



**HAL**  
open science

**Spectroscopie transitoire et photo-commutation des propriétés optiques non linéaires de second ordre de cristaux photochromes d'anils, corrélation structure-propriétés**

Michel Sliwa

► **To cite this version:**

Michel Sliwa. Spectroscopie transitoire et photo-commutation des propriétés optiques non linéaires de second ordre de cristaux photochromes d'anils, corrélation structure-propriétés. Physique [physics]. École normale supérieure de Cachan - ENS Cachan, 2005. Français. NNT : . tel-00133784

**HAL Id: tel-00133784**

**<https://theses.hal.science/tel-00133784>**

Submitted on 27 Feb 2007

**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.

**THESE DE DOCTORAT  
DE L'ECOLE NORMALE SUPERIEURE DE CACHAN**

Présentée par  
**Michel SLIWA**

**DOCTEUR DE L'ECOLE NORMALE SUPERIEURE DE CACHAN**

**Spécialité : Sciences Physiques**

**Spectroscopie transitoire  
et photo-commutation des propriétés optiques non linéaires  
de second ordre de cristaux photochromes d'anils,  
corrélation structure-propriétés**

Thèse soutenue à Cachan le 9 Décembre 2005 devant le Jury composé de :

Mme	I.	LEDOUX	Professeur	Présidente du jury
M.	O.	POIZAT	Directeur de recherche	Rapporteur
M.	V.	RODRIGUEZ	Maître de conférence	Rapporteur
Mme	I.	MALFANT	Maître de conférence	Examinatrice
M.	T.	ASAHI	Professeur	Co-directeur de Thèse
M.	K.	NAKATANI	Professeur	Directeur de thèse

Laboratoire de Photophysique et de Photochimie Supramoléculaires et  
Macromoléculaires  
PPSM – UMR 8531

Ecole Normale Supérieure de Cachan  
61, avenue du Président Wilson  
94235 Cachan Cedex

## Remerciements

---

Cette thèse a été réalisée en co-direction à l'Ecole Normale Supérieure de Cachan au Laboratoire de Photophysique et Photochimie Supramoléculaires et Macromoléculaires dirigé par le Professeur Jacques Delaire et au Japon à l'Université d'Osaka dans le Laboratoire de Physiques Appliquées dirigé par le professeur Hiroshi Masuhara. Cette thèse a été particulière pour moi et ce fut une pierre angulaire de ma vie qui a vu mon mariage avec ma femme Ayano Tanaka que j'ai rencontré pendant mon séjour au Japon. J'espère que ces remerciements ne seront pas trop longs mais je ne voudrais oublier personne.

Je remercie très chaleureusement et exprime ma profonde gratitude au Professeur Keitaro Nakatani pour m'avoir proposé ce sujet de thèse aux frontières de la physique et de la chimie, pour m'avoir encadré et permis de m'épanouir tant au niveau professionnel que privé. C'est lui qui m'a donné goût à l'optique non linéaire et au photochromisme pendant mon stage de licence. Suite à ses conseils, je suis parti trois mois chez le Professeur Hiroshi Sakaguchi dans le laboratoire de Photonique Moléculaire de l'Université de Shizuoka au Japon pour réaliser un montage pompe-sonde et de détection hétérodyne en utilisant les lasers femtosecondes pendant mon stage de maîtrise. Un séjour ô combien important dans ma vie qui m'a fait découvrir les plaisirs de la spectroscopie rapide femtoseconde et les merveilles japonaises. C'est ce stage qui m'a poussé à postuler pour faire une thèse en co-direction avec le Professeur Tsuyoshi Asahi et à réaliser ma deuxième année de thèse à l'université d'Osaka. Le Professeur Keitaro Nakatani est une personne très importante pour moi et je suis admiratif devant tant de facilité à accomplir toutes les tâches qui lui incombent en tant que Directeur de Département de Chimie et directeur d'équipe. Il m'a permis de nouer de nombreuses collaborations avec d'autres laboratoires, d'avoir une marche de manœuvre assez large au cours de ma thèse tout en étant encadré parfaitement lorsque j'en avais besoin lors de mes nombreuses incompréhensions du monde très vaste de l'optique non linéaire. Il a été d'un grand secours lors de mes tribulations japonaises et toujours là pour me conseiller ou discuter lors des différents chemins à choisir au cours de ma thèse. J'espère que tout au long de mon travail, je n'aurais pas failli à la confiance qu'il m'a accordée et que nous continuerons à collaborer ensemble dans le futur.

Je remercie aussi vivement le Professeur Vincent Rodriguez (Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire de Bordeaux) et le Directeur de recherche Olivier Poizat (Laboratoire de Spectroscopie Infrarouge et Raman de Lille) pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail. J'espère que ce travail leur a apporté du plaisir à la lecture. Je suis aussi très reconnaissant au Professeur Isabelle Ledoux (laboratoire de Photonique

## Remerciements

---

Quantique et Moléculaire à l'ENS de Cachan) d'avoir accepté de participer au jury de cette thèse. Sa présence illustre le positionnement du sujet entre physique et chimie.

Tout a commencé quand je suis entré en tant qu'élève au Département de Chimie de l'Ecole Normale Supérieure de Cachan en 1998. Je me rappellerai toujours du premier jour où le Professeur Jacques Delaire, Directeur du Département de Chimie de l'Ecole Normale Supérieure de Cachan nous a accueilli. Bien qu'étant le dernier admissible sur la liste d'attente, je le remercie de m'avoir fait confiance quatre ans plus tard et de m'avoir accueilli dans son laboratoire pour ma thèse. J'ai été tout d'abord son élève puis nous avons enseigné ensemble. Etant dans la même équipe de recherche, nous avons eu de nombreuses discussions et j'ai beaucoup appris dans le domaine de la photochimie, c'est avec lui que j'ai eu mon premier contact avec la spectroscopie rapide picoseconde et mon premier article. Sa personnalité et ses connaissances sont l'exemple même du chercheur que je voudrais devenir plus tard et je souhaite à tout le monde de pouvoir travailler avec lui.

Je voudrais ensuite remercier le Professeur Hiroshi Masuhara pour m'avoir accueilli pendant la deuxième année de ma thèse dans son Laboratoire de Physique Appliquées à Osaka. Tout étant au quatre coin du globe, sa disponibilité (samedi et dimanche inclus) pour discuter d'un article, d'un problème scientifique ou personnel était inimaginable et je souhaite à tout chercheur de partir faire un séjour de recherche dans son laboratoire. Il m'a toujours appuyé lors de mes choix et sa confiance a été d'une grande aide. J'exprime aussi toute ma reconnaissance au Professeur Tsuyoshi Asahi pour m'avoir encadré durant ma deuxième année de thèse et m'avoir fait découvrir la spectroscopie femtoseconde. Les discussions scientifiques ont été toujours fructueuses et très riches. Il m'a donné le goût pour l'instrumentation et la curiosité scientifique tout en me permettant de découvrir la culture japonaise. Grâce à ce séjour d'un an au Japon, j'ai pu découvrir une autre façon de vivre. Je voudrais aussi dire un grand merci à tous les étudiants qui m'ont beaucoup aidé pendant mon séjour, Yoshikawa san, Uwada san, Ito san, Matsune san, Eta san, Nabetani san.... Je remercie tout le laboratoire Masuhara car ils m'ont accueilli royalement et je les remercie d'être venus à mon mariage en France.

J'ai beaucoup appris lors de mes séjours intenses au Laboratoire de Chimie de Coordination de Toulouse. Tout d'abord je me suis initié aux mesures sous rayons X et à la résolution de structures de monocristaux avec la Maître de conférence Isabelle Malfant. Sa gentillesse et sa disponibilité sont fabuleuses et je la remercie beaucoup car les mesures n'étaient pas faciles et les résultats souvent décourageants. Le Directeur de

## Remerciements

---

recherche Pascal Lacroix, un franc comtois comme moi-même, m'a permis de mener à bien les calculs de modélisations des propriétés en optique non linéaire. Merci à toute l'équipe de Toulouse qui m'a permis de mener cette thèse dans d'excellentes conditions. Les séjours à Toulouse furent toujours magnifique et votre hospitalité royale.

Parmi les autres collaborations, je suis très reconnaissant aussi au Chargé de recherche Pei Yu (Laboratoire de Chimie Inorganique d'Orsay) pour son aide dans la synthèse organique et la cristallogénèse. Il fut de toutes les parties avec le GDR POM3 dont je faisais partie et dont les réunions ont été très enrichissantes durant cette thèse.

Je suis très reconnaissant à toute l'équipe du Professeur Keitaro Nakatani, la Maître de conférence Elena Ishow qui a été toujours là pour discuter, rendre service, corriger un rapport (il faudrait penser à travailler un peu moins quand même), l'Ingénieur de recherche Jean-François Delouis qui est parti à la retraite trop tôt tant son expérience sur les lasers est inégalable, Jean-Pierre Lefèvre qui m'a aidé régulièrement pour des pièces ou pour réparer le cryostat capricieux, les différents stagiaires Romain Dagnélie et Arnaud Spangenberg (un grand merci pour son aide qui m'a permise de mener à son terme cette thèse et bon courage à celui qui va poursuivre cette thèse), et enfin le dernier arrivé Arnaud Brosseau qui est le roi de l'infrarouge et de l'UBM (et bientôt de l'AFM). Bien qu'en fait, le dernier arrivé fraîchement d'Allemagne soit le Chargé de recherche Rémi Métivier. Un scientifique au cœur d'or et je le remercie vivement pour les dernières corrections et derniers spectres RMN, sans lui je ne pense pas que j'aurais pu terminer cette thèse avant 2006. De plus je suis son chemin car je m'envole vers un post doc sur l'étude de molécules uniques.

Une autre équipe du laboratoire avec qui j'ai beaucoup collaboré et qui m'a toujours aidé pendant ma thèse, c'est toute l'équipe du Directeur de Recherche Robert Pansu. Merci de m'avoir permis de me servir de votre microscope confocal et de me laisser le modifier à ma guise en me faisant toujours confiance. De plus sa connaissance dans le logiciel de programmation Igor est sans égal et d'une aide précieuse. Bien sûr, je ne peux oublier Patrick Denjean qui nous a quitté trop tôt et Jean-Jacques Vachon (dit JJ) qui ont subis tous mes caprices et mes idées farfelus sans jamais se plaindre (en tout cas jamais devant moi...).

Enfin un spécial merci au Professeur Agrégé Rachel Meallet-Renault (dit Rachou), elle a toujours été là pour me soutenir et m'aider. De nombreuses discussions fructueuses et une amitié qui je l'espère dureront toujours. Elle a été la précurseur de la collaboration avec l'université d'Osaka et sans elle, je ne serais peut être jamais parti au Japon. Nous étions

## Remerciements

---

les deux caliméros du laboratoire passionnés du Japon et maintenant que tu es devenue « CR1 » tout ira pour le mieux et j'espère que l'on pourra travailler ensemble dans l'avenir.

Un grand merci à Jean-Baptiste (dit JB) et à Gilles Clavier (dit Gilou) pour m'avoir épaulé lors de ma dernière passion pour les calculs théoriques et l'utilisation de Gaussian (je suis désolé d'avoir « squatté » ton ordinateur Gilles). Le côté scientifique n'est pas tout et je pense qu'une thèse est un moment privilégié pour l'épanouissement de sa personne. Et je dois remercier les deux compères précédents pour leur amitié dans la vie de tous les jours.

Cela fait maintenant sept ans que je suis dans les murs de l'ENS de Cachan et je considère le laboratoire comme une deuxième petite famille. Ils m'ont vu grandir dans le monde de la recherche et ils ont été les témoins de mon épanouissement personnel. Je dois vraiment beaucoup à tous les membres de ce laboratoire et je considère de nombreuses personnes comme de vrais amis maintenant. J'ai vu défiler de nombreuses personnes et je voudrais remercier tout le monde. Un grand merci à toute l'équipe des techniciens et techniciennes pour leur aide à la préparation des Travaux Pratiques. André, notre secrétaire au grand cœur qui est toujours là pour toutes les questions administratives. Le roi de l'informatique (surtout en PC ?) dit Jacky. Toute l'équipe des électrochimistes qui m'a fait découvrir ce domaine de la chimie extraordinaire à mon goût : le Professeur Pierre Audebert, Fabien Miomandre, Saïd Sadki, Cécile la mère des agrégatifs. Les spécialistes de la fluorescence : le professeur Bernard Valeur et Isabelle Leray. Tous les acolytes de la k'fet qui sont devenus des amis : Valérie (vive le Kway jaune), Thanh (vive les voyages sur internet), Emilie (le violet c'est bien comme couleur ?), Rémi (le futur locataire de mon bureau), Sébastien (adepte des mangas)... et toutes les jeunes recrues : Vincent, Minh, JAS, Sophie, Serge.

A tous mes copains de « Besac » qui ont toujours été derrière moi et surtout un grand merci à mon meilleur ami Jérôme, dit le Dge. Un grand merci à la bande des « gros secs » et à toute la promotion de l'ENS de Cachan 1998. Un merci aussi à tous les amis du DEA et je suis désolé si j'en oublie.

Enfin je voudrais terminer par toute ma famille. Mon frère qui a bien voulu faire des relectures, mes parents qui m'ont donné la fibre scientifique et m'ont toujours soutenus dans mes choix et ma petite sœur qui est en train de suivre la voie de son grand frère (bonne chance jusqu'à la thèse).

## Remerciements

---

Le dernier des remerciements, je voudrais le garder pour ma femme Ayano Tanaka. Je l'ai connu pendant ma deuxième année de thèse et je me suis marié durant cette dernière année de thèse. Toutes les personnes que j'ai citées précédemment ont été les témoins de ce mariage. Elle a partagé avec moi cette dernière année de stress et a réussi à me supporter, je ne sais pas comment elle a fait mais je lui en serai toujours reconnaissant. Sa famille m'a accueilli à bras ouverts et je pense que maintenant j'ai une deuxième famille. Cette deuxième famille m'a soutenu tous les jours jusqu'à cette soutenance fatidique.

Tout le monde connaît mes origines polonaises et ma position sur Dieu. Si la nature est si parfaite, si ce monde est régi par des lois scientifiques si compliquées et si logiques à la fois, je pense que c'est une preuve qu'un Dieu existe.

Je voudrais avoir une pensée pour ma grande mère « Baboucha » qui est décédée pendant ma deuxième année de thèse au Japon.

