



**HAL**  
open science

# Effets photomecaniques dans les cristaux organiques photochromes

Isabelle Colombier

► **To cite this version:**

Isabelle Colombier. Effets photomecaniques dans les cristaux organiques photochromes. Physique [physics]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2005. Français. NNT : . tel-00009971

**HAL Id: tel-00009971**

**<https://theses.hal.science/tel-00009971>**

Submitted on 25 Aug 2005

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# THÈSE

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université Joseph Fourier – Grenoble 1

Spécialité : Chimie-Physique

présentée et soutenue publiquement par

Isabelle COLOMBIER

le 7 juillet 2005

## Effets photomécaniques dans les cristaux organiques photochromes

### Composition du jury

*Rapporteurs :* Guy BUNTINX  
Claude SOURISSEAU

*Examineurs :* André SAMAT  
Pei YU

*Directeurs de thèse :* Patrice BALDECK  
Anne CORVAL



# *Remerciements*

Le travail présenté ici a été réalisé au Laboratoire de Spectrométrie Physique dont je remercie les directeurs, M. Roland Hérino et M. Benoît Boulanger pour leur accueil.

Je remercie sincèrement M. Guy Buntinx et M. Claude Sourisseau pour avoir accepté la charge de rapporteurs. J'ai beaucoup apprécié l'attention qu'ils ont prêté au manuscrit. Je remercie M. André Samat et M. Pei Yu de participer à mon jury.

Ma profonde reconnaissance va à mes deux directeurs de thèse. Je remercie Patrice Baldeck pour avoir partagé mon enthousiasme face à ces cristaux sauteurs et pour avoir donné une dimension humaine à ce travail scientifique. Je remercie également Anne Corval qui, bien que de plus loin, s'est toujours intéressée à mon travail.

Je tiens à remercier tout particulièrement Sylvie Spagnoli qui a également participé à l'encadrement de cette thèse et avec qui les discussions scientifiques, mais aussi littéraires et gastronomiques, ont toujours été à la fois enrichissantes et agréables.

Ce travail n'aurait pas vu le jour sans les échantillons ! Je tiens à remercier sincèrement Marion Giraud et Pei Yu du Laboratoire de Chimie Inorganique d'Orsay pour avoir synthétisé le diaryléthène 1451 et pour leur bonne humeur ! Merci également à Estelle Botzung-Appert et Nathalie Sanz du Laboratoire de Cristallographie de Grenoble qui ont réalisé les échantillons sol-gel. Je tiens également à exprimer ma profonde gratitude envers Masahiro Irie de l'Université de Kyushu au Japon qui nous a envoyé les diaryléthènes diary2 et diary3.

## *Remerciements*

---

J'ai bénéficié de l'aide de beaucoup de personnes au laboratoire. J'aimerais tout particulièrement remercier Michel Bouriau, sans qui rien ne semble vouloir fonctionner, et Jean-François Motte qui m'a apporté une aide précieuse lors des expériences AFM.

Merci à ceux qui ont rendu ces trois années agréables : les jazzmen de Grenoble et les profs de l'ENM de Chambéry, la Chartreuse et ses habitants : Géraldine, Heidi et Pitch, le Karaté Club Shito-Ryu de Grenoble, Marcello, ainsi que les thésards du labo : Irène, Alain, Benjamin, Malika, les randonneurs Jan-Paul et Philippe (on se souviendra de la poudreuse 2005!), et merci aux compagnies aériennes qui abolissent les distances entre la France et l'Allemagne!...

# *Introduction*

La coloration de certains produits après leur exposition à la lumière a été observée pour la première fois à la fin du dix-neuvième siècle. Cet effet, désigné plus tard par le terme de photochromisme (du grec  $\Phi\omega\zeta$  : lumière et  $\chi\rho\omega\mu\alpha$  : couleur), a suscité et suscite encore un grand intérêt d'un point de vue fondamental (compréhension des mécanismes, ...) et pour l'utilisation de ses propriétés dans de nombreuses applications (verres photochromes [1], applications pour la biologie [2, 3], mémoires optiques ...).

Le photochromisme résulte d'une réaction photochimique réversible, pouvant avoir lieu dans des systèmes organiques ou non. L'irradiation dans l'UV entraîne un changement de conformation et de structure des molécules photochromes, qui s'accompagne d'une modification des états électroniques et, par conséquent, d'un changement des propriétés optiques (coefficient d'absorption, indice de réfraction ...), chimiques (complexation, polarité) ... Suivant l'amplitude de ces modifications structurales, la réaction photochrome peut se produire dans des milieux plus ou moins rigides (solution, polymère, solide amorphe, solide cristallin). Dans ce travail, nous nous intéressons à la phase cristalline et plus particulièrement à l'étude des propriétés spectroscopiques de nano- et microcristaux de molécules organiques photochromes. L'objectif initial était de mieux comprendre l'effet des contraintes induites dans le cristal lors de la photoréaction. Dans quelles conditions (sur les déformations moléculaires, sur la structure cristalline, sur la taille du cristal...) peut-il y avoir photoréaction ? Quelle proportion de molécules peut-on phototransformer ? Quelles sont les conséquences sur la structure cristalline, sur la forme du cristal (peut-on, par exemple, observer des variations macroscopiques de volume) ?

Dans ce but, nous avons développé un banc de microspectroscopie avec une résolution de 500nm, nous permettant d'étudier des nano- et microcristaux uniques. Nous avons choisi d'étudier des systèmes photochromes présentant une grande stabilité thermique : trois molécules de la famille des diaryléthènes, un fulgide et un spiropyrane cationique. Lors de l'étude des propriétés spectroscopiques de monocristaux d'un diaryléthène, nous avons

observé un effet photomécanique original : la réaction photochrome s'accompagne dans ce cas de sauts pouvant mesurer jusqu'à 4mm pour des cristaux de taille micrométrique. Nous avons décidé d'étudier plus en détails le mécanisme de ces sauts. Tout en restant dans le cadre des objectifs initiaux, nous nous sommes focalisés sur l'approfondissement de ce cas particulier.

Ce travail met en jeu plusieurs collaborations. L'élaboration des couches minces sol-gel a été réalisée en collaboration avec Alain Ibanez du Laboratoire de Cristallographie de Grenoble. Les diaryléthènes étudiés ont été synthétisés par P. Yu et M. Giraud du Laboratoire de Chimie Inorganique, Université Paris Sud et par M. Irie, Université de Kyushu Japon.

Ce mémoire est composé de quatre chapitres :

**Nano- et microcristaux de molécules photochromes organiques** Ce premier chapitre constitue un chapitre d'introduction. Dans un premier temps, on définit le photochromisme en phase cristalline et on présente les molécules étudiées par la suite. On donne ensuite un aperçu des recherches portant sur les matériaux photochromes en phase cristalline : recherche de nouveaux systèmes et compréhension des liens structurepropriété, études des effets photomécaniques et des conséquences de la réaction photochrome sur la structure du cristal. Dans un dernier point, on décrit la technique utilisée pour l'obtention de nanocristaux photochromes, qui consiste à faire cristalliser des matériaux dans les pores d'une matrice sol-gel.

**La microspectroscopie pour étudier le photochromisme en phase cristalline** Afin d'étudier les propriétés spectroscopiques de nano- et microcristaux, nous avons développé un dispositif de microspectroscopie avec une résolution de 500nm. Dans ce deuxième chapitre, on présente tout d'abord le dispositif utilisé. On applique ensuite ce dispositif expérimental à l'étude de nano- et microcristaux de DEANST, molécule organique non photochrome dont les propriétés spectroscopiques sont bien connues, afin de tester la validité des spectres mesurés. Ce montage est enfin appliqué à l'étude des propriétés spectroscopiques (absorption et fluorescence) de nanocristaux de molécules photochromes dispersés en matrice sol-gel. Il présente l'intérêt de distinguer les contributions spectrales des nanocristallites de celles des molécules dispersées dans la matrice sol-gel.

Lors de l'étude de la réaction photochrome en phase cristalline pour une molécule de la famille des diaryléthènes, notre dispositif nous a permis de mettre en évidence différents effets photomécaniques. En effet, nous avons observé que la réaction photochrome peut s'accompagner de mouvements macroscopiques : sous irradiation UV, les cristaux

---

se colorent en rouge, puis sautent lorsque le taux de transformation est suffisant. D'autre part, lorsqu'on empêche les cristaux de sauter, la photocoloration entraîne la formation d'un réseau de fractures parallèles et équidistantes à la surface des cristaux.

Les troisième et quatrième chapitres sont consacrés à l'étude de ces propriétés photomécaniques.

**Etude des effets photomécaniques dans le cas d'un diaryléthène** Dans le troisième chapitre, l'approche est purement descriptive. On donne tout d'abord les propriétés structurales et spectroscopiques du diaryléthène étudié. Les principales caractéristiques des sauts sont présentées dans un deuxième temps : distance parcourue, orientation, énergie absorbée et taux de transformation dans le cristal. On s'intéresse enfin aux déformations de surfaces observées lorsque les cristaux sont immobilisés.

**Interprétation physique du phénomène de saut** Dans le quatrième chapitre, on s'intéresse à l'interprétation physique de ces phénomènes photomécaniques. Dans un premier point, on montre que l'apport d'énergie mécanique est lié à l'accumulation de contraintes induites dans le cristal lors de la réaction photochrome. Dans un deuxième temps, on utilise les données structurales et spectroscopiques pour caractériser la contrainte engendrée dans le cristal lors de la photoréaction. On défend ensuite l'hypothèse selon laquelle sauts et fractures ont un antécédent commun : une déformation périodique de la surface qui pourrait être liée à une instabilité de Grinfeld. On montre enfin que ces effets photomécaniques ont pu être observés sur des cristaux de différentes molécules.





# Table des matières

<i>Remerciements</i>	i
<i>Introduction</i>	iii
<b>1 Nano- et microcristaux de molécules photochromes organiques</b>	<b>1</b>
1.1 Présentation générale des matériaux organiques photochromes . . . . .	1
1.1.1 Le photochromisme . . . . .	2
1.1.2 Molécules étudiées dans ce travail . . . . .	3
1.2 Photochromisme en phase cristalline . . . . .	5
1.2.1 Recherche de diaryléthènes photochromes en phase cristalline . . . . .	6
1.2.2 Quelques pistes pour la réalisation de mémoires optiques . . . . .	7
1.2.3 Modifications structurales photoinduites et déformations en résultant	10
1.3 Préparation de nanocristallites en matrice sol-gel . . . . .	11
1.3.1 Introduction . . . . .	12
1.3.2 La matrice sol-gel . . . . .	13
1.3.3 Contrôle de la nanocristallisation . . . . .	15
1.3.4 Couches minces utilisées dans cette étude . . . . .	18
1.3.5 Réseau 3D de nanocristallites . . . . .	21
<b>2 La microspectroscopie pour étudier le photochromisme en phase cristalline</b>	<b>23</b>

2.1	Le montage de microspectroscopie . . . . .	23
2.1.1	Description du dispositif expérimental . . . . .	24
2.1.2	Réglages . . . . .	25
2.1.3	Fonction de transfert du dispositif . . . . .	26
2.2	Expériences préliminaires : étude du DEANST . . . . .	30
2.2.1	Echantillons étudiés . . . . .	30
2.2.2	Échantillons en matrice sol-gel . . . . .	30
2.2.3	Spectre de molécules dispersées en matrice sol-gel . . . . .	33
2.2.4	Spectre de monocristaux . . . . .	34
2.2.5	Spectre des nanocristallites . . . . .	36
2.2.6	Conclusion . . . . .	37
2.3	Applications aux nanocristaux photochromes en matrice sol-gel . . . . .	38
2.3.1	Etude du spiropyrane . . . . .	38
2.3.2	Etude de la modulation de la fluorescence pour le diaryléthène diary2 . . . . .	46
2.4	Conclusion . . . . .	49
2.4.1	Un intérêt dans un grand nombre de domaines . . . . .	50
2.4.2	Perspectives : Expériences de microraman . . . . .	50
<b>3</b>	<b>Etude des effets photomécaniques dans le cas d'un diaryléthène</b>	<b>53</b>
3.1	Compléments sur le diaryléthène étudié . . . . .	54
3.1.1	Structure cristallographique . . . . .	54
3.1.2	Caractéristiques spectroscopiques . . . . .	54
3.2	Caractérisation expérimentale des sauts . . . . .	59
3.2.1	Direction et distance parcourue . . . . .	59
3.2.2	Evolution de la densité optique . . . . .	62
3.3	Déformations de surface . . . . .	65

---

3.3.1	Analyse par microscope optique . . . . .	66
3.3.2	Microscopie à Force Atomique . . . . .	67
<b>4</b>	<b>Interprétation physique du phénomène de saut</b>	<b>73</b>
4.1	Influence de la température . . . . .	73
4.1.1	Les autres "jumping crystals" . . . . .	74
4.1.2	Influence de la température dans le cas du diaryléthène diary1 . . . . .	74
4.2	Contrainte photoinduite dans le cristal . . . . .	76
4.2.1	Structure de la forme fermée . . . . .	76
4.2.2	Contrainte induite dans le cristal . . . . .	78
4.2.3	Hypothèse proposée . . . . .	78
4.3	Hypothèse : une déformation de surface . . . . .	81
4.3.1	Instabilité de Grinfeld . . . . .	81
4.3.2	Confrontation avec l'expérience . . . . .	84
4.3.3	Estimation de la déformation de surface . . . . .	87
4.3.4	Conclusion et perspectives . . . . .	91
4.4	Un autre diaryléthène "sauteur" . . . . .	92
	<b>Conclusion</b>	<b>97</b>
	<b>Annexe : Mécanique des milieux continus</b>	<b>101</b>
1	Le modèle de milieu continu . . . . .	101
2	Descriptions Lagrangienne et Eulerienne du mouvement . . . . .	102
3	Tenseur des déformations . . . . .	102
4	Tenseur des contraintes . . . . .	104
5	Élasticité linéaire . . . . .	105
	<b>Bibliographie</b>	<b>107</b>

**Bibliographie**

**107**

# Chapitre 1

## Nano- et microcristaux de molécules photochromes organiques

Ce travail de thèse est consacré à l'étude du photochromisme dans des nano- et microcristaux de molécules organiques. Dans ce chapitre, nous allons préciser différents points afin de mieux situer le contexte de ce travail.

Dans un premier temps, je définis le photochromisme et présente les molécules qui seront étudiées dans les chapitres suivants. J'aborde aussi les particularités de l'étude de la phase cristalline et donne l'état de l'art dans ce domaine.

Dans un deuxième temps, je décris la technique utilisée pour obtenir des nanocristaux de molécules photochromes organiques. Elle consiste à faire cristalliser ces matériaux dans les pores d'une matrice sol-gel. On obtient ainsi des couches minces de nanocristaux dispersés dans une matrice sol-gel dont les propriétés spectroscopiques seront caractérisées dans le chapitre 2. J'aborde aussi les derniers développements de ce procédé expérimental permettant l'organisation 2D et 3D des nanocristaux. Dans le cas de nanocristaux photochromes, les échantillons ainsi obtenus constitueraient de bons candidats pour la réalisation de mémoires optiques.

### 1.1 Présentation générale des matériaux organiques photochromes

Depuis la première observation, à la fin du dix-neuvième siècle, de la coloration de certains produits après leur exposition à la lumière, le photochromisme suscite un grand

intérêt pour son rôle dans les systèmes biologiques et pour l'utilisation de ses propriétés dans de nombreuses applications (verres photochromes, mémoires et commutateurs optiques, actinométrie et holographie).

Je définis dans cette partie la notion de photochromisme. Je présente ensuite les molécules qui seront étudiées dans les chapitres suivants. Je donne enfin l'état de l'art dans le cas particulier de la phase cristalline.

Pour une revue sur le photochromisme, on pourra se reporter aux ouvrages donnés en référence [1, 4].

### **1.1.1 Le photochromisme**

Le photochromisme résulte d'une réaction photochimique réversible, pouvant avoir lieu dans des systèmes organiques ou non. L'irradiation dans l'UV entraîne un changement de conformation et de structure des molécules photochromes qui s'accompagne d'une modification des états électroniques et par conséquent d'un changement des propriétés optiques (indice de réfraction, coefficient d'absorption...), chimiques (complexation, polarité, ...), magnétiques (spin...) ... La réaction retour vers la forme initiale, appelée blanchiment, se produit photochimiquement, par irradiation dans les bandes d'absorption et/ou thermiquement. La durée de vie des formes photoinduites varie dans une large gamme de valeurs d'une molécule à l'autre de la ps au mois (on parle alors de systèmes bistables) selon la température, l'environnement et la nature du matériau.

Les modifications structurales peuvent être liées à différents processus suivant la famille de photochromes étudiée : isomérisation cis-trans autour de doubles liaisons, transfert de proton, ouverture et fermeture de cycles. Les réactions ne nécessitant pas de grandes modifications de conformation moléculaire peuvent être observées aussi bien en solution qu'en phase cristalline.

Le photochromisme ouvre un large champ d'études de part la diversité des molécules photochromes ainsi que la diversité des formes sous lesquelles on peut les observer : solution, polymère, cristaux liquides, sol-gel, phase amorphe, phase cristalline...

En plus de la compréhension des mécanismes, chemins réactionnels, plusieurs applications sont possibles (dont les verres photochromes qui font maintenant partie de la "vie courante", voir par exemple [1] p. 822). En couplant ces molécules à d'autres matériaux, on peut concevoir toute une gamme de systèmes dans lesquels la commutation d'une propriété (magnétisme, conductivité ...) est commandée par la lumière [5].

### 1.1.2 Molécules étudiées dans ce travail

Les molécules étudiées au cours de ce travail appartiennent à trois familles différentes : les diaryléthènes (sol-gel, partie 2.3 et effets photomécaniques, partie 3), les fulgides (effets photomécaniques, partie 3) et les spiropyranes (échantillons en matrice sol-gel, partie 2.3). Ces molécules sont photochromes par ouverture/fermeture de cycles. Elles sont toutes photochromes en solution et en phase cristalline.

#### Les diaryléthènes

Dans le cas des diaryléthènes, l'irradiation UV entraîne une fermeture de cycle. Les trois molécules étudiées sont présentées sur les figures 1.1, 1.2 et 1.3. Nous les désignerons respectivement par diary1 [6] (synthétisé par M. Giraud et P. Yu du Laboratoire de Chimie Inorganique, Université Paris Sud), diary2 [7, 8] et diary3 [9] (synthétisés par M. Irie, Université de Kyushu, Japon). Ce sont des systèmes bistables (pas de blanchiment thermique) pour lesquels les cycles coloration-décoloration peuvent être répétés plus de 10000 fois sans que la molécule ne soit dégradée. La forme ouverte de diary2 fluoresce à environ 515nm. Cette propriété sera étudiée plus en détail dans la partie 2.3. Cette modulation du signal de fluorescence peut être intéressante pour la réalisation d'une mémoire optique.

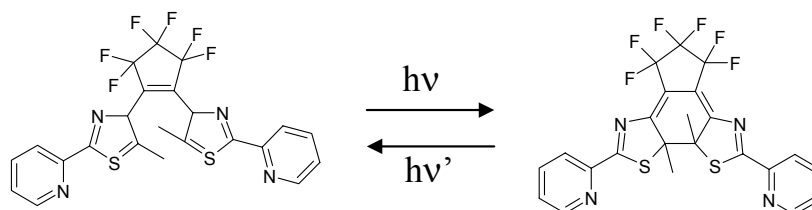


FIG. 1.1 – Réaction photochrome pour le diaryléthène : (1,2-bis[5'-methyl-2'-(2"-pyridyl)thiazolyl]perfluorocyclopentene) qui sera désigné ici par diary1.

#### Les fulgides

Dans le cas des fulgides, le mécanisme correspond aussi à une fermeture de cycle. Les expériences d'absorption à deux photons ont été réalisées sur le 2-[1-(2,5-diméthyl-3-furyl)-éthylidène]-3-isopropylidènesuccinic anhydride ou 3-furylfulgide (que l'on appellera fulgide



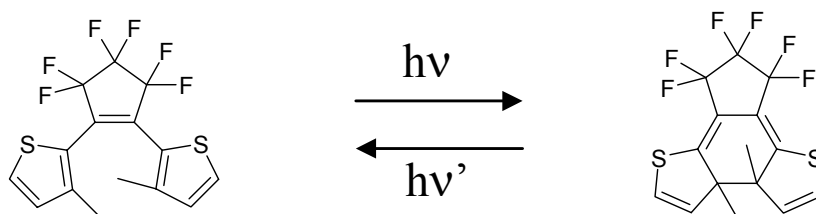


FIG. 1.2 – Réaction photochrome pour le diaryléthène 1,2-bis(3-méthyl-2-thienyl)ethene, désigné ici par diary2. La forme ouverte fluoresce à environ 515nm.

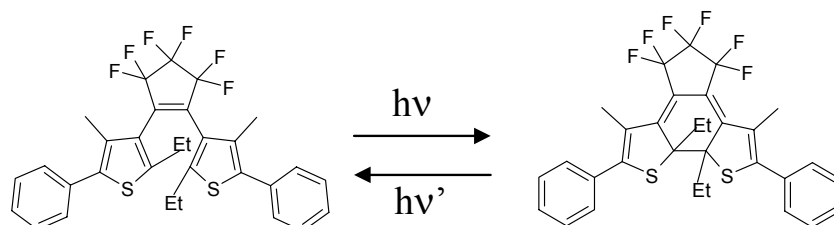


FIG. 1.3 – Réaction photochrome pour le diaryléthène 1,2-bis(2-éthyl-5-phényl-3-thienyl)perfluorocyclopentene, désigné ici par diary3.

par la suite pour plus de simplicité) synthétisé au Laboratoire par L. Khedhiri d'après la littérature [10]. Le photoproduit est thermiquement stable. La réaction photochrome est donnée figure 1.4.

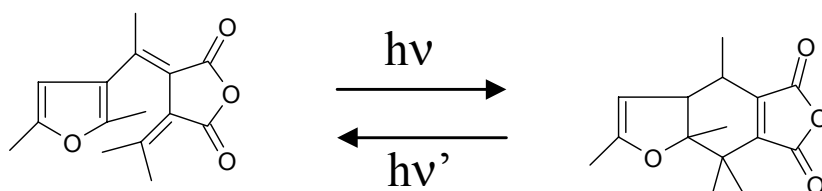


FIG. 1.4 – Réaction photochrome pour le fulgide étudié ici.

## Les spiropyranes

La famille des spiropyranes constitue un exemple de systèmes photochromes par ouverture de cycle (la forme ouverte est généralement appelée forme mérocyanine). La molécule étudiée dans la partie 2.3.1 est un pyrido-spiropyrane cationique [11] : le spiro[2H-indole-2,2' -[2H]Pyrano[3,2-b]pyridinium],1,3-dihydro-1,3,3,5',6'-pentaméthyl-iodide, que l'on appellera SPI par la suite (le contre-ion dans le cristal est I<sup>-</sup>). La réaction photochrome est donnée figure 1.5. La durée de vie de la forme ouverte mérocyanine, à température ambiante, est d'environ 5h en phase cristalline. Le spiropyrane présenté ici est un

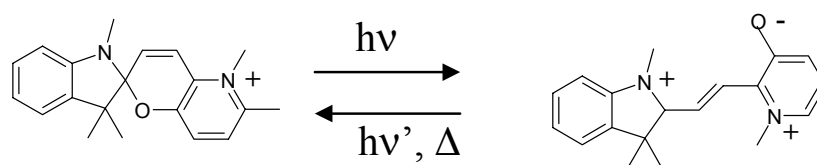


FIG. 1.5 – Réaction photochrome pour le spiropyrane étudié. La molécule est ionique, le contre-ion dans le cristal est I<sup>-</sup>.

des seuls membres de la famille à être photochrome à l'état cristallin, cette propriété a été attribuée au contre-ion I<sup>-</sup> qui permet plus de mouvements dans le cristal [11].

## 1.2 Photochromisme en phase cristalline

Les produits photochromes en phase cristalline sont peu nombreux. Un grand nombre de systèmes à transfert d'hydrogène présentent cette propriété comme les N-salicylideneanilines [12, 13], les nitrobenzylpyridines [14, 15], les anisaldehydes [16]... Plusieurs diaryléthènes sont photochromes en phase cristalline, ils présentent en outre l'avantage d'être thermiquement stables [9, 17, 18, 19, 20].

Parmi les autres familles, les cas de photochromisme en phase cristalline sont plus isolés : trois molécules de la famille des fulgides [21, 22, 23], deux spiropyranes cationiques [11]...

Je présente ici un aperçu des recherches portant sur les matériaux en phase cristalline : recherche de nouveaux systèmes photochromes en phase cristalline et compréhension des liens structures-propriétés dans le cas des diaryléthènes ; application à la réalisation de

mémoires optiques 3D et enfin étude des effets mécaniques et des conséquences de la réaction photochrome sur la structure du cristal.

### 1.2.1 Recherche de diaryléthènes photochromes en phase cristalline

Le développement d'applications à partir des matériaux photochromes nécessite une optimisation des propriétés telles que la durée de vie du photoproduit, le nombre de cycles coloration-décoloration sans dégradation, ... Certaines applications nécessitent en outre que la molécule soit photochrome à l'état cristallin. Dans cette optique, différentes études d'ingénierie chimique ont été mises en place pour rechercher des molécules les plus performantes. Je présente ici les différentes études concernant les diaryléthènes, trois molécules de cette famille étant étudiées dans ce travail ([4], p.207).

La figure 1.6 regroupe les premiers diaryléthènes synthétisés [24]. Lorsqu'on remplace le cycle phényle de la molécule **1** par un hétérocycle (molécule **3**, X=O ou S), on observe une forte augmentation de la stabilité de la forme fermée colorée. Les calculs de chimie quantique montrent que la stabilité du photoproduit augmente lorsque l'aromaticité du cycle diminue [25]. En effet, l'écart énergétique entre les états fondamentaux des formes ouvertes et fermées est en partie lié à la perte d'aromaticité lors de la phototransformation. D'autre part, plus cet écart énergétique est important et moins la forme fermée est stable. Les molécules **2** ont une durée de vie plus faible que les molécules **4** car la stabilisation aromatique d'un groupe phényle est plus importante que celle d'un hétérocycle.

Comment expliquer que certains diaryléthènes sont photochromes en phase cristalline

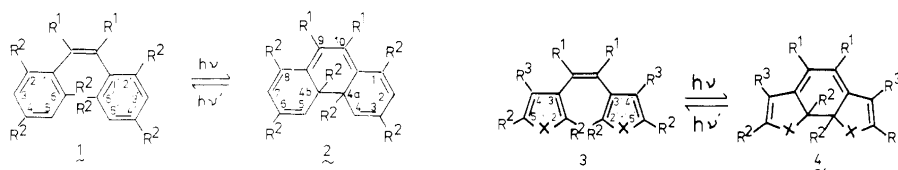


FIG. 1.6 – Réaction photochrome des premiers diaryléthènes synthétisés, d'après la référence [24].

alors que d'autres ne le sont pas ? Deux critères nécessaires, mais pas suffisants, ont été mis en évidence. Tout d'abord, il a été montré que la réaction photochrome ne peut avoir lieu qu'à partir de la conformation anti-parallèle de la molécule (voir figure 1.7)

[25]. Ce critère n'est en général pas critique car la plupart des diaryléthènes cristallisent dans la conformation anti-parallèle. La conformation des molécules ne suffit donc pas à

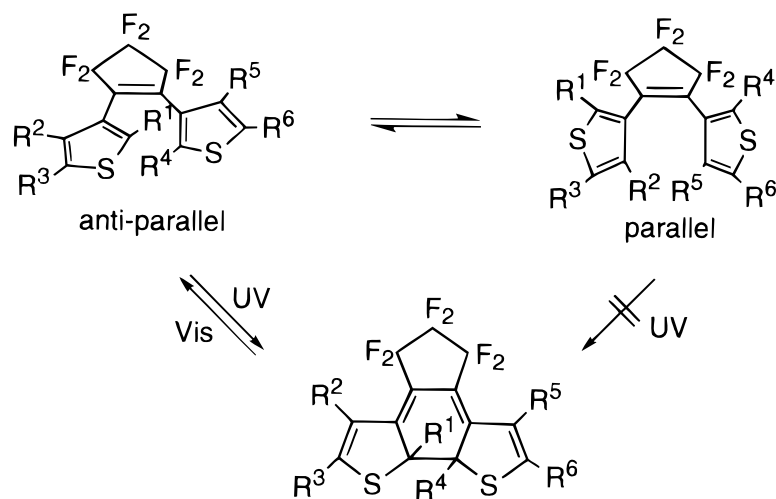


FIG. 1.7 – La réaction de photochromisme ne peut avoir lieu qu'à partir de la conformation anti-parallèle de la molécule de diaryléthène, , d'après la référence [17].

expliquer pourquoi certains diaryléthènes sont photochromes en phase cristalline alors que d'autres ne le sont pas. S. Kobatake et al. ont mis en évidence une corrélation entre la distance entre les carbones photoréactifs (où se produit la fermeture de cycle) et la propriété de photochromisme à l'état cristallin. Il apparaît que cette distance doit être inférieure à 0.42nm pour que la réaction soit autorisée [26]. On a cependant observé des cristaux de diaryléthène dans lesquels cette contrainte est respectée mais qui ne sont pas photochromes [6]. Ceci pourrait être lié à l'interaction entre nuages  $\pi$  des molécules à l'intérieur du cristal.

### 1.2.2 Quelques pistes pour la réalisation de mémoires optiques

L'utilisation de matériaux photochromes pour la réalisation de mémoires optiques est un axe important de recherche. Dans ce cas, la réaction doit avoir lieu en milieu solide : matrice polymère, matériaux sol-gel, solide amorphe, cristal. La phase cristalline est la plus favorable, car elle présente une plus grande efficacité de coloration ainsi qu'une plus grande durée de vie de la forme colorée. Parmi les différentes familles de photochromes, les diaryléthènes constituent de bons candidats car ce sont généralement des systèmes

bistables (pour lesquels le blanchiment n'est possible que par voie photochimique) qui présentent une bonne résistance à la photodégradation. Je présente ici deux idées différentes pour augmenter la quantité d'informations stockées dans un cristal.

Dans un cristal photochrome simple, le codage des informations est binaire, l'état incolore correspondant par exemple au 0 et la forme colorée au 1. En utilisant des co-cristaux de  $N$  photochromes différents, on obtient non plus 2 mais  $2^N$  états différents. Des co-cristaux de trois diaryléthènes respectivement bleu, jaune et rouge sous forme fermée ont été obtenus [27]. En jouant sur la longueur d'onde d'irradiation on peut entraîner huit colorations différentes (voir figure 1.8).

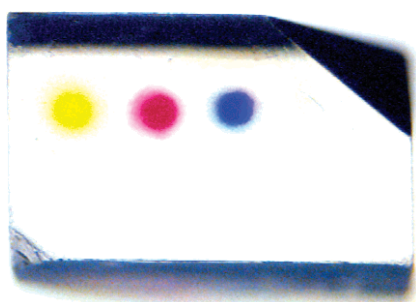


FIG. 1.8 – Co-cristal de trois diaryléthènes : exemple de trois colorations obtenues pour trois longueurs d'ondes d'irradiation différentes, d'après la référence [27].

Pour stocker plus d'informations, il est intéressant de pouvoir écrire à l'intérieur du cristal, on parle alors de mémoire 3D. L'absorption limite en général la photocoloration à la surface des cristaux. L'irradiation à deux photons est une possibilité pour l'écriture dans le volume. En utilisant le dispositif décrit par L. Khedhiri et al. [23], nous avons inscrit le message "CNRS" à l'intérieur d'un monocristal de fulgide. Les lettres sont écrites point par point, grâce à un programme Labview, ce qui nous permet de mieux contrôler les temps d'exposition lors de la coloration et d'éviter la dégradation de l'échantillon. La figure 1.9 regroupe trois images du cristal correspondant à trois focalisations différentes. Le message est inscrit sur l'image centrale qui correspond à la mise au point à la profondeur où le cristal a été irradié (focalisation à l'intérieur du cristal). L'image de gauche montre que la surface n'a pas été dégradée. Le message reste légèrement visible. L'image de droite correspond à une focalisation plus profonde. L'absence de netteté sur les images de droite et de gauche montre que l'on n'a pas écrit sur toute l'épaisseur, mais bien à une profondeur donnée. Une autre voie est l'utilisation d'un photochrome dont l'un des deux isomères fluoresce. La figure 1.2 présente un diaryléthène dont la forme ouverte fluoresce

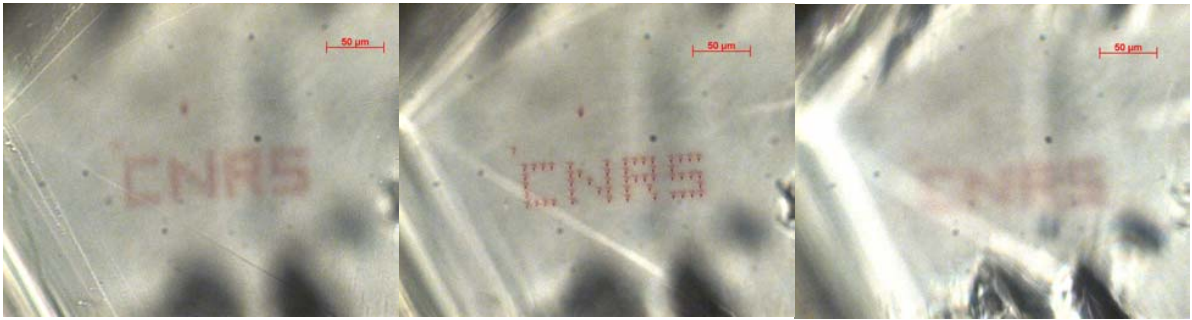


FIG. 1.9 – Images d'un monocristal de fulgide à trois profondeurs différentes. De gauche à droite : balayage en  $z$  allant de la surface vers l'intérieur du cristal. Le message écrit "CNRS" n'est net que sur la deuxième image.

[7]. Grâce à un microscope confocal, on peut écrire dans le cristal par photocoloration (laser Ar 336nm). L'imagerie de fluorescence (laser Ar 363nm) permet ensuite la lecture des informations. La figure 1.10, extraite de la référence [7], regroupe trois images espacées en  $z$  de  $0.4\mu\text{m}$  d'un cristal de diaryléthène dans lequel un caractère a été inscrit. La taille d'un point est d'environ 200nm dans le plan et  $1.5\mu\text{m}$  suivant l'axe  $z$ . La profondeur maximale d'écriture (limitée par l'absorption du cristal) avec cette technique est inférieure à celle que l'on peut atteindre à deux photons.

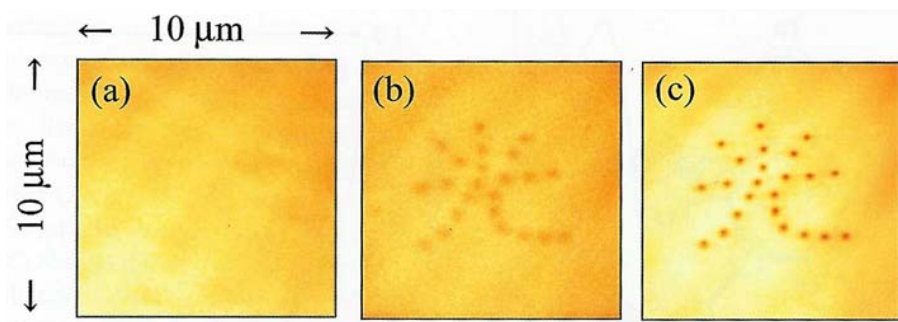


FIG. 1.10 – Images en microscopie confocale d'un cristal de diaryléthène, dont la forme ouverte fluoresce. Les images sont espacées de  $0.4\mu\text{m}$  en  $z$ . La taille d'un point est d'environ 200nm dans le plan et  $1.5\mu\text{m}$  suivant l'axe  $z$ , d'après la référence [7].

### 1.2.3 Modifications structurales photoinduites et déformations en résultant

Comme nous le verrons par la suite (partie 3), l'état de la surface de cristaux photochromes peut être fortement modifié sous irradiation UV. La première caractérisation de ces modifications a été faite pour des cristaux du diaryléthène présenté figure 1.11 par microscopie de force atomique AFM [28]. La figure 1.12 regroupe les images AFM de la face (010) d'un monocristal (D) avant irradiation, (E) après 10s d'irradiation à 366nm et (F) après 15s d'irradiation dans le visible. Avant irradiation (D), la surface est plane. Sur l'image (E) du cristal coloré, on peut observer des marches parallèles de quelques nanomètres. La figure (F) montre que ces modifications structurales sont réversibles : la surface revient dans son état initial lors du blanchiment. L'étude cristallographique permet d'attribuer ces déformations à la traduction macroscopique de la diminution de la distance entre les deux cycles phényles de la molécule (de 1.41nm à 1.39nm) lors de la cyclisation. Une marche de 1nm correspondrait à la phototransformation de 600 couches moléculaires sur toute l'épaisseur du cristal ( $500\mu m$ ).

