

Micro- et nanocristaux luminescents

Ce qui change avec la taille

Suzanne Fery-Forgues, Alain Ibanez et Benoît Dubertret

Résumé

Les micro- et nanocristaux occupent un état intermédiaire entre la molécule isolée et le solide massif. Ils sont très stables à la lumière et leurs propriétés spectroscopiques sont modulables par différents facteurs, d'où leur intérêt pour les applications en optique. On peut obtenir des microcristaux organiques sous forme de suspension stable par une méthode douce basée sur l'échange de solvants. Ils pourraient être à la base de matériaux luminescents pour les diodes organiques. La préparation de nanocristaux organiques inclus dans des films silicatés obtenus par sol-gel permet de contrôler leur taille. Des applications comme traceurs luminescents, filtres optiques ou capteurs chimiques et biologiques sont envisagées. Quant aux nanocristaux inorganiques formés à partir de semi-conducteurs, ils ont des propriétés optiques qu'on ne retrouve ni dans le matériau massif, ni dans les fluorophores organiques : émission de fluorescence directement liée à leur taille et excellente résistance au photoblanchiment. Cet article présente la physico-chimie de ces nanocristaux et leurs applications, qui vont des cellules solaires au marquage pour l'imagerie biomédicale.

Mots-clés

Microcristaux, nanocristaux, point quantique, fluorescence.

Abstract

Luminescent micro- and nanocrystals: what is changing with size

Micro- and nanocrystals occupy an intermediate state between isolated molecules and bulk solids. They are very stable photochemically and their spectroscopic properties can be modulated by many factors. This justifies their interest for applications in optics. Organic microcrystals with well-defined size and shape can be obtained as suspensions using a soft method based on solvent exchange. They could provide electroluminescent materials for organic diodes. The preparation of organic nanocrystals included in silicon films obtained by a sol-gel process allows the size to be controlled. Applications encompass luminescent tracers, filters, as well as chemical and biological sensors. Regarding inorganic nanocrystals made of semi-conductors, they display optical properties that are encountered neither in bulk materials nor in organic fluorophores. Their fluorescence emission is directly size-dependent for particles ranging from 1.5 to 7 nm in diameter, and they resist photobleaching extremely well. The physico-chemistry of these nanocrystals will be briefly discussed, as well as their applications as solar cells and labels for biomedical imaging.

Keywords

Microcrystal, nanocrystal, quantum dot, fluorescence.

Les nano- et microcristaux font partie des états intermédiaires qui comblent le fossé existant entre le solide massif et les molécules isolées en solution. Ce sont de très petits objets dont la taille est comprise entre quelques nanomètres et quelques dizaines de micromètres. Pendant longtemps, ils ont été relativement peu étudiés par les spectroscopistes et les photochimistes, si bien que leur véritable essor ne remonte qu'à une quinzaine d'années. L'attention qu'on leur porte à présent se justifie par leurs multiples applications potentielles comme matériaux photoactifs. Leurs avantages dans ce domaine sont réels. Présentant une grande densité de molécules, les nano- et

microcristaux absorbent fortement dans l'ultraviolet et le visible. Ils sont aussi particulièrement stables et se dégradent peu sous l'action de la lumière, contrairement aux molécules isolées. Ces caractéristiques, en plus de leurs propriétés de luminescence* et de photocatalyse, en font des candidats intéressants pour de nombreuses utilisations liées aux interactions avec la lumière. Par ailleurs, ils présentent un grand intérêt fondamental puisqu'ils montrent un comportement spectroscopique particulier, étroitement lié à leur taille. Quel que soit l'angle sous lequel on aborde leur étude, celle-ci est encore un domaine très complexe dans lequel on commence à peine à s'aventurer.

Glossaire

Confinement quantique : phénomène physique apparaissant lorsqu'une particule (électron, trou ou exciton) se trouve dans un matériau aux dimensions inférieures à celles caractéristiques de l'onde associée à la particule (dualité onde/particule).

Électroluminescence : émission de lumière par un composé qui a été excité par une impulsion électrique.

Exciton : paire électron-trou créée par le passage d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction dans un semi-conducteur.