*Notre Dame du Chêne protège ce monde, puisses-tu continuer à protéger ma famille et me guider dans mes futurs projets de recherche.*

みんなありがとうございました。

TABLE  
DES  
MATIERES



## Table des matières

---

Introduction	1
Chapitre 1	5
1 Optique non linéaire et photochromisme : des propriétés à la commutation.	
Présentation générale et objectifs de travail	5
1.1 ONL : propriétés générales	6
1.1.1 Introduction	6
1.1.2 Aspect microscopique	6
1.1.3 Aspect macroscopique	7
1.1.4 Passage de l'échelle microscopique à l'échelle macroscopique	8
1.1.5 Applications de l'ONL de second ordre	11
1.1.6 Matériaux organiques pour la GSH	12
1.1.7 Mesures des propriétés ONL	23
1.2 Commutation des propriétés ONL	26
1.2.1 Modulation en solution (échelle microscopique)	27
1.2.2 Modulation sur des matériaux (échelle macroscopique)	31
1.3 Photochromisme	34
1.3.1 Historique, définition et applications	34
1.3.2 Photochromisme à l'état cristallin	37
1.3.3 Anils : systèmes photochromes à l'état solide	41
1.4 Objectifs et démarche	48
1.4.1 Choix des anils : justification et étude de faisabilité	48
1.4.2 Conception de nouvelles molécules photochromes pour l'ONL : pistes suivies, difficultés et compromis	49
1.4.3 Composés synthétisés	50
1.5 Contenu de la thèse : étude approfondie de quelques composés anils pour la commutation de la GSH	56
Chapitre 2	58
2 Synthèse, spectres d'absorption, propriétés ONL et structurales : de la molécule au cristal	58
2.1 Synthèse	58
2.2 Matériaux pour l'étude de l'état solide	59
2.3 Etude structurale par diffraction de rayons X	61
2.3.1 Cristallogénèse	61
2.3.2 Structure des composés	62
2.4 Spectres d'absorption UV-visible	70
2.4.1 Partie expérimentale	70
2.4.2 Analyses des spectres et comparaison avec la théorie	75

## Table des matières

---

2.4.3	Bilan .....	77
2.5	Propriétés à l'échelle moléculaire : moment dipolaire ( $\mu$ ) et hyperpolarisabilité quadratique ( $\beta$ ) .....	79
2.5.1	Mesure de $\mu\beta$ par la méthode EFISH .....	79
2.5.2	Mesure du moment dipolaire .....	83
2.5.3	Résultats expérimentaux .....	83
2.5.4	Comparaison des résultats expérimentaux et théoriques .....	85
2.6	Propriétés à l'échelle macroscopique : tests de poudre et étude de monocristaux .....	88
2.6.1	Test de poudre .....	88
2.6.2	Calculs théoriques .....	89
2.6.3	Mesure de la GSH de monocristaux .....	90
2.6.4	Conclusion .....	100
2.7	Conclusion générale .....	100
Chapitre 3	.....	101
3	Investigations fondamentales de la réaction photochrome : mécanisme et nature du photo-produit .....	101
3.1	Introduction : état de l'art .....	101
3.2	Etude en régime stationnaire : conversion énol $\rightarrow$ trans-cétone et stabilité de la forme cétone en phase polycristalline .....	103
3.2.1	Mise en évidence de la forme cétone sur poudre polycristalline et sur film polycristallin .....	103
3.2.2	Etude sur poudre polycristalline .....	103
3.2.3	Estimation du taux de conversion sur film polycristallin .....	106
3.2.4	Retour thermique sur film polycristallin .....	106
3.3	Photochromisme de monocristaux .....	108
3.3.1	Montage expérimental .....	108
3.3.2	Résultats expérimentaux .....	109
3.4	Etude spectroscopique nanoseconde en solution : spectre d'absorption et stabilité de la forme cétone en solution .....	111
3.4.1	Montage expérimental .....	111
3.4.2	Résultats expérimentaux .....	112
3.5	Etude de la dynamique de la réaction photo-induite énol $\rightarrow$ cétone des thermochromes et photochromes .....	115
3.5.1	Introduction .....	115
3.5.2	Thermochromisme de 2P .....	116
3.5.3	Fluorescence stationnaire .....	118
3.5.4	Absorption transitoire femtoseconde .....	122

## Table des matières

---

3.5.5	Conclusion.....	136
3.6	Bilan.....	138
Chapitre 4.....		140
4	Commutation de la GSH à l'état solide.....	140
4.1	Photo-commutation de la GSH et études structurales.....	140
4.1.1	Montages expérimentaux.....	140
4.1.2	Résultats expérimentaux.....	144
4.1.3	Etude structurale.....	150
4.1.4	Etude théorique.....	151
4.1.5	Bilan.....	153
4.2	Thermo-commutation de la GSH.....	155
4.2.1	Montage expérimental.....	155
4.2.2	Résultats expérimentaux.....	155
4.2.3	Etude structurale et théorique.....	156
Conclusions générales et perspectives.....		158
Annexe 1 : Synthèses et caractérisations.....		163
Annexe 2 : Données cristallographiques.....		170
Annexe 3 : Calcul de la contribution des transitions à $\beta_2$ .....		171
Annexe 4 : détermination de $b_{IJK}$ , propriétés ONL sur une maille par calcul ZINDO et détermination de $\beta$ par calcul ZINDO.....		173
Annexe 5 : Changement de base d'un tenseur, rotation d'un angle $\alpha$ autour de l'axe Z..		176
Annexe 6 : Liste des publications, communications, séminaires et encadrements.....		178
Bibliographie.....		181

# INTRODUCTION

## Introduction

Depuis l'avènement des lasers, l'exploitation de leur champ électrique intense ( $> 10^4 \text{ V.cm}^{-1}$ ) dépassant celui exercé par le noyau sur les électrons a conduit à la recherche de phénomènes non linéaires et de leurs applications. Cette thématique a suscité un intérêt aussi bien dans le domaine de la physique [1, 2] que de la chimie [3] et les phénomènes liés n'ont cessé d'être étudiés. Une des premières applications fut démontrée par Franken *et al.* par la génération de second harmonique d'un laser rubis en focalisant le faisceau laser sur un monocristal de quartz.[4] Ces dernières années, une activité de recherche importante a eu pour but l'optimisation des matériaux organiques actifs en optique non linéaire (ONL). Un des principaux avantages de l'ONL est son caractère non résonant qui permet d'observer cette propriété quelle que soit la longueur d'onde incidente et de ne déposer qu'une très faible énergie dans le système. La génération de second harmonique (GSH) et de troisième harmonique (GTH) pour des systèmes lasers de haute-puissance est très largement utilisée et depuis les années 1980 les matériaux ONL ont une grande importance dans l'émergence des technologies opto-électroniques et photoniques.[5, 6] Les matériaux utilisés en ONL furent tout d'abord des semi-conducteurs ou des cristaux inorganiques comme le niobate de lithium ( $\text{LiNbO}_3$ ) mais les cristaux organiques moléculaires ont également un fort potentiel pour des applications en ONL.[7, 8]

Ces derniers présentent une richesse qui n'est pas encore totalement exploitée. En effet, le travail d'ingénierie moléculaire permet de concevoir des molécules aux propriétés spécifiques, en combinant de manière quasi-infinie les diverses fonctions chimiques. Par ailleurs, une fois conçue, la molécule peut présenter plusieurs propriétés interdépendantes. C'est dans cet esprit que se situe ce travail de thèse : la commutation des propriétés ONL de second ordre de cristaux organiques. La modulation de l'indice de réfraction (Effet Pockels) ou de la GSH, qui interviennent dans le traitement optique du signal et le stockage de l'information,[6] pourraient être modifiées si les molécules responsables de ces phénomènes ONL venaient à réagir sous l'effet d'une perturbation extérieure. Par rapport à des travaux antérieurs réalisés par d'autres équipes sur des systèmes moléculaires similaires, l'originalité de notre travail réside dans le choix de systèmes moléculaires présentant à la fois des propriétés ONL et une réactivité photochimique à l'état cristallin. En effet, de nombreuses publications font état de commutation de propriétés ONL en solution,[9-13] en matrice polymère ou en film de Langmuir [20-26] mais très peu font référence à l'état cristallin.[27-29]

Le choix de travailler à l'état solide, et en particulier sur des cristaux, est motivé par deux aspects :

- s'approcher des applications dans le cheminement « molécules → matériaux → dispositifs »,
- travailler sur des systèmes moléculaires bien définis dont la structure pourrait être sondée par des techniques d'investigations variées.

Pour induire la modulation des propriétés ONL, différents stimuli sont actuellement employés comme l'oxydo-réduction [17] ou les réactions acido-basiques [19, 30] mais l'usage du photon est considéré comme un « réactif de choix », car la commande à distance est possible et le temps de réponse souvent plus rapide. Le photochromisme, qui est caractérisé par une réaction réversible photo-induite d'une espèce chimique, est une propriété particulièrement intéressante exploitée dans les verres ophtalmiques ainsi que dans les mémoires optiques.[31-37]

Pour obtenir un matériau efficace en ONL de second ordre, une structure non centro-symétrique est requise à l'échelle macroscopique.[8] Cependant, dans la majorité des cas, les molécules non centro-symétriques cristallisent selon un agencement centro-symétrique. De la même façon, les propriétés photochromes d'une molécule en solution ou en matrice polymère sont rarement conservées en phase cristalline ou amorphe. Ainsi l'élaboration d'un matériau moléculaire actif, à partir de précurseurs qui le sont, n'est pas toujours réalisable.[38]

Afin d'obtenir des matériaux ONL photo-commutables, la première approche de notre équipe a consisté à diluer des molécules photochromes dans des polymères, puis de briser la centro-symétrie de ce milieu amorphe par orientation des molécules sous champ électrique. Cependant, la réaction photo-induite provoque la désorientation des molécules et rend à nouveau le matériau centro-symétrique.[25] Une première mise en évidence de la photo-modulation des propriétés GSH a été montrée pour des cristaux non centro-symétriques et photochromes de salicylidène-4-bromo-aniline appartenant à la famille des anils.[27] Dès lors, les préoccupations de l'équipe ont été axées sur la compréhension de l'origine de la commutation, sur l'étude de la photo-conversion et sur l'optimisation des propriétés à la fois ONL et photochrome. Nous cherchons à répondre au « pourquoi » et « comment » de la commutation à l'état cristallin.

Les travaux de cette thèse s'inscrivent dans cette optique. Tout d'abord, nous nous sommes attachés à la fabrication de matériaux moléculaires d'anils alliant à la fois des propriétés photochromes à l'état cristallin et des propriétés optimisées en ONL de second ordre.[28] Puis nous avons étudié ces propriétés à l'échelle moléculaire et à celle du cristal et, à l'aide de données structurales, nous avons essayé de faire le lien entre les propriétés obtenues aux échelles micro- et macroscopiques.

## Introduction

---

Lorsqu'on envisage la réalisation de commutateurs, le temps de réponse de la photo-commutation est un paramètre important.[13, 39] Ainsi une étude de la dynamique de la réaction photochrome en solution et à l'état solide a été entreprise dans le cadre de cette thèse, des échelles de temps les plus courts (spectroscopie femtoseconde) aux plus longs (spectroscopie stationnaire). La réactivité des anils repose sur une réaction de tautomérie énol-cétone qui peut être photo- ou thermo-induite.[40-42] C'est la première étude de ce type sur des anils à l'état cristallin.

Pour terminer, nous nous sommes attachés à mettre en évidence la photo- et thermo-commutation de la GSH des anils à l'état solide et avons tenté de corrélérer ces variations aux changements structuraux. A cette fin, nous avons mis au point des dispositifs sous microscopes confocaux qui permettent d'étudier simultanément les propriétés de photo-commutation de GSH et de photochromisme dans une large gamme de longueurs d'onde sur des monocristaux et des films polycristallins.

Cette thèse est constituée de 4 chapitres et 6 annexes. Après les introductions générales sur l'ONL et le photochromisme, le premier chapitre résume la démarche et le travail effectué préalablement dans l'équipe et au début de cette thèse (en collaboration avec le Laboratoire de Chimie Inorganique d'Orsay) pour tenter d'obtenir les molécules adéquates pour les propriétés recherchées, matériaux photochromes et actifs en GSH à l'état solide.

Le deuxième chapitre s'attache à l'analyse des propriétés ONL, spectroscopiques et structurales des molécules retenues en solution et à l'état cristallin dans leur état fondamental et à température ambiante (forme énol). Cette partie fait le lien entre les propriétés moléculaires et celles du cristal. Cette étude est importante car elle pose les bases de l'étude sur la forme stable des molécules avant l'étude de la commutation de la GSH et l'étude d'espèces métastables. Il s'agit d'un travail combinant plusieurs méthodes expérimentales et théoriques sur ces molécules :

- synthèse
- cristallogénèse
- détermination des structures par diffraction des rayons X (collaboration avec le Laboratoire de Chimie de Coordination de Toulouse)
- expériences spectroscopiques à l'état solide (réflexion diffuse) et en solution (absorption UV-visible)
- calculs des propriétés spectroscopiques (calculs ab-initio au niveau HF et TD/DFT, logiciel Gaussian)
- études des propriétés ONL moléculaires (méthode EFISH)

## Introduction

---

- études des propriétés ONL macroscopiques (réalisation d'un montage)
- calculs théoriques des propriétés ONL moléculaires et macroscopiques (calculs semi-empiriques au niveau ZINDO, collaboration avec le Laboratoire de Chimie de Coordination de Toulouse).

Lors des réactions de photochromisme ou thermochromisme qui conduisent à la modulation de la GSH, la forme énole de l'anil se transforme en cétone. Le troisième chapitre se concentre sur l'étude de la dynamique de cette réaction et la mise en évidence du photo-produit et des intermédiaires réactionnels. Une étude en fonction des différentes échelles de temps a été menée, de la femtoseconde jusqu'à l'état stationnaire en solution et à l'état solide. La spectroscopie femtoseconde en poudre polycristalline (réflexion diffuse) et en solution (transmission) a été réalisée au Département de Physique Appliquée de l'Université d'Osaka (Japon).

Les chapitres 2 et 3 ont pour but de préparer le chapitre 4 qui traite de la commutation photo- et thermo-induite de la GSH, en particulier sa mise en évidence et sa compréhension. Pour terminer, des études structurales sous irradiation tentent de faire la lumière sur les changements de structure à l'origine de la commutation de GSH.

Un bilan de ce travail et les perspectives concluent cette thèse.



