Fick permet d'établir un lien entre la concentration et le flux de particules diffusant à un point x donné :

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (6.11)$$

$$J_{x=0} = -D \frac{C_0}{\sqrt{\pi Dt}}, \quad (6.12)$$

où J est le flux de diffusion définissant le nombre de molécules traversant une région d'aire A par unité de temps. Cette aire A est définie dans le plan yz perpendiculaire à l'axe de diffusion x , tel que défini à la Figure 6.15. Ici, $J_{x=0}$ correspond au flux de diffusion à la surface du nanotube. Considérons γ , le nombre de molécules ayant diffusé vers la surface jusqu'au temps t (par unité de surface) :

$$\gamma(t) = \int_0^t (J)_{x=0} dt = 2C_0 \sqrt{\frac{Dt}{\pi}}. \quad (6.13)$$

Pour une surface d'aire A , le nombre de molécules total ayant diffusé vers la surface jusqu'au temps t , $\Gamma(t)$, est :

$$\Gamma(t) = A\gamma(t) = 2AC_0 \sqrt{\frac{Dt}{\pi}}. \quad (6.14)$$

Le coefficient de diffusion est donné par l'équation de Stokes-Einstein :

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r}, \quad (6.15)$$

où η est la viscosité de la solution et r le rayon hydrodynamique de la molécule, considérant une molécule sphérique. Dans le cas du 6T, on peut estimer r tel que :

$$r = \sqrt{a \cdot b}, \quad (6.16)$$

où a et b représentent respectivement la longueur du grand axe et du petit axe de la molécule, considérant un ellipsoïde. Une borne inférieure et supérieure sont proposées pour le rayon

hydrodynamique r :

$$r_{\min} = \sqrt{a \cdot b} \quad (6.17)$$

$$= 1 \text{ nm.} \quad (6.18)$$

$$r_{\max} = \sqrt{(a + 2d_{\text{tol}}) \cdot (b + 2d_{\text{tol}})} \quad (6.19)$$

$$= 2.43 \text{ nm.} \quad (6.20)$$

où r_{\min} correspond au rayon équivalent pour la molécule seule, tandis que r_{\max} prend en compte la solvation de la molécule, avec d_{tol} correspondant aux dimensions d'une molécule de toluène. Les valeurs de viscosité η et de coefficient de diffusion D , pour les températures étudiées dans cette étude, sont présentées au Tableau 6.2 :

Tableau 6.2 Paramètres pour le calcul de $\Gamma(t)$

Température (°C)	η (mPa · s) [138]	D ($10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$)
25	0.56	1.604 - 3.898
115	0.24	4.873 - 11.840

Les valeurs limites pour le rayon de la molécule r_{\min} et r_{\max} , définies aux équations 6.19 et 6.20, définissent respectivement des limites supérieures et inférieures pour le coefficient de diffusion D de la molécule.

En assumant un nanotube possédant une longueur moyenne de 1.5 μm , celui-ci peut accommoder environ $N_{6\text{T}} = 600$ molécules de 6T tête-à-queue. Gaufres et coll. ont également montré un temps d'équilibre effectif d'environ 10 minutes pour l'encapsulation du 6T dans SWCNTs [78]. À l'aide de l'équation 6.14, nous pouvons estimer le nombre de molécules de 6T qui atteignent les ouvertures de bout d'un nanotube pour cet intervalle de temps, en utilisant l'aire $A = 2\pi r_{\text{NT}}^2$. Nous supposons également que chaque molécule qui atteint les ouvertures de bout est ultimement encapsulée, c'est-à-dire que le coefficient de collage est de 1. Ces valeurs sont rapportées au Tableau 6.3b. Le nombre de molécules calculé est beaucoup plus faible qu'attendu. Les résultats expérimentaux (par exemple, à la Figure 6.10) montrent en effet qu'un signal peut être détecté à partir de seulement 5s d'encapsulation. Ce résultat indique donc qu'une autre contribution doit être considérée pendant le processus d'encapsulation. En s'inspirant de travaux antérieurs sur l'encapsulation en phase gazeuse [127], nous

pouvons plutôt calculer le nombre de molécules à proximité du nanotube entier, incluant la surface extérieure. Dans ce cas, A est l'aire totale accessible du nanotube :

$$A = 2\pi r_{\text{NT}}^2 + \chi l_{\text{NT}}(2\pi r_{\text{NT}}), \quad (6.21)$$

où on considère un nanotube moyen de rayon $r_{\text{NT}} = 1.3$ nm et de longueur $l_{\text{NT}} = 1.5$ μm , et où χ est un facteur prenant en compte l'aire accessible du nanotube (nanotube sur la surface de Si/SiO₂), variant de 1/2 à 1. Nous considérons donc que r et A peuvent varier respectivement entre $[r_{\text{min}}, r_{\text{max}}]$ et $[\frac{1}{2}\pi r_{\text{NT}}^2 l_{\text{NT}}, \pi r_{\text{NT}}^2 l_{\text{NT}}]$. Suivant ces intervalles, le nombre de molécules calculé en considérant cette hypothèse est présenté au Tableau 6.3c. Le Tableau 6.3 illustre donc que considérer l'aire totale du nanotube, et non seulement les ouvertures, mène à un calcul de nombre de molécules davantage cohérent avec les données expérimentales. Finalement, il est important de noter que bien que les temps de diffusion calculés en prenant en compte cette hypothèse concordent bien avec les valeurs expérimentales, il est possible que l'évaluation de l'aire soit plus complexe, ce qui sera discuté plus loin.

Tableau 6.3 Comparaison entre le nombre de molécules calculé en considérant les ouvertures de bout du nanotube ou la surface extérieure, pour un temps de saturation t_{sat} de 10 min.

	(b) # Molécules (<i>Ouvertures</i>)	(c) # Molécules (<i>Surface</i>)
5×10^{-8} M, 25°C	0.1 - 0.2	64 - 202
5×10^{-8} M, 115°C	0.2 - 0.3	113 - 351
5×10^{-7} M, 25°C	1.1 - 1.7	646 - 2015
5×10^{-7} M, 115°C	2.0 - 3.0	1127 - 3512

Les résultats du Tableau 6.3 suggèrent que la surface joue un rôle important dans le processus d'encapsulation. En ce sens, bien que le chemin 1.1 soit possible, celui-ci n'est pas la voie principale d'encapsulation, et nous suggérons plutôt que suite au transport de masse, les molécules de 6T adsorbent sur la surface du nanotube (chemin 1.2). Ceci justifie l'existence des processus 2 et 3a pour l'encapsulation, tels que présentés au début de la présente section.

Processus #2 : Adsorption des molécules de 6T à la surface du nanotube

La cinétique d'adsorption de molécules sur des nanotubes de carbone, dans un contexte d'élimination de contaminants des solutions aqueuses, a été évaluée pour différents colorants [139–143]. Dans ces études, l'adsorption est considérée l'étape déterminante du processus entier. Par contre, dans le cadre du présent problème, nous posons l'hypothèse que l'adsorption des molécules à la surface du nanotube n'est pas une étape limitante. En effet, si on suppose que l'adsorption et l'encapsulation des molécules suivent des processus similaires, l'encapsulation est automatiquement limitante puisque les molécules sont soumises à une barrière supplémentaire à l'entrée. Ceci est discuté plus loin.

Processus #3 : Transport de masse intraparticulaire

Le transport de masse intraparticulaire est divisé en plusieurs processus, soit (a) la diffusion de surface sur la paroi extérieure, (b) la diffusion de surface sur la paroi intérieure et (c) la diffusion de pore. En raison des dimensions quasi 1D du nanotube, il est difficile de découpler la diffusion de pore et la diffusion sur la surface intérieure et les deux seront traités conjointement. Le transport de masse intraparticulaire est parfois l'étape limitante pour les processus d'adsorption aux interfaces liquide/solide [144]. Selon le modèle proposé par Weber et Morris [145], un processus est limité par le transport de masse intraparticulaire lorsque la quantité adsorbée à un temps t , $q(t)$, suit la relation :

$$q(t) = kt^{1/2} + C, \quad (6.22)$$

où C est la concentration initiale et k est la constante de vitesse de la réaction. Nous avons observé que les données expérimentales (Figure 6.10) ne concordent pas avec la forme générale de l'équation 6.22, c'est-à-dire que la relation entre \bar{I}_{6T} et $t^{1/2}$ n'est pas linéaire, ce qui est une première indication que le transport de masse intraparticulaire n'est pas une étape limitante. Cette proposition est appuyée par plusieurs études et autres considérations, qui sont rapportées aux prochains paragraphes.

D'une part, les petites dimensions du nanotube relativement aux dimensions requises pour le transport de masse externe suggèrent que le transport intraparticulaire se produit plus rapidement si les interactions de la molécule avec la surface sont négligées. Bien que la diffusion de molécules sur SWCNTs soit difficile à évaluer, un mécanisme de diffusion atypique ultra-rapide de molécules d'eau sur graphène et sur nanotubes de carbone a été prédit théoriquement [146], suggérant ainsi que la surface n'est pas obstruante et accélère plutôt le

processus. Nous avons également montré au Chapitre 5 que les molécules de α -sexithiophène pouvaient diffuser librement sur de grandes longueurs, ce qui pointe vers des interactions molécules/surface faibles. De plus, des mécanismes rapides pour la diffusion interne ont été montré de manière théorique [110–114] et expérimentale [113]. Pour ces raisons, nous posons donc l’hypothèse que le transport de masse intraparticulaire des molécules n’est pas limitant comparativement à d’autres étapes du mécanisme proposé.

Cette hypothèse est évidemment une simplification, car certains facteurs expérimentaux peuvent complexifier cette étape. Puisqu’il est considéré que la diffusion de surface sur la paroi extérieure se produit plus rapidement que le transport de masse externe, cela implique qu’il n’y a pas d’accumulation à la surface du nanotube et que les molécules de 6T encapsulent une à la fois. Par contre, il est important de noter qu’à haute concentration, les échelles de temps du transport de masse et de la diffusion de surface peuvent se rapprocher. Dans ce cas, une accumulation de molécules à la surface externe peut se produire ce qui encouragerait l’encapsulation de plusieurs molécules à la fois et pourrait ralentir la cinétique.

Quant à elle, la vitesse de diffusion des molécules dans le nanotube dépend de la désorption des molécules de solvant déjà encapsulées. Il a été noté plus tôt dans cette thèse que la bonne concordance entre le diamètre d’un fullerène et d’un nanotube résultait en un faible rendement d’encapsulation et une encapsulation morcelée lorsque l’encapsulation était effectuée dans des solvants organiques conventionnels, puisque ceux-ci avaient de la difficulté à désorber hors du nanotube [123,125]. Dans notre cas, cette situation est moins critique puisque les molécules de 6T sont allongées et occupent comparativement moins d’espace dans le nanotube que les fullerènes après encapsulation. Par contre, la désorption du solvant hors du nanotube peut ralentir la cinétique d’encapsulation. Dans cette optique, l’encapsulation serait en partie limitée par la présence de molécules de solvant endohédrales; la hausse de la température permet alors l’augmentation de la mobilité des molécules de solvant et l’accélération de leur déplacement hors du nanotube, libérant ainsi de nouveaux sites accessibles pour l’encapsulation. L’augmentation de la température permet également une mobilité accrue des molécules de 6T et facilite leur migration.

Finalement, une autre considération provient de l’impact du remplissage sur le transport de masse interne des molécules. On suppose que la molécule diffuse rapidement dans le nanotube jusqu’à un site disponible et donc les molécules déjà encapsulées ne sont pas considérés comme des obstacles à la diffusion interne.

Processus #4 et #5 : Entrée et stabilisation sur un site d'encapsulation

L'entrée dans le nanotube et la stabilisation sur un site d'encapsulation sont décrits par le même processus. Des études théoriques ont noté que l'entrée du nanotube était associée à une barrière énergétique supplémentaire, particulièrement lorsque l'apport d'un solvant est considéré [121, 147, 148]. Dans ce cas, nous ne pouvons pas exclure cette étape comme étant non limitante. Nous avons posé l'hypothèse précédemment que l'adsorption à la surface et l'entrée/stabilisation dans un site d'encapsulation pouvaient être décrits par des modèles similaires. De ce fait, nous considérons que ce dernier processus peut être décrit par un modèle usuel d'adsorption. Cette hypothèse va dans le même sens que l'étude de Gaufres et coll. qui modélisait l'encapsulation à l'équilibre par un modèle de Langmuir double site [78].

6.4.2 Proposition d'un mécanisme d'encapsulation pour le double agrégat

Pour le double agrégat, nous posons l'hypothèse qu'une rangée de simple agrégat doit être complétée avant que le double agrégat puisse débiter, tel que suggéré suite aux résultats obtenus à la Figure 6.14 et lors de l'étude du système à l'équilibre [78]. En principe, le double agrégat devrait commencer lorsque le simple agrégat est complet. Par contre, dû à l'hétérogénéité de l'échantillon, le système va plutôt rejoindre une valeur de saturation effective qui dépend de l'échantillon étudié et des conditions d'encapsulation. Pour cette raison, nous introduisons plutôt un temps t^* qui est un paramètre ajustable et qui dénote le passage entre le simple et le double agrégat. Au temps t^* , des sites pour le double agrégat deviennent disponibles et peuvent être remplis. Bien qu'il soit difficile de formuler une explication physique pour cette encapsulation séquentielle, il est possible que la présence de molécules aux extrémités du nanotube soit requise pour la formation du double agrégat, justifiant ainsi la nécessité d'une formation complète du simple agrégat le long du nanotube.

Dans le cas de l'encapsulation du double agrégat, les processus de transport de masse externe, transport de masse intraparticulaire et adsorption se produisent comme discuté précédemment. Par contre, dans le contexte du double agrégat, une barrière supplémentaire à l'entrée doit être surmontée pour l'encapsulation. Gaufres et coll. ont noté une enthalpie de formation endothermique pour la formation du double agrégat lors de l'étude du système à l'équilibre [78]. Cette barrière peut provenir de l'encombrement stérique attribuable aux molécules déjà encapsulées en simple agrégat. Idéalement, le modèle doit être en mesure de prédire l'énergie nécessaire pour surmonter cette barrière.

6.4.3 Modélisation physique de l'encapsulation

Suite à la discussion précédente, nous posons maintenant l'hypothèse que les processus potentiellement limitants dans la détermination de la vitesse d'une réaction d'encapsulation sont :

- (A) Processus #1 - Transport de masse externe vers le nanotube.
- (B) Processus #4-5 - Entrée et stabilisation sur un site d'encapsulation.

Tel que discuté plus haut, selon les conditions d'encapsulation (température, concentration), certaines étapes peuvent être davantage limitantes. Dans le but de produire un modèle général pour l'ensemble des expériences effectuées, nous modélisons (A) et (B) en tant qu'une unique réaction d'encapsulation avec des taux de réactions direct et inverse. Nous avons discuté précédemment que les données à l'équilibre du système 6T/SWCNT étaient bien modélisées par un isotherme de Langmuir double site. Dans ce contexte, l'encapsulation peut être interprétée comme l'adsorption de molécules sur deux sites distincts (simples et doubles agrégats) pouvant posséder une barrière énergétique. Par analogie, nous pouvons utiliser le formalisme de Langmuir pour définir les équations cinétiques [149]. Dans ce cas, les hypothèses suivantes sont applicables :

1. Les interactions entre les molécules encapsulées sont négligées.
2. L'encapsulation maximale est limitée à une rangée simple pour le simple agrégat et la deuxième rangée correspondante pour le double agrégat.
3. Le taux de réaction inverse (décrit par la constante de réaction k_d) est non-négligeable ($k_d \neq 0$) par rapport au taux de réaction directe (décrit par la constante de réaction k_a). Les réactions sont donc globalement réversibles.
4. Tous les sites d'encapsulation sont équivalents. L'encombrement stérique n'est pas modélisé explicitement, mais il est pris en compte dans les constantes k_a et k_d pour le double agrégat.
5. On assume que la cinétique d'encapsulation suit une réaction de pseudo premier-ordre puisque la concentration du colorant est beaucoup plus élevée que la concentration de sites disponibles. Elle est considérée constante pendant la durée de la réaction.

En prenant comme hypothèse une encapsulation séquentielle, nous postulons également que :

1. Il n'y a pas de réorganisation interne simple agrégat à double agrégat.
2. La double agrégation commence seulement lorsque la simple agrégation est avancée, c'est-à-dire après un temps t^* , comme défini précédemment.

Un nanotube comporte au départ n_{sites} disponibles pour l'encapsulation du simple agrégat. Un site disponible pour le simple agrégat est dénoté par $\text{SA}^{(\text{D})}$. Définissons $n_{\text{SA}}^{(\text{O})}$ comme la quantité de sites occupés par le simple agrégat, tel que schématisé à la Figure 6.16. Le nombre de sites disponibles pour la formation du simple agrégat $n_{\text{SA}}^{(\text{D})}$ est donné par :

$$n_{\text{SA}}^{(\text{D})} = n_{\text{sites}} - n_{\text{SA}}^{(\text{O})}. \quad (6.23)$$

Le taux d'occupation du simple agrégat, ϕ_1 , est défini tel que :

$$\phi_1 = \frac{n_{\text{SA}}^{(\text{O})}}{n_{\text{sites}}}. \quad (6.24)$$

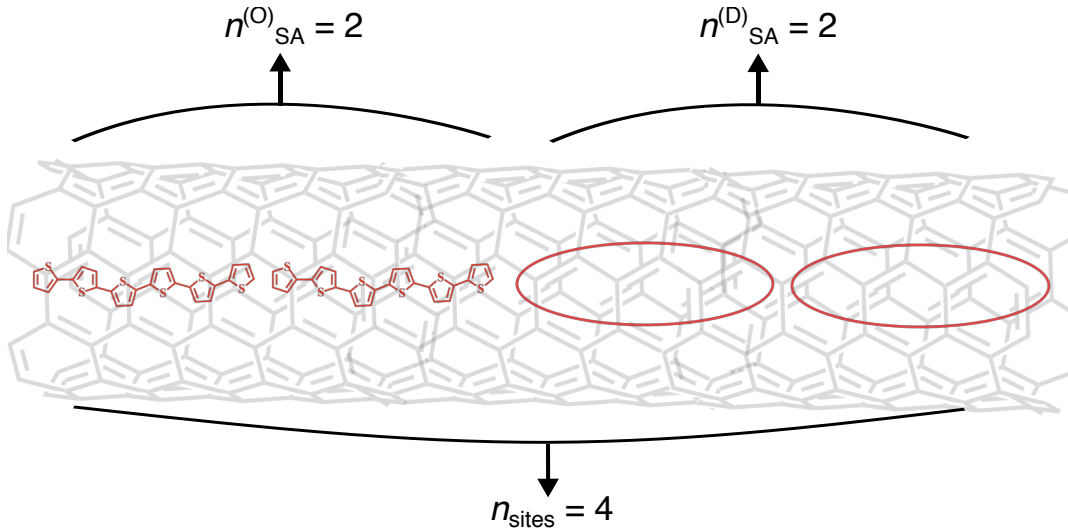


Figure 6.16 Schématisation de la disponibilité et de l'occupation de sites de simple agrégat de α -sexithiophène dans un nanotube de carbone. Dans cet exemple, le taux d'occupation du simple agrégat, ϕ_1 , est de 50% (*n.b.* le schéma n'est pas à l'échelle).

Nous avons mentionné précédemment que la complétion du simple agrégat permettait l'ouverture de nouveaux sites disponibles pour l'agrégation. Par définition, la quantité de sites disponibles pour l'encapsulation du double agrégat est donc également équivalente à n_{sites} . Un site disponible pour le simple agrégat est dénoté par $\text{DA}^{(\text{D})}$. Le nombre de sites occupés par le double agrégat est dénoté $n_{\text{DA}}^{(\text{O})}$ et le nombre de sites disponibles pour la double agrégation, $n_{\text{DA}}^{(\text{D})}$, est donné par :

$$n_{\text{DA}}^{(\text{D})} = n_{\text{sites}} - n_{\text{DA}}^{(\text{O})}. \quad (6.25)$$

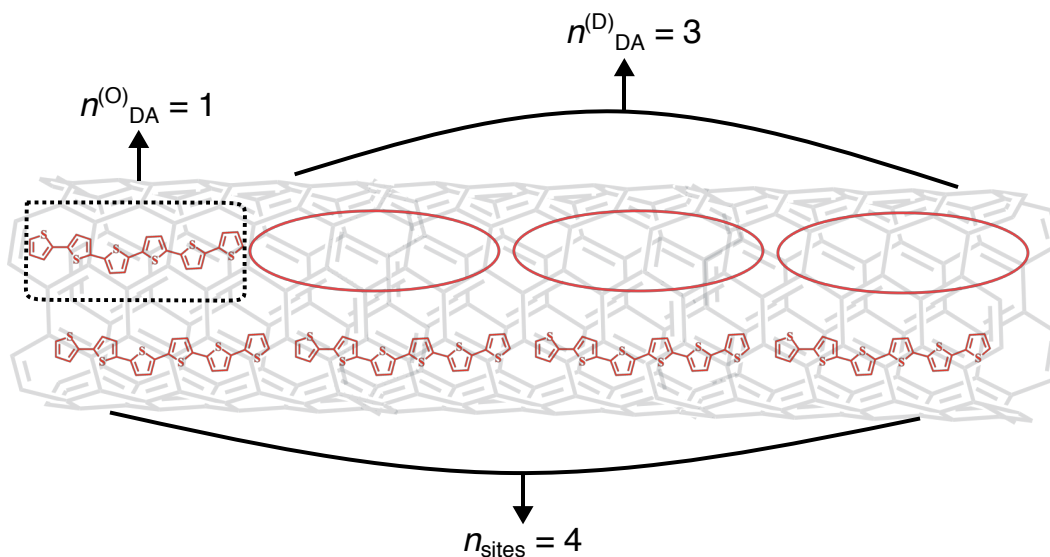
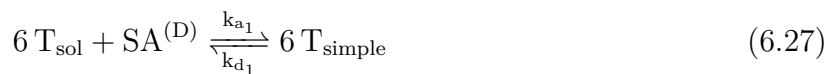


Figure 6.17 Schématisation de la disponibilité et de l'occupation de sites de double agrégat de α -sexithiophène dans un nanotube de carbone. Dans ce cas, ϕ_2 est de 25% alors que ϕ_1 est de 100% (*n.b. le schéma n'est pas à l'échelle*).

Le taux d'occupation du double agrégat est défini comme :

$$\phi_2 = \frac{n_{DA}^{(O)}}{n_{sites}}, \quad (6.26)$$

Le schéma réactionnel peut être établi comme suit. Pour l'encapsulation du simple agrégat, la réaction est :



où $6T_{sol}$ est le 6T en solution et $6T_{simple}$ est une molécule de 6T encapsulée dans un site de simple agrégat. Pour l'encapsulation du double agrégat, la réaction suit plutôt :



où $6T_{double}$ est une molécule de 6T encapsulée dans un site de double agrégat.

Dans les deux cas, les réactions sont caractérisées par des constantes de réaction directe et

inverse, respectivement k_{a_1} et k_{d_1} pour le simple agrégat et k_{a_2} et k_{d_2} pour le double agrégat.

Suite aux hypothèses mentionnées précédemment, l'équation de vitesse qui gouverne l'encapsulation du simple agrégat est :

$$\frac{d\phi_1(t)}{dt} = k_{a_1} C_0 n_{SA}^{(D)}(t) - k_{d_1} n_{SA}^{(O)}(t), \quad (6.29)$$

où C_0 est la concentration initiale de 6T en solution. En remplaçant avec l'expression obtenue pour ϕ_1 en 6.24, on obtient :

$$\frac{d\phi_1(t)}{dt} = k_{a_1} C_0 n_{sites} (1 - \phi_1(t)) - k_{d_1} n_{sites} \phi_1(t). \quad (6.30)$$

En redéfinissant $k_{a_1} \equiv k_{a_1} C_0$ et en intégrant l'équation 6.30, on obtient la variation du taux d'occupation pour le simple agrégat :

$$\phi_1(t) = \frac{k_{a_1}}{k_{a_1} + k_{d_1}} + C_1 e^{-(k_{a_1} + k_{d_1})t}, \quad (6.31)$$

où C_1 est la constante d'intégration. Avec la condition limite $\phi_1 = 0$ à $t = 0$, on obtient :

$$\phi_1(t) = \frac{k_{a_1}}{k_{a_1} + k_{d_1}} \left[1 - e^{-(k_{a_1} + k_{d_1})t} \right]. \quad (6.32)$$

Il découle de l'équation 6.32 qu'à $t \rightarrow \infty$, ϕ_1 tend vers une valeur de saturation pour le simple agrégat, dénotée Φ_1 :

$$\Phi_1 = \frac{k_{a_1}}{k_{a_1} + k_{d_1}}. \quad (6.33)$$

De manière similaire, l'équation de vitesse qui régit l'encapsulation du double agrégat est donnée par :

$$\frac{d\phi_2(t)}{dt} = k_{a_2} C_0 n_{SA}^{(O)} n_{DA}^{(D)}(t) - k_{d_2} n_{DA}^{(O)}(t), \quad (6.34)$$

où $n_{SA}^{(O)}$ est une constante telle que :

$$n_{SA}^{(O)} = \Phi_1 n_{sites}. \quad (6.35)$$

Comme l'encapsulation est assumée séquentielle, ϕ_1 est déjà à saturation lorsque ϕ_2 débute et $\phi_1(t) = \Phi_1$, où Φ_1 est la saturation. De l'équation 6.26, on trouve :

$$\frac{d\phi_2(t)}{dt} = k_{a_2} n_{\text{sites}}^2 C_0 (\Phi_1 - \phi_2(t)) \Phi_1 - k_{d_2} n_{\text{sites}} \phi_2(t). \quad (6.36)$$

En redéfinissant $k_{a_2} \equiv k_{a_2} n_{\text{sites}}^2 C_0$ et $k_{d_2} \equiv k_{d_2} n_{\text{sites}}$:

$$\phi_2(t) = \frac{k_{a_2} \Phi_1^2}{k_{a_2} \Phi_1 + k_{d_2}} + C_2 e^{-(k_{a_2} \Phi_1 + k_{d_2})t}, \quad (6.37)$$

où C_2 est la constante d'intégration. Comme mentionné précédemment, nous posons l'hypothèse que l'apparition du double agrégat est séquentielle. En principe, le double agrégat devrait commencer lorsque le simple agrégat est complet, c'est-à-dire lorsque la valeur de saturation $\Phi_1 = 1$. Par contre, dû à l'hétérogénéité de l'échantillon, Φ_1 va plutôt rejoindre une valeur de saturation effective qui dépend de l'échantillon étudié et des conditions d'encapsulation, d'où l'introduction du paramètre ajustable t^* dénotant le passage entre le simple et le double agrégat. Nous posons la condition que le double agrégat peut commencer seulement après un temps $t = t^*$, c'est-à-dire que $\phi_2 = 0$ à $t = t^*$, ce qui mène à l'équation suivante :

$$\phi_2(t) = \frac{k_{a_2} \Phi_1^2}{k_{a_2} \Phi_1 + k_{d_2}} \left[1 - e^{-(k_{a_2} \Phi_1 + k_{d_2})(t-t^*)} \right]. \quad (6.38)$$

Afin d'imposer l'apparition séquentielle de $\phi_2(t)$, une fonction de Heaviside $H(t - t^*)$ est multipliée à $\phi_2(t)$. La variation du taux de remplissage total, $\phi_{\text{tot}}(t)$, est donc donnée par :

$$\phi_{\text{tot}}(t) = \phi_1(t) + \phi_2(t)H(t - t^*). \quad (6.39)$$

Nous obtenons une expression pour la variation du taux de remplissage total, ϕ_{tot} . Par contre, les données présentées à la Figure 6.10 montrent la variation de l'intensité moyenne de la bande du α -sexithiophène située à 1460 cm^{-1} . De ce fait, nous devons relier ce facteur de remplissage aux mesures expérimentales d'intensité. Cette équivalence est donnée par l'inclusion de facteurs d'échelle N_{SA} et M_{DA} . Ces facteurs d'échelle représentent l'intensité lorsque le remplissage est maximal ($\phi_1 = \phi_2 = 1$). Les données expérimentales peuvent donc être modélisées par :

$$I_{\text{tot}}(t) = I_{\text{SA}}(t) + I_{\text{DA}}(t) \quad (6.40)$$

$$= N_{\text{SA}}\phi_1(t) + M_{\text{DA}}\phi_2(t)H(t - t^*). \quad (6.41)$$

En combinant l'équation 6.41 avec les expressions pour $\phi_1(t)$ et $\phi_2(t)$ (équations 6.32 et 6.38, respectivement), nous obtenons le modèle final suivant :

$$I_{\text{tot}}(t) = N_{\text{SA}} \cdot \frac{k_{a_1}}{k_{a_1} + k_{d_1}} \left[1 - e^{-(k_{a_1} + k_{d_1})t} \right] + M_{\text{DA}} \cdot \frac{k_{a_2} \Phi_1^2}{k_{a_2} \Phi_1 + k_{d_2}} \left[1 - e^{-(k_{a_2} \Phi_1 + k_{d_2})(t - t^*)} \right] H(t - t^*). \quad (6.42)$$

Le modèle de l'équation 6.41, avec $\phi_1(t)$ et $\phi_2(t)$ respectivement définis par les équations 6.32 et 6.38, représente l'équation finale qui est ajustée aux données expérimentales Raman présentées à la Figure 6.9. Le modèle est appliqué séparément sur les 9 données temporelles associées à une condition de température et de concentration. Celui-ci comporte un total de 7 paramètres ajustables, dont les valeurs obtenues sont rapportées au Tableau 6.4.