Fluorescence : émission de lumière par un composé qui a été excité par une radiation lumineuse.

Luminescence : émission de lumière par un composé.

Procédé sol-gel : polymérisation en solution d'une phase solide inorganique.

Microcristaux organiques

Il convient tout d'abord de faire une distinction entre les composés organiques et les composés inorganiques. Intéressons-nous d'abord aux premiers. Dans les cristaux organiques, les molécules sont ordonnées, « auto-organisées », dans le réseau cristallin où elles sont liées entre elles par des forces relativement faibles. Les interactions entre molécules voisines sont cependant suffisantes pour modifier, dans certains cas, les propriétés d'absorption. Elles jouent aussi un rôle important dans la luminescence, et peuvent très fortement affecter la couleur de la lumière émise et son intensité. Enfin, plus le cristal est petit, plus les molécules de surface jouent un rôle important. Elles sont en contact avec l'extérieur, participent souvent à des défauts

crystallins et peuvent avoir une réponse spectroscopique différente des molécules de l'intérieur. C'est pour cette raison que les propriétés d'absorption et de fluorescence* peuvent varier avec la taille pour des cristaux organiques allant de 80 à 400 nm [1].

Dans l'une des équipes, des microcristaux organiques ont été préparés à partir d'un colorant de la série nitrobenzoxadiazole (NBD). Ils mesurent de 3 à 40 μm de longueur, mais leur épaisseur ne dépasse pas 80 nm. Ils ont été générés par une méthode douce dite « de reprécipitation » basée sur un échange de solvant. Le principe est très simple : le colorant est dissous dans un bon solvant, et quelques gouttes de cette solution concentrée sont versées dans un grand volume d'eau. Le colorant, qui n'a pas d'affinité pour l'eau, forme rapidement des microcristaux. Nous avons montré que des macromolécules (dendrimères, polymères, ADN) utilisées comme additif accélèrent le processus de cristallisation. En s'adsorbant autour des microcristaux, elles forment une couche protectrice qui leur évite de s'agglomérer entre eux. Ces derniers forment alors des suspensions stables qui peuvent être étudiées par les méthodes optiques ordinaires, comme s'il s'agissait de solutions vraies. De plus, les additifs interfèrent avec la croissance cristalline, si bien que les faces des microcristaux se développent plus ou moins les unes par rapport aux autres, ce qui entraîne une variation de la forme et de la taille des microcristaux, variation qui peut être parfaitement contrôlée par le choix des conditions expérimentales [2-4]. Différents lots de microcristaux aux caractéristiques bien définies ont ainsi été obtenus. Curieusement, quand on les observe sous le microscope à fluorescence, ces microcristaux ne renvoient pas la lumière de la même façon alors qu'ils sont tous formés à partir du même composé de base (figure 1). Ceci soulève bien des questions. Pourquoi certaines plages apparaissent-elles sombres alors que d'autres sont intensément lumineuses ? Quels sont les mécanismes qui gouvernent le cheminement de la lumière émise dans ces microcristaux et en altèrent la couleur ? Ces exemples montrent bien qu'à l'échelle du microcristal, des paramètres comme la forme et la taille (c'est-à-dire le faciès du cristal) doivent être pris en compte si on veut bien cerner l'ensemble du comportement par rapport à la lumière.

Le but de ces études est de mieux comprendre les propriétés de luminescence des microcristaux, afin de pouvoir les optimiser pour des applications en fluorimétrie. En effet, on trouve dans la bibliographie plusieurs exemples où les microcristaux sont utilisés directement sous forme de suspension, leurs propriétés d'émission étant susceptibles de changer en présence de certains analytes. Ils peuvent aussi être déposés sous forme de couche mince ou incorporés dans des composites [1]. Les connaissances acquises à leur sujet devraient être transposables à d'autres domaines, en particulier à celui de l'électroluminescence*. En effet, des microcristaux à base de colorants organiques fluorescents ont déjà été utilisés dans des diodes organiques électroluminescentes (OLED), lesquelles pourraient fournir des systèmes d'éclairage beaucoup plus performants que ceux utilisés actuellement.