# CHAPITRE I

# Chapitre 1

## 1 Optique non linéaire et photochromisme : des propriétés à la commutation.

### Présentation générale et objectifs de travail

Pour comprendre les objectifs de notre travail, nous proposons dans un premier temps de présenter les caractéristiques générales et les principes qui régissent les phénomènes ONL au niveau moléculaire et macroscopique. Nous nous attacherons plus particulièrement aux conditions pour obtenir un matériau organique efficace en GSH au travers de quelques exemples de molécules et nous donnerons les principales formules aidant à la compréhension des phénomènes physico-chimiques. Après avoir cerné les origines des propriétés ONL de second ordre, les conditions pour obtenir une commutation de la GSH seront analysées et une revue des différentes techniques et résultats de commutation de GSH aux niveaux moléculaire (solution) et macroscopique (matériau) sera faite. Nous avons choisi d'utiliser la lumière comme réactif pour induire la commutation et cette photo-commutation de GSH sera réalisée à l'aide de matériaux photochromes. Nous nous focaliserons notamment sur le photochromisme à l'état cristallin, en particulier les anils, la famille de molécules que nous avons choisie pour nos études. Un récapitulatif des différentes molécules et matériaux obtenus par l'équipe sera donné dans la fin de ce chapitre, ainsi que les molécules photochromes et actives en GSH à l'état cristallin qui seront étudiées plus particulièrement dans la suite pour la photo-commutation à l'état solide.

## *1.1 ONL : propriétés générales*

### *1.1.1 Introduction*

L'optique linéaire traite des situations où la réponse d'un milieu (polarisation, courant, etc.) est proportionnelle à la perturbation provoquée par une onde électromagnétique. Ce modèle de milieu linéaire où le principe de superposition peut être appliqué n'est qu'une idéalisation. En effet, dans la mesure où les dipôles induits par un champ électrique dans un milieu diélectrique proviennent de la déformation de la distribution de charges à l'équilibre, l'utilisation du modèle linéaire n'est justifiée que pour des amplitudes de ce champ très inférieures à celle du champ électrique interne. Ce dernier, à l'échelle microscopique, assure la cohésion des atomes et des molécules dont est constitué le milieu. Lors de l'utilisation de lasers, l'approximation linéaire n'est plus toujours justifiée, puisque ceux-ci permettent d'atteindre des champs électriques du même ordre de grandeur ou supérieurs au champ de cohésion des charges. Avec la lumière laser, le champ électrique peut être de l'ordre de  $10^{10}$  V/cm et les limites de la théorie linéaire sont atteintes. Le dipôle électrique induit peut être exprimé en terme d'un développement en série de puissances du champ électrique appliqué. Il en est de même pour la polarisation macroscopique.[2, 7, 8]

### *1.1.2 Aspect microscopique*

Lorsqu'une onde lumineuse traverse un milieu, le champ électromagnétique interagit avec la distribution des charges des molécules. Il apparaît alors un dipôle induit dans le matériau, oscillant avec le champ électrique incident ; ce dipôle induit est donc rayonnant et se comporte lui-même comme une source lumineuse. Il s'écrit alors sous forme d'un développement en série en fonction du champ électrique (Équation 1, Équation 2 et Équation 3) :

## 1.1 ONL : propriétés générales

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\mu}_i(\omega) = & \sum_j \alpha_{ij}(-\omega; \omega) \mathbf{E}_j^1(\omega) + \sum_{jk} \beta_{ijk}(-\omega; \omega_1, \omega_2) \mathbf{E}_j^1(\omega_1) \mathbf{E}_k^1(\omega_2) \\ & + \sum_{jkm} \gamma_{ijkm}(-\omega; \omega_1, \omega_2, \omega_3) \mathbf{E}_j^1(\omega_1) \mathbf{E}_k^1(\omega_2) \mathbf{E}_m^1(\omega_3) + \dots \end{aligned} \quad \text{Équation 1}$$

$$\boldsymbol{\mu}_{i,\text{Linéaire}} = \alpha_{ij} \mathbf{E}_j^1 \quad \text{Équation 2}$$

$$\boldsymbol{\mu}_{i,\text{NonLinéaire}} = \beta_{ijk} \mathbf{E}_j^1 + \gamma_{ijkm} \mathbf{E}_j^1 \mathbf{E}_k^1 \mathbf{E}_m^1 + \dots \quad \text{Équation 3}$$

$i, j, k, m : x, y, z$  (axe moléculaire).

$E^1$  : champ électrique local.

$\alpha$  : polarisabilité linéaire (tenseur de second rang, 9 composantes).

$\beta$  : hyperpolarisabilité de premier ordre ou quadratique (tenseur de troisième rang, 27 composantes).

$\gamma$  : hyperpolarisabilité de second ordre ou cubique (tenseur de quatrième rang, 81 composantes).

$\omega = \omega_1 + \omega_2 + \omega_3 + \dots$  pulsations des ondes électromagnétiques.

Les grandeurs en gras représentent des grandeurs vectorielles. Les Équation 2 et Équation 3 utilisent une notation simplifiée, la notation de Einstein qui omet le terme somme sur tous les indices. Le champ électrique local représente le champ agissant sur les molécules : c'est la somme du champ électrique appliqué (par exemple celui associé à l'onde lumineuse) et du champ électrique généré par les autres molécules de son environnement.

A partir des termes du tenseur  $\beta$ , on définit les termes  $\beta_x, \beta_y, \beta_z$  selon l'Équation 4 :

$$\beta_i = \beta_{iii} + \frac{1}{3} \sum_{j \neq i} (\beta_{ijj} + \beta_{jij} + \beta_{jji}) \quad \text{Équation 4}$$

$i, j : x, y, z$

Ceci permet de définir un « vecteur  $\beta$  », notion qui sera exploitée dans les mesures EFISH (cf. § 2.5.1) où il s'agira de projeter  $\beta$  sur la direction de  $\mu$ .

### 1.1.3 Aspect macroscopique

Par analogie avec le milieu microscopique, la polarisation électrique induite macroscopique (somme des dipôles induits par unité de volume, Équation 5) dans un

## 1.1 ONL : propriétés générales

milieu soumis à un fort champ électromagnétique d'un faisceau sort des limites de la linéarité et peut être écrite sous la forme d'un développement en série de fonctions du champ électrique (Équation 6).

$$\mathbf{P}_i = \sum_i \frac{\mu_i}{V} \quad \text{Équation 5}$$

$$\mathbf{P}_i(\omega) = \sum_J \chi_{IJ}^{(1)}(-\omega, \omega) \mathbf{E}_J(\omega) + \sum_{JK} \chi_{IJK}^{(2)}(-\omega, \omega_1, \omega_2) \mathbf{E}_J(\omega_1) \mathbf{E}_K(\omega_2) + \sum_{JKM} \chi_{IJKM}^{(3)}(-\omega, \omega_1, \omega_2, \omega_3) \mathbf{E}_J(\omega_1) \mathbf{E}_K(\omega_2) \mathbf{E}_M(\omega_3) + \dots \quad \text{Équation 6}$$

$$\mathbf{P}_{i,\text{Linéaire}} = \chi_{IJ}^{(1)} \mathbf{E}_J \quad \text{Équation 7}$$

$$\mathbf{P}_{i,\text{NonLinéaire}} = \chi_{IJK}^{(2)} \mathbf{E}_J \mathbf{E}_K + \chi_{IJKM}^{(3)} \mathbf{E}_J \mathbf{E}_K \mathbf{E}_M + \dots \quad \text{Équation 8}$$

$I, J, K, M$  :  $X, Y, Z$  (axe du laboratoire).

$E$  : champ électrique macroscopique.

$\chi^{(1)}$  : susceptibilité électrique linéaire (tenseur de second rang).

$\chi^{(2)}$  : susceptibilité électrique de second ordre ou quadratique (tenseur de troisième rang).

$\chi^{(3)}$  : susceptibilité électrique de troisième ordre ou cubique (tenseur de quatrième rang).

Une propriété des tenseurs d'ordre pair est leur valeur nulle pour des milieux centro-symétriques. Cette caractéristique est très importante car elle donne une condition nécessaire pour l'obtention de propriétés ONL de second ordre, souvent difficile à maîtriser, comme l'obtention de cristaux non centro-symétriques.

### ***1.1.4 Passage de l'échelle microscopique à l'échelle macroscopique***

#### **1.1.4.1 Relation générale**

Dans notre cas, l'étude porte sur les propriétés d'ONL de second ordre. Ce sont les grandeurs  $\beta$  et  $\chi^{(2)}$  qui nous intéressent plus particulièrement ici. Considérant le cas des cristaux organiques, ils sont composés d'entités microscopiques : les molécules. Les interactions intramoléculaires sont généralement plus importantes que les interactions intermoléculaires. Ainsi, les cristaux organiques peuvent être vus comme une série de molécules interagissant faiblement entre elles et interagissant chacune avec le champ

## 1.1 ONL : propriétés générales

électrique extérieur lié au faisceau laser. Les interactions intermoléculaires peuvent être prises éventuellement en compte en considérant un facteur de champ local, qui reflète le rapport entre le champ extérieur appliqué et le champ local entourant la molécule. Dans le cas de l'ONL de second ordre, l'Équation 9 donne la relation générale entre les deux échelles, microscopique et macroscopique.

$$\chi_{IJK}^{(2)}(-\omega; \omega_1, \omega_2) = N f_I^\omega f_J^{\omega_1} f_K^{\omega_2} \beta_{ijk}(-\omega; \omega_1, \omega_2) \quad \text{Équation 9}$$

$N$  : densité en molécules.

$f^\omega$  : facteur de champ local.

Le facteur de champ local dépend de la pulsation  $\omega$  du champ appliqué, de la géométrie des molécules et de leur environnement. Pour un milieu assimilable à une répartition isotrope des molécules assimilées à des dipôles, la formule de Lorentz-Lorentz donne une expression de  $f$  aux hautes fréquences (Équation 10).

$$f^\omega = \frac{n_\omega^2 + 2}{3} \quad \text{Équation 10}$$

$n_\omega$  : indice du milieu à la pulsation  $\omega$ .

### 1.1.4.2 Notation utilisée en génération de second harmonique

Lors des études en GSH, nous sommes amenés à considérer que  $\omega_1 = \omega_2 = \omega$ . Il existe différentes notations particulières dans ce cas. La polarisation non linéaire d'ordre 2 s'écrit (Équation 11) :

$$\mathbf{P}_{I,NL}^{2\omega} = \chi_{IJK}^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega) \mathbf{E}_J(\omega) \mathbf{E}_K(\omega) \quad \text{Équation 11}$$

On définit également un coefficient non linéaire utilisé couramment,  $d_{ijk}$ , lié à  $\chi^{(2)}$  (Équation 12).

$$d_{IJK}(-2\omega; \omega, \omega) = \frac{1}{2} \chi_{IJK}^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega) \quad \text{Équation 12}$$

Les composantes  $\chi_{IJK}^{(2)}$  et  $\chi_{IKJ}^{(2)}$  sont égales lorsque les champs électriques couplés ont la même fréquence, ce qui est le cas pour la GSH. On utilise de nouvelles notations

## 1.1 ONL : propriétés générales

(Équation 13) et le nombre de composantes indépendantes du tenseur  $\chi^{(2)}$  est donc réduit à 18 au lieu de 27 (Équation 14).

$$1 = XX, 2 = YY, 3 = ZZ, 4 = YZ = ZY, 5 = XZ = ZX, 6 = XY = YX \quad \text{Équation 13}$$

$$\begin{pmatrix} P_X^{2\omega} \\ P_Y^{2\omega} \\ P_Z^{2\omega} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \chi_{11}^{(2)} & \chi_{12}^{(2)} & \chi_{13}^{(2)} & \chi_{14}^{(2)} & \chi_{15}^{(2)} & \chi_{16}^{(2)} \\ \chi_{21}^{(2)} & \chi_{22}^{(2)} & \chi_{23}^{(2)} & \chi_{24}^{(2)} & \chi_{25}^{(2)} & \chi_{26}^{(2)} \\ \chi_{31}^{(2)} & \chi_{32}^{(2)} & \chi_{33}^{(2)} & \chi_{34}^{(2)} & \chi_{35}^{(2)} & \chi_{36}^{(2)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_X^2 \\ E_Y^2 \\ E_Z^2 \\ 2E_Z E_Y \\ 2E_Z E_X \\ 2E_X E_Y \end{pmatrix} \quad \text{Équation 14}$$

Dans le cas de milieux sans pertes, c'est-à-dire loin de toute résonance, les composantes sont réelles. La symétrie de Kleinman indique alors que toutes les permutations d'indice sont permises (Équation 15).[43]

$$\chi_{IJK}^{(2)} = \chi_{JKI}^{(2)} = \chi_{KIJ}^{(2)} \quad \text{Équation 15}$$

### 1.1.4.3 Propriétés à l'échelle d'une maille cristallographique

La maille cristallographique est une entité microscopique qui permet par translation dans les trois directions de l'espace de reconstituer tout le cristal. Aussi, elle permet de faire le lien entre l'échelle microscopique et l'échelle macroscopique. En utilisant ce principe, les propriétés ONL à l'échelle de la maille cristallographique,  $b_{IJK}$ , permettent de faire le lien entre les deux échelles, la molécule ( $\beta$ ) (Équation 16) et le cristal ( $\chi^{(2)}$ ) (Équation 17).[44]

$$b_{IJK}(-2\omega, \omega, \omega) = \frac{1}{N_g} \sum_{ijk} \left( \sum_s^N \cos \theta_{Ii}^{(s)} \cos \theta_{Jj}^{(s)} \cos \theta_{Kk}^{(s)} \right) \beta_{ijk}(-2\omega, \omega, \omega) \quad \text{Équation 16}$$

$$\chi_{IJK}^2(-2\omega, \omega, \omega) = N f_I(2\omega) f_J(\omega) f_K(\omega) b_{IJK}(-2\omega, \omega, \omega) \quad \text{Équation 17}$$

$N$  : densité de molécules dans une maille unitaire du cristal.

$N_g$  : nombre de positions équivalentes dans la cellule unitaire.

$ijk$  : coordonnées moléculaires.

$IJK$  : axes liés au laboratoire.

## 1.1 ONL : propriétés générales

---

Dans l'expression donnée ci-dessus, le produit des cosinus exprime le changement de base entre le repère associé à la molécule et le repère associé au laboratoire (Annexe 5). Si l'échantillon cristallin est complètement caractérisé, les axes cristallographiques peuvent être liés directement aux axes du laboratoire. Ainsi,  $b_{\text{LJK}}$ , qui est la somme des propriétés ONL de second ordre des molécules sur une maille, reflète les propriétés ONL macroscopiques aux facteurs  $f$  près.