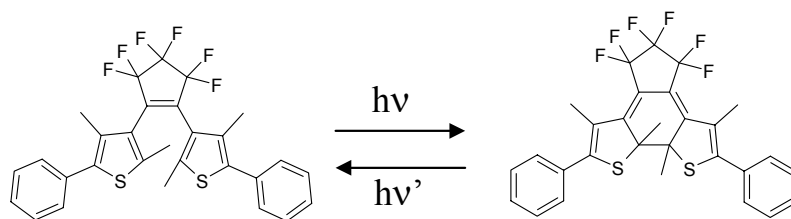


FIG. 1.11 – Diaryléthène utilisé pour l'étude AFM des modifications de surface, d'après la référence [28].

Différentes expériences ont été effectuées sur le fulgide présenté partie 1.1.2, afin d'étudier les modifications structurales associées à la phototransformation en phase cristalline [23]. Dans cette référence, la question était de savoir si l'ordre cristallin peut être conservé pour de forts taux de transformation. Une difficulté est que l'absorption limite la réaction photochrome à la surface lorsque l'on travaille à un photon. Deux solutions sont proposées pour s'affranchir de cette limite. La première consiste à utiliser des échantillons minces : des films polycristallins de quelques micromètres d'épaisseur. Les taux de transformations ainsi obtenus sont supérieurs à 50 %. Plusieurs cycles coloration-décoloration peuvent être effectués sans que l'absorption maximale photoinduite ne diminue notablement. Les

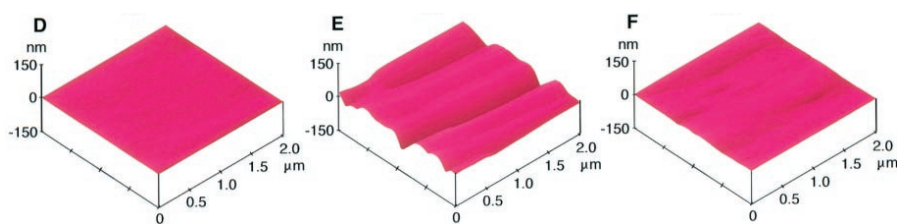


FIG. 1.12 – Images AFM de la face (010) d'un monocristal (D) avant irradiation, (E) après 10s d'irradiation à 366nm et (F) après 15s d'irradiation dans le visible, d'après la référence [28].

molécules sont donc résistantes à la phototransformation. Le film polycristallin présente par contre d'importantes modifications structurales. On n'observe plus d'extinctions entre polariseurs croisés ce qui indique une perte de l'ordre cristallin.

La photoréaction peut être engendrée à l'intérieur du cristal en utilisant un rayonnement de fréquence double (on parle alors d'absorption à deux photons). En balayant un cristal dans les trois directions de l'espace, L. Khedhiri et al. ont obtenu de forts taux de transformation et ainsi, testé la résistance de monocristaux à de fortes contraintes. Pour un cristal de  $1 \times 0.4 \times 0.4 \text{ mm}^3$  et après plus de 20 h d'irradiation, environ 4% des molécules sont phototransformées. La comparaison des structures X avant et après irradiation ne montre pas de modifications des paramètres de mailles. On observe un léger gonflement de la maille de  $1350$  à  $1362 \text{ \AA}^3$ . En utilisant un cristal de dimensions inférieures, le taux de transformation est plus élevé. Dans ce cas, les modifications structurales sont très importantes. En effet, le cristal coloré ne diffracte plus les rayons X : on a perdu la cristallinité.

### 1.3 Préparation de nanocristallites en matrice sol-gel

Nous avons choisi d'étudier le photochromisme de nano- et microcristaux de molécules organiques. Les microcristaux ont été obtenus par évaporation lente d'une solution saturée de la molécule dans un solvant bien choisi. L'élaboration et l'étude des nanocristaux a été faite en collaboration avec l'équipe d'Alain Ibanez du Laboratoire de Cristallographie de Grenoble. Je présente ici la technique expérimentale utilisée pour obtenir des nanocristaux de molécules organiques photochromes. Elle consiste à faire cristalliser ces matériaux dans les pores d'une matrice sol-gel. On obtient ainsi des couches minces de nanocristaux



dispersés dans une matrice sol-gel. Je présente ensuite brièvement les derniers développements de ce procédé expérimental permettant l'organisation 2D et 3D des nanocristaux. Dans le cas de nanocristaux photochromes, les échantillons ainsi obtenus constitueraient de bons candidats pour la réalisation de mémoires optiques.

### **1.3.1 Introduction**

A partir de 1997, un nouveau type de matériau nanocomposite a été élaboré par l'équipe d'Alain Ibanez au Laboratoire de Cristallographie de Grenoble [29]. Il s'agit de nanocristallites organiques incluses dans une matrice inorganique élaborée par méthode sol-gel. La méthode qu'ils ont mise au point permet d'obtenir des échantillons massifs (xérogels) ou des couches minces (d'épaisseur de l'ordre du micromètre) d'un verre nanoporeux transparent qui contient des agrégats organiques, dont les tailles varient entre 10 et 300nm suivant les conditions de préparation. La généralité de ce procédé a pu être démontrée car différents types de molécules ont pu être nanocristallisées [30].

Ces matériaux présentent des qualités particulièrement intéressantes pour les applications. On peut notamment introduire de fortes concentrations de molécules actives tout en maintenant une bonne transparence. En effet, la croissance de la phase cristalline est contrôlée afin que les agrégats restent à une dimension sub-longueur d'onde et ne causent que peu de diffusion de la lumière. De plus, la matrice hôte, de part son caractère essentiellement inorganique, renforce la stabilité mécanique et thermique des chromophores organiques inclus. Son caractère amorphe offre une liberté et une facilité de mise en forme importantes. Ces matériaux solides pourraient donc constituer une alternative intéressante aux cristaux organiques dont la croissance se révèle souvent très difficile, ainsi qu'aux polymères dopés sur lesquels ils présentent des avantages en terme de qualité mécanique et de stabilité dans le temps.

Nous présentons dans le chapitre suivant des résultats sur des échantillons de molécules organiques photochromes sous forme de nanocristaux en matrice sol-gel. L'élaboration de ces échantillons a été entièrement réalisée au Laboratoire de Cristallographie (CNRS Grenoble) par Alain Ibanez, Nathalie Sanz, Virginie Monnier et Estelle Botzung-Appert [29, 31]. Trois thèses ont déjà été consacrées à l'élaboration et à la caractérisation de ces matériaux [30, 32, 33]. On pourra se rapporter à ces différents travaux pour plus de détails concernant leur élaboration. Dans cette partie, je me contenterai d'en souligner les principaux aspects. Je définis dans un premier temps le milieu sol-gel et donne les étapes de sa formation. L'aspect "nanocristallisation" sera abordé dans un deuxième temps.

### 1.3.2 La matrice sol-gel

Un matériau est appelé sol-gel s'il est issu d'un procédé comprenant une transition sol-gel : une solution monophasée devient un système biphasé, constitué d'un solide poreux et d'un solvant contenu dans les pores.

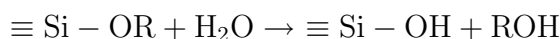
Dans le cas le plus classique, la méthode sol-gel est utilisée pour synthétiser des oxydes ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ...). Les réactifs utilisés peuvent être des alkoxydes métalliques  $\text{M}(\text{OR})_x$  où (OR) désigne un groupe alkoxy. Dans ce travail, nous n'utilisons que des alkoxydes de silicium.

#### La réaction de gélification

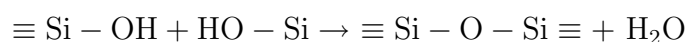
La gélification est le phénomène selon lequel un sol se transforme en gel. Elle consiste à établir des liaisons entre les particules du sol de façon à former un réseau tridimensionnel solide.

Dans notre cas, on part d'une solution homogène contenant les alkoxydes de silicium, l'eau et un cosolvant. Ce dernier est nécessaire car les alkoxydes de silicium ne sont pas miscibles à l'eau<sup>1</sup>. La gélification sera produite par les réactions chimiques suivantes (le symbole  $\equiv$  désigne les liaisons de Si avec ses trois autres substituants) :

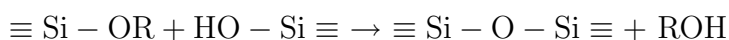
*L'hydrolyse :*



*La condensation avec formation d'eau :*



*La condensation avec formation d'alcool :*



Ces réactions conduisent à la formation d'un réseau silicate constitué de ponts siloxanes Si-O-Si. La structure de ce réseau est principalement déterminée par le rapport entre la vitesse d'hydrolyse et celle de condensation. Elle est essentiellement influencée par le pH de la solution, la nature des alkoxydes, le solvant et la proportion d'eau. Dans notre cas, on travaille en catalyse acide ( $\text{pH} \leq 2$ ). On utilise un mélange de tétraméthoxysilane (TMOS) et de méthyltriméthoxysilane (MTMOS) représentés figure 1.13. Le choix du solvant dépend essentiellement de la molécule organique que l'on veut nanocristalliser

<sup>1</sup>Le solvant permet en outre de solubiliser les molécules organiques étudiées qui sont hydrophobes.

(THF pour les diaryléthènes et éthanol pour le SPI). La proportion d'eau et la quantité de solvant sont optimisées suivant le type d'échantillons désirés (xérogel ou couche mince).

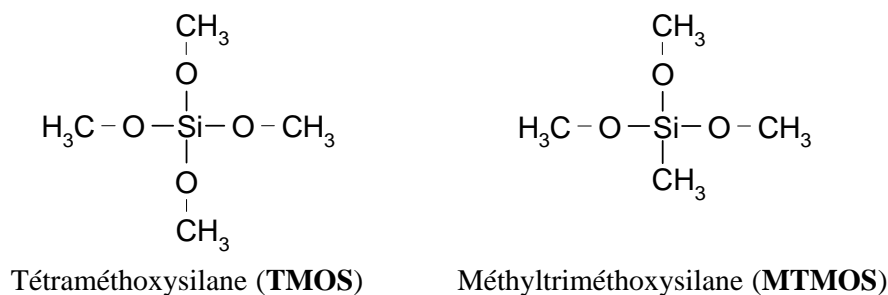


FIG. 1.13 – Alkoxydes de silicium utilisés dans ce travail.

## La synérèse

Durant la gélification, on constate un accroissement de volume dû à la production d'alcool et d'eau par les réactions de condensation. Dans une deuxième étape, de nouvelles liaisons se forment entre les chaînes siloxanes voisines. Cela conduit à la contraction du gel qui caractérise l'étape de synérèse. Elle s'accompagne d'une réduction de la taille des pores, conduisant à un gel plus dense et à l'expulsion de l'eau et de l'alcool contenus dans les pores, et d'une augmentation de la rigidité mécanique du gel.

## Le séchage

Le séchage est l'étape finale qui consiste à évaporer la phase liquide encore présente dans les pores. Durant le séchage, les gels ont tendance à se fissurer. L'origine de ce problème est attribuée aux forces capillaires, exercées par la phase liquide, dont le caractère non-uniforme induit des contraintes dans le volume du gel. La fissuration est d'autant plus probable que l'épaisseur de l'échantillon est importante et la vitesse d'évaporation rapide. Elle est surtout critique dans le cas des massifs. Des séchages longs (plusieurs semaines) et des solvants peu volatiles sont alors utilisés pour l'éviter.

### Dépôt de couches minces

Le procédé sol-gel se prête bien à l'élaboration de couches minces. Nous avons utilisé le dépôt par centrifugation à la tournette ou "*spin-coating*".

Le procédé de spin-coating peut être divisé en plusieurs étapes illustrées sur la figure 1.14 [34]. On dépose tout d'abord le sol sur le substrat (une lame de microscope en verre dans notre cas). Puis le sol s'écoule vers l'extérieur sous l'action des forces centrifuges. Le liquide en excès quitte enfin le bord du substrat et on obtient une couche uniforme qui s'amincit progressivement. L'évaporation du solvant réduit encore l'épaisseur de la couche.

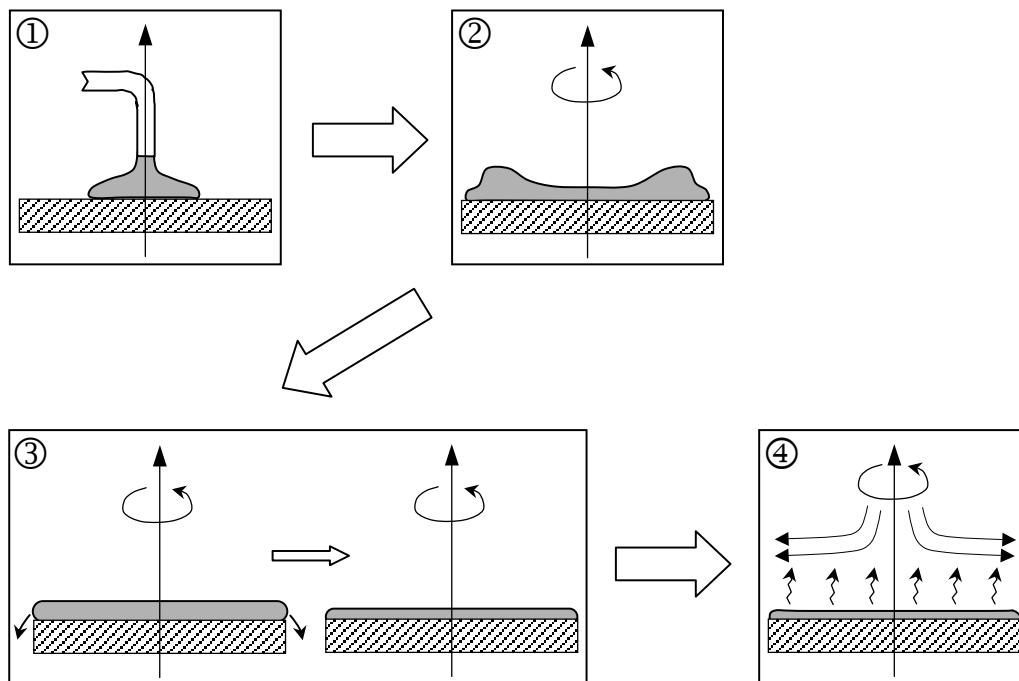


FIG. 1.14 – Schéma des différentes étapes du dépôt à la tournette [32].

### 1.3.3 Contrôle de la nanocristallisation

L'élaboration de nanocristaux repose sur le contrôle des processus de nucléation et de croissance en milieu confiné.

## Cristallogénèse en solution

Je définis ici les principaux points de la cristallogénèse en solution.

**Sursaturation** Lorsqu'une solution d'un composé (soluté) dans un solvant est en équilibre thermodynamique avec la phase solide de ce composé, cette solution est dite *saturée* et la concentration du soluté est appelée *solubilité*. On définit la saturation d'une solution par  $S = C/C_o$  où  $C$  est la concentration effective et  $C_o$  est la solubilité du soluté. Une solution dont la concentration en soluté est supérieure à la solubilité est dite *sursaturée*. Une solution sursaturée est dans un état métastable. Le retour à l'équilibre thermodynamique pourra se faire à travers la formation d'une phase solide. Pour cela, il faut passer par les phases de nucléation et de croissance.

**Nucléation et croissance** Une solution sursaturée peut rester très longtemps sans qu'il y ait cristallisation. En effet, une barrière de potentiel doit être franchie pour former une particule solide, à cause de la tension superficielle de l'interface solide-liquide créée. C'est pourquoi la présence d'impuretés ou d'autres surfaces solides favorise la nucléation. On considère en général que des agrégats moléculaires se forment en permanence dans une solution saturée. Un agrégat ne pourra croître que s'il est plus gros qu'une taille critique qui est une fonction décroissante de la sursaturation. La probabilité de nucléation augmente donc avec la sursaturation. D'autre part, il est souvent observé que la vitesse de croissance est proportionnelle à une puissance de la sursaturation :  $v \propto S^n$  où  $n$  vaut entre 1 et 2. Les phénomènes de nucléation et de croissance sont donc fortement dépendants de la sursaturation de la solution.

## Nanocristallisation dans les xérogels massifs

La nucléation dans les pores d'un gel présente quelques particularités par rapport à la nucléation en solution libre. Tout d'abord, dans les solutions libres, le transport de masse se fait principalement par des mécanismes de convection, tandis que dans le sol-gel, la convection est absente et le transport de masse ne peut se faire que par la diffusion de la matière à travers les pores du gel. Ce phénomène de diffusion est généralement lent, d'autant plus que la structure du gel est dense. À cause de la présence du gel, la sursaturation nécessaire pour qu'il y ait nucléation doit être bien plus importante (deux ordres de grandeur) que les sursaturations pratiquées habituellement dans les solutions libres.

L'élaboration des échantillons massifs, illustrée figure 1.15, a été optimisée pour obtenir des agrégats de taille uniforme [30, 32]. Elle se compose de trois étapes distinctes :

1. gélification et synérèse (un à plusieurs jours à 80°C) pour obtenir un gel dense, imprégné par la solution de molécules organiques,
2. application d'une forte sursaturation (200 à 300 %) par abaissement de la température à 20°C pour déclencher la nucléation,
3. séchage lent et recuit pour améliorer la qualité cristalline des agrégats.

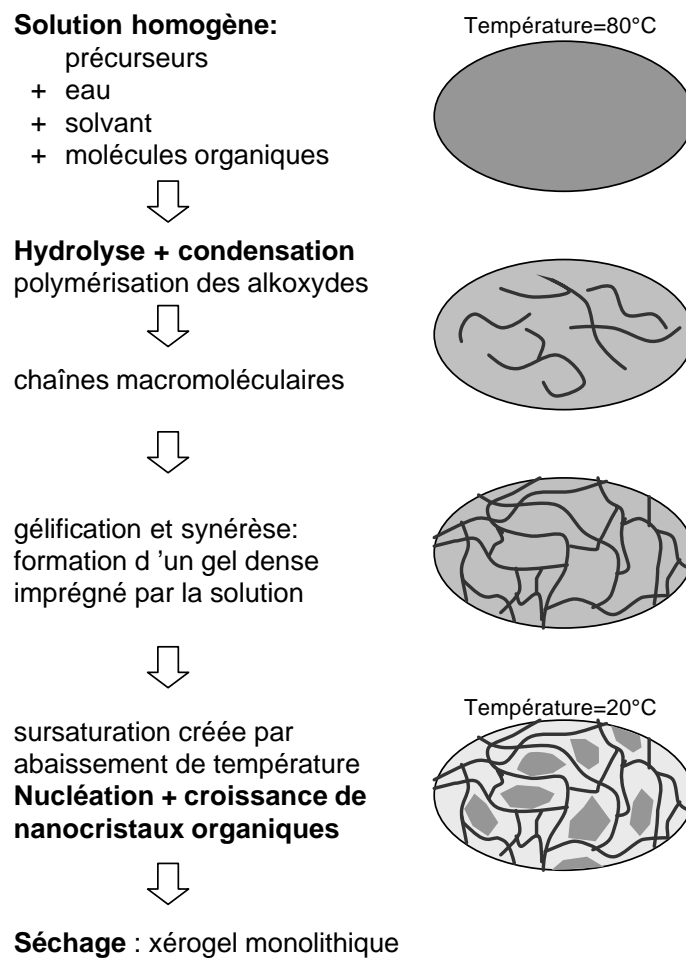


FIG. 1.15 – Les étapes de la méthode d'élaboration de nanocristallites organiques en matrice sol-gel [32].

On obtient des nanocristaux de 10 à 20nm par cette méthode.

## Cas des couches minces

Dans le cas des couches minces, toutes les étapes (gélification, nucléation, croissance) ont lieu simultanément, déclenchées par l'évaporation du solvant durant le dépôt. L'amin-cissement du film liquide et le flux de gaz causé par la rotation du substrat provoque l'évaporation du solvant. Ceci induit la polymérisation du sol-gel et crée une forte sursaturation, conduisant à la nucléation et à la croissance des cristallites. Le couplage entre ces phénomènes rend difficile le contrôle de la cristallogénèse et on obtient des cristallites de tailles plus grosses que dans les xérogels (de 50nm à quelques centaines de nm).

La nature du solvant, la concentration en molécules organiques et la vitesse de rotation de la tournette influent sur la taille et la monodispersité des nanocristaux [30].

### 1.3.4 Couches minces utilisées dans cette étude

Dans le chapitre suivant, je présente l'étude des propriétés spectrales de plusieurs échantillons de nanocristallites de molécules organiques dispersées en matrice sol-gel. J'apporte ici quelques compléments sur ces échantillons. Les formules chimiques des molécules photochromes (diary3, diary2 et SPI) ont été données dans la partie 1.1.2. Celle du DEANST, molécule organique non photochrome, sera donnée dans le chapitre suivant.

Le tableau ci-après regroupe les principales caractéristiques de ces échantillons. On introduit le taux de dopage en molécules organiques :

$$d = \frac{[\text{organique}]}{[\text{silicium}]} \quad [\dots] : \text{concentration molaire}$$

Molécule organique	Alkoxyde de Si	Solvant	d
DEANST	50 TMOS / 50 MTMOS	THF	$2.10^{-2}$
Diary3	50 TMOS / 50 MTMOS	THF	$4.10^{-2}$
Diary2	50 TMOS / 50 MTMOS	THF	$4.10^{-2}$
SPI	50 TMOS / 50 MTMOS	Ethanol	$4.10^{-2}$

Les images avant et après irradiation d'un échantillon dopé avec le diarylethne diary3 sont données figure 1.16.

Pour ces différents échantillons, le diamètre moyen des cristallites est de 500nm compte-tenu des conditions utilisées. Nous verrons dans le chapitre suivant, que les molécules

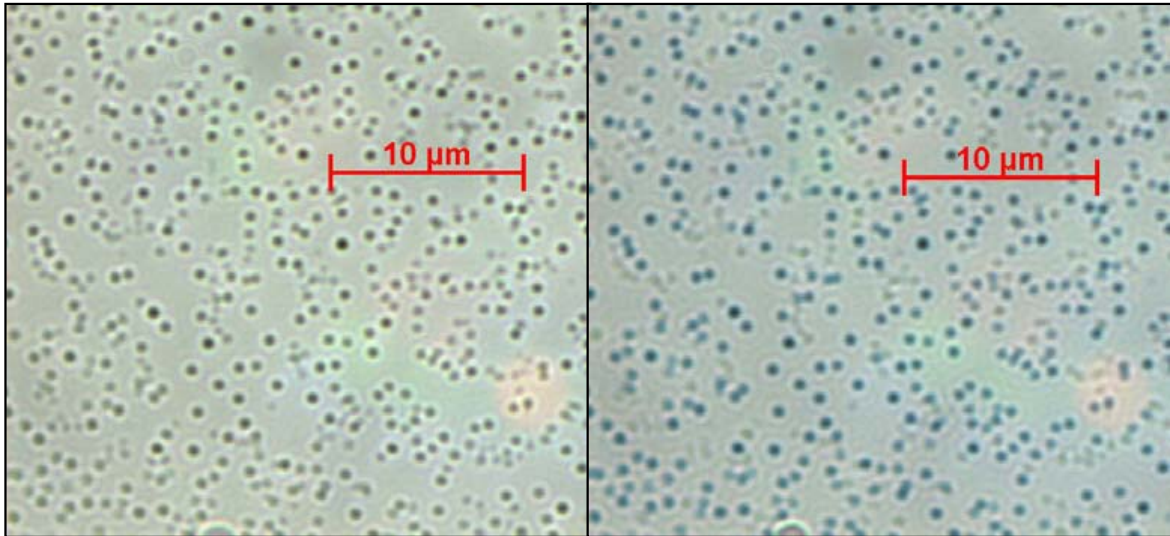


FIG. 1.16 – Image en transmission au microscope optique du sol-gel dopé avec le diaryléthène diary3. A gauche : avant irradiation, les nanocristallites apparaissent sous la forme de points noirs, à droite : après irradiation, on peut observer la coloration bleue des nanocristallites liée à la réaction photochrome.

organiques étudiées sont également présentes sous forme dispersées dans la matrice sol-gel. L'étude des propriétés spectroscopiques de ces matériaux sera compliquée par cette inhomogénéité.

### Utilisation d'un mélange d'alkoxydes

Pour les couches utilisées dans ce travail, nous ajoutons à un alkoxyde de silicium classique, le tetraméthoxysilane (TMOS), un alkoxyde trivalent qui comporte une fonction méthyle, le méthyltriméthoxysilane (MTMOS). Lorsque l'on utilise uniquement du TMOS, les groupements silanols Si-OH qui n'ont pas participé à la formation du réseau polymérique par condensation, peuvent interagir fortement par liaison hydrogène avec le chromophore organique. Ces interactions matrice-molécule organique vont perturber le phénomène d'agrégation [30]. Pour écranter ces interactions, nous ajoutons le MTMOS qui possède une fonction méthyle Si - CH<sub>3</sub> non hydrolysable. Ces groupements méthyles non pontants vont pointer à l'intérieur des pores et écranter les fonctions silanols. Ils ne forment que des liaisons de Van der Waals avec les molécules organiques environnantes.



## Remarque sur la structure des agrégats

Une des premières questions que l'on peut se poser à propos des agrégats présents dans les couches est la suivante : ont-ils une structure cristalline ordonnée ? Laquelle ? L'ordre cristallin ne peut être testé par diffraction X car les coefficients de diffractions des matériaux organiques sont trop faibles par rapport à ceux de la matrice inorganique. Cependant, le caractère cristallin des agrégats obtenus dans les xérogels massifs a été vérifié pour certaines molécules par des mesures de calorimétrie différentielle (DSC) qui font apparaître un pic de fusion bien défini. Ces résultats et la comparaison avec des cristaux massifs figurent dans la thèse de N. Sanz [30].

Dans le cas des couches minces, nous n'avons pas pu effectuer de mesures de DSC. Cependant, une étude alliant la génération de seconde harmonique (SHG) et la fluorescence excitée à deux photons (TPF) a permis de déterminer sans ambiguïté le caractère monocristallin de nanocristaux en matrice sol-gel. Dans le cas de nanocristallites de CMONS ayant un diamètre moyen 20nm, on montre par cette technique que 70% des nanocristaux sont monocristallins [35]. De telles expériences n'ont pas été réalisées sur les échantillons étudiés ici. Quelques éléments vont cependant dans le sens de la cristallinité des agrégats. Dans le cas du DEANST, nous verrons que les mesures d'absorption des nanocristallites ne sont pas compatibles avec un état amorphe. En effet, le fait que l'on puisse obtenir des spectres d'absorption non-saturés pour les nanocristallites, zones où la concentration en molécule de DEANST est très élevée (qu'elles soient cristallines ou non), va dans le sens de la cristallinité des nanocristaux. En effet, la raie observée en solution est très intense. En cristal, elle se sépare en deux raies dont l'une, moins intense et plus rouge, correspond à des densités optiques mesurables avec notre dispositif [36]. Cependant, on n'observe aucun effet de la polarisation du faisceau d'analyse sur les spectres des nanocristallites. L'absorption maximale en lumière polarisée ne varie pas d'une cristallite à l'autre comme on pourrait s'y attendre si les cristallites étaient monocristallines et orientées de façon aléatoire. On peut donc en conclure que dans le cas de l'échantillon étudié les nanocristaux ne sont pas monocristallins. Dans notre cas, la taille des nanocristallites est en moyenne 25 fois plus grande que dans le cas du CMONS [35], ce qui explique peut-être une diminution du pourcentage de nanocristaux monocristallins (la plupart des nanocristaux seraient alors polycristallins). L'absence d'effet de polarisation peut aussi être expliqué par l'hypothèse que les nanocristaux ont une morphologie complexe (de type dendritique) [37].

Dans le cas des échantillons de SPI étudiés partie 2.3, des images réalisées avec un microscope électronique à balayage MEB Quanta 200 en mode "low vacuum" (P=1mbar) vont

aussi dans le sens de la cristallinité. En mode topographique, il est possible d'observer des cristaux à travers des fractures de la matrice sol-gel (figure 1.17). Sur cette image, on peut observer trois cristaux, de tailles et de morphologies différentes, à la surface de l'échantillon.

Nous considérerons donc par la suite que les agrégats sont des polycristaux des molécules organiques.

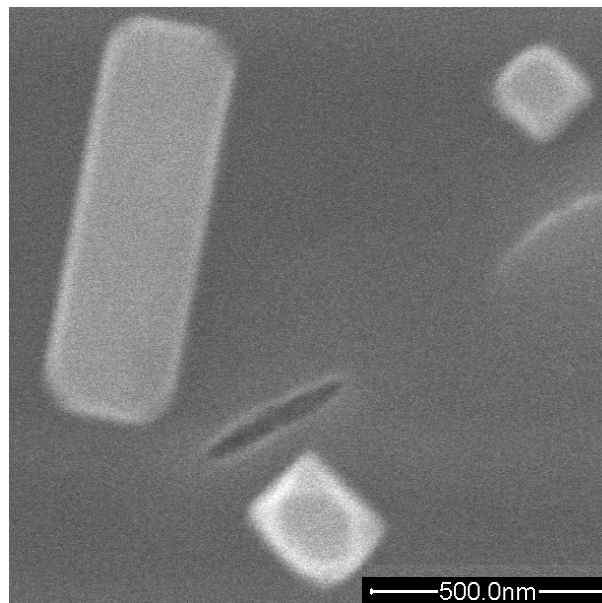


FIG. 1.17 – Images en microscopie électronique à balayage d'une couche mince de SPI. On peut observer trois cristaux de tailles et de morphologies différentes.

### 1.3.5 Réseau 3D de nanocristallites

Les réseaux 3D de nanocristallites ont été développés au cours de la thèse d'E. Botzung-Appert au Laboratoire de Cristallographie de Grenoble [33], on pourra se reporter à son mémoire de thèse pour plus d'informations.

Ce type d'échantillons présente un intérêt fort dans le cas de nanocristaux photochromes. Les échantillons ainsi obtenus constitueraient en effet de bons candidats pour la réalisation de mémoires optiques.

La figure 1.18 montre un réseau bidimensionnel de nanocristaux luminescents de DEANST (molécule qui sera étudiée dans le chapitre suivant) sur lequel des informations ont été inscrites à l'aide d'un faisceau laser par photodégradation [33].

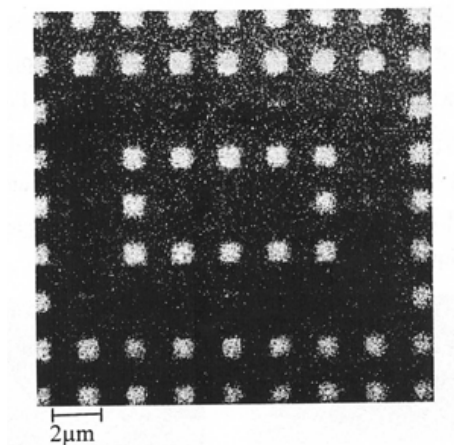


FIG. 1.18 – Réseau bidimensionnel de nanocristaux luminescent de DEANST sur lequel des informations ont été inscrites à l'aide d'un faisceau laser par photodégradation, d'après la référence [33].

Une coupe verticale d'une bicouche de réseaux 2D de nanocristaux de rubrène déposés sur des réseaux de puits de section carrée de  $900\text{nm}^2$  est donnée figure 1.19 [33].

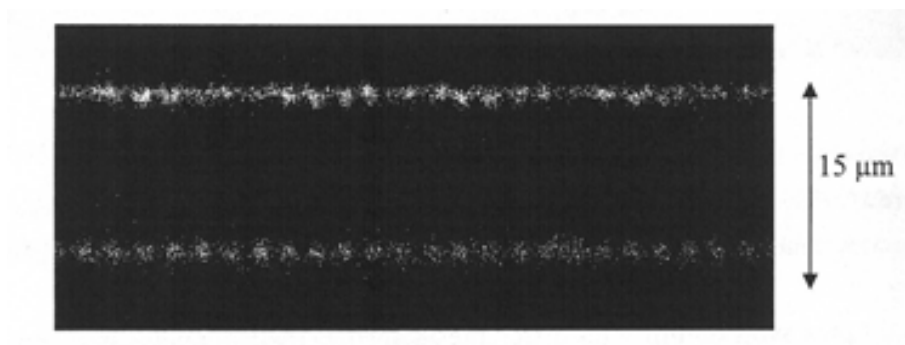


FIG. 1.19 – Coupe verticale d'une bicouche de réseaux 2D de nanocristaux de rubrène, déposés dans des réseaux de puits de section carrée de  $900\text{nm}^2$ , d'après la référence [33].

## Chapitre 2

# La microspectroscopie pour étudier le photochromisme en phase cristalline

L'étude du photochromisme en phase cristalline nécessite des informations spectroscopiques, morphologiques et, éventuellement, cinématiques. On travaille sur des microcristaux (dimensions de l'ordre de la dizaine de micromètres), leur visualisation nécessite donc un microscope. Celui-ci nous permet de repérer d'éventuels déplacements des cristaux, des modifications de surface et de volume de grande amplitude ainsi que des changements de couleur. Pour obtenir des informations spectroscopiques quantitatives, nous avons couplé le microscope à un spectromètre UV-Visible. Le dispositif expérimental ainsi obtenu permet d'acquérir le spectre d'absorption et de fluorescence de taille submicronique.

Je présente tout d'abord le développement du dispositif expérimental, puis j'exposerai les résultats obtenus dans le cas du DEANST (molécule organique). Nous étudierons ensuite les propriétés spectroscopiques de nanocristaux de molécules photochromes en matrice sol-gel : propriétés d'absorption d'un spiropyrane (désigné ici par SPI) et propriétés de fluorescence du diaryléthène diary2.

### 2.1 Le montage de microspectroscopie

L'étude des propriétés spectroscopiques des microcristaux organiques pose un certains nombre de difficultés. Tout d'abord, il faut réussir à obtenir des cristaux de dimensions suffisantes pour pouvoir utiliser un spectromètre "classique". D'autre part, dans le cas de mesures d'absorption, les densités optiques saturent quand l'épaisseur du cristal est trop

importante. Différentes solutions se présentent alors : essayer d'obtenir un film cristallin mince par évaporation d'une solution concentrée ou bien, quand c'est possible, par fusion-recristallisation entre deux lames de quartz, utiliser de la poudre dispersée dans une pastille de KBr (on rencontre alors des problèmes de diffusion), ou enfin faire des mesures de réflectivité [36]. La solution proposée ici consiste à travailler sur des microcristaux en développant un banc de microspectroscopie d'absorption et de fluorescence.

Différentes expériences de microspectroscopie d'absorption ont déjà été réalisées [38, 39] avec une résolution de  $3\mu\text{m}$  dans le plan XY. Elles reposent sur un principe équivalent à celui que je présente ici.

### 2.1.1 Description du dispositif expérimental

La base du dispositif expérimental (figure 2.1) est un microscope inversé Zeiss Axiovert 200 équipé de trois objectifs : x100 à immersion, x40 et x10. L'image de l'échantillon peut être faite dans trois plans différents : deux plans permettent une observation directe par l'observateur et indirecte par l'intermédiaire d'une caméra, le troisième est consacré à la spectrométrie.

On place une fibre optique de diamètre  $\phi_{Fibre}$  au centre du troisième plan image. Cette fibre permet de récolter de façon sélective la lumière traversant une zone de l'échantillon de diamètre :

$$d = \frac{\phi_{Fibre}}{\text{grossissement}} \mu\text{m}$$

On travaille en général avec une fibre de  $50\mu\text{m}$  de diamètre. La résolution spatiale du dispositif est donc  $0.5\mu\text{m}$  lorsqu'on utilise l'objectif x100.

La fibre optique est reliée à un spectromètre Ocean Optics sensible dans le domaine [350nm-1000nm]. Compte-tenu du domaine spectral de la lampe d'analyse (lampe halogène 100W, voir figure 2.1), on peut donc obtenir le spectre d'absorption d'objets de  $0.5\mu\text{m}$  de diamètre dans une gamme spectrale allant de 400 à 750nm.

On peut aussi intercaler un polariseur à la sortie de la lampe d'analyse ce qui nous permettra de faire des études en polarisation.

Une lampe au mercure permet d'irradier l'échantillon dans l'UV grâce à une lame partiellement réfléchissante. L'utilisation de filtres interférentiels permet de choisir la longueur d'onde excitatrice. Cette lampe sera utilisée pour exciter la fluorescence des échantillons, et, dans le cas des matériaux photochromes, provoquer la phototransformation.