L'ajustement a été effectué dans le logiciel Matlab à l'aide d'une méthode de moindres carrés non-linéaire sous contraintes (fonction `fmincon`). En effet, puisque le modèle contient un nombre important de paramètres ajustables (7, comparativement à 9 mesures), il est préférable de contraindre le domaine de recherche des paramètres optimaux afin d'obtenir une solution cohérente avec la nature physique des paramètres ajustables.

Généralement, N_{SA} et M_{DA} sont contraintes à être positives, et possèdent la même valeur d'initialisation pour chaque condition d'encapsulation. Ceci est équivalent à supposer que les facteurs d'échelle sont des propriétés variant principalement avec le système d'imagerie Raman plutôt qu'entre les différentes conditions d'encapsulation. En ce sens, ce sont les valeurs de saturation de $\phi_1(t)$ et $\phi_2(t)$ qui expliquent les différences d'intensité $I_{\text{tot}}(t)$ mesurées pour les diverses conditions d'encapsulation.

Les constantes de réaction sont empiriquement bornées entre 0 et 1 min^{-1} . Exceptionnellement, les paramètres k_{a_1} et k_{d_1} du cas à haute température et haute concentration varient librement puisque le simple agrégat n'a pas pu être échantillonné suffisamment pour ces conditions d'encapsulation. Enfin, le temps t^* est supposé positif, et toujours inférieur à 180 minutes. Suivant la nature du modèle (équation 6.42), les quatre constantes de réaction affectent fortement la forme de la courbe, alors que la variation des facteurs d'échelle ont un impact modéré.

La stabilité de l'ajustement de moindres carrés non-linéaire peut être complexe à évaluer. Afin d'investiguer la stabilité de celui-ci, l'incertitude sur les paramètres a été estimée à l'aide d'une méthode de type *bootstrapping* [150]. Bien que ces incertitudes ne sont pas présentées intégralement dans le texte, nous rapportons plus loin (Tableau 6.6) les incertitudes de propriétés thermodynamiques (enthalpies de formation) découlant de l'estimation des constantes de réaction. L'incertitude sur l'enthalpie est obtenue en propageant l'incertitude sur les constantes de réaction à l'équation 6.55.

Le résultat de l'ajustement est présenté visuellement à la Figure 6.18, où le modèle $I_{\text{tot}}(t)$ est superposé aux points de mesure. La courbe rouge correspond à $N_{\text{SA}}\phi_1(t)$ et la courbe bleue correspond à $M_{\text{DA}}\phi_2(t)$. Les paramètres obtenus sont présentés au Tableau 6.4. Les coefficients de détermination R^2 sont respectivement de 0.976, 0.993, 0.988 et 0.982.

Tableau 6.4 Paramètres obtenus pour la modélisation

	N_{SA}	M_{DA}	k_{a_1} (min^{-1})	k_{d_1} (min^{-1})	k_{a_2} (min^{-1})	k_{d_2} (min^{-1})	t^* (min)
$5 \times 10^{-8} \text{ M}$, 25°C	38.0	148	0.133	0.084	0.049*	0.050*	180
$5 \times 10^{-8} \text{ M}$, 115°C	38.7	148	0.293	0.150	0.011	0.020	13.0
$5 \times 10^{-7} \text{ M}$, 25°C	37.9	148	0.646	0.424	0.002	0.021	22.5
$5 \times 10^{-7} \text{ M}$, 115°C	38.0	147	108*	41.3*	0.326	0.168	0.191

* À noter que la fiabilité des valeurs extraites pour le double agrégat (k_{a_2} et k_{d_2}), à $5 \times 10^{-8} \text{ M}$ et 25°C, et pour le simple agrégat (k_{a_1} et k_{d_1}), à $5 \times 10^{-7} \text{ M}$ et 115°C, est limitée puisqu'elles sont modélisées par très peu de points.

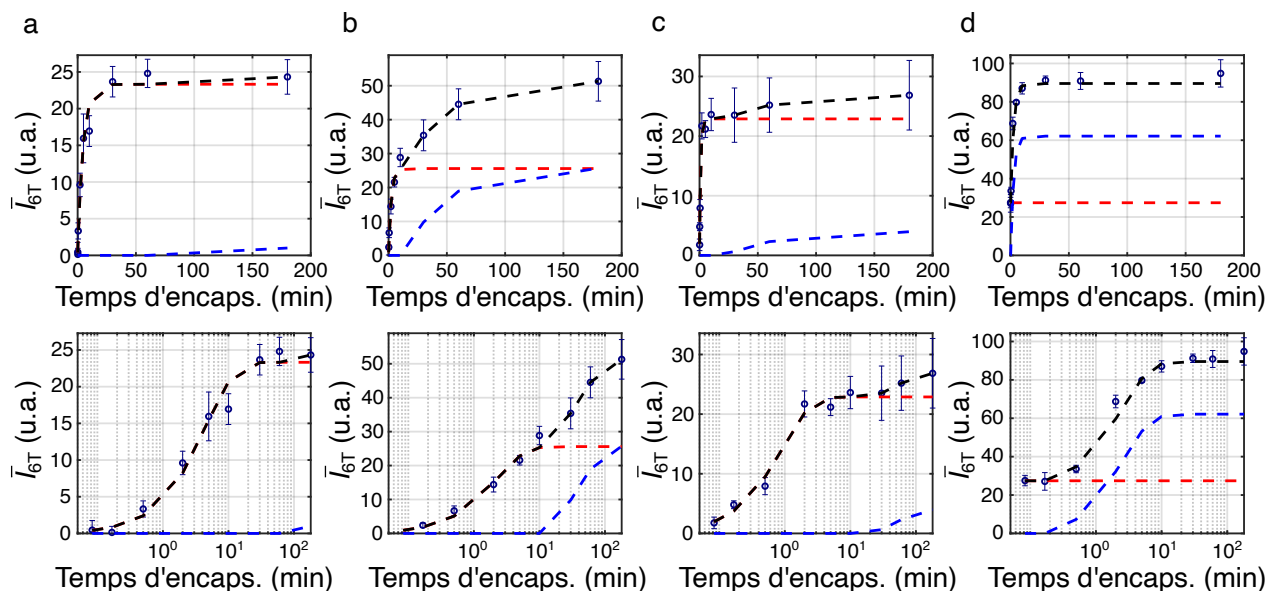


Figure 6.18 Modélisation des données avec le modèle cinétique à deux étapes. La courbe noire représente le modèle global, et les courbes rouges et bleues représentent respectivement $N_{SA}\phi_1(t)$ et $M_{DA}\phi_2(t)$. Le graphique du bas représente les données avec une échelle semi-logarithmique en x . a) 5×10^{-8} M, 25°C ; b) 5×10^{-8} M, 115°C ; c) 5×10^{-7} M, 25°C ; d) 5×10^{-7} M, 115°C . Les barres d'erreur illustrées correspondent à l'écart type sur chaque mesure; Chaque point de mesure est répété un minimum de 4 fois.

On remarque que la densification observée à la Figure 6.11 coïncide avec le début du double agrégat (courbe bleue à la Figure 6.18). Selon ce modèle, celle-ci serait due au double agrégat et non à une augmentation de la densité de remplissage pour le simple agrégat. On remarque également une faible contribution du double agrégat à 25°C , (Figure 6.18a et b, courbes bleues). De plus, le simple agrégat semble déjà saturé à 5×10^{-7} M et 115°C (Figure 6.18d). L'évolution de l'intensité en fonction du temps, dans cette situation, est attribuée à l'augmentation du nombre de molécules en double agrégation.

Lors de la discussion sur le transport de masse externe, nous avons calculé un nombre de molécules disponible pour l'encapsulation après un temps t de 10 minutes (Tableau 6.3). Bien que hautement simplifiée, la comparaison entre le nombre de molécules calculé à l'aide du modèle de diffusion souligne des comportements différents dans les régimes à basse et à haute concentration. Considérant que l'encapsulation de 600 molécules mène à la formation d'une rangée complète, le nombre de molécules calculé pour la concentration de 5×10^{-8} M est similaire ou sous-estime la fraction d'encapsulation expérimentale f_{encaps} . Ce résultat suggère que l'encapsulation semble principalement limitée par la diffusion et le transport de masse externe

des molécules de 6T en solution dans ces conditions. À 5×10^{-7} M, par contre, la tendance est différente et le nombre de molécules calculés sur-estime la fraction d'encapsulation f_{encaps} . Dans ce cas, contrairement à ce qui est observé à la concentration de 5×10^{-8} M, l'encapsulation ne semble pas limitée par la diffusion et une barrière supplémentaire ralentie la cinétique.

6.4.4 Paramètres thermodynamiques

Nous avons déterminé au Tableau 6.4 des paramètres permettant de décrire la cinétique d'encapsulation dans les SWCNTs. Nous pouvons relier ces paramètres à des valeurs thermodynamiques dans le cadre de la théorie d'Eyring [67]. Supposant une réaction du type :



où A et B sont les réactifs, AB^\ddagger est le complexe activé dans l'état de transition et C est le produit (Figure 6.19). Dans notre contexte, en faisant le lien avec les réactions définies aux équations 6.27 et 6.28, A et B peuvent être $6T_{\text{sol}}$ et $SA^{(D)}$, pour la formation du simple agrégat, ou $6T_{\text{sol}}$ et $DA^{(D)}$, pour la formation du double agrégat. Le complexe activé AB^\ddagger est un précurseur à l'encapsulation dont la configuration représente le complexe activé vers la formation de $6T_{\text{simple}}$ ou $6T_{\text{double}}$.

Nous pouvons écrire le taux associé à la formation du produit C tel que :

$$\frac{d[C]}{dt} = k[A][B], \quad (6.44)$$

où k est la constante de vitesse de la réaction globale $A + B \rightarrow C$. En considérant la réaction du point de vue du complexe activé AB^\ddagger , on peut également réécrire le taux associé à la formation de C tel que :

$$\frac{d[C]}{dt} = [AB^\ddagger] \times \nu \times \kappa, \quad (6.45)$$

où κ est le coefficient de transmission qui prend en compte le passage de l'état de transition vers les produits et ν est la fréquence de vibration responsable de la conversion des réactifs vers le complexe activé, tel que

$$\nu = \frac{E}{h} = \frac{k_B T}{h}, \quad (6.46)$$

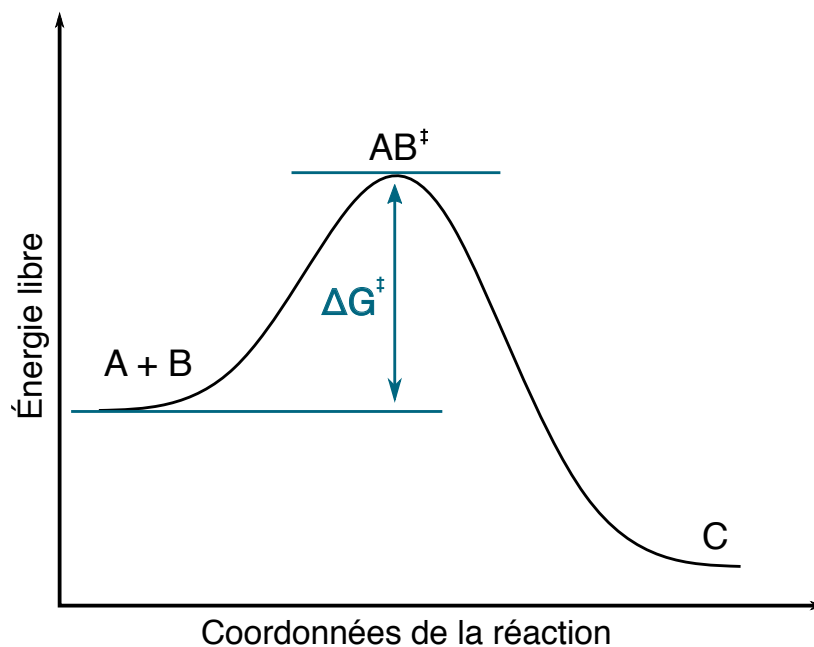


Figure 6.19 Graphique présentant l'énergie libre relative des réactifs A + B, du complexe activé AB[‡] et du produit C, suivant la théorie d'Eyring.

où E est l'énergie associée à la vibration. De 6.45 et 6.46, on obtient :

$$\frac{d[C]}{dt} = [AB^{\ddagger}] \cdot \frac{k_B T}{h} \cdot \kappa. \quad (6.47)$$

La constante d'équilibre qui régit le passage des réactifs au complexe activé est une hypothèse qui assume un quasi-équilibre selon l'expression suivante :

$$K^{\ddagger} = \frac{[AB^{\ddagger}]}{[A][B]}. \quad (6.48)$$

Avec 6.48, on obtient :

$$\frac{d[C]}{dt} = K^{\ddagger} [A][B] \cdot \frac{k_B T}{h} \cdot \kappa. \quad (6.49)$$

En comparant avec l'équation 6.44, on peut identifier la relation suivante entre la constante de vitesse k de la réaction globale et la constante d'équilibre avec le complexe activé K^{\ddagger} :

$$k = \kappa K^{\ddagger} \frac{k_B T}{h}. \quad (6.50)$$

Nous avons défini au Tableau 6.4 des constantes de vitesse k_{a_1} , k_{d_1} , k_{a_2} , k_{d_2} pour la formation

du simple et du double agrégat. En posant :

$$K^\ddagger \approx \frac{k_a}{k_d}, \quad (6.51)$$

nous obtenons K^\ddagger qui, dans la théorie d'Eyring, s'interprète comme la constante d'échange entre les réactifs et le complexe activé avant l'obtention des produits. Nous pouvons alors utiliser K^\ddagger pour estimer les valeurs thermodynamiques, en prenant pour hypothèse que le coefficient de transmission κ est égal à 1, c'est-à-dire que tous les complexes activés vont ultimement former des produits. L'énergie libre de Gibbs est reliée à la constante d'équilibre K^\ddagger par :

$$\Delta G^{0\ddagger} = -RT \ln K^\ddagger, \quad (6.52)$$

avec $\Delta G^{0\ddagger}$ qui est, ici, l'énergie libre d'activation. À partir de la relation :

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0, \quad (6.53)$$

on trouve finalement :

$$\ln K^\ddagger = \frac{-\Delta H^{0\ddagger}}{RT} + \frac{\Delta S^{0\ddagger}}{R}. \quad (6.54)$$

qui est une équation de la forme $y = mx + b$ avec $y = \ln K^\ddagger$ et $x = 1/T$. La pente est alors égale à $-\frac{\Delta H^{0\ddagger}}{R}$ et l'intersection avec l'ordonnée est une constante égale à $\frac{\Delta S^{0\ddagger}}{R}$. Nous pouvons donc estimer les paramètres thermodynamiques à l'aide de l'équation 6.54. Les droites obtenues pour différentes conditions d'encapsulation sont présentées à la Figure 6.20 :

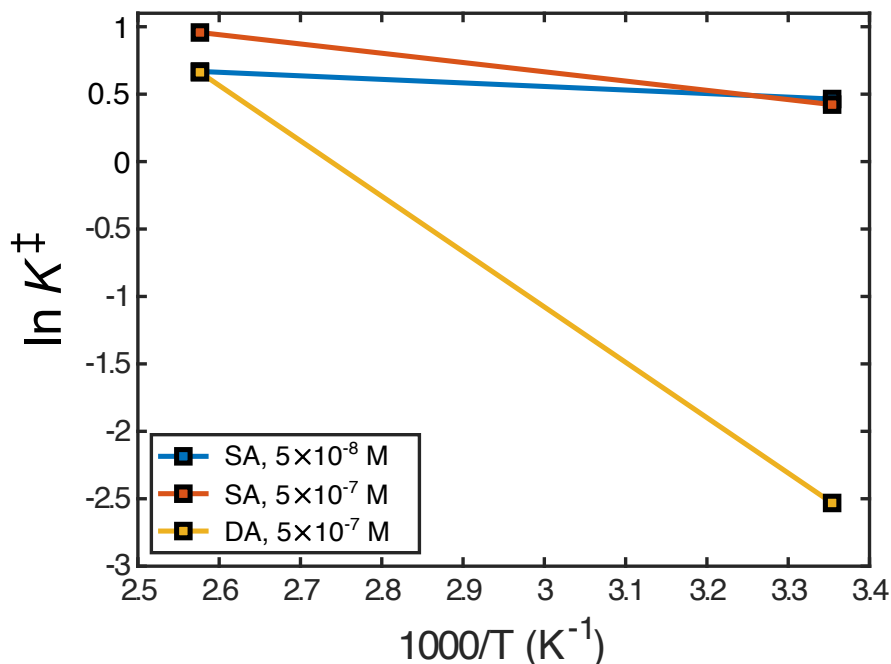


Figure 6.20 Droites d'Eyring obtenues pour deux températures (25°C et 115°C) représentant respectivement le simple agrégat à 5×10^{-8} M (bleu), le simple agrégat à 5×10^{-7} M (orange) et le double agrégat à 5×10^{-7} M (jaune).

De la Figure 6.20, on obtient les enthalpies de formation suivantes :

Tableau 6.5 Enthalpies de formation.

	$\Delta H^{0\dagger}$ (meV/molécule)
Simple agrégat, 5×10^{-8} M	20 ± 4
Simple agrégat, 5×10^{-7} M	60 ± 20
Double agrégat, 5×10^{-7} M	350 ± 150

L'enthalpie d'activation du double agrégat à 5×10^{-8} M n'est pas indiquée au Tableau 6.5, puisque la contribution de celui-ci est négligeable à 25°C. Les valeurs d'incertitude ont été calculées en propageant les incertitudes sur les K^\ddagger ajustés vers $\Delta H^{0\dagger}$ à l'aide de l'équation :

$$\Delta H^{0\dagger} = \frac{1}{R} \frac{\ln(K^\ddagger(T_2)) - \ln(K^\ddagger(T_1))}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}}, \quad (6.55)$$

où $T_1 = 25^\circ\text{C}$ et $T_2 = 115^\circ\text{C}$. On remarque que, dans tous les cas, l'encapsulation est endothermique, et que l'enthalpie de formation du simple agrégat à 5×10^{-7} M est légèrement supérieure qu'à 5×10^{-8} M. Les valeurs d'enthalpie dépendent grandement des points de température qui sont sujets à des incertitudes expérimentales. Le Tableau 6.6 montre l'incertitude sur l'enthalpie obtenue lorsqu'on considère une erreur expérimentale sur les températures T_1 et T_2 de 1% et 5%. Ces incertitudes sont obtenues en propageant les incertitudes sur les températures dans l'équation 6.55.

Tableau 6.6 Variation de l'enthalpie en considérant des erreurs de 1% et de 5% sur la mesure expérimentale des températures.

	Erreur de 1% (meV/molécule)	Erreur de 5% (meV/molécule)
Simple agrégat, 5×10^{-8} M	1	7
Simple agrégat, 5×10^{-7} M	4	16
Double agrégat, 5×10^{-7} M	20	100

Les incertitudes associés à la mesure des températures sont donc contenues dans les incertitudes présentées au Tableau 6.5 et obtenues par *bootstrapping*.

Malgré la grande incertitude sur les valeurs associée à l'obtention des données thermodynamiques à partir de seulement deux points (Figure 6.20), la valeur de 350 ± 150 meV/molécule obtenue pour la formation du double agrégat est cohérente avec la valeur de 330 ± 100 meV obtenue par Gaufres et coll. par la modélisation de l'isotherme et l'extraction des valeurs à l'équilibre [78]. Cette équivalence conforte la validité du modèle cinétique proposé dans cette étude.

6.4.5 Impact de la surface sur l'encapsulation

À l'équation 6.21, lors du calcul des temps de diffusion vers une cible d'aire A , nous avons considéré A comme étant l'aire accessible totale d'un nanotube. Cette hypothèse semble raisonnable puisque les temps de diffusion calculés concordent bien avec les valeurs de saturation déterminées par les données expérimentales. Par contre, puisque les nanotubes sont immobilisés sur une surface de Si/SiO₂, il est également possible que celle-ci participe au processus.

Cependant, il est difficile d'estimer l'aire A du substrat qui participerait de manière effective à l'encapsulation. La méthodologie présentée dans ce chapitre pourrait toutefois nous permettre de départager expérimentalement l'apport de la surface de Si/SiO₂ et de la surface du nanotube. Par exemple, il est possible de fonctionnaliser la surface du nanotube ou de passiver la surface de SiO₂ afin d'en évaluer les impacts sur la cinétique. Il serait également intéressant de comparer la cinétique lorsque les nanotubes ne sont pas déposés sur la surface de Si/SiO₂ mais libres en solution.

6.5 Conclusion

Pour conclure, nous avons proposé dans ce chapitre une méthode d'analyse basée sur l'imagerie Raman permettant l'étude complémentaire du comportement global et individuel d'une population de nanotubes en fonction de différents paramètres d'encapsulation. Les résultats indiquent que la concentration accélère principalement la cinétique d'encapsulation tandis que la température permet d'augmenter l'accessibilité des sites d'encapsulation. L'étude de la fraction encapsulée et des histogrammes d'intensité montre un caractère séquentiel, où le simple agrégat est formé avant le double agrégat. L'application d'un modèle semi-empirique décrivant l'évolution temporelle du signal de 6T permet l'extraction de paramètres thermodynamiques propres au système 6T et nanotube tels que l'enthalpie de formation du double agrégat, qui est évaluée à 350 ± 150 meV/molécule. De plus, la comparaison avec un modèle simple de diffusion suggère que le processus d'encapsulation implique une adsorption préalable sur une surface.

CHAPITRE 7 ENCAPSULATION DANS LES NANOTUBES DE NITRURE DE BORE

7.1 Mise en contexte

Les molécules de colorants sont caractérisées par des bandes d'absorption et d'émission couvrant une large gamme de longueurs d'onde, de l'infrarouge proche (NIR) à l'ultraviolet (UV). Conséquemment, ces molécules sont grandement utilisées dans différentes applications pour colorer et émettre de la lumière. Bien que leur utilisation soit répandue, les molécules de colorants organiques sont limitées par leur faible photostabilité et leur réactivité en conditions physiologiques [151]. Cette propension à la dégradation est attribuable à différents processus physico-chimiques qui se produisent durant le passage du colorant vers l'état excité, comme la formation d'états sombres par croisements intersystèmes [152, 153] ou des changements de conformation moléculaire [154]. Particulièrement, l'interaction des molécules de colorants avec les espèces réactives de l'oxygène (ROS) engendre une extinction de photoluminescence (PL) irréversible, nommée photoblanchiment ou décoloration, comme détaillé au Chapitre 2. Ces processus diminuent grandement la fenêtre utile des colorants et limitent leur utilisation pour diverses applications, notamment en bio-imagerie.

De nombreuses stratégies visant la diminution du photoblanchiment ont été développées, comme par exemple la passivation des colorants contre les ROS par leur inclusion dans un polymère ou un matériau poreux [155–157]. Ces approches, bien que prometteuses, sont associées à une augmentation significative de la taille du colorant, ce qui limite la diffusion effective de celui-ci. Comme discuté précédemment dans cette thèse, il a été démontré que l'encapsulation dans les SWCNTs protégeait les colorants de la dégradation grâce au confinement quasi-1D. Le nanotube limite les changements de conformation des molécules et sert de barrière contre les ROS. En outre, les dimensions quasi-1D de la capsule permettent une meilleure internalisation et diffusion [158, 159], ce qui est d'intérêt pour des applications dans le domaine biomédical. Par contre, dû au transfert efficace d'énergie entre les molécules de colorants et les SWCNTs et à différentes voies de désexcitation non-radiatives, la fluorescence du colorant est éteinte dans la plupart des nanohybrides colorant/SWCNTs. Les nanotubes de nitrure de bore sont donc des bons candidats pour la création de nanohybrides fluorescents, puisqu'ils sont caractérisés par une large bande interdite ($E_g > 5.5$ eV).

Dans ce chapitre, nous caractérisons et étudions la fluorescence intégrée émise par des hybrides de α -sexithiophene (6T) dans des BNNTs en fonction de divers paramètres d'encapsulation, soit la concentration, la température et le temps d'encapsulation. Nous démontrons que la distribution de diamètres plus larges des BNNTs permet la formation d'états d'agrégation multiples comparativement aux SWCNTs étudiés précédemment qui accommodaient seulement le simple et le double agrégat. Finalement, nous démontrons une stabilité accrue de l'hybride comparativement au colorant «libre» (c.-à-d. non-encapsulé) et nous montrons que la résistance au photoblanchiment de l'hybride 6T@BNNT est généralisable à d'autres colorants.

7.2 Méthodologie

7.2.1 Sources de nanotubes et purification

Les nanotubes de nitrure de bore utilisés dans cette étude proviennent de deux sources différentes : BNNT, LLC et le Conseil National de Recherche du Canada (CNRC). Les caractéristiques principales des deux sources de BNNTs sont présentées au Tableau 7.1 :

Tableau 7.1 Caractéristiques principales des sources de BNNTs.

	BNNT, LLC (<i>BNNTs-BNNT</i>)	CNRC (<i>BNNTs-CNRC</i>)
Méthode de synthèse	Haute température, haute pression [160] (HTP)	Plasma à couplage inductif [161] (ICP)
Pureté	40-50%	> 75%
Diamètre	Typiquement < 5 nm	5 nm \pm 2 nm
Nombre de parois	Typiquement 1 à 5 2-3 plus commun	Majoritairement 2-4
Impuretés résiduelles	Flocons de hBN Microgouttelettes de bore	Dérivés de hBN et de BNH

* Les informations proviennent des fiches techniques des fournisseurs

Les deux sources produisent des BNNTs à partir de méthodes de synthèse distinctes, mais dont les principes sous-jacents sont similaires. Dans les deux cas, la synthèse implique la vaporisation d'une source solide contenant du bore (bore élémentaire, nitrure de bore...), où la réaction du bore vaporisé avec l'azote du milieu entraîne la condensation en nanotubes de nitrure de bore. Comme montré au Tableau 7.1, le produit final est structuellement

similaire, avec un nombre de couches et un diamètre moyen très semblables. Principalement développées dans la dernière décennie, ces méthodes permettent l'obtention de nanotubes de petits diamètres. La méthode de BNNT, LLC a été initialement développée par la NASA et a été publiée pour la première fois en 2014 [160], tout comme la méthode par plasma à couplage inductif du CNRC, également publiée en 2014 [161]. Les nanotubes obtenus contrastent avec les BNNTs traditionnellement produits par croissance en phase vapeur (CVD) ou broyeur à boulets (*ball-milling*) caractérisés par des diamètres très larges (≈ 50 nm) [162]. Finalement, la différence au niveau des impuretés résiduelles et de la pureté des deux sources, comme détaillé au Tableau 7.1, provient du fait que les BNNTs du CNRC obtenus sont déjà pré-purifiés, comme détaillé plus bas. Puisque le diamètre moyen et le nombre de parois des deux sources de nanotubes sont très semblables, celles-ci sont utilisées de manière interchangeable. La source utilisée pour chaque expérience est précisée sur les figures appropriées.

Purification des BNNTs de BNNT, LLC

La poudre de BNNT telle que reçue est soniquée dans du N,N-diméthylformamide (DMF) jusqu'à dispersion complète. La solution est ensuite filtrée sur un filtre de PTFE (0.2 μm). Le film ainsi obtenu est recuit à 800°C pendant deux heures en conditions atmosphériques et est immergé dans de l'acide nitrique concentrée pendant cinq minutes (protocole adapté de [160]). La poudre est redispersée dans du DMF et une étape de centrifugation est appliquée (12 350g pendant une heure) pour enlever la majorité des agrégats et les BNNTs de diamètres plus larges.

Préparation des BNNTs du CNRC

Les BNNTs du CNRC sont déjà purifiés selon la méthode de purification détaillée à la référence [163]. Suite à la réception des BNNTs, nous effectuons une étape supplémentaire de centrifugation (12 350g pendant une heure) pour enlever les impuretés résiduelles (dérivés de hBN et BNH) encore présentes dans l'échantillon en plus des agrégats et des BNNTs plus larges. La Figure 7.1 montre une image de TEM d'un échantillon de BNNTs tel que reçu et après centrifugation. Avant centrifugation (Figure 7.1a), on remarque la présence d'amas foncés attribués aux impuretés résiduelles mentionnées au Tableau 7.1. Après centrifugation (Figure 7.1b), ces impuretés disparaissent majoritairement.