### 1.1.5 Applications de l'ONL de second ordre

L'expérience de Franken [4] est généralement considérée comme étant la première mise en évidence directe de l'ONL de second ordre : le faisceau d'un laser rubis est focalisé sur un cristal de quartz ; l'utilisation d'un prisme permet de séparer deux faisceaux en sortie, le fondamental et un faisceau de longueur d'onde moitié. Il s'agit de la Génération de Second Harmonique (GSH). Prenons l'exemple d'une onde lumineuse qui s'écrit comme la somme de deux ondes monochromatiques de pulsations  $\omega_1$  et  $\omega_2$  (Équation 18) :

$$E = E_1 \cos(\omega_1 t) + E_2 \cos(\omega_2 t) \quad \text{Équation 18}$$

En utilisant l'Équation 6, la polarisation non linéaire d'ordre 2 liée à la somme des deux ondes lumineuses incidentes est alors donnée par l'Équation 19 :

$$P^{(2)} = \chi^{(2)} \begin{Bmatrix} \frac{E_1^2}{2} \cos(2\omega_1 t) + \frac{E_2^2}{2} \cos(2\omega_2 t) \\ E_1 E_2 \cos((\omega_1 + \omega_2)t) \\ E_1 E_2 \cos((\omega_1 - \omega_2)t) \\ \frac{E_1^2 + E_2^2}{2} \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} 1 \\ 2 \\ 3 \\ 4 \end{Bmatrix} \quad \text{Équation 19}$$

1 : Génération de Second Harmonique (GSH)

2 : Génération de Fréquence Somme (GFS)

3 : Génération de Fréquence Différence (GFD)

4 : Réctification Optique (RO)

Les phénomènes de GSH, GFS et GFD sont utilisés dans l'instrumentation optique pour les applications suivantes : [45]

- l'obtention de nouvelles longueurs d'onde et de dispositifs accordables en longueurs d'onde, comme l'oscillateur paramétrique optique ;



## 1.1 ONL : propriétés générales

---

- les systèmes d'auto-corrélation permettant de mesurer des durées d'impulsion d'un faisceau laser ;
- les détections de signaux infrarouges. En effet les détecteurs classiques ont une mauvaise sensibilité et des temps de réponse lents dans le domaine IR. Une solution consiste à utiliser un signal de forte puissance dans l'infrarouge ou le visible dont les caractéristiques sont parfaitement connues. Additionné au faisceau IR à caractériser, la détection peut alors être effectuée dans le domaine du visible ou proche ultra-violet ;
- l'amplification d'un photon incident avec les oscillateurs paramétriques amplifiés permettant d'obtenir un faisceau femtoseconde de puissance suffisante pour les études de spectroscopie transitoire.

La rectification optique permet la création d'une polarisation statique dans le matériau. Une dernière grande application de l'ONL de second ordre est l'effet électro-optique ou effet Pockels qui consiste en une variation de l'indice de réfraction sous l'action d'un champ électrostatique.

### ***1.1.6 Matériaux organiques pour la GSH***

#### **1.1.6.1 Aspect moléculaire**

Au niveau microscopique, une valeur élevée de  $\beta$  est requise pour avoir des propriétés en ONL quadratique importantes. Seules les molécules non centro-symétriques possèdent un  $\beta$  non nul. Deux grandes familles de molécules ont été développées par l'ingénierie moléculaire. Ce paragraphe n'a pas la prétention de faire une bibliographie exhaustive, mais de donner quelques exemples illustratifs.

Les molécules dipolaires « push-pull » représentent la première famille de molécules [46, 47]: un groupe électro-accepteur (A) et un groupe électro-donneur (D) sont reliés par un « pont  $\pi$  conjugué » polarisable. La Figure 1 donne le schéma classique des molécules « push-pull » avec des exemples de groupes D, A et du pont conjugué. Les propriétés optiques linéaires de ce type de molécule sont caractérisées par un fort transfert de charge intramoléculaire (TCI) de faible énergie. Ces molécules sont également appelées molécules en forme de « bâtonnet », fortement unidimensionnelles et dipolaires, possédant une seule composante importante  $\beta_{333}$ , l'axe 3 représentant la direction de l'axe moléculaire.

## 1.1 ONL : propriétés générales

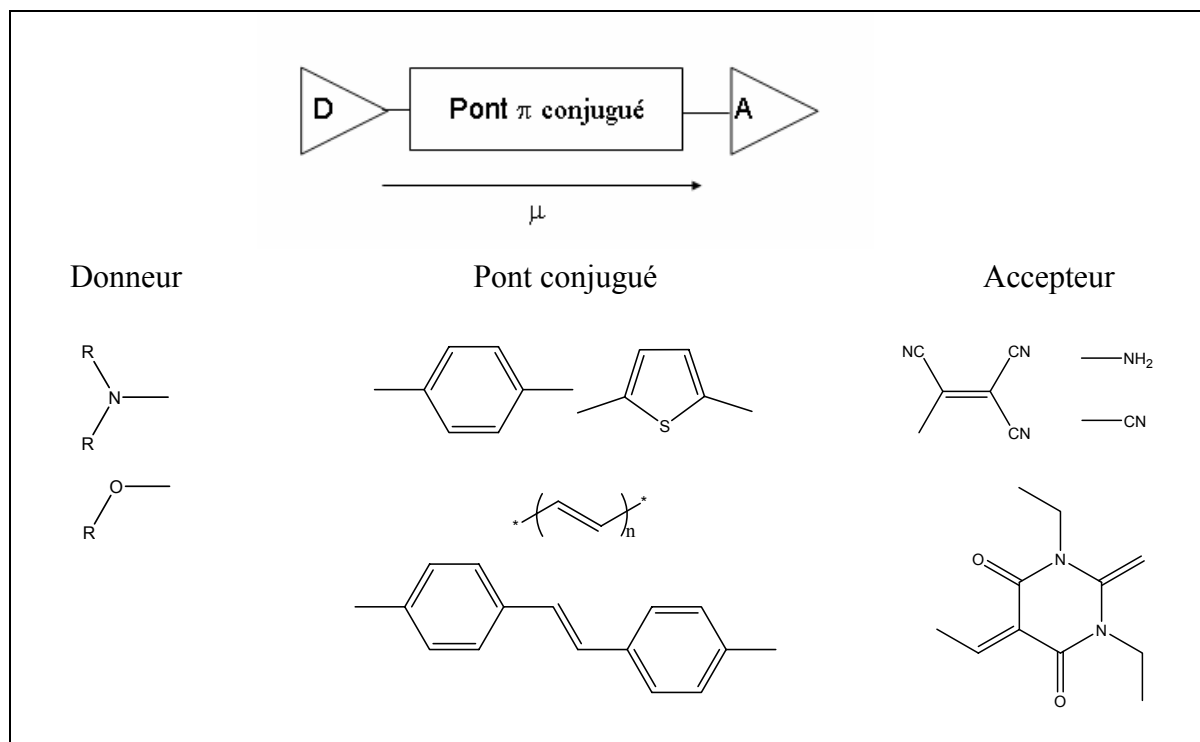


Figure 1 : Structure générale des molécules « push-pull » efficaces en GSH avec des exemples de groupes donneurs, accepteurs et de ponts conjugués.

Le Tableau 1 fournit plusieurs molécules de type « push-pull » actives en ONL de second ordre. Ces molécules sont caractérisées par le produit  $\mu\beta$  à la fréquence de mesure. Une valeur de  $\beta(0)$  (hyperpolarisabilité à fréquence nulle, cf. § 1.1.6.2.2) peut être extrapolée de la mesure expérimentale. La para-nitroaniline est un exemple de molécules parmi les plus simples avec une hyperpolarisabilité quadratique à fréquence nulle d'environ  $10 \times 10^{-30}$  esu.[46, 48] Le Disperse Red One (DR1) est également un composé de référence avec une valeur 40 fois plus importante que le para-nitroaniline.[46] Aujourd'hui les molécules actives en ONL de second ordre atteignent des valeurs pour  $\mu\beta$  (valeurs expérimentales obtenues par mesure EFISH, cf. § 1.1.7.1) supérieures à  $10000 \times 10^{-48}$  esu.[47, 49]

## 1.1 ONL : propriétés générales

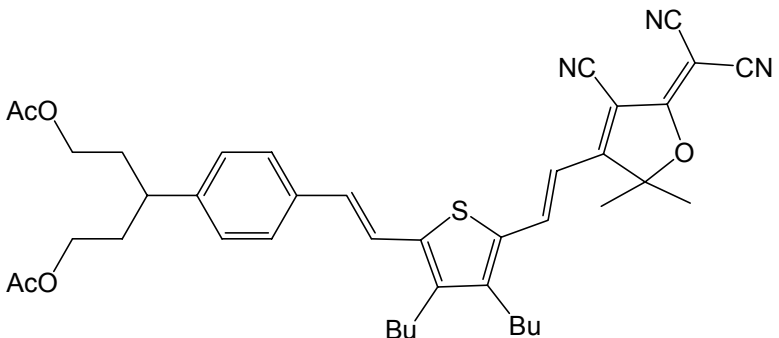
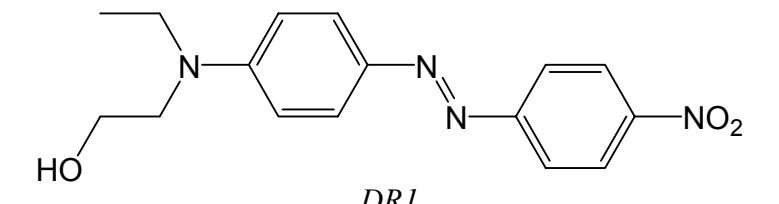
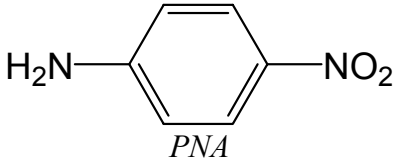
Molécules	$\mu \cdot \beta (\omega)$ $10^{-48}$ esu	$\beta(0)$ $10^{-30}$ esu
	17576 à 1907 nm [47, 49]	635
 <p style="text-align: center;"><i>DRI</i></p>	1090 à 1580 nm [46]	47
 <p style="text-align: center;"><i>PNA</i></p>	75 à 1580 nm [46]	9

Tableau 1 : Propriétés ONL quadratiques de quelques molécules actives en GSH.

La deuxième famille de molécules est celle des molécules octupolaires (Figure 2) qui possèdent une symétrie  $D_{3h}$ ,  $D_{2d}$  ou  $T_d$ . [50-52] Les molécules octupolaires (Tableau 2) ont une réponse en ONL de second ordre plus importante que leur homologue à géométrie linéaire et qui ne se limite pas à l'axe moléculaire (exemple comparé du 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzène et de son homologue linéaire le para-nitroaniline, [48]). A l'opposé des molécules « push-pull », ce type de molécules ne possède pas de dipôle permanent et la détermination de  $\beta$  est effectuée par mesure HRS (cf. § 1.1.7.1).

1.1 ONL : propriétés générales

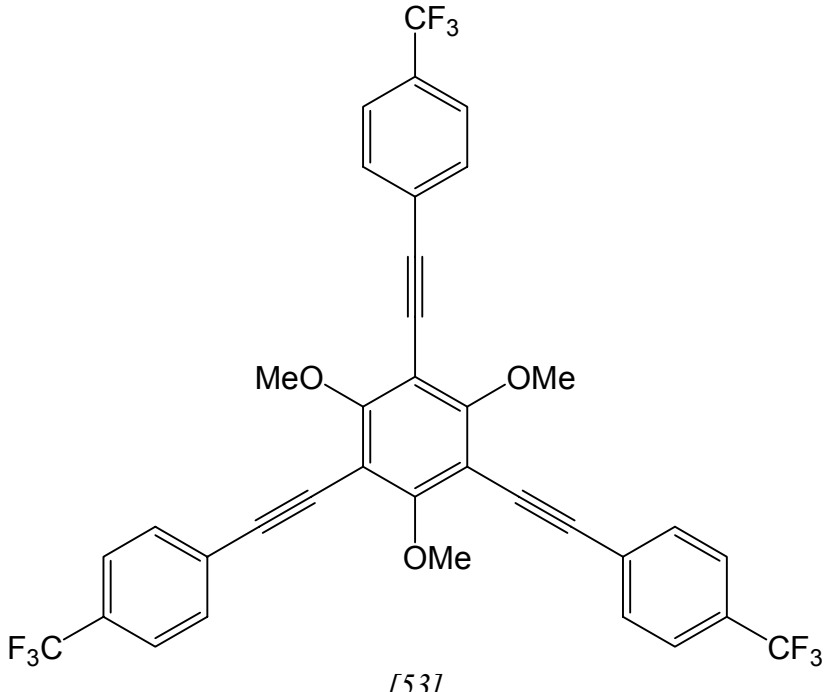
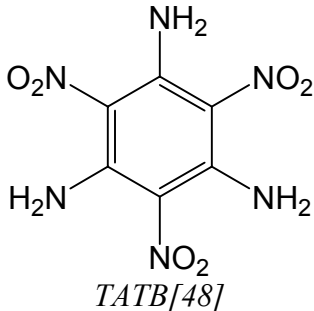
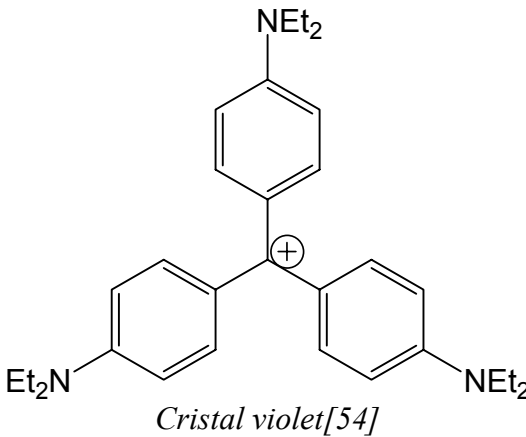
Molécules	 <p>[53]</p>	 <p>TATB[48]</p>	 <p>Cristal violet[54]</p>
$\beta(0) / 10^{-30}$ esu	13	20	170

Tableau 2 : Propriétés ONL quadratiques de quelques molécules octupolaires efficaces.

## 1.1 ONL : propriétés générales

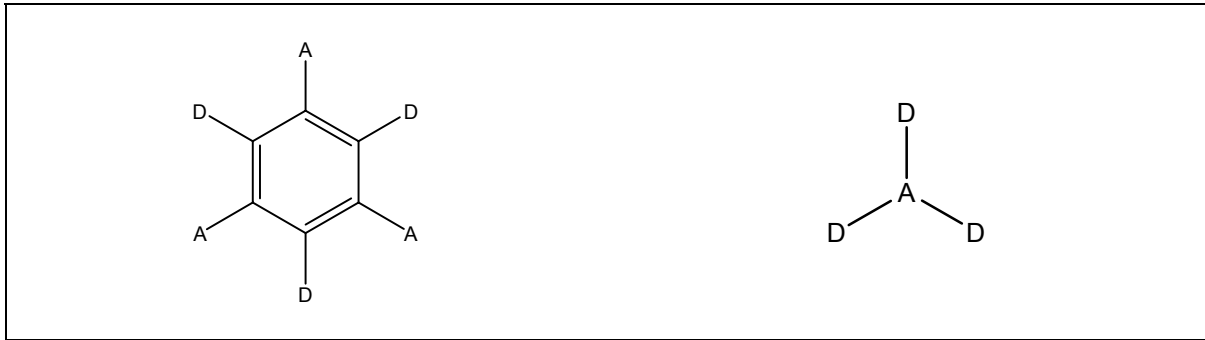


Figure 2 : Exemples de structures géométriques de molécules octupolaires.