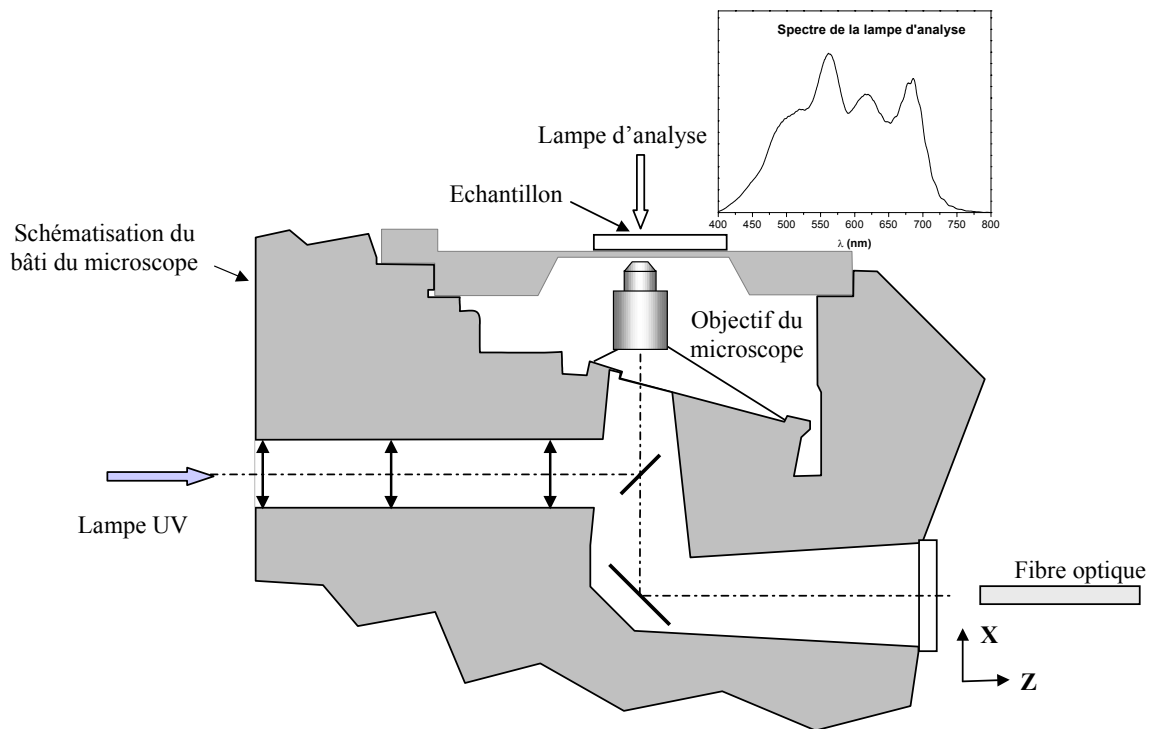


FIG. 2.1 – Schématisation du dispositif expérimental, nous pouvons aussi réaliser des expériences en fluorescence en utilisant la lampe UV pour l'excitation.

### 2.1.2 Réglages

Nous avons deux réglages principaux à faire : il faut s'assurer que la fibre optique est bien placée au centre du plan image (le spectre obtenu est bien celui de l'objet étudié) et dans le plan confocal (la profondeur de champ du dispositif est inférieure au millimètre). Pour optimiser ces paramètres, on utilise un échantillon formé d'un dépôt de chrome de 20nm environ sur une lame de verre dans lequel on a fait des trous calibrés de 250 nm de diamètre.

Nous allons distinguer le positionnement de la fibre dans le plan  $(x,y)$  qui est plus simple que celui suivant l'axe  $Z$ . Dans la suite  $Z$  désigne la position de la fibre optique (voir figure 2.1) et  $z$  désigne la position de l'objectif suivant la verticale.

**Plan  $(X,Y)$**  On place un trou au centre de l'image. On ajuste la position de la fibre de manière à recueillir le plus de lumière possible sur le spectromètre.

**Axe Z** La figure 2.2a rassemble les spectres d'un trou, lorsque la fibre optique est bien réglée suivant l'axe Z, en fonction de la mise au point sur le microscope (la référence est prise sur un trou de diamètre supérieur à 10  $\mu m$ ). La position  $z=0$  correspond à la mise au point sur le trou. On remarque que tous les spectres se dégradent rapidement en dessous de 450 nm et au-dessus de 700 nm. Ces dégradations correspondent à la chute de l'intensité de la lampe d'analyse (figure 2.1). Ils présentent tous une pente importante dans les domaines [450 nm, 475 nm] et [625 nm, 700 nm] que l'on attribue au défaut d'achromaticité du système optique. Si on étudie uniquement le domaine [475 nm, 625 nm], on observe une évolution des spectres quand on éloigne l'objectif de la position  $z=0$ . Cette évolution se caractérise principalement par une inversion de courbure avec une courbe limite ( $z=0$ ) qui est quasiment plate dans cette zone (figure 2.2b). Cette courbe est la plus proche de la courbe attendue : absorption indépendante de la longueur d'onde, avec une densité optique :

$$DO = \log \left( \frac{\phi_{Fibre}}{\phi_{Trou}} \right)^2 = \log(4) = 0.6$$

On retrouve une évolution identique en déplaçant la fibre suivant l'axe Z, la mise au point restant fixe. Le réglage consiste alors à déplacer la fibre selon l'axe Z jusqu'à ce que l'on obtienne le "bon" spectre (figure 2.2b) quand l'image est nette, les courbes de la figure 2.2a servant de points de repère.

Une fois ces réglages effectués, on peut étudier les spectres d'objets absorbants. On verra que les défauts observés en bordure de spectre (domaines [450 nm, 475 nm] et [625 nm, 700 nm]) n'apparaissent pas dans le cas des échantillons étudiés dans la suite (on pense que l'effet est accentué par le fait que l'épaisseur du dépôt de chrome est très petite par rapport à celle des objets étudiés dans la suite).

### 2.1.3 Fonction de transfert du dispositif

Dans cette partie, on caractérise la fonction de transfert du dispositif expérimental. Dans ce but, on utilise un échantillon formé d'un dépôt de chrome de 20nm environ sur une lame de verre dans lequel on a fait des trous calibrés de 250nm de diamètre (cet échantillon a aussi été utilisé pour le positionnement de la fibre optique dans le plan confocal).

On se place dans les conditions de résolution optimale : objectif x100 avec huile. Un logiciel de traitement d'image nous permet d'obtenir les profils en intensité des trous. La géométrie de l'objet étudié (trou circulaire) et la symétrie du dispositif expérimental nous

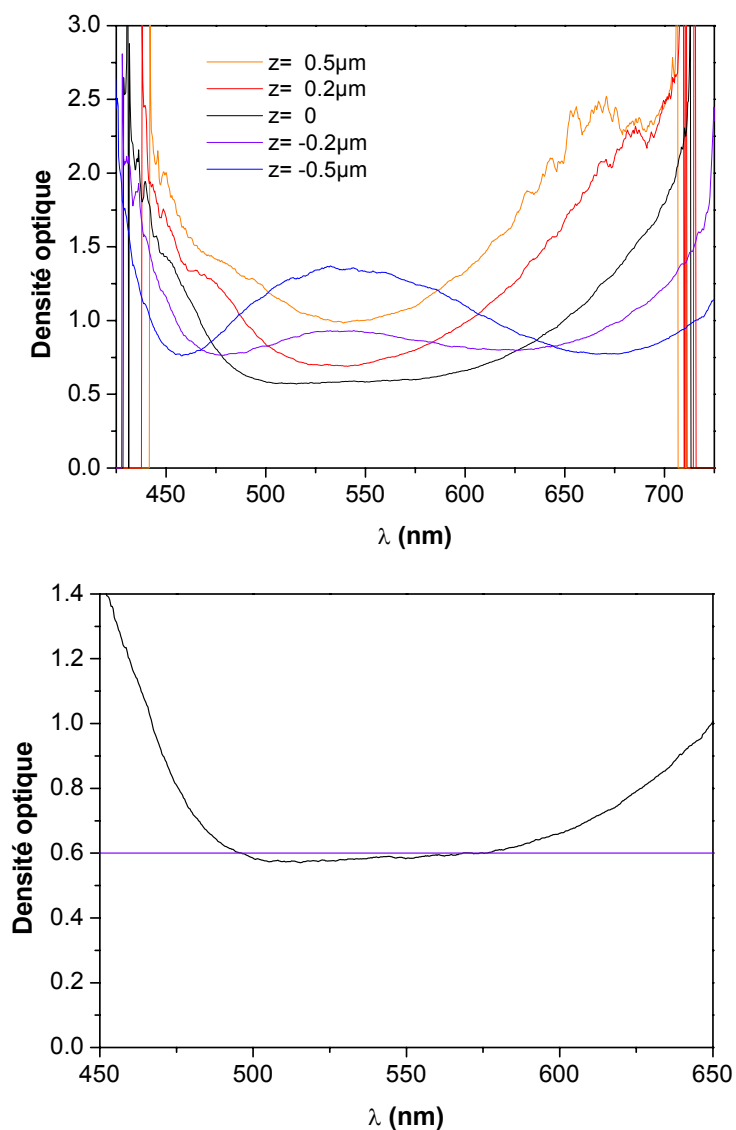


FIG. 2.2 – (a) En haut : évolution du spectre d'absorption d'un trou de 250nm de diamètre en fonction de la mise au point. La position  $z=0$  de l'objectif correspond à la netteté du trou. La référence est prise sur un trou de diamètre supérieur à  $10\mu\text{m}$ . (b) En bas : Comparaison du spectre le plus plat (en noir) avec la courbe attendue pour un trou dont le diamètre est deux fois plus petit que celui de la fibre (en mauve).

permettent de considérer par la suite que le système est invariant par rotation d'axe  $z$  (direction de l'objectif). On se ramène ainsi à un système de dimension un.



L'idée est la suivante : les profils des objets mesurés dans le plan image résultent du produit de convolution de la fonction de l'objet par la fonction de transfert de l'appareil. Dans le cas des trous, on assimile la fonction de l'objet par une marche  $t(x)$  donnée sur la figure 2.3. Afin de simplifier les calculs, on représente la fonction de transfert  $g(x)$  du dispositif expérimental par une gaussienne de largeur  $w$  :

$$g(x) = \frac{1}{\omega * \sqrt{\frac{\pi}{2}}} \exp\left(\frac{-2x^2}{w^2}\right)$$

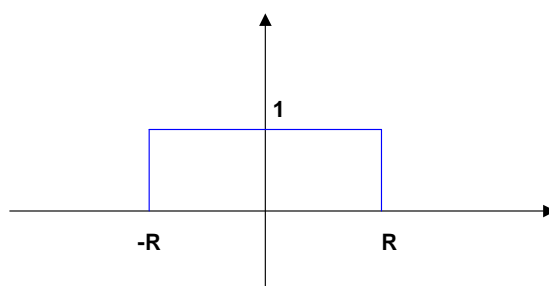


FIG. 2.3 – Fonction de transfert  $t(x)$  d'un trou circulaire de rayon  $R$ .

Le produit de convolution de ces deux fonctions donne (*erf* désigne la fonction erreur) :

$$\begin{aligned} T(x_o) &= \int_{-\infty}^{+\infty} t(x).g(x - x_o)dx \\ &= \frac{1}{2} \left( erf\left(\frac{x_o+R}{w}\sqrt{2}\right) - erf\left(\frac{x_o-R}{w}\sqrt{2}\right) \right) \end{aligned}$$

On ajuste ensuite les profils de trous mesurés avec la fonction  $T(x_o)$ . La figure 2.4 donne un exemple d'ajustement de l'intensité  $I(x)$  d'un trou par trois fonctions  $T(x)$  correspondant à des valeurs différentes de  $w$ . La courbe rouge ( $w = 0.22\mu m$ ) donne le meilleur ajustement.

L'étude de plusieurs profils d'intensité de trous différents permet de confirmer cette estimation de  $w$  :  $R = 0.125\mu m \Rightarrow w = 0.22\mu m$ .

Cette valeur peut être comparée aux résultats théoriques et expérimentaux obtenus par I. Wang dans le cas d'un dispositif expérimental similaire pour lequel on travaille en lumière cohérente : l'échantillon est irradié par un laser Nd-YAG doublé 512nm [32]. Le faisceau laser parcourt le chemin optique correspondant à la lampe UV sur notre

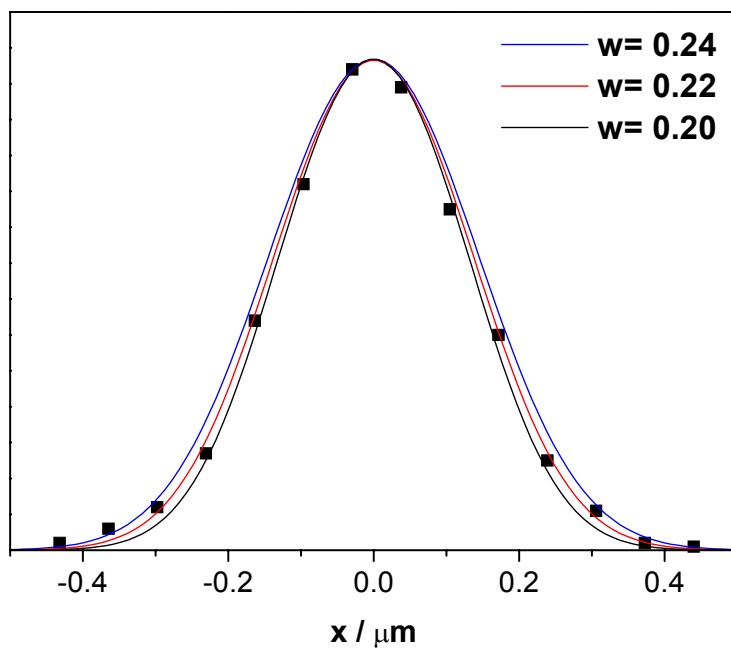


FIG. 2.4 – Le profil  $I(x)$  de l'intensité d'un trou (■) est ajusté par trois fonctions  $T(x)$  correspondant à trois valeurs de  $w$  différentes. La courbe rouge ( $w = 0.22\mu\text{m}$ ) donne le meilleur ajustement.

dispositif (voir figure 2.1). L'intensité dans le plan focal (qui correspond à une fonction d'Airy d'après les calculs de diffraction) peut être ajustée par une gaussienne ayant un paramètre  $w_{512nm} = 0.17\mu\text{m}$ . Dans notre cas la résolution est inférieure car on travaille en lumière polychromatique.

## 2.2 Expériences préliminaires : étude du DEANST

Nous avons testé différents paramètres (résolution spatiale, influence de la polarisation) sur une molécule organique (DEANST), dont les propriétés d'absorption avaient été étudiées par ailleurs [36]. Cette étude va nous permettre de vérifier que la structure conique du faisceau (fortement focalisé par un objectif d'ouverture numérique 1.3) ne modifie pas le spectre d'absorption [38].

### 2.2.1 Echantillons étudiés

#### Molécule étudiée

Le DEANST, ou 4-(N,N-diéthylamino)- $\beta$ -nitrostyrène a été synthétisé au laboratoire par P. Feneyrou et G. Commandeur selon le mode opératoire publié [40]. Sa formule semi-développée est représentée figure 2.5. Les échantillons étudiés sont de deux formes : microcristaux de DEANST et couches minces de nanocristallites du même composé en matrice sol-gel (figure 2.6).

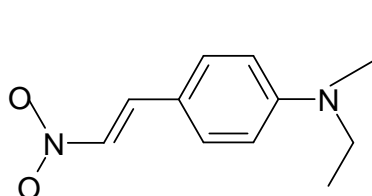


FIG. 2.5 – Formule semi-développée de la molécule de DEANST

L'élaboration des couches minces sol-gel a été présentée dans la partie 1.3. Dans le cas de l'échantillon étudié ici,  $d = 2.10^{-2}$ , la vitesse de rotation vaut 4000 tours/min. et le diamètre moyen des nanocristallites est de 500nm. Des images en microscopie confocale de cet échantillon sont données dans l'article [31].

### 2.2.2 Échantillons en matrice sol-gel

Les nanocristallites, dont la taille moyenne vaut 300nm, sont entourées d'une matrice dans laquelle on trouve des molécules de DEANST sous forme dispersée. Notre résolution

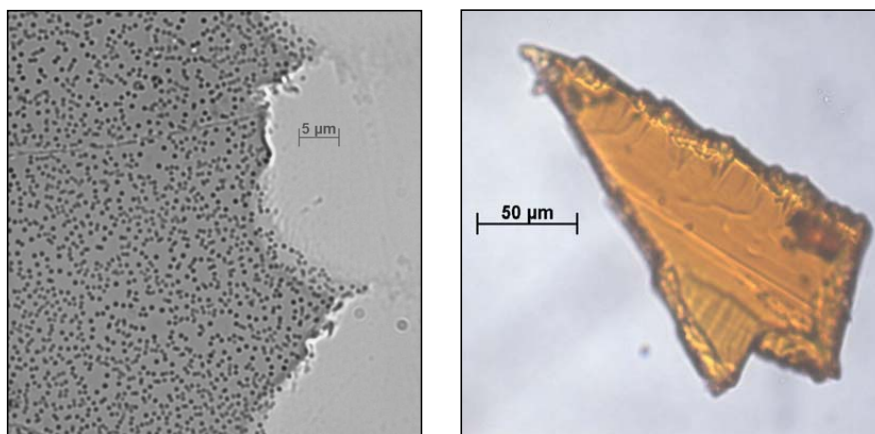


FIG. 2.6 – Images au microscope des échantillons étudiés ici : à gauche : nanocristaux de DEANST en matrice sol-gel, la couche sol-gel a été enlevée sur la zone de droite qui sert de référence pour les spectres d'absorption. A droite : microcristaux de DEANST. On utilise des microcristaux de faibles épaisseurs afin d'éviter les phénomènes de saturation de l'absorption.

est bien adaptée car les nanocristallites sont en général espacées de plus de 500nm. Nous avons estimé la surface occupée par les nanocristallites à environ 20% de la surface totale grâce à un logiciel de traitement d'image. Nous avons réalisé les spectres d'absorption des deux zones "nanocristallite" et "molécules dispersées". La figure 2.7 regroupe ces deux spectres que l'on compare à celui obtenu avec un spectrophotomètre Perkin-Elmer  $\lambda 9$  qui analyse une zone de l'échantillon d'environ  $5\text{mm}^2$ .

Le spectre des molécules dispersées présente une absorption maximale à 465nm alors que celui des nanocristallites présente un maximum d'absorption à environ 490nm (avec un maximum secondaire vers 600nm). Le spectre obtenu au Perkin-Elmer, a le même maximum que celui des molécules dispersées. On observe cependant que l'écart entre ces deux spectres augmente pour les longueurs d'onde supérieures à 465nm. En fait, le spectre Perkin-Elmer, pour lequel une grande zone de l'échantillon est observée, est une combinaison linéaire des spectres des molécules dispersées et des nanocristallites. En effet, nous pouvons reconstruire la courbe obtenue au Perkin-Elmer en sommant des courbes "molécules dispersées" et "nanocristallite" pondérées chacune par leur taux d'occupation surfacique (80% pour les molécules dispersées et 20% pour les nanocristallites). On peut observer (figure 2.8) que la courbe obtenue au Perkin-Elmer est bien reconstruite.

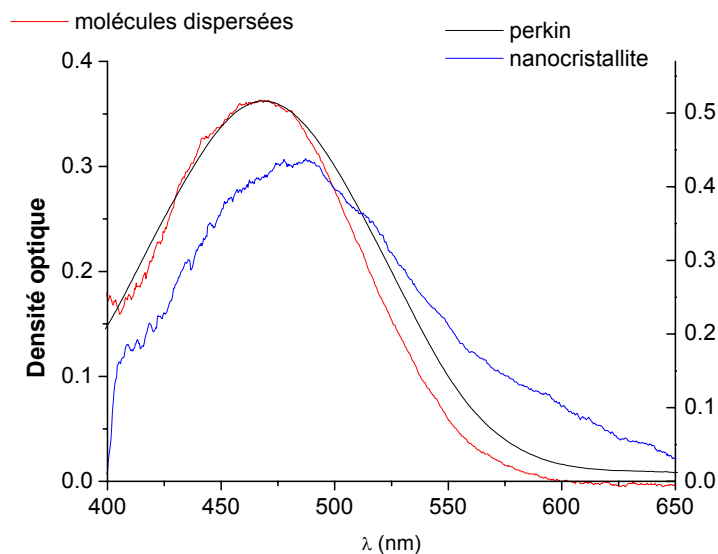


FIG. 2.7 – DEANST en matrice sol-gel : comparaison des spectres d'absorption des molécules dispersées et d'une nanocrystallite avec celui obtenu au Perkin-Elmer. Les densités optiques se lisent sur l'axe de gauche dans le cas des molécules dispersées et sur celui de droite pour le spectre d'absorption d'une nanocrystallite et celui obtenu au Perkin-Elmer.

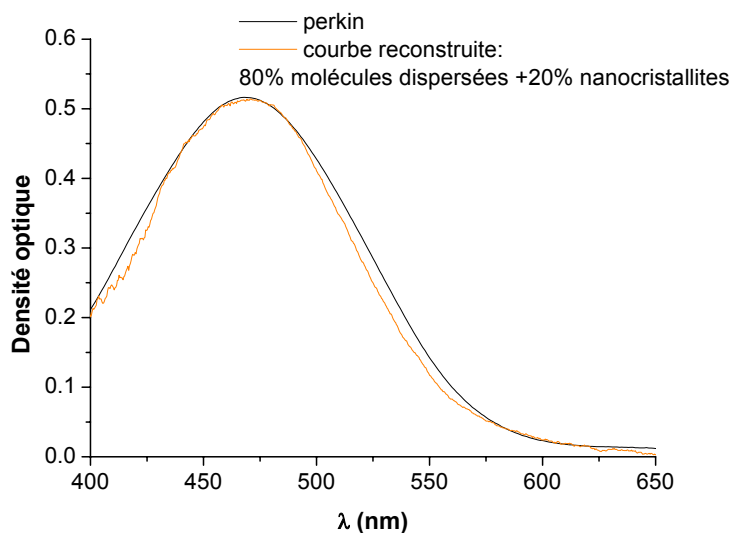


FIG. 2.8 – Superposition de la courbe obtenue au Perkin-Elmer et de la courbe reconstruite.

Notre capacité à reconstruire la courbe obtenue en étudiant une grande zone de l'échantillon montre que notre dispositif ne déforme pas les spectres. Comme dans le cas de la référence [38], la structure conique du faisceau n'a pas d'influence sur le spectre d'absorption.

L'étude des matériaux sol-gel nécessite donc l'aspect résolution spatiale à cause de l'inhomogénéité des échantillons. Nous allons maintenant analyser respectivement les zones "molécules dispersées" et nanocristallites en les comparant aux spectres du DEANST en solution et en cristal (résultats tirés de la thèse de P.Feneyrou [36]). Nous allons tout d'abord étudier ce qui se passe dans les zones "molécules dispersées".

### 2.2.3 Spectre de molécules dispersées en matrice sol-gel

La matrice sol-gel étant un environnement polaire, nous allons comparer le spectre des molécules dispersées à celui d'une solution de DEANST dans un solvant polaire : le tétrahydrofurane (THF). Le spectre d'une solution de DEANST dans le THF, présente une raie intense à 440nm avec une extinction molaire maximale de  $33000\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  (figure 2.9a, d'après la référence [36]).

Le spectre d'absorption des zones "molécules dispersées" des échantillons sol-gel (figure

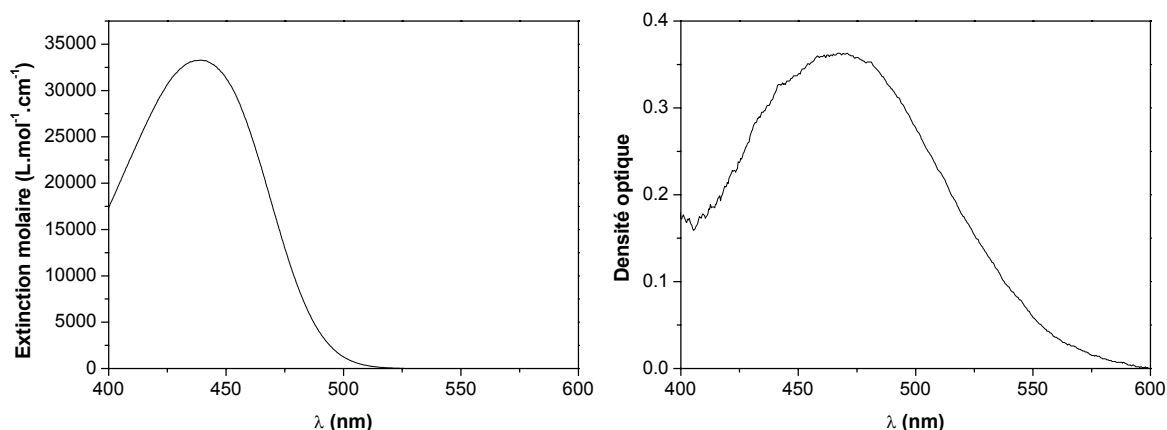


FIG. 2.9 – A gauche : (a) Spectre d'une solution de DEANST dans le THF, d'après la référence [36]. A droite : (b) Spectre d'absorption d'une zone de l'échantillon sol-gel ne contenant que des molécules dispersées.

2.9b) présente une bande à 465 nm. Il s'agit de la même bande que celle observée sur le spectre d'une solution de DEANST dans le THF. Le décalage de 25nm vers le rouge

observé par rapport au spectre d'une solution de DEANST dans le THF est lié à la différence de polarité des deux milieux (solvatochromisme).

On utilise la valeur de l'extinction molaire au maximum d'absorption pour estimer la concentration en molécules dispersées. L'absorption maximale obtenue dans les zones ne contenant que des molécules dispersées vaut 0.35 . On considère que l'épaisseur de la couche sol-gel vaut  $l = 0.5\mu\text{m}$ . La concentration en molécules dispersées de cet échantillon vaut donc :

$$c_{\text{disp}} = \frac{DO}{\epsilon * l} = \frac{0.35}{3.3 \cdot 10^4 * 5 \cdot 10^{-5}} = 0.2 \text{mol.L}^{-1}$$

Le volume de la maille élémentaire du cristal de DEANST vaut  $1.212\text{nm}^3$  et on compte quatre molécules par maille. Le nombre de moles de DEANST par unité de volume dans les nanocristallites vaut donc :  $5,5\text{mol.L}^{-1}$ . En considérant que les molécules dispersées occupent 80% de la surface, la proportion  $P_{\text{disp}}$  de molécules dispersées par rapport aux molécules appartenant aux nanocristallites dans l'échantillon :

$$P_{\text{disp}} = \frac{0.2 * 80}{0.2 * 80 + 5.5 * 20} = 0.12$$

12% des molécules sont sous forme dispersée dans cet échantillon.

Avant de nous intéresser aux nanocristallites nous allons regarder ce qui se passe dans le cas de monocristaux dont la taille est de l'ordre du micromètre.

## 2.2.4 Spectre de monocristaux

### Résultats antérieurs

Les résultats que nous utilisons ici proviennent de la thèse de P. Feneyrou [36].

La maille cristalline contient quatre molécules et possède un centre d'inversion, le calcul des bandes excitoniques par le modèle multipolaire donne quatre bandes : deux autorisées à un photon et deux autorisées à deux photons (figure 2.10).

Des mesures de réflectivité ont été faites [36] et nous nous appuyerons sur ces résultats pour analyser les spectres obtenus grâce à notre dispositif expérimental. Nous regarderons uniquement les résultats correspondants aux plans (001) qui sont les faces naturelles des cristaux. Les spectres de réflectivité traités par Kramers-Krönig sont donnés sur la figure 2.11.

On observe une bande **1a** vers 400nm très intense et une bande **1b** beaucoup moins intense à 500nm. Les spectres de réflectivité permettent d'observer la raie **1a** qui serait

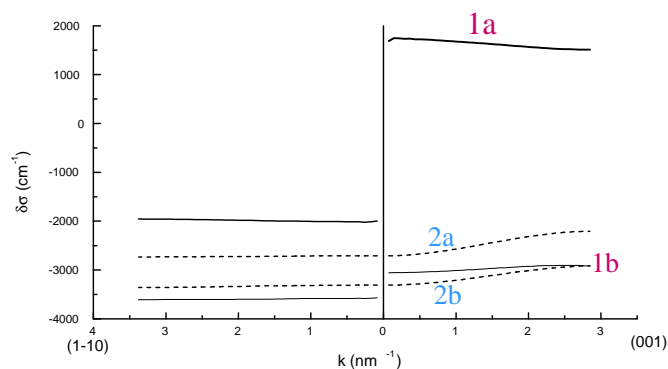


FIG. 2.10 – Bandes excitoniques calculées par le modèle de la distribution de charges pour un vecteur d'onde perpendiculaire au plan (001) (face naturelle) et perpendiculaire au plan (1-10) (plan de clivage). Les traits continus correspondent aux bandes autorisées à un photon, les pointillés aux bandes autorisées à deux photons, d'après la référence [36].

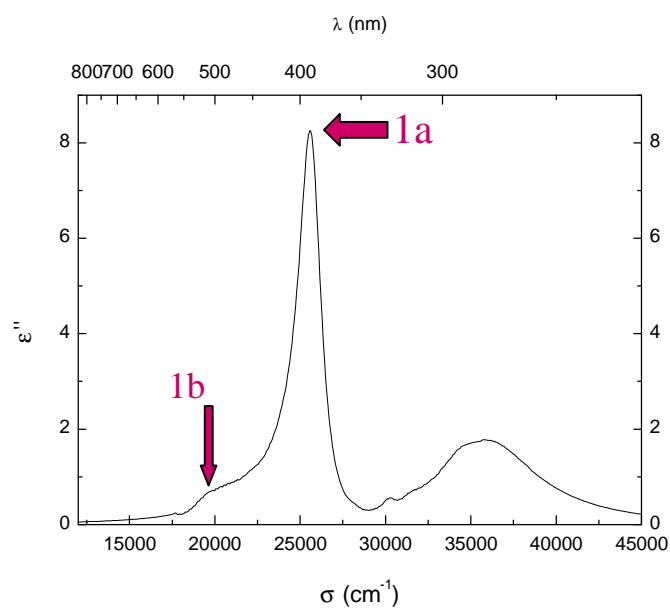


FIG. 2.11 – Spectre de réflectivité traité par Kramers-Krönig (plan(001)), d'après la référence [36].

saturée dans le cas de mesure d'absorption. Un rapide calcul d'ordre de grandeur montre



que pour une épaisseur de  $1\mu\text{m}$  la densité optique vaut 21! La bande **1a** ne sera donc pas observable avec notre dispositif même dans le cas des nanocristallites. Nous nous attendons donc à observer la bande **1b**.

### Spectres obtenus avec le montage de microspectroscopie

La figure 2.12 donne le spectre d'absorption obtenu avec notre dispositif expérimental. Le spectre observé dépend de la polarisation de la lumière incidente (on appellera polarisation  $\parallel$  la polarisation correspondant à l'absorption la plus forte et polarisation  $\perp$  la polarisation perpendiculaire).

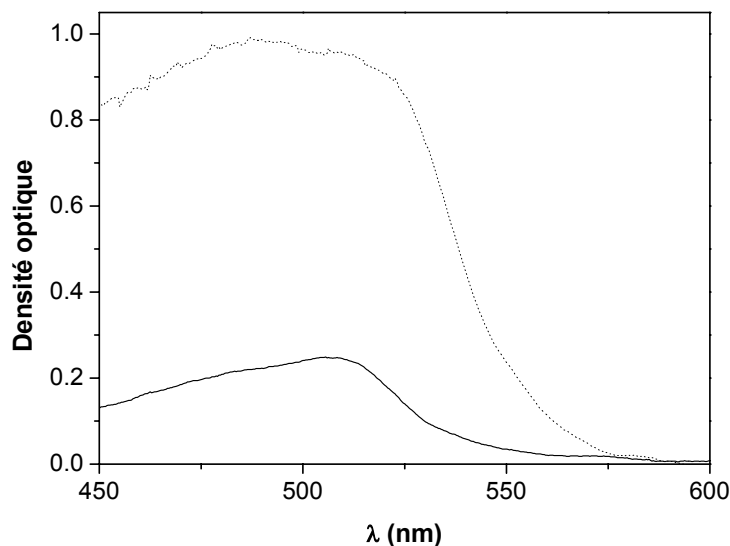


FIG. 2.12 – Spectres d'absorption d'un monocristal de DEANST pour les polarisations parallèle (...) et perpendiculaire (-).

Nous allons comparer ces résultats à ceux obtenus pour les nanocristallites.

#### 2.2.5 Spectre des nanocristallites

Le spectre d'absorption d'une nanocristallite est donné sur la figure 2.13. Il présente un maximum d'absorption aux alentours de 480nm. Cette bande est la bande **1b**. En effet, quelque soit le plan cristallin considéré (dans notre cas on ne peut pas être sûr d'observer des plans (001)), la bande intense observée en solution se sépare en deux bandes **1a** et **1b**

avec **1a** plus intense et plus bleue que la bande **1b** et pour les mêmes raisons que dans le cas du monocristal, la bande **1a** est trop intense pour être observée sans saturation. Cela est lié au fait que les quatre molécules de la maille sont presque équivalentes.

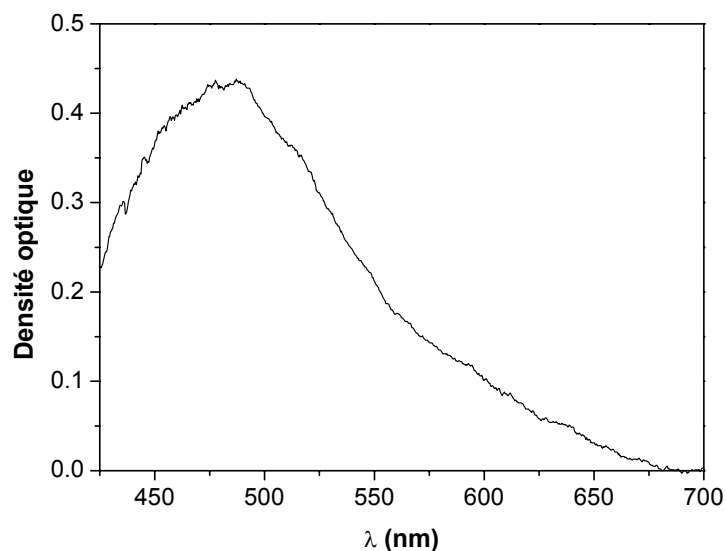


FIG. 2.13 – Spectre d'absorption d'une nanocristallite.

### 2.2.6 Conclusion

Nous avons pu réaliser des mesures d'absorption sur le DEANST sous la forme de microcristaux et de couches minces de nanocristallites en matrice sol-gel avec notre montage de microspectroscopie. La résolution spatiale s'avère indispensable pour étudier les couches minces de nanocristallites en matrice sol-gel qui sont des matériaux inhomogènes. La résolution de notre appareil est bien adaptée aux échantillons étudiés dans lesquels les nanocristallites sont espacées de plus de 500nm ce qui nous permet de les isoler. Ces premiers résultats montrent aussi que les spectres ne sont pas affectés par la structure conique du faisceau de la lampe d'analyse.

## 2.3 Applications aux nanocristaux photochromes en matrice sol-gel

Je présente ici des résultats obtenus pour le spiropyrane SPI et sur le diaryléthène diary2, molécules présentées dans la partie 1.1.2, que l'on étudie sous forme de nanocristallites en matrice sol-gel. La préparation des matériaux sol-gel a été présentée dans la partie 1.3. Des travaux récents [33] montrent la possibilité d'organiser les nanocristallites en un réseau 3D régulier à l'intérieur de la matrice sol-gel. En réalisant de tels échantillons avec des matériaux photochromes, on pourrait obtenir des supports intéressants pour la réalisation de mémoires 3D. Un premier pas consiste tout d'abord à mieux connaître les propriétés spectroscopiques des nanocristallites. Dans le cas du spiropyrane, on étudie l'évolution de l'absorption de l'échantillon après irradiation ; pour le diaryléthène, on s'intéresse au signal de fluorescence.

### 2.3.1 Etude du spiropyrane

Je présente ici une étude comparative des propriétés spectroscopiques du SPI sous forme de nanocristallites en matrice sol-gel et de monocristaux [41]. Je présente tout d'abord les différences existant entre ces deux types d'échantillons. Nous nous intéresserons ensuite à l'intérêt de la spectroscopie résolue spatialement pour analyser les résultats. Nous verrons enfin quelles sont les limites de notre dispositif et la technique utilisée finalement. Pour plus de simplicité, la forme fermée de la molécule sera appelée SPI, la forme ouverte photomérocyanine sera notée PMC.