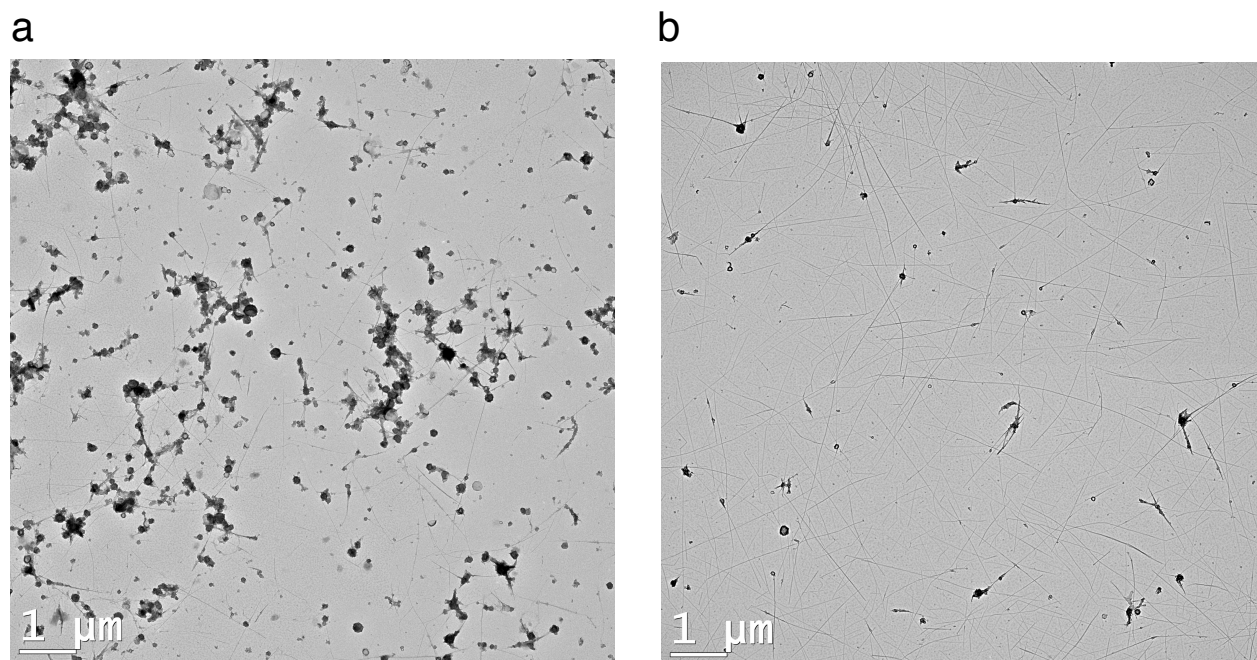


Figure 7.1 Images de microscope électronique en transmission de a) BNNTs-CNRC tels que reçus et b) et de BNNTs-CNRC après centrifugation à 12 350g pendant 1h.

7.2.2 Préparation des surfaces

La majorité des expériences de ce chapitre sont effectuées sur des nanotubes de nitrure de bore ayant été préalablement déposés sur une surface inerte de Si/SiO₂ avec ou sans marqueurs de position. Pour ce faire, des substrats de Si/SiO₂ sont nettoyés et traités par silanisation en phase vapeur comme il a été décrit au Chapitre 4.

Les BNNTs purifiés sont suspendus dans du DMF et dilués au besoin. La solution est déposée par dépôt centrifuge sur les surfaces de Si/SiO₂ à des vitesses entre 3000 et 7000 RPM pour une minute, permettant un dépôt voulu de BNNTs à la surface. La qualité du dépôt est validée à l'aide de la microscopie à force atomique (AFM). La Figure 7.2 montre une image d'AFM de BNNTs individuels de différentes longueurs et de différents diamètres ainsi que des agrégats de nanotubes et quelques impuretés résiduelles (objets circulaires).

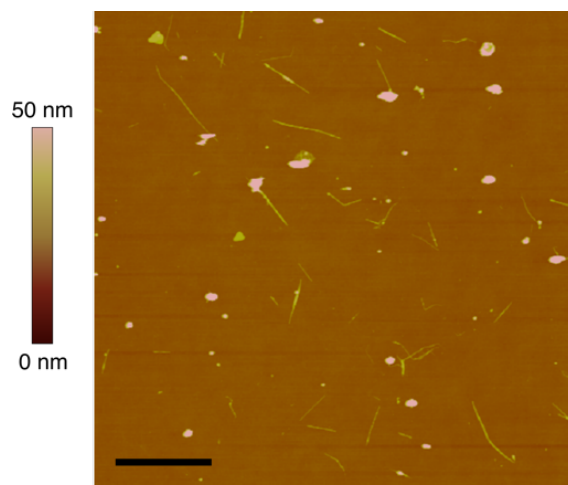


Figure 7.2 Image d'AFM de BNNTs-CNRC déposés sur un substrat de Si/SiO₂ avant encapsulation. La barre d'échelle est de 2 μ m.

7.2.3 Encapsulation

Selon les expériences, l'encapsulation est effectuée sur des BNNTs déposés sur grilles de TEM ou sur surfaces de Si/SiO₂. L'encapsulation est effectuée suivant la méthodologie générale décrite au Chapitre 4 et détaillée plus bas.

Encapsulation sur grilles de TEM

Environ 20 μ L de solution de BNNTs est déposée sur une grille de molybdène avec une membrane de SiO₂ décorée avec des trous. La grille TEM est chauffée dans un four à vide (pression $< 5 \times 10^{-6}$ Torr) à 800°C. Par la suite, celle-ci est plongée dans une solution de 6T dans du toluène à 115°C et portée à reflux pendant six heures. Suivant l'encapsulation, la grille est rincée quelques secondes dans du toluène et est nettoyée avec un plasma d'oxygène (100W, 10 minutes) et un traitement piranha (deux minutes) pour enlever complètement l'excès de molécules non-encapsulées.

Encapsulation sur surface

Avant l'encapsulation, les surfaces de Si/SiO₂ avec BNNTs sont recuites dans un four à vide (pression $< 5 \times 10^{-6}$ Torr) à des températures entre 500°C et 800°C pendant une heure. Les surfaces sont par la suite immédiatement utilisées pour l'encapsulation. Lorsque le temps d'encapsulation voulu est atteint (de 30 secondes à 24 heures, selon les expériences), les surfaces sont rincées dans plusieurs bains successifs de solvants propres (toluène et IPA) et

sont séchées à l'azote.

7.2.4 Dépôt de colorants libres sur Si/SiO₂

Les colorants libres sont déposés sur les surfaces de Si/SiO₂ par sublimation thermique sous vide. Brièvement, une solution de colorant est déposée sur un substrat de Si/SiO₂ et le solvant est évaporé en chauffant le substrat à 80°C sur une plaque chauffante. Par la suite, le substrat est mis dans un four à vide (pression < 1×10⁻⁶ Torr) et un autre substrat propre est installé parallèlement au premier substrat et distancé de quelques millimètres. Cet arrangement est maintenu sous vide pendant 24h à une température de 300°C.

7.2.5 Caractérisation

Microscopie électronique en transmission

La caractérisation des diamètres des BNNTs non-encapsulés par TEM est effectuée à l'aide d'un microscope JEOL JEM-2100F opéré à 200 kV. Les images TEM couplées à la spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) sont obtenues à l'aide d'un microscope Libra 200 MC de Zeiss qui opère à 200 kV et à 80 kV. Le microscope est équipé d'une source monochromatique Schottky FEG délivrant une résolution énergétique de 150 meV et d'une caméra Gatan Ultrascan. La résolution de point est de 2.3Å et la limite d'information est de 1.2Å à 200 kV. Le TEM peut opérer en mode balayage (STEM) et est équipé de détecteurs à champ clair et d'imagerie en champ sombre annulaire (HAADF). Un filtre d'énergie dans la colonne rend possible l'imagerie filtré en énergie (EFTEM), les mesures EELS en mode balayage et l'acquisition de cubes hyperspectraux. La largeur de la sonde STEM-HAADF est d'environ 2.5 nm.

Microscopie électronique en transmission à haute résolution

Les images à haute résolution sont obtenues sur un microscope JEOL ARM équipé d'un correcteur d'aberration et opéré à 80 kV.

Imagerie intégrée de photoluminescence

L'imagerie des nanohybrides déposés sur les surfaces de Si/SiO₂ est effectuée à l'aide du système RIMA de Photon etc. en mode large-bande (*broadband*), c'est-à-dire que l'intensité est intégrée sur toute la plage utile du détecteur. La densité de puissance sur l'échantillon varie entre 1.2 μW.μm⁻² et 2.5 μW.μm⁻² selon les expériences. L'objectif utilisé est un 100X

d'Olympus (NA = 0.9), ce qui se traduit en un champ de vue de $130\ \mu\text{m} \times 130\ \mu\text{m}$.

Pour les expériences mesurant l'intensité en fonction du temps d'encapsulation, le temps d'acquisition est de 5s par image à une densité de puissance de $2.5\ \mu\text{W}\cdot\mu\text{m}^{-2}$ sur l'échantillon. Le regroupement des pixels (*binning*) est fixé à 1×1 et chaque échantillon est imagé à deux endroits différents. Quatre échantillons par température/concentration/temps d'encapsulation ont été fabriqués, pour un total de 80 mesures à analyser.

Spectres de photoluminescence

La confirmation de la stabilité chimique des colorants libres et encapsulés est effectuée par spectroscopie de luminescence avec un spectromètre Raman/PL de Renishaw.

7.2.6 Traitement des données d'imagerie de PL

La segmentation des nanotubes après encapsulation et la différenciation des pixels appartenant à l'arrière-plan et aux nanotubes est effectuée de manière similaire au chapitre précédent, sans la décomposition en composantes principales. En effet, les données de ce chapitre n'incluent pas la composante spectrale en raison de l'intégration de l'intensité mesurée sur la plage utile du détecteur. La classification est donc principalement effectuée par K-moyennes, suivi d'une étape supplémentaire par modèle de mélange de gaussiennes (GMM) pour identifier les pixels non-identifiés lors de la première étape. La Figure 7.3a montre une image de luminescence intégrée et la Figure 7.3b illustre l'identification (en vert) des nanotubes segmentés par la méthode de traitement de données utilisée. On voit une bonne co-localisation entre les nanotubes imagés à la Figure 7.3a et les nanotubes identifiés en vert à la Figure 7.3b.

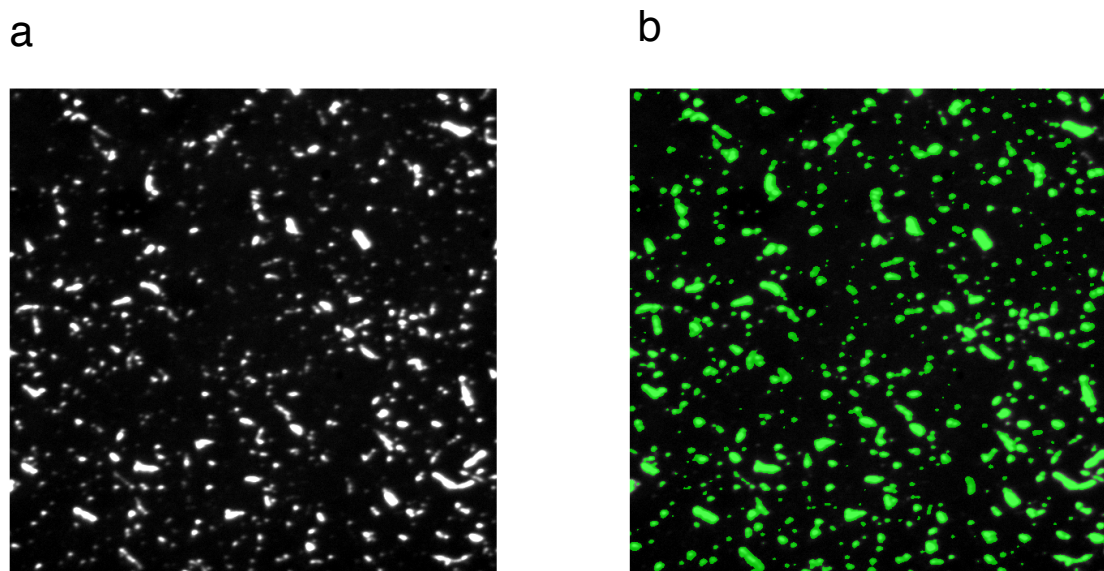


Figure 7.3 a) Image de luminescence intégrée de 6T@BNNTs-CNRC déposés sur un substrat de Si/SiO₂ et b) identification des 6T@BNNTs après le traitement de données. Les conditions d'encapsulation de l'échantillon illustré étaient de 5×10^{-7} M, 115°C et 3h.

7.3 Résultats et discussion

7.3.1 Confirmation de l'encapsulation par microscopie électronique en transmission

La Figure 7.4 confirme, par microscopie électronique en transmission, l'encapsulation de molécules de α -sexithiophène dans les nanotubes de nitrure de bore (Figure 7.4a). La confirmation de la nature chimique du matériau encapsulé est obtenue par microscopie électronique en transmission à balayage couplée avec la spectroscopie de perte d'énergie des électrons (STEM-EELS) (Figure 7.4b à d) dans les régions identifiées (1) et (2), qui sont respectivement encapsulées et vides.

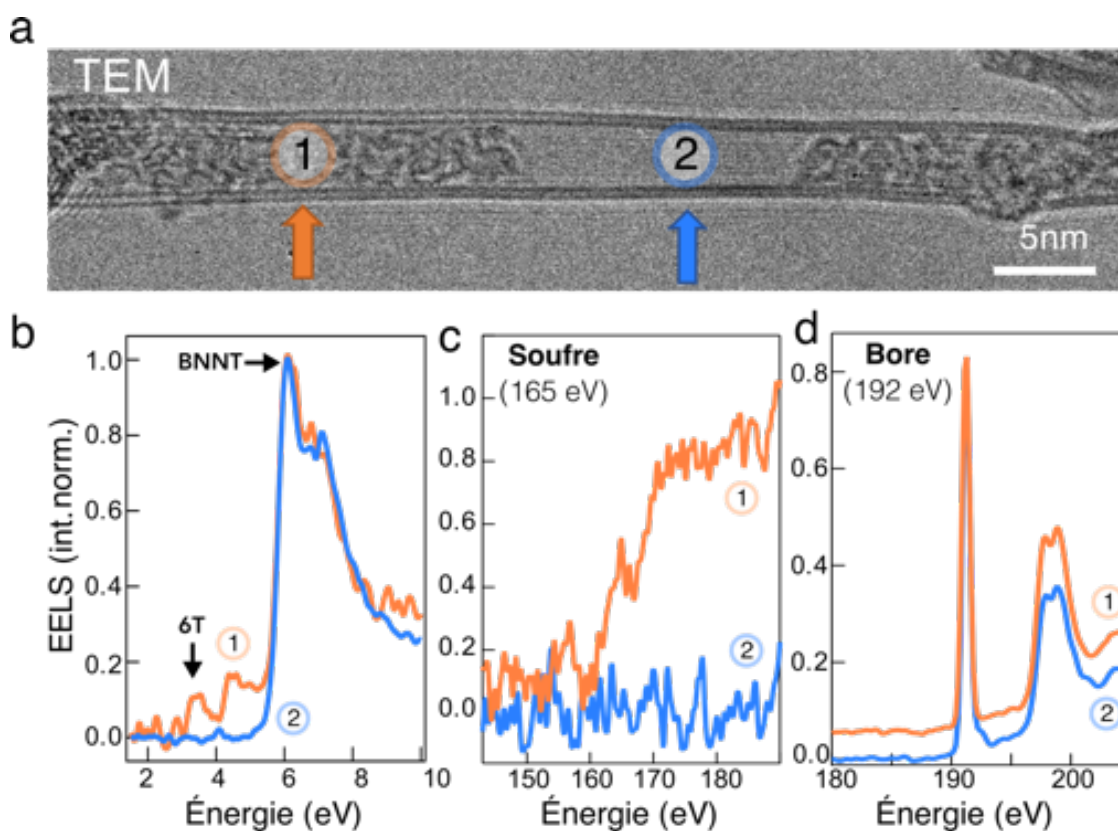


Figure 7.4 a) Image de TEM d'un 6T@BNNT partiellement rempli et suspendu sur une grille de TEM de molybdène/SiO₂. b) Mesure des niveaux d'énergie des régions (1) et (2) par STEM-EELS dans la gamme d'énergie de 1-10 eV. c) et d) Analyse chimique des mêmes régions par STEM-EELS au seuil d'absorption L_{2,3} du soufre (165 eV) et au seuil d'absorption K du bore (192 eV). Pour cette expérience, la source de BNNTs était BNNT, LLC. Adapté avec permission de [164], © 2020 John Wiley & Sons, Ltd.

Comme démontré à la Figure 7.4, des réponses distinctes sont obtenues pour les régions vides et encapsulées. Le seuil d'absorption K (*K-edge*) du bore, à 192 eV, est mesuré dans les deux régions, mais une nouvelle contribution est détectée seulement dans la région 1, correspondant au seuil L_{2,3} des atomes de soufre de la molécule de α -sexithiophène. De plus, des mesures locales de pertes d'énergie en régions 1 et 2 montrent les transitions attendues pour l'espace entre les niveaux HOMO et LUMO des molécules de α -sexithiophène (3 eV) et pour la bande interdite des BNNTs (5.5 eV). Les données EELS couplées avec les images TEM confirment que les molécules de 6T sont encapsulées dans les BNNTs.

7.3.2 Correspondance entre imagerie de luminescence et microscopie à force atomique

La Figure 7.5 montre une comparaison entre la surface obtenue suite à l'encapsulation de α -sexithiophene, tel que caractérisé en AFM (Figure 7.5a) et en imagerie de luminescence intégrée (Figure 7.5b). Les nanotubes équivalents dans les deux images sont identifiés par des cercles de couleurs identiques, et le carré blanc à la Figure 7.5b correspond à l'aire de l'image définie à la Figure 7.5a. On remarque un signal intense provenant des nanohybrides pour des hôtes-BNNTs avec différents diamètres externes. Les diamètres externes (correspondant à la hauteur des nanotubes mesurés en AFM) sont indiqués à la Figure 7.5a.

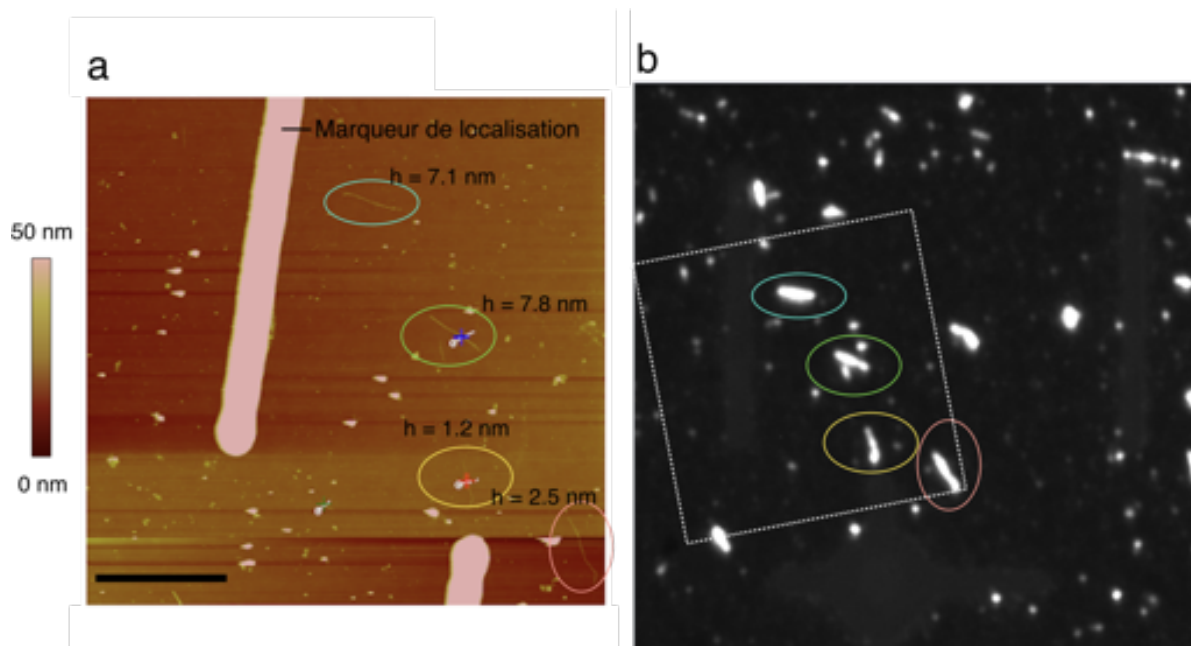


Figure 7.5 Images a) d'AFM et de b) fluorescence intégrée ($\lambda_{\text{ex}} = 532 \text{ nm}$) de 6T@BNNTs sur une surface de Si/SiO₂ possédant des marqueurs de position métalliques. Le carré pointillé blanc dans l'image (b) correspond à l'aire de l'image AFM et les hauteurs mesurées à l'image (a) correspondent au diamètre externe des BNNTs identifiés. La barre d'échelle sur l'image AFM est de 5 μm . Pour cette expérience, les conditions d'encapsulation étaient de $5 \times 10^{-5} \text{ M}$ de 6T à 115°C pendant 24 heures (BNNTs-CNRC).

La Figure 7.6 présente une comparaison entre des mesures d'AFM et des images de luminescence obtenues pour certains nanotubes caractérisés par une encapsulation hétérogène. Comme précédemment, les cercles de couleurs dénotent les nanotubes équivalents. On remarque une intensité plus prononcée sur les bouts, pointant vers une encapsulation effectuée principalement par ceux-ci, comme ce qui avait été observé pour les SWCNTs (Chapitre 5).

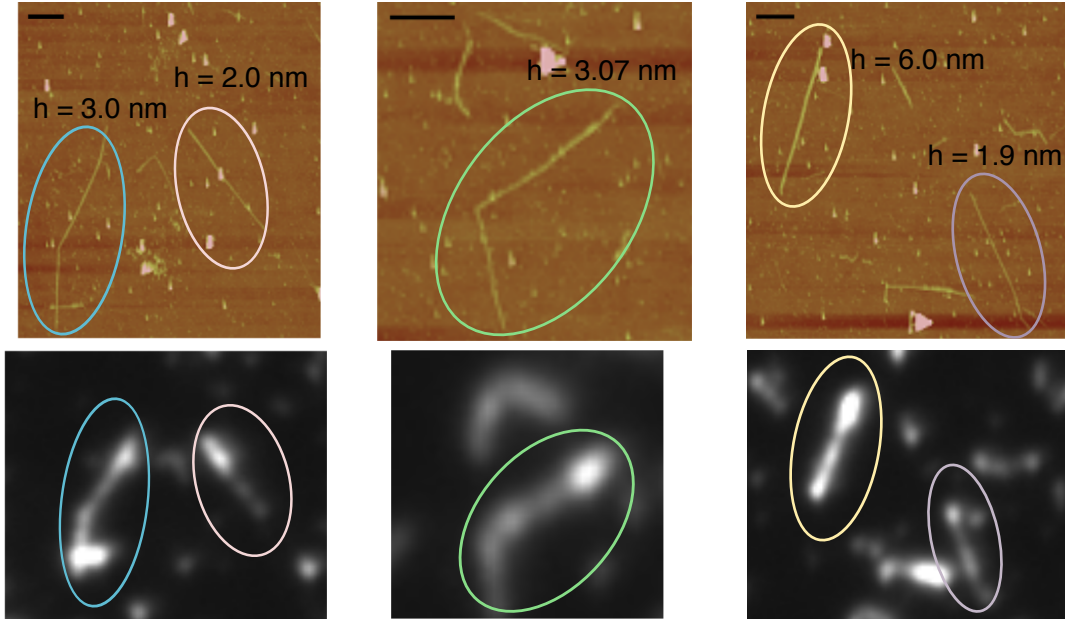


Figure 7.6 Comparaison entre mesures d'AFM et d'imagerie de fluorescence intégrée, pour des nanotubes de différents diamètres. La hauteur mesurée des nanotubes, correspondant au diamètre, est indiquée sur les images AFM. La barre d'échelle est de $1\ \mu\text{m}$. Les échantillons sont obtenus pour des conditions d'encapsulation de $5 \times 10^{-7}\ \text{M}$ à 115°C pendant trois heures (BNNTs-CNRC).

7.3.3 Cinétique d'encapsulation dans les BNNTs

Au chapitre précédent, nous avons étudié l'évolution de l'intensité moyenne de la bande Raman du 6T, \bar{I}_{6T} , en fonction de différents paramètres d'encapsulation. Dans le cadre du présent chapitre, nous étudions plutôt l'intensité intégrée sur la plage utile du détecteur, \bar{I}_{tot} , qui est re-définie comme :

$$\bar{I}_{\text{tot}} = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \frac{1}{J_n} I_{\text{tot}}^{(n)}, \quad (7.1)$$

où J_n est le nombre total de pixels dans un nanotube n , et $I_{\text{tot},j}^{(n)}$ est la valeur de l'intensité intégrée du $j^{\text{ième}}$ pixel dans le nanotube n . Les conditions d'encapsulation étudiées sont présentées au Tableau 7.2.

Tableau 7.2 Conditions étudiées pour l'encapsulation de 6T dans les BNNTs.

	Solvant	Concentration de 6T (M)	Température (°C)	Temps d'encapsulation
Valeurs	Toluène	5×10^{-8}	25	30 s, 2 min, 5 min
		5×10^{-7}	115	10 min, 30 min 1h, 3h

L'évolution de \bar{I}_{tot} en fonction de ces paramètres d'encapsulation est donnée à la Figure 7.7 :

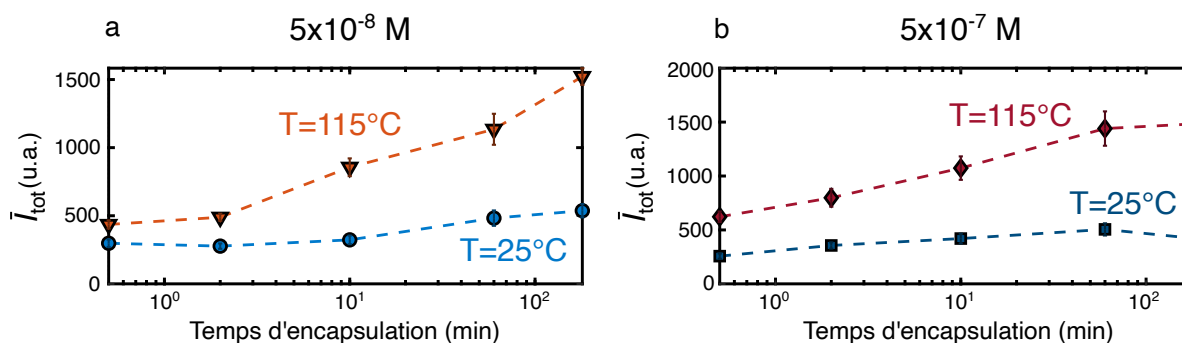


Figure 7.7 Évolution de l'intensité moyenne intégrée \bar{I}_{tot} en fonction du temps d'encapsulation pour une concentration de 6T de a) 5×10^{-8} M et de b) 5×10^{-7} M à deux températures d'encapsulation (BNNTs-CNRC).

La Figure 7.7 démontre que l'encapsulation est endothermique dans les BNNTs car une température d'encapsulation plus élevée est accompagnée d'une augmentation de l'intensité moyenne mesurée. Également, une augmentation de la concentration s'accompagne d'une accélération de la cinétique. Par contre, pour les deux concentrations étudiées, l'intensité intégrée moyenne sature vers la même valeur, contrairement à ce qui était observé avec les nanotubes de carbone, où la concentration de 5×10^{-7} M était accompagnée d'une hausse importante de l'intensité. Au chapitre précédent, cette augmentation importante de l'intensité avait été attribuée à la formation du double agrégat qui décale la résonance de la molécule encapsulée. Par contre, dans le cas présent, aucune augmentation importante de l'intensité n'est mesurée entre les deux concentrations. Ceci peut être attribuable à deux phénomènes. D'une part, une barrière à l'encapsulation plus élevée dans les cas des BNNTs limiterait fortement l'encapsulation dans les conditions de l'expérience et expliquerait la faible différence d'intensité mesurée entre les concentrations. À l'opposé, il est possible que l'encapsulation soit favorable dans les BNNTs dans les conditions étudiées, mais que des états d'agrégation multiples modulent la résonance des molécules et l'intensité moyenne mesurée. Ces situations seront discutées plus bas.

7.3.4 Hétérogénéité de l'encapsulation

Puisque les BNNTs étudiés possèdent une distribution de diamètres beaucoup plus hétérogène que les SWCNTs, il est pertinent d'évaluer le lien entre l'intensité moyenne mesurée pour un BNNT particulier et son diamètre, comme montré précédemment à la Figure 7.5. Ceci est possible par la corrélation d'images d'intensité de PL intégrée avec des mesures de diamètres externes obtenues par AFM sur des échantillons où les BNNTs peuvent être identifiés avec des marqueurs de position. Comme rapporté au Tableau 7.1, les BNNTs utilisés ont souvent deux ou trois parois (Figure 7.8a), ce qui se traduit par une distribution de diamètres internes tel que noté à la Figure 7.8b. Cette mesure est cruciale, puisque le diamètre interne limite la quantité de molécules encapsulables et l'état d'agrégation. Par contre, les diamètres mesurés par AFM concernent plutôt le diamètre externe, et il est donc important de corréler le diamètre externe avec le diamètre interne du nanotube. En mesurant les diamètres externes et internes de différents BNNTs par TEM, nous pouvons généralement assumer que le diamètre externe est linéairement relié au diamètre interne (Figure 7.8c).