### 1.1.6.2 Evaluation théorique de l'ONL de second d'ordre

#### 1.1.6.2.1 Méthode de sommation sur tous les états : « Sum over states »

La méthode de sommation sur tous les états est une méthode semi-empirique reconnue pour la détermination de  $\beta$ . [55, 56] Elle consiste en une approche semi-classique dans laquelle le champ électromagnétique est décrit de manière classique, alors que les molécules sont décrites de manière quantique. En raison de la grande mobilité des électrons, seuls les états électroniques sont supposés perturbés par le champ électrique. L'expression du moment dipolaire est obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger dépendant du temps (Équation 20) :

$$\mathbf{H}\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}$$

Équation 20

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{H}' = \mathbf{H}_0 - e \cdot \mathbf{E} \cdot \mathbf{r}$$

$H_0$  : hamiltonien moléculaire non perturbé.

$H'$  : hamiltonien de la perturbation (interaction dipolaire).

$r$  : opérateur de moment dipolaire.

$\hbar$  : constante de Planck/2 $\pi$ .

Soient  $E_n$  les valeurs propres de l'hamiltonien non perturbé et  $|n\rangle$  les états propres associés indépendants du temps. L'ensemble des fonctions de l'Équation 21 forme une base orthonormée de l'espace des états sur laquelle peut être développée la fonction d'onde  $\psi$ .

## 1.1 ONL : propriétés générales

$$\Psi_n = e^{-i\omega_n t} |n\rangle \quad (\text{avec } \omega_n = \frac{2\pi E_n}{h}) \quad \text{Équation 21}$$

Le moment dipolaire de la molécule s'écrit alors selon l'Équation 22.

$$\boldsymbol{\mu} = -e \langle \Psi | \mathbf{r} | \Psi \rangle \quad \text{Équation 22}$$

A partir de la théorie des perturbations dépendantes du temps, il est possible d'expliciter chaque terme des tenseurs de polarisabilité et d'hyperpolarisabilité. L'expression de l'hyperpolarisabilité de premier ordre, responsable de la GSH pour une onde incidente à la pulsation  $\omega$  est donnée par l'Équation 23.

$$\beta_{ijk}(-2\omega, \omega, \omega) = \frac{-e^3 \pi^2}{h^2} \sum_n \sum_n \left\{ \begin{array}{l} [\langle ijk \rangle + \langle ikj \rangle] \times \left( \frac{1}{(\omega_n + 2\omega)(\omega_n + \omega)} + \frac{1}{(\omega_n - 2\omega)(\omega_n - \omega)} \right) \\ + [\langle jki \rangle + \langle kji \rangle] \times \left( \frac{1}{(\omega_n + \omega)(\omega_n + 2\omega)} + \frac{1}{(\omega_n - \omega)(\omega_n - 2\omega)} \right) \\ + [\langle kij \rangle + \langle jik \rangle] \times \left( \frac{1}{(\omega_n - \omega)(\omega_n + \omega)} + \frac{1}{(\omega_n + \omega)(\omega_n - \omega)} \right) \end{array} \right\} \quad \text{Équation 23}$$

$$\langle ijk \rangle = \langle 0 | r_i | n' \rangle \langle n' | r_j | n \rangle \langle n | r_k | 0 \rangle$$

$\omega_n$  : pulsation correspondant à l'énergie de transition entre l'état fondamental et un état excité  $n$ .

$-e^3 \langle ijk \rangle$  : produit de trois moments de transition selon les coordonnées des atomes  $i, j, k$ , respectivement entre l'état fondamental et l'état  $|n'\rangle$ , l'état  $|n'\rangle$  et l'état  $|n\rangle$  et enfin l'état  $|n\rangle$  et l'état fondamental.

La connaissance des états propres d'une molécule permet de calculer chaque terme du tenseur d'hyperpolarisabilité. Ce calcul est assez lourd car il nécessite préalablement celui de nombreux états excités et de leurs moments de transition dipolaire. La double sommation sur tous les états excités étant impossible, le calcul doit être tronqué en ne considérant que les termes prépondérants, c'est-à-dire ceux qui correspondent à  $\omega_n$  proche de  $\omega$  ou de  $2\omega$ .

## 1.1 ONL : propriétés générales

### 1.1.6.2.2 Modèle à deux niveaux

Pour les molécules linéaires de type « bâtonnet » ayant un fort transfert de charge « push-pull », J. L. Oudar et D. S. Chemla postulent que la réponse quadratique de la molécule est en fait la somme de deux termes (Équation 24).[57]

$$\beta = \beta_{add} + \beta_{TC} \quad \text{Équation 24}$$

$\beta_{add}$  : terme additif considérant une interaction individuelle entre les substituants et le réseau  $\pi$ .

$\beta_{TC}$  : contribution du transfert de charge provenant de l'interaction entre le donneur et l'accepteur.

Dans le cas des molécules « push-pull »,  $\beta$  est dominé par  $\beta_{TC}$ . Le transfert de charge a été décrit tout d'abord par un modèle quantique à deux niveaux développés par J. L. Oudar et D. S. Chemla, ne considérant que l'interaction entre l'état fondamental (g) et le premier état excité (e) (Figure 3) ; on peut alors exprimer, pour une excitation à la pulsation  $\omega$ , la norme du tenseur hyperpolarisabilité sous la forme de l'Équation 25. Il s'agit d'un cas simplifié de la sommation sur tous les états (cf. 1.1.6.2.1). On considère en général que  $\beta_{TC}$  se réduit à un terme du tenseur  $\beta$  selon l'axe donneur-accepteur de la molécule.

$$\beta_{TC} = \frac{3(\mu_{ge})^2 \Delta\mu}{2(\hbar\omega_0)^2} \underbrace{\frac{\omega_0^4}{(\omega_0^2 - 4\omega^2)(\omega_0^2 - \omega^2)}}_{F(\omega, \omega_0)} = \beta_0 F(\omega, \omega_0) \quad \text{Équation 25}$$

$\mu_{ge}$  : moment de transition dipolaire de l'état fondamental (g) vers l'état excité (e).

$\hbar\omega_0$  : énergie de transition entre les deux états égale à  $E_e - E_g$ .

$\Delta\mu$  : différence entre le moment dipolaire de l'état excité et celui de l'état fondamental égale à  $\mu_{ee} - \mu_{gg}$ .

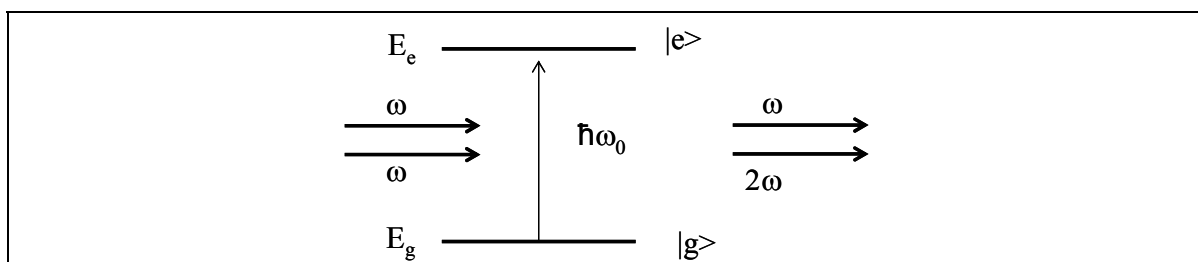


Figure 3 : Schéma du modèle à deux niveaux

## 1.1 ONL : propriétés générales

---

L'hyperpolarisabilité à la fréquence  $\omega$  s'écrit comme le produit de l'hyperpolarisabilité à la fréquence nulle par un facteur de dispersion. Le signe de  $\beta_0$  est donné par  $\Delta\mu$ . La fonction  $F(\omega, \omega_0)$  diverge lorsque  $\omega$  ou  $2\omega$  s'approche de  $\omega_0$ . L'hyperpolarisabilité de premier ordre prend des valeurs importantes lorsque la pulsation du faisceau fondamental ou de second harmonique est proche de la résonance, c'est-à-dire dans la bande d'absorption du composé. L'hyperpolarisabilité quadratique augmente si  $\mu_{ge}$  et  $\Delta\mu$  sont grands, ce qui est en accord avec les molécules de type « push-pull ». Ainsi le modèle à deux niveaux convient particulièrement pour des molécules de type « push-pull » avec un fort transfert de charge.

En s'appuyant sur le modèle à deux niveaux, la modélisation des propriétés ONL de certaines molécules peut être décrite comme étant la contribution de plusieurs transitions : entre l'état fondamental et le premier état excité, entre l'état fondamental et le deuxième état excité,.... Par ailleurs, notamment dans le cas des molécules octupolaires, des modèles faisant intervenir 3, 4 ou 5 états sont utilisés.[58, 59]

### 1.1.6.3 Aspects macroscopiques

#### 1.1.6.3.1 Introduction

Comme les matériaux efficaces en GSH doivent présenter un agencement moléculaire anisotrope, la non centro-symétrie peut être obtenue de plusieurs façons.[7]

- Les couches de Langmuir-Blodgett (LB) permettant d'obtenir des matériaux organiques organisés constituent une première solution. La partie active en ONL est polaire. Puis en greffant sur le groupe électro-donneur ou électro-accepteur un substituant hydrophobe, l'organisation du matériau est gouvernée par les interactions favorables hydrophobe-hydrophobe/hydrophile-hydrophile et les répulsions hydrophile/hydrophobe. Pour assurer la non centro-symétrie de l'édifice, une couche tampon non active peut être intrercalée entre deux couches actives ONL. Néanmoins l'ordre initial est difficile à conserver au fur et à mesure des dépôts successifs. Le 4-nitro-4-N-octadecylazobenzène est le premier exemple dans la littérature avec un  $\chi^{(2)}$  de  $4,2 \times 10^{-8}$  esu pour une épaisseur de film de 20 à 30 Å (Figure 4).[60]



## 1.1 ONL : propriétés générales

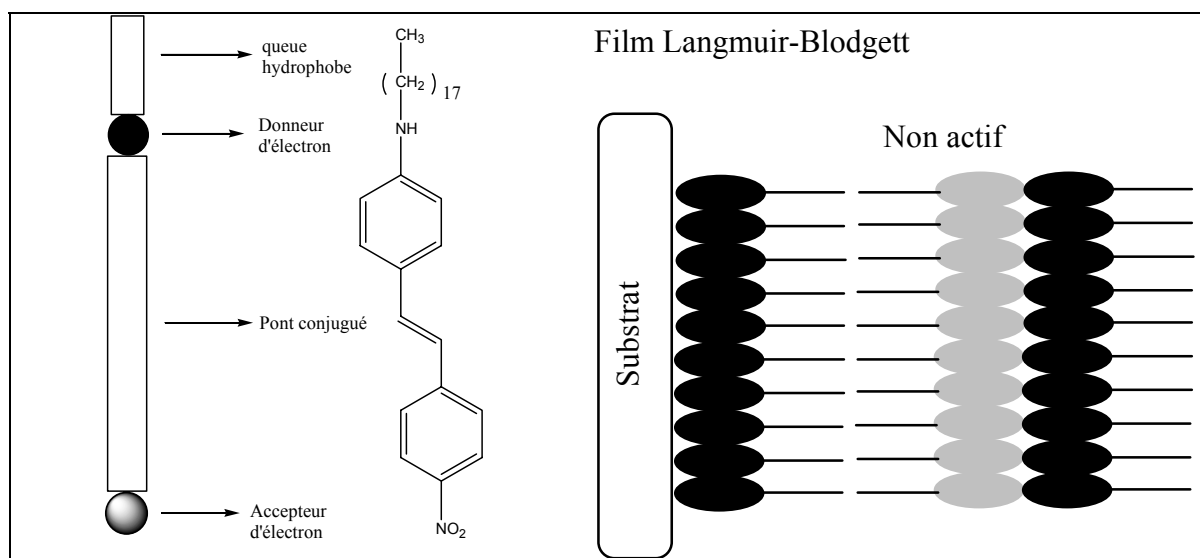


Figure 4 : Premier exemple de film Langmuir-Blodgett actif en ONL de second ordre.

- Des couches auto-assemblées peuvent être obtenues par greffage sur des surfaces (verres) de molécules actives en ONL possédant des fonctions siloxanes (Figure 5).[61]

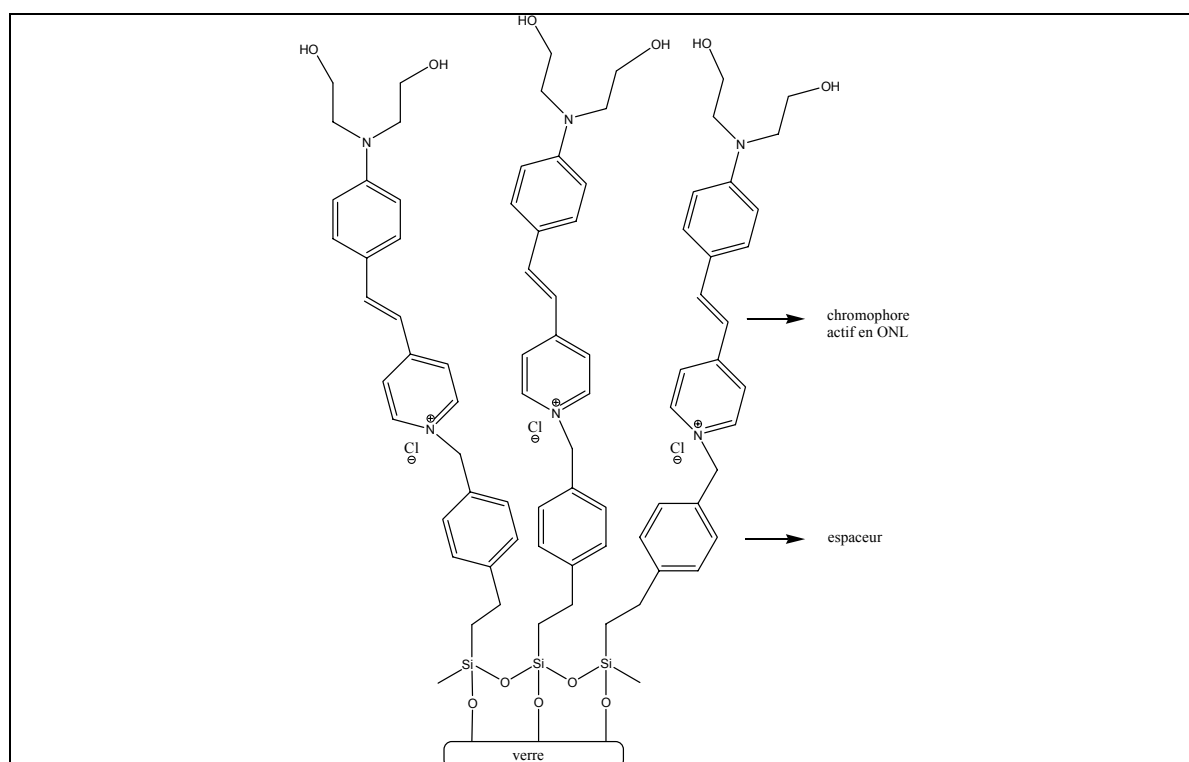


Figure 5 : Exemple de couches auto-assemblées présentant un  $\chi^{(2)}$  de  $9 \times 10^{-7}$  esu .