#### Problématique

Les expériences présentées ici consistent en un suivi de la décoloration thermique des deux types d'échantillons (couches minces sol-gel et cristaux). La compréhension des différences observées est rendue difficile par l'inhomogénéité des matériaux sol-gel.

*Échantillons étudiés* : Dans le cas des couches minces sol-gel de spiropyrane étudiées ici, le taux de dopage  $d$  en molécule organique <sup>2</sup> vaut  $d = 4.10^{-2}$  et la vitesse de rotation de la centrifugeuse vaut 4000tours/min. La taille des nanocristallites ainsi obtenues est

---

<sup>2</sup>Le taux de dopage en molécule organique est le rapport de la concentration molaire en molécule organique sur celle en silicium.

typiquement de 500nm, l'épaisseur de la couche sol-gel vaut environ 1 $\mu$ m.

Des microcristaux de SPI ont été obtenus par évaporation lente d'une solution concentrée de SPI dans l'éthanol. Leur taille (quelques centaines de micromètres) ne permet pas leur étude directe (sans microscope), on les étudie donc ici sous forme dispersés dans des pastilles de KBr.

*Dispositif expérimental* : Les études des cinétiques de décoloration thermique ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin-Elmer Lambda 9. Une lampe xenon de 150W filtrée à 330nm (puissance de 2mW/cm<sup>2</sup> pendant 30s) a été utilisée pour irradier les échantillons.

*Discussion des résultats* : Les spectres d'absorption des échantillons sol-gel et d'une pastille de KBr immédiatement après irradiation sont présentés figure 2.14(a). La longueur d'onde correspondant à l'absorption maximale est 535nm dans le cas des couches minces sol-gel et 570nm dans le cas de la pastille de KBr. Le spectre en KBr est élargi par des problèmes de diffusion et/ou de polarisation.

La décroissance à  $\lambda_{max}$  (535 nm pour l'échantillon sol-gel et 560nm pour le KBr) est donnée sur la figure 2.14(b). Dans le cas de l'échantillon sol-gel, la courbe de blanchiment peut être ajustée par la somme de deux exponentielles décroissantes avec des constantes de temps :  $\tau_1 = 250$ min et  $\tau_2 = 2450$ min. Pour l'échantillon KBr, la détermination des durées de vie est plus délicate à cause de la diffusion, qui entraîne un aplatissement des spectres. Un temps  $\tau = 300$ min permet tout de même l'ajustement de la décroissance à 560nm.

Ces résultats montrent que les caractéristiques spectrales et cinétiques des deux échantillons sont très différentes. La difficulté pour analyser ces résultats est que le spectre sol-gel est en fait une combinaison linéaire des spectres des nanocristallites et des molécules dispersées. L'utilisation de la microspectroscopie d'absorption paraît alors bien adaptée pour distinguer ces deux éléments.

### **Apport de la microspectroscopie d'absorption**

On peut observer figure 2.15 les spectres d'absorption d'une nanocristallite et d'une zone de l'échantillon de 500nm de diamètre, ne contenant que des molécules dispersées, obtenus avec notre dispositif. L'irradiation est faite grâce à la lampe mercure.

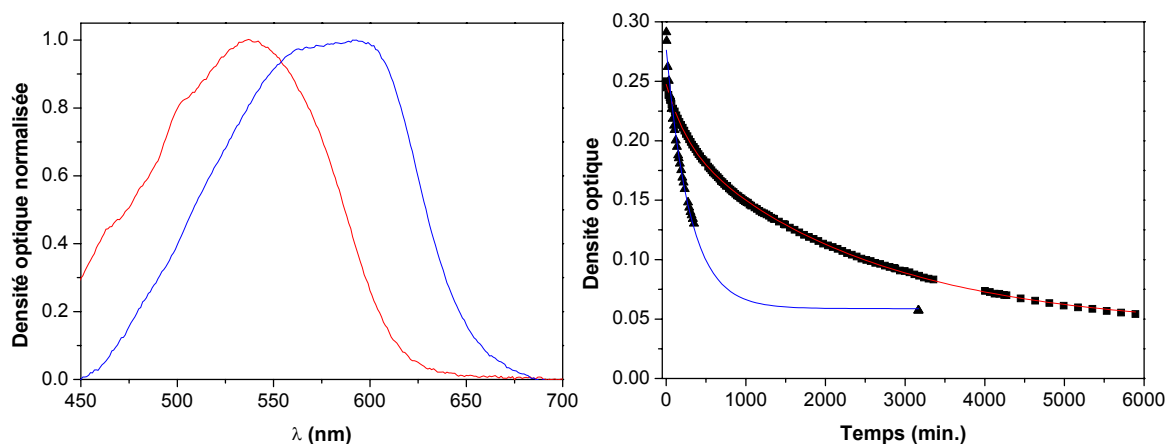


FIG. 2.14 – (a) A gauche : Spectres d'absorption de la molécule de SPI en matrice sol-gel (en rouge) et en pastille de KBr (en bleu). (b) A droite : Evolution de la densité optique après irradiation dans l'UV pour une couche mince sol-gel (■, ligne continue rouge pour le fit), pour une pastille de KBr (▲, ligne continue bleue pour le fit).

Les deux spectres sont superposables et présentent un maximum d'absorption à 535nm.

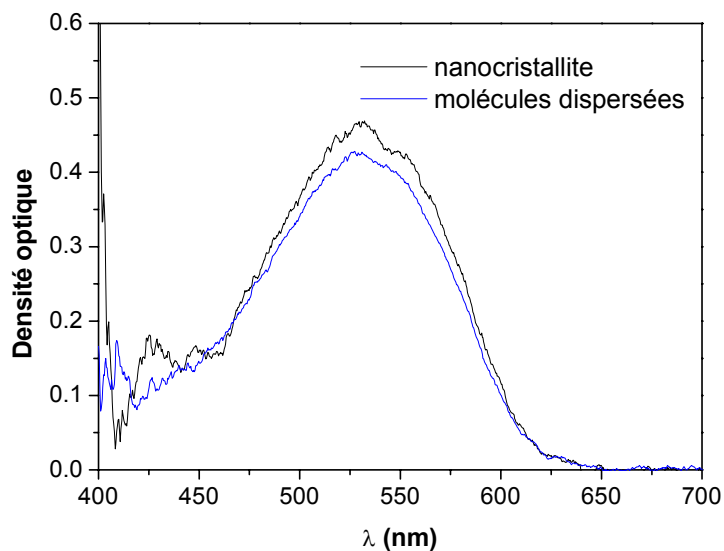


FIG. 2.15 – Couche mince de spiropyrane en matrice sol-gel irradiée à 365nm. Spectres d'absorption d'une nanocrystallite (en noir), d'une zone ne contenant que des molécules dispersées (en bleu).

Le suivi de la densité optique à 535nm après l'irradiation permet de distinguer deux comportements différents suivant la zone observée. En effet, on peut voir figure 2.16 que, pour les zones "molécules dispersées", la décroissance de la densité optique peut être ajustée par une courbe mono-exponentielle avec une constante de temps de 57s. Dans le cas des nanocristallites, la décroissance est bi-exponentielle avec deux constantes de temps 46s et 950s. La comparaison de ces résultats avec les cinétiques réalisées au Perkin-

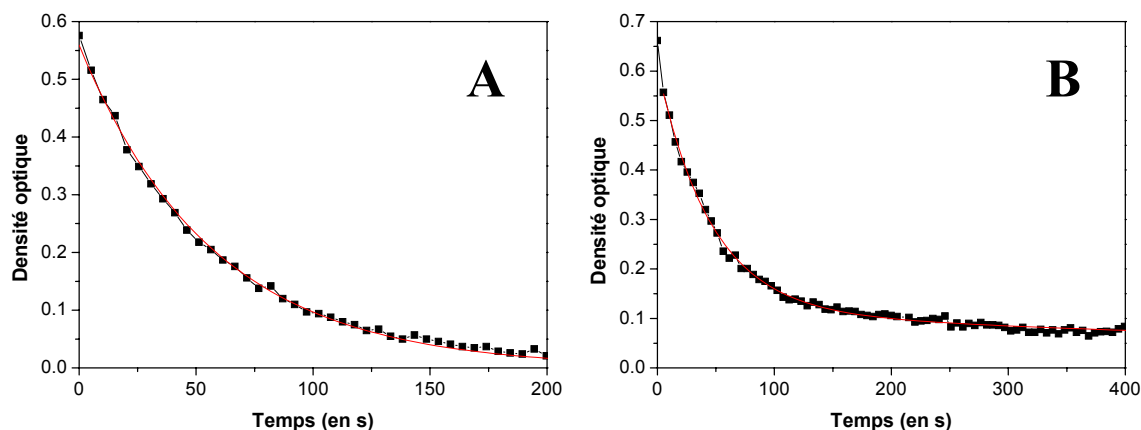


FIG. 2.16 – A : évolution de la densité optique à 535nm pour une zone de l'échantillon ne contenant que des molécules dispersées, l'ajustement par une exponentielle décroissante apparaît en rouge. B : même chose dans le cas d'une nanocristallite, dans ce cas l'ajustement est fait par la somme de deux exponentielles décroissantes.

Elmer montre cependant que les décroissances observées ici sont principalement dues au blanchiment par la lampe d'analyse (les durées de vie mesurées ici sont faibles par rapport à celles observées au Perkin-Elmer). Une automatisation de l'expérience aurait permis de s'affranchir de ce problème <sup>3</sup>. Nous verrons dans la partie suivante que l'utilisation de sol-gel massifs (ne contenant que des molécules dispersées) a constitué une réponse plus immédiate.

### Utilisation de sol-gel massifs

Le dispositif de spectroscopie d'absorption résolue spatialement montre que les cinétiques de décoloration des nanocristallites et des molécules dispersées dans la matrice

<sup>3</sup>Nous avons écrit un programme Labview permettant de contrôler l'expérience.

sol-gel sont différentes. Pour interpréter les différences entre les couches minces sol-gel et les pastilles de KBr, il faut pouvoir séparer les deux contributions. Cela est rendu possible par l'étude de sol-gel massifs.

Si on diminue le taux de dopage en SPI lors de la préparation des échantillons sol-gel, la taille moyenne des nanocristallites diminue jusqu'à ce que les molécules soient toutes sous forme dispersée. Les échantillons minces (environ  $1\mu\text{m}$ ), obtenus par spin-coating ne permettent pas d'obtenir, après irradiation, des densités optiques mesurables. Des sol-gel massifs, d'environ  $5\text{mm}$  d'épaisseur, peuvent être obtenus par une autre technique [30, 33]. Trois taux de dopage ont été utilisés ici :  $d = 10^{-3}$ ,  $5.10^{-4}$  et  $10^{-4}$ . Ces échantillons massifs vont nous permettre d'étudier les molécules dispersées.

Les spectres à différents temps après l'irradiation ainsi que l'évolution de la densité optique à  $\lambda_{\text{max}} = 550\text{nm}$ , obtenus au Perkin-Elmer, sont donnés figure 2.17. La courbe de blanchiment thermique peut être ajustée par deux exponentielles décroissantes dont les constantes de temps sont :  $\tau'_1 = 20\text{min}$  (pour la forme que l'on appellera "rapide") et  $\tau'_2 = 250\text{min}$  (pour la forme dite "lente"). La proportion entre les deux composantes (lente et rapide) est identique pour les trois échantillons ( $d = 10^{-3}$ ,  $5.10^{-4}$  et  $10^{-4}$ ). Cela montre que l'existence de deux cinétiques ne reflète pas un phénomène d'agrégation. On aurait en effet pu supposer que la forme lente correspondait à des agrégats de molécules de SPI. La proportion de forme lente devrait alors croître avec le taux de dopage en SPI, ce qui n'est pas le cas.

### Analyse des différentes cinétiques

La question est de savoir quelle est la contribution des molécules dispersées dans les couches minces sol-gel. Une analyse des spectres des sol-gel massifs permet d'attribuer les deux temps, mesurés pour les lames minces, respectivement aux nanocristallites et aux molécules dispersées.

**Sol-gel massifs** Afin d'obtenir le spectre de la forme rapide ( $\tau'_1 = 20\text{min}$ ), on soustrait le spectre enregistré  $7\text{min}$  après l'irradiation à celui obtenu immédiatement après. En  $7\text{min}$ , la concentration en espèce lente a peu diminué, la soustraction permet donc de s'affranchir de sa contribution. Pour  $t \geq 10\tau'_1$  après l'irradiation, la contribution de l'espèce rapide est négligeable. Le spectre enregistré à  $t=278\text{min}$  correspond donc uniquement à l'espèce lente. On peut voir figure 2.18 que l'espèce rapide a un maximum d'absorption à  $570\text{nm}$  alors que celui de l'espèce lente est  $530\text{nm}$ .

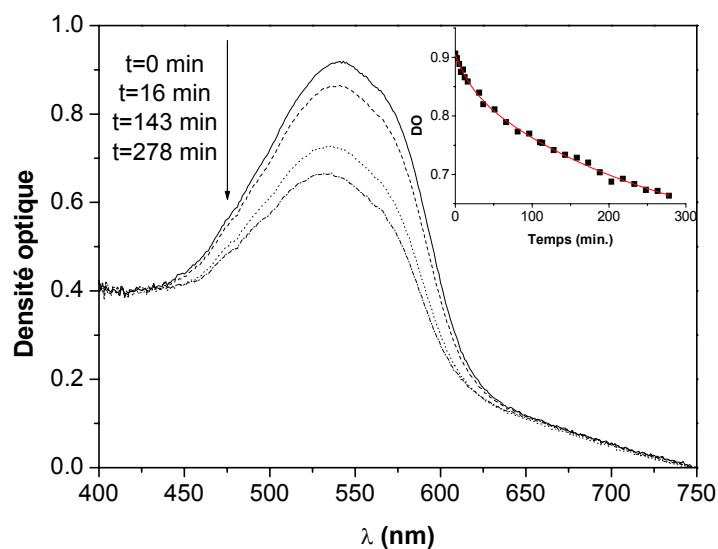


FIG. 2.17 – Spectre d’absorption d’un sol-gel massif, dopé en molécule de SPI, pour différents temps après irradiation. En insert : évolution de la densité optique au maximum d’absorption après l’irradiation UV.

**Couches minces** Le spectre obtenu, lorsque l’on soustrait le spectre 7min après l’irradiation à celui enregistré juste après irradiation dans le cas des couches minces, est très proche de celui obtenu de la même façon dans le cas des échantillons massifs ne contenant que des molécules dispersées (figure 2.19). Ceci confirme la présence de molécules dispersées dans les couches minces.

De plus, la forme lente des échantillons massifs ( $\tau'_2 = 250\text{min}$ ) a un maximum d’absorption à 530nm (proche de celui des couches minces sol-gel), l’observation de cette durée de vie  $\tau_1 = 250\text{min}$ , à cette longueur d’onde en couche mince correspond donc aux molécules dispersées (et non aux nanocristallites).

On n’observe aucune contribution dans les sol-gel massifs pouvant correspondre au temps de décroissance  $\tau_2 = 2450\text{min}$  des couches minces. Ce dernier peut alors être attribué exclusivement aux nanocristallites.

### Interprétation :

Les nanocristallites présentent donc une absorption maximale à 535nm et une durée de vie de 2450min. Les monocristaux, obtenus par évaporation lente dans l’éthanol, ont un



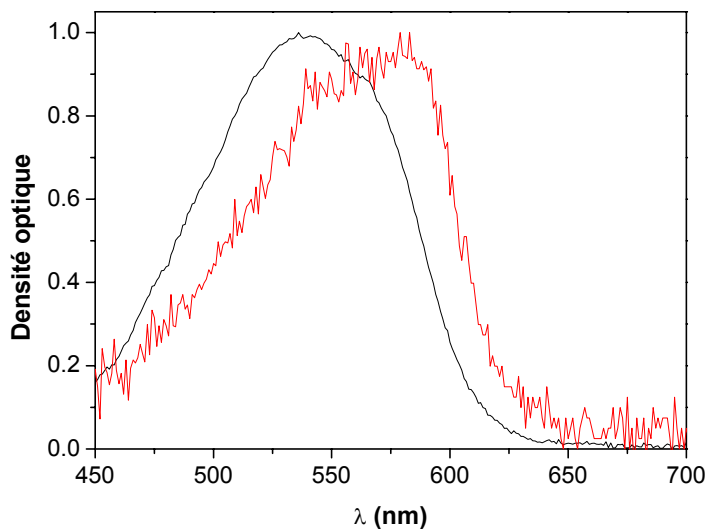


FIG. 2.18 – *Sol-gel massif* : En rouge : on a soustrait le spectre obtenu 7 minutes après l'irradiation à celui obtenu juste après l'irradiation. On observe donc principalement la forme "rapide". En noir : Spectre 278 minutes après l'irradiation, on observe uniquement la forme "lente".

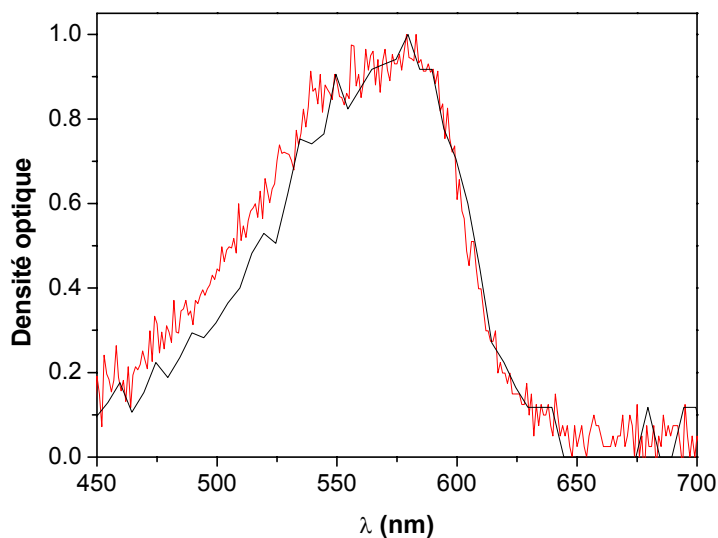


FIG. 2.19 – On a soustrait le spectre obtenu 7 minutes après l'irradiation à celui obtenu juste après l'irradiation pour un sol-gel massif (en rouge) et pour une couche mince de nanocristallites en matrice sol-gel (en noir).

maximum d'absorption à 570nm et une durée de vie de 300min. Ces résultats montrent que ces deux types d'échantillons ont des structures cristallines différentes. Ce résultat n'est pas surprenant compte-tenu des conditions de formation très différentes dans les deux cas (évaporation lente dans le cas des monocristaux par rapport à la nucléation rapide lors du processus sol-gel).

On propose deux hypothèses (qui peuvent coexister), pour expliquer plus précisément les différences de  $\lambda_{\max}$  et de cinétique de décoloration.

- On peut supposer que l'environnement des molécules dans les nanocristaux est plus polaire que dans les microcristaux à cause de la matrice sol-gel. D'autres études ont montré que la molécule SPI est sensible à la polarité de l'environnement [11] (cette observation est vraie aussi pour d'autres molécules de la famille des spiropyranes [42]). Plus l'environnement est polaire, plus la forme ouverte PMC est stable et plus son maximum d'absorption est décalé vers le bleu. Dans le chloroforme, le maximum d'absorption de la PMC est 587nm avec une durée de vie de 180min et dans l'éthanol (plus polaire) la forme ouverte colorée absorbe à 547nm avec une durée de vie de 430min.
- Les isomères de la forme ouverte PMC peuvent être différents dans les nano- et dans les micro-cristaux. Dans une étude sur un autre spiropyrane dans un gel d'aluminosilicate, la forme PMC présente deux maxima d'absorption à 475nm et 590nm, la première composante ayant une durée de vie deux fois plus importante que la deuxième [43]. La première composante est attribuée à l'isomère cis, la seconde à l'isomère trans.

## Conclusion

Dans le cas des échantillons de SPI en matrice sol-gel, notre dispositif a permis d'obtenir les spectres d'absorption d'une nanocristallite et d'une zone ne contenant que des molécules dispersées. L'étude temporelle a permis de montrer que les deux zones avaient des cinétiques de blanchiment différentes. Dans notre cas, le blanchiment est cependant fortement accéléré par la lumière de la lampe d'analyse.

L'utilisation de sol-gel massifs a constitué une approche complémentaire qui a permis d'attribuer les différentes cinétiques de blanchiment thermique des couches minces aux nanocristallites et aux molécules dispersées.

### 2.3.2 Etude de la modulation de la fluorescence pour le diaryléthène diary2

Un des aspects de l'utilisation de matériaux photochromes pour la réalisation de mémoires est que la lecture des informations (en mesurant l'absorption dans le visible) conduit généralement à l'effacement des données. Ceci peut être considéré comme un avantage ou comme un inconvénient suivant l'application recherchée. Dans le cas du diaryléthène diary2, seule la forme ouverte de la molécule fluoresce. La lecture peut alors se faire en analysant la fluorescence de l'échantillon. La détection de la fluorescence est plus sensible que la mesure de l'absorption et peut donc se faire à plus faible puissance. La destruction des informations lors de la lecture est alors diminuée [5]. Nous avons choisi d'étudier cette molécule sous forme de nanocristaux en matrice sol-gel.

Je compare ici les propriétés de fluorescence (spectre et réversibilité) d'une nanocristallite avec celles d'un microcristal.

#### Description de l'expérience

Toutes les expériences ont été réalisées sur le banc de microspectroscopie. La fluorescence est excitée grâce à la lampe Hg à laquelle on ajoute un filtre passe-bas 370nm. Les caractéristiques spectroscopiques des échantillons sol-gel seront comparées à celle de monocristaux obtenus par cristallisation dans l'hexane.

#### Fluorescence d'une nanocristallite unique

Le signal de fluorescence d'une nanocristallite unique superposé à celui d'un microcristal est donné figure 2.20. On observe un léger décalage spectral entre les deux signaux : le maximum d'émission est à 515nm pour le cristal et à 525nm pour une nanocristallite. On attribue ce décalage à la polarité de la matrice. Pour confirmer ce résultat, on compare les maxima de fluorescence du diaryléthène en solution dans un solvant non polaire (le 3-méthylpentane) et dans un solvant polaire (le tétrahydrofurane THF). T. Fukaminato et al [8] mesurent un maximum de fluorescence à 500nm dans le 3-méthylpentane. On peut observer figure 2.21 qu'il est de 525nm dans le THF.

Ces résultats confirment le fait que le maximum de fluorescence de la forme ouverte du diaryléthène diary2 est décalé vers le rouge quand la polarité de son environnement augmente.

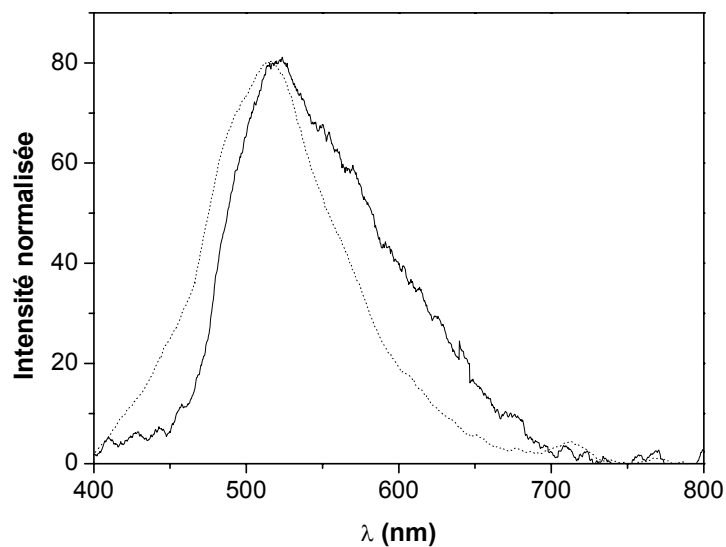


FIG. 2.20 – Signal de fluorescence normalisé d’une nanocristallite unique (-) et d’un microcristal (...).

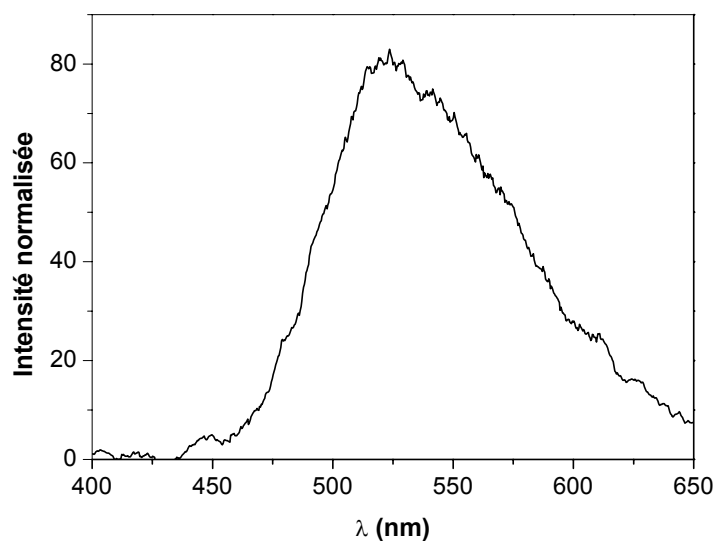


FIG. 2.21 – Signal de fluorescence normalisé du diaryléthène diary2 en solution dans le THF.

### Réversibilité de la coloration

Sur la figure 2.22 on peut voir l’évolution du signal de fluorescence au cours de cycles coloration (le signal décroît), décoloration (le signal retrouve son niveau de départ) pour

un nanocristal ainsi que pour un microcristal <sup>4</sup>.

Dans le cas d'un microcristal, le signal de fluorescence atteint un palier de valeur moyenne 34. Le maximum d'intensité moyen étant de 50, le taux de transformation maximum atteint est de :

$$\frac{\Delta I}{I_{max}} = \frac{50 - 34}{50} = 32\%$$

Cette valeur correspond à une densité optique maximale de 0.3 à 450nm (voir figure 2.23). Dans le cas d'une nanocristallite, la décroissance du signal de fluorescence n'est pas

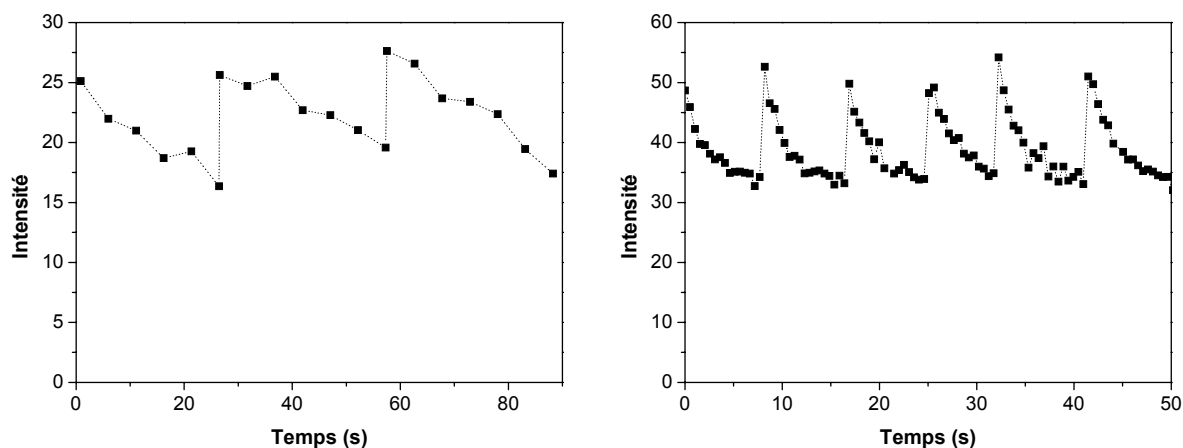


FIG. 2.22 – Evolution du signal de fluorescence au cours de cycles coloration-décoloration pour une nanocristallite unique (à gauche), un microcristal (à droite) La période correspondant au blanchiment de l'échantillon n'est pas représentée ici. Le temps correspond en fait à la durée d'excitation UV.

limitée. Cependant, lorsqu'on dépasse environ 40% de transformation, le phénomène n'est plus réversible et correspond à une dégradation des molécules. Sur la courbe présentée figure 2.22 le taux de transformation maximum est de :

$$\frac{\Delta I}{I_{max}} \simeq \frac{10}{25} = 40\%$$

La densité optique induite dans le visible est trop faible pour être mesurée avec notre dispositif.

<sup>4</sup>Ici la lampe Hg est utilisée à la fois pour exciter la fluorescence et pour provoquer la réaction de photochromisme.

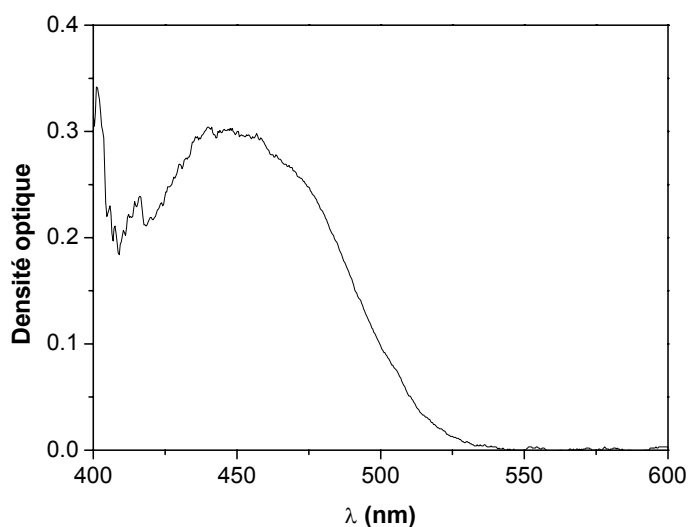


FIG. 2.23 – Densité optique induite maximale atteinte pour un microcristal.

## Conclusion

Le diaryléthène diary2 a pu être mis sous forme de couches minces de nanocristaux en matrice sol-gel. On observe un décalage spectral des spectres de fluorescence des nanocristaux et des microcristaux que l'on attribue à la différence de polarité du milieu (matrice sol-gel polaire). La réaction de photocoloration entraîne une diminution du signal de fluorescence. Dans les nanocristaux, la diminution du signal de fluorescence peut atteindre 40% de façon réversible. Des réseaux 3D de nanocristaux de ce diaryléthène constitueraient donc des milieux intéressants pour la réalisation de mémoires 3D optiques.

## 2.4 Conclusion

Nous avons vu dans ce chapitre la mise en oeuvre du dispositif de microspectroscopie d'absorption. Les résultats sur le DEANST montrent la compatibilité avec des études macroscopiques. Nous avons pu réaliser une étude sélective de nanocristaux dispersés en matrice sol-gel et de leur environnement dans le cas de deux molécules photochromes. Je reviens ici sur les avantages de cette technique et discute l'apport d'expériences de microraman dans le cas des matériaux photochromes.

### 2.4.1 Un intérêt dans un grand nombre de domaines

En plus des travaux sur le photochromisme, notre dispositif a été utilisé pour des expériences très différentes :

**Etude des propriétés d'absorption** : réseau de trous nanométriques dans une couche mince métallique.

**Etude de la fluorescence : imagerie et spectroscopie** : microcristaux de CMONS pour l'imagerie médicale, cristaux de protéines, structures GaN [44, 45, 46].

Il présente l'avantage de ne nécessiter que peu de matériau et permet d'obtenir rapidement des informations spectroscopiques et morphologiques.

### 2.4.2 Perspectives : Expériences de microraman

La majorité des études sur le photochromisme utilise la spectrométrie UV-Visible. Celle-ci est la plus naturelle car elle correspond au domaine spectral d'excitation (UV pour la coloration et visible pour le blanchiment). Nous avons donc choisi cette technique expérimentale pour étudier les effets mécaniques dans les cristaux photochromes. Nous avons vu dans cette partie que notre dispositif expérimental peut être facilement adapté pour des études en fluorescence. Ceci ne présente un intérêt fort que dans le cas des matériaux photochromes présentant en outre une modulation du signal de fluorescence lors de la phototransformation. Nous verrons par la suite que les spectres UV-Visible nous informent sur l'évolution du taux de transformation dans le cristal mais aussi, éventuellement, sur l'orientation des molécules quand on travaille en lumière polarisée.

L'intérêt d'autres spectrométries, et notamment de la spectroscopie Raman est apparu avec la saturation de l'absorption UV-Visible quand les taux de transformation deviennent trop importants. La spectroscopie Raman permettrait alors de suivre l'évolution de la réaction et d'estimer précisément les taux de conversion dans le cristal.

On trouve quelques exemples d'études Raman du photochromisme [47, 48, 49, 50]. Dans la première référence [47], l'étude a lieu en phase cristalline. Seuls les spectres Raman des formes incolores ont cependant pu être identifiés. Le problème se situe dans le choix de la longueur d'onde excitatrice : des expériences de Raman résonnant ne sont pas possibles car l'excitation conduirait à la décoloration de l'échantillon. Les auteurs ont donc choisi de travailler en bordure de bande (laser He-Ne 632.8nm), mais cela ne leur permet pas d'obtenir de résultats pour les formes colorées. Dans les autres références, les photochromes

sont étudiés en solution : avec résolution temporelle [48] et à l'état d'équilibre [49]. Dans les deux cas, les spectres des deux formes sont obtenus et comparés. Dans le cas de l'étude de l'état d'équilibre, une diminution de l'intensité des raies Raman de la forme colorée est observée à cause des problèmes de blanchiment (excitation avec un laser Ar à 514.5nm dans la bande d'absorption de la forme colorée). Le mouvement des molécules en solution permet peut-être de limiter ce phénomène par rapport à l'état cristallin.

Nous avons réalisé quelques tests sur des microcristaux du diaryléthène diary1. Les expériences ont été réalisées par A. Crisci Ingénieur d'études CNRS au Consortium des Moyens Technologiques Communs (INPG Grenoble). Les conditions expérimentales de cette expérience de microraman sont les suivantes : spectromètre Jobin-Yvon T64000 en mode simple, objectif x50, puissance en entrée de spectromètre : 3.5 mW pour les zones incolores - ajout d'un filtre de transmission 10 pour les zones colorées, longueur d'onde du laser : 647.1nm. Le spectre Raman de la forme incolore est donné figure 2.24. Le spectre de la forme colorée n'a pas pu être obtenu malgré la faible puissance utilisée. Les temps d'acquisition sont trop longs par rapport au temps de décoloration.

D'autres tests sont en cours de réalisation en Roumanie par S. Astilean en utilisant

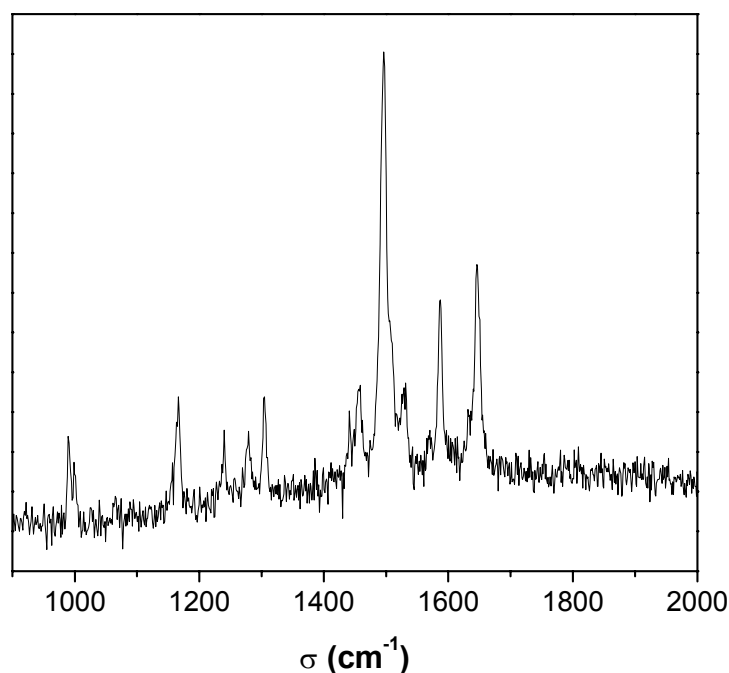


FIG. 2.24 – Spectre raman d'un monocristal incolore du diaryléthène diary1.



un laser à  $1.06\mu\text{m}$  en excitation. Un dispositif expérimental équivalent a déjà permis d'obtenir les spectres Raman de cristaux des formes incolores et colorées du 2-(2',4'-dinitrobenzyl)pyridine [50]<sup>5</sup>.

La spectroscopie Raman pourrait apporter des informations supplémentaires. La réalisation d'un banc de microspectroscopie Raman est en cours d'étude. Sa mise en oeuvre dépend notamment des études préliminaires sur les dispositifs déjà existants.