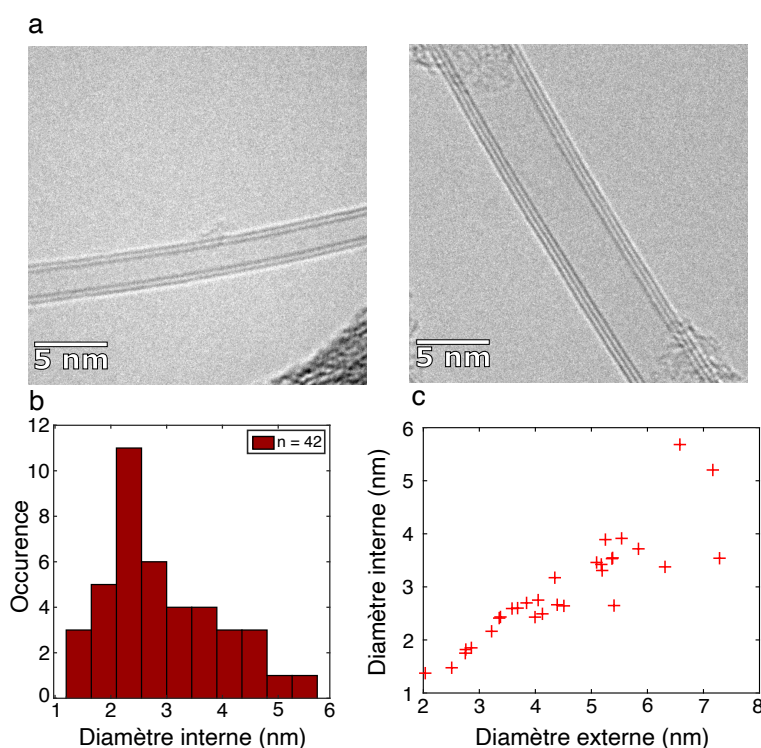


Figure 7.8 a) Images de TEM de nanotubes de nitrure de bore vides (BNNTs-CNRC) possédant 2 et 3 parois externes. b) Histogramme d'occurrence du diamètre interne tel que mesuré par TEM. c) Équivalence entre la mesure du diamètre externe et la mesure du diamètre interne.

La Figure 7.9 montre l'intensité de luminescence intégrée moyennée d'un nanotube en fonction de son diamètre externe tel que mesuré par AFM. Une augmentation de l'intensité moyenne mesurée par nanotube en fonction du diamètre externe du nanotube est observée pour des BNNTs possédant un diamètre externe entre 1 et 5 nm. Généralement, un plus gros diamètre signifie plus de molécules encapsulées et un plus grand nombre d'émetteurs par pixel d'image, ce qui augmente l'intensité moyenne mesurée dans le nanotube. Ce résultat est attendu et montre que l'encapsulation est généralement favorable peu importe le diamètre aux conditions étudiées, soit une concentration de 5×10^{-7} M, une température de 115°C et un temps d'encapsulation de trois heures. On observe également un grand écart dans les intensités mesurées lorsque le diamètre externe est autour de 5 nm. Ce résultat est cohérent avec l'équivalence mesurée entre le diamètre externe et le diamètre interne de la Figure 7.8. Bien que la tendance soit généralement linéaire, on observe une plus grande hétérogénéité dans les diamètres internes mesurés, à diamètre externe constant, particulièrement lorsque le diamètre externe est supérieur à 5 nm.

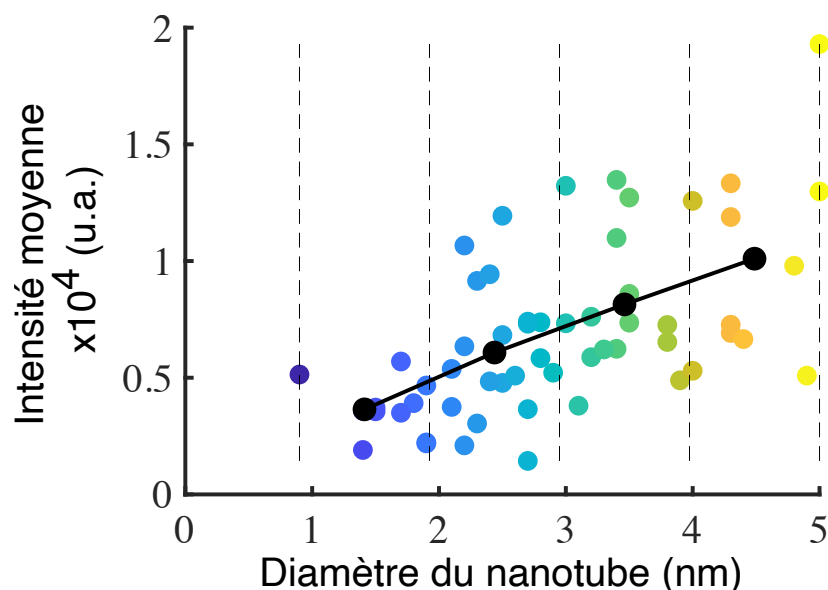


Figure 7.9 Intensité de luminescence intégrée moyennée sur un nanotube en fonction du diamètre externe du nanotube tel que mesuré en AFM. Les cercles de couleurs indiquent les mesures individuelles et les cercles noirs dénotent la moyenne pour les intervalles de diamètre délimités par les lignes pointillées verticales. Les expériences étaient effectuées à 5×10^{-7} M et 115°C pendant 3h d'encapsulation (BNNTs-CNRC).

La Figure 7.10 rapporte les distributions d'intensité de luminescence moyenne, mesurées par BNNT, en fonction du temps d'encapsulation pour les différentes conditions étudiées :

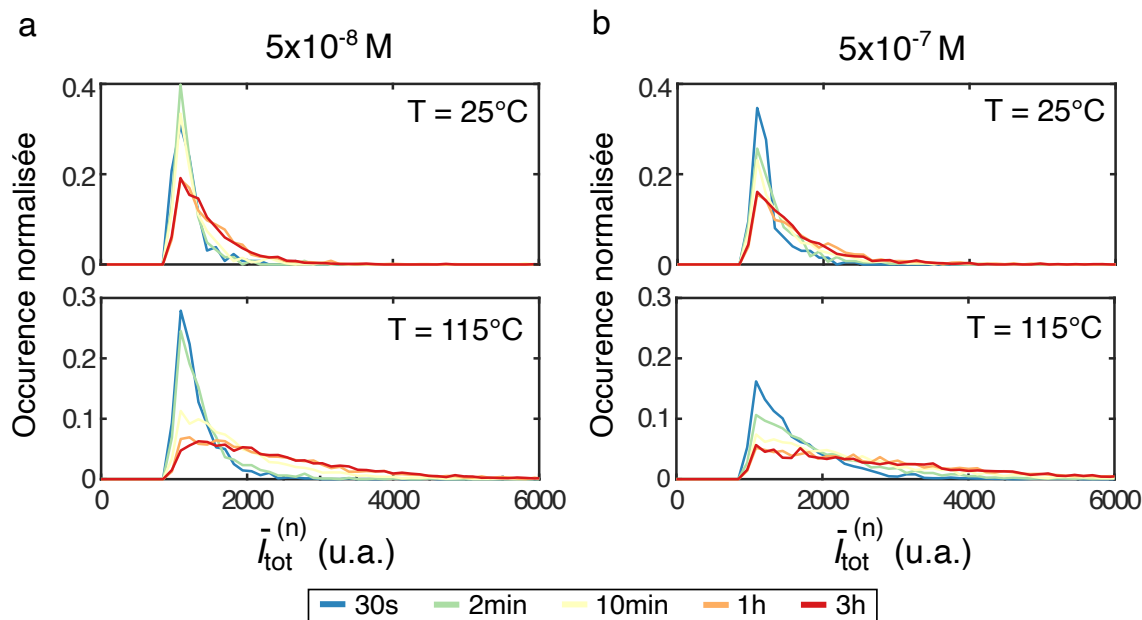


Figure 7.10 Distributions d'intensité de luminescence intégrée, moyennée par BNNT, en fonction du temps d'encapsulation pour une concentration de 6T de a) $5 \times 10^{-8} \text{ M}$ et de b) $5 \times 10^{-7} \text{ M}$ et deux températures d'encapsulation (BNNTs-CNRC).

On remarque un élargissement des distributions suivant l'augmentation du temps d'encapsulation, ce qui est probablement dû à l'augmentation de l'hétérogénéité dans le remplissage. Principalement, on remarque à 115°C que pour des temps d'encapsulation supérieurs à une heure, les distributions sont extrêmement semblables peu importe la concentration. La corrélation entre le diamètre et l'intensité à la Figure 7.9 suggère que des BNNTs de tous les diamètres peuvent se remplir après trois heures d'encapsulation à $5 \times 10^{-7} \text{ M}$ et 115°C . Puisque la distribution d'intensité par nanotube mesurée à $5 \times 10^{-8} \text{ M}$ est identique à celle mesurée à plus haute concentration, il s'ensuit que l'encapsulation devrait être également favorable pour tous les diamètres dans ces conditions.

L'intensité moyenne rapportée à la Figure 7.7 est donc modulée par les nanotubes de grands diamètres qui peuvent naturellement accommoder plus de molécules. En ce sens, le rehaussement de l'intensité à haut temps d'encapsulation est davantage relié à un plus grand nombre d'émetteurs qu'à un effet de résonance du double agrégat, tel qu'observé dans le cas des SWCNTs. De plus, considérant que nous avons possiblement plusieurs types d'agrégations complexes (triple agrégat et autres) il est difficile de déterminer si un décalage spectral de

la résonance est associée à tous ces états d'agrégation, comme il avait établi précédemment pour le double agrégat dans les SWCNTs [78]. Cette diversité dans le diamètre encourage la formation d'agrégats plus complexes que ceux observés dans les SWCNTs. La Figure 7.11 présente des images de microscopie en transmission à haute résolution (HRTEM) indiquant la formation progressive de simples, doubles et triples agrégats de 6T dans BNNTs à double paroi avec $d_{\text{inter}} < 2$ nm. On remarque qu'une petite différence dans le diamètre interne affecte fortement l'agrégation des molécules encapsulées. En effet, un diamètre interne de 0.9 nm permet d'accueillir seulement une rangée de molécules, tandis que deux rangées sont identifiables lorsque le diamètre interne est égal à 1 nm. De plus, le confinement affecte l'organisation des molécules. À 1.55 nm, le diamètre interne est suffisamment grand pour accueillir trois rangées de molécules et celles-ci sont ordonnées. Par contre, à plus grand diamètre ($d_{\text{inter}} \approx 7$ nm), l'accumulation des molécules est plutôt amorphe.

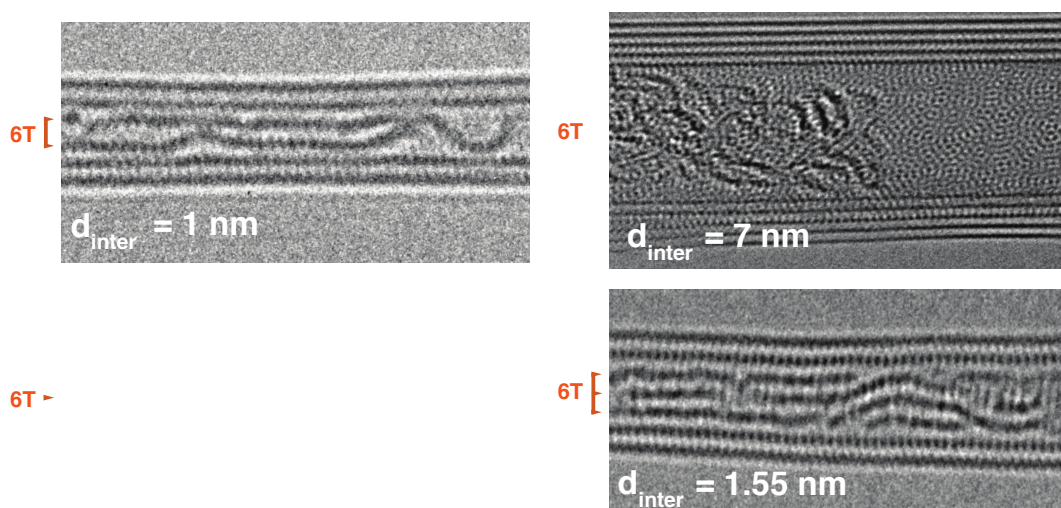


Figure 7.11 Images de HRTEM montrant l'agrégation de molécules de α -sexithiophène en fonction du diamètre interne, d_{inter} , du BNNT. On peut remarquer une accumulation simple agrégat pour $d_{\text{inter}} = 0.9$ nm, double agrégat pour $d_{\text{inter}} = 0.9$ nm, triple agrégat pour $d_{\text{inter}} = 1.55$ nm et une accumulation apparemment amorphe pour des BNNTs de large diamètre ($d_{\text{inter}} = 7$ nm dans cet exemple) (BNNTs-BNNT). Adapté avec permission de [164], © 2020 John Wiley & Sons, Ltd.

Des études futures permettraient d'explorer de manière systématique le lien entre la modulation du signal de luminescence dû aux différents types d'agrégation comparativement à l'augmentation du signal simplement relié à l'augmentation du nombre de molécules encapsulées. À la Figure 7.7, il est donc probable que la distribution élargie et hétérogène des diamètres des BNNTs utilisés empêche d'isoler directement la contribution du double agrégat, dont la formation était corrélée à la hausse marquée de l'intensité au chapitre précédent.

7.3.5 Résistance à la dégradation et au photoblanchiment

Comme il a été discuté précédemment, le photoblanchiment consiste en la perte permanente de la fluorescence de fluorophores se produisant lors de croisements intersystèmes entre, par exemple, l'état singulet S_1 et l'état triplet T_1 d'un fluorophore. Les interactions entre les fluorophores excités et les molécules d'oxygène peuvent créer des radicaux d'oxygène (ROS), qui sont particulièrement dommageables pour les fluorophores. La probabilité de photoblanchiment dépend de la structure chimique du fluorophore, du temps passé dans l'état triplet, de la réactivité de la molécule et de son environnement. Par contre, le mécanisme exact du photoblanchiment des fluorophores est encore sujet à l'étude [165].

La passivation des colorants avec la gaine diélectrique cristalline des BNNTs est testée par des mesures de stabilité contre le photoblanchiment et les réactions chimiques. Nous avons comparé les propriétés de PL des colorants seuls et des colorants encapsulés déposés sur un substrat inerte de Si/SiO₂ en conditions ambiantes. La Figure 7.12 montre l'évolution temporelle de la PL d'un agrégat de 5 μm de long à une densité de puissance laser typique pour la bio-imagerie ($1.2 \mu\text{W} \cdot \mu\text{m}^{-2}$). À cette densité de puissance, le signal de PL de l'agrégat ne montre pas de perte d'intensité importante en fonction du temps d'exposition, pour une durée de près de huit heures. Ce résultat est également démontré pour un nanohybride composé d'un dérivé de 3,6-Bis[2,2'] bithiophenyl-5-yl-2,5-di-n-octylpyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione (DPP2). Cette stabilité contraste avec le signal rapidement décroissant des colorants non-encapsulés, où le temps de demi-vie de l'émission intégrée ($\tau_{1/2}$) des colorants libres est de quelques minutes, ce qui est typique pour un colorant organique [166]. À l'opposé, l'intensité intégrée de plusieurs colorants@BNNTs était stable jusqu'à 30 heures de mesure.

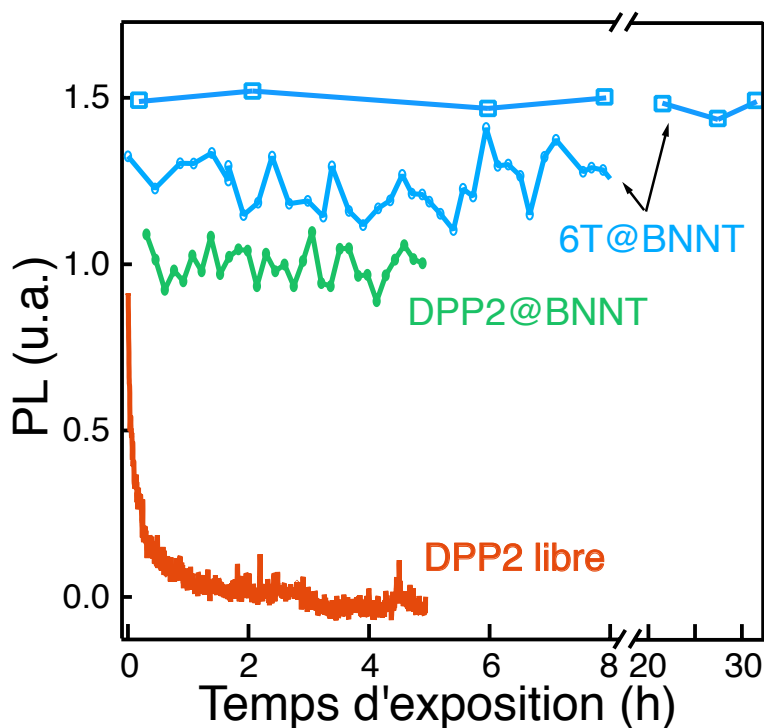


Figure 7.12 Évolution temporelle de la PL intégrée d'agrégats isolés de 6T@BNNTs (bleu) et de DPP2@BNNTs (vert) sur une surface de Si/SiO₂, comparativement au colorant DPP2 libre (rouge), sous une photoexcitation avec une densité de puissance de 1.2 μW.μm⁻² à λ_{ex} = 532 nm (BNNTs-BNNT). Adapté avec permission de [164], © 2020 John Wiley & Sons, Ltd.

La stabilité chimique des nanohybrides a également été testée en utilisant des agrégats individualisés sur Si/SiO₂ exposés à un plasma d'oxygène de 100W pendant 10 minutes. Aucun changement significatif dans la forme du spectre ou l'intensité des agrégats de 6T@BNNT n'est observé, tandis que la réponse de PL du 6T libre disparaît complètement après exposition au plasma d'oxygène. Tous les résultats pointent vers une augmentation de la stabilité photochimique obtenue grâce au confinement dans la cavité des BNNTs.

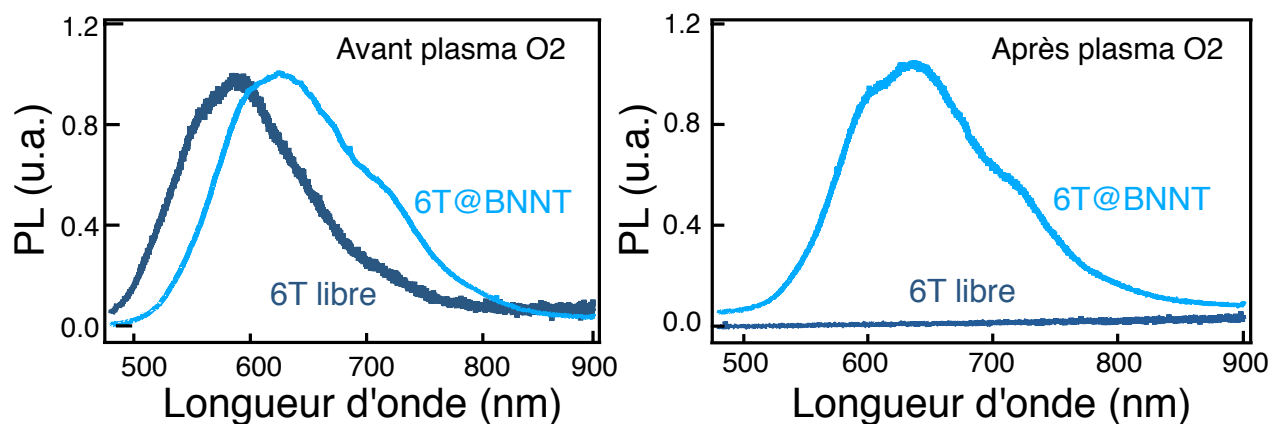


Figure 7.13 Spectres de photoluminescence ($\lambda_{\text{ex}} = 473 \text{ nm}$) démontrant la stabilité chimique de l'hybride 6T@BNNT contre le 6T libre avant (gauche) et après (droite) exposition à un plasma d'oxygène de 100W pendant 10 min (BNNTs-BNNT). Adapté avec permission de [164], © 2020 John Wiley & Sons, Ltd.

7.4 Conclusion

Ce chapitre démontre l'encapsulation de molécules organiques dans des nanotubes de nitrure de bore de petits diamètres ($< 5 \text{ nm}$). L'encapsulation, confirmée par TEM et STEM-EELS, permet la conservation de la fluorescence du colorant et semble s'effectuer principalement par les bouts. L'étude de l'évolution de l'intensité de fluorescence en fonction du temps d'encapsulation confirme que l'encapsulation est également endothermique dans ce système. Par contre, contrairement aux SWCNTs, aucun indicateur clair de double agrégation n'est observé, ce qui peut être expliqué par la présence de différents types d'agrégation pour les molécules suivant le diamètre interne de l'hôte-BNNT, tel qu'observé par HRTEM. Finalement, tel que démontré précédemment pour les SWCNTs, l'encapsulation permet la passivation des colorants et augmente la résistance de ceux-ci au photoblanchiment et à la dégradation photochimique.

CHAPITRE 8 ÉTUDE SPECTRALE DES PROPRIÉTÉS OPTIQUES DES COLORANTS ENCAPSULÉS DANS LES NANOTUBES DE NITRURE DE BORE

8.1 Mise en contexte

Comme il a été discuté précédemment, la désexcitation de la fluorescence démontrée pour les hybrides colorants/SWCNTs permet l'étude de la signature Raman des molécules encapsulées. Nous avons démontré l'intérêt, aux Chapitres 5 et 6, de l'étude de la signature Raman du α -sexithiophène encapsulé dans les SWCNTs en imagerie pour l'étude du mécanisme d'encapsulation de ce système. Au chapitre précédent, nous avons démontré que les nanotubes de nitrure de bore pouvaient être utilisés comme hôtes pour l'encapsulation. En contraste avec les nanohybrides colorants/SWCNTs, les nanohybrides colorants/BNNTs conservent la photoluminescence du colorant en raison de la bande interdite large (~ 5.5 eV) des BNNTs. Nous nous sommes concentrés sur l'étude de l'intensité totale des nanohybrides colorants/SWCNTs, ce qui correspond à intégrer le spectre de PL sur la plage utile du détecteur. Cela nous a permis d'évaluer la dynamique d'encapsulation, le rehaussement d'intensité en fonction du diamètre du nanotube, ainsi que la stabilité temporelle de la PL et la résistance au photoblanchiment.

Dans ce chapitre, nous nous intéressons plutôt à la composante spectrale du signal. Le spectre de photoluminescence (PL) est particulièrement sensible aux arrangements moléculaires [30] et permet d'acquérir de l'information sur l'orientation relative et la symétrie locale des dipôles de transition des transitions vibroniques permises. La signature optique complexe ainsi obtenue peut être décomposée en plusieurs contributions, attribuables notamment à la formation d'agrégats multiples, à la présence d'excimères et à différents transferts d'énergie. Particulièrement, la modification du spectre de PL en fonction de l'agrégation moléculaire a été observée pour un grand nombre de molécules, tels que divers caroténoïdes [167], des semi-conducteurs polymériques [11, 168] ou des hydrocarbures polycycliques aromatiques comme le perylène [169]. Récemment, de larges décalages bathochromes de l'émission ont été rapportés pour des colorants auto-assemblés nitroazo ou cyanine [170], permettant l'imagerie *in vivo* de petits animaux dans la fenêtre du NIR II. Le développement de la compréhension des mécanismes photophysiques complexes impliqués dans les arrangements moléculaires permet donc la capitalisation de la réponse accordable des colorants pour des applications en imagerie ou en photonique.

Dans ce contexte, l'encapsulation de molécules dans une cavité quasi-1D procure un cadre optimal pour l'étude de l'organisation moléculaire. L'encapsulation contraint l'assemblage de molécules et permet, dans certains cas, l'obtention d'agrégations spécifiques typiquement inaccessibles via auto-assemblage. Par l'encapsulation, le diamètre du gabarit conféré par le nanotube a un impact direct sur l'organisation moléculaire et, ultimement, sur les propriétés des molécules encapsulées. En particulier, le système colorants/BNNTs, par sa conservation de la fluorescence et sa gamme relativement large de diamètres accessibles, est un système idéal pour l'étude des phénomènes photophysiques moléculaires impliqués dans les systèmes confinés.

Dans ce chapitre, nous étudions l'impact de l'encapsulation sur les spectres d'absorption et d'émission de trois colorants différents, le α -sexithiophène (6T) et deux dérivés de 3,6-Bis[2,2'] bithiophenyl-5-yl-2,5-di-n-octylpyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione (DPP). Nous montrons que la réponse optique des colorants est fortement modifiée après encapsulation, et nous suggérons quelques pistes pouvant expliquer les spectres atypiques obtenus. Finalement, nous exploitons la composante spectrale du signal des nanohybrides pour démontrer leur utilisation sur un système modèle, *Daphnia Pulex*, comme agent de contraste pour le système digestif. La photostabilité des hybrides et leur faible toxicité permet le suivi *in vivo* des organismes pendant plusieurs heures. Nous avons également mesuré une réponse fortement décalée vers le rouge, ce qui ouvre la porte à l'utilisation de ces nanohybrides comme nanomarqueurs dans le NIR.

8.2 Méthodologie

8.2.1 Sources de nanotubes et purification

Les BNNTs utilisés ainsi que la purification effectuée sont détaillées au chapitre précédent. La source spécifique pour chaque expérience est indiquée aux figures appropriées.

8.2.2 Encapsulation

Dans ce chapitre, les nanohybrides sont étudiés en solution et l'encapsulation est effectuée sur des BNNTs dispersés préalablement dans un solvant et non sur une surface.

6T@BNNT

Dans une expérience typique, 2.5 mg de poudre de 6T est ajoutée à 150 mL de toluène et dispersée par cycles de sonication et chauffage. 2.5 mg de poudre de BNNTs purifiée est ajoutée à la solution et celle-ci est amenée à reflux à 115°C pendant 24 heures. La solution est par la suite lavée dans du solvant propre et filtrée sous-vide au moins 10 fois jusqu'à ce que le filtrat devienne incolore. Dans certains cas, une solution piranha est utilisée pour enlever toutes les molécules de 6T non-encapsulées.

DPP@BNNT

5 mg de poudre de DPP (DPP2 ou DPP3) est solubilisée dans 20 mL de toluène et 5 mg de poudre de BNNTs purifiée est ajoutée à la solution d'encapsulation. La solution est amenée à reflux à 80°C pendant 24 heures. Les étapes de rinçage sont similaires à celles employées pour le 6T@BNNT.

8.2.3 Interaction avec *Daphnia Pulex*

Solubilisation dans eau miliQ

Pour la démonstration avec *Daphnia Pulex*, les colorants@BNNTs sont rincés et filtrés dans de l'eau miliQ ($> 18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$) au moins trois fois suite à l'encapsulation. Ils sont par la suite dispersés dans une solution aqueuse de 1,2-distearoyl-*sn*-glycero-3-phosphoethanolamine-N-[methoxy(polyethylene glycol)] (mPEG-DSPE) à une concentration appropriée, tel que décrit à la référence [171]. La fonctionnalisation non-covalente avec mPEG-DSPE permet la solubilisation des BNNTs dans des milieux aqueux.

Incubation

Les solutions pour incubation avec *Daphnia Pulex* sont préparées à partir d'une solution mère (1 mg/mL) de PEG-colorants@BNNTs par dispersion dans un milieu de culture (FLAMES) à une concentration appropriée, typiquement entre 5 et 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$. Avant chaque incubation, les daphnies sont transférées dans du FLAMES sans algues pour environ 24 heures, permettant le nettoyage du système digestif et limitant la fluorescence provenant des algues pendant l'imagerie. Pour chaque expérience d'incubation, environ cinq daphnies sont transférées dans la solution préparée et sont incubées pendant le temps requis. Après chaque incubation, une goutte de la solution contenant une daphnie est transférée sur une lamelle de verre et est utilisée pour l'imagerie.

8.2.4 Caractérisation

Spectroscopie d'absorption

Les spectres sont acquis à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier Bruker Vertex 80v équipé d'un détecteur de silicium (Si-D510) ou de GaP (D520), d'une source de tungstène et d'un séparateur de faisceau de CaF_2 (T602). Les conditions d'acquisitions des spectres sont une ouverture de 3 mm, une résolution de 128 cm^{-1} , une fréquence de balayage de 10 kHz et une accumulation de 1024 balayages.

Luminescence

Les spectres de luminescence sont acquis à l'aide d'un spectrofluorimètre Horiba JY avec excitation à lampe de Xénon couplée d'un monochromateur double et équipé d'un spectromètre iHR320 avec réseaux de 1800 et de 150 l/mm. Pour les mesures dans le NIR, la détection est effectuée à l'aide d'une barrette InGaAs, tandis que la détection dans le visible est obtenue à l'aide d'un tube photomultiplicateur (R928), refroidis par azote liquide.

Microscopie optique et de fluorescence (visible)

Les images optiques de *Daphnia Pulex* sont obtenues avec un microscope optique conventionnel. Une série de 20 images à différents focus est obtenue pour sonder le volume de la daphnie, et la fonction *auto-blend* de *Photoshop* est utilisée pour reconstruire l'image.

Les images de fluorescence des daphnies sont obtenues avec un microscope confocal d'Olympus équipé d'une source au mercure (U-RFL-T) et d'une caméra digitale CCD (DP71). Les images sont acquises avec un objectif 10X ($\text{NA} = 0.3$) et une combinaison de filtres permettant la triple excitation et la détection simultanée de différentes gammes de longueurs d'onde (filtres U/B/G, optimisés pour la détection des fluorophores DAPI, FITC et TX-RED, Tableau 8.1). Dans tous les cas, les conditions d'acquisition des images de fluorescence sont 1/20 sec. d'exposition ainsi qu'une sensibilité ISO 200.