## 1.1 ONL : propriétés générales

---

- Les films de polymère sont une des voies les plus étudiées. Le chromophore actif en ONL est soit mélangé au polymère (système dopé), soit greffé chimiquement ou encore réticulé. L'inconvénient des polymères est la centro-symétrie des molécules dans le matériau due à une répartition isotrope de l'orientation des molécules. Il faut alors orienter les molécules pour obtenir un signal de GSH. L'orientation des molécules dans le polymère est réalisée classiquement de la manière suivante : le matériau est déposé sous forme de couche mince, puis chauffé jusqu'à la température de transition vitreuse ( $T_g$ ). Puis, l'orientation des molécules dipolaires est effectuée en soumettant le matériau à un champ électrique statique. Tout en maintenant le champ électrique, la température est abaissée et les chromophores actifs en ONL sont piégés dans la direction de polarisation.[3] L'orientation peut également se faire par l'action de photons. Elle peut être combinée à l'action du champ électrique (orientation photo-assistée) ou même être utilisée seule.[59, 62] Cette orientation « tout optique » permet d'orienter des molécules octupolaires ne possédant pas de dipôle permanent et sans avoir à chauffer : le mécanisme consiste en un pompage optique sélectif en superposant deux faisceaux lasers de pulsations  $\omega$  et  $2\omega$ , accompagné d'une rotation des molécules s'orientant alors dans le matériau. Le défaut commun aux deux techniques est la relaxation de l'orientation des chromophores dans le temps.
- Enfin, la dernière des méthodes est l'obtention de cristaux dont la structure appartient à un groupe de symétrie non centro-symétrique. Dans ce cas, l'orientation des molécules, primordiale pour l'existence de propriétés ONL dans le cristal, est difficile à prévoir.

### 1.1.6.3.2 Cristaux organiques

L'avantage des cristaux organiques est évident en raison de la stabilité temporelle et de l'extension spatiale élevées de l'orientation par rapport à celles obtenues en matrice polymère ou dans les couches auto-assemblées et films LB. Mais une grande difficulté est l'obtention de cristaux non centro-symétriques. A partir de molécules fortement actives de type « push-pull », les dipôles cristallisent souvent « tête-bêche » (minimisation de l'interaction de Van der Waals dipôle-dipôle). Parmi les stratégies adoptées pour éviter cette cristallisation centro-symétrique, on peut citer les suivantes : [7]

- l'utilisation de molécules chirales énantiomériquement pures (exemple du méthyl-(2,4-dinitrophényl)-aminopropanoate MAP),

## 1.1 ONL : propriétés générales

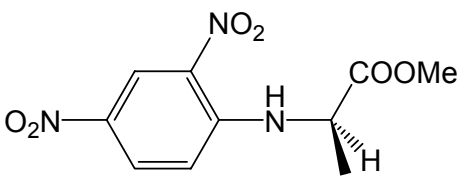
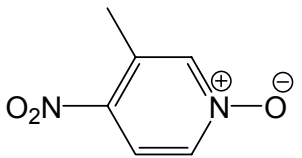
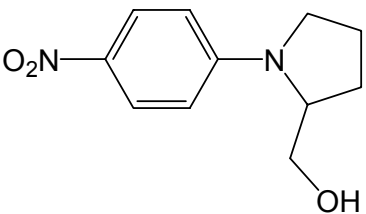
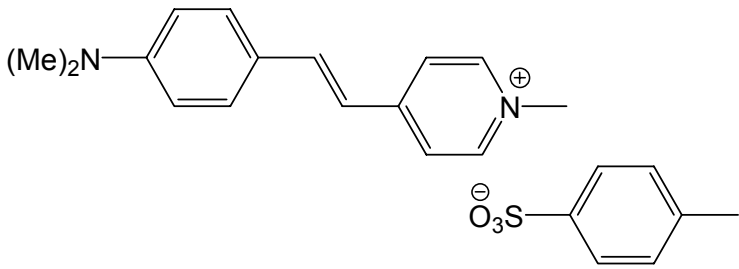
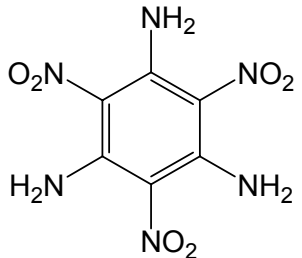
Nom	Molécule	Test de poudre / urée	$d_{IJ}$ maximum (pm/V)
MAP [63]		10	$d_{22}=18,4$
POM [64]		13	$d_{14}=10$ (1064 nm)
NPP [65]		154	$d_{21}=81$ (1064 nm)
DAST [66]			$d_{11}=475$ (1907 nm)
TATB [48]		3	

Tableau 3 : Cristaux efficaces en ONL de second ordre.

## 1.1 ONL : propriétés générales

---

- l'emploi de molécules dont le moment dipolaire permanent est faible (évitant la cristallisation « tête-bêche ») mais possédant une forte hyperpolarisabilité grâce à un moment de transition vers l'état excité élevé. C'est le cas du 3-méthyl-4-nitropyridine-1-oxyde POM,[64]
- l'utilisation de molécules apolaires telles que les molécules octupolaires, c'est le cas du TATB ou cristal violet,[48]
- la création d'interactions supérieures aux forces dipôle-dipôle telle que les liaisons hydrogène (exemple, N-(4-nitrophényl)-(L)-prolinol NPP [67]) ou d'interactions coulombiennes dans le cas de cristaux ioniques (sels de stilbazolium DAST). Pour le NPP, la stratégie qui consiste à utiliser des molécules chirales est également mise en œuvre.

L'ensemble de ces molécules sont présentées dans le Tableau 3 avec leur efficacité en GSH en poudre et pour des monocristaux. Par comparaison avec les cristaux inorganiques classiques utilisés en doublage de fréquence (BBO  $d_{22}=1,6$  pm/V, KDP  $d_{36}=0,44$  pm/V), certains cristaux organiques présentent de meilleures propriétés ONL intrinsèques.

### ***1.1.7 Mesures des propriétés ONL***

#### **1.1.7.1 Mesure des propriétés moléculaires $\beta$**

La mesure de  $\beta$  caractérisant les propriétés ONL de second ordre pour les molécules s'effectue en solution. Il existe trois grandes méthodes : le solvatochromisme, la génération de second harmonique induite par l'application d'un champ électrique EFISH (mesure cohérente)[68, 69] et la diffusion harmonique de la lumière (méthode incohérente) (Figure 6).[54, 70]

La première méthode est la plus ancienne car elle ne nécessite pas de laser et une simple mesure du spectre d'absorption UV-visible dans différents solvants est nécessaire. On applique le modèle quantique à deux niveaux (Équation 25). Trois termes sont à déterminer :  $\mu_{ge}$  (moment de transition dipolaire de l'état fondamental  $g$  vers l'état excité  $e$ ),  $\hbar\omega_0$  (énergie de la transition entre les deux états),  $\Delta\mu$  (différence entre le moment dipolaire de l'état excité et celui de l'état fondamental). Les deux premiers termes sont déterminés simplement par enregistrement de spectres d'absorption UV-visible. La longueur d'onde du maximum de la bande d'absorption la plus faible en

## 1.1 ONL : propriétés générales

---

énergie donne  $\hbar\omega_0$  et l'aire de cette bande est proportionnelle à  $\mu_{ge}^2$ . Le troisième terme se calcule en deux temps : tout d'abord on mesure le moment dipolaire de l'état fondamental grâce à la méthode de Debye-Guggenheim,[71] puis on détermine celui de l'état excité en utilisant la mesure de la longueur d'onde du maximum d'absorption dans différents solvants. La faiblesse de cette méthode indirecte vient du fait qu'elle ne s'applique qu'aux molécules possédant un fort caractère « push-pull ». En effet, la transition dominante ne correspond pas toujours à la première transition électronique.

La deuxième méthode, la technique dite EFISH (Electric Field Induced Second Harmonic) mesure directement la GSH d'une solution contenant le composé à étudier. Elle permet de déterminer le produit de la projection de l'hyperpolarisabilité  $\beta$  sur le moment dipolaire  $\mu$  par le moment dipolaire, soit  $\mu\cdot\beta$ . La centro-symétrie naturelle de la solution est brisée par l'application d'un fort champ électrique. La mesure de  $\mu$  permet d'en déduire une valeur de  $\beta_{vec}$ , projection de  $\beta$  sur  $\mu$ . Il s'agit d'une méthode cohérente utilisant la lumière transmise dans la direction de la lumière incidente, mais qui ne s'applique qu'à des molécules possédant un moment dipolaire permanent élevé pour pouvoir s'aligner dans la direction du champ électrique. De plus, seule la projection  $\beta_{vec}$  est mesurable. Les molécules octupolaires, ne possédant pas de dipôle permanent, ne peuvent être étudiées par cette technique. Cette méthode sera détaillée dans le § 2.5.1.

La troisième méthode repose sur une mesure de la diffusion harmonique de la GSH de molécules en solution. Cette technique se nomme diffusion harmonique de la lumière (DHL), également appelée diffusion hyper-Rayleigh (Hyper-Rayleigh Scattering, HRS). L'isotropie du milieu est brisée localement par des fluctuations de l'orientation due à l'agitation thermique qui dépend de l'environnement expérimental. Le schéma de l'expérience est représenté Figure 6. L'intensité de GSH diffusée incohérente est détectée dans la direction perpendiculaire au faisceau incident. La mesure consiste à faire varier l'angle  $\varphi$  et à étudier l'intensité de second harmonique dans la direction Y en fonction de cet angle. L'intensité totale est donnée par l'Équation 26.

$$I_X^{2\omega} + I_Z^{2\omega} = I^{2\omega}(\varphi) = gN\left(\langle\beta_{xxx}^2\rangle + \langle\beta_{zxx}^2\rangle\right)\cos^2\varphi + 2\langle\beta_{zxx}^2\rangle\sin^2\varphi(I^\omega)^2 \quad \text{Équation 26}$$

*g* : constante qui dépend de l'environnement expérimentale.

*N* : nombre de molécules par unité de volume.

Cette méthode permet la détermination de différents termes du tenseur  $\beta$  et peut s'appliquer à des molécules sans moment dipolaire, tels que les octupôles.

## 1.1 ONL : propriétés générales

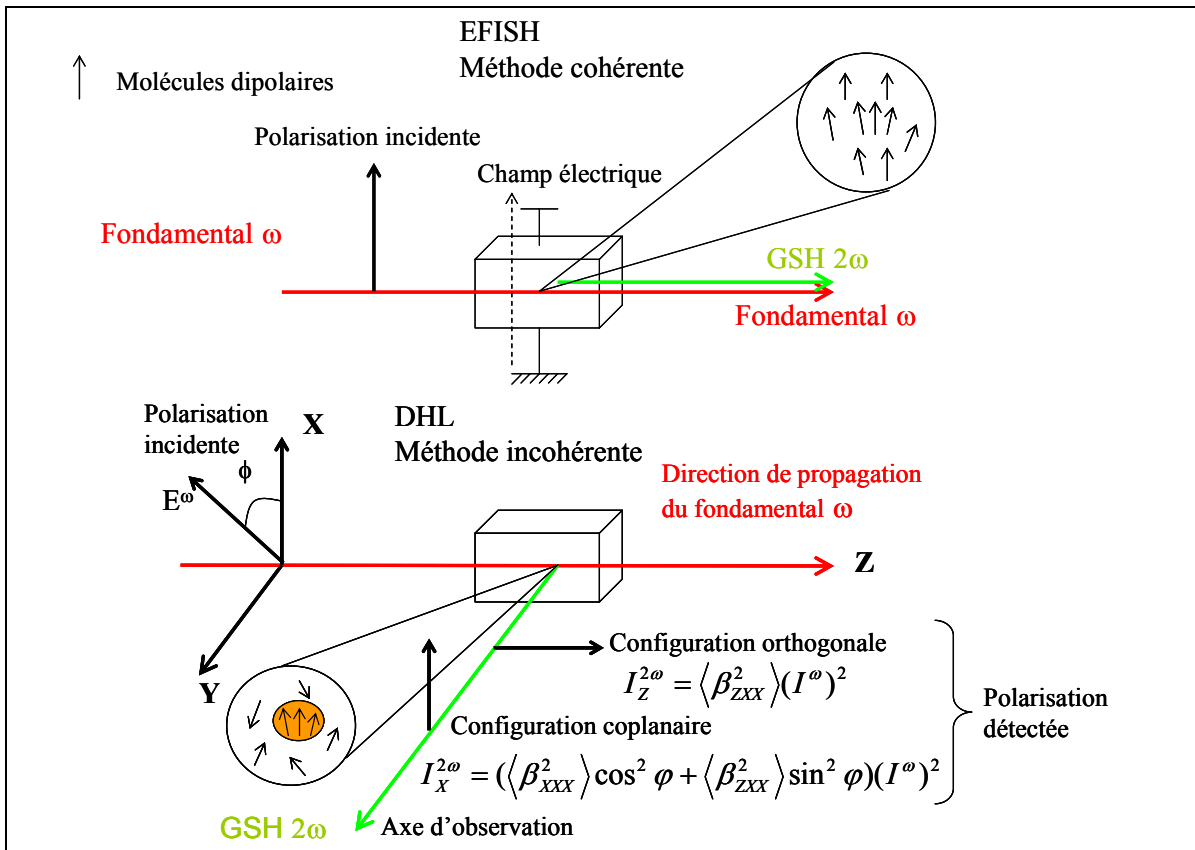


Figure 6 : Représentation schématique des expériences EFISH et DHL.