---

<sup>5</sup>Une référence récente donne les spectres Raman d'un cristal de diaryléthène avant et après irradiation, obtenus en utilisant une excitation à 785nm [51]

## Chapitre 3

# Etude des effets photomécaniques dans le cas d'un diaryléthène

Grâce au dispositif de microspectroscopie, nous pouvons étudier les propriétés d'absorption de monocristaux de taille micrométrique. Lors de l'étude de la réaction de photocoloration en phase cristalline pour le diaryléthène diary1, notre dispositif expérimental nous a permis de mettre en évidence différents effets photomécaniques.

Tout d'abord, nous avons observé que la réaction photochrome peut s'accompagner de mouvements macroscopiques : des sauts pouvant mesurer jusqu'à 4mm pour des cristaux de taille micrométrique.

D'autre part, lorsque le cristal ne saute pas, on observe la formation d'un réseau périodique de fractures à sa surface.

Cette partie est consacrée à la caractérisation de ces phénomènes. Cette approche purement descriptive sera complétée dans le chapitre suivant par une étude des mécanismes à l'origine de ces observations. Dans un premier temps, je reviens sur les propriétés structurales et spectroscopiques du diaryléthène diary1. Un deuxième point est ensuite consacré à l'étude des caractéristiques des sauts : distance parcourue, orientation, énergie absorbée et taux de transformation dans le cristal. Je m'intéresse enfin aux déformations de surface observées lorsque le cristal ne saute pas. Celles-ci seront caractérisées par microscopie optique ainsi que par microscopie à force atomique.

## 3.1 Compléments sur le diaryléthène étudié

Le diaryléthène étudié ici a été présenté dans la partie 1.1.2 et sera désigné ici pour plus de commodité par diary1. Sa structure est rappelée figure 3.1. Je donne ici plus d'informations sur sa structure cristallographique et ses propriétés d'absorption.

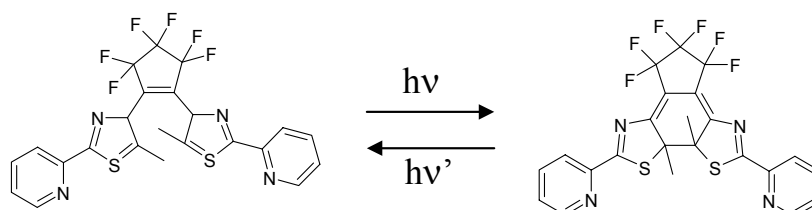


FIG. 3.1 – Rappel de la réaction photochrome pour le diaryléthène diary1.

### 3.1.1 Structure cristallographique

#### Structure de la forme ouverte

Des monocristaux du diaryléthène diary1, sous forme ouverte, ont été obtenus par recristallisation dans le n-hexane. La structure cristallographique de la forme incolore a été déterminée [6]. La représentation ORTEP de la forme ouverte de la molécule est donnée figure 3.2, la distance entre les deux carbones réactifs est de 3.71 Å. Le système cristallin est monoclinique, le groupe d'espace est P21/n avec des paramètres de mailles :

$$a = 16.492(6), b = 8.379(3), c = 16.790(7), \beta = 93.52^\circ, Z = 4$$

La représentation ORTEP de la vue (010) du cristal est donnée figure 3.3. On peut observer sur cette représentation que les molécules sont disposées en feuillets parallèles.

### 3.1.2 Caractéristiques spectroscopiques

#### Spectres en solution

Les spectres d'absorption en solution dans l'acétonitrile des formes ouverte, fermée et de l'état photostationnaire sont données figure 3.4. La forme incolore présente un maximum d'absorption à 310nm. Sous irradiation UV (320nm), la solution devient rouge-violet.

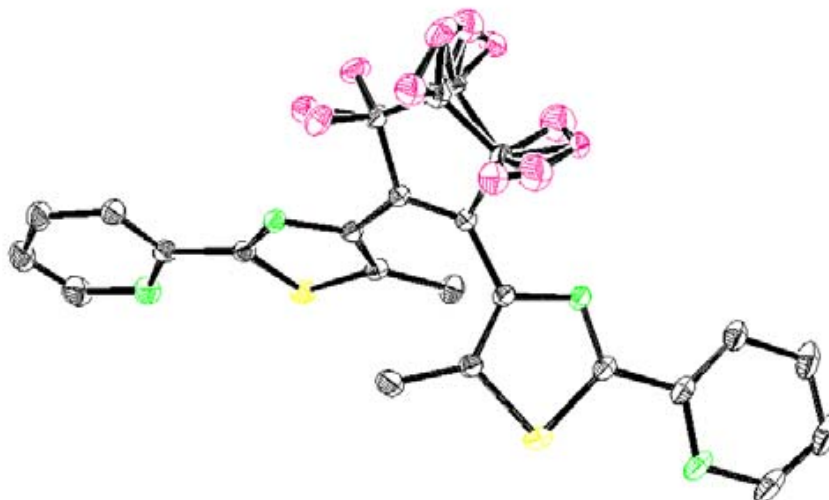


FIG. 3.2 – Représentation ORTEP de la molécule du diaryléthène diary1 (les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés pour plus de clarté) . La distance séparant les deux carbones réactifs est de 3.71 Å, d'après la référence [6].

On observe l'apparition d'une bande centrée à 550nm en même temps que la décroissance de l'absorption dans l'UV. Les spectres RMN du proton indiquent que l'état photostationnaire est constitué à 90 % de forme fermée colorée [6].

L'extinction molaire de la forme fermée, en solution dans l'acétonitrile, vaut  $\epsilon = 12000\text{mol}^{-1}.\text{L}.\text{cm}^{-1}$  à 550nm.

### Spectres en phase cristalline

L'évolution de l'absorption dans le visible, sous irradiation UV (365nm), est donnée figure 3.5. Une bande d'absorption centrée à 550nm apparaît dès la première seconde d'irradiation. La densité optique augmente plus lentement au cours des irradiations suivantes. La coloration est réversible, l'irradiation dans le visible entraîne un retour à la forme incolore.

Sur la figure 3.6, on peut observer que la densité optique induite dans le cristal dépend fortement de la polarisation de la lumière d'analyse. A 550nm, on observe une densité

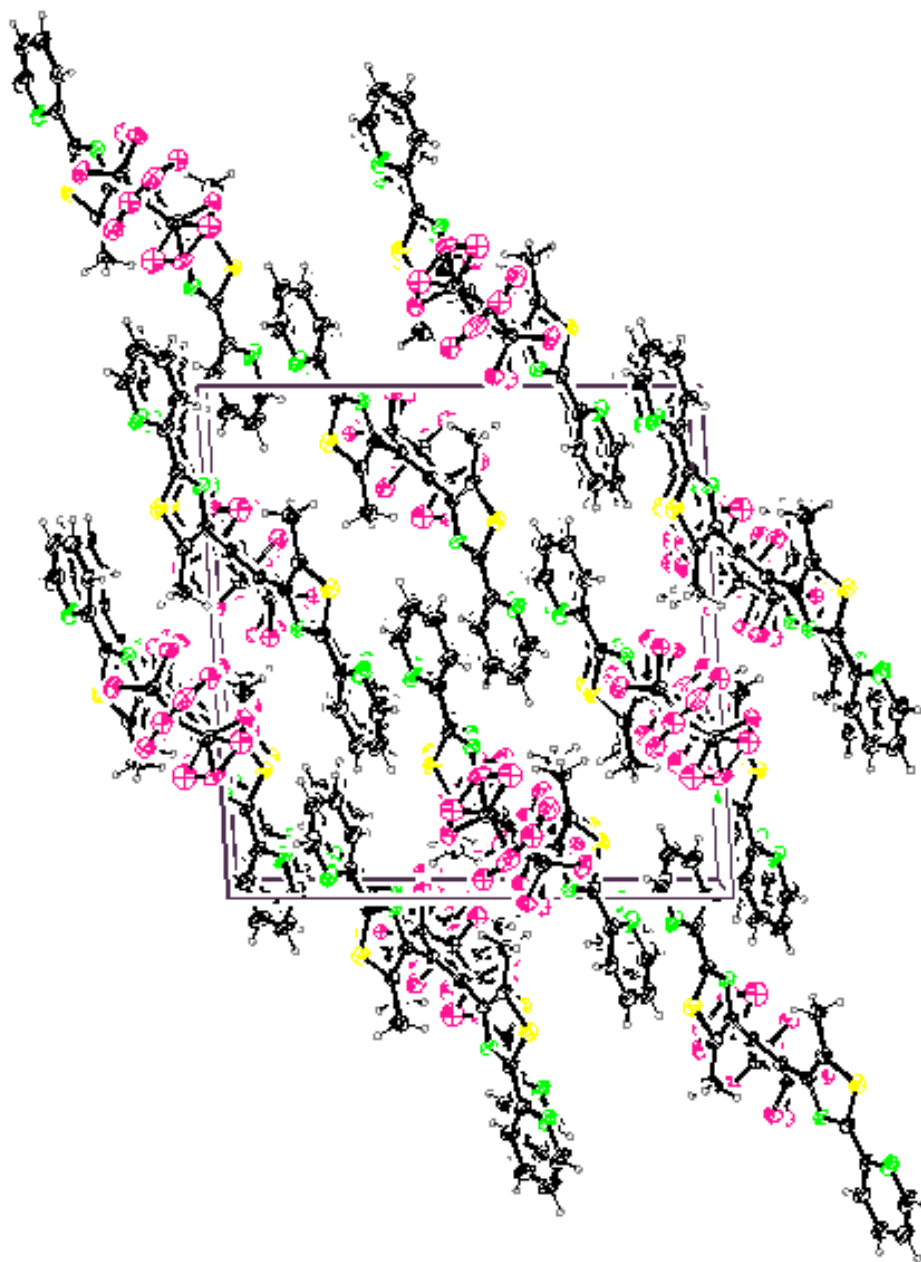


FIG. 3.3 – Représentation ORTEP de la vue (010) du cristal du diaryléthène diary1, d'après la référence [6]. Les molécules sont disposées en feuillets parallèles.

optique de 0.65 dans la direction  $\parallel$  et de 0.05 dans la direction  $\perp$ . Le taux d'extinction vaut donc :

$$\frac{DO_{\parallel} - DO_{\perp}}{DO_{\parallel} + DO_{\perp}} = \frac{0.65 - 0.05}{0.65 + 0.05} = 85\%$$

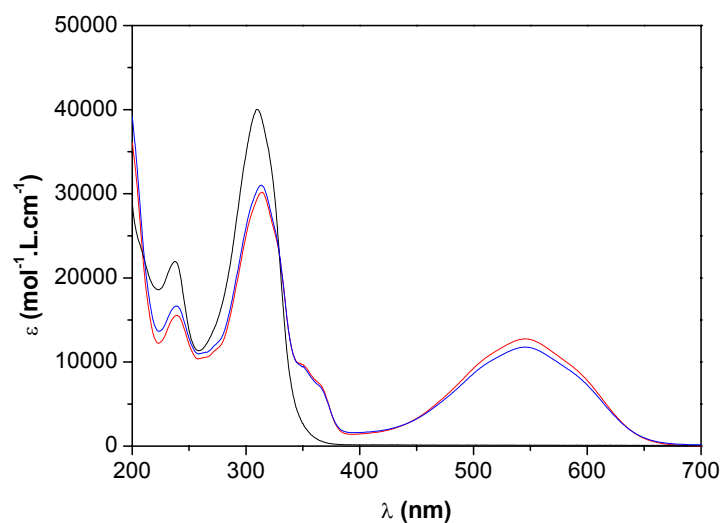


FIG. 3.4 – Extinctions molaires des formes ouverte (courbe noire), fermée (courbe rouge) et de l'état photostationnaire (courbe bleue) du diaryléthène diaryl1 en solution dans l'acétonitrile [6].

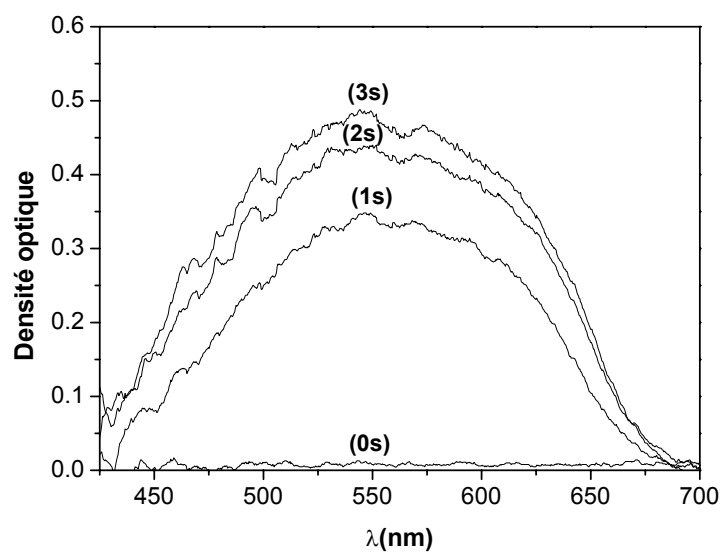


FIG. 3.5 – Spectres d'absorption d'un microcristal du diaryléthène diaryl1 avant irradiation et après respectivement 1s, 2s et 3s d'irradiation dans l'UV.

Les directions  $\parallel$  et  $\perp$  correspondent aux axes neutres du cristal avant irradiation. D'après les différentes études publiées sur d'autres diaryléthènes [9, 17, 18, 19, 20], on peut déduire deux informations principales de ce résultat :

- Des modèles de chimie quantique montrent que la direction  $\parallel$  est celle de l'axe x de la molécule (celui qui relie les deux cycles phényles, voir figure 3.7).
- La réaction photochrome a lieu à l'intérieur du réseau cristallin. En effet, la dépendance de la coloration en fonction de la polarisation indique que les molécules phototransformées ont toutes une orientation similaire. D'autre part, les directions  $\parallel$  et  $\perp$  correspondant aux axes neutres du cristal avant irradiation, l'orientation d'une molécule ne change pas de façon notable lors de la transformation.

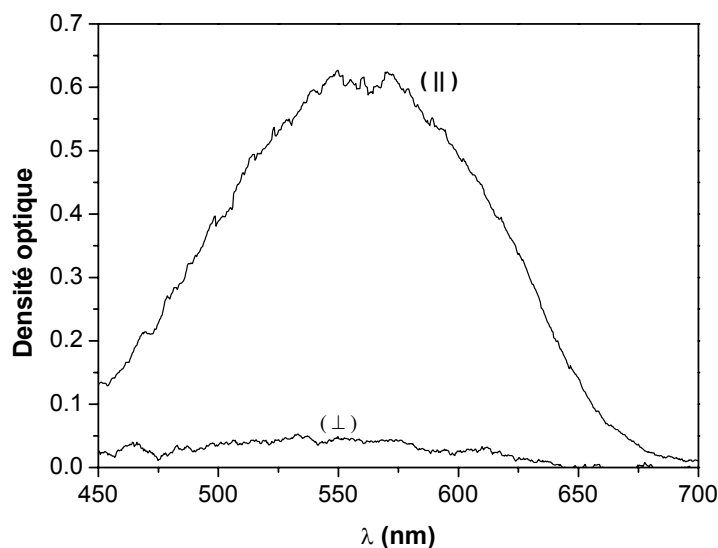


FIG. 3.6 – Spectres d'absorption d'un microcristal du diaryléthène diary1 après irradiation dans l'UV pour deux polarisations perpendiculaires.

Lors de la mesure des directions des sauts et des directions des fractures, on utilisera l'angle  $\varphi$  défini figure 3.7 ( $\varphi \in [0, 90^\circ]$ ).

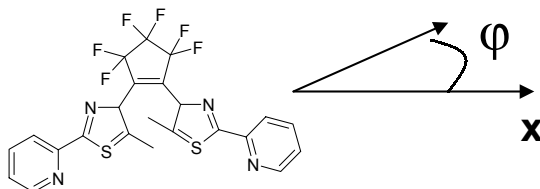


FIG. 3.7 – Définition de l'angle  $\varphi$  par rapport à l'axe x de la molécule diary1.

## 3.2 Caractérisation expérimentale des sauts

Dans le cas du diaryléthène étudié ici, l'accumulation de contraintes lors de la réaction de photocoloration relaxe sous la forme d'énergie cinétique. Sous irradiation UV, les cristaux se colorent en rouge puis sautent, lorsque l'énergie élastique accumulée est suffisante.

Afin de mieux caractériser ce phénomène, nous avons étudié différents paramètres des sauts de façon systématique. La direction et la longueur des sauts ont été mesurées grâce au microscope en comparant les positions avant et après irradiation. Le suivi de la densité optique en fonction du temps d'irradiation nous a permis d'estimer le taux de transformation et l'énergie absorbée par le cristal au moment du saut.

Le diaryléthène est étudié ici sous la forme de microcristaux déposés sur une lamelle couvre-objets.

### 3.2.1 Direction et distance parcourue

#### Conditions expérimentales

Pour ces expériences, on travaille alternativement avec les objectifs x5 et x40. L'objectif x5 nous permet de repérer les positions et les déplacements des cristaux grâce à son champ d'observation important (environ  $2 \times 2.5 \text{ mm}^2$ ). L'objectif x40 permet quant à lui d'irradier sélectivement le cristal situé au centre de l'échantillon. L'irradiation est large bande : lampe mercure + filtre passe-bas 370nm.

On place un cristal au centre de la zone observée. On repère tout d'abord la direction correspondant à l'absorption maximale avant irradiation pour ce cristal. On irradie ensuite le cristal jusqu'à ce qu'il saute. On note alors sa nouvelle position qui nous permet de remonter à la direction du saut et à la distance parcourue.

Un exemple est donné sur la figure 3.8 qui regroupe les images avant et après irradiation d'une même zone d'observation. Seul le cristal situé au centre de l'image est irradié. Le déplacement du cristal est symbolisé par une flèche. La direction d'absorption maximale du cristal avant irradiation est représentée par un trait pointillé.

#### Direction des sauts

Nous avons mesuré la direction des sauts par rapport à l'axe d'absorption maximale pour une vingtaine de cristaux. Le graphique 3.9 regroupe ces résultats. Comme dans le



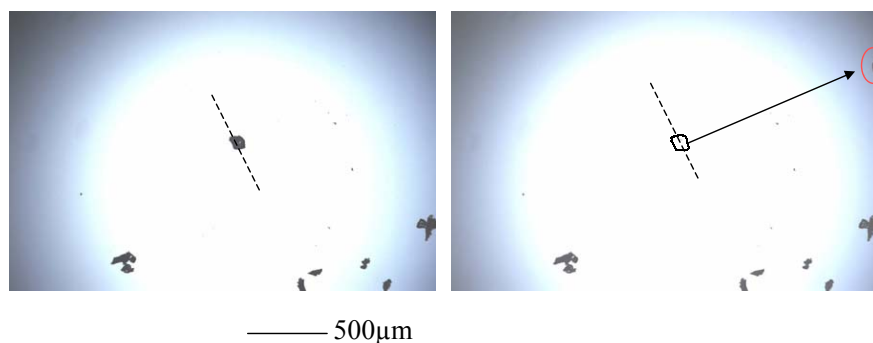


FIG. 3.8 – Images à l’objectif  $\times 5$  d’une zone de l’échantillon avant (à gauche) et après irradiation (à droite). Seul le cristal situé au centre de la figure de gauche est irradié. On le retrouve en haut à droite sur l’image après irradiation (cercle rouge). Les traits pointillés donnent l’orientation de l’axe  $\parallel$  (correspondant à l’absorption maximale) avant irradiation. La flèche sur la figure de droite représente la trajectoire du cristal.

cas de la figure 3.8, 14 sauts sur 16 ont lieu dans une direction quasi-perpendiculaire à la direction d’absorption maximale ( $\varphi \in [60^\circ, 90^\circ]$ ). Cette proportion montre une forte corrélation entre la direction des sauts et l’orientation des cristaux.

Il arrive que les cristaux pivotent sans se déplacer avant de sauter. De tels mouvements pourraient s’être produits avant le saut dans les 2 cas où la direction n’est pas perpendiculaire à la direction  $\parallel$ .

### Distance parcourue

Nous avons mesuré la distance parcourue lors d’un saut pour une vingtaine de cristaux différents. Les résultats sont regroupés sur le diagramme 3.10. Le point le plus remarquable de ce résultat est l’ordre de grandeur de ces distances : de 0.1 à 4.2mm pour des cristaux de taille allant de 20 à 200 $\mu\text{m}$ . La majorité des sauts mesurent entre 0.1 et 1mm (16 cas sur 23). Il n’existe pas de corrélation évidente entre la distance parcourue et la taille des cristaux.

Lorsque l’on répète plusieurs fois le cycle coloration-saut-blanchiment, la distance parcourue par un même cristal diminue. Par exemple, pour un cristal d’environ 60 $\mu\text{m}$  de côté, on a mesuré trois sauts successifs de 500, 170 et 40 $\mu\text{m}$ . Le saut s’accompagne donc de modifications irréversibles à l’intérieur du cristal.

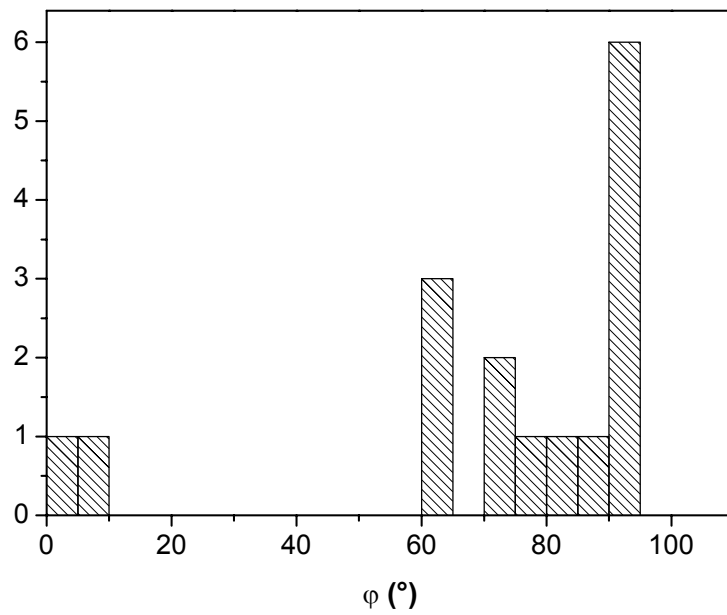


FIG. 3.9 – Angles  $\varphi$  entre la direction des sauts et la direction d'absorption maximale du cristal avant irradiation mesurés pour 16 cristaux différents.

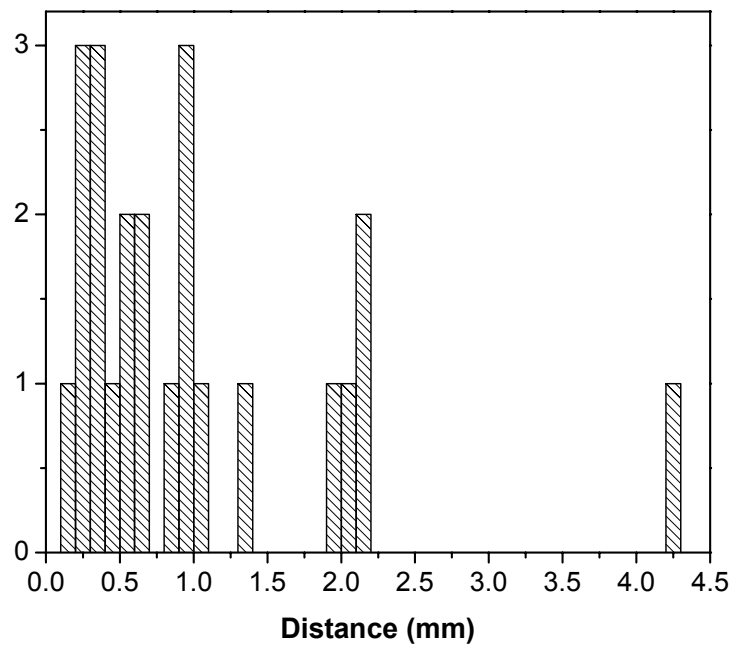


FIG. 3.10 – Distances parcourues lors d'un saut pour 23 cristaux différents.

## 3.2.2 Evolution de la densité optique

### Conditions expérimentales

Les autres informations que nous pouvons obtenir sur les sauts sont l'énergie absorbée et le taux de transformation lorsque le cristal saute. Dans ce but, nous avons mesuré l'évolution de la densité optique à 550nm (maximum d'absorption de la forme colorée) sous irradiation UV. Les cristaux sont irradiés avec l'objectif x100. Deux séries de mesures ont été réalisées. Dans la première, la lampe mercure est filtrée par un filtre passe-bas 370nm. La profondeur de pénétration des UV est de l'ordre de la dizaine de micromètres car l'absorption est faible au-dessus de 340nm (voir le spectre en solution dans l'acetonitrile, figure 3.4). Dans la deuxième série, on utilise un filtre interférentiel centré à 335nm. Dans ce cas, la profondeur de pénétration est plus faible, de l'ordre du micromètre. Des densités neutres sont intercalées sur le trajet optique des UV afin que la puissance soit de  $4\text{mW}/\text{cm}^2$  dans les deux cas.

### Résultats

On peut voir figure 3.11 un exemple de courbe obtenue. La densité optique augmente d'abord rapidement pendant les cinq premières secondes. La croissance diminue ensuite, mais ne semble cependant pas tendre vers un équilibre photostationnaire. Le brusque retour à zéro de la densité optique correspond au saut du cristal.

On enregistre ensuite sur ces courbes la densité optique atteinte (ici 0.6) ainsi que la durée d'irradiation (ici 17s) au moment du saut. Une vingtaine de mesures ont été effectuées, les résultats sont regroupés figure 3.12.

La longueur d'onde d'irradiation, et donc la profondeur de pénétration des UV dans le cristal, ne semble pas être un paramètre pertinent pour ces résultats. En effet, on n'observe pas de différences notables entre les diagrammes de gauche ( $\lambda \leq 370\text{nm}$ ) et ceux de droite ( $\lambda = 335\text{nm}$ ).

### Taux de transformation

Les distributions en densités optiques sont larges : on mesure des valeurs allant de 0.1 à 1.3 . La valeur moyenne est de 0.5 . Pour estimer le taux de transformation correspondant à cette densité optique, nous avons besoin de connaître l'évolution de l'absorption du

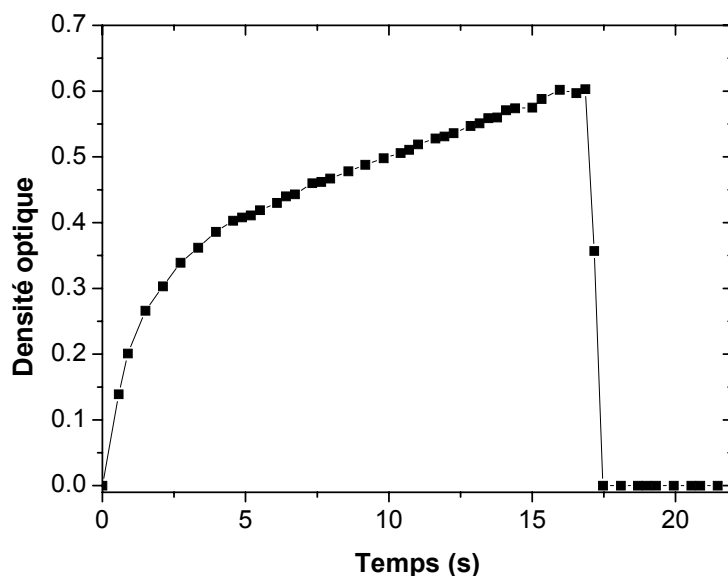


FIG. 3.11 – Evolution de la densité optique à 550nm au cours de l’irradiation UV.

diaryléthène diary1 dans l’UV lors de la photocoloration. Notre dispositif expérimental ne permet cependant pas d’accéder à ces informations car le domaine spectral que l’on peut étudier est [400nm,750nm].

En déposant une goutte de solution saturée en diaryléthène diary1 sur une lame de quartz, on obtient un échantillon suffisamment mince (l’épaisseur du film est en moyenne de  $20\mu m$ ) pour que l’absorption dans l’UV ne soit pas saturée et puisse être étudiée à l’aide d’un spectrophotomètre Perkin-Elmer Lambda 9.

L’évolution de la densité optique sous irradiation UV est donnée figure 3.13. Au bout de 5 minutes d’irradiation, on observe une saturation de la densité optique dans le visible à une valeur de 0.3.

La diminution de l’absorption à 315nm (maximum d’absorption de la forme ouverte) correspond à un taux de transformation de :

$$t = \frac{0.74 - 0.65}{0.74} = 12\%$$

Ce taux correspond au taux de transformation maximum qui peut être engendré dans un cristal du diaryléthène 1451.

Les monocristaux que nous avons étudiés ont des épaisseurs allant de 20 à  $100\mu m$ . Les densités optiques, lorsque le cristal saute, sont du même ordre de grandeur (*de 0.1 à 1.3*) que la densité optique maximale (*0.3*) pouvant être induite dans un film polycristallin

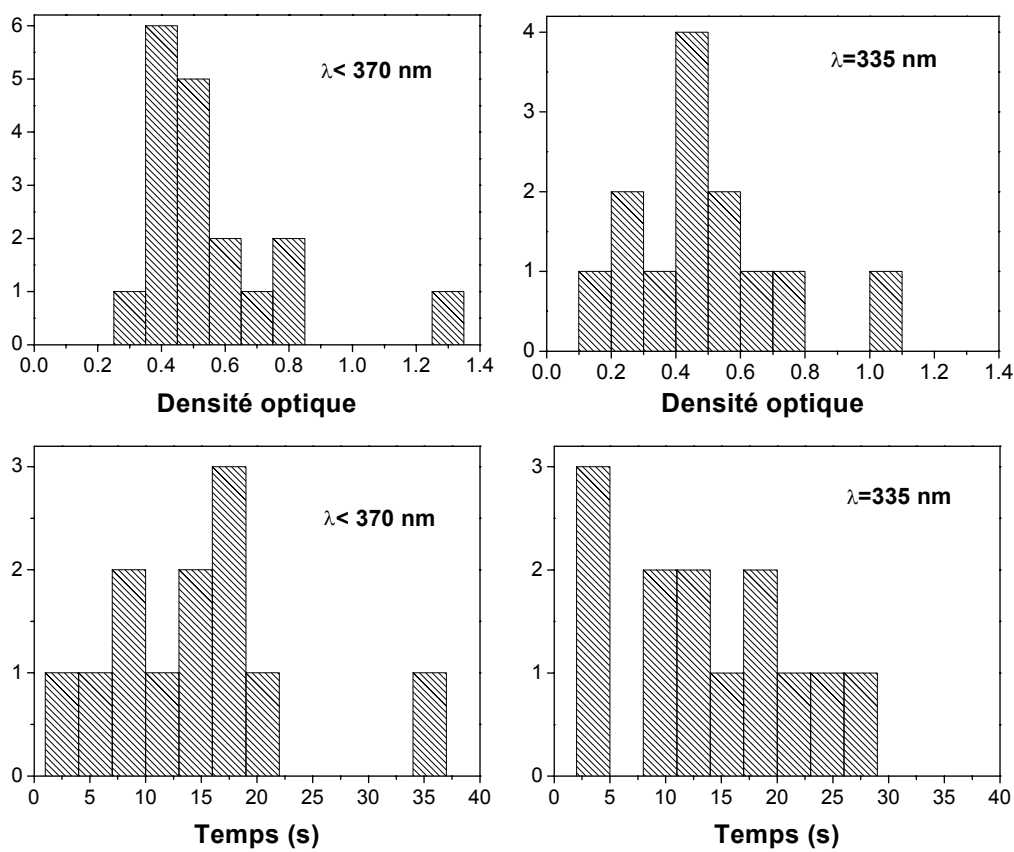


FIG. 3.12 – Durée d’irradiation et densité optique atteinte lorsque le cristal saute. Les mesures ont été effectuées pour deux conditions d’irradiation différentes : lampe mercure + filtre passe-bas 370nm et lampe mercure + filtre interférentiel 335nm.

de  $20\mu\text{m}$  d’épaisseur. On peut donc estimer que le taux de transformation atteint dans le cristal lorsqu’il saute est de l’ordre du taux de transformation maximal, soit 12 %<sup>6</sup>.

### Énergie absorbée

Les temps d’irradiation mesurés vont de 1 à 22s avec une distribution quasi-uniforme. Les énergies absorbées par les cristaux, lorsqu’ils sautent, sont de l’ordre du microjoule. L’énergie mécanique d’un saut typique, pour un cristal de masse  $2.10^{-10}\text{Kg}$  et une distance parcourue de 1mm, est d’environ  $10^{-12}\text{J}$ . L’énergie absorbée est donc 6 ordres de grandeur

<sup>6</sup>Les expériences de microraman mentionnées dans le deuxième chapitre permettraient d’estimer de façon plus précise la valeur du taux de transformation

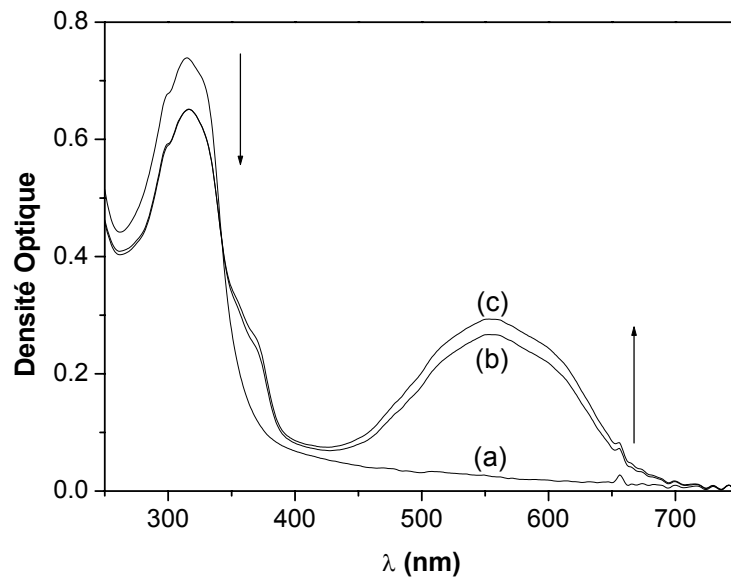


FIG. 3.13 – Evolution de la densité optique d'un film mince de diaryléthène diary1 déposé sur une lame de quartz (a) avant irradiation, (b) après 1min d'irradiation, (c) après 5min d'irradiation.

supérieure à l'énergie du saut. L'excédent d'énergie a servi en partie à la photocoloration. Nous verrons de plus dans la partie 3.3 que les sauts s'accompagnent de déformations de surface irréversibles correspondant à la relaxation d'une partie de cet excédent d'énergie. Ces deux facteurs (taux de transformation et énergie absorbée lors du saut) n'ont pu être corrélés avec la taille et la forme des cristaux.

### 3.3 Déformations de surface

La diminution de la longueur du saut, lorsqu'on réalise plusieurs cycles coloration-saut-décoloration, montre que des phénomènes irréversibles interviennent à l'intérieur du cristal. Ce résultat est confirmé par l'observation de déformations de surface qui augmentent avec le nombre de cycles. Celles-ci ont été étudiées en microscopie optique ainsi qu'en microscopie à force atomique (AFM).

### 3.3.1 Analyse par microscope optique

#### Conditions expérimentales

Les cristaux sont irradiés avec l'objectif x100. Deux séries de mesures ont été réalisées. Dans la première, la lampe mercure est filtrée par un filtre passe-bas 370nm. La profondeur de pénétration des UV est de l'ordre de la dizaine de micromètre car l'absorption est faible au-dessus de 340nm. Dans la deuxième série, on utilise un filtre interférentiel centré à 335nm. Dans ce cas, la profondeur de pénétration est plus faible (de l'ordre du micromètre). Des densités neutres sont intercalées sur le trajet optique des UV afin que la puissance soit de  $4\text{mW}/\text{cm}^2$  dans les deux cas.

#### Résultats

Sur la figure 3.14, on peut observer les images, obtenues avec l'objectif x100 du microscope, de la surface d'un microcristal avant et après irradiation à 335nm. Un réseau de fines fractures parallèles et équidistantes apparaît à la surface du cristal en même temps que la coloration rouge. Ces fractures sont parallèles à l'axe x des molécules (direction d'absorption maximale).

On observe aussi parfois quelques fractures perpendiculaires à ce réseau périodique (on peut en voir deux sur la figure 3.14).