Nanocristaux organiques

La méthode par échange de solvant que nous venons de voir conduit à des cristaux de taille micrométrique. Pour obtenir des cristallites organiques de plus petite taille, entre 10 et 500 nanomètres (nm), on peut utiliser une matrice sol-gel* pour confiner la nucléation et la croissance des

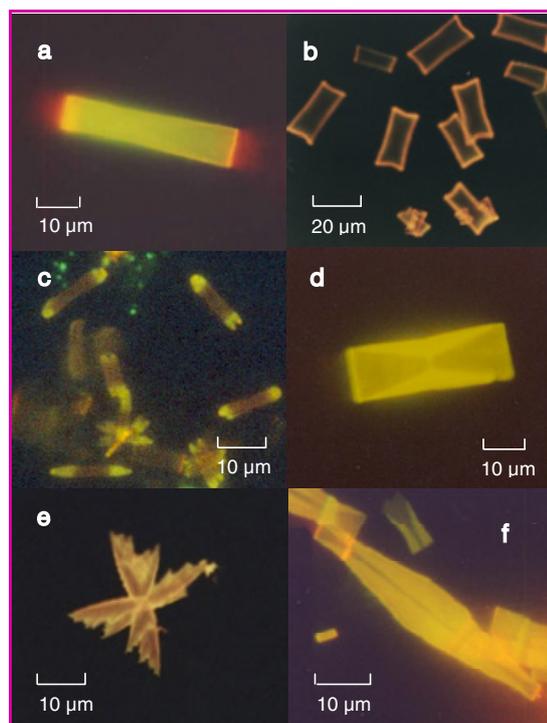


Figure 1 - Photographies au microscope à fluorescence de microcristaux d'un colorant organique de la série NBD, préparés par la méthode de reprécipitation en présence de différentes macromolécules.

(a) ADN de thymus de veau ; (b) sel de sodium de l'acide poly(acrylique) ; (c) dextran ; (d) dendrimère PAMAM G3.5 ; (e) poly(acrylamide) ; (f) dendrimère PAMAM G3.5 persubstitué par du glucose.

nanocristaux. Dans ce cas, la cristallisation n'est plus réalisée dans une solution classique, mais dans les pores de gels qui contiennent la solution. Ces pores permettent ainsi de limiter la croissance des cristallites à quelques dizaines ou centaines de nm, d'éviter leur aggrégation et, après séchage du gel, d'obtenir directement des dispositifs optiques nanocomposites massifs ou sous forme de couches minces. Ces nouveaux types de matériaux hybrides organominéraux sont constitués de nanocristaux organiques insérés dans une matrice inorganique silicatée.

On peut ainsi tirer profit des propriétés optiques remarquables des cristaux organiques (luminescence, optique non linéaire, photochromisme...) en les stabilisant mécaniquement, thermiquement et chimiquement dans une matrice silicatée qui présente une large fenêtre de transparence dans le visible et le proche infrarouge. De plus, la chimie sol-gel présente de nombreux avantages pour réaliser ce type de système : on travaille à des températures inférieures à 100 °C, ce qui permet de ne pas détériorer les colorants organiques que l'on veut faire cristalliser, et on peut moduler en fonction des conditions chimiques de gélification la taille des pores du gel humide dans lesquels on réalise la nucléation et la croissance des nanocristaux afin d'ajuster leur taille. Enfin, la chimie sol-gel présente une grande facilité de mise en forme des matériaux finaux. On peut élaborer selon cette méthode à bas coûts des échantillons massifs ou des couches minces en étalant par exemple les solutions sur divers types de substrats par centrifugations (« spin-coating »), ou par tirage régulier du substrat d'une solution (« dip-coating »). Cette méthode générique et très reproductible a été testée pour différentes familles de colorants organiques (cyanométhoxynitrostylobène, naphthalimide,

molécules polyaromatiques, pérylène diimides, etc.) et de précurseurs sol-gels [5-7].