### 1.1.7.2 Mesure des propriétés macroscopiques $\chi^{(2)}$

La détermination des propriétés ONL de second ordre macroscopiques se base sur une mesure comparative de l'intensité de GSH du matériau étudié et de celle d'un composé de référence. Des premières estimations de ces propriétés peuvent être obtenues par le test de poudre de Kurtz et Perry.[72] Comme son nom l'indique, cette méthode consiste à mesurer l'intensité de GSH générée par un échantillon de poudre polycristalline et à la comparer à celle d'une poudre polycristalline d'urée. L'intensité de GSH dépend non seulement de  $\chi^{(2)}$  mais également de l'indice de réfraction, de la taille et de l'orientation des cristaux. Il est impossible d'accéder ainsi aux termes du tenseur  $\chi^{(2)}$  par cette méthode. Cela dit, elle constitue une première approche pour comparer l'efficacité de GSH de différentes molécules.

Dans le cas des échantillons cristallins, la détermination rigoureuse de  $\chi^{(2)}$  nécessite l'obtention de monocristaux à faces parallèles. L'intensité de GSH s'écrit alors (Équation 27) : [8]

## 1.1 ONL : propriétés générales

---

$$I^{2\omega} = \frac{512\pi^3 \omega^3}{c^3} \frac{\chi_{eff}^2}{n_\omega^2 n_{2\omega}} I_\omega^2 \left[ \frac{\sin(\Delta k l / 2)}{\Delta k l / 2} \right]^2 \quad \text{Équation 27}$$

$\omega$  : pulsation fondamentale.

$c$  : célérité de la lumière.

$\Delta k$  : vecteur d'onde égal à  $\pi/l_c$ .

$l_c$  : longueur de cohérence égale à  $\lambda/(4(n_{2\omega}-n_\omega))$ .

$\chi_{eff}$  : terme efficace du tenseur selon la polarisation du faisceau fondamental.

$n_{\omega,2\omega}$  : indice de réfraction à la pulsation  $\omega$  et  $2\omega$ .

$l$  : épaisseur de l'échantillon sondé par le faisceau fondamental.

Cette formule ne tient pas compte des facteurs de transmission de l'onde fondamentale et de la seconde harmonique aux interfaces. Une étude en fonction de certains plans de polarisation du faisceau incident définis par rapport à la structure des cristaux permet d'accéder aux termes actifs de  $\chi^{(2)}$  représentés par «  $\chi_{eff}^{(2)}$  ».

## 1.2 Commutation des propriétés ONL

Le concept de commutation des propriétés ONL peut être perçu au niveau de deux échelles différentes : la première est la commutation moléculaire qui a suscité depuis quelques années un grand intérêt pour ses nombreuses perspectives avec l'objectif final d'atteindre l'autre échelle, la commutation macroscopique de matériau. Cela passe par la synthèse et la fabrication de matériaux qui possèdent des propriétés macroscopiques électroniques, optiques, magnétiques dont la commutation peut être effectuée via différents stimuli : électrique, magnétique, photons... Les recherches se concentrent sur le changement des propriétés au niveau moléculaire qui devrait se propager au niveau macroscopique du matériau.

Dans une vision classique D- $\pi$ -A des molécules actives en ONL (molécule type « push-pull », cf. § 1.1.6.1), le changement des propriétés ONL de second ordre peut être réalisé en modifiant les propriétés électroniques d'une seule ou toutes les unités actives en ONL. Aussi, B. Coe en 1999 a défini trois types de modulation :[13]

- Type I : diminution du caractère donneur de D par oxydation ou transfert de proton au donneur D,
- Type II : diminution du caractère accepteur de A par réduction ou déprotonation de A,

## 1.2 Commutation des propriétés ONL

- Type III : modification du pont  $\pi$  avec augmentation ou diminution de la conjugaison.

Les exemples de modulation de GSH ont depuis augmenté et nous verrons qu'il est difficile de catégoriser toutes les modulations de GSH selon ces trois types. De plus nous pouvons envisager une modulation de la GSH macroscopique sans modifier les propriétés moléculaires des molécules mais en jouant sur la structure et l'agencement des molécules dans le matériau.

### 1.2.1 Modulation en solution (échelle microscopique)

Dans une vision classique du commutateur, la molécule doit aussi posséder au moins deux formes stables (bistables) qui présentent des propriétés ONL différentes.

En solution, la commutation de la GSH se caractérise par une modulation des propriétés moléculaires d'ONL de second ordre, i.e.  $\beta$ . Il existe de nombreux exemples de modulation de la GSH qui utilisent des processus photo-induits, des réactions d'oxydo-réduction ou acido-basiques.

#### 1.2.1.1 Utilisation de la lumière comme stimulus

Lehn *et al.* ont montré l'utilisation fructueuse d'un dérivé du diaryléthène.[9, 73] Cette famille de molécules est photochrome et possède une stabilité photochimique même à haute température (100 °C). L'irradiation UV à 365 nm provoque une photo-cyclisation. La réaction retour est effectuée en irradiant à une longueur d'onde supérieure à 600 nm. Lors de la photo-cyclisation, dans le cas de la molécule fermée, la conjugaison augmente et  $\beta$  augmente de même façon (Type III). La molécule représentée Figure 7 présente pour sa forme ouverte, une valeur  $\mu\beta(0)$  de  $127 \times 10^{-48}$  esu, et pour sa forme fermée une valeur quatre fois plus importante,  $\mu\beta(0)$  de  $620 \times 10^{-48}$  esu.

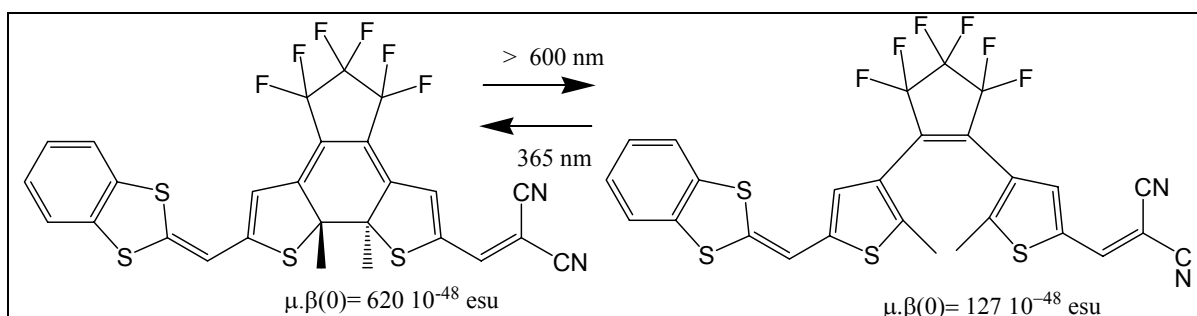


Figure 7 : Commutation de GSH par photo-cyclisation et modification du pont conjugué.



## 1.2 Commutation des propriétés ONL

Un autre exemple de l'utilisation du photon comme réactif est l'isomérisation cis-trans de la protéine bactériorhodopsine (bR), employée dans la nature comme pompe à proton photo-activée. Le photocycle du bR implique une série d'espèces fondamentales selon la séquence bR (570 nm) → K (620 nm) → L (550 nm) → M (410 nm) → N (520 nm) → O (640 nm) → bR (570 nm) (Figure 8). Le chromophore bR est un dérivé du 6-s-trans-rétinal qui est attaché de manière covalente par une liaison de type base de Schiff à une lysine du squelette de la protéine. La formation de K provient d'une rotation Z-E et la déprotonation du composé K donne le composé M. Les caractéristiques en ONL de bR ont été mesurées par la technique HRS et  $\beta(1064 \text{ nm}) = 2100 \times 10^{-30}$  esu. L'étude sur le composé modèle 6-s-cis-rétinal montre que l'isomérisation et la déprotonation causent une diminution de  $\beta$ . L'isomérisation modifie le pont conjugué (Type III) et la déprotonation modifie la force de l'accepteur (Type II) (Figure 9).[74]

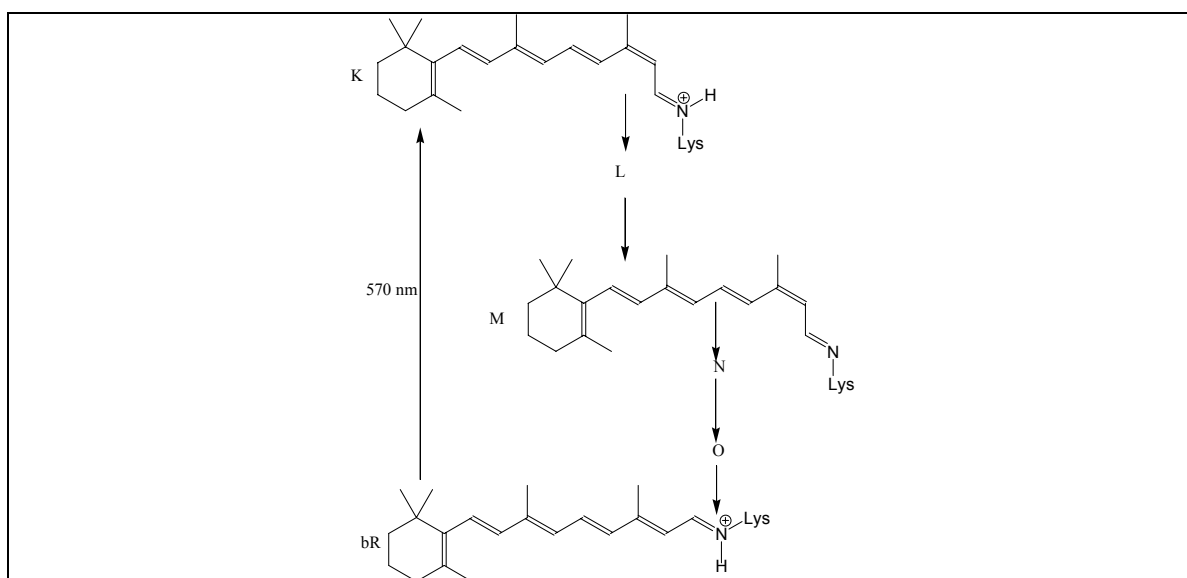


Figure 8 : Photocycle de la bactériorhodopsine.

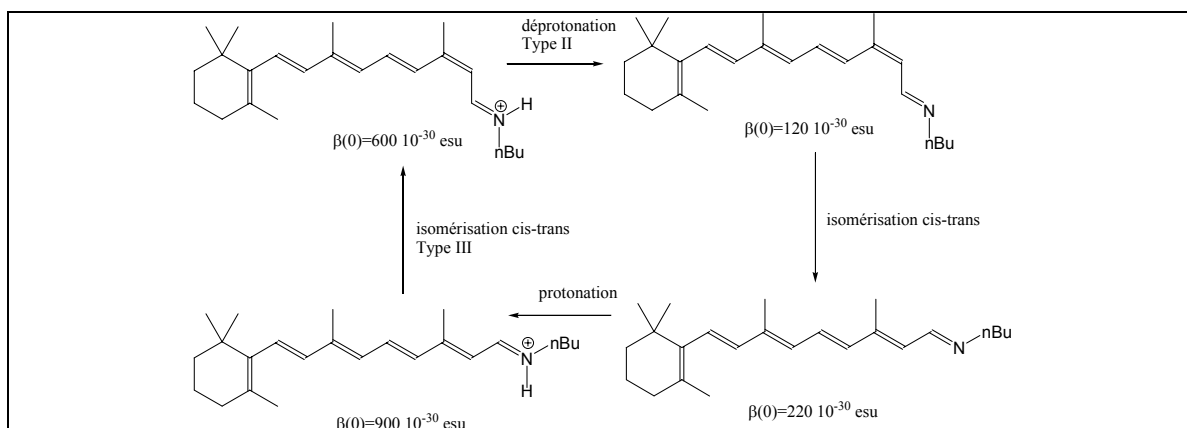


Figure 9 : Détermination de  $\beta(0)$  par HRS de la molécule modèle du 6-s-cis-rétinal dans le méthanol.

## 1.2 Commutation des propriétés ONL

Un dernier exemple de photo-modulation en solution peut être donné par la protonation photo-induite transformant le composé incolore du 2-(2,4-dinitrobenzyl)pyridine (DNBP) en son tautomère de couleur bleue en deux étapes (Figure 10). Lehn *et al.* ont suggéré que ce type de composé pouvait être utilisé en tant que matériau photo-commutateur en ONL. Un avantage du DNBP est la possibilité d'observer la réaction photochrome même en phase solide. Aussi, la commutation à l'état cristallin pourrait être envisagée. Pour confirmer le potentiel de ce type de molécules pour l'obtention de commutateur de GSH, un grand nombre de dérivés ont été synthétisés et étudiés en HRS. L'étude montre l'influence du pont conjugué sur la valeur de  $\beta(0)$  (Type III) mais l'étude en phase solide n'a pas été encore effectuée (Figure 11).[10]

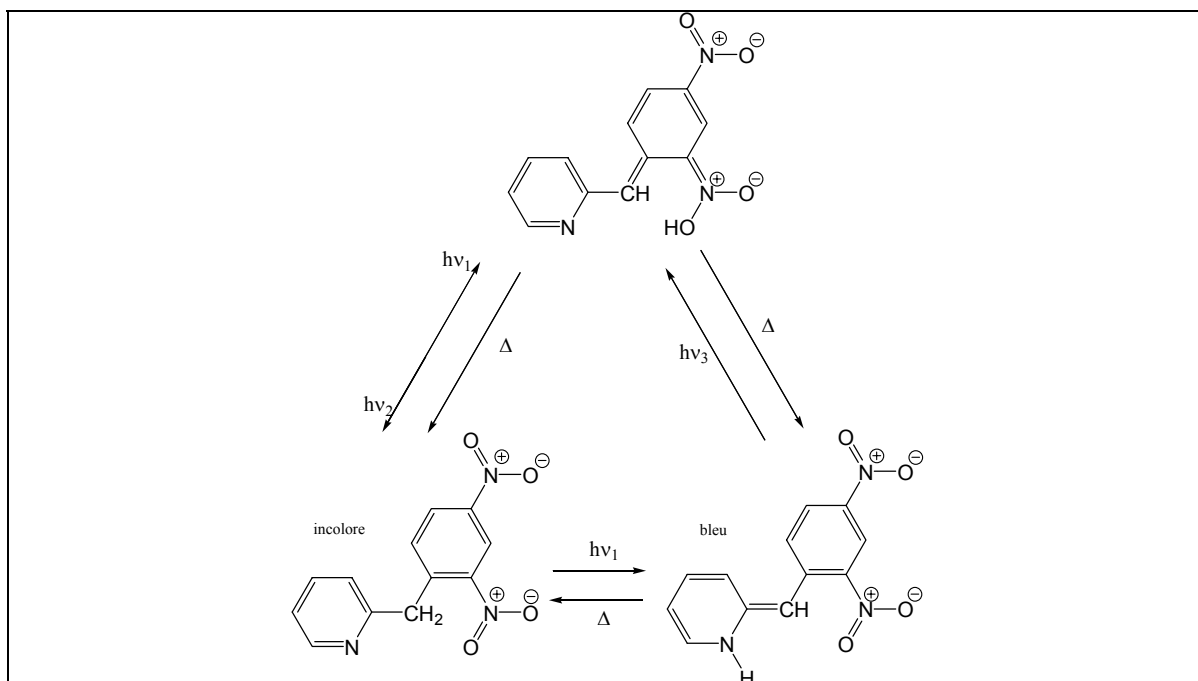


Figure 10 : Photo-tautomérisation du DNBP à l'état cristallin..