Afin de mieux caractériser ces fractures, nous avons mesuré la distance inter-fractures  $d$  pour plusieurs cristaux. Le résultat obtenu avec le filtre passe-bas (370nm) est donné figure 3.15, diagramme de gauche. Les différentes valeurs de  $d$  mesurées semblent être multiple de la valeur la plus faible (environ  $5\mu\text{m}$ ). Pour vérifier cette impression, nous avons divisé les différentes valeurs par un entier  $n$  ( $n=2$  si  $d$  est proche de  $10\mu\text{m}$ ,  $n=6$  si  $d$  est proche de  $30\mu\text{m}, \dots$ ). Lorsqu'on regroupe les distances ainsi obtenues sur un diagramme (figure 3.15, à droite), on constate l'existence d'une distance caractéristique  $\lambda_{c1} = 5.5\mu\text{m}$ .

Pour confirmer ce résultat, nous avons effectué la même mesure en irradiant à 335nm. Les diagrammes obtenus sont donnés figure 3.16. On observe une distance caractéristique différente  $\lambda_{c2} = 2\mu\text{m}$

Sous irradiation UV, nous concluons que, les fractures fines parallèles qui apparaissent à la surface des microcristaux du diaryléthène diary1, sont espacées d'une distance multiple d'une valeur caractéristique  $\lambda_c$  qui dépend des conditions d'irradiation.  $\lambda_c$  diminue

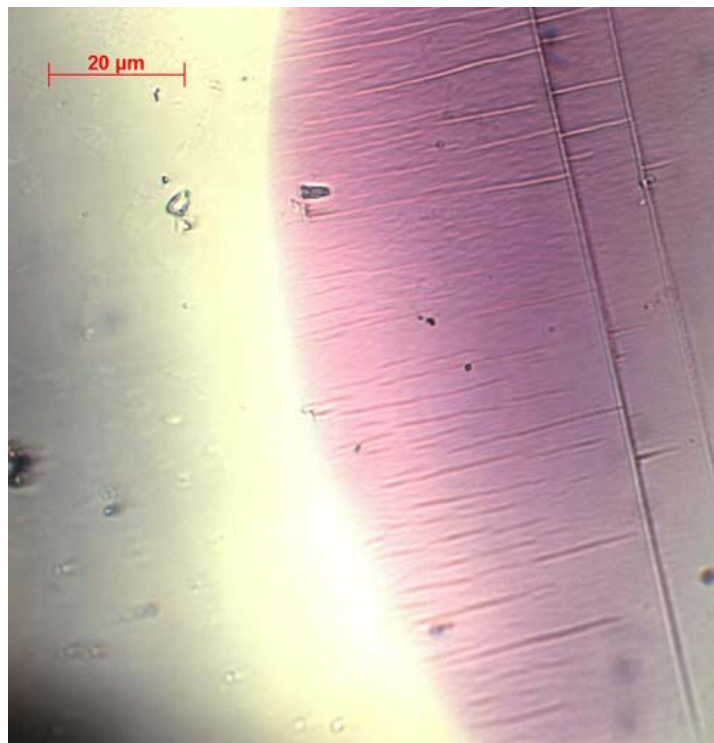


FIG. 3.14 – Surface d'un microcristal du diaryléthène diary1. Seule la zone de droite (violette) a été irradiée. La surface du cristal, lisse avant irradiation, présente un réseau de fractures parallèles après photocoloration. On peut aussi observer deux grandes fractures perpendiculaires à ce réseau périodique.

lorsque la profondeur de pénétration des UV diminue. Afin de mieux caractériser ces déformations, nous avons réalisé une étude AFM de l'évolution de l'état de surface de monocristaux sous irradiation UV.

### 3.3.2 Microscopie à Force Atomique

Afin d'interpréter les observations expérimentales faites en microscopie optique (apparition d'un réseau régulier de fractures, distance interfractures dépendant des conditions d'irradiation), nous avons essayé d'obtenir plus d'informations en utilisant une technique avec une meilleure résolution spatiale : la microscopie à force atomique.



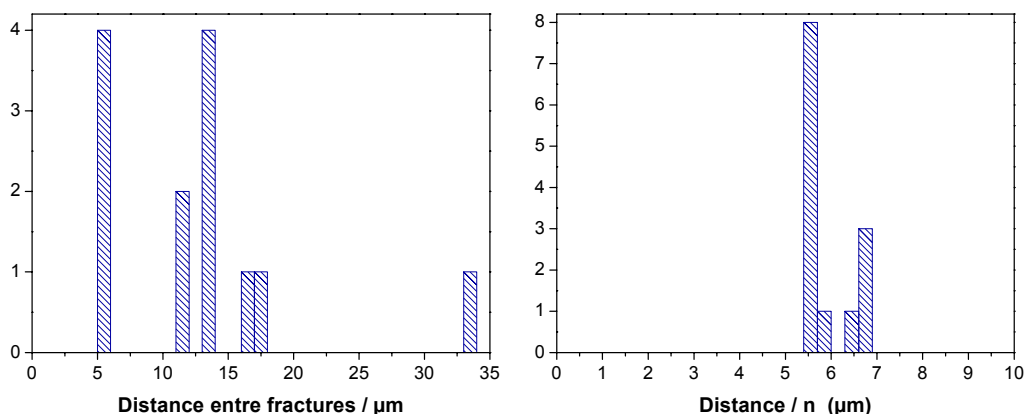


FIG. 3.15 – *Filtre passe-bas 370nm*. A gauche : distances inter-fractures  $d$  mesurées sur plusieurs microcristaux. A droite : on a divisé  $d$  par un entier  $n$  bien choisi. Les différentes valeurs de  $d$  apparaissent comme des multiples de  $5.5\mu\text{m}$ .

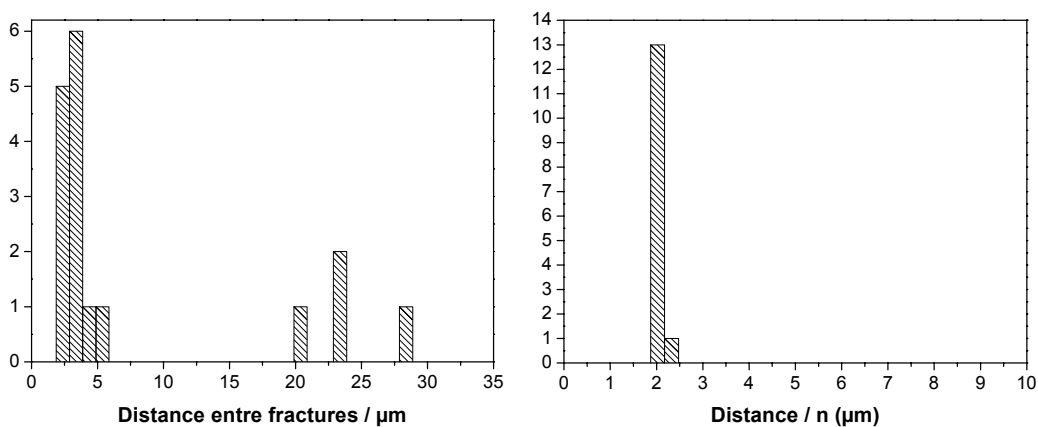


FIG. 3.16 – *Filtre interférentiel 335nm*. A gauche : distances inter-fractures  $d$  mesurées sur plusieurs microcristaux. A droite : on a divisé  $d$  par un entier  $n$  bien choisi. Les différentes valeurs de  $d$  apparaissent comme des multiples de  $2\mu\text{m}$ .

Dans cette partie, je rappelle tout d'abord brièvement le principe de l'AFM. Je décris ensuite les conditions expérimentales dans lesquelles nous avons travaillé. Je donne enfin les résultats obtenus et les améliorations à apporter à notre mode opératoire.

## Principe de la microscopie à force atomique

La microscopie à force atomique (Atomic Force Microscopy ou AFM) a été inventée en 1985 par G. Binnig, C. Gerber et C. Quate. Son principe repose sur les interactions existant entre la surface de l'échantillon et une sonde d'observation distants au plus de quelques nanomètres.

Une pointe très fine, située à l'extrémité d'un levier flexible, est approchée de la surface de l'échantillon. Nous avons utilisé un AFM en mode contact, dans ce cas, la mesure met en jeu des forces répulsives (de  $10^{-9}\text{N}$  à  $10^{-8}\text{N}$ ) entre la pointe et l'échantillon.

Grâce à un système de céramiques piézoélectriques, la pointe est déplacée latéralement et verticalement. Une boucle d'asservissement permet d'ajuster la translation verticale de la pointe de manière à maintenir constante la force d'interaction pointe-surface lorsque la pointe explore la surface. Le déplacement en  $z$ , porté en fonction du déplacement latéral en  $x$  et  $y$ , donne la topographie de la surface.

Le mode contact n'est peut-être pas le mieux adapté aux cristaux étudiés ici. En effet, comme son nom l'indique, on travaille avec une distance pointe-surface très faible. Les surfaces relativement "molles" peuvent alors être déformées par la pression due à la pointe. Nous avons choisi les différents paramètres (vitesse de balayage, nombre de lignes par image...) afin d'éviter ces dégradations. Il semblerait cependant que le mode tapping (utilisé par M. Irie lors d'expériences similaires [28]) soit plus adapté. Dans ce cas, on fait vibrer le levier avec une amplitude d'une vingtaine de nanomètres et à une fréquence de l'ordre de 300kHz, de sorte qu'à chaque position basse, la pointe soit au contact de la surface. L'amplitude de l'oscillation est alors perturbée par l'interaction avec la surface. Dans ce cas, c'est la mesure de la variation d'amplitude qui permet de remonter à la topographie de la surface. L'intérêt principal de ce procédé est de diminuer les forces de frottement et donc d'imager des surfaces facilement dégradées.

## Conditions expérimentales

Nous avons travaillé avec un AFM Topometrix en mode contact. La résolution en  $x$  et  $y$  est de  $10\text{nm} \pm 3\text{nm}$  et de  $5\text{nm} \pm 2\text{nm}$  en  $z$ .

Nous avons réalisé différents tests pour vérifier l'absence de dégradation lors du balayage : scans successifs d'une même ligne, d'une même zone ... Ceci nous a permis de choisir les différents paramètres : vitesse de balayage, nombre de lignes par image ...

L'irradiation in situ des cristaux a été réalisée à l'aide d'une lampe UV fibrée, filtrée à 335nm. Nous avons utilisé différents temps d'irradiation et différentes puissances (en intercalant des densités neutres). L'optimisation de ces deux paramètres reste cependant délicate car les modifications de surface n'apparaissent pas de façon uniforme à la surface d'un cristal. Leur formation semble aussi varier d'un cristal à l'autre.

## Résultats

La figure 3.17 regroupe les images AFM avant et après irradiation d'une de  $10 * 10 \mu m^2$  d'un monocristal de diaryléthène<sup>7</sup>. Ces images confirment la formation d'un réseau périodique de fractures à la surface du cristal. L'intervalle entre deux fractures est de l'ordre de  $2 \mu m$ . L'orientation des traits correspond, comme observé en microscopie optique, à la direction d'absorption maximale du cristal.

## Conclusion

Les premiers résultats obtenus en AFM confirment les observations faites en microscopie optique. En particulier, on retrouve bien l'espacement  $\lambda_c = 2 \mu m$  pour une irradiation à 335nm.

Les conditions expérimentales d'imagerie et d'irradiation ne permettent cependant pas une analyse quantitative de la formation des fractures. Les principales difficultés expérimentales rencontrées sont les suivantes :

- La formation des fractures ne semble pas se faire de façon homogène sur la totalité de la surface du cristal. Si on observe toujours la même zone, il arrive qu'on ne voit pas de changements alors que d'autres zones de la surface sont totalement dégradées.
- Les fractures sont trop fines pour pouvoir en obtenir des profils. Nous n'avons en particulier pas pu déterminer l'évolution de la profondeur des fractures avec la durée de l'irradiation.
- Les dernières observations en microscopie optique (voir partie 4.3.4) semblent montrer la formation de rides à la surface du cristal sous irradiation UV. Ces rides n'ont pas été observées en microscopie à force atomique. Les conditions d'imagerie (mode

---

<sup>7</sup>Les deux images correspondent en réalité à deux zones proches mais différentes de la surface du cristal. En effet, on doit soulever la pointe pour pouvoir irradier l'échantillon, ce qui s'accompagne de légers changements de position.

contact par rapport au mode tapping) et d'irradiation ne permettent peut-être pas la caractérisation de ces rides.

Les observations de M. Irie sur des monocristaux d'un autre diaryléthène [28] semblent montrer qu'on peut accéder à plus d'informations en changeant les conditions expérimentales (notamment en travaillant avec un AFM en mode tapping).

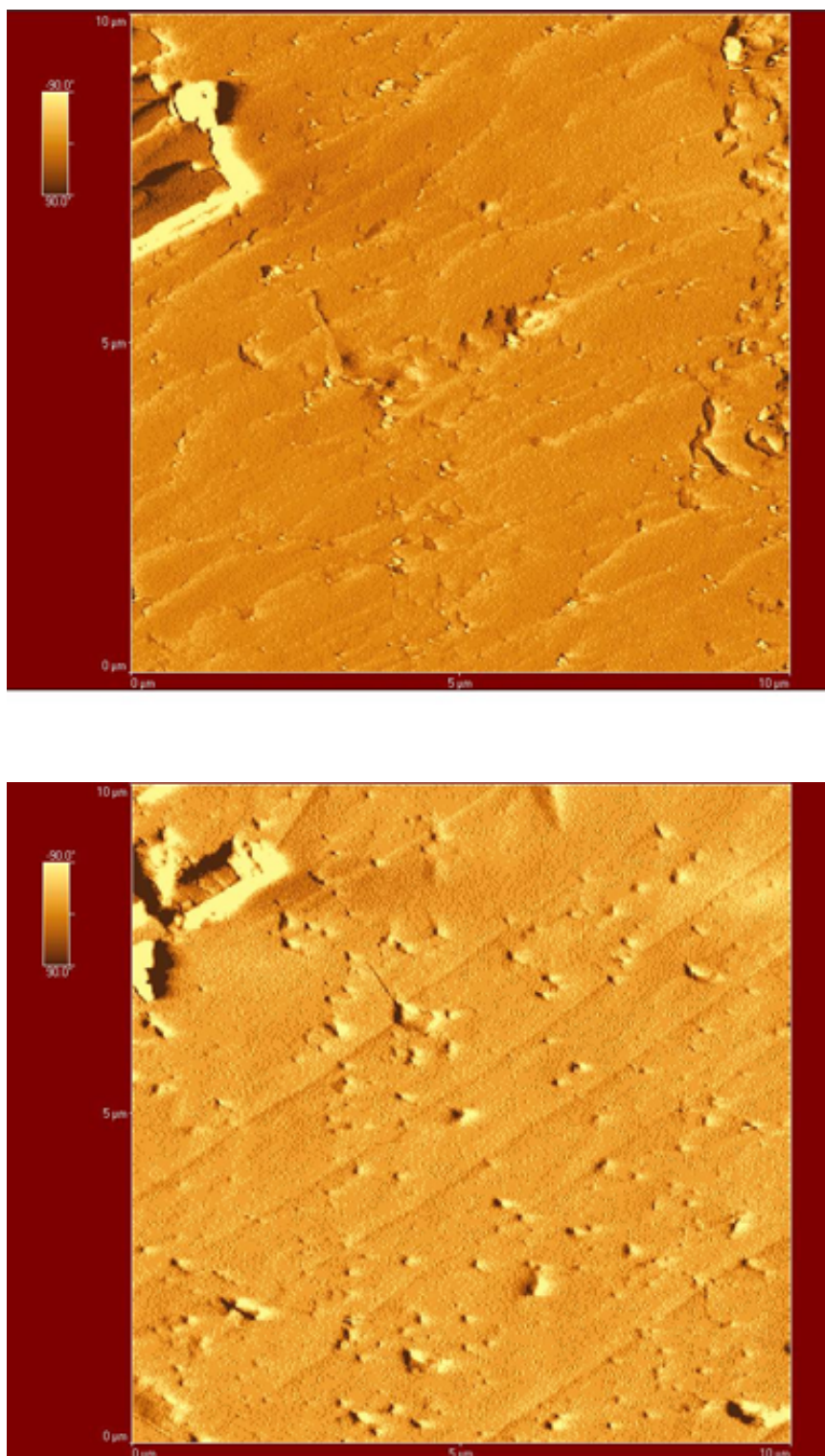


FIG. 3.17 – Images AFM de la surface d'un monocristal du diaryléthène diary1 avant (image du haut) et après irradiation UV (image du bas). Cette image confirme la formation d'un réseau régulier de fractures à la surface du cristal lors de la photocoloration.

# Chapitre 4

## Interprétation physique du phénomène de saut

Dans le chapitre précédent, nous avons vu les principales caractéristiques des deux phénomènes photomécaniques observés ici : sauts et fractures. Dans cette partie, nous nous intéressons à leur interprétation physique. Deux origines sont a priori possibles : l'apport d'énergie mécanique peut être dû à l'élévation de température à l'intérieur du cristal lors de l'absorption du rayonnement UV, ou bien, à l'accumulation de contraintes liées aux modifications structurales photoinduites au niveau moléculaire. Dans un premier point, nous allons voir les différents arguments permettant d'exclure une origine purement thermique du phénomène. Nous nous intéresserons dans un deuxième temps à la contrainte engendrée dans le cristal lors de la réaction photochrome. Nous défendrons ensuite l'hypothèse suivant laquelle sauts et fractures ont un antécédent commun : une déformation périodique de la surface qui pourrait être liée à une instabilité de Grinfeld. Nous verrons enfin que ces phénomènes photomécaniques ont pu être observés sur des cristaux de différentes molécules.

### 4.1 Influence de la température

Des cristaux sauteurs ont déjà été observés lors de l'étude de transitions de phase cristal-cristal. Ce sont des phénomènes purement thermiques pour lesquels le saut se produit au passage de la température de transition de phase. Dans notre cas, l'absorption du rayonnement UV entraîne un certain échauffement à l'intérieur du cristal. Afin d'estimer

l'influence de cet échauffement, je présente ici tout d'abord les différentes caractéristiques des observations de cristaux sauteurs déjà publiées. Je donne ensuite les éléments expérimentaux nous permettant de négliger l'influence de la température dans la suite du chapitre.

### 4.1.1 Les autres "jumping crystals"

Plusieurs cristaux sauteurs ("jumping crystals" ou "thermosalient solid") ont déjà été observés [52, 53, 54]. Ce sont des matériaux qui présentent une transition de phase cristal-cristal à une température  $T_\varphi$  proche de la température ambiante. Au passage de cette transition, en augmentant ou en diminuant la température, les auteurs observent des sauts pouvant mesurer jusqu'à 6cm de haut [53].

La transition de phase s'accompagne de modifications importantes au niveau structural. Dans le cas d'un myoinositol, les paramètres de maille  $a$  et  $c$  subissent des variations d'environ 12% et le volume de la maille augmente d'environ 2% [54]. Ceci se traduit au niveau macroscopique par des déformations importantes des cristaux au passage de la transition. En chauffant sous microscope un cristal en forme d'aiguille de  $30 * 0.5 * 3 \text{ mm}^3$ , T. Steiner et al. ont observé une réduction d'environ 10% de la longueur du cristal [54]. Un allongement du même ordre de grandeur a été mesuré dans le cas du (phenylazophenyl)palladium hexafluoroacetylacetonate [52].

Malgré la connaissance des structures cristallines des deux phases, les auteurs mettent en avant la difficulté d'établir un lien entre ces structures et les mouvements observés. En effet, un très grand nombre de paramètres changent au cours de la transformation, la compréhension du mécanisme du saut au niveau moléculaire est donc très difficile.

### 4.1.2 Influence de la température dans le cas du diaryléthène diary1

Plusieurs points nous différencient des effets présentés ci-dessus. Tout d'abord, le cristal ne subit pas de transition de phase lors de la photoréaction. En effet, l'étude en calorimétrie différentielle montre que le diaryléthène diary1 ne présente pas de transition de phase entre la température ambiante et sa température de fusion. L'échauffement du cristal lors de la photocoloration, lié à l'absorption du rayonnement UV, ne peut donc pas entraîner de transition de phase pour la forme ouverte. De plus, les taux de transformation correspondant aux sauts sont trop faibles pour permettre la formation de domaines de

diaryléthène sous forme fermée. Les molécules phototransformées sont dispersées dans le cristal. Enfin, dans le cas des "jumping crystals", le saut a lieu lors de l'élévation et de la baisse de la température. Dans notre cas, seule la photocoloration s'accompagne de sauts, aucun effet mécanique n'a été mis en évidence lors du blanchiment.

D'autre part, je donne figure 4.1 les durées d'irradiation et les densités optiques atteintes lorsque les cristaux sautent. On a effectué deux séries de mesures. Dans les deux cas, on ajoute un filtre passe-bas 370nm sur le trajet optique de la lampe UV. Sur les diagrammes de gauche la puissance de l'irradiation est de  $4\text{mW}/\text{cm}^2$ , elle est de  $20\text{mW}/\text{cm}^2$  sur les diagrammes de droite. On peut observer sur ces diagrammes que la densité optique

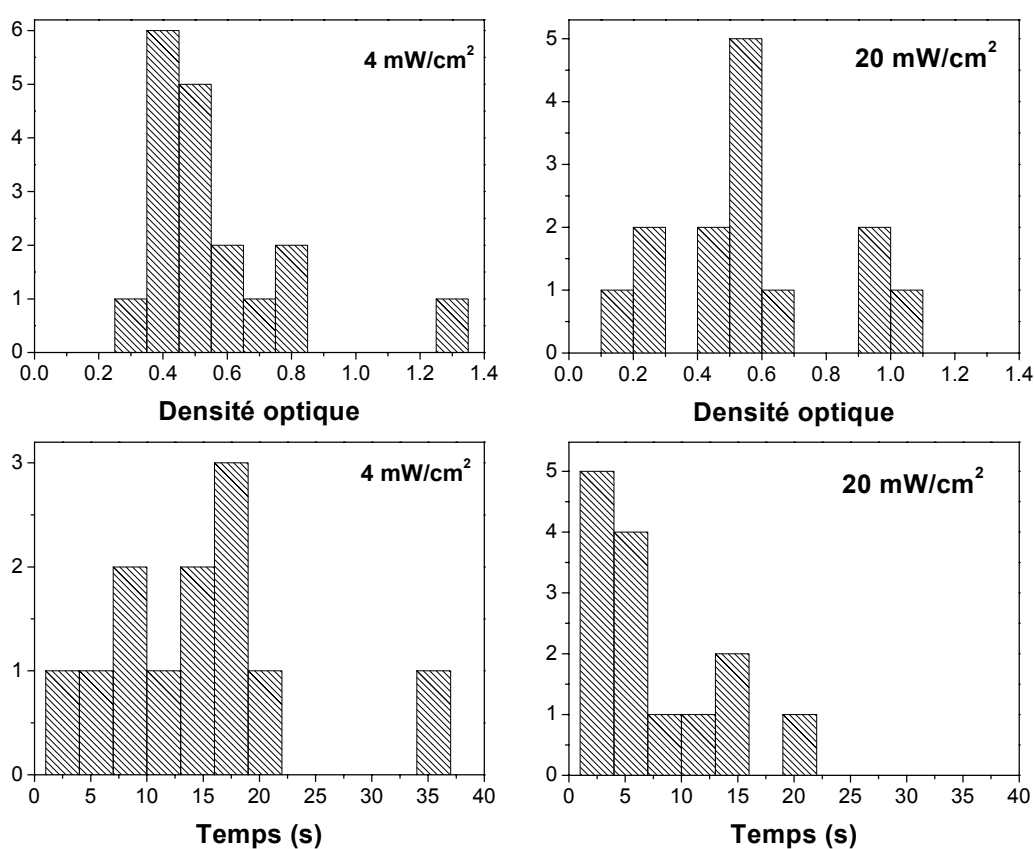


FIG. 4.1 – Durée d'irradiation et densité optique atteinte lorsque le cristal saute. Les mesures ont été effectuées pour deux conditions d'irradiation identiques : lampe mercure + filtre passe-bas 370nm. La puissance est de  $4\text{mW}/\text{cm}^2$  sur les diagrammes de gauche et de  $20\text{mW}/\text{cm}^2$  sur ceux de droite.

moenne lorsque le cristal saute est de 0.5 quelle que soit la puissance utilisée. La durée



d'irradiation nécessaire pour provoquer le saut diminue lorsque la puissance du rayonnement UV augmente, le produit *temps \* puissance* restant à peu près constant. La durée moyenne d'irradiation passe de 12s à 3s (facteur 4) lorsque la puissance est multipliée par 5.

La densité optique, et à travers elle le taux de transformation et la contrainte induite dans le cristal, apparaît donc comme un paramètre pertinent pour expliquer l'origine du saut.

Ces différentes remarques montrent que l'origine physique des sauts du diaryléthène diary1 n'est pas thermique. Le taux de transformation, et ainsi la contrainte engendrée lors de la réaction photochrome, apparaissent par contre comme des paramètres importants. Les effets thermiques, moteurs dans le cas des "jumping crystals" déjà observés, ne seront plus considérés par la suite.

## 4.2 Contrainte photoinduite dans le cristal

Les différents points évoqués ci-dessus confortent l'hypothèse suivant laquelle la contrainte photoinduite dans le cristal est à l'origine des deux phénomènes observés : sauts et fractures. Afin de proposer une interprétation physique à nos observations expérimentales, nous devons connaître les caractéristiques de cette contrainte créée dans le cristal. Dans ce but, je caractérise tout d'abord la déformation au niveau moléculaire. Les données cristallographiques ainsi que les spectres en lumière polarisée permettent ensuite de définir la contrainte dans le cristal. Cette dernière, associée aux observations expérimentales des sauts et des fractures présentées dans le chapitre 3, sert alors de base à la construction d'une hypothèse permettant d'expliquer les effets mécaniques induits lors de la photocoloration.

### 4.2.1 Structure de la forme fermée

Nous n'avons pas pu obtenir de cristaux de la forme colorée du diaryléthène diary1. Nous utiliserons les résultats publiés pour un diaryléthène proche [28] pour connaître la déformation moléculaire lors de la phototransformation. La formule chimique de ce diaryléthène est comparée figure 4.2 avec celle du diaryléthène diary1. L'encombrement stérique des deux molécules est similaire. Les schémas ORTEP des formes ouverte (**A**) et fermée (**B**) du diaryléthène utilisé comme référence sont donnés figure 4.3. On peut

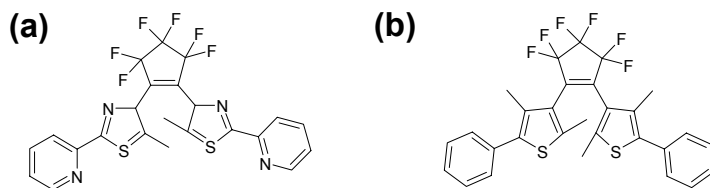


FIG. 4.2 – Formules chimiques du diaryléthène diaryl1 (a) et de celui dont on va utiliser la structure (b) [28].

observer sur ces figures que la déformation la plus importante est perpendiculaire à l'axe reliant les deux groupements phényles. Dans cette direction, la déformation atteint :

$$\epsilon = \frac{\delta l}{l} = \frac{0.49 - 0.39}{0.49} = 20\%$$

Elle est de l'ordre du pour cent dans les autres directions.

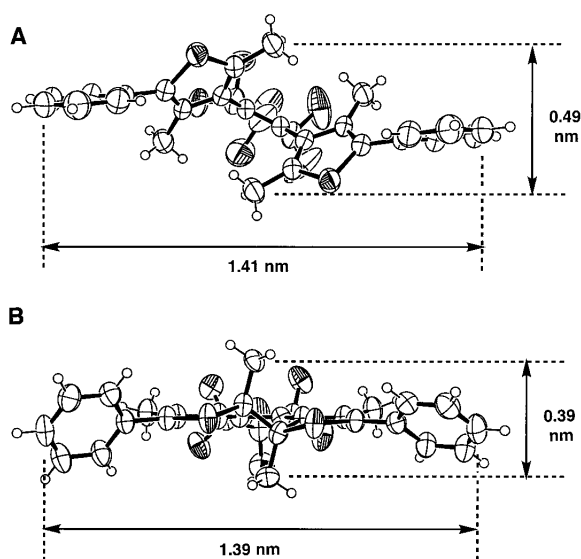


FIG. 4.3 – Figures ORTEP des formes ouverte (A) et fermée (B) publiées par M. Irie [28].

## 4.2.2 Contrainte induite dans le cristal

La connaissance de la déformation induite au niveau moléculaire n'est intéressante, lorsqu'on passe au cristal, que si l'orientation relative des molécules phototransformées n'est pas quelconque.

Dans la partie 3.1.2.0, nous avons vu que le spectre d'absorption dans le visible de monocristaux irradiés dans l'UV, dépend fortement de la polarisation de la lumière d'analyse. Nous en avons tiré la conclusion que les molécules phototransformées sont quasiment alignées les unes par rapport aux autres à l'intérieur du réseau cristallin. Les directions d'absorption maximale et minimale correspondant aux directions d'extinction du cristal avant irradiation, on peut ajouter que les molécules phototransformées ont la même orientation générale que les molécules incolores.

Les déformations induites au niveau moléculaire s'ajoutent donc de façon cohérente à l'intérieur du cristal. On a vu que la déformation, pour le composé de référence, est d'environ 20% dans une direction alors qu'elle n'est que de l'ordre du pour cent dans les deux directions perpendiculaires. Dans la suite, nous allons faire l'hypothèse que la photocoloration engendre une contrainte uniaxiale à l'intérieur du cristal du diaryléthène diary1. La direction de la contrainte est représentée par une double flèche sur la structure cristalline de la forme incolore (figure 4.4).

## 4.2.3 Hypothèse proposée

Les observations expérimentales : caractère directionnel des sauts et des fractures, sont corrélées à la contrainte induite dans le cristal qui présente aussi une direction privilégiée. L'espacement régulier des fractures nous a conduit à faire l'hypothèse que la contrainte uniaxiale relaxe sous la forme d'une instabilité de surface (appelée instabilité de Grinfeld) qui évolue ensuite en sauts ou en fractures suivant les cas. L'instabilité de Grinfeld, que je présente plus en détails dans la partie suivante, consiste en une déformation sinusoïdale de la surface d'un matériau soumis à une contrainte uniaxiale. Cette déformation se fait perpendiculairement à la direction de la contrainte. La figure 4.5 présente schématiquement l'hypothèse faite ici. La direction des sauts et celle des fractures, par rapport à la direction d'absorption maximale, sont cohérentes avec ce modèle.

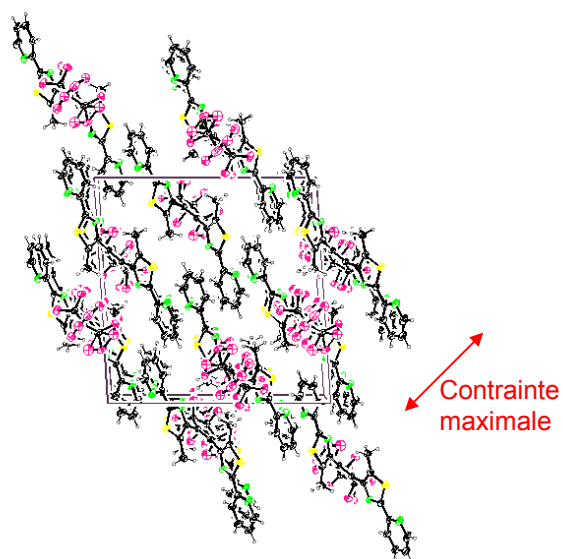


FIG. 4.4 – Représentation ORTEP de la vue (010) du cristal du diaryléthène diary1, d'après la référence [6]. Les molécules sont disposées en feuillets parallèles. La direction de la contrainte est représentée par une double flèche rouge.

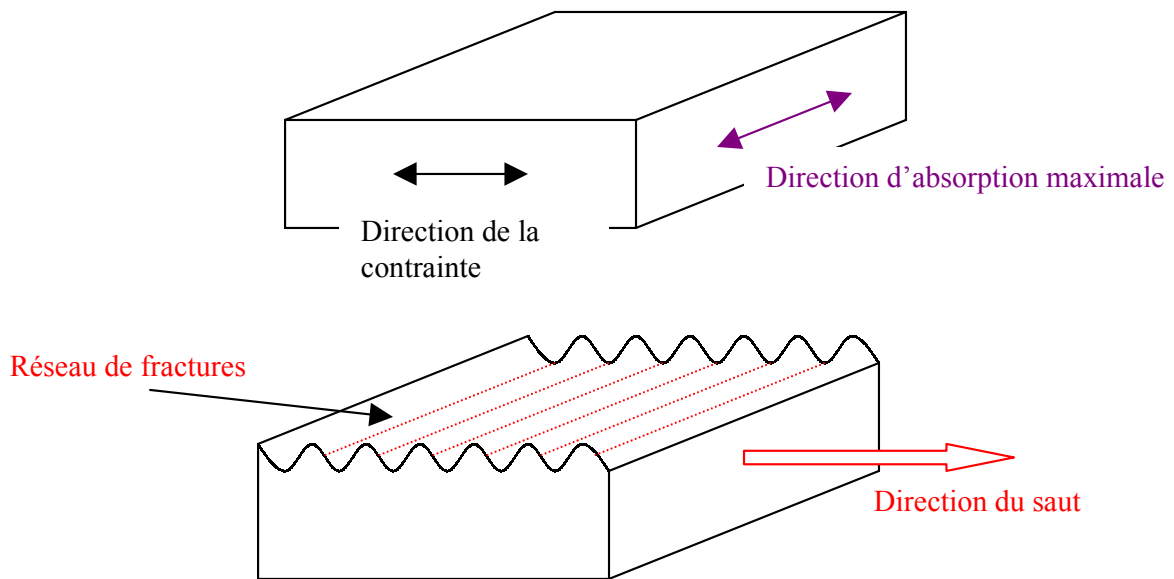


FIG. 4.5 – Mécanisme proposé pour expliquer les effets photomécaniques observés : sous irradiation UV, le cristal est soumis à une contrainte uniaxiale perpendiculaire à la direction d'absorption maximale. La contrainte relaxe sous la forme d'une instabilité de Grinfeld : la surface du cristal, plane avant irradiation, présente une modulation périodique perpendiculaire à la contrainte. Cette déformation relaxe ensuite sous la forme de sauts ou par la formation d'un réseau de fractures, si le cristal est fixé. Les directions des sauts et des fractures, observées expérimentalement, sont alors cohérentes avec celle de la contrainte photoinduite.

## 4.3 Hypothèse : une déformation de surface

Dans la partie précédente, nous avons proposé l'hypothèse selon laquelle les sauts et les fractures ont un antécédent commun : une déformation périodique de la surface liée à une instabilité de Grinfeld. Il convient maintenant de présenter les caractéristiques générales de cette instabilité. Nous ne rentrons pas ici dans les détails théoriques concernant ce phénomène et renvoyons le lecteur intéressé à des ouvrages plus spécifiques [55]. Dans notre hypothèse, cette instabilité apparaît comme une étape nécessaire mais non observée expérimentalement. Je reviens dans un deuxième point sur les différents faits expérimentaux et sur les observations de la référence [28], afin de défendre le mécanisme proposé. Dans un troisième point, nous vérifions la compatibilité de notre hypothèse en estimant la déformation nécessaire pour que l'énergie élastique soit égale à l'énergie mécanique d'un saut.

### 4.3.1 Instabilité de Grinfeld

Lorsque un cristal est soumis à une contrainte uniaxiale, la configuration la plus stable de sa surface n'est plus plane, mais modulée sinusoidalement dans une direction perpendiculaire à la contrainte. Je résume ici le principe du calcul montrant l'existence de cette instabilité. Je présente ensuite un exemple d'observation expérimentale d'une telle instabilité dans le cas de films de polyacétyle polymérisé en épitaxie sur un substrat constitué par le cristal du monomère.

#### Présentation

Lorsqu'un solide est soumis à une contrainte uniaxiale, l'énergie élastique peut relaxer sous la forme d'une instabilité de surface. Les travaux initiaux de Asaro et Tiller (1972, [56]) quant à la stabilité d'une interface plane ont été enrichis par plusieurs auteurs (Grinfeld 1986 [57], Srolovitz 1989 [58], Nozières 1991 et 1993 [59, 60]). Le résultat principal est l'existence d'une longueur d'onde critique  $\lambda_o$ , au delà de laquelle l'interface est instable par rapport à une perturbation sinusoidale d'amplitude arbitraire.

Ce processus nécessite un moyen de transport pour la matière, qui peut être fourni par la diffusion de surface ou par la présence d'un réservoir de particules sous forme liquide ou gazeuse en contact avec le solide.

La thèse de Christophe Duport "Elasticité et croissance cristalline" donne une approche

théorique de cette instabilité [55]. Je présente ici les différents aspects énergétiques de ce modèle sans entrer dans le détail des calculs.