Imagerie intégrée de fluorescence (NIR)

L'imagerie du tube digestif des daphnies dans le NIR I est obtenue à l'aide du système RIMA de Photon etc. en mode large-bande (*broadband*) équipé d'un filtre passe-haut à 900 nm et d'un objectif 10X ($\text{NA} = 0.25$) d'Olympus. Comme discuté au Chapitre 4, la détection est

Tableau 8.1 Caractéristiques d'excitation et d'émission de la combinaison de filtres utilisés en microscopie de fluorescence.

	Excitation (nm)	Émission (nm)
DAPI	395-410	450-465
FITC	475-490	505-535
TX-RED	560-580	600-650

effectuée à l'aide d'une caméra PIXIS 1024×1024 de Princeton Instrument, qui offre une détection possible jusqu'à 1050 nm.

Imagerie hyperspectrale de fluorescence (NIR)

Les propriétés optiques de l'hybride DPP2@BNNT dans le NIR II sont obtenues à l'aide d'un système d'imagerie IMA de Photon etc. L'excitation est fournie par un laser accordable Ti-Sapph dont la longueur d'onde est fixée à 800 nm. La détection est effectuée à l'aide d'une caméra NIRvana (Princeton Inst.) refroidie par effet Peltier. L'information spectrale est obtenue à l'aide d'un filtre Bragg accordable, similaire à celui utilisé en imagerie Raman (RIMA) et détaillé au Chapitre 4. L'objectif utilisé est un 50X IR (NA = 0.65) d'Olympus, et la densité de puissance est fixée à $1 \mu\text{W} \cdot \mu\text{m}^{-2}$ sur l'échantillon. Pour l'obtention du cube hyperspectral, le temps d'acquisition est de cinq secondes par image, le pas spectral est de 4 nm et le cube obtenu est le résultat de deux accumulations.

8.3 Résultats et discussion

8.3.1 Impact de l'encapsulation étudié par spectroscopies d'absorption et de luminescence

La Figure 8.1 montre les structures chimiques des colorants étudiés (6T, DPP2 et DPP3) ainsi que les solutions obtenues avant et après encapsulation. On remarque, dans tous les cas, un changement de couleur de la solution suite à l'encapsulation, ce qui constitue la première signature qualitative de celle-ci. Le décalage de la résonance associé à ce changement de couleur est cohérent avec des observations similaires effectuées suite à l'encapsulation du α -sexithiophène dans les SWCNTs, et discutées précédemment dans cette thèse.

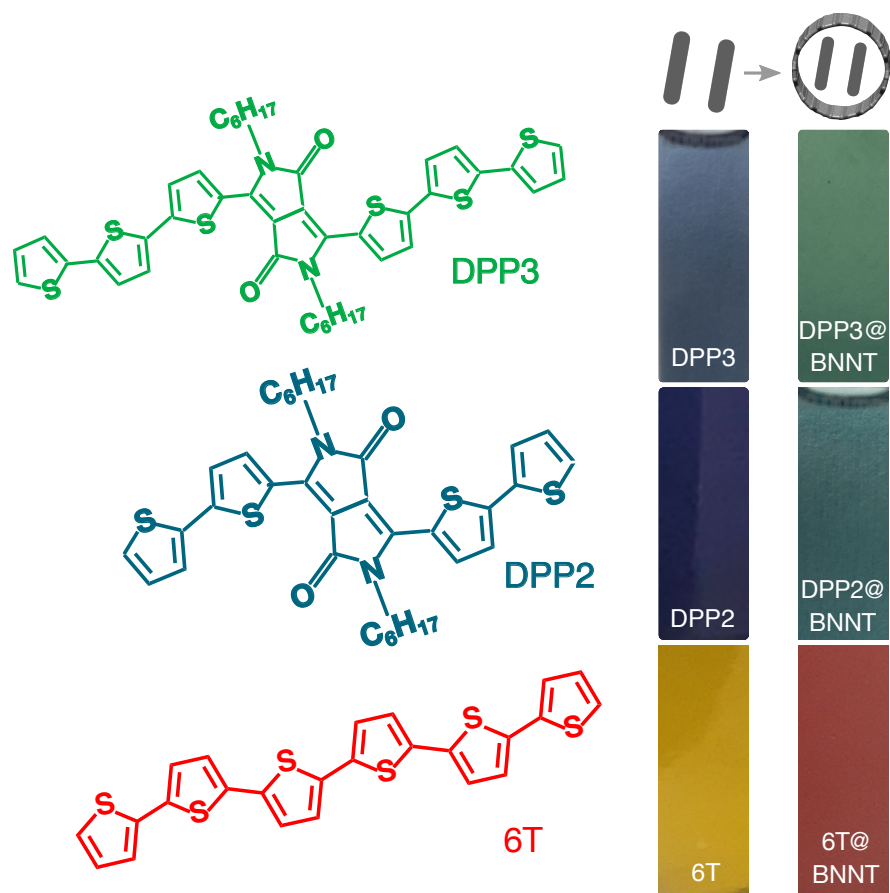


Figure 8.1 Structure chimique des colorants utilisés dans ce chapitre (gauche) et images des solutions obtenues avant et après encapsulation (droite). Les solutions sont obtenues après dispersion dans le DMF (BNNTs-BNNT).

La stabilité des colorants encapsulés en solution est également suggérée qualitativement. La Figure 8.2 présente des solutions de DPP2 et de DPP2@BNNT dans DMF, avant et après exposition à une lampe à spectre intégral pendant 24 heures. On remarque une décoloration importante du colorant seul comparativement au colorant encapsulé. Cette observation concorde avec la stabilité physique et chimique accrue des nanohybrides tel qu'il a été discuté au chapitre précédent.

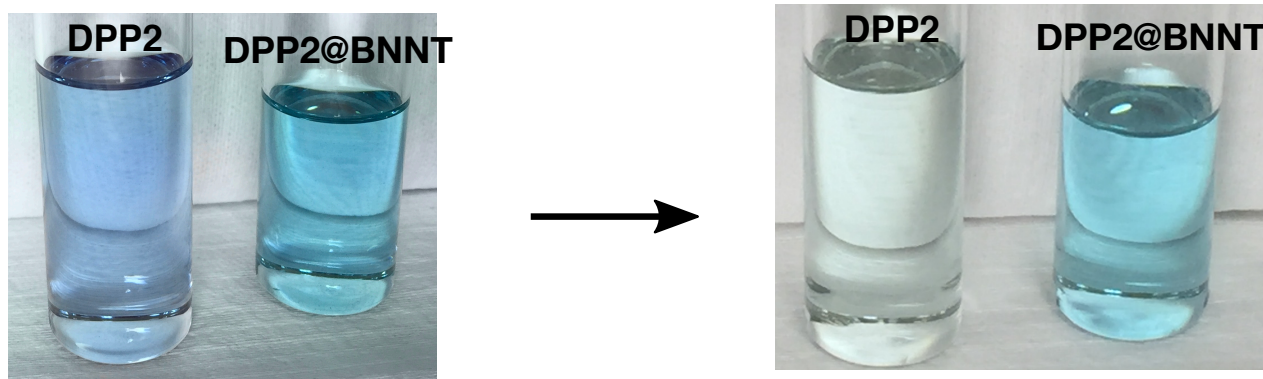


Figure 8.2 Stabilité des solutions de DPP2 et de DPP2@BNNT dans le DMF, avant et après 24h d'exposition à une lampe à spectre intégral (BNNTs-BNNT).

La Figure 8.3 présente une comparaison des spectres d'absorption et d'émission des différents colorants étudiés avant et après encapsulation. Les colorants seuls dans le DMF présentent des spectres d'absorption et de luminescence typiques caractérisés par des progressions vibroniques. Les solutions de colorants@BNNTs, quant à elles, présentent des spectres distincts, caractérisés notamment par un élargissement des bandes et un décalage bathochrome, consistant dans le cas de l'absorption avec le changement de couleur qualitativement observé (Figure 8.1). Les spectres d'émission du DPP3@BNNT et particulièrement du DPP2@BNNT sont en outre significativement décalés, avec des bandes d'émission autour de 900 nm et entre 1050-1200 nm sous excitation respectivement à 690 nm et 800 nm pour le DPP2@BNNT. Pour les nanohybrides, le changement de la longueur d'onde d'excitation modifie significativement la réponse optique mesurée, ce qui n'est ni attendu ni observé avec les colorants libres.

La complexité du système BNNT/colorant est également illustrée à la Figure 8.4 où le spectre d'émission du DPP2@BNNT est rapporté en fonction de la concentration des nanohybrides. On remarque la croissance d'un épaulement à plus haute énergie en parallèle avec la disparition d'un épaulement à plus basse énergie et le décalage bathochrome de la transition principale. Dans le cas du DPP3@BNNT, l'augmentation de la concentration en solution des nanohybrides se traduit par un léger élargissement du spectre.

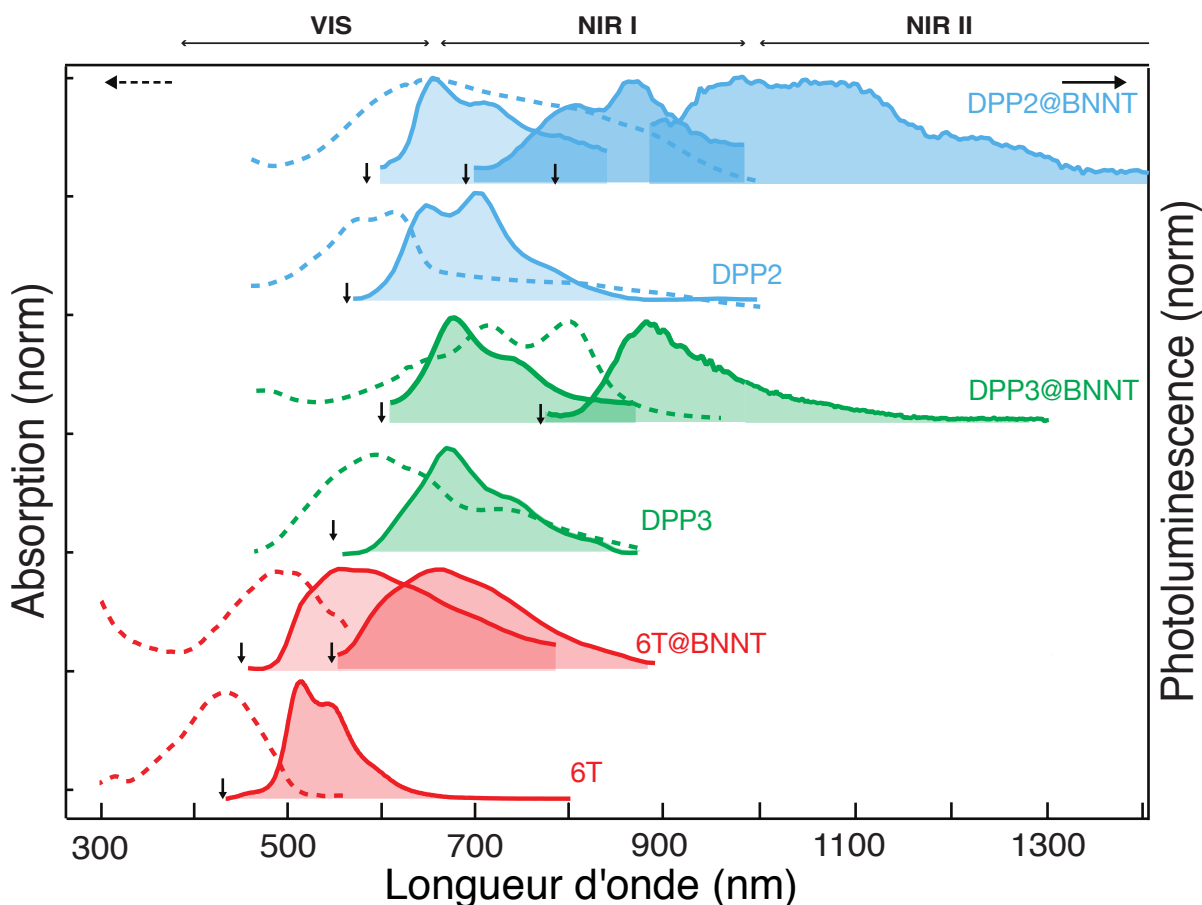


Figure 8.3 Spectres d'absorption (lignes pointillées) et d'émission (lignes pleines) pour les différents colorants et colorants encapsulés dans le DMF. Les flèches verticales indiquent les différentes longueurs d'onde d'excitation (BNNTs-BNNT). Adapté avec permission de [164], © 2020 John Wiley & Sons, Ltd.

8.3.2 Pistes d'interprétation photophysiques

Les spectres présentés aux Figures 8.3 et 8.4 témoignent d'une photophysique complexe emblématique des systèmes moléculaires où de nombreuses contributions peuvent être en compétition ou s'additionner, et dont les effets sont exacerbés par le confinement. Parmi ces contributions, notons la formation d'excimères ainsi que la formation d'agrégats.

Typiquement, l'état excimère est faiblement radiatif [172]. Par contre, il a été suggéré que l'efficacité de la PL associée à l'excimère pouvait être augmentée à basse température, particulièrement en intégrant les molécules de colorants dans une matrice-hôte rigide [72]. Les restrictions conformationnelles imposées lors de l'augmentation de la rigidité de la matrice pendant le refroidissement empêchent la relaxation complète vers la géométrie d'équilibre

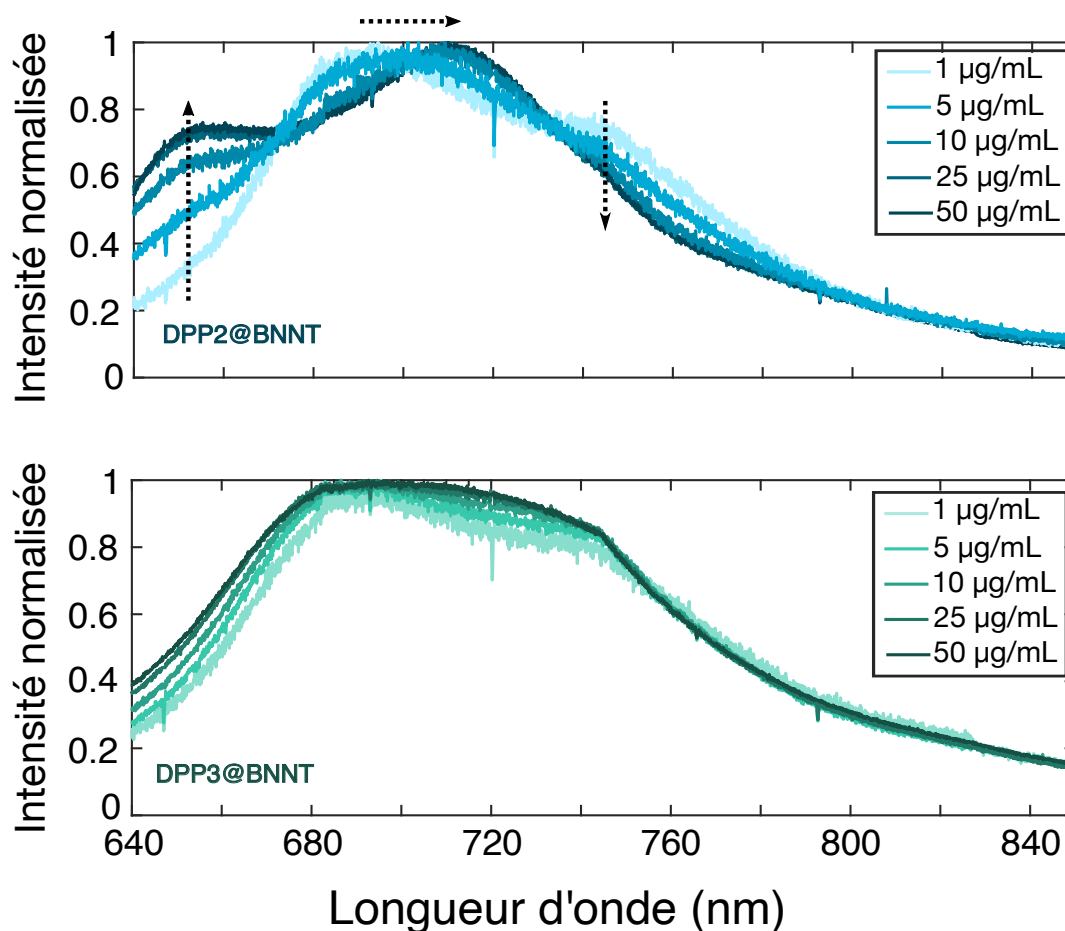


Figure 8.4 Spectres de photoluminescence ($\lambda_{\text{ex}} = 532 \text{ nm}$) du DPP2@BNNT (haut) et du DPP3@BNNT (bas) dans le DMF en fonction de la concentration des nanohybrides. La direction de la flèche suit l'augmentation de la concentration (BNNTs-CNRC).

initiale. Ce phénomène pourrait être analogue au confinement imposé par l'encapsulation des molécules; dans ce cas, l'état excimère pourrait être associé à des rendements quantiques supérieurs à ceux typiquement observés.

Le décalage des bandes d'absorption et d'émission peut également suivre l'agrégation J, H ou mixte, qui sont toutes possibles dans le système étudié. Nous avons mentionné précédemment que le nanotube sert de gabarit pour l'organisation moléculaire lors de l'encapsulation. Les BNNTs utilisés dans le cadre de cette thèse possèdent une distribution de diamètre élargie, avec une moyenne, pour le diamètre interne (d_{inter}), autour de 3 nm (Figure 7.8). Cette diversité dans le diamètre encourage la formation d'agrégats plus complexes que ceux observés dans les SWCNTs, tel que présenté dans les images de HRTEM de la Figure 7.11. L'organisation moléculaire de colorants longilignes en agrégats structurés est cohérente avec les

observations précédentes effectuées dans les SWCNTs. Considérant la large gamme de diamètres présents dans l'échantillon de BNNTs, divers types d'agrégation peuvent être présents et associés à des états face-à-face H, tête-à-queue J ou mixtes HJ. La cohabitation de ces états d'agrégation multiples, comme discuté précédemment, a indéniablement un effet sur les propriétés optiques de l'échantillon ainsi obtenu.

La théorie de Kasha, tel que décrite au Chapitre 2, a été développée pour des agrégats dominés par des interactions intermoléculaires coulombiennes, et constitue le cadre descriptif de l'agrégation H et J. Par contre, considérer à la fois le couplage coulombien (dominant à longue portée), le couplage à courte portée assisté par transfert de charge et le couplage vibronique amène à une théorie étendue reliant l'architecture moléculaire à différents comportements photophysiques complexes [173]. Nous pouvons donc nous attendre à des signatures optiques spécifiques attribuables à des types d'agrégation divers. À la Figure 8.3, nous voyons clairement l'apparition de nouvelles bandes vibroniques qui sont décalées vers l'infrarouge proche lorsque des longueurs d'onde d'excitation sont utilisées en deçà de la bande interdite du monomère. Nous remarquons également que la réponse du nanohybride est dépendante de la longueur d'onde d'excitation. L'élargissement ainsi que l'apparition, suite à l'encapsulation, de nouvelles bandes d'absorption et d'émission pointent vers une population élargie d'émetteurs, où chaque combinaison colorant/BNNT possède un comportement émissif qui dépend du diamètre du BNNT et de l'état d'agrégation du colorant.

En outre, les spectres de la Figure 8.4 démontrent un comportement inhabituel pour l'hybride DPP2@BNNT. On note la présence de points iso-émisifs (analogue aux points isobestiques en absorption [174]), à ~ 675 nm et à ~ 740 nm, dans le spectre d'émission du DPP2@BNNT. La présence de ces points suggère un équilibre entre au moins deux espèces émissives ou bien une réaction de type $A \rightarrow B$. La Figure 8.4 pointe donc vers l'existence de deux régimes où différentes interactions sont dominantes : intra-tubes et inter-tubes. Le premier cas serait principalement mesurable à faible concentration de nanohybrides en solution et réfère à la modification des spectres induite par le confinement des nanotubes. Les interactions inter-tubes seraient, quant à elles, plus importantes lors de l'augmentation de la concentration. Dans les deux cas, les spectres d'absorption et d'émission obtenus dépendent également de la structure exacte du colorant encapsulé, tel que démontré par les résultats différents obtenus pour le DPP2 et le DPP3 encapsulés malgré leur structure chimique similaire (Figure 8.1). Ce résultat renforce la complexité des phénomènes photophysiques mesurés dans les systèmes hybrides.

Les spectres présentés à la Figure 8.3 constituent la première mesure des propriétés photophysiques associées aux hybrides colorants@BNNTs, et illustrent toute la complexité des systèmes moléculaires. Pour systématiquement interpréter la réponse optique et la relier aux différents phénomènes photophysiques, par contre, des études supplémentaires sur des nanotubes triés par diamètre ainsi que des mesures à basse température et en fonction du temps doivent être effectuées. Ultimement, la compréhension poussée de la réponse optique permettra la conception d'applications exploitant les propriétés et la réponse optique spécifique de ces nouveaux nanohybrides. Dans ce contexte, nous présentons aux sections suivantes des exemples d'applications préliminaires de l'hybride colorant@BNNT, capitalisant sur la composante spectrale des spectres tel que présenté à la Figure 8.3.

8.3.3 Application biologique 1 : utilisation comme agent de contraste pour *Daphnia Pulex*

L'imagerie optique est une modalité avec des applications grandissantes dans le domaine biomédical. Comparativement aux méthodes d'imagerie conventionnelles communément utilisées en clinique, l'imagerie optique n'est pas limitée par l'utilisation de radiation ionisante (comme la tomographie par rayons-X), ou par une faible résolution spatiale et temporelle (comme l'imagerie par résonance magnétique). Une approche spécifique en imagerie optique consiste à utiliser des agents de contraste, comme les colorants organiques, ce qui permet le marquage de structures d'intérêts à l'aide de signatures optiques particulières. Par contre, les colorants sont, comme présenté précédemment, intrinsèquement instables et la plupart sont considérés toxiques pour les organismes vivants, limitant leur utilisation dans des systèmes *in vivo* [175]. Au chapitre précédent, nous avons démontré une stabilité accrue du colorant après encapsulation. Dans cette section, nous démontrons que l'utilisation des colorants encapsulés présente un intérêt pour l'imagerie d'un système modèle, *Daphnia Pulex*, dans les milieux aqueux.

Daphnia Pulex est un petit crustacé d'eau douce planktonique qui est considéré comme un outil analytique très sensible pour évaluer la toxicité de produits chimiques présents dans l'environnement, et donc la qualité de l'eau [176]. La genèse de l'écotoxicologie est par ailleurs reliée à l'introduction, au début du 20^e siècle, de *Daphnia* comme système modèle pour l'étude de la toxicité du chlorure de sodium comme stress environnemental [177]. Dans le cadre de la présente section, un avantage important des daphnies est la transparence de leurs tissus dans le visible, ce qui simplifie l'observation des organes internes et, particulièrement, du tube digestif. Lors de l'incubation des daphnies dans des solutions aqueuses de colorants@BNNTs,

celles-ci consomment les nanohybrides suspendus qui se retrouvent par la suite dans le tube digestif.

Une différence de toxicité entre les colorants seuls et encapsulés a premièrement été remarquée. Après un temps d'incubation de quelques minutes, les organismes exposés au 6T seul (concentration = 5 μM) étaient morts, ce qui est cohérent avec la toxicité connue des colorants [175]. Au contraire, les daphnies incubées avec PEG-BNNTs ou PEG-colorants@BNNTs étaient en vie et actives, pour des temps d'incubation variant de quelques minutes à 36 heures à des concentrations entre 10 et 50 $\mu\text{g.ml}^{-1}$. Bien que préliminaire, cette observation concorde avec diverses études notant une faible toxicité associée à l'utilisation des BNNTs fonctionnalisés [162]. La Figure 8.5 #1 montre une image d'une daphnie vivante obtenue au microscope optique, avec le tube digestif bien identifié. Les Figures 8.5 #2 à #5 présentent, quant à elles, les images de daphnies obtenues au microscope de fluorescence après incubation dans différentes solutions. À la Figure 8.5 #2, les daphnies incubées avec PEG-BNNTs (sans colorant) présentent un signal similaire à celui observé pour les daphnies contrôle sans incubation. Les daphnies incubées avec PEG-colorant@BNNTs expriment quant à elles un tube digestif distinctif émettant un signal brillant assigné à la réponse de PL des différents nanohybrides PEG-colorants@BNNTs (Figure 8.5 #3 à #5).

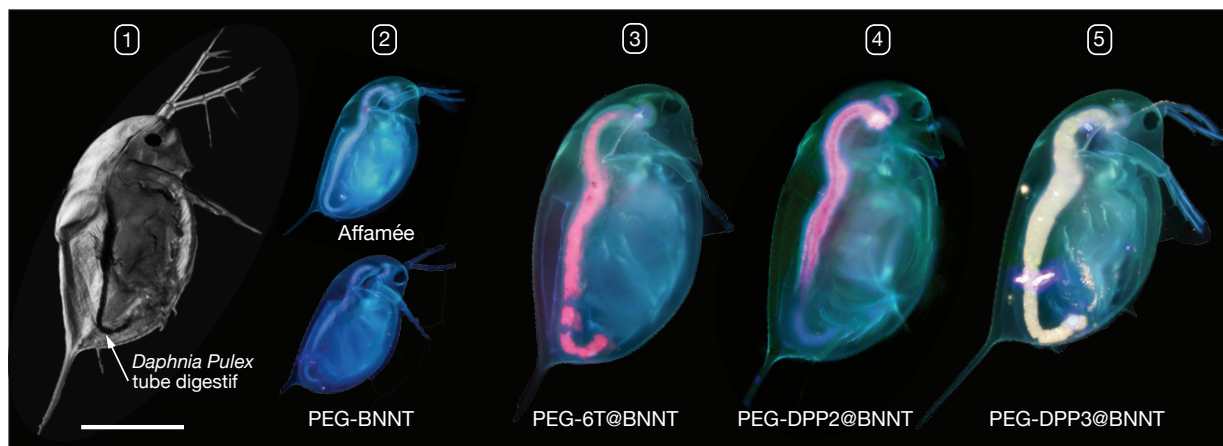


Figure 8.5 Image optique confocale après reconstruction en Z d'une daphnie immobilisée dans un milieu de montage Leica (#1). Images de PL obtenues par un microscope de fluorescence équipé de filtres U/B/G et d'un objectif 10X de daphnies vivantes avec le tube digestif vide (affamée, image de haut #2) et après incubation dans des solutions de BNNTs sans colorants (image de bas #2), 6T@BNNT (#3), DPP2@BNNT (#4) et DPP2@BNNT (#5). La barre d'échelle est de 200 μm pour les images #1, #3 à #5 et de 400 μm pour #2 (BNNTs-BNNT). Adapté avec permission de [164], © 2020 John Wiley & Sons, Ltd.

La photostabilité des nanohybrides durant l'imagerie de fluorescence *in vivo* des daphnies, sous excitation continue, a également été évaluée (Figure 8.6). Les daphnies étaient maintenues en vie durant les trois premières heures de l'expérience en ajoutant continuellement du FLAMES pour maintenir la température et compenser l'évaporation de l'eau sous le microscope. On remarque que l'intensité de PL, enregistrée à chaque trois minutes à six différents points du tube digestif, demeure constante avec le temps, ce qui prouve que le photoblanchiment est négligeable même lorsque les nanomarqueurs sont en contact étroit avec les ROS du milieu aqueux présent dans le tube digestif des daphnies (Figure 8.6-i). Ce résultat est cohérent avec ce qui avait été observé précédemment pour les colorants encapsulés en solution (Figure 8.2) et sur surface (Chapitre 7). Après la mort de l'organisme, typiquement causée par un séchage du FLAMES, le signal des nanomarqueurs était stable pour un 12 heures d'imagerie additionnelle (Figure 8.6-ii).