Pour réaliser ces nanocristallisations, on part de solutions placées dans des récipients étanches, et constituées de précurseurs liquides (alcoxydes de silicium), que l'on mélange à un solvant organique (alcool, tétrahydrofurane, acétonitrile...) pouvant également dissoudre la phase organique initialement introduite sous forme de poudre. La dissolution complète du colorant est favorisée en portant la solution à ~ 80 °C. L'ajout d'une faible quantité d'eau permet de démarrer les réactions d'hydrolyse et de condensation qui conduisent à la formation progressive d'un gel. Si l'on veut obtenir des nanocristaux en matrices massives, on synthétise des gels très denses, constitués d'un réseau solide formé par des chaînes silicatées entre lesquelles sont piégés le solvant organique et le colorant dissous. Ces pores forment donc de véritables microréacteurs de croissance cristalline en solution. Ensuite, pour initier la nucléation de la phase organique, on refroidit rapidement le récipient de 80 °C à la température ambiante, voire quelques degrés au-dessus de 0 °C. On diminue ainsi fortement la solubilité de la phase organique dans le solvant, ce qui conduit à sa précipitation instantanée (nucléation puis croissance des nanocristaux). On réalise donc une cristallisation confinée temporellement (quelques secondes) et spatialement (taille des pores du gel). Un séchage lent de quelques jours permet d'éviter les problèmes classiques de fissuration et d'obtenir ainsi des échantillons massifs contenant des nanocristaux de taille comprise entre 10 et 50 nm, avec des écarts de distributions de taille de l'ordre de 10 %.

Par ailleurs, pour obtenir des nanocristaux insérés en couches minces, on augmente la proportion de solvant pour éviter la formation d'un gel. On obtient ainsi des sols stables sur plusieurs mois, dont on peut ajuster la viscosité – entre 10 et 50 centipoises généralement –, ce qui permet de moduler l'épaisseur des dépôts finaux, entre 100 et 1 000 nm. On étale alors les solutions sur des substrats en utilisant essentiellement la technique de centrifugation : rotation du substrat entre 1 000 et 4 000 tours/min durant quelques secondes. On a ainsi des films minces qui gélifient très rapidement lorsque le solvant commence à s'évaporer. Ensuite, l'évaporation totale de la phase liquide conduit à la nanocristallisation immédiate du colorant organique (fraction de seconde). Ce procédé très confiné temporellement conduit également à des distributions de tailles de nanocristaux étroites. Ces deux types de mises en forme donnent des nanocristaux de formes sphériques avec des diamètres de l'ordre du micron (*figure 2*) qui sont parfaitement dispersés dans les matrices ou les couches minces silicatées. Lorsque l'on élabore des nanocristaux de taille inférieure à 200 nm, on obtient des échantillons parfaitement transparents. De plus, la nanocristallisation de la phase organique permet d'améliorer sa stabilité chimique et photochimique par rapport à des molécules dispersées.

Ces nanocomposites hybrides organominéraux peuvent être utilisés comme filtre classique (absorption linéaire, photochromisme) ou pour la protection laser (absorption non linéaire), mais aussi comme nanocapteurs ultrasensibles en élaborant des nanocristaux organiques fluorescents inclus dans des couches minces [8]. En effet, la possibilité d'avoir des matrices à porosité ouverte peut conférer aux couches minces une réactivité importante avec leur environnement, d'où des potentialités comme capteurs chimiques ou biologiques basés sur la luminescence. De plus, la porosité ouverte des couches peut être modulée à l'échelle nanométrique, ce qui permet d'ajuster la réactivité des nanocristaux avec l'envi-

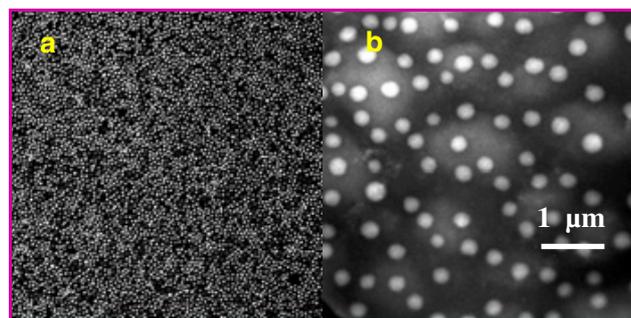


Figure 2 - a) Nanocristaux de naphthalimide (diamètre ~ 200 nm) observés en microscopie optique confocale ; b) nanocristaux de rubrène visualisés par microscopie électronique en transmission.