### Minimisation de l'énergie libre

On considère que la surface du cristal est un plan perpendiculaire à la direction  $z$ , avec une petite modulation :

$$\delta z = h \cos(qx)$$

On considère que le cristal est soumis à une contrainte externe  $p^o$ . On peut aussi utiliser une autre approche qui correspond à une situation où on a deux cristaux en épitaxie. La contrainte  $p^o$  peut alors être écrite en fonction du désaccord de maille  $\delta a$  entre le substrat et l'adsorbat ( $a$  correspondant au paramètre de maille du substrat) :

$$p^o = \frac{E}{1 - \nu} \frac{\delta a}{a}$$

$E$  et  $\nu$  correspondant respectivement au module d'Young et au coefficient de Poisson du matériau.

On veut calculer ici la variation d'énergie libre par rapport à une surface plane. L'énergie libre de la configuration plane est prise comme référence ( $F_{\text{surface plane}} = 0$ ).

L'énergie libre par unité de surface de la surface modulée contient trois contributions :

1. La modulation sinusoïdale entraîne une augmentation de la surface du solide en contact avec l'air. Cela entraîne la présence d'un terme d'énergie capillaire de la forme ( $\gamma$  est la tension de surface,  $A$  est l'aire de la surface plane) :

$$\frac{dF_{cap}}{dA} = \frac{\gamma}{4} h^2 q^2$$

2. Un terme négatif, correspondant à la relaxation de la contrainte grâce à la déformation. Ce terme est proportionnel à la déformation moyenne  $\epsilon$  et à la contrainte externe  $p^o$  :

$$\frac{dF_{relax}}{dA} \simeq -h p^o \epsilon$$

3. Un terme positif, associé au précédent, qui provient de l'inhomogénéité du champ de déformation.

Un calcul exact des deux derniers termes conduit à l'expression de l'énergie libre de la configuration étudiée (la surface plane correspondant à une valeur nulle de l'énergie libre) :

$$F(h, q) = -\frac{1 - \nu^2}{2E} h^2 (p^o)^2 |q| A + \frac{\gamma}{2} h^2 q^2 A$$

où  $E, \nu$  désignent respectivement le module d'Young et le coefficient de Poisson du matériau.

L'énergie libre de cette configuration sera négative si  $q$  est suffisamment petit. Par conséquent, la surface plane sera instable vis à vis d'une modulation de longueur d'onde suffisamment grande.

D'après l'expression de l'énergie libre, la longueur d'onde critique au-delà de laquelle la perturbation peut se développer vaut :

$$\lambda_o = 2\pi \frac{E}{1 - \nu^2} \frac{\gamma}{(p^o)^2}$$

La valeur minimale de  $F$  est atteinte pour :

$$\lambda_{min} = 4\pi \frac{E}{1 - \nu^2} \frac{\gamma}{(p^o)^2}$$

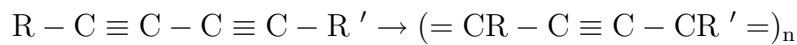
### Exemple d'instabilité de Grinfeld

Je présente ici un exemple d'observation d'une instabilité de Grinfeld [61, 62]. Dans cette référence, les auteurs étudient la relaxation de la contrainte d'un film de polyacétyle polymérisé en épitaxie sur un substrat constitué par le cristal du monomère.

Les diacétylènes sont des composés de formule générale (R et R' désignent des substituants) :



Ces composés forment généralement des cristaux de Van der Waals. Pour des substituants R et R' convenablement choisis, on sait obtenir un monocristal de polymère parfaitement ordonné à partir d'un monocristal de monomère, à travers la réaction :



Dans cette référence, la polymérisation est initiée par irradiation d'électrons de faible énergie. On obtient ainsi des films minces de polymères en épitaxie sur le substrat de monomères. A température ambiante, le paramètre de maille  $b$  est égal à 0.5178nm dans le cristal de monomère et à 0.4910nm dans le cristal de polymère. Ce désaccord de maille entre les deux cristaux est à l'origine d'une contrainte uniaxiale dirigée suivant l'axe  $\vec{b}$ .

L'étude en microscopie optique et en microscopie à force atomique montre deux régimes de relaxation de cette contrainte. Lorsque l'épaisseur de polymère est supérieure à environ 200nm, on observe des fractures rectilignes régulièrement espacées (avec des périodes de



l'ordre du micromètre) sur toute la surface des films (figure 4.6, à gauche [61]). La surface des films plus minces est couverte de rides régulièrement espacées, de profondeur de l'ordre de 5nm (figure 4.6, à droite [61]). Rides et fractures sont perpendiculaires à la direction de la contrainte  $\vec{b}$ . La formation des rides et des fractures est plastique : ces déformations de surface ne disparaissent pas lorsqu'on sépare le film de polymère du film de monomère.

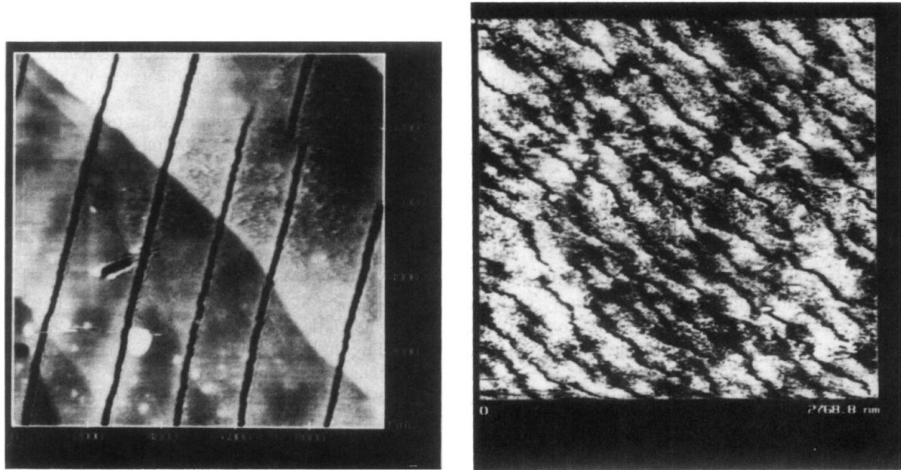


FIG. 4.6 – A gauche : image AFM de la surface d'un film de 310nm d'épaisseur. La taille de l'image est  $10 * 10\mu m^2$ . On observe des fractures parallèles et équidistantes. A droite : image AFM de la surface d'un film de 155nm d'épaisseur. La taille de l'image est  $2.8 * 2.8\mu m^2$ . On observe la formation de rides. [61]

Ces observations sont en accord avec le modèle de l'instabilité de Grinfeld présenté ci-dessus. La contrainte relaxe tout d'abord sous forme de rides, une deuxième instabilité entraîne ensuite la formation de fractures dans le cas des films épais.

### 4.3.2 Confrontation avec l'expérience

Je confronte ici les observations expérimentales avec l'hypothèse proposée ci-dessus. Cette partie s'articule autour des caractéristiques de l'instabilité de Grinfeld présentée ci-dessus :

- L'orientation ;
- La périodicité ;
- La diffusion de la matière ;

- Effet coopératif.

### Orientation

La modulation de la surface correspondant à une instabilité de Grinfeld est perpendiculaire à la direction de la contrainte.

Dans le cas du diaryléthène diary1, nous avons vu que la direction dans laquelle la déformation photoinduite est la plus importante est perpendiculaire à l'axe x de la molécule (celui qui relie les deux cycles phényles). La modulation de la surface, si elle existe, est donc parallèle à l'axe x des molécules, qui correspond à la direction d'absorption maximale du cristal coloré.

Les fractures observées sont parallèles à la direction d'absorption principale. Leur orientation est donc compatible avec l'hypothèse suivant laquelle leur formation est précédée par une instabilité de Grinfeld.

Nous avons vu que la majorité des cristaux sautent perpendiculairement à leur direction d'absorption principale, et donc perpendiculairement à la déformation si l'hypothèse d'une instabilité de Grinfeld est correcte. Seuls 2 cas sur 16 mesures (voir figure 3.9) sautent parallèlement à la direction d'absorption principale. Certains cristaux pivotent sur place avant de sauter, ce qui pourrait expliquer cette différence de comportement.

### Distance interfractures

Lors de la présentation du modèle de l'instabilité de Grinfeld, nous avons vu que l'énergie libre présente une valeur minimale pour une longueur d'onde de la déformation :

$$\lambda_{min} = 4\pi \frac{E}{1-\nu^2} \frac{\gamma}{(p^o)^2}$$

où  $p^o$  représente la contrainte appliquée au cristal.

Cette formule indique donc que la longueur d'onde Grinfeld diminue lorsque la contrainte augmente.

Nous avons observé deux distances caractéristiques différentes suivant les conditions d'irradiation. Plus précisément, nous avons obtenu une distance  $\lambda_{c370} = 5.5\mu m$  avec le filtre passe-bas 370nm et une distance de  $\lambda_{c335} = 2\mu m$  avec le filtre interférentiel 335nm.

La longueur de pénétration des UV est plus grande dans le cas du filtre passe-bas 370nm, car le diaryléthène étudié absorbe peu au-dessus de 340nm.

Les densités optiques mesurées lors de la formation des premières fractures sont de l'ordre

de 0.5 dans les deux cas (filtre interférentiel et filtre passe-bas). Le nombre de molécules phototransformées est donc identique. Celles-ci sont contenues dans un volume plus faible dans le cas du filtre 335nm car la longueur de pénétration des UV est plus faible. La contrainte induite localement est donc plus grande dans le cas du filtre 335nm. Ceci est compatible avec le rapport des distances interfractures mesurées :

$$p_{370}^o < p_{335}^o \Rightarrow \lambda_{c370} = 5.5\mu m > \lambda_{c335} = 2\mu m$$

## Diffusion de matière

L'instabilité de Grinfeld nécessite un mécanisme de transport de matière. Les molécules de diaryléthène doivent pouvoir diffuser en surface. Ceci n'est pas évident a priori compte-tenu de la taille des molécules étudiées.

Nous n'avons pas observé expérimentalement des effets correspondant de la diffusion de matière en surface.

La taille des molécules ne devrait cependant pas être un facteur limitant. En effet, dans le cas de l'exemple d'instabilité de Grinfeld présenté plus haut, la diffusion de matière est possible bien que les molécules soient de grande taille.

## Effet coopératif

Pour que l'on puisse parler d'instabilité, il faut être sûr que les fractures apparaissent simultanément. Les observations en microscopie optique et en AFM ne nous permettent pas d'affirmer que les différentes fractures apparaissent au même moment. En microscopie optique, on n'a pas une résolution en z suffisante pour affirmer que la surface n'est pas déformée à un instant  $t^8$ . En AFM, la résolution est suffisante, mais le temps séparant l'irradiation de l'acquisition de l'image est de l'ordre de la minute. Les fractures se sont déjà formées (simultanément ou non) lorsqu'on enregistre l'image.

Nous n'avons pas trouvé de protocole expérimental satisfaisant pour déterminer le caractère simultané ou non de la formation des fractures.

Une idée pour mieux comprendre le mécanisme de formation des fractures serait d'arriver à identifier un précurseur à ces fractures : une déformation de la surface périodique mais sans fractures. Une étude AFM, en mode tapping, sur un diaryléthène de formule chimique proche a montré la formation réversible de marches à la surface du cristal lors de la

---

<sup>8</sup>Nous verrons plus loin que les dernières observations expérimentales en microscopie optique semblent confirmer l'idée d'un effet coopératif.

réaction photochrome (voir figure 1.12) [28]. Ces déformations pourraient correspondre au précurseur recherché. Les dimensions de la zone observées ne permettent cependant pas de vérifier si les marches sont régulièrement espacées (et par conséquent si elles peuvent être liées à une instabilité de Grinfeld).

En se plaçant dans des conditions identiques à celles utilisées par M. Irie et al. [28], mais en observant une zone plus importante, on pourrait peut-être valider ou invalider notre hypothèse.

### 4.3.3 Estimation de la déformation de surface

Les observations expérimentales ne suffisent pas à valider notre hypothèse selon laquelle sauts et fractures sont précédés par une instabilité de Grinfeld. Pour compléter les données expérimentales, nous allons estimer ici un ordre de grandeur de la déformation de surface nécessaire pour que l'énergie élastique soit égale à l'énergie mécanique d'un saut. Les expériences AFM, publiées par M. Irie et al [28], nous donnent un ordre de grandeur du résultat attendu : une déformation maximale de l'ordre de quelques nanomètres.

Dans le modèle suivant, on considère que la déformation a la forme d'une calotte sphérique. Cette forme est assez éloignée des observations expérimentales, mais cette géométrie simplifiée permet d'accéder sans calculs lourds à une estimation de l'énergie de déformation.

Dans la suite, on se place dans le cadre de l'élasticité linéaire. Les matériaux seront considérés comme isotropes. Les notions de mécanique des milieux continus utilisées ici sont introduites de façon plus précise dans l'Annexe 1.

La figure 4.7 représente la configuration choisie pour estimer l'énergie élastique d'un saut. La surface avant irradiation est considérée comme plane, elle forme ensuite une calotte sphérique. Cette dernière peut être vue comme l'approximation d'une marche rectangulaire. Elle a l'avantage de ne pas présenter de discontinuités qui entraîneraient des divergences dans le calcul de l'énergie élastique.

Le système considéré est invariant par rotation d'axe  $z$ .

### Champ de déplacement

Nous allons tout d'abord déterminer l'expression du champ de déplacement  $\vec{u}$  en coordonnées cylindriques, on en déduira le tenseur des déformations  $\bar{\epsilon}$  puis celui des contraintes

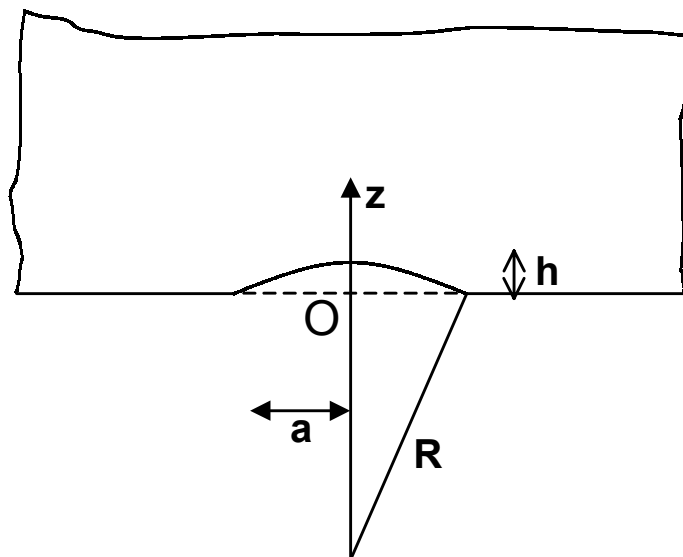


FIG. 4.7 – Configuration adoptée pour le premier modèle de déformation. La surface plane avant irradiation (trait pointillé) prend la forme d'une calotte sphérique après la photocoloration.

$\bar{\sigma}$  grâce aux équations de Lamé.

Compte-tenu de l'invariance par rotation d'axe  $z$ , on pose  $\vec{u} = u(r, z)\vec{e}_z$ . On considère  $h \ll a \ll R$ .

A  $z$  fixé, on a :

$$h - u = R - \sqrt{R^2 - r^2} \simeq \frac{r^2}{2R} \text{ soit } u \simeq h - \frac{r^2}{2R}$$

En  $r=a$ ,  $u = 0$  donc  $1/2R = h/a^2$ .

La variation de l'intensité du rayonnement UV avec la profondeur  $z$  est donnée par :

$$\frac{\partial I}{\partial z} = -\alpha I \text{ soit } I(z) = I_0 e^{-\alpha z}$$

On considère que le taux de transformation évolue comme  $I$  avec  $z$ . La déformation étant proportionnelle au taux de transformation, la dépendance de  $u(r, z)$  avec  $z$  est de la forme  $u(r, z) = \rho(r)e^{-\alpha z}$  et finalement :

$$\vec{u} = h \left(1 - \frac{r^2}{a^2}\right) e^{-\alpha z} \vec{e}_z$$

En coordonnées cylindriques le tenseur des déformations s'écrit [63, 64] :

$$\bar{\epsilon} = \begin{pmatrix} \frac{\partial U_r}{\partial r} & \frac{1}{2} \left( \frac{1}{r} \frac{\partial U_r}{\partial \theta} + \frac{\partial U_\theta}{\partial r} - \frac{U_\theta}{r} \right) & \frac{1}{2} \left( \frac{\partial U_r}{\partial z} + \frac{\partial U_z}{\partial r} \right) \\ - & \frac{1}{r} \frac{\partial U_\theta}{\partial \theta} + \frac{U_r}{r} & \frac{1}{2} \left( \frac{\partial U_\theta}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial U_z}{\partial \theta} \right) \\ - & - & \frac{\partial U_z}{\partial z} \end{pmatrix}$$

Soit, en utilisant l'expression du champ de déplacement obtenue ci-dessus :

$$\bar{\epsilon} = e^{-\alpha z} \begin{pmatrix} 0 & 0 & -\frac{rh}{a^2} \\ 0 & 0 & 0 \\ -\frac{rh}{a^2} & 0 & -\alpha h \left( 1 - \frac{r^2}{a^2} \right) \end{pmatrix}$$

On en déduit ( $\lambda$  et  $\mu$  sont les constantes de Lamé) :

$$\bar{\sigma} = e^{-\alpha z} \begin{pmatrix} -\lambda\alpha h \left( 1 - \frac{r^2}{a^2} \right) & 0 & -\frac{2\mu rh}{a^2} \\ 0 & -\lambda\alpha h \left( 1 - \frac{r^2}{a^2} \right) & 0 \\ -\frac{2\mu rh}{a^2} & 0 & -(\lambda + 2\mu)\alpha h \left( 1 - \frac{r^2}{a^2} \right) \end{pmatrix}$$

### Énergie élastique de déformation

On peut maintenant exprimer l'énergie de déformation correspondante. L'énergie volumique de déformation a pour expression :  $w = \frac{1}{2} \sigma_{ij} \epsilon_{ij}$ , soit :

$$\begin{aligned} w &= e^{-2\alpha z} \left( 2\mu \frac{h^2 r^2}{a^4} + (\lambda + 2\mu) \alpha^2 h^2 \left( 1 - \frac{r^2}{a^2} \right)^2 \right) \\ &= e^{-2\alpha z} h^2 \left( 2\mu \frac{r^2}{a^4} + (\lambda + 2\mu) \alpha^2 \left( 1 - \frac{2r^2}{a^2} + \frac{r^4}{a^4} \right) \right) \end{aligned}$$

On obtient ensuite l'énergie élastique emmagasinée dans le cristal en intégrant :

$$\begin{aligned} W &= 2\pi \int_0^\infty \int_0^a w r dz dr \\ &= 2\pi \frac{h^2}{2\alpha} \int_0^a 2\mu \frac{r^3}{a^4} + (\lambda + 2\mu) \alpha^2 \left( r - \frac{2r^3}{a^2} + \frac{r^5}{a^4} \right) dr \\ &= \frac{\pi h^2}{\alpha} \left( \frac{\mu}{2} + (\lambda + 2\mu) \alpha^2 \left( \frac{a^2}{2} - \frac{a^2}{2} + \frac{a^2}{6} \right) \right) \\ &= \frac{\pi h^2}{2\alpha} \left( \mu + (\lambda + 2\mu) \frac{\alpha^2 a^2}{3} \right) \end{aligned}$$

*Remarque :* On a choisi d'intégrer de 0 à  $+\infty$  suivant  $z$ , en faisant l'hypothèse que l'épaisseur du cristal est grande devant la longueur de pénétration des UV  $1/\alpha$ . Cette hypothèse a peu de conséquences sur le résultat final.

### Ordre de grandeur de la déformation

On peut maintenant calculer un ordre de grandeur de la déformation nécessaire pour que l'énergie élastique soit de l'ordre de l'énergie cinétique d'un saut.

*Énergie cinétique d'un saut* : Les données cristallographiques donnent une densité de 1.504 . La masse d'un cristal de  $50 * 50 * 50 \mu m^3 = 1.25.10^{-10} dm^3$  vaut donc :

$$m \simeq 1.5 * 1.25.10^{-10} = 2.10^{-10} Kg$$

L'énergie nécessaire pour que le cristal saute à une longueur  $l$  a pour expression ( $\theta$  désignant l'angle entre le sol et le vecteur "vitesse initiale") :

$$E_{cin} = \frac{mgl}{2 \sin(2\theta)}$$

$E_{cin}$  est du même ordre de grandeur que  $\frac{1}{2}mgl$  si  $\theta \in [15^\circ, 75^\circ]$ . Pour  $l = 1mm$ ,  $m = 2.10^{-10}Kg$ , on trouve :

$$E_{cin} \simeq \frac{1}{2} * 2.10^{-10} * 10 * 1.10^{-3} = 10^{-12} J$$

On ne connaît pas les constantes de Lamé du diaryléthène étudié. Le tableau (p.120 [63]) regroupe les modules de Young et les coefficients de Poisson de quelques matériaux<sup>9</sup>. On a un matériau plutôt mou et on va donc travailler avec les caractéristiques du PMMA  $E = 3GPa$  et  $\nu = 0.4$  ce qui correspond à des coefficients de Lamé :  $\mu \simeq 10^9 Pa$  et  $\lambda \simeq 4.10^9 Pa$ . On considère que  $\alpha^{-1} \simeq 1\mu m$  (comme avec le filtre interférentiel 335nm). Pour  $a$ , on va prendre la distance inter-fractures caractéristique à 335nm :  $a = 2\mu m$ . On cherche le déplacement maximum  $h$  nécessaire pour que  $W = E_{cin}$ .

$$W = \frac{3.14 * h^2 * 1.10^{-6}}{2} \left( 10^9 + 6.10^9 \frac{4.10^{-12}}{3 * 10^{-12}} \right)$$

$$W = 1.4.10^4 h^2 J$$

On en déduit :

$$h = \sqrt{\frac{10^{-12}}{1.4.10^{-4}}} \simeq 8nm$$

Dans notre cas, la situation serait plus proche d'un réseau de calottes sphériques (comme on a un réseau de fractures). Si on considère qu'environ 10 calottes sphériques contribuent

---

<sup>9</sup>Les coefficients de Poisson des différents matériaux présentés p.120 [63] sont compris entre 0.05 et 0.45. Les variations sont plus importantes dans le cas des modules de Young : de 2.9 GPa pour le PMMA on passe à 900 GPa pour le diamant.

à l'énergie de déformation, le déplacement maximal par calotte est de 2.5nm. Le déplacement maximal estimé avec ce modèle est de l'ordre de 2.5 à 8nm. Il correspond à une déformation maximale ( $r = 0$  et  $z = 0$ ) de  $\alpha h$  allant de  $2.5 \cdot 10^{-3}$  à  $8 \cdot 10^{-3}$ .

La déformation nécessaire pour que l'énergie de déformation soit de l'ordre de l'énergie cinétique d'un saut est du même ordre de grandeur que celles mesurées par M. Irie sur un autre diaryléthène [28].

Ceci montre que l'hypothèse avancée est réaliste d'un point de vue énergétique.

#### 4.3.4 Conclusion et perspectives

Les différentes observations expérimentales sont compatibles avec l'hypothèse selon laquelle sauts et fractures ont un antécédent commun : une déformation de surface pouvant être liée à une instabilité de Grinfeld.

Cette hypothèse n'a cependant pas pu être confirmée de façon certaine. En effet, pour que l'on puisse parler d'instabilité, il faudrait être sûr que les fractures apparaissent de façon simultanée. L'idée serait d'arriver à identifier un précurseur à ces fractures : une déformation de la surface périodique mais sans fractures.

Les observations en microscopie optique tendent à montrer l'existence de ce précurseur. En effet, il semblerait que la formation des fractures soit précédée par l'apparition de rides (globalement parallèles à la direction d'absorption maximale) à la surface du cristal. On peut observer figure 4.8 deux exemples d'observation de rides. Dans le cas de l'image de gauche, on a pu observer expérimentalement que la formation des rides précède effectivement l'apparition du réseau de fractures. La formation des rides est irréversible : ces dernières sont toujours visibles lorsqu'on blanchit l'échantillon.



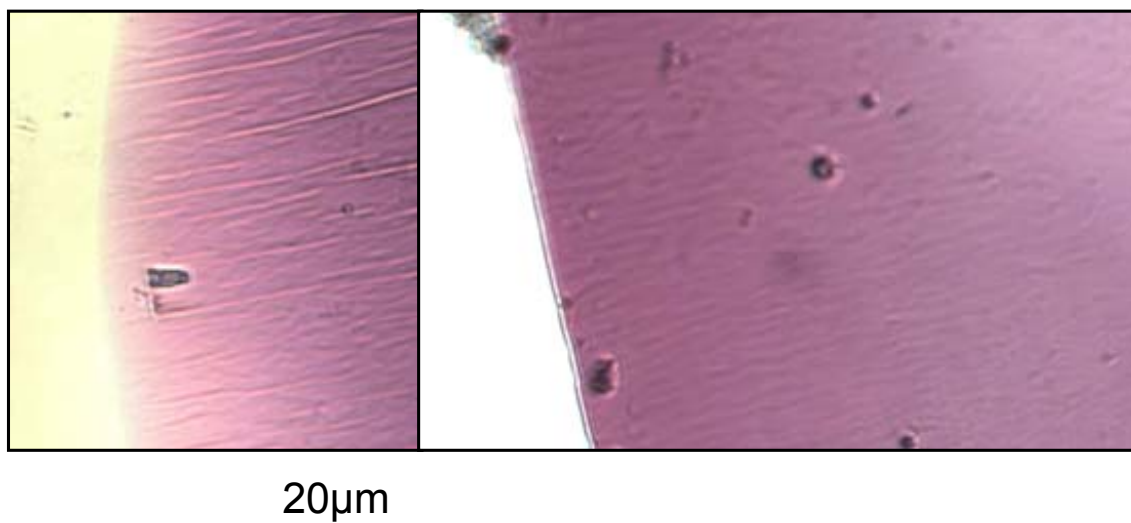


FIG. 4.8 – Deux exemples d’observation des rides précédant les fractures. La figure de gauche correspond à un agrandissement de la figure 3.14 sur laquelle on peut voir des rides à côté des fractures. Seules les rides sont visibles sur la figure de droite.

#### 4.4 Un autre diaryléthène "sauteur"

Une autre voie de recherche pour mieux comprendre ces phénomènes nous a conduit à rechercher d’autres systèmes présentant les mêmes propriétés photomécaniques. Nous avons donc effectué des expériences identiques sur un autre diaryléthène ainsi que sur le 3-furylfulgide. Ces observations nous apportent un complément d’informations. Une étude plus systématique sur un nombre important de molécules devrait permettre de dégager un lien structure-propriété et ainsi de prévoir le caractère "sauteur" d’un cristal en se basant sur sa structure cristalline.

##### **Etude du diaryléthène diary3**

Nous avons observé, en microscopie optique, la photocoloration de monocristaux d’un autre diaryléthène (diary3, molécule présentée dans la partie 1.1.2). Comme dans le cas du diaryléthène diary1, les microcristaux sautent après quelques secondes d’irradiation.

On observe également des déformations de surface lorsque les cristaux ne sautent pas. On peut observer figure 4.9 la formation d’un réseau de fractures quasi-parallèles et régulièrement espacées. Ces deux observations confirment la corrélation entre les deux phénomènes photomécaniques : sauts et déformation périodique de la surface.

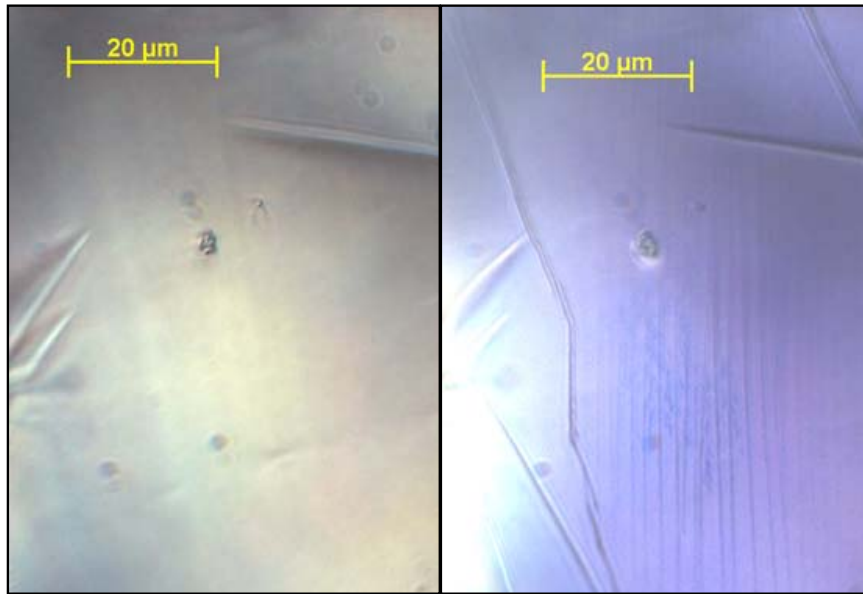


FIG. 4.9 – Images en microscopie optique d'un monocristal du diaryléthène diary3 avant (image de gauche) et après (figure de droite) irradiation. La photocoloration s'accompagne d'un réseau de fractures comme dans le cas du diaryléthène diary1.

### Etude du 3-furylfulgide

Dans le cas de monocristaux de 3-furylfulgide, on n'a pas observé de sauts lors de la réaction photochrome. La surface présente par contre d'importantes déformations irréversibles. Celles-ci ont été observées en microscopie optique figure 4.10 et en microscopie à force atomique 4.11. Dans ce cas, la surface irradiée présente un aspect granuleux, les déformations ne présentent pas de direction privilégiée.

### Conclusion

Les deux diaryléthènes diary1 et diary3 présentent les mêmes effets photomécaniques. Cela va dans le sens de l'hypothèse que nous avons proposée qui associe les sauts et les fractures à travers un antécédent commun. La comparaison des données structurales sur deux exemples est cependant insuffisante pour établir un lien structure-propriété.

Dans le cas des monocristaux du 3-furylfulgide, on observe également des déformations de surface. Ces dernières ne présentent par contre ni périodicité ni direction privilégiée. L'absence de mouvements macroscopiques de ces cristaux sous irradiation va là-aussi dans le sens de l'hypothèse proposée. Cet exemple confirme l'importance du caractère

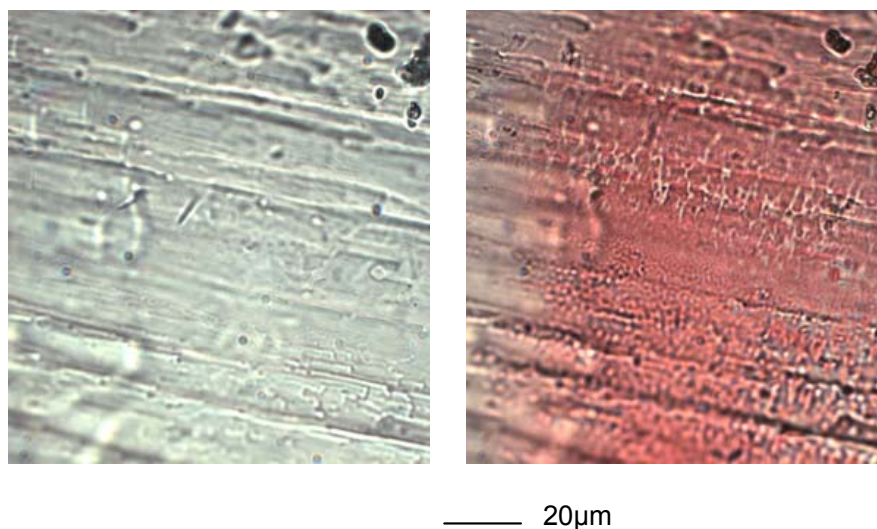


FIG. 4.10 – Images en microscopie optique d'un monocristal de fulgide avant (image de gauche) et après (figure de droite) irradiation. La coloration s'accompagne d'une déformation de surface différente de celle observée dans le cas des diaryléthènes diary1 et diary3.

directionnel de la contrainte photoinduite dans le mécanisme conduisant aux sauts et fractures dans le cas des diaryléthènes étudiés ici.

Une étude systématique sur un grand nombre de molécules permettrait de dégager un lien structure-propriété. Les paramètres structuraux apparaissant comme les plus susceptibles de jouer un rôle sont :

- La déformation maximale au niveau moléculaire,
- Le caractère directionnel de cette déformation,
- La densité du cristal et plus particulièrement le volume disponible par molécule en fonction du volume de Van der Waals de la molécule considérée.

La combinaison de ces trois facteurs permettrait de déterminer si un cristal est soumis à une contrainte uniaxiale suffisante pour induire des effets photomécaniques lors de la réaction photochrome.

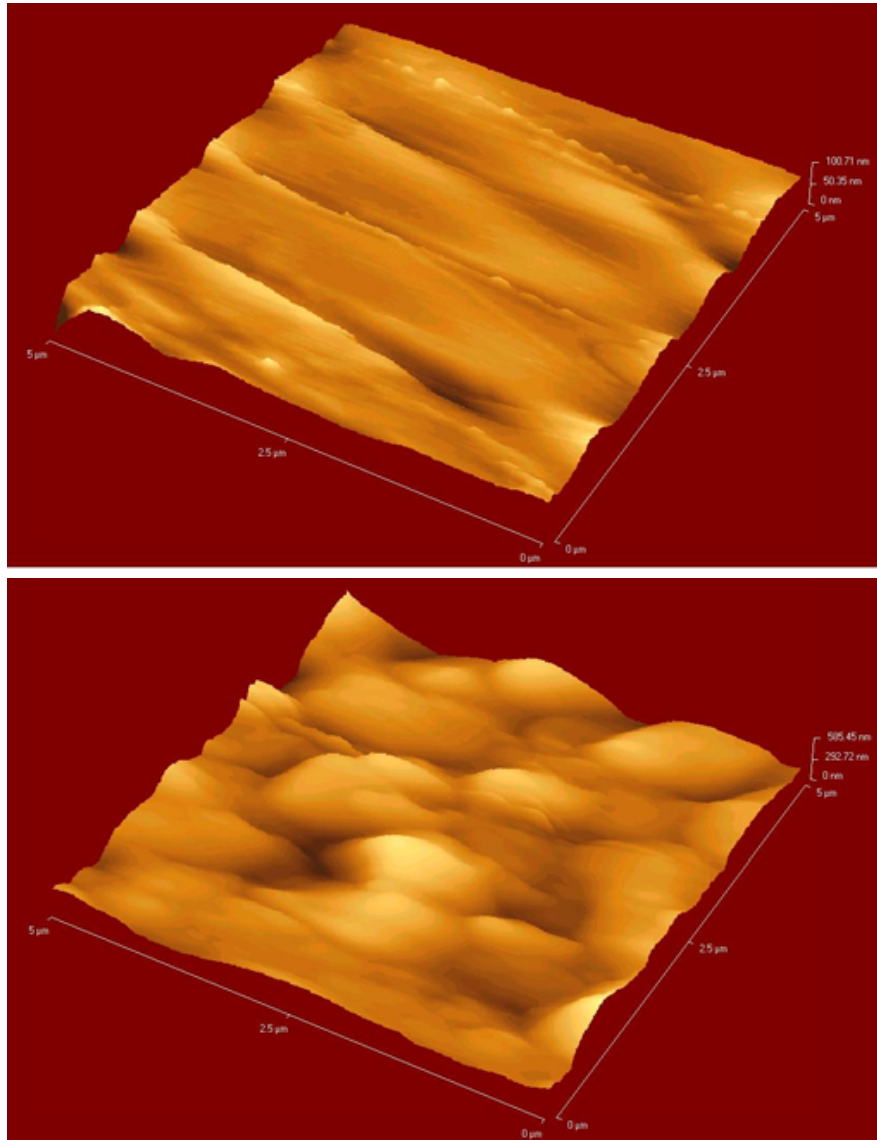


FIG. 4.11 – Images AFM de la surface d'un monocristal de fulgide avant (en haut, l'échelle en z va de 0 à 100nm) et après irradiation (en bas, l'échelle en z va de 0 à 500nm). L'amplitude des déformations observées est de l'ordre de la centaine de nanomètres.



# Conclusion

Dans ce mémoire, nous nous sommes intéressés à l'étude du photochromisme en phase cristalline pour des nano- et microcristaux de molécules organiques.

Nous avons présenté le développement d'un dispositif de microspectroscopie ayant une résolution maximale de 500nm. L'application de ce dispositif à l'étude des propriétés spectroscopiques de nano- et microcristaux de DEANST a permis de tester la validité des spectres mesurés. Des expériences de microspectroscopie ont pu être réalisées sur des échantillons de nanocristallites de molécules photochromes dispersées en matrice sol-gel : étude des cinétiques de décoloration dans le cas d'un spiropyrane cationique, évolution du signal de fluorescence dans le cas du diaryléthène diary2, dont la forme incolore fluoresce. Dans ce dernier cas, nous avons montré la possibilité d'éteindre de façon réversible jusqu'à 30% du signal de fluorescence d'une nanocristallite unique.