Un intérêt particulier lié à la conservation de la fluorescence dans les hybrides BNNTs/colorants est la possibilité d'effectuer de l'imagerie multimodale. L'imagerie optique multimodale a l'avantage d'augmenter la fiabilité des résultats en fournissant de l'information complémentaire lors de la détection. L'intensité de la fluorescence étant typiquement élevée, la détection

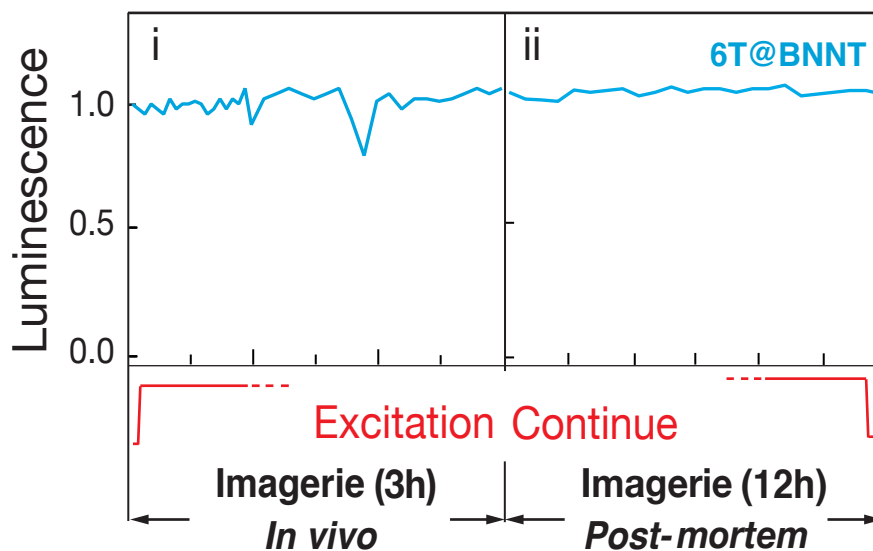


Figure 8.6 Signal intégré et normalisé de luminescence extrait de six différents points du tube digestif d'une daphnie incubée avec 6T@BNNT. L'imagerie est effectuée *in vivo* pour les trois premières heures de la mesure (i), suivi de 12 heures d'imagerie supplémentaire suite au décès de l'organisme (ii). (BNNTs-BNNT). Adapté avec permission de [164], © 2020 John Wiley & Sons, Ltd.

peut être effectuée de manière rapide et préliminaire avec une grande sensibilité à l'aide de cette modalité, suivie d'une caractérisation plus poussée exploitant la diffusion Raman. Dans cette optique, la Figure 8.7 montre le signal Raman des colorants extrait du tube digestif des daphnies. On remarque que la réponse vibrationnelle spécifique des colorants encapsulés demeure intacte, avec les bandes spécifiques aux colorants facilement identifiables. Le signal peut être extrait et identifié du signal de luminescence aisément, dû en partie à l'augmentation de la résonance des colorants pour leur excitation respective (532 nm pour le 6T et 633 nm pour les DPP).

Cette expérience conforte l'utilité du BNNT comme hôte permettant de : A) stabiliser le signal de PL du nanohybride, comme présenté précédemment, B) agir comme barrière protectrice contre les ROS, particulièrement dans les milieux aqueux et C) diminuer la toxicité du colorant à l'organisme vivant. La capacité de mesurer la fluorescence et la réponse Raman de différentes sondes *in situ* pendant un intervalle de temps de plusieurs heures est intéressante pour la bio-imagerie utilisant des sondes multimodales.

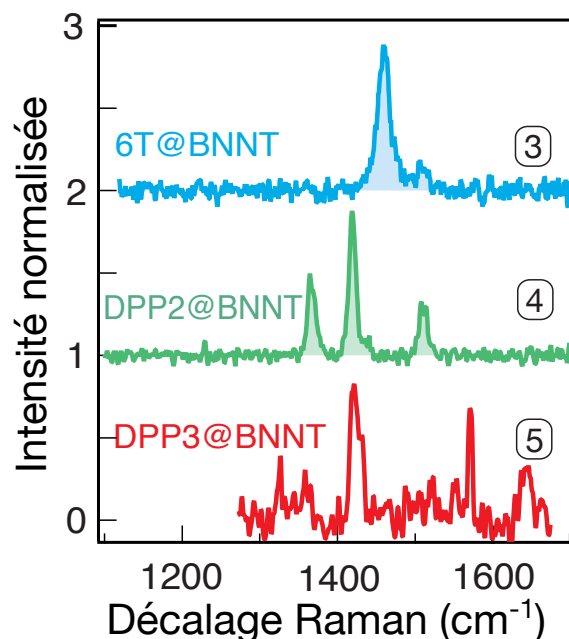


Figure 8.7 Spectres Raman extraits du tube digestif des daphnies incubées avec 6T@BNNT (#3), DPP2@BNNT (#4) et DPP3@BNNT (#5) faisant respectivement référence aux daphnies #3, #4 et #5 de la Figure 8.5. Le spectre du 6T@BNNT est obtenu avec $\lambda_{\text{ex}} = 532 \text{ nm}$, tandis que les spectres du DPP2@BNNT et du DPP3@BNNT sont obtenus avec $\lambda_{\text{ex}} = 633 \text{ nm}$ (BNNTs-BNNT). Adapté avec permission de [164], © 2020 John Wiley & Sons, Ltd.

8.3.4 Application biologique 2 : DPP@BNNT pour l'imagerie dans le NIR

Pour la plupart des modèles animaux étudiés en biologie, l'imagerie optique *in vivo* est limitée dans le visible par l'absorption et la diffusion des photons par les tissus biologiques ainsi que par la forte autofluorescence de ceux-ci. L'imagerie optique est, dans ce cas, restreinte à des profondeurs superficielles. La fenêtre entre 700 et 1700 nm est communément appelée fenêtre biologique puisque l'interaction des photons avec les tissus est réduite et permet l'imagerie en profondeur avec un contraste accru et une meilleure résolution spatiale. L'utilisation de nanosondes actives dans cette gamme de longueurs d'onde permet le marquage de structures d'intérêt et le suivi de phénomènes physiologiques, avec une résolution pouvant atteindre la limite de diffraction. L'expansion de l'imagerie optique de fluorescence à la fenêtre du NIR II (1000-1700 nm) est en outre associée à des améliorations supplémentaires de qualité d'image puisque l'interaction des photons avec les tissus y atteint un minimum. Le développement d'outils pour le NIR II est, par contre, limité en partie par la faible quantité de marqueurs stables émettant dans cette gamme de longueurs d'onde [178].

À partir des résultats de la Figure 8.3, il est clair que les propriétés d'émission du DPP2@BNNT et du DPP3@BNNT permettent la détection dans le NIR. Dans cette optique, la Figure 8.8 montre une image de fluorescence du tube digestif d'une daphnie incubée dans une solution de DPP3@BNNT et récoltée en utilisant un filtre passe-haut à 900 nm et une excitation à 532 nm. Le tube digestif de la daphnie est bien visible, ce qui confirme l'utilité du DPP3@BNNT comme marqueur dans le NIR.

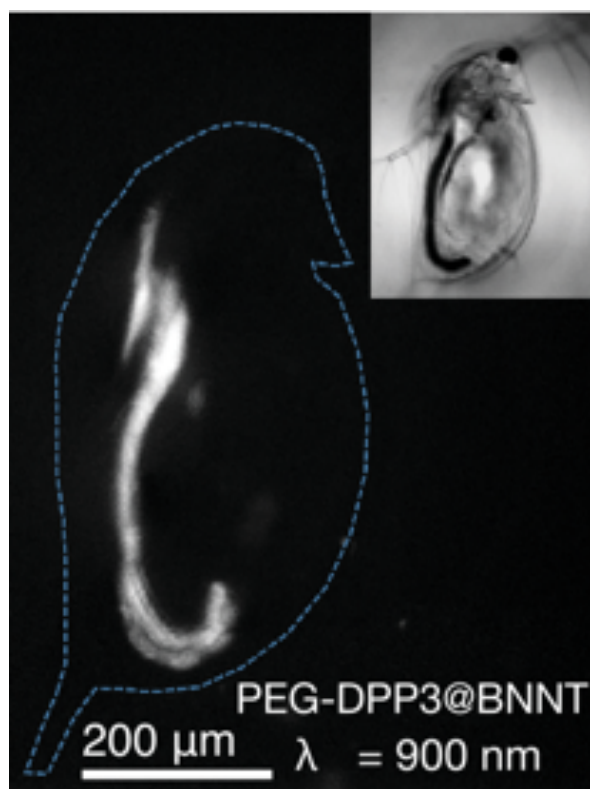


Figure 8.8 Image de fluorescence d'une daphnie récoltée à l'aide d'un filtre passe-haut à 900 nm en utilisant une excitation à $\lambda_{\text{ex}} = 532$ nm. Encadré : Image optique de la daphnie (BNNTs-BNNT). Adapté avec permission de [164], © 2020 John Wiley & Sons, Ltd.

De plus, les propriétés d'émission du DPP2@BNNT présentées à la Figure 8.3 montraient un fort décalage vers le NIR II qui, tel que mentionné précédemment, est une fenêtre optique hautement avantageuse pour la bio-imagerie. La Figure 8.9a montre une image de nano-agrégats de DPP2@BNNT sous excitation à 800 nm et récoltée à une émission de 1194 nm.

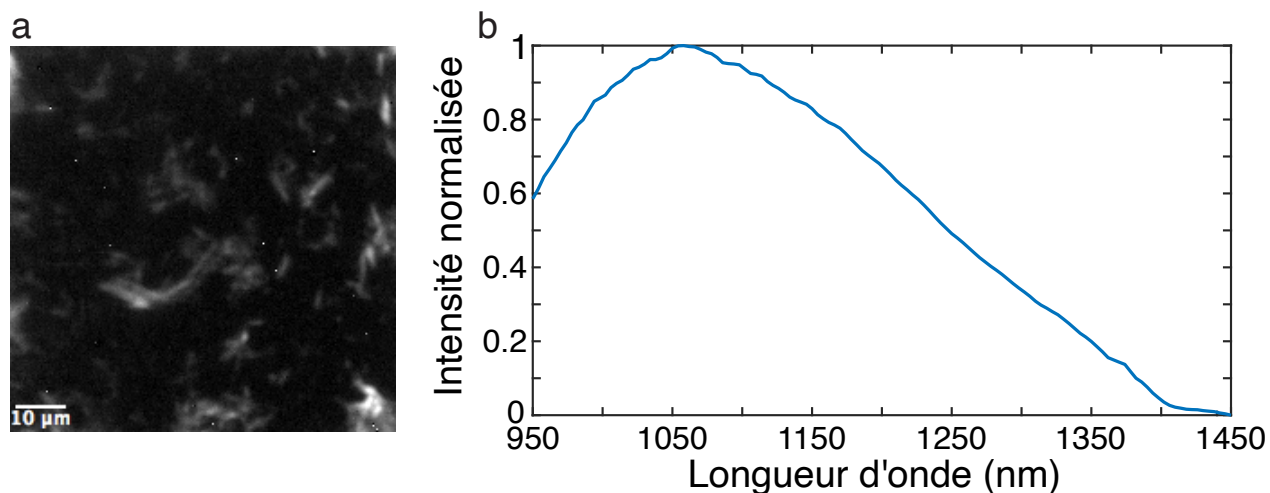


Figure 8.9 a) Image de fluorescence, récoltée à 1194 nm, de nano-agrégats de DPP2@BNNT et b) spectre de fluorescence correspondant intégré sur toute l'image utilisant une excitation à $\lambda_{\text{ex}} = 800$ nm (BNNTs-CNRC). Adapté avec permission de [164], © 2020 John Wiley & Sons, Ltd.

On peut aisément observer des agrégats de différentes tailles sous l'objectif 50X utilisé pour l'imagerie. Le spectre correspondant, intégré sur toute l'image de 8.9a, est présenté à la Figure 8.9b, où on note un maximum d'émission autour de 1050 nm et une intensité détectable jusqu'à 1400 nm. Ce résultat concorde avec les spectres présentés à la Figure 8.3 et illustre l'intérêt de l'utilisation de cet hybride en imagerie biomédicale, pour laquelle la fenêtre du NIR II est particulièrement d'intérêt pour l'imagerie profonde dans les tissus et pour les petits animaux. Les avantages mentionnés précédemment, soit l'augmentation de la stabilité des colorants après l'encapsulation ainsi que la réduction de la toxicité associée au fluorophore par la fonctionnalisation de la matrice-hôte sont également des avantages indéniables associés à cette approche.

8.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons démontré que l'encapsulation de colorants organiques dans les BNNTs modifiait significativement leurs propriétés optiques. Pour les colorants étudiés, le α -sexithiophene, le DPP2 et le DPP3, les spectres d'émission et d'absorption sont élargis, décalés vers le rouge et dépendent de la longueur d'onde d'excitation. Nous avons posé l'hypothèse que cette réponse optique atypique est attribuable à différents phénomènes photophysiques, notamment à la présence d'une population large d'émetteurs, qui serait liée à différents états d'agrégation des colorants.

Nous avons également établi l'intérêt de ces nanohybrides comme agents de contraste biologiques dans un système modèle, *Daphnia Pulex*. Comme suggérée au chapitre précédent, la stabilité de la réponse optique des nanohybrides est également observée en solution, ce qui permet leur utilisation dans des milieux biologiques. Une réduction de la toxicité des nanohybrides, comparativement aux colorants libres, est également notée et renforce la notion de double protection obtenue suite à l'encapsulation. D'une part, la présence de l'hôte-BNNT permet la fonctionnalisation ce qui augmente la solubilité dans les milieux aqueux et réduit la toxicité des colorants pour les organismes vivants. Le BNNT sert également de barrière contre les ROS des milieux biologiques qui contribuent significativement au photoblanchiment des colorants et limitent leur utilisation. Finalement, nous avons exploité la réponse décalée vers le rouge des hybrides DPP2@BNNT et DPP3@BNNT pour l'imagerie dans la fenêtre du NIR. La combinaison des résultats obtenus avec *Daphnia Pulex*, soit la stabilité accrue et la diminution de la toxicité des colorants, avec la réponse optique obtenue dans le NIR permet la conceptualisation de nanohybrides stables qui faciliteraient, par exemple, l'imagerie *in vivo* d'organismes et de petits animaux, ou le suivi de phénomènes biologiques qui s'étendent sur de longues échelles de temps.

CHAPITRE 9 CONCLUSION

9.1 Synthèse des travaux

Cette thèse visait l'élaboration, l'optimisation et la caractérisation de nanohybrides comportant une capsule (nanotube) et un colorant organique encapsulé. Les capsules d'intérêt sont les SWCNTs et les BNNTs, qui permettent l'élaboration de nanohybrides complémentaires permettant respectivement l'exploitation du signal Raman et de la fluorescence du colorant.

Dans un premier temps, le système mol@SWCNT a été étudié. Nous avons démontré le potentiel de l'imagerie Raman sur un système modèle composé de SWCNTs ultra-longs ($> 30 \mu\text{m}$) et de α -sexithiophène. Il a été montré que l'encapsulation dans les SWCNTs s'effectuait majoritairement par les bouts et que les molécules pouvaient diffuser sur de grandes longueurs dans le nanotube. La caractérisation par imagerie Raman a par la suite été appliquée pour l'étude statistique d'une population large de SWCNTs courts ($< 5 \mu\text{m}$). Une méthode d'analyse a été développée, permettant la segmentation des nanotubes. L'impact des principaux paramètres d'encapsulation (concentration, température), sur l'évolution temporelle de l'encapsulation a été évalué en utilisant l'intensité de la bande Raman du α -sexithiophène comme métrique. Il a été démontré que, dans les conditions utilisées pour l'expérience, l'augmentation de la concentration accélérât la cinétique, alors qu'une hausse de la température permettait un meilleur rendement d'encapsulation. En évaluant la relation entre la fraction d'encapsulation (c.-à-d. le ratio entre le nombre de pixels présentant un signal mesurable attribué au 6T et le nombre de pixels total attribué à un nanotube) et l'intensité de la bande Raman du 6T, un processus d'encapsulation séquentiel a été proposé, où une première rangée complète de 6T encapsule préalablement au début de l'encapsulation d'une deuxième rangée. Les données obtenues ont permis de poser un mécanisme global d'encapsulation impliquant une interaction des molécules avec la surface extérieure avant l'encapsulation finale.

Par la suite, l'encapsulation du α -sexithiophène dans les BNNTs a été évaluée. La conservation de la fluorescence des colorants avait été hypothétisée étant donné la large bande interdite de la capsule limitant les effets de transferts d'énergie, mais n'avait jamais été démontré pour des BNNTs de petits diamètres ($< 5 \text{ nm}$). Nous avons démontré que les colorants conservent effectivement leur fluorescence suite à l'encapsulation dans les BNNTs, et que la stabilité du signal optique associé est améliorée par le confinement. Comme pour les SWCNTs, l'encapsulation dans les BNNTs semble endothermique, mais aucun indicateur d'agrégation spécifique

n'a été noté, ce qui est attribué à la distribution plus large de diamètres des BNNTs étudiés pouvant accommoder différents types d'agrégation. Finalement, les propriétés optiques de différentes molécules, le α -sexithiophène et des dérivés de diketopyrrolopyrrole, ont été évaluées après encapsulation dans les BNNTs. Une réponse atypique large et fortement décalée vers le rouge a été mesurée et pourrait être attribuable à différents effets, notamment la présence d'agrégats multiples qui modulent les spectres mesurés. L'application de ces hybrides a par la suite été démontrée dans un cas modèle d'interaction avec *Daphnia Pulex*. Cette démonstration illustre l'effet de double-protection attribuable à la capsule, c'est-à-dire l'augmentation de la stabilité des colorants et la diminution de la toxicité à l'organisme. La réponse décalée vers le rouge permet également la détection des nanohybrides DPP@BNNTs dans le NIR, qui représente une gamme de longueurs d'onde particulièrement intéressante en imagerie optique.

Il est d'intérêt de mentionner ici la problématique principale soulignée dans l'introduction : **l'encapsulation est un phénomène probabiliste et l'obtention d'une structure possédant des propriétés connues et contrôlées est difficile**. Dans cette thèse, nous proposons un cadre d'analyse original permettant l'étude de l'encapsulation par le suivi du signal Raman des molécules encapsulées dans les SWCNTs. Contrairement aux méthodes habituellement utilisées pour la caractérisation du système, l'analyse proposée permet l'étude simultanée du comportement individuel et global de celui-ci, ce qui est particulièrement utile pour l'étude de matériaux hétérogènes. L'investigation de l'évolution transitoire du système nous a permis de confirmer certains aspects de l'encapsulation proposés précédemment, notamment le caractère séquentiel de l'encapsulation [78] ainsi que la participation de la surface externe lors du processus [126,127]. Par l'application de notre méthode d'analyse, nous avons également exploré l'effet des paramètres d'encapsulation ainsi qu'explicité leur impact sur l'intensité Raman obtenue et le degré de remplissage des nanotubes. Ces informations sont indéniablement cruciales pour l'obtention d'une structure qui possède des propriétés contrôlées. En outre, le cadre d'analyse proposé est versatile et est applicable à d'autres situations plus complexes (par exemple la co-encapsulation de deux molécules ou plus), ce qui permettrait un meilleur contrôle sur l'hybride ultimement obtenu.

Nous démontrons également pour la première fois l'encapsulation de molécules organiques dans des BNNTs de petits diamètres pour des applications optiques. La résistance à la dégradation de molécules encapsulées avait été préalablement démontrée lors de l'encapsulation dans les SWCNTs. Cette stabilité accrue avait également été suggérée suite à l'encapsulation dans les BNNTs, via l'augmentation de la résistance thermique de certains matériaux [97] et la conservation de l'activité biologique de composés thérapeutiques [93,95]. Par contre,

la stabilité de la fluorescence des colorants n'avait jamais été montré explicitement après leur encapsulation dans les BNNTs. Également, puisque le processus d'encapsulation du système colorants/BNNTs était inexploré antérieurement aux travaux de cette thèse, nous avons pu explorer de manière préliminaire l'effet des paramètres d'encapsulation sur le rendement d'encapsulation et démontrer que l'encapsulation dans les BNNTs est thermiquement activée. Les résultats obtenus permettent l'augmentation de la compréhension des phénomènes de confinement dans les cavités quasi-1D pour un meilleur contrôle de ceux-ci.

9.2 Limitations

Outre les résultats principaux associés aux travaux effectués dans le cadre de la thèse, nous avons également recensé quelques limitations quant aux conclusions et à l'analyse qui sont détaillées plus bas.

Le mécanisme d'encapsulation détaillé au Chapitre 6 a été formulé pour des SWCNTs préalablement déposés sur une surface, puisqu'il aurait été difficile d'obtenir la flexibilité nécessaire à l'étude de courts temps d'encapsulation en utilisant des nanotubes en solution. De ce fait, les conclusions associées au mécanisme d'encapsulation sont uniquement applicables à ce système mais ne sont pas nécessairement généralisables, ce qui réduit la portée des conclusions proposées. Par contre, certaines études pointent également vers un mécanisme similaire impliquant la surface extérieure peu importe le type d'encapsulation [126, 127], ce qui laisse supposer que le mécanisme mis de l'avant dans les présents travaux serait applicable de manière générale.

Nous avons également noté des limitations quant à l'analyse des données. Notamment, l'analyse des SWCNTs non-résonants, qui constituent le tiers de l'échantillon étudié, est restreinte. En raison des conditions de résonance (Chapitre 2), les SWCNTs résonants associés à la distribution de diamètres étudiée sont majoritairement semi-conducteurs. De ce fait, il aurait été intéressant d'effectuer la même étude en faisant coïncider l'excitation avec la résonance des nanotubes métalliques de la distribution. Cette comparaison aurait pu enrichir l'analyse en révélant de possibles différences dans le processus d'encapsulation pour les deux types de nanotubes. Par contre, des contraintes instrumentales nous ont limité à une seule excitation (à 532 nm) sur l'imageur Raman. En outre, la comparaison directe de l'encapsulation dans les SWCNTs métalliques et semi-conducteurs est difficile si différents instruments sont utilisés pour la caractérisation.

Une autre limitation concerne l'analyse du processus d'encapsulation dans les BNNTs. Contrairement aux SWCNTs, les BNNTs ne possèdent pas de signal intrinsèque dans la gamme de détection accessible au système d'imagerie RIMA. La réponse Raman associée aux BNNTs est habituellement étudiée hors résonance en raison de leur large bande interdite et est donc très faible, particulièrement en comparaison avec la fluorescence associée aux molécules encapsulées. L'impossibilité de corrélérer le signal intrinsèque des BNNTs avec le signal intégré de PL limite les études plus poussées du système. Pour contourner cette limitation, nous avons comparé des BNNTs identifiés par leur signal de PL avec des mesures par AFM en utilisant des substrats avec marqueurs de position. Par contre, cette analyse ne peut pas être effectuée de manière statistique.

9.3 Perspectives et travaux futurs

Étude *in situ* de l'encapsulation. Au Chapitre 6, nous avons étudié l'évolution transitoire du système, ce qui nous a permis de postuler un mécanisme d'encapsulation. Par contre, les données obtenues sont discrètes et rapportent l'état du système à des temps prédéfinis. Une étape supplémentaire serait donc d'évaluer l'encapsulation de manière continue, par exemple en étudiant le système *in situ*. Pour ce faire, les SWCNTs ultra-longs utilisés au Chapitre 5 seraient particulièrement appropriés, puisque qu'ils sont assez longs pour être facilement résolus en imagerie. Les données en continu de l'encapsulation *in situ* pourraient être obtenues en utilisant, par exemple, un filtre passe-bande dont la largeur permettrait d'isoler le signal Raman de la molécule encapsulée. Ces données pourraient être par la suite corrélées avec la position de la bande G des nanotubes obtenue en utilisant un second filtre passe-bande approprié. Outre l'étude de la dynamique du système, ces travaux permettraient l'évaluation directe de la diffusion de molécules organiques dans des systèmes confinés.

Expansion du cadre d'analyse statistique des mol@SWCNT. Un avantage important de la méthode d'analyse proposée au Chapitre 6, notamment la segmentation des SWCNTs et la définition de la fraction encapsulée, est son applicabilité pour l'étude de différents paramètres affectant l'encapsulation. Il aurait été intéressant, par exemple, d'évaluer l'impact d'un changement de solvant sur la cinétique. Dans le même ordre d'idée, la comparaison de l'encapsulation effectuée sur des nanotubes possédant des diamètres plus petits, et pouvant accommoder seulement une rangée de molécules aurait permis d'isoler de manière encore plus évidente la contribution du simple agrégat dans les données obtenues. Cette méthode serait également particulièrement utile pour l'étude de systèmes plus complexes, par exemple lors de la co-encapsulation de deux colorants différents. L'étude de l'évolution de

la signature Raman spécifique à chaque colorant ainsi que la fraction encapsulée correspondante apporterait de l'information cruciale sur les effets de compétition entre les différentes molécules, ainsi que sur la dynamique d'encapsulation associée. À terme, la connaissance de ces effets permettrait l'élaboration contrôlée d'hétérostructures 1D plus complexes tel qu'il a été mentionné précédemment.

Séparation par diamètre des BNNTs. Nous avons souligné au Chapitre 8 la complexité des phénomènes photophysiques impliqués dans les systèmes hybrides composés de BNNTs et de molécules de colorant. La signature optique spécifique peut être reliée à différentes contributions, notamment la formation d'agrégats complexes qui modulent la réponse de luminescence du système. Pour relier systématiquement le signal optique et le type d'agrégation, des méthodes de séparation peuvent être appliquées afin de séparer les BNNTs par diamètre. Par exemple, la séparation par diamètre de SWCNTs a été obtenue par ultracentrifugation par gradient de densité [179]. Une approche similaire serait directement applicable aux BNNTs, permettant l'étude plus poussée de la signature optique obtenue au Chapitre 8.

Études photophysiques du système mol@BNNTs. Outre la séparation des BNNTs par diamètre pour tenter d'isoler la signature optique spécifique aux types d'agrégation, de nombreuses études photophysiques supplémentaires peuvent être effectuées. Dans ce cas, le but serait d'évaluer si d'autres phénomènes peuvent entrer en compétition ou s'additionner à la réponse optique associée à l'agrégation. Puisque le système est largement inexploré, celui-ci se prête particulièrement bien à des études fondamentales. Par exemple, nous avons identifié au Chapitre 8 la possible présence de deux régimes, soit des interactions intra-tubes et inter-tubes. Pour valider cette hypothèse, les transferts d'énergie dans les systèmes mol@BNNTs pourraient être étudiés, par analogie avec les transferts d'énergie excitonique observés dans les SWCNTs de différents diamètres [180–182]. Par contre, le transfert d'énergie serait ici molécule/molécule et l'excitation se ferait au niveau de la molécule. En prenant l'hypothèse que les types d'agrégation spécifiques modulent effectivement le spectre d'émission observé, des phénomènes intéressants pourraient être observés en utilisant des molécules encapsulées dans des BNNTs de différents diamètres. Également, la nano-manipulation du système (par exemple en utilisant un AFM) permettrait de contrôler les nanotubes à proximité (gros diamètre ou petit diamètre), la distance et l'angle entre eux-ci.

Application à des systèmes biologiques dans le NIR II. Il existe peu de marqueurs stables dont l'émission est contenue la gamme du NIR II. Dans les travaux de cette thèse, nous avons montré de manière préliminaire l'application des hybrides mol@BNNT pour des

applications biologiques. Il serait donc particulièrement intéressant d'évaluer le potentiel de ces hybrides pour des applications plus poussées d'imagerie dans le NIR II.

Les outils développés dans le cadre des travaux de cette thèse permettent d'étudier les systèmes mol@NT de différentes façons et ouvrent plusieurs possibilités dans divers domaines. Nous avons étendu les connaissances de la littérature sur l'étude de l'encapsulation dans les SWCNTs en proposant pour la première fois un suivi de la dynamique d'encapsulation de l'hybride mol@SWCNTs et un cadre d'analyse exploitant l'imagerie Raman. Pour les BNNTs, nous avons développé de manière préliminaire un nouveau système permettant l'élaboration de nano-hybrides fluorescents. Dans les deux cas, l'information recueillie contribue au développement de nano-hybrides possédant des propriétés connues et est également instrumentale dans la conceptualisation d'hétérostructures 1D plus complexes.

9.4 Dissémination

Articles revus par les pairs

1. **C. Allard**, L. Schué, F. Fossard, G. Recher, R. Nascimento, E. Flahaut, A. Loiseau, P. Desjardins, R. Martel et E. Gaufrès, "Confinement of dyes inside boron nitride nanotubes, photostable and shifted fluorescence down to the near infrared," *Advanced Materials*, vol. 32, n°. 29, p. 2001429, 2020.
2. G. Robert Bigras, P. Vinchon, **C. Allard**, X. Glad, R. Martel et L. Stafford, "Probing plasma-treated graphene using hyperspectral Raman," *Review of Scientific Instruments*, vol. 91, n°. 6, p. 063903, 2020.
3. E. Gaufrès, S. Marcet, V. Aymong, N. Y-Wa Tang, A. Favron, F. Thouin, **C. Allard**, D. Rioux, N. Cottene, M. Verhaegen et R. Martel, "Hyperspectral Raman imaging using bragg tunable filters of graphene and other low-dimensional materials," *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 49, n°. 1, p. 174-182, 2018.
4. E. Gaufrès, N. Y-Wa Tang, A. Favron, **C. Allard**, F. Lapointe, V. Jourdain, S. Tahir, C.-N. Brosseau, R. Leonelli et R. Martel, "Aggregation control of α -sexithiophene via isothermal encapsulation inside single-walled carbon nanotubes," *ACS Nano*, vol. 10, n°. 11, p. 10220-10226, 2016.

Articles en préparation

1. **C. Allard**, E. Gaufrès, P. Desjardins et R. Martel, " α -sexithiophene encapsulation in single-walled carbon nanotubes probed by statistical Raman Imaging."

2. F. Casteigneau, T.E. Aissou, **C. Allard**, C. Ricolleau, J. Veilleux, R. Martel et N. Braidy, “Novel synthesis pathway of carbon nanohorns by inductively coupled plasma.”
3. S. Mal, L. Duarte, N. Y-Wa Tang, C. David, **C. Allard**, S. Blais-Ouellette, L. Gaboury et R. Martel, “Nanotube-based Raman probes : Targeting Epithelial Markers by Hyperspectral Imaging.”
4. A. Badon, **C. Allard**, F. Fossard, A. Loiseau, L. Cognet, E. Flahaut, N. Izard, R. Martel et E. Gaufrès, “Highly polarized light emission from 6T@BNNT nanohybrids,” arXiv :2101.01410.