ronnement pour la détection de petites molécules chimiques. Ainsi, ces matrices poreuses peuvent jouer le rôle de filtre en taille, en charge et polarité afin d'éviter des interactions non spécifiques avec l'environnement. On peut également obtenir des macroporosités, ce qui ouvre la voie vers la réalisation de capteurs chimiques ultrasensibles. Cette grande sensibilité est due au fait que les nanocristaux, constitués de plusieurs milliers ou dizaines de milliers de molécules, présentent des sections efficaces d'absorption plus élevées de plusieurs ordres de grandeur par rapport à une molécule dispersée, ce qui les rend très lumineux. D'autre part, les nanocristaux de taille inférieure à 100 nm se comportent comme un émetteur unique. Leur luminescence peut être en effet totalement inhibée par transfert d'énergie (FRET) provenant d'une seule molécule sonde adsorbée ou greffée à leur surface. Ceci est dû à la délocalisation de l'excitation incidente dans la nanoparticule qui est favorisée par sa cristallinité. On obtient ainsi des nanocristaux fonctionnalisés qui ne luminescent plus. L'environnement chimique ou biologique peut modifier l'état de la molécule sonde (absorption) et interdire les mécanismes de transfert d'énergie nanocristal/sonde. Ainsi, la détection d'une molécule cible (analyte) peut être obtenue par retour vers l'état fluorescent de quelques nanocristaux (fonction de signalisation) de la couche. On peut alors envisager pour un même type de nanocristaux organiques luminescents toute une variété de capteurs chimiques ou biopuces, en les fonctionnalisant avec différents types de molécules sondes.

Nanocristaux inorganiques

Tournons maintenant notre attention vers les nanocristaux inorganiques. Ils se caractérisent par des liaisons chimiques très fortes qui leur confèrent des propriétés particulières. Les points quantiques, ou « quantum dots » (QD), sont des nanoparticules de semi-conducteur dont les dimensions varient entre 1 et 10 nm de diamètre. Leur forme est en général sphérique, mais de légères modifications des synthèses classiques [9-10] permettent d'obtenir des QD en forme de bâtonnet, de tétrapode ou d'étoile.

Schématiquement, un QD est constitué de deux parties (*figure 3*) : le cœur du nanocristal formé du semi-conducteur (ce dernier pouvant avoir une structure cœur/coque) et les molécules organiques, appelées ligands, accrochées sur la surface. Bien que ces ligands soient souvent oubliés lorsque l'on parle des QD, ils ont deux rôles essentiels : empêcher les QD de s'agréger lorsqu'ils sont en solution et passer les états électroniques de la surface du QD.

Les ligands de surface sont en général constitués de groupes interagissant avec la surface des QD (phosphate ou amine

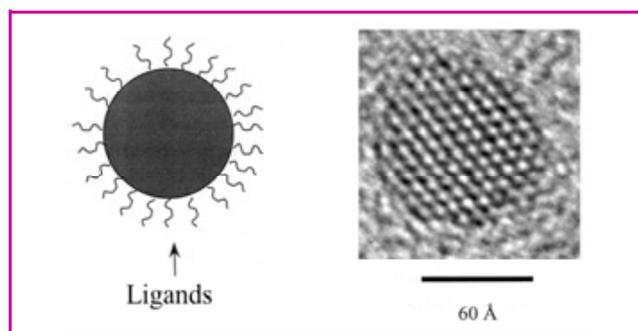


Figure 3 - Représentation schématisée d'un point quantique QD avec ses deux parties essentielles : le nanocristal et les ligands de surface, et photo en microscopie électronique de transmission haute résolution d'un QD. La maille cristalline apparaît clairement.