Lors de l'étude de la réaction photochrome dans des microcristaux du diaryléthène diary1, notre dispositif expérimental nous a permis de mettre en évidence différents effets photomécaniques. En effet, nous avons observé que la réaction photochrome peut s'accompagner de mouvements macroscopiques : des sauts pouvant mesurer jusqu'à 4mm pour des cristaux de taille micrométrique. Les sauts ont pu être caractérisés de façon quantitative. Lorsque le cristal saute, l'énergie absorbée par le cristal est de l'ordre du microjoule et le taux de transformation est inférieur à 10 %. La direction des sauts est perpendiculaire à la direction d'absorption maximale des cristaux.

D'autre part, lorsque le cristal est immobilisé, on observe la formation d'un réseau périodique de fractures à la surface des microcristaux. Les distances inter-fractures dépendent des conditions d'irradiation. Les fractures sont parallèles entre elles et ont pour direction, la direction d'absorption maximale du cristal.

Afin d'expliquer ces différentes observations, nous avons défendu l'hypothèse suivant laquelle sauts et fractures ont un antécédent commun : une déformation périodique de la surface qui pourrait être liée à une instabilité de Grinfeld. Les différentes observations ex-

périmentales (direction des sauts et des fractures, évolution de la distance inter-fractures) sont en accord avec cette hypothèse. Une estimation de l'ordre de grandeur des déformations de surface nécessaires pour que l'énergie élastique stockée dans le cristal soit de l'ordre de l'énergie mécanique d'un saut montre la possibilité énergétique d'un tel mécanisme. Deux points manquent cependant pour valider notre hypothèse. Tout d'abord, nous n'avons pu observer la déformation périodique de la surface, précurseur des sauts et fractures. Les dernières observations en microscopie optique semblent montrer l'apparition de rides à la surface du cristal qui précèdent la formation des fractures. Ces rides n'ont pas pu être caractérisées de façon quantitative. Une condition essentielle pour que ces rides correspondent à une instabilité de Grinfeld est qu'elles apparaissent de façon simultanée sur la surface contrainte. Un mode opératoire doit être défini pour permettre de vérifier le caractère coopératif de la formation de ces rides.

T. Steiner et al mentionnent à la fin de leur article sur un myo-inositol sauteur les réflexions des deux rapporteurs : le premier qualifie le phénomène de "jumping crystals" de "fascinating phenomenon" tandis que pour l'autre ce n'est "not much more than a physical-mechanical curiosity" [54]. Cependant, quel que soit le jugement que l'on porte, l'explication de ces phénomènes (sauts induits thermiquement dans le cas de la référence [54] et sauts photo-induits dans le cas présenté ici) demeure un problème de physique riche et encore non totalement résolu.

Les perspectives, du point de vue des applications, sont dans la conception de systèmes dont la forme pourrait être contrôlée par la lumière. La voie la plus prometteuse pour cet objectif est plus dans l'utilisation de polymères photochromes ou dopés avec des molécules photochromes que dans celle de microcristaux. Différents effets photomécaniques ont déjà été mis en évidence avec des polymères. Sous irradiation UV, on observe des déformations de la surface de films polymères dopés avec des molécules d'azobenzène. Ces déformations sont dues à une diffusion des molécules liée à la différence d'intensité lumineuse à la surface de l'échantillon (les premières observations sont décrites dans les références [65, 66], on trouvera d'autres références dans l'article de revue [67]). H. Finkelmann et al. ont observé une contraction de 22% de films de cristaux liquides polymères dopés avec des molécules d'azobenzène [68]. Le modèle proposé attribue cette variation de volume au passage de la forme nématique ordonnée vers une phase isotrope désordonnée. Des films similaires se plient lorsque l'irradiation UV est polarisée [69, 70, 71]. La direction de déformation est perpendiculaire à la direction de polarisation du rayonnement UV. Des objets qui se déforment sous irradiation ont commencé à être étudiés [72, 73]. En utilisant la polymérisation initiée à deux photons (technique maîtrisée au Laboratoire [32]) pour

---

la fabrication des micro-objets, on peut concevoir toute une gamme de micro-machines contrôlées par la lumière.





# Annexe : Mécanique des milieux continus

Je rappelle dans cette partie certaines notions de mécanique des milieux continus qui sont utilisées dans la partie 4. On trouvera plus de détails dans les ouvrages donnés en référence [63, 64, 74].

## 1 Le modèle de milieu continu

Ce qu'on appelle un milieu continu est en fait constitué par un ensemble discret de particules (des molécules dans le cas des cristaux photochromes). Sa continuité n'est qu'une apparence due à ce que, dans le cadre de certaines mesures expérimentales, les plus petits des volumes qu'on est amené à considérer contiennent un très grand nombre de particules. La mécanique des milieux continus a pour objet l'étude du comportement de valeurs moyennes des grandeurs mécaniques associées aux particules.

Considérons un domaine de matière  $D$  dont la dimension caractéristique  $L$  est très grande devant la distance intermoléculaire  $\ell \ll L$ . Soit un point  $M$  quelconque de  $D$  et la sphère  $\Sigma(M)$  (ou tout autre volume) centrée en  $M$ , de rayon  $R$  tel que  $\ell \ll R \ll L$ .  $\Sigma(M)$  constitue le domaine sur lequel on va moyenner les différentes propriétés physiques du milieu. On peut définir la masse de matière contenue dans  $\Sigma(M)$  à l'instant  $t$  :  $m(\Sigma(M), t)$ . On en déduit alors la masse volumique moyenne de matière dans  $\Sigma(M)$  à  $t$  :

$$\rho(\Sigma(M), t) = \frac{m(\Sigma(M), t)}{\frac{4}{3}\pi R^3}$$

On peut aussi définir la vitesse barycentrique des molécules contenues dans  $\Sigma(M)$  à  $t$ , que l'on notera  $\vec{v}(\Sigma(M), t)$ . Par convention, on affectera ces différentes grandeurs physiques

moyennées au point M.

On a construit ainsi un modèle de milieu continu. En effet, les champs  $\rho(M, t)$  et  $\vec{v}(M, t)$  sont continus par construction : si  $P \rightarrow M$ ,  $\Sigma(P) \rightarrow \Sigma(M)$  et  $\rho(P, t) \rightarrow \rho(M, t)...$

## 2 Descriptions Lagrangienne et Eulerienne du mouvement

*Description Lagrangienne du mouvement* : Dans la description Lagrangienne, on suit chaque particule (sphère  $\Sigma(M)$  centrée en M à t) dans son mouvement.

Soit une particule qui à t=0 est au point  $M_o$  tel que  $\overrightarrow{OM_o} = \vec{X}$ . A l'instant t, cette particule est au point M tel que  $\overrightarrow{OM} = \vec{x}$ . En supposant que chaque particule fluide possède une trajectoire bien identifiée,  $\vec{x}$  ne dépend que de t et de  $\vec{X}$ .

On définit alors la vitesse d'une particule :

$$\vec{v}(\vec{X}, t) = \frac{\partial \vec{x}}{\partial t}(\vec{X}, t)$$

*Description Eulerienne du mouvement* : Un observateur regarde un point fixe M quelconque de D, où il note l'évolution des propriétés physiques du milieu au cours du temps. Les différentes grandeurs étudiées dépendent alors du temps et de la position  $\vec{x}$  du point M. On a par exemple :  $\rho(\vec{x}, t)$ ,  $\vec{v}(\vec{x}, t), ...$

Ces deux descriptions sont équivalentes, la connaissance de l'une implique la connaissance de l'autre.

## 3 Tenseur des déformations

Le terme déformation est réservé aux transformations qui se traduisent par des variations de distance entre deux points matériels du solide et par des modifications d'angle entre deux couples de points matériels du solide.

Soit  $\overrightarrow{ds_o} = \overrightarrow{M_oN_o}$  un vecteur infinitésimal avant déformation. Après déformation  $\overrightarrow{ds_o}$  est devenu  $\overrightarrow{ds} = \overrightarrow{MN}$  (voir figure 1).

L'objectif est ici d'écrire la variation de la longueur MN au cours de la déformation. Ceci nous permettra d'introduire le tenseur des déformations. On note :

$$\begin{aligned} \overrightarrow{OM_o} &= \vec{X}; & \overrightarrow{ON_o} &= \vec{X} + d\vec{X}; & \overrightarrow{ds_o} &= \overrightarrow{ON_o} - \overrightarrow{OM_o} \\ \overrightarrow{OM} &= \vec{x}(\vec{X}, t); & \overrightarrow{ON} &= \vec{x}(\vec{X} + d\vec{X}, t); & \overrightarrow{ds} &= \overrightarrow{ON} - \overrightarrow{OM} \end{aligned}$$

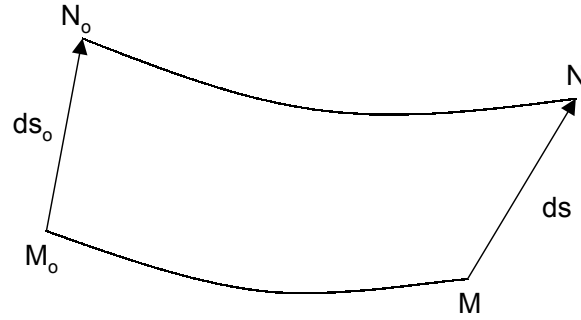


FIG. 1 – Transformation d'un segment au cours d'une déformation.

On a utilisé la fonction qui associe à une position initiale  $\vec{X}$ , la position à l'instant  $t$  :

$$\vec{x} : \vec{X} \mapsto \vec{x}(\vec{X}, t)$$

On introduit aussi le vecteur déplacement  $\vec{U}$  :

$$\vec{U}(\vec{X}, t) = \overrightarrow{OM} - \overrightarrow{OM_0}; \quad \vec{U}(\vec{X} + d\vec{X}, t) = \overrightarrow{ON} - \overrightarrow{ON_0}$$

On a alors :

$$\vec{ds} - \vec{ds}_0 = \vec{U}(\vec{X} + d\vec{X}, t) - \vec{U}(\vec{X}, t)$$

En projetant sur la direction  $i$  :

$$ds_i - ds_{0i} = \frac{\partial U_i}{\partial X_j} dX_j$$

$$ds_i = ds_{0i} + \frac{\partial U_i}{\partial X_j} dX_j$$

avec sommation implicite sur l'indice  $j$ .

On introduit le tenseur d'ordre 2 :  $\overline{\overline{Grad}} U$ , défini par :  $(\overline{\overline{Grad}} U)_{ij} = \frac{\partial U_i}{\partial X_j}$ . On peut alors écrire,  $\bar{\bar{I}}$  désignant le tenseur unité :

$$\vec{ds} = (\bar{\bar{I}} + \overline{\overline{Grad}} U) \cdot \vec{ds}_0$$

On se place dans le cadre des petits déplacements, c'est à dire :  $\frac{\partial U_i}{\partial X_j} \ll 1$

Alors :

$$\begin{aligned} \vec{ds} \cdot \vec{ds} &= \vec{ds}_0 \cdot (\bar{\bar{I}} + \overline{\overline{Grad}}^t U) \cdot (\bar{\bar{I}} + \overline{\overline{Grad}} U) \cdot \vec{ds}_0 \\ &= \vec{ds}_0 \cdot \vec{ds}_0 + \vec{ds}_0 \cdot (\overline{\overline{Grad}}^t U) + \overline{\overline{Grad}} U \cdot \vec{ds}_0 \end{aligned}$$

Soit :

$$ds^2 - ds_o^2 = \vec{ds}_o \cdot 2\bar{\epsilon} \cdot \vec{ds}_o$$

où  $\bar{\epsilon}$  est le tenseur des déformations infinitésimales défini par :

$$\epsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial U_i}{\partial X_j} + \frac{\partial U_j}{\partial X_i} \right) = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial U_i}{\partial x_j} + \frac{\partial U_j}{\partial x_i} \right)$$

Les deux expressions sont possibles, car les descriptions Lagrangienne et Eulerienne sont équivalentes dans le cadre des déplacements infinitésimaux.

$\bar{\epsilon}$  est un tenseur symétrique, il n'a que 6 composantes indépendantes.

## 4 Tenseur des contraintes

On considère toujours un domaine  $D$  de contour  $\partial D$ . Le système matériel considéré est constitué par la matière contenue dans  $D$  à l'instant  $t$ . On souhaite caractériser les efforts de contact qui s'exercent sur  $D$ .

Les efforts de contact sont schématisés à travers le *postulat de Cauchy* :

- Les efforts de contact le long de la frontière  $\partial D$  de  $D$  sont schématisés par une densité surfacique de force  $\vec{T}$ , telle que chaque élément  $dS$  de  $\partial D$ , centré en P, transmette, de l'intérieur vers l'extérieur, la force élémentaire :

$$d\vec{F} = \vec{T}dS$$

- $\vec{T}$  dépend de P centre de  $dS$ , de  $t$  et de  $\vec{N}$  caractérisant l'orientation de  $dS$  autour de P.

$$d\vec{F} = \vec{T}(P, \vec{N}, t)dS$$

On peut montrer que  $\vec{T}$  dépend linéairement de  $\vec{N}$ . C'est à dire qu'il existe un tenseur d'ordre 2  $\bar{\sigma}$  tel que :

$$\vec{T}(P, \vec{N}, t) = \bar{\sigma}(P, t) \cdot \vec{N}$$

$\bar{\sigma}$  est appelé *tenseur des contraintes*. C'est un tenseur symétrique, qui ne possède donc que 6 composantes indépendantes. Il contient toute l'information physique concernant les efforts internes à la matière.

La figure ... donne la représentation matérielle des projections des vecteurs contraintes sur des surfaces de normales  $\vec{e}_j$ . On peut voir que  $\sigma_{12}$  correspond à la contrainte dans la direction  $\vec{e}_1$  exercé sur la surface de normale  $\vec{e}_2$ .

## 5 Élasticité linéaire

Un solide est dit élastique s'il retrouve son état initial lorsque les forces extérieures qui l'ont déformé sont supprimées, et ceci de façon instantanée.

On fait les hypothèses suivantes :

- hypothèse des petites transformations, on considère les composantes du tenseur  $\overline{\text{Grad}} U$  comme des infiniment petits ;
- la température varie peu par rapport à une température de référence ;
- l'état initial, pris comme état de référence, est sans contraintes.

Dans le cadre de l'élasticité linéaire, dans le cas des matériaux isotropes, la loi de comportement élastique peut aussi s'écrire sous la forme de la *loi de Hooke généralisée* en fonction du module de Young  $E$  et du coefficient de Poisson  $\nu$  :

$$\epsilon_{ij} = \frac{1 + \nu}{E} \sigma_{ij} - \frac{\nu}{E} (\text{trace}(\sigma_{ij})) \delta_{ij}$$

ou sous la forme des *équations de Lamé* en fonction des constantes de Lamé  $\lambda$  et  $\mu$  :

$$\sigma_{ij} = \lambda (\text{trace}(\epsilon_{ij})) \delta_{ij} + 2\mu \epsilon_{ij}$$

On a d'autre part :

$$\lambda = \frac{\nu E}{(1 + \nu)(1 - 2\nu)} \text{ et } \mu = \frac{E}{2(1 + \nu)}$$



# Bibliographie

- [1] H. Dürr et H. Bouas-Laurent, *Photochromism : Molecules and Systems*. Elsevier : Amsterdam, 1990.
- [2] B. Itty Ipe, S. Mahima, et K. George Thomas, “*Light-induced modulation of self-assembly on spiropyran-capped gold nanoparticles : a potential system for the controlled release of amino acid derivatives*”, *J. Am. Chem. Soc.* (2003), vol. 125, pp. 7174–7175.
- [3] A. Higuchi, A. Hamamura, Y. Shindo, H. Kitamura, B. O. Yoon, T. Mori, T. Uyama, et A. Umezawa, “*Photon-modulated changes of cell attachments on poly(spiropyran-co-methyl methacrylate) membranes*”, *Biomacromolecules* (2004), vol. 5, pp. 1770–1774.
- [4] C. Crano et J. Guglielmetti, *Organic photochromic and thermochromic compounds*, vol. 1. Plenum, 1999.
- [5] K. Matsuda et M. Irie, “*Diarylethene as a photoswitching unit*”, *Journal of Photochemistry and Photobiology C : Photochemistry Reviews* (2004), vol. 5, pp. 169–182.
- [6] M. Giraud, A. Léaustic, M.-F. Charlot, P. Yu, M. Césarío, C. Philouze, R. Pansu, K. Nakatani, et E. Ishow, “*Synthesis and photochromism of two new 1,2-bis(thiazolyl)perfluorocyclopentenes with chelating sites*”, *New J. Chem.* (2005), vol. 29, no. 3, pp. 439–446.
- [7] T. Fukaminato, S. Kobatake, T. Kawai, et M. Irie, “*Three-dimensional erasable optical memory using a photochromic diarylethene single crystal as the recording medium*”, *Proceedings of the Japan Academy* (2001), vol. 77, no. 2, pp. 30–35.
- [8] T. Fukaminato, T. Kawai, S. Kobatake, et M. Irie, “*Fluorescence of photochromic 1,2-bis(3-methyl-2-thienyl)ethene*”, *J. Phys. Chem. B* (2003), vol. 107, no. 33, pp. 8372–8377.
- [9] S. Kobatake, K. Shibata, K. Uchida, et M. Irie, “*Photochromism of 1,2-bis(2-ethyl-5-phenyl-3-thienyl)perfluorocyclopentene in a single-crystalline phase. Conrotatory*



- thermal cycloreversion of the closed-ring isomer*", *J. Am. Chem. Soc.* (2000), vol. 122, pp. 12135–12141.
- [10] P. J. Darcy, H. G. Heller, P. J. Strydom, et J. Whittall, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* (1981), pp. 202–205.
- [11] S. Bénard et P. Yu, "New spiropyrans showing crystalline-state photochromism", *Advanced Materials* (2000), vol. 12, no. 1, pp. 48–50.
- [12] H. Fukuda, K. Amimoto, H. Koyama, et T. Kawato, "Crystalline photochromism of *N*-salicylidene-2,6-dialkylanilines : advantage of 2,6-dialkyl substituents of aniline for preparation of photochromic Schiff base crystals.", *Org. Biomol. Chem.* (2003), vol. 1, pp. 1578–1583.
- [13] J. Harada, H. Uekusa, et Y. Ohashi, "X-ray analysis of structural changes in photochromic salicylideneaniline crystals. Solid-state reaction induced by two-photon excitation", *J. Am. Chem. Soc.* (1999), vol. 121, pp. 5809–5810.
- [14] H. Sixl et R. Warta, "Reaction mechanism of photochromic 2-(2',4'-dinitrobenzyl)pyridine (DNBP) single crystals", *Chemical Physics* (1985), pp. 147–155.
- [15] O. Ziane, *Caractérisation spectroscopique du processus de photochromisme dans la molécule  $\alpha$  – DNBP à l'état solide*. PhD thesis, Université des Sciences et de la Technologie Houarie Boumediene Alger.
- [16] J. N. Moorthy, P. Mal, R. Natarajan, et P. Venugopalan, "Solid-state photochromism and photoreactivity of *o*- and *p*-anisaldehydes. Remarkable stabilisation of *o*-xylylenols", *Organic Letters* (2001), vol. 3, no. 10, pp. 1579–1582.
- [17] S. Kobatake, T. Yamada, K. Uchida, N. Kato, et M. Irie, "Photochromism of 1,2-Bis(2,5-dimethyl-3-thienyl)perfluorocyclopentene in a single crystalline phase", *J. Am. Chem. Soc.* (1999), vol. 121, pp. 2380–2386.
- [18] S. Kobatake, M. Yamada, T. Yamada, et M. Irie, "Photochromism of 1,2-Bis(2-methyl-6-nitro-1-benzothiophen-3-yl)-perfluorocyclopentene in a single-crystalline phase : dichroism of the closed-ring form isomer", *J. Am. Chem. Soc.* (1999), vol. 121, pp. 8450–8456.
- [19] M. Irie, T. Lifka, S. Kobatake, et N. Kato, "Photochromism of 1,2-Bis(2-methyl-5-phenyl-3-thienyl)perfluorocyclopentene in a single-crystalline phase", *J. Am. Chem. Soc.* (2000), vol. 122, pp. 4871–4876.

- 
- [20] T. Kodani, K. Matsuda, T. Yamada, S. Kobatake, et M. Irie, “*Reversible diastereoselective photocyclisation of a diarylethene in a single-crystalline phase*”, *J. Am. Chem. Soc.* (2000), vol. 122, pp. 9631–9637.
- [21] M. Kaftory, “*Photochromic and thermochromic compounds. I. Structures of (E) and (Z) isomers of 2-isopropylidene-3-[1-(2-methyl-5-phenyl-3-thienyl)ethylidene]succinic anhydride, C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>S and the photoproduct 7,7a-dihydro-4,7,7,7a-tetramethyl-2-phenylbenzo[b]thiophene-5,6-dicarboxylic anhydride (P) C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>S*”, *Acta Cryst.* (1984), vol. C40, pp. 1015–1019.
- [22] V. A. Kumar et K. Venkatesan, “*Studies on photochromism of a thermally stable fulgide in the crystalline state : X-ray crystallographic investigation of (E)-2-isopropylidene-3-(1-naphthylmethylene)succinic anhydride*”, *Acta Cryst.* (1993), vol. B49, pp. 896–900.
- [23] L. Khedhiri, A. Corval, R. Casalegno, et M. Rzaigui, “*Molecular conformation and structural changes in crystalline photochromism of 3-furylfulgide*”, *J. Phys. Chem. A* (2004), vol. 108, pp. 7473–7478.
- [24] M. Irie et M. Mohri, “*Thermally irreversible photochromic systems. Reversible photocyclization of diarylethene derivatives*”, *J. Org. Chem.* (1988), vol. 53, pp. 803–808.
- [25] S. Nakamura et M. Irie, “*Thermally irreversible photochromic systems. A theoretical study*”, *J. Org. Chem.* (1988), vol. 53, p. 6136.
- [26] S. Kobatake, K. Uchida, E. Tsuchida, et M. Irie, “*Single-crystalline photochromism of diarylethenes : reactivity-structure relationship*”, *Chem. Comm.* (2002), pp. 2804–2805.
- [27] M. Morimoto, S. Kobatake, et M. Irie, “*Multicolor photochromism of two- and three-component diarylethene crystals*”, *J. Am. Chem. Soc.* (2003), vol. 125, pp. 11080–11087.
- [28] M. Irie, S. Kobatake, et M. Horichi, “*Reversible surface morphology changes of a photochromic diarylethene single crystal by photoirradiation*”, *Science* (2001), vol. 191, pp. 1769–1772.
- [29] A. Ibanez, S. Maximov, A. Guiu, C. Chaillout, et P. L. Baldeck, “*Controlled nanocrystallization of organic molecules in sol-gel glasses*”, *Adv. Mater.* (1998), vol. 10, no. 18, pp. 1540–1548.
- [30] N. Sanz, *Elaboration, caractérisation structurale et étude des propriétés optiques linéaires et non-linéaires de nanocristaux organiques en matrice sol-gel*. PhD thesis, Université Joseph Fourier Grenoble I, 2000.

- [31] N. Sanz, A. C. Gaillot, Y. Usson, P. L. Baldeck, et A. Ibanez, “*Organic nanocrystals grown in sol-gel coatings*”, *J. Mat. Chem.* (2000), vol. 10, no. 12, pp. 2723–2726.
- [32] I. Wang, *Matériaux organiques microstructurés et optique non-linéaire : (1) Nanocristaux organiques en matrice sol-gel (2) Polymérisation initiée par absorption à deux photons pour la microfabrication 3D*. PhD thesis, Université Joseph Fourier Grenoble I, 2002.
- [33] E. Botzung-Appert, *Nanocristaux organiques inclus dans des couches minces sol-gel : contrôle de leur distribution spatiale pour la réalisation de mémoires optiques, spectroscopie de luminescence pour la mise au point de capteurs chimiques ou biologiques*. PhD thesis, Université Joseph Fourier Grenoble I, 2003.
- [34] D. Bornside, C. Macodko, et L. Scriven, “*On the modeling of spin coating*”, *J. Imaging Tech.* (1987), vol. 13, pp. 122–130.
- [35] S. Brasselet, V. Le Floch, F. Treussart, J. F. Roch, J. Zyss, E. Botzung-Appert, et A. Ibanez, “*In situ diagnostics of the crystalline nature of single organic nanocrystals by nonlinear microscopy*”, *Phys. Rev. Lett.* (2004), vol. 92, no. 20, p. 207401(4).
- [36] P. Fenevrou, *Etude des propriétés optiques, linéaires et non-linéaires, de la molécule et du cristal de 4-diéthylamino- $\beta$ -nitrostyrène*. PhD thesis, Université Joseph Fourier Grenoble I, 1998.
- [37] Y. Oaki et H. Imai, “*Experimental demonstration for the morphological evolution of crystals grown in gel media*”, *Crystal Growth and Design* (2003).
- [38] S. Funakura, K. Nakatani, H. Misawa, N. Kitamura, et H. Masuhara, “*Absorption microspectroscopy of zinc tetraphenylporphyrin in an individual droplet in water*”, *J. Phys. Chem.* (1994), vol. 98, pp. 3073–3075.
- [39] H. B. Kim, M. Hayashi, K. Nakatani, N. Kitamura, K. Sasaki, J. Hotta, et H. Masuhara, “*In situ measurements of ion-exchange processes in single polymer particles : laser trapping microspectroscopy and confocal fluorescence microspectroscopy*”, *Analytical Chemistry* (1996), vol. 68, no. 3, pp. 409–414.
- [40] T. Kurihara, H. Kanbara, H. Kobayashi, K. Kubodera, S. Matsumoto, et T. Kaino, “*Third-order nonlinear optical properties of DEANST : a new material for nonlinear optics*”, *Opt. Comm.* (1991), vol. 84, p. 149.
- [41] S. Spagnoli, D. Block, E. Botzung-Appert, I. Colombier, P. L. Baldeck, A. Ibanez, et A. Corval, “*Photochromism of spiropyran nanocrystals embedded in sol-gel matrices.*”, *J. Phys. Chem. B* (2005).

- 
- [42] J. T. C. Wojtyk, A. Wasey, P. M. Kazmaier, S. Hoz, et E. Buncel, “*Thermal reversion mechanism of N-functionalized merocyanines to spiropyrans : a solvatochromic, solvatokinetic, and semiempirical study*”, *J. Phys. Chem. A* (2000), vol. 104, pp. 9046–9055.
- [43] D. Preston, J. C. Pouxviel, T. Novinston, W. C. Kaska, B. Dunn, et J. I. Zink, “*Photochromism of spiropyrans in aluminosilicate gels*”, *J. Phys. Chem.* (1990), vol. 94, pp. 4167–4172.
- [44] M. Sacilotti, L. Imhoff, C. Dumas, P. Viste, J.-C. Vial, P. L. Baldeck, I. Colombier, et F. Donatini, “*Optical properties of novel GaN 3D structures grown by metal-organic chemical vapor deposition (MOCVD)*”, *Japanese Journal of Applied Physics* (2004), vol. 43, pp. 698–701.
- [45] M. Sacilotti, L. Imhoff, S. Bourgeois, C. Dumas, J. Decobert, P. L. Baldeck, et I. Colombier, “*MOVPE growth of Ga 3D structures for fabrication of GaN materials*”, *Journal of Crystal Growth* (2004), vol. 261, pp. 253–258.
- [46] P. Viste, I. Colombier, F. Donatini, J. C. Vial, P. Baldeck, R. Herino, A. Duc-Maugé, J. Godfroyd, Y. Lacroute, et M. Sacilotti, “*Optical and structural studies of GaN 3D structures selectively grown by MOCVD*”, *Journal of Crystal Growth* (2004), vol. 272, pp. 466–474.
- [47] A. Takase, T. Koga, K. Nonaka, et S. Sakagami, “*Raman spectroscopic study of photochromic N-[4-(4-n-alkoxybenzoyloxy)-2-hydroxybenzylidene]chloroanilines*”, *Journal of Raman Spectroscopy* (1999), vol. 30, pp. 1073–1078.
- [48] C. Okabe, N. Tanaka, T. Fukaminato, T. Kawai, M. Irie, Y. Nibu, H. Shimada, A. Goldberg, S. Nakamura, et H. Sekiya, “*Raman spectroscopic study on photochromic reaction of a diarylethene derivative*”, *Chem. Phys. Lett.* (2002), vol. 357, pp. 113–118.
- [49] C. Okabe, T. Nakabayashi, N. Nishi, T. Fukaminato, T. Kawai, M. Irie, et H. Sekiya, “*Picosecond time-resolved stokes and anti-stokes Raman studies on the photochromic reactions of diarylethene derivatives*”, *J. Phys. Chem. A* (2003), vol. 107, pp. 5384–5390.
- [50] G. N. Andreev, B. Schrader, R. Boese, P. Rademacher, et L. von Cranach, “*Non-destructive NIR-FT-Raman analyses in practice. Part II. Analysis of ‘jumping’ crystals, photosensitive crystals and gems*”, *J. Anal. Chem.* (2001), vol. 371, pp. 1018–1022.
- [51] Xin-Hong Zhou, Fan Wei, Fu-Shi Zhang, Fu-Qun Zhao, Xue-Dong Liu, Feng-Ying Xu, et Chen-Ho Tung, “*Raman spectra study of photochromic diarylethene in a single*

- crystalline phase*”, *Journal of photochemistry and photobiology A : Chemistry* (2005), vol. 171, pp. 205–208.
- [52] M. C. Etter et A. R. Siedle, “*Solid-state rearrangement of (phenylazophenyl)palladium hexafluoroacetylacetonate.*”, *J. Am. Chem. Soc.* (1983), vol. 105, pp. 641–643.
- [53] J. Ding, R. Herbst, K. Praefke, B. Kohne, et W. Saenger, “*A crystal that hops in phase transition, the structure of trans,trans,anti,trans,trans-perhydropyrene*”, *Acta Cryst.* (1991), vol. B47, pp. 739–742.
- [54] T. Steiner, W. Hinrichs, W. Saenger, et R. Gigg, “*'Jumping crystals' : X-ray structures of the three crystalline phases of ( $\pm$ -3,4-di-O-acetyl-1,2,5,6-tetra-O-benzyl-myoinositol)*”, *Acta Cryst.* (1993), vol. B49, pp. 708–718.
- [55] C. Duport, *Elasticité et croissance cristalline*. PhD thesis, Université Joseph Fourier Grenoble I, 1996.
- [56] R. J. Asaro et W. A. Tiller, *Metall. Trans.* (1972), vol. 3, p. 1789.
- [57] M. Grinfeld, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* (1986), vol. 290, p. 1358.
- [58] D. J. Srolovitz, *Acta Metall.* (1989), vol. 37, p. 621.
- [59] P. Nozières, *Lectures at the Beg Rohu Summer School*. Cambridge Univ. Press, 1991.
- [60] P. Nozières, *J. de Physique I* (1993), vol. 3, p. 681.
- [61] J. Berréhar, C. Caroli, C. Lapersonne-Meyer, et M. Schott, “*Surface patterns on single-crystal films under uniaxial stress : Experimental evidence for the Grinfeld instability*”, *Physical Review B* (1992), vol. 46, no. 20, pp. 13487–13495.
- [62] F. Gazeau, “*Relaxation d’une contrainte uniaxiale dans des couches minces : le cas des couches minces de polydiacétylène*”. Master’s thesis, DEA de Physique des solides Univ. Paris 6 et 7, 1993.
- [63] C. Bacon et J. Pouyet, *Mécanique des solides déformables*. Hermes Science, 2000.
- [64] J. Coirier, *Mécanique des milieux continus*. Dunod, 2001.
- [65] P. Rochon, E. Balla, et A. Natansohn, “*Optically induced surface gratings on azoaromatic polymer films*”, *Appl. Phys. Lett.* (1995), vol. 66, no. 2, pp. 136–138.
- [66] D. Y. Kim, S. K. Tripathy, Lian Li, et J. Kumar, “*Laser-induced holographic surface relief gratings on nonlinear optical polymer films*”, *Appl. Phys. Lett.* (1995), vol. 66, no. 10, pp. 1166–1168.
- [67] A. Natansohn et P. Rochon, “*Photoinduced motions in azo-containing polymers*”, *Chem. Rev.* (2002), vol. 102, pp. 4139–4175.

- 
- [68] H. Finkelmann, E. Nishikawa, G. G. Pereira, et M. Warner, “*A new opto-mechanical effect in solids*”, *Physical Review Letters* (2001), vol. 87, no. 1, p. 015501.
- [69] Y. Yu, M. Nakano, et T. Ikeda, “*Directed bending of a polymer film by light*”, *Nature* (2003), vol. 425, p. 145.
- [70] T. Ikeda, M. Nakano, Y. Yu, O. Tsutsumi, et A. Kanazawa, “*Anisotropic bending and unbending behavior of azobenzene liquid-crystalline gels by light exposure*”, *Advanced Materials* (2003), vol. 15, no. 3, pp. 201–205.
- [71] Y. Yu, m. Nakano, A. Shishido, T. Shiono, et T. Ikeda, “*Effect of cross-linking density on photoinduced bending behavior of oriented liquid-crystalline network films containing azobenzene*”, *Chem. Mater.* (2004), vol. 16, pp. 1637–1643.
- [72] T. Watanabe, M. Akiyama, K. Totani, S. M. Kubler, F. Stellacci, W. Wenseleers, K. Braun, S. R. Marder, et J. W. Perry, “*Photoresponsive hydrogel microstructure fabricated by two-photon initiated polymerization*”, *Advanced Functional Materials* (2002), vol. 12, no. 9, pp. 611–614.
- [73] A. Athanassiou, K. Lakiotaki, S. Georgiou, et C. Fotakis, “*Laser-controlled molecular actuators*”, *Laser Physics* (2003), vol. 13, no. 4, pp. 664–668.
- [74] R. Boudet et A. Chauvin, *Mécanique des milieux continus*. Hermes, 1996.

---

## RÉSUMÉ

Le photochromisme est la propriété que possèdent certaines espèces chimiques de présenter une transformation réversible, induite par la lumière, entre deux états ayant des spectres d'absorption séparés. Suivant l'amplitude des modifications structurales photoinduites, la réaction peut se produire dans des milieux plus ou moins rigides. Dans ce travail, nous nous intéressons à la phase cristalline et plus particulièrement à l'étude des propriétés spectroscopiques de nano- et microcristaux de molécules organiques photochromes. Dans ce but, nous avons développé un banc de microspectroscopie avec une résolution de 500nm, nous permettant d'étudier des cristaux de taille submicrométrique. Lors de l'étude de monocristaux d'un diaryléthène, nous avons observé un effet photomécanique original : la réaction photochrome s'accompagne dans ce cas de sauts pouvant mesurer jusqu'à 4mm pour des cristaux de taille micrométrique. D'autre part, lorsqu'on empêche les cristaux de sauter, on observe la formation d'un réseau de fractures parallèles et équidistantes à la surface des cristaux. Ces effets correspondent à la traduction macroscopique de l'accumulation de contraintes ponctuelles dans le cristal lors de la photoréaction. Nous défendons l'hypothèse selon laquelle sauts et fractures ont un antécédent commun : une déformation périodique de la surface qui pourrait être liée à une instabilité de Grinfeld.

---

## Photomechanical effects in organic photochromic crystals

---

### ABSTRACT

Photochromism is defined as a reversible photoisomerization between two forms having different absorption spectra. The reaction can occur even in the crystalline state when the photoinduced molecular structural changes are not too large. In this report, we study spectroscopic properties of nano- and microcrystals of organic photochromic molecules. For this purpose, we have developed a microspectroscopy setup with a 500nm resolution. During the study of single-crystals of a diarylethene, we have observed a new photomechanical effect. As usual, colorless single crystals turn colored under UV-irradiation. However, when the energy absorbed by crystals reaches about 10 microjoules, they jump. Moreover, when we prevent crystals from jumping, parallel, equidistant cracks appear due to elastic energy dissipation. These two photomechanical effects correspond to the relaxation of the stresses accumulated in crystals during the photoreaction. We suggest the hypothesis that jumps and cracks are preceded by a periodic surface deformation which could be related to a Grinfeld instability.

---

DISCIPLINE : Chimie-Physique

---

### MOTS-CLÉS :

photochromisme, photomécanique, microspectroscopie, microcristal, organique, solgel, Grinfeld

---

Laboratoire de Spectrométrie Physique - 140 avenue de la Physique - B.P. 87  
38402 St. Martin d'Hères Cedex - France