

# Synthèse et photophysique de nanoparticules de graphène solubles et hautement photo-luminescentes

**AUTEURS**

Stéphane Campidelli (CEA Paris-Saclay, NIMBE-LICSEN)  
Jean-Sébastien Lauret (ENS Paris-Saclay, LuMIn)

**PROJET**

Projet phare BOGART (Bottom-up Synthesis and Properties of Graphene Related Materials) financé par le LabEx NanoSaclay en 2020 à hauteur de 479 k€



Deux équipes du NIMBE et du LuMIn en collaboration avec l'Université de Mons et l'Université de Varsovie ont synthétisé et étudié une famille de nanoparticules de graphène allongées présentant une très grande solubilité ce qui permet une manipulation aisée et une description très précise de leurs propriétés en lien avec la théorie.

Ces particules de graphène comptent 78, 96, 114 et 132 atomes de carbone  $sp^2$  et présentent des longueurs d'onde d'absorption et d'émission dans le rouge et des rendements quantiques de photoluminescence proche de 100%. Ce travail vient d'être publié dans la revue *Nature Communications*. Au cours de la dernière décennie, un regain d'intérêt a été observé pour la synthèse de nanoparticules de graphène par l'approche « bottom-up », c'est-à-dire par les méthodes de la chimie organique. Cette approche permet notamment un contrôle de la morphologie à l'atome près ainsi que des états de bords (zigzag vs armchair) et de la présence de groupements fonctionnels. Ceci a conduit à des progrès significatifs dans la synthèse des « graphène quantum dots » (GQD) et dans leur description théorique.

Cependant, l'étude des propriétés optiques des GQD, notamment à l'échelle de la molécule unique reste un défi en raison de la faible solubilité des produits au fur et à mesure que leur taille augmente. Récemment, nous avons démontré que des nanoparticules de graphène de forme triangulaire contenant 96 atomes de carbone  $sp^2$  présentent des propriétés d'émission de photons uniques à température ambiante ainsi qu'à basse température. Pour aller plus loin et exploiter pleinement le potentiel de ces objets pour des technologies quantiques, il est essentiel d'aborder en profondeur leur relation structure-propriétés.

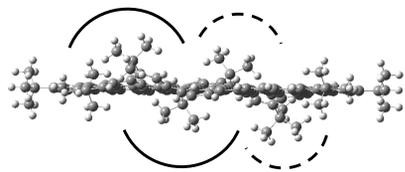
Dans ce nouvel article, nous présentons la synthèse d'une famille de GQDs de forme allongée contenant 78, 96, 114, et 132 atomes de carbone hybridés  $sp^2$  ( $C_{78}tBU_6$ ,  $C_{96}tBU_8$ ,  $C_{114}tBU_{10}$  et  $C_{132}tBU_{12}$ ). Ces particules présentent une très bonne solubilité avec une individualisation complète des molécules en solution et à l'état solide dans une matrice polymère (sauf, paradoxalement pour la particule la plus petite,  $C_{78}tBU_6$ ). Cette solubilité est obtenue grâce à la localisation spécifique de groupements *tert*-butyles dans les GQDs qui permettent d'améliorer

significativement leur individualisation sans affecter la délocalisation des systèmes  $\pi$ -conjugués. Ces GQDs présentent des rendements quantiques de fluorescence autour ou supérieurs à 90 %. Nous avons étudié la photophysique des GQD et donné une description précise de leurs propriétés en combinant des expériences optiques et des calculs *ab-initio* réalisés par TDDFT (Time-Dependent Density Functional Theory). Nous avons montré que les calculs et les expériences concordent sur la prédiction de la variation de l'énergie des états excités et de leur force d'oscillateur avec la taille des nanoparticules. Les calculs décrivent également très bien la dépendance mesurée en polarisation des premiers états excités (Figure). À l'avenir, la précision de la comparaison entre la théorie et les expériences sera poussée plus loin avec des études à basse température révélant le couplage électron-vibration et son évolution en fonction de la structure des GQDs.

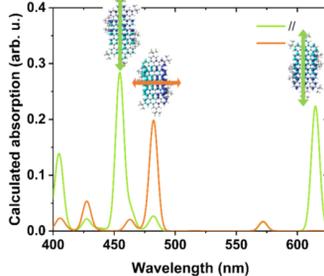
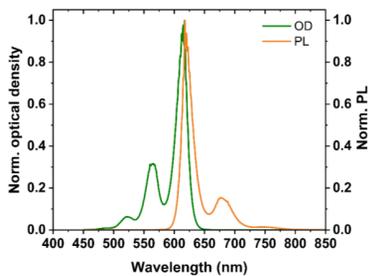
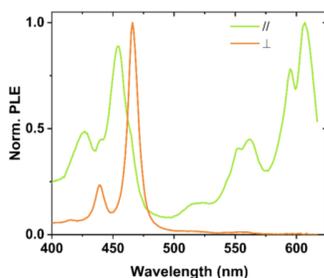
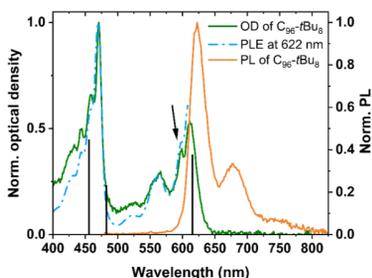
En introduisant ces nanoparticules de graphène aux propriétés bien comprises, accordables par la chimie, facilement dispersables et individualisées, nos travaux ouvrent la voie à l'utilisation des GQDs comme émetteurs pour plusieurs applications, notamment dans les technologies quantiques en les intégrant, par exemple dans les réseaux photoniques pour la distribution de clés quantiques. Comme ces particules présentent une épaisseur d'une couche atomique, nous pouvons tirer parti de leur extrême sensibilité à l'environnement local pour des applications dans le domaine des capteurs quantiques.

**Référence**

D. Medina-Lopez, T. Liu, S. Osella, H. Levy-Falk, N. Rolland, C. Elias, G. Huber, P. Ticku, L. Rondin, B. Joussemle, D. Beljonne, J.-S. Lauret and S. Campidelli, "Interplay of structure and photophysics of individualized rod-shaped graphene quantum dots with up to 132  $sp^2$  carbon atoms" *Nat. Commun.*, 2023, 14:4728.



La présence de deux (ou plus) groupements *t*Bu adjacents est nécessaire afin de prévenir le «  $\pi$ -stacking » entre les nanoparticules de graphène et permettre leur individualisation en solution et à l'état solide.



Structure, études photophysiques (cadres du haut) et calculs DFT et TDDFT (cadres du bas) réalisés sur une particule de graphène  $C_{78}tBU_6$ .