primaire) et de chaînes alkyle. Ces ligands rendent les QD extrêmement hydrophobes. Le cœur du QD est formé d'une centaine, voire de plusieurs centaines d'atomes assemblés sous forme cristalline (figure 3). Le cœur est formé d'un matériau semi-conducteur et possède des propriétés physiques similaires aux semi-conducteurs massifs. Lorsqu'on éclaire un QD avec une énergie suffisante pour faire passer un des électrons du cristal de la bande de valence à la bande de conduction, on crée dans le QD une paire électron-trou ou un exciton* qui, en se recombinant, va émettre un photon à une longueur d'onde différente de la longueur d'onde d'excitation. Les QD sont donc luminescents. La longueur d'onde d'émission d'un QD dépend directement de sa taille. En effet, les dimensions caractéristiques de l'onde associée à l'exciton sont plus grandes que la taille du QD. Il y a donc un phénomène de confinement quantique*. Plus le confinement est important et plus l'énergie émise va être importante. Ainsi dans le cas de QD formés de CdSe/ZnS, les particules de 2 nm de diamètre émettent dans le bleu (autour de 520 nm), alors que les plus grosses (6 nm) émettent dans le rouge (autour de 620 nm). Avec la même longueur d'onde d'excitation (par exemple 450 nm), il est ainsi possible de visualiser quatre ou cinq couleurs différentes à l'aide d'un seul jeu de filtres.

Les spectres d'émission de QD de sept tailles différentes sont représentés figure 4. On note que les QD, quelle que soit leur taille, absorbent sur une gamme de longueur d'onde extrêmement large ; on peut donc tous les exciter avec une même longueur d'onde. Les structures observées dans les spectres d'absorption révèlent la densité de niveaux d'énergie possibles pour une population de QD donnée. Grâce à ces spectres, on peut remonter à la taille des QD, à leur forme (dans une certaine mesure) et à leur concentration.

Comme on le voit sur la figure 4, les QD émettent à une longueur d'onde directement liée à leur taille. Les spectres d'émission de quatre échantillons de QD sont représentés. Contrairement aux fluorophores organiques ou aux lanthanides, ces spectres d'émission ont une forme gaussienne relativement symétrique. La largeur à mi-hauteur du spectre d'émission est de l'ordre de 30 nm. Cette largeur est caractéristique de la dispersion en taille des QD présents dans l'échantillon. Un QD unique a un spectre d'émission dont la largeur à mi-hauteur est de l'ordre de 1 à 2 nm. Il est donc particulièrement important de pouvoir bien contrôler la dispersion de taille des QD lors de leur synthèse.

Les caractéristiques des spectres d'émission des QD impliquent qu'il est possible d'avoir des fluorophores avec une bonne pureté au niveau de leur couleur. De plus, avec un simple fluorimètre, il est possible d'extraire les différentes

couleurs (chevauchement spectral faible) et de quantifier chaque couleur séparément.

L'autre propriété importante des QD est leur excellente résistance au photoblanchiment. Un QD unique peut être observé pendant plusieurs dizaines de minutes avec un microscope de fluorescence standard équipé d'un jeu de filtres et d'une lampe à mercure. L'émission d'un QD unique est intermittente avec des états « on » et « off ». Ce clignotement de l'émission lumineuse est un phénomène aléatoire très probablement dû à un mélange d'effet Auger et d'effet tunnel (le QD devient chargé). La statistique du clignotement dépend de la température, de l'intensité de l'excitation et du milieu extérieur [11]. Lorsque le nombre de QD est supérieur à quelques centaines, le clignotement n'est plus visible.

Les longueurs d'onde d'émission des QD dépendent essentiellement de deux paramètres : la composition du QD et sa taille. Dans le cas des CdSe, les longueurs d'onde d'émission peuvent aller de 500 à 650 nm lorsque la taille des QD varie entre 2 et 6 nm. En changeant la composition du QD, on peut obtenir des émissions allant de 400 à 1 500 nm.

Cette flexibilité est liée aux différences de bande interdite entre les divers semi-conducteurs. Alors qu'en chimie organique, il est nécessaire de synthétiser à chaque fois une nouvelle molécule si l'on veut changer les propriétés optiques du fluorophore, dans le cas des QD, il « suffit » de changer les ingrédients de la synthèse. Les synthèses des QD de compositions différentes sont en effet toutes basées sur le même principe et sont relativement similaires.

Les domaines d'application des QD sont extrêmement larges. Ils vont de l'utilisation comme marqueur fluorescent en biologie [12-13] jusqu'à l'utilisation comme source de photons dans des diodes électroluminescentes ou comme capteur de photons pour des applications de cellules solaires. Leurs propriétés optiques uniques dépendent fortement de leur taille en font une base pour l'élaboration de nouveaux matériaux dont les propriétés peuvent être réglées de façon très fine sur des dimensions de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. Cette classe de nouveaux matériaux ayant comme brique de base des nanoparticules organisées devrait être l'un des domaines de recherche les plus actifs dans les

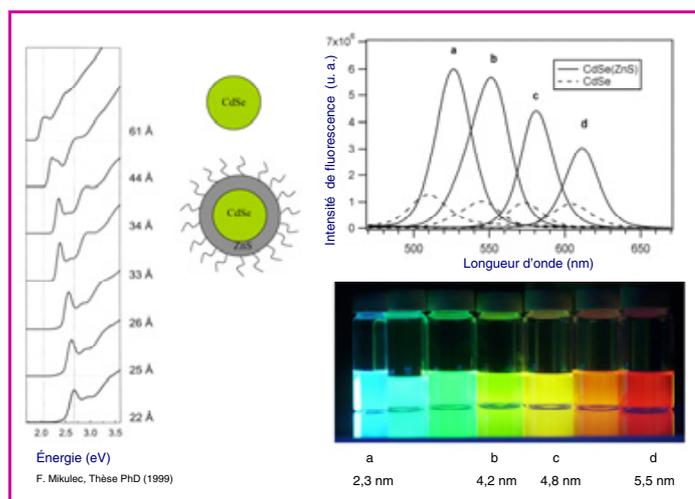


Figure 4 - Émission et absorption de QD de CdSe.

À gauche : spectres d'absorption de sept échantillons en fonction de l'énergie. Le diamètre des échantillons varie de 2,2 à 6,1 nm. L'absorption décroît lorsque l'énergie décroît. Au-delà de l'énergie correspondant à la bande interdite (maximum local), les QD n'absorbent plus. Photo : sept échantillons de QD excités à 365 nm et dont la taille varie de 2,3 à 5,5 nm de diamètre. En haut à droite : spectres d'émission de quatre échantillons avant et après le dépôt d'une coque de ZnS (les concentrations de QD avant et après le dépôt de la coque sont les mêmes).

prochaines décennies. Il ne serait pas étonnant que d'ici peu nous ayons à notre disposition des QD avec des rendements quantiques proches de 100 %, dont on arriverait à contrôler le clignotement en fonction de l'environnement et sur lesquels on puisse faire une chimie de surface sur mesure sans augmenter leur taille de façon exagérée.

Références

- [1] *Single Organic Nanoparticles*, H. Masuhara, H. Nakanishi, K. Sasaki (eds), Springer-Verlag, Berlin, **2003**.
- [2] Bertorelle F., Lavabre D., Fery-Forgues S., *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, p. 6244.
- [3] Abyan M., Bertorelle F., Fery-Forgues S., *Langmuir*, **2005**, *21*, p. 6030.
- [4] Birla L., Bertorelle F., Rodrigues F., Badré S., Pansu R., Fery-Forgues S., *Langmuir*, **2006**, *22*, p. 6256.
- [5] Ibanez A., Maximov S., Guiu A., Chaillout C., Baldeck P.L., *Adv. Mater.*, **1998**, *10*, p. 1540.
- [6] Sanz N., Gaillot A.C., Baldeck P.L., Ibanez A., *J. Mater. Chem.*, **2000**, *10*, p. 2723.
- [7] Monnier V., Sanz N., Botzung-Appert E., Bacia M., Ibanez A., *J. Mater. Chem.*, **2006**, *16*, p. 1401.
- [8] Botzung-Appert E., Monnier V., Ha Duong T., Pansu R., Ibanez A., *Chem. Mater.*, **2004**, *16*, p. 1609.
- [9] Murray C.B., Norris D.J., Bawendi M.G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, p. 8706.
- [10] Hines M.A., Guyot-Sionnest P., *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, p. 468.
- [11] Shimizu K.T., Neuhauser R.G., Leatherdale C.A., Empedocles S.A., Woo W.K., Bawendi M.G., *Phys. Rev. B*, **2001**, *63*, p. 205316.

[12] Bruchez M., Moronne M., Gin P., Weiss S., Alivisatos A.P., *Science*, **1998**, *281*, p. 2013.

[13] Dubertret B., Skourides P., Norris D.J., Noireaux V., Brivanlou A.H., *Science*, **2002**, *298*, p. 1759.



S. Fery-Forgues

Suzanne Fery-Forgues (auteur coordinateur)

est directrice de recherche au CNRS, au laboratoire des Interactions moléculaires et réactivité chimique et photochimique (IMRCP), Toulouse¹.

Alain Ibanez

est directeur de recherche au CNRS à l'Institut Néel, Grenoble².

Benoît Dubertret

est chargé de recherche au CNRS au Laboratoire de spectroscopie en lumière polarisée de l'ESPCI, Paris³.



A. Ibanez

¹ Université Paul Sabatier, Laboratoire IMRCP (CNRS UMR 5623), Bât. 2R1, 31062 Toulouse Cedex 9.

² Courriel : sff@chimie.ups-tlse.fr
Institut Néel, CNRS et Université Joseph Fourier, BP 166, 38042 Grenoble Cedex 09.

Courriel : alain.ibanez@grenoble.cnrs.fr

³ Laboratoire de spectroscopie en lumière polarisée (CNRS UPRA 0005), ESPCI, 10 rue Vauquelin, 75005 Paris.
Courriel : benoit.dubertret@espci.fr

Photochimie supramoléculaire

Quand le calcul et le mouvement passent par la reconnaissance

Dario M. Bassani et Jean-Paul Collin

Résumé L'énergie véhiculée par la lumière est un outil formidable pour interagir avec le monde moléculaire en vertu de sa nature quantique. Les processus photochimiques et photophysiques déclenchés par l'absorption d'un photon peuvent être utilisés pour engendrer un mouvement à l'échelle moléculaire ou pour provoquer la commutation d'un élément d'information de la taille d'une seule molécule. Ces processus peuvent être combinés pour aboutir à des ensembles moléculaires capables d'effectuer des opérations logiques.

Mots-clés Lumière, photochimie, machines moléculaires, senseurs, portes logiques.

Abstract **Supramolecular photochemistry: when computation and movement go through the recognition**

The energy carried by light is a tremendous tool to interact with the molecular world regarding its quantum nature. The photochemical and photophysical process triggered by the absorption of a photon can be used to generate a movement at the molecular level, or to cause the commutation of a piece of information with the size of a single molecule. These processes can be combined to lead to molecular assemblies capable of logical operations.

Keywords Light, photochemistry, molecular machines, sensors, logic gates.

L'utilisation d'un signal lumineux pour changer la forme d'un objet ou contrôler le comportement de la matière, sans pour autant les « toucher » physiquement, a toujours été source de fascination, voire d'étonnement pour le non-spécialiste. L'utilisation de la lumière – ou la photochimie – vient de prendre un nouvel élan avec l'arrivée en force de la chimie supramoléculaire et des nanosciences, en donnant la possibilité de solliciter directement et spécifiquement une seule des nombreuses sous-unités d'un système multicomposants. On peut ainsi envisager dans un futur proche la réalisation de machines moléculaires complexes à fonctions prédéterminées ne dépendant pratiquement plus que de l'imagination de l'Homme. Dans les architectures moléculaires, le photon peut jouer plusieurs rôles : il peut

être source d'énergie, mais aussi vecteur d'information car sa nature quantique lui permet de traverser tout milieu ne possédant pas une transition électronique en résonance avec sa longueur d'onde. La nature est remplie d'exemples où la lumière est exploitée pour fournir de l'énergie ou de l'information en interagissant avec des assemblages supramoléculaires : citons par exemple la séparation de charges lors des premiers instants de la photosynthèse, l'isomérisation des rétinaux pour la vision, ou encore l'émission de lumière par la luciférase chez les lucioles. Les scientifiques œuvrent pour comprendre et dupliquer ces merveilles du monde naturel, mais aussi pour concevoir de nouveaux prototypes aux fonctions certes simples, mais bien maîtrisées.