Présentations orales à des conférences internationales

1. *239th Electrochemical Society Annual Meeting*. “The kinetics of dye encapsulation in Single-Walled Carbon Nanotubes probed by statistical Raman Imaging,” conférence virtuelle, 2021.
2. *The 20th International Conference on the Science and Application of Nanotubes and Low-Dimensional Materials (NT19)*. “Biomedical applications for dyes encapsulated in carbon and boron nitride nanotubes,” Würzburg, Germany, 2019.
3. *Lavoisier Discussions – Graphene and Co*. “Dyes encapsulated in carbon and boron nitride nanotubes for biomedical applications,” Paris, France, 2018.

Présentations d’affiches

1. **C. Allard**, E. Gaufrès, P. Desjardins et R. Martel, “Raman imaging study of α -sexithiophene encapsulation in single-walled carbon nanotubes,” *2020 Electrochemical Society (ECS) Annual Meeting*, Montréal, Canada, 2020. [annulé].
2. S. Mal, N. Y-Wa Tang, C. David, **C. Allard**, ... et R. Martel, “Dyes encapsulated by single walled carbon nanotubes : a raman nanoprobe of cancer detection,” *2020 Electrochemical Society (ECS) Annual Meeting*, Montréal, Canada, 2020. [annulé].
3. C. David, **C. Allard**, S. Mal, N. Y-Wa Tang et R. Martel, “Optimisation of dyes@SWCNT Raman nanoprobe,” *2020 Electrochemical Society (ECS) Annual Meeting*, Montréal, Canada, 2020. [annulé].
4. F. Casteigneau, **C. Allard**, N. Y-Wa Tang, N. Braidy et R. Martel, “Raman scattering-based nanoprobe using single-wall nanohorns to substitute carbon nanotubes,” *The 102nd Canadian Chemistry Conference and Exhibition (CCCE2019)*, Québec, Canada, 2019.
5. S. Mal, C. David, N. Y-Wa Tang, **C. Allard**, R. Nascimento, L. Duarte, L. Gaboury et R. Martel, “Covalent bio-functionalization of SWCNTs for targeting breast cancer

- cells,” *Regroupement Québécois sur les Matériaux de Pointe (RQMP) Annual Meeting*, Montréal, Canada, 2019.
6. **C. Allard**, N. Y-Wa Tang, R. Nascimento, E. Gaufrès, P. Desjardins et R. Martel, “Towards multiplexing with dyes encapsulated in carbon nanotubes,” *Regroupement Québécois sur les Matériaux de Pointe (RQPM) Annual Meeting*, Montréal, Canada, 2018.
 7. **C. Allard**, N. Y-Wa Tang, R. Nascimento, E. Gaufrès, P. Desjardins et R. Martel, “Towards multiplexing with dyes encapsulated in carbon nanotubes,” *The 7th International Meeting on the Chemistry of Graphene and Carbon Nanotubes (ChemOnTubes)*, Biarritz, France, 2018.
 8. N. T-Wa Tang, R. Nascimento, **C. Allard**, M. Nguyen, M. Birlea, L. Gaboury et R. Martel, “Carbon nanotube based Raman labels used to image and detect proteins and biomolecules,” *The 9th International Conference on Clinical Vibrational Spectroscopy (SPEC)*, Montréal, Canada, 2016.

Brevets

1. Method of Manufacturing Carbon Nanohorns and the Carbon Nanohorns thus Produced (No 63/199,837).
2. Near-Infrared Fluorescent Nanoprobes (No 17/232,419).

RÉFÉRENCES

- [1] E. E. Jelley, "Spectral absorption and fluorescence of dyes in the molecular state," *Nature*, vol. 138, n° 3502, p. 1009–1010, 1936.
- [2] G. Scheibe, L. Kandler et H. Ecker, "Polymerisation und polymere adsorption als ursache neuartiger absorptionsbanden von organischen farbstoffen," *Naturwissenschaften*, vol. 25, n° 5, p. 75–75, 1937.
- [3] G. Scheibe, "Über die veränderlichkeit der absorptionsspektren in lösungen und die nebervalenzen als ihre ursache," *Angewandte Chemie*, vol. 50, n° 11, p. 212–219, 1937.
- [4] M. Kasha, H. Rawls et M. A. El-Bayoumi, "The exciton model in molecular spectroscopy," *Pure and Applied Chemistry*, vol. 11, n° 3-4, p. 371–392, 1965.
- [5] M. Kasha, "Energy transfer mechanisms and the molecular exciton model for molecular aggregates," *Radiation Research*, vol. 20, n° 1, p. 55–70, 1963.
- [6] E. G. McRae et M. Kasha, "Enhancement of phosphorescence ability upon aggregation of dye molecules," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 28, n° 4, p. 721–722, 1958.
- [7] A. S. Davydov, "The theory of molecular excitons," *Soviet Physics Uspekhi*, vol. 7, n° 2, p. 145, 1964.
- [8] O. Ostroverkhova, "Organic optoelectronic materials : mechanisms and applications," *Chemical Reviews*, vol. 116, n° 22, p. 13 279–13 412, 2016.
- [9] P. D. Pitigala, M. M. Henary, E. A. Owens, A. UnilPerera et K. Tennakone, "Excitonic photovoltaic effect in a cyanine dye molecular assembly electronically coupled to n-and p-type semiconductors," *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, vol. 325, p. 39–44, 2016.
- [10] G. Chen, H. Sasabe, W. Lu, X.-F. Wang, J. Kido, Z. Hong et Y. Yang, "J-aggregation of a squaraine dye and its application in organic photovoltaic cells," *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 1, n° 40, p. 6547–6552, 2013.
- [11] F. C. Spano et C. Silva, "H-and j-aggregate behavior in polymeric semiconductors," *Annual Review of Physical Chemistry*, vol. 65, p. 477–500, 2014.
- [12] M. O'Neill et S. M. Kelly, "Ordered materials for organic electronics and photonics," *Advanced Materials*, vol. 23, n° 5, p. 566–584, 2011.
- [13] S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon," *Nature*, vol. 354, n° 6348, p. 56–58, 1991.

- [14] S. Iijima et T. Ichihashi, "Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter," *Nature*, vol. 363, n°. 6430, p. 603–605, 1993.
- [15] D. Bethune, C. H. Kiang, M. De Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez et R. Beyers, "Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls," *Nature*, vol. 363, n°. 6430, p. 605–607, 1993.
- [16] P. M. Ajayan *et al.*, "Capillarity-induced filling of carbon nanotubes," *Nature*, vol. 361, n°. 6410, p. 333–334, 1993.
- [17] B. W. Smith, M. Monthieux et D. E. Luzzi, "Encapsulated c_{60} in carbon nanotubes," *Nature*, vol. 396, n°. 6709, p. 323–324, 1998.
- [18] S. Manzetti, "Molecular and crystal assembly inside the carbon nanotube : encapsulation and manufacturing approaches," *Advances in Manufacturing*, vol. 1, n°. 3, p. 198–210, 2013.
- [19] T. Takenobu, T. Takano, M. Shiraishi, Y. Murakami, M. Ata, H. Kataura, Y. Achiba et Y. Iwasa, "Stable and controlled amphoteric doping by encapsulation of organic molecules inside carbon nanotubes," *Nature Materials*, vol. 2, n°. 10, p. 683–688, 2003.
- [20] M. Hodak et L. Girifalco, "Ordered phases of fullerene molecules formed inside carbon nanotubes," *Physical Review B*, vol. 67, n°. 7, p. 075419, 2003.
- [21] S. Legoas, R. Dos Santos, K. Troche, V. Coluci et D. Galvao, "Ordered phases of encapsulated diamondoids into carbon nanotubes," *Nanotechnology*, vol. 22, n°. 31, p. 315708, 2011.
- [22] B. Verberck, T. Okazaki et N. V. Tarakina, "Ordered and disordered packing of coronene molecules in carbon nanotubes," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 15, n°. 41, p. 18 108–18 114, 2013.
- [23] Y. Sakane, K. Mouri et K. Shintani, "Morphology of a columnar stack of coronene molecules encapsulated in a single-walled carbon nanotube," *AIP Advances*, vol. 5, n°. 11, p. 117113, 2015.
- [24] K. Mouri et K. Shintani, "Geometrical constraint on stacking of polycyclic aromatic hydrocarbon molecules encapsulated in a single-walled carbon nanotube," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 18, n°. 45, p. 31 043–31 053, 2016.
- [25] A. N. Khlobystov, D. A. Britz, A. Ardavan et G. A. D. Briggs, "Observation of ordered phases of fullerenes in carbon nanotubes," *Physical Review Letters*, vol. 92, n°. 24, p. 245507, 2004.
- [26] A. N. Khlobystov, R. Scipioni, D. Nguyen-Manh, D. A. Britz, D. G. Pettifor, G. A. D. Briggs, S. G. Lyapin, A. Ardavan et R. J. Nicholas, "Controlled orientation of ellipsoidal

- fullerene c 70 in carbon nanotubes,” *Applied Physics Letters*, vol. 84, n° 5, p. 792–794, 2004.
- [27] A. I. Chernov, P. V. Fedotov, I. V. Anoshkin, A. G. Nasibulin, E. I. Kauppinen, V. L. Kuznetsov et E. D. Obraztsova, “Single-walled carbon nanotubes as a template for coronene stack formation,” *Physica Status Solidi (b)*, vol. 251, n° 12, p. 2372–2377, 2014.
- [28] I. V. Anoshkin, A. V. Talyzin, A. G. Nasibulin, A. V. Krasheninnikov, H. Jiang, R. M. Nieminen et E. I. Kauppinen, “Coronene encapsulation in single-walled carbon nanotubes : Stacked columns, peapods, and nanoribbons,” *ChemPhysChem*, vol. 15, n° 8, p. 1660–1665, 2014.
- [29] Y. Iizumi, Z. Liu, K. Suenaga, S. Okada, S. Higashibayashi, H. Sakurai et T. Okazaki, “Molecular arrangements of corannulene and sumanene in single-walled carbon nanotubes,” *ChemNanoMat*, vol. 4, n° 6, p. 557–561, 2018.
- [30] M. A. Loi, J. Gao, F. Cordella, P. Blondeau, E. Menna, B. Bártová, C. Hébert, S. Lazar, G. A. Botton, M. Milko *et al.*, “Encapsulation of conjugated oligomers in single-walled carbon nanotubes : Towards nanohybrids for photonic devices,” *Advanced Materials*, vol. 22, n° 14, p. 1635–1639, 2010.
- [31] Y. Almadori, L. Alvarez, R. Le Parc, R. Aznar, F. Fossard, A. Loiseau, B. Jousset, S. Campidelli, P. Hermet, A. Belhboub *et al.*, “Chromophore ordering by confinement into carbon nanotubes,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, n° 33, p. 19462–19468, 2014.
- [32] A. Rubio, J. L. Corkill et M. L. Cohen, “Theory of graphitic boron nitride nanotubes,” *Physical Review B*, vol. 49, n° 7, p. 5081, 1994.
- [33] N. G. Chopra, R. Luyken, K. Cherrey, V. H. Crespi, M. L. Cohen, S. G. Louie et A. Zettl, “Boron nitride nanotubes,” *Science*, vol. 269, n° 5226, p. 966–967, 1995.
- [34] W. Mickelson, S. Aloni, W.-Q. Han, J. Cumings et A. Zettl, “Packing c60 in boron nitride nanotubes,” *Science*, vol. 300, n° 5618, p. 467–469, 2003.
- [35] J. E. Riggs, Z. Guo, D. L. Carroll et Y.-P. Sun, “Strong luminescence of solubilized carbon nanotubes,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 122, n° 24, p. 5879–5880, 2000.
- [36] M. J. O’connell, S. M. Bachilo, C. B. Huffman, V. C. Moore, M. S. Strano, E. H. Haroz, K. L. Rialon, P. J. Boul, W. H. Noon, C. Kittrell *et al.*, “Band gap fluorescence from individual single-walled carbon nanotubes,” *Science*, vol. 297, n° 5581, p. 593–596, 2002.

- [37] L. Cognet, D. A. Tsyboulski, J.-D. R. Rocha, C. D. Doyle, J. M. Tour et R. B. Weisman, “Stepwise quenching of exciton fluorescence in carbon nanotubes by single-molecule reactions,” *Science*, vol. 316, n° 5830, p. 1465–1468, 2007.
- [38] M. S. Strano, C. B. Huffman, V. C. Moore, M. J. O’Connell, E. H. Haroz, J. Hubbard, M. Miller, K. Rialon, C. Kittrell, S. Ramesh *et al.*, “Reversible, band-gap-selective protonation of single-walled carbon nanotubes in solution,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107, n° 29, p. 6979–6985, 2003.
- [39] M. L. Usrey, E. S. Lippmann et M. S. Strano, “Evidence for a two-step mechanism in electronically selective single-walled carbon nanotube reactions,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 127, n° 46, p. 16 129–16 135, 2005.
- [40] E. Gauffrès, N.-W. Tang, F. Lapointe, J. Cabana, M.-A. Nadon, N. Cottene, F. Raymond, T. Szkopek et R. Martel, “Giant raman scattering from j-aggregated dyes inside carbon nanotubes for multispectral imaging,” *Nature Photonics*, vol. 8, n° 1, p. 72–78, 2014.
- [41] G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus et R. Saito, *Physical properties of carbon nanotubes*. World scientific, 1998.
- [42] S. Reich, J. Maultzsch, C. Thomsen et P. Ordejón, “Tight-binding description of graphene,” *Physical Review B*, vol. 66, n° 3, p. 035412, 2002.
- [43] P. Avouris, “Graphene : electronic and photonic properties and devices,” *Nano Letters*, vol. 10, n° 11, p. 4285–4294, 2010.
- [44] J.-C. Charlier, X. Blase et S. Roche, “Electronic and transport properties of nanotubes,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 79, n° 2, p. 677, 2007.
- [45] P. Kim, T. W. Odom, J.-L. Huang et C. M. Lieber, “Electronic density of states of atomically resolved single-walled carbon nanotubes : Van hove singularities and end states,” *Physical Review Letters*, vol. 82, n° 6, p. 1225, 1999.
- [46] F. Wang, G. Dukovic, L. E. Brus et T. F. Heinz, “The optical resonances in carbon nanotubes arise from excitons,” *Science*, vol. 308, n° 5723, p. 838–841, 2005.
- [47] H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umez, S. Suzuki, Y. Ohtsuka et Y. Achiba, “Optical properties of single-wall carbon nanotubes,” *Synthetic Metals*, vol. 103, n° 1-3, p. 2555–2558, 1999.
- [48] M. Hamon, M. Itkis, S. Niyogi, T. Alvarez, C. Kuper, M. Menon et R. Haddon, “Effect of rehybridization on the electronic structure of single-walled carbon nanotubes,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 123, n° 45, p. 11 292–11 293, 2001.
- [49] L. Malard, M. A. Pimenta, G. Dresselhaus et M. Dresselhaus, “Raman spectroscopy in graphene,” *Physics Reports*, vol. 473, n° 5-6, p. 51–87, 2009.

- [50] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito et A. Jorio, “Raman spectroscopy of carbon nanotubes,” *Physics Reports*, vol. 409, n° 2, p. 47–99, 2005.
- [51] R. Arenal, M.-S. Wang, Z. Xu, A. Loiseau et D. Golberg, “Young modulus, mechanical and electrical properties of isolated individual and bundled single-walled boron nitride nanotubes,” *Nanotechnology*, vol. 22, n° 26, p. 265704, 2011.
- [52] B. E. Belkerk, A. Achour, D. Zhang, S. Sahli, M.-A. Djouadi et Y. K. Yap, “Thermal conductivity of vertically aligned boron nitride nanotubes,” *Applied Physics Express*, vol. 9, n° 7, p. 075002, 2016.
- [53] T. Terao, C. Zhi, Y. Bando, M. Mitome, C. Tang et D. Golberg, “Alignment of boron nitride nanotubes in polymeric composite films for thermal conductivity improvement,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, n° 10, p. 4340–4344, 2010.
- [54] R. Arenal, O. Stéphan, M. Kociak, D. Taverna, A. Loiseau et C. Colliex, “Electron energy loss spectroscopy measurement of the optical gaps on individual boron nitride single-walled and multiwalled nanotubes,” *Physical Review Letters*, vol. 95, n° 12, p. 127601, 2005.
- [55] X. Blase, A. Rubio, S. G. Louie et M. L. Cohen, “Stability and band gap constancy of boron nitride nanotubes,” *EPL (Europhysics Letters)*, vol. 28, n° 5, p. 335, 1994.
- [56] L. Wirtz, A. Marini et A. Rubio, “Optical absorption of hexagonal boron nitride and bn nanotubes,” dans *AIP Conference Proceedings*, vol. 786, n° 1. American Institute of Physics, 2005, p. 391–395.
- [57] L. Wirtz et A. Rubio, “Excitons in boron nitride nanotubes : dimensionality effects,” *Physical Review Letters*, vol. 96, n° 12, p. 126104, 2006.
- [58] A. Zunger, A. Katzir et A. Halperin, “Optical properties of hexagonal boron nitride,” *Physical Review B*, vol. 13, n° 12, p. 5560, 1976.
- [59] J. Lauret, R. Arenal, F. Ducastelle, A. Loiseau, M. Cau, B. Attal-Tretout, E. Rosencher et L. Goux-Capes, “Optical transitions in single-wall boron nitride nanotubes,” *Physical Review Letters*, vol. 94, n° 3, p. 037405, 2005.
- [60] A. Pierret, H. Nong, F. Fossard, B. Attal-Trétout, Y. Xue, D. Golberg, J. Barjon et A. Loiseau, “Role of structural defects in the ultraviolet luminescence of multiwall boron nitride nanotubes,” *Journal of Applied Physics*, vol. 118, n° 23, p. 234307, 2015.
- [61] Y. Huang, J. Lin, C. Tang, Y. Bando, C. Zhi, T. Zhai, B. Dierre, T. Sekiguchi et D. Golberg, “Bulk synthesis, growth mechanism and properties of highly pure ultrafine boron nitride nanotubes with diameters of sub-10 nm,” *Nanotechnology*, vol. 22, n° 14, p. 145602, 2011.

- [62] P. Jaffrennou, J. Barjon, T. Schmid, L. Museur, A. Kanaev, J.-S. Lauret, C. Zhi, C. Tang, Y. Bando, D. Golberg *et al.*, “Near-band-edge recombinations in multiwalled boron nitride nanotubes : Cathodoluminescence and photoluminescence spectroscopy measurements,” *Physical Review B*, vol. 77, n°. 23, p. 235422, 2008.
- [63] P. Jaffrennou, J. Barjon, J.-S. Lauret, A. Maguer, D. Golberg, B. Attal-Trétout, F. Ducastelle et A. Loiseau, “Optical properties of multiwall boron nitride nanotubes,” *Physica Status Solidi (b)*, vol. 244, n°. 11, p. 4147–4151, 2007.
- [64] J. R. Lakowicz, *Principles of fluorescence spectroscopy*. Springer science & business media, 2013.
- [65] B. Schrader, *Infrared and Raman spectroscopy : methods and applications*. John Wiley & Sons, 2008.
- [66] J. C. Lindon, G. E. Tranter et D. Koppenaal, *Encyclopedia of spectroscopy and spectrometry*. Academic Press, 2016.
- [67] P. W. Atkins et J. De Paula, *Physical Chemistry*. Oxford University Press, 2006.
- [68] T. Förster, “Zwischenmolekulare energiewanderung und fluoreszenz,” *Annalen der physik*, vol. 437, n°. 1-2, p. 55–75, 1948.
- [69] B. Valeur et M. N. Berberan-Santos, *Molecular fluorescence : principles and applications*. John Wiley & Sons, 2012.
- [70] J. Birks, “Excimers and exciplexes,” *Nature*, vol. 214, n°. 5094, p. 1187–1190, 1967.
- [71] S. A. Jenekhe et J. A. Osaheni, “Excimers and exciplexes of conjugated polymers,” *Science*, vol. 265, n°. 5173, p. 765–768, 1994.
- [72] A. Musser, S. K. Rajendran, K. Georgiou, L. Gai, R. Grant, Z. Shen, M. Cavazzini, A. Ruseckas, G. A. Turnbull, I. D. W. Samuel *et al.*, “Intermolecular states in organic dye dispersions : excimers vs. aggregates,” *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 5, n°. 33, p. 8380–8389, 2017.
- [73] J. Vollbrecht, “Excimers in organic electronics,” *New Journal of Chemistry*, vol. 42, n°. 14, p. 11 249–11 254, 2018.
- [74] A. Davydov, *Theory of molecular excitons*. Springer, 2013.
- [75] N. J. Hestand et F. C. Spano, “Molecular aggregate photophysics beyond the kasha model : novel design principles for organic materials,” *Accounts of Chemical Research*, vol. 50, n°. 2, p. 341–350, 2017.
- [76] K. Koga, G. Gao, H. Tanaka et X. C. Zeng, “Formation of ordered ice nanotubes inside carbon nanotubes,” *Nature*, vol. 412, n°. 6849, p. 802–805, 2001.

- [77] G. Garcia, I. Ciofini, M. Fernandez-Gomez et C. Adamo, "Confinement effects on uv-visible absorption spectra : β -carotene inside carbon nanotube as a test case," *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 4, n^o. 8, p. 1239–1243, 2013.
- [78] E. Gaufres, N. Y.-W. Tang, A. Favron, C. Allard, F. Lapointe, V. Jourdain, S. Tahir, C.-N. Brosseau, R. Leonelli et R. Martel, "Aggregation control of α -sexithiophene via isothermal encapsulation inside single-walled carbon nanotubes," *ACS Nano*, vol. 10, n^o. 11, p. 10 220–10 226, 2016.
- [79] S. van Bezouw, D. H. Arias, R. Ihly, S. Cambré, A. J. Ferguson, J. Campo, J. C. Johnson, J. Defiliet, W. Wenseleers et J. L. Blackburn, "Diameter-dependent optical absorption and excitation energy transfer from encapsulated dye molecules toward single-walled carbon nanotubes," *ACS Nano*, vol. 12, n^o. 7, p. 6881–6894, 2018.
- [80] T. Okazaki, Y. Iizumi, S. Okubo, H. Kataura, Z. Liu, K. Suenaga, Y. Tahara, M. Yudasaka, S. Okada et S. Iijima, "Coaxially stacked coronene columns inside single-walled carbon nanotubes," *Angewandte Chemie*, vol. 123, n^o. 21, p. 4955–4959, 2011.
- [81] M. Tange, T. Okazaki, Z. Liu, K. Suenaga et S. Iijima, "Room-temperature y-type emission of perylenes by encapsulation within single-walled carbon nanotubes," *Nanoscale*, vol. 8, n^o. 15, p. 7834–7839, 2016.
- [82] T. Koyama, T. Tsunekawa, T. Saito, K. Asaka, Y. Saito, H. Kishida et A. Nakamura, "Synthesis and photophysics of quaterrylene molecules in single-walled carbon nanotubes : Excitation energy transfer between a nanoscale cylinder and encapsulated molecules," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, n^o. 37, p. 21 671–21 681, 2014.
- [83] K. Yanagi, K. Iakoubovskii, H. Matsui, H. Matsuzaki, H. Okamoto, Y. Miyata, Y. Maniwa, S. Kazaoui, N. Minami et H. Kataura, "Photosensitive function of encapsulated dye in carbon nanotubes," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 129, n^o. 16, p. 4992–4997, 2007.
- [84] K. Yanagi, K. Iakoubovskii, S. Kazaoui, N. Minami, Y. Maniwa, Y. Miyata et H. Kataura, "Light-harvesting function of β -carotene inside carbon nanotubes," *Physical Review B*, vol. 74, n^o. 15, p. 155420, 2006.
- [85] J. P. Casey, S. M. Bachilo et R. B. Weisman, "Efficient photosensitized energy transfer and near-ir fluorescence from porphyrin-swnt complexes," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 18, n^o. 13, p. 1510–1516, 2008.
- [86] D. K. Singh, P. K. Iyer et P. Giri, "Role of molecular interactions and structural defects in the efficient fluorescence quenching by carbon nanotubes," *Carbon*, vol. 50, n^o. 12, p. 4495–4505, 2012.

- [87] K. Yanagi, Y. Miyata et H. Kataura, “Highly stabilized β -carotene in carbon nanotubes,” *Advanced Materials*, vol. 18, n^o. 4, p. 437–441, 2006.
- [88] M. Kalbáč, L. Kavan, S. Gorantla, T. Gemming et L. Dunsch, “Sexithiophene encapsulated in a single-walled carbon nanotube : An in situ raman spectroelectrochemical study of a peapod structure,” *Chemistry—A European Journal*, vol. 16, n^o. 38, p. 11 753–11 759, 2010.
- [89] G. Ciofani, S. Danti, G. G. Genchi, B. Mazzolai et V. Mattoli, “Boron nitride nanotubes : Biocompatibility and potential spill-over in nanomedicine,” *Small*, vol. 9, n^o. 9-10, p. 1672–1685, 2013.
- [90] A. Salvetti, L. Rossi, P. Iacopetti, X. Li, S. Nitti, T. Pellegrino, V. Mattoli, D. Golberg et G. Ciofani, “In vivo biocompatibility of boron nitride nanotubes : effects on stem cell biology and tissue regeneration in planarians,” *Nanomedicine*, vol. 10, n^o. 12, p. 1911–1922, 2015.
- [91] G. Ciofani, “Potential applications of boron nitride nanotubes as drug delivery systems,” *Expert Opinion on Drug Delivery*, vol. 7, n^o. 8, p. 889–893, 2010.
- [92] D. García-Toral, M. González-Melchor, J. F. Rivas-Silva, E. Meneses-Juárez, J. Cano-Ordaz et G. H. Coccoletzi, “Dopamine and caffeine encapsulation within boron nitride (14, 0) nanotubes : classical molecular dynamics and first principles calculations,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 122, n^o. 22, p. 5885–5896, 2018.
- [93] M. El Khalifi, J. Bentin, E. Duverger, T. Gharbi, H. Boulahdour et F. Picaud, “Encapsulation capacity and natural payload delivery of an anticancer drug from boron nitride nanotube,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 18, n^o. 36, p. 24 994–25 001, 2016.
- [94] S. Roosta, S. J. Nikkhah, M. Sabzali et S. M. Hashemianzadeh, “Molecular dynamics simulation study of boron-nitride nanotubes as a drug carrier : from encapsulation to releasing,” *RSC Advances*, vol. 6, n^o. 11, p. 9344–9351, 2016.
- [95] J. Niskanen, I. Zhang, Y. Xue, D. Golberg, D. Maysinger et F. M. Winnik, “Boron nitride nanotubes as vehicles for intracellular delivery of fluorescent drugs and probes,” *Nanomedicine*, vol. 11, n^o. 5, p. 447–463, 2016.
- [96] S.-H. Lee, M. J. Kim, S. Ahn et B. Koh, “Purification of boron nitride nanotubes enhances biological application properties,” *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 21, n^o. 4, p. 1529, 2020.
- [97] J.-K. Qin, P.-Y. Liao, M. Si, S. Gao, G. Qiu, J. Jian, Q. Wang, S.-Q. Zhang, S. Huang, A. Charnas *et al.*, “Raman response and transport properties of tellurium atomic chains encapsulated in nanotubes,” *Nature Electronics*, vol. 3, n^o. 3, p. 141–147, 2020.

- [98] S. Cambré, J. Campo, C. Beirnaert, C. Verlackt, P. Cool et W. Wenseleers, “Asymmetric dyes align inside carbon nanotubes to yield a large nonlinear optical response,” *Nature Nanotechnology*, vol. 10, n° 3, p. 248–252, 2015.
- [99] A. Sarkar et T. Daniels-Race, “Electrophoretic deposition of carbon nanotubes on 3-amino-propyl-triethoxysilane (aptés) surface functionalized silicon substrates,” *Nanomaterials*, vol. 3, n° 2, p. 272–288, 2013.
- [100] J. Kong et H. Dai, “Full and modulated chemical gating of individual carbon nanotubes by organic amine compounds,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 105, n° 15, p. 2890–2893, 2001.
- [101] T. H. Tran, J.-W. Lee, K. Lee, Y. D. Lee et B.-K. Ju, “The gas sensing properties of single-walled carbon nanotubes deposited on an aminosilane monolayer,” *Sensors and Actuators B : Chemical*, vol. 129, n° 1, p. 67–71, 2008.
- [102] M. L. Usrey et M. S. Strano, “Adsorption of single walled carbon nanotubes onto silicon oxide surface gradients of 3-aminopropyltri (ethoxysilane) described by polymer adsorption theory,” *Langmuir*, vol. 25, n° 17, p. 9922–9930, 2009.
- [103] S. Wood, J. Wade, M. Shahid, E. Collado-Fregoso, D. D. Bradley, J. R. Durrant, M. Heeney et J.-S. Kim, “Natures of optical absorption transitions and excitation energy dependent photostability of diketopyrrolopyrrole (dpp)-based photovoltaic copolymers,” *Energy & Environmental Science*, vol. 8, n° 11, p. 3222–3232, 2015.
- [104] A. Degli Esposti, M. Fanti, M. Muccini, C. Taliani et G. Ruani, “The polarized infrared and raman spectra of α -t6 single crystal : An experimental and theoretical study,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 112, n° 13, p. 5957–5969, 2000.
- [105] E. Gaufrès, S. Marcet, V. Aymong, N. Y.-W. Tang, A. Favron, F. Thouin, C. Allard, D. Rioux, N. Cottenye, M. Verhaegen *et al.*, “Hyperspectral raman imaging using bragg tunable filters of graphene and other low-dimensional materials,” *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 49, n° 1, p. 174–182, 2018.
- [106] M. De Graef, *Introduction to conventional transmission electron microscopy*. Cambridge university press, 2003.
- [107] K. Yazda, S. Tahir, T. Michel, B. Loubet, M. Manghi, J. Bentin, F. Picaud, J. Palmeri, F. Henn et V. Jourdain, “Voltage-activated transport of ions through single-walled carbon nanotubes,” *Nanoscale*, vol. 9, n° 33, p. 11976–11986, 2017.
- [108] G. F. Schneider, V. E. Calado, H. Zandbergen, L. M. Vandersypen et C. Dekker, “Wedging transfer of nanostructures,” *Nano Letters*, vol. 10, n° 5, p. 1912–1916, 2010.

- [109] M. De Vittorio, M. Todaro, T. Stomeo, R. Cingolani, D. Cojoc et E. Di Fabrizio, “Two-dimensional photonic crystal waveguide obtained by e-beam direct writing of su8-2000 photoresist,” *Microelectronic Engineering*, vol. 73, p. 388–391, 2004.
- [110] A. Barati Farimani et N. R. Aluru, “Spatial diffusion of water in carbon nanotubes : from fickian to ballistic motion,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 115, n°. 42, p. 12 145–12 149, 2011.
- [111] A. Striolo, “The mechanism of water diffusion in narrow carbon nanotubes,” *Nano Letters*, vol. 6, n°. 4, p. 633–639, 2006.
- [112] H. Ye, H. Zhang, Y. Zheng et Z. Zhang, “Nanoconfinement induced anomalous water diffusion inside carbon nanotubes,” *Microfluidics and Nanofluidics*, vol. 10, n°. 6, p. 1359–1364, 2011.
- [113] X. Liu, X. Pan, S. Zhang, X. Han et X. Bao, “Diffusion of water inside carbon nanotubes studied by pulsed field gradient nmr spectroscopy,” *Langmuir*, vol. 30, n°. 27, p. 8036–8045, 2014.
- [114] A. Ghoufi, A. Szymczyk et P. Malfreyt, “Ultrafast diffusion of ionic liquids confined in carbon nanotubes,” *Scientific Reports*, vol. 6, n°. 1, p. 1–9, 2016.
- [115] H. Chen, J. K. Johnson et D. S. Sholl, “Transport diffusion of gases is rapid in flexible carbon nanotubes,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, n°. 5, p. 1971–1975, 2006.
- [116] Z. Mao et S. B. Sinnott, “Predictions of a spiral diffusion path for nonspherical organic molecules in carbon nanotubes,” *Physical Review Letters*, vol. 89, n°. 27, p. 278301, 2002.
- [117] A. Cadena, B. Botka, E. Székely et K. Kamarás, “Encapsulation of sexithiophene molecules in single-walled carbon nanotubes using supercritical co2 at low temperature,” *Physica Status Solidi (b)*, vol. 257, n°. 12, p. 2000314, 2020.
- [118] J. Gao, P. Blondeau, P. Salice, E. Menna, B. Bártová, C. Hébert, J. Leschner, U. Kaiser, M. Milko, C. Ambrosch-Draxl *et al.*, “Electronic interactions between “pea” and “pod” : The case of oligothiophenes encapsulated in carbon nanotubes,” *Small*, vol. 7, n°. 13, p. 1807–1815, 2011.
- [119] Y. Almadori, G. Delport, R. Chambard, L. Orcin-Chaix, A. Selvati, N. Izard, A. Bellboub, R. Aznar, B. Joussetme, S. Campidelli *et al.*, “Fermi level shift in carbon nanotubes by dye confinement,” *Carbon*, vol. 149, p. 772–780, 2019.
- [120] L. Alvarez, Y. Almadori, R. Arenal, R. Babaa, T. Michel, R. Le Parc, J.-L. Bantignies, B. Joussetme, S. Palacin, P. Hermet *et al.*, “Charge transfer evidence between carbon

- nanotubes and encapsulated conjugated oligomers,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, n° 24, p. 11 898–11 905, 2011.
- [121] L. Tang et X. Yang, “Molecular dynamics simulation of c_{60} encapsulation into single-walled carbon nanotube in solvent conditions,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, n° 21, p. 11 783–11 791, 2012.
- [122] M. Yudasaka, K. Ajima, K. Suenaga, T. Ichihashi, A. Hashimoto et S. Iijima, “Nano-extraction and nano-condensation for c_{60} incorporation into single-wall carbon nanotubes in liquid phases,” *Chemical Physics Letters*, vol. 380, n° 1-2, p. 42–46, 2003.
- [123] A. N. Khlobystov, D. A. Britz, J. Wang, S. A. O’neil, M. Poliakoff et G. A. D. Briggs, “Low temperature assembly of fullerene arrays in single-walled carbon nanotubes using supercritical fluids,” *Journal of Materials Chemistry*, vol. 14, n° 19, p. 2852–2857, 2004.
- [124] T. Yumura et W. Yamamoto, “Kinetic control in the alignment of polar π -conjugated molecules inside carbon nanotubes,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 122, n° 31, p. 18 151–18 160, 2018.
- [125] T. W. Chamberlain, A. M. Popov, A. A. Knizhnik, G. E. Samoilov et A. N. Khlobystov, “The role of molecular clusters in the filling of carbon nanotubes,” *ACS Nano*, vol. 4, n° 9, p. 5203–5210, 2010.
- [126] G. Wang, T. Tanaka, M. Koshino, K. Suenaga et H. Kataura, “Filling control of n-type and p-type dopant molecules in single-wall carbon nanotubes,” *Applied Physics Express*, vol. 13, n° 6, p. 065003, 2020.
- [127] H. Ulbricht, G. Moos et T. Hertel, “Interaction of c_{60} with carbon nanotubes and graphite,” *Physical Review Letters*, vol. 90, n° 9, p. 095501, 2003.
- [128] C. T. Kingston, Z. J. Jakubek, S. Dénomée et B. Simard, “Efficient laser synthesis of single-walled carbon nanotubes through laser heating of the condensing vaporization plume,” *Carbon*, vol. 42, n° 8-9, p. 1657–1664, 2004.
- [129] V. Mazet. (2013) Backcor (version 1.4.0.0). [En ligne]. Disponible : <https://www.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/27429-background-correction>
- [130] G. R. Bigras, X. Glad, P. Vinchon, R. Martel et L. Stafford, “Selective nitrogen doping of graphene due to preferential healing of plasma-generated defects near grain boundaries,” *npj 2D Materials and Applications*, vol. 4, n° 1, p. 1–10, 2020.
- [131] G. B. Coleman et H. C. Andrews, “Image segmentation by clustering,” *Proceedings of the IEEE*, vol. 67, n° 5, p. 773–785, 1979.

- [132] T. Alexandrov et J. H. Kobarg, “Efficient spatial segmentation of large imaging mass spectrometry datasets with spatially aware clustering,” *Bioinformatics*, vol. 27, n^o. 13, p. i230–i238, 2011.
- [133] E. Torti, G. Florimbi, F. Castelli, S. Ortega, H. Fabelo, G. M. Callicó, M. Marrero-Martin et F. Leporati, “Parallel k-means clustering for brain cancer detection using hyperspectral images,” *Electronics*, vol. 7, n^o. 11, p. 283, 2018.
- [134] Y. Khouj, J. Dawson, J. Coad et L. Vona-Davis, “Hyperspectral imaging and k-means classification for histologic evaluation of ductal carcinoma in situ,” *Frontiers in Oncology*, vol. 8, p. 17, 2018.
- [135] Z. Ren, L. Sun et Q. Zhai, “Improved k-means and spectral matching for hyperspectral mineral mapping,” *International Journal of Applied Earth Observation and Geoinformation*, vol. 91, p. 102154, 2020.
- [136] V. Inglezakis, M. Fyrillas et J. Park, “Variable diffusivity homogeneous surface diffusion model and analysis of merits and fallacies of simplified adsorption kinetics equations,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 367, p. 224–245, 2019.
- [137] A. Ward et L. Tordai, “Time-dependence of boundary tensions of solutions i. the role of diffusion in time-effects,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 14, n^o. 7, p. 453–461, 1946.
- [138] F. J. Santos, C. A. Nieto de Castro, J. H. Dymond, N. K. Dalaouti, M. J. Assael et A. Nagashima, “Standard reference data for the viscosity of toluene,” *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 35, n^o. 1, p. 1–8, 2006.
- [139] C.-H. Wu, “Adsorption of reactive dye onto carbon nanotubes : equilibrium, kinetics and thermodynamics,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 144, n^o. 1-2, p. 93–100, 2007.
- [140] M. Saxena, N. Sharma et R. Saxena, “Highly efficient and rapid removal of a toxic dye : adsorption kinetics, isotherm, and mechanism studies on functionalized multiwalled carbon nanotubes,” *Surfaces and Interfaces*, vol. 21, p. 100639, 2020.
- [141] Y. Yao, F. Xu, M. Chen, Z. Xu et Z. Zhu, “Adsorption behavior of methylene blue on carbon nanotubes,” *Bioresource Technology*, vol. 101, n^o. 9, p. 3040–3046, 2010.
- [142] Y. Yao, H. Bing, X. Feifei et C. Xiaofeng, “Equilibrium and kinetic studies of methyl orange adsorption on multiwalled carbon nanotubes,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 170, n^o. 1, p. 82–89, 2011.
- [143] G.-C. Chen, X.-Q. Shan, Y.-Q. Zhou, X.-e. Shen, H.-L. Huang et S. U. Khan, “Adsorption kinetics, isotherms and thermodynamics of atrazine on surface oxidized multiwalled carbon nanotubes,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 169, n^o. 1-3, p. 912–918, 2009.

- [144] M. Schwaab, E. Steffani, E. Barbosa-Coutinho et J. B. S. Júnior, “Critical analysis of adsorption/diffusion modelling as a function of time square root,” *Chemical Engineering Science*, vol. 173, p. 179–186, 2017.
- [145] W. J. Weber Jr et J. C. Morris, “Kinetics of adsorption on carbon from solution,” *Journal of the Sanitary Engineering Division*, vol. 89, n^o. 2, p. 31–59, 1963.
- [146] M. Ma, G. Tocci, A. Michaelides et G. Aeppli, “Fast diffusion of water nanodroplets on graphene,” *Nature Materials*, vol. 15, n^o. 1, p. 66–71, 2016.
- [147] Y. Kang, Q. Wang, Y.-C. Liu, J.-W. Shen et T. Wu, “Diameter selectivity of protein encapsulation in carbon nanotubes,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 114, n^o. 8, p. 2869–2875, 2010.
- [148] D. A. Britz et A. N. Khlobystov, “Noncovalent interactions of molecules with single walled carbon nanotubes,” *Chemical Society Reviews*, vol. 35, n^o. 7, p. 637–659, 2006.
- [149] M. A. Islam, M. M. Khan et M. S. Mozumder, “Adsorption equilibrium and adsorption kinetics : a unified approach,” *Chemical Engineering & Technology : Industrial Chemistry-Plant Equipment-Process Engineering-Biotechnology*, vol. 27, n^o. 10, p. 1095–1098, 2004.
- [150] B. Efron et R. J. Tibshirani, *An introduction to the bootstrap*. CRC press, 1994.
- [151] V. Marx, “Probes : paths to photostability,” *Nature Methods*, vol. 12, n^o. 3, p. 187–190, 2015.
- [152] M. Kasha, “Characterization of electronic transitions in complex molecules,” *Discussions of the Faraday society*, vol. 9, p. 14–19, 1950.
- [153] J. Widengren, U. Mets et R. Rigler, “Fluorescence correlation spectroscopy of triplet states in solution : a theoretical and experimental study,” *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 99, n^o. 36, p. 13 368–13 379, 1995.
- [154] R. E. Di Paolo, L. B. Scaffardi, R. Duchowicz et G. M. Bilmes, “Photoisomerization dynamics and spectroscopy of the polymethine dye dtci,” *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 99, n^o. 38, p. 13 796–13 799, 1995.
- [155] D. Thomsson, R. Camacho, Y. Tian, D. Yadav, G. Sforazzini, H. L. Anderson et I. G. Scheblykin, “Cyclodextrin insulation prevents static quenching of conjugated polymer fluorescence at the single molecule level,” *Small*, vol. 9, n^o. 15, p. 2619–2627, 2013.
- [156] K. J. Lee, J. H. Oh, Y. Kim et J. Jang, “Fabrication of photoluminescent dyes/poly (acrylonitrile) coaxial nanotubes using vapor deposition polymerization,” *Chemistry of Materials*, vol. 18, n^o. 21, p. 5002–5008, 2006.

- [157] M. J. Frampton et H. L. Anderson, “Insulated molecular wires,” *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 46, n^o. 7, p. 1028–1064, 2007.
- [158] N. Fakhri, F. C. MacKintosh, B. Lounis, L. Cognet et M. Pasquali, “Brownian motion of stiff filaments in a crowded environment,” *Science*, vol. 330, n^o. 6012, p. 1804–1807, 2010.
- [159] N. Fakhri, A. D. Wessel, C. Willms, M. Pasquali, D. R. Klopfenstein, F. C. MacKintosh et C. F. Schmidt, “High-resolution mapping of intracellular fluctuations using carbon nanotubes,” *Science*, vol. 344, n^o. 6187, p. 1031–1035, 2014.
- [160] A. L. Tiano, C. Park, J. W. Lee, H. H. Luong, L. J. Gibbons, S.-H. Chu, S. Applin, P. Gnoffo, S. Lowther, H. J. Kim *et al.*, “Boron nitride nanotube : synthesis and applications,” dans *Nanosensors, Biosensors, and Info-Tech Sensors and Systems 2014*, vol. 9060. International Society for Optics and Photonics, 2014, p. 906006.
- [161] K. S. Kim, C. T. Kingston, A. Hrdina, M. B. Jakubinek, J. Guan, M. Plunkett et B. Simard, “Hydrogen-catalyzed, pilot-scale production of small-diameter boron nitride nanotubes and their macroscopic assemblies,” *ACS Nano*, vol. 8, n^o. 6, p. 6211–6220, 2014.
- [162] S. Kalay, Z. Yilmaz, O. Sen, M. Emanet, E. Kazanc et M. Çulha, “Synthesis of boron nitride nanotubes and their applications,” *Beilstein Journal of Nanotechnology*, vol. 6, n^o. 1, p. 84–102, 2015.
- [163] H. Cho, S. Walker, M. Plunkett, D. Ruth, R. Iannitto, Y. Martinez Rubi, K. S. Kim, C. M. Homenick, A. Brinkmann, M. Couillard *et al.*, “Scalable gas-phase purification of boron nitride nanotubes by selective chlorine etching,” *Chemistry of Materials*, vol. 32, n^o. 9, p. 3911–3921, 2020.
- [164] C. Allard, L. Schué, F. Fossard, G. Recher, R. Nascimento, E. Flahaut, A. Loiseau, P. Desjardins, R. Martel et E. Gaufres, “Confinement of dyes inside boron nitride nanotubes : photostable and shifted fluorescence down to the near infrared,” *Advanced Materials*, vol. 32, n^o. 29, p. 2001429, 2020.
- [165] C. Galloway, C. Artur, J. Grand et E. Le Ru, “Photobleaching of fluorophores on the surface of nanoantennas,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, n^o. 49, p. 28 820–28 830, 2014.
- [166] C. Eggeling, J. Widengren, R. Rigler et C. Seidel, “Photobleaching of fluorescent dyes under conditions used for single-molecule detection : Evidence of two-step photolysis,” *Analytical Chemistry*, vol. 70, n^o. 13, p. 2651–2659, 1998.

- [167] F. C. Spano, "Analysis of the uv/vis and cd spectral line shapes of carotenoid assemblies : spectral signatures of chiral h-aggregates," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 131, n^o. 12, p. 4267–4278, 2009.
- [168] J. Clark, C. Silva, R. H. Friend et F. C. Spano, "Role of intermolecular coupling in the photophysics of disordered organic semiconductors : aggregate emission in regioregular polythiophene," *Physical Review Letters*, vol. 98, n^o. 20, p. 206406, 2007.
- [169] N. J. Hestand et F. C. Spano, "Interference between coulombic and ct-mediated couplings in molecular aggregates : H-to j-aggregate transformation in perylene-based π -stacks," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 143, n^o. 24, p. 244707, 2015.
- [170] C. Sun, B. Li, M. Zhao, S. Wang, Z. Lei, L. Lu, H. Zhang, L. Feng, C. Dou, D. Yin *et al.*, "J-aggregates of cyanine dye for nir-ii in vivo dynamic vascular imaging beyond 1500 nm," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 141, n^o. 49, p. 19 221–19 225, 2019.
- [171] C. H. Lee, D. Zhang et Y. K. Yap, "Functionalization, dispersion, and cutting of boron nitride nanotubes in water," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, n^o. 2, p. 1798–1804, 2012.
- [172] R. T. Grant, P. Michetti, A. J. Musser, P. Gregoire, T. Virgili, E. Vella, M. Cavazzini, K. Georgiou, F. Galeotti, C. Clark *et al.*, "Efficient radiative pumping of polaritons in a strongly coupled microcavity by a fluorescent molecular dye," *Advanced Optical Materials*, vol. 4, n^o. 10, p. 1615–1623, 2016.
- [173] N. J. Hestand et F. C. Spano, "Expanded theory of h-and j-molecular aggregates : the effects of vibronic coupling and intermolecular charge transfer," *Chemical Reviews*, vol. 118, n^o. 15, p. 7069–7163, 2018.
- [174] A. Al-Wattar et M. Lumb, "On the interpretation of iso-emissive points," *Chemical Physics Letters*, vol. 8, n^o. 4, p. 331–336, 1971.
- [175] R. Alford, H. M. Simpson, J. Duberman, G. C. Hill, M. Ogawa, C. Regino, H. Kobayashi et P. L. Choyke, "Toxicity of organic fluorophores used in molecular imaging : literature review," *Molecular Imaging*, vol. 8, n^o. 6, p. 7290–2009, 2009.
- [176] A. Siciliano, R. Gesuele, G. Pagano et M. Guida, "How daphnia (cladocera) assays may be used as bioindicators of health effects?" *Journal of Biodiversity & Endangered Species*, vol. 2015, 2015.
- [177] E. Warren, "Memoirs : On the reaction of daphnia magna (straus) to certain changes in its environment," *Journal of Cell Science*, vol. 2, n^o. 170, p. 199–224, 1900.
- [178] G. Hong, A. L. Antaris et H. Dai, "Near-infrared fluorophores for biomedical imaging," *Nature Biomedical Engineering*, vol. 1, n^o. 1, p. 1–22, 2017.

- [179] M. S. Arnold, A. A. Green, J. F. Hulvat, S. I. Stupp et M. C. Hersam, “Sorting carbon nanotubes by electronic structure using density differentiation,” *Nature Nanotechnology*, vol. 1, n^o. 1, p. 60–65, 2006.
- [180] H. Qian, C. Georgi, N. Anderson, A. A. Green, M. C. Hersam, L. Novotny et A. Hartschuh, “Exciton energy transfer in pairs of single-walled carbon nanotubes,” *Nano Letters*, vol. 8, n^o. 5, p. 1363–1367, 2008.
- [181] T. Koyama, K. Asaka, N. Hikosaka, H. Kishida, Y. Saito et A. Nakamura, “Ultrafast exciton energy transfer in bundles of single-walled carbon nanotubes,” *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 2, n^o. 3, p. 127–132, 2011.
- [182] H. Qian, C. Georgi, N. Anderson, A. A. Green, M. C. Hersam, L. Novotny et A. Hartschuh, “Exciton transfer and propagation in carbon nanotubes studied by near-field optical microscopy,” *Physica Status Solidi (b)*, vol. 245, n^o. 10, p. 2243–2246, 2008.

ANNEXE A ORGANIGRAMME DE LA MÉTHODE D'ANALYSE DES DONNÉES D'IMAGERIE RAMAN

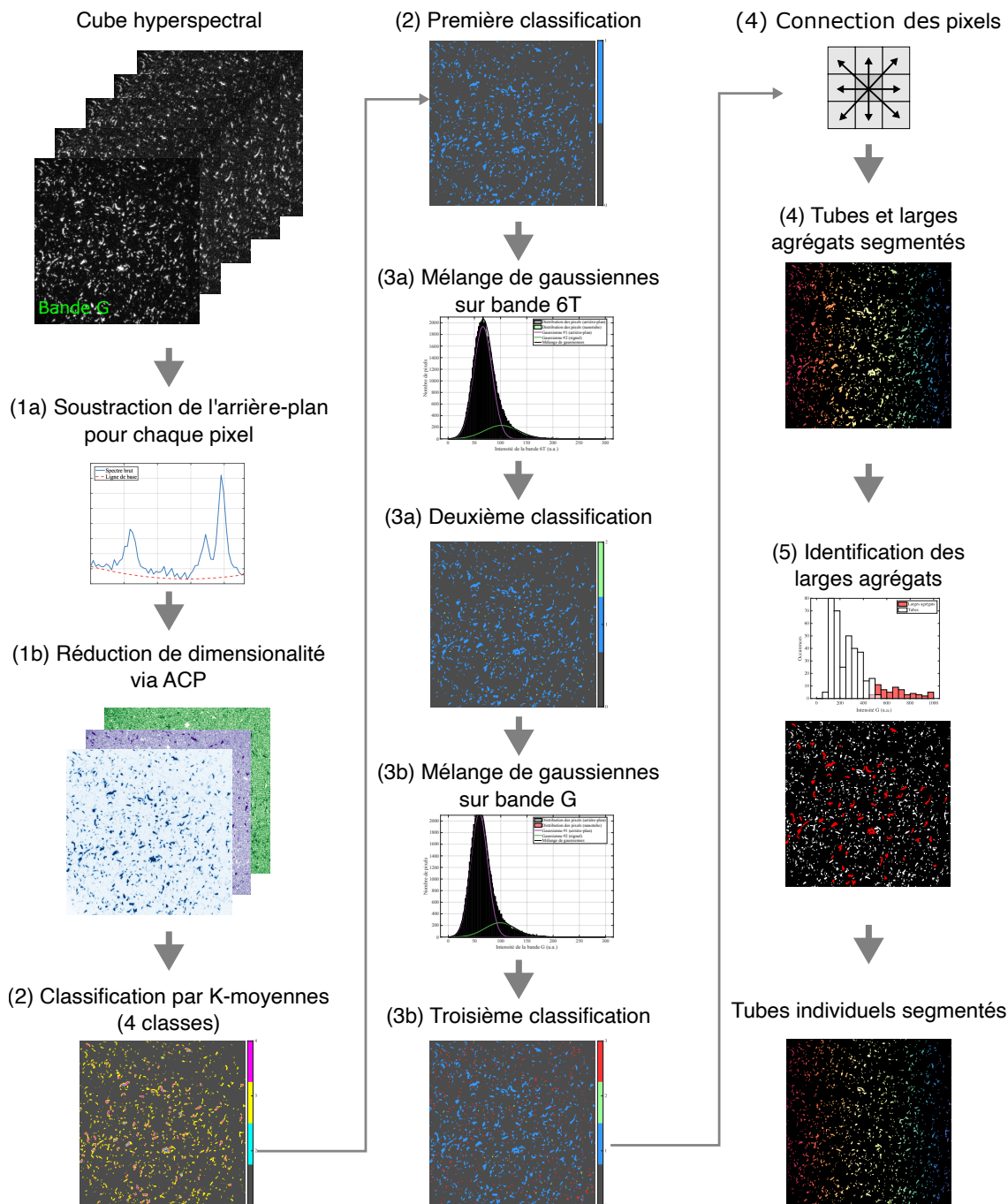


Figure A.1 Organigramme de la méthode utilisée pour le traitement des données d'imagerie Raman au chapitre 6

Les étapes du traitement des données sont détaillées. La méthode est résumée dans le schéma de la figure A.1, où les étapes sont identifiées selon la nomenclature utilisée ci-bas. La segmentation débute avec l'importation d'un cube hyperspectral à analyser.

Organisation des données pour la classification. Tel que présenté à la section 6.2.5, la ligne de base du signal est soustraite au signal Raman de chaque pixel à l'aide de la fonction `backcor` de MATLAB et un polynôme d'ordre deux. À des fins de nomenclature, définissons X en tant que matrice des données avec le bruit de fond soustrait. Si un cube hyperspectral est de taille $n_x \times n_y \times n_\lambda$, alors la matrice X est de taille $n_x n_y \times n_\lambda$. Une analyse en composantes principales (ACP) est effectuée sur la matrice X dans le but d'extraire un ensemble de données à plus faible dimensionnalité. Il a été observé empiriquement que 5 composantes principales sont nécessaires afin de représenter la variabilité obtenue dans les échantillons hyperspectraux. L'ACP permet donc de passer d'un ensemble X de taille $n_x n_y \times n_\lambda$ vers un ensemble Y de taille $n_x n_y \times n_{PC}$, où $n_{PC} = 5$ dans le code utilisé.

Segmentation générale entre les nanotubes et l'arrière-plan. Un algorithme de K-moyennes est appliqué sur l'ensemble de données Y afin de segmenter les nanotubes de l'arrière-plan. Un total de $n_C = 4$ classes sont utilisées pour la segmentation. La valeur de n_C est définie empiriquement. Il a été observé que l'algorithme K-moyennes produit typiquement une classe facilement identifiable à l'arrière-plan, une autre classe attribuable à certains pixels de larges agrégats de nanotubes possédant un signal très élevé, et deux classes attribuables aux nanotubes d'intérêt. La classe dont l'intensité moyenne de la bande G est la plus faible est assigné en tant qu'arrière-plan, alors que les classes restantes sont identifiées comme nanotubes. Un exemple de classification par K-moyennes est illustré à l'étape 2 du schéma.

Amélioration de la segmentation : identification des tubes de faibles signaux. L'algorithme de segmentation présenté à l'étape #1 possède une forte spécificité (les pixels identifiés en tant que nanotubes ont une très forte probabilité de faire réellement partie d'un nanotube), au détriment d'une sensibilité plus faible – quelques pixels faisant partie d'un nanotube sont identifiés en tant qu'arrière-plan. Soient (I_{6T}^{AP}) et (I_G^{AP}) , les distributions respectives de l'intensité du 6T et de la bande G des pixels identifiés comme arrière-plan à l'étape #1. Afin d'améliorer la qualité de la segmentation, il est souhaitable d'utiliser ces distributions afin d'identifier et différencier les nanotubes de faible intensité comparativement au signal de fond de l'arrière-plan. L'amélioration est effectuée en deux étapes :

1. Un modèle de mélange à deux gaussiennes (fonction `fitgmdist` de MATLAB) est ajusté sur (I_{6T}^{AP}) (tel qu'illustré à la figure 6.4). Les pixels dont la probabilité de faire partie

de la gaussienne de plus faible valeur moyenne (attribuée à l'arrière-plan) est de moins de 1% sont attribués à la classe des nanotubes. Cette étape permet d'identifier des nanotubes présentant un signal faible, mais non-nul de 6T. L'ajustement d'un mélange à deux gaussiennes sur un exemple typique est visible à l'étape 3a du schéma de la figure A.1.

2. Sur l'ensemble des pixels restants étant encore attribués à la classe de l'arrière-plan, la méthodologie de l'étape 3a est appliquée sur (I_G^{AP}) afin d'identifier davantage de nanotubes. Typiquement, cette étape permet d'identifier des pixels de nanotubes où l'encapsulation est peu efficace (intensité de 6T faible). Similairement à l'étape 3a, un exemple de classification est illustré à l'étape 3b du schéma de la figure A.1.

Il est à noter qu'une limitation de cette approche est que l'ensemble des pixels/nanotubes ne présentant aucun signal associé à la bande G ou celle du 6T – des nanotubes non-résonants et non-encapsulés – ne peuvent être détectés. Cette limitation est intrinsèque à l'imagerie Raman plutôt qu'à la méthode de segmentation utilisée.

Identification des nanotubes individuels. Les étapes 2 et 3 résultent en une classification de chaque pixel de l'image en tant qu'arrière-plan, ou faisant partie d'un nanotube. L'identification subséquente des nanotubes individuels est effectuée simplement en joignant les pixels adjacents faisant partie de la même classe. La connectivité des pixels est définie selon les 8 plus proches voisins, ce qui inclut les pixels diagonaux. La fonction `bwlabel` de MATLAB est utilisée pour cette étape, et le résultat est illustré à l'étape 4 du schéma.

Identification et élimination des larges agrégats. Parmi les tubes individuels identifiés à l'étape 4, certains posséderont une intensité (moyennée sur l'ensemble des pixels du tube) largement supérieure à l'intensité moyenne par tube. Ceci est typiquement associé aux larges agrégats de tubes, qui possèdent une quantité très élevée d'émetteurs par pixel de détection. Ces agrégats sont identifiés similairement à l'étape 3b (ajustement de deux gaussiennes sur la distribution) et identifiés par la suite afin d'être éliminés de l'analyse statistique. Un exemple d'identification des larges agrégats (en rouge) est visible à l'étape 5 du schéma.