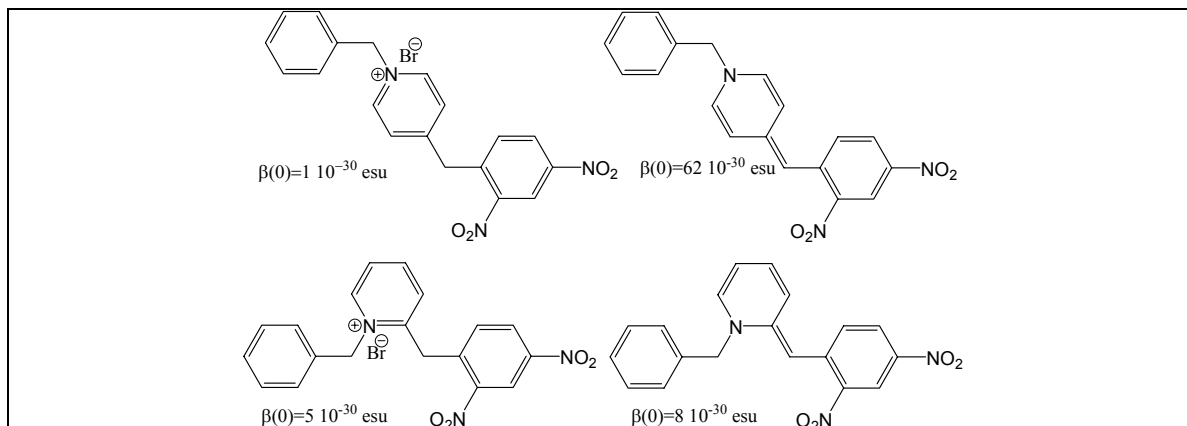


Figure 11 : Mesure HRS de molécules modèles du DNBP dans l'acétonitrile.

### 1.2.1.2 Utilisation de l'électron comme stimulus

Il existe différents exemples de réaction d'oxydo-réduction étant à l'origine de la modulation de la GSH.[15-17] En utilisant des mesures HRS, Coe *et al.* ont montré que les complexes de ruthénium(II) bipyridinium possèdent une très grande variation de  $\beta$  associée à celle du transfert de charge métal-ligand (MLCT) (Figure 12). L'oxydation de Ru(II) entraîne une diminution de la GSH d'un rapport 1000. Ce fut le premier exemple de modulation du groupe donneur par oxydation (Type I).

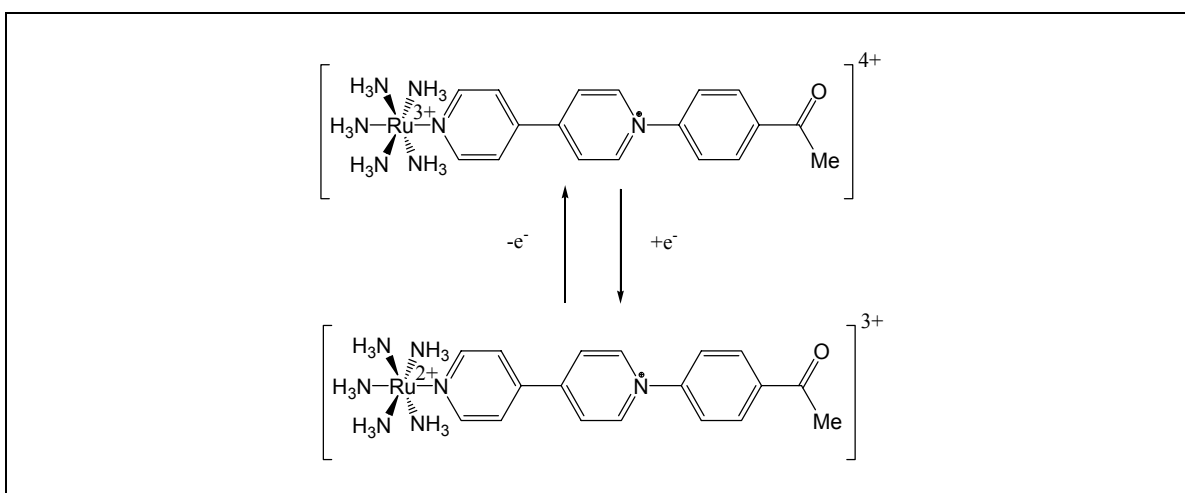


Figure 12 : Complexe de Ru(II) présentant une commutation efficace de la GSH par oxydo-réduction.

### 1.2.1.3 L'utilisation du proton comme stimulus

Il existe des exemples dans la littérature de modulation des propriétés ONL en utilisant une réaction acido/basique.[18, 19] Par exemple, la force du groupe donneur peut être aussi abaissée par protonation. Une chute réversible de  $\beta$  a été montrée pour un dérivé du fullerène, lorsque le groupe donneur diméthylamino subit une protonation (Figure 13). Le signal initial HRS est régénéré après addition de base de Hünig (N-éthyl-diisopropylamine). [19]

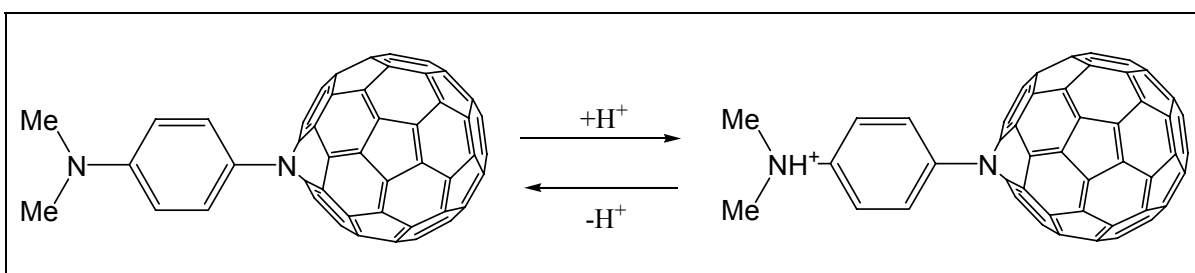


Figure 13 : Protonation diminuant l'hyperpolarisabilité quadratique.

## ***1.2.2 Modulation sur des matériaux (échelle macroscopique)***

Comme nous l'avons montré dans le paragraphe précédent, il existe de nombreux exemples de modulation de GSH en solution. Les chercheurs ont ensuite tenté d'étendre cette modulation au matériau en ayant à l'esprit la réalisation de la commutation macroscopique d'origine moléculaire. Aussi, les premiers exemples de modulation macroscopique sont apparus pour des suspensions, films polymères ou LB contenant les molécules actives ONL commutables. La propriété de commutation est supposée provenir essentiellement des propriétés de la molécule. Mais il est encore difficile de bien comprendre tous les phénomènes mis en jeu car la structure du matériau modifie le signal de GSH (cf. § 1.1.7.2), via un changement d'orientation des propriétés anisotropes, de la longueur de cohérence, de l'indice de réfraction....

Son *et al.* ont observé à 532 nm une diminution de la GSH d'une suspension de membrane violette de la bactérie *Halobacterium halobium* qui contient des chromophores de bR orientés. La formation de M après irradiation à 570 nm entraîne une chute de la GSH de 60 % qui s'explique par les propriétés ONL de bR (cf. § 1.2.1). Après un cycle complet, la valeur initiale est retrouvée.[75]

Delaire *et al.* ont montré qu'en irradiant à 488 nm des films polymères préalablement orientés de DR1 (cf. § 1.1.6.1) dans le PMMA (polyméthacrylate de méthyle), une diminution de la GSH à 532 nm irréversible (30%) suivie d'une diminution réversible (30%) était observée.[25] La modulation des propriétés de GSH sur le matériau est observée dans des échelles de la seconde, due à une isomérisation partielle trans-cis du DR1. La forme cis est instable et retourne thermiquement à la forme trans. Le déclin irréversible est dû à un certain nombre de molécules ne revenant pas dans leur orientation initiale lors du retour vers l'isomère trans. Cette modulation est supposé due à une perte de l'ordre initialement créé. La modulation réversible est supposée due à un changement de  $\beta(0)$  entre la forme cis et trans. Des calculs semi-empiriques MNDO ont montré que la forme cis possédait une hyperpolarisabilité quadratique 5 fois plus faible que celle de la forme trans,  $8,4 \times 10^{-30}$  esu et  $44 \times 6.10^{-30}$  esu respectivement. La géométrie non plane dans le cas de la forme cis (gène stérique) diminue la conjugaison entre les groupes électro-donneur et électro-accepteur (Figure 14).

## 1.2 Commutation des propriétés ONL

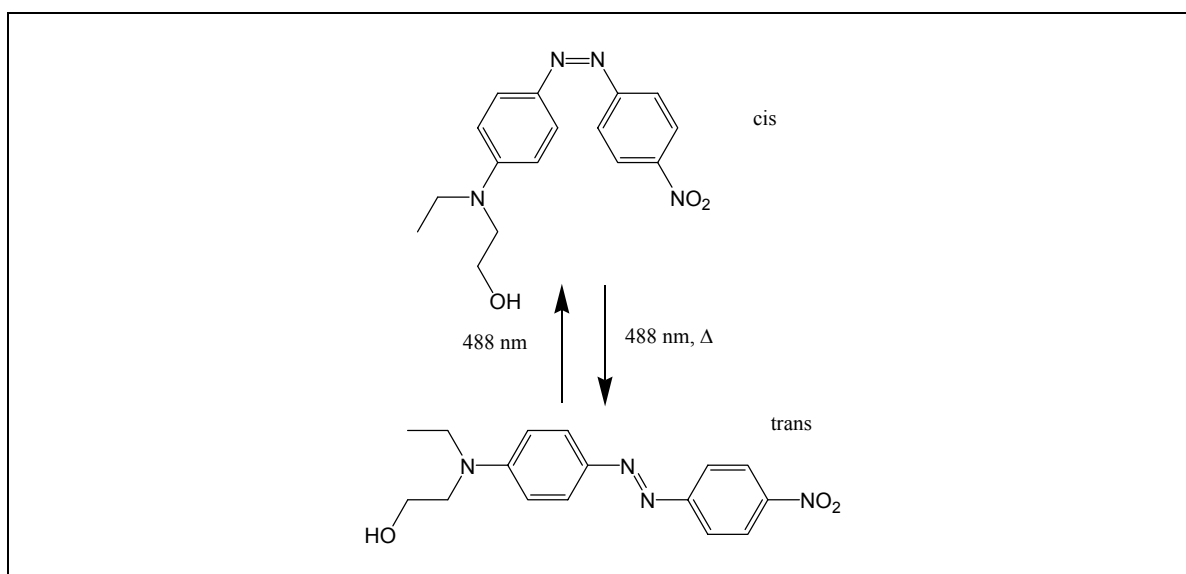


Figure 14 : Photo-isomérisation *cis-trans* du DRI.

Les polysiloxanes sont connus pour posséder une température de transition vitreuse  $T_g$  basse ce qui restreint leurs domaines d'application, les chromophores une fois orientés en films minces relaxent rapidement. Cependant, Abe *et al.* ont utilisé un film cristal liquide de polysiloxanes contenant des chromophores azoïques. En appliquant un champ électrique statique, la GSH à 532 nm est multipliée par 5.[24] Cet effet est réversible et répétable, même en l'absence de champ électrostatique appliqué. La faible  $T_g$  permet aux chromophores de s'orienter même à température ambiante (Figure 15).

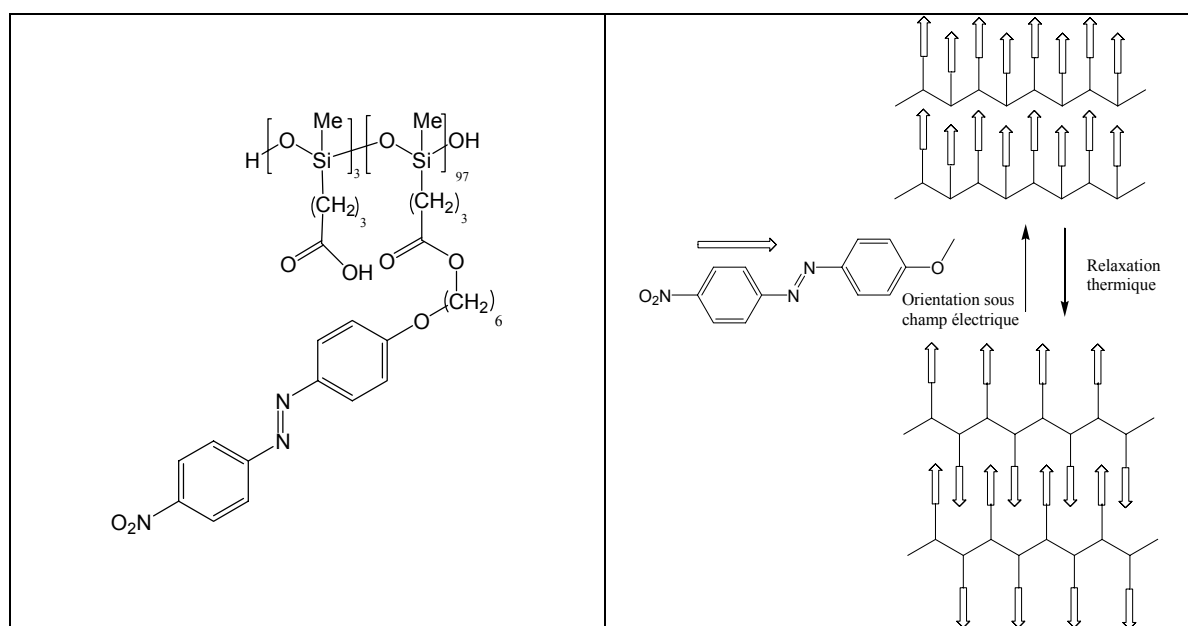


Figure 15 : Mécanisme d'orientation sous champ électrique de films polysiloxanes fonctionnalisés par des groupes azoïques.

## 1.2 Commutation des propriétés ONL

La présence d'un site métallique photo-excitable en son homologue oxydé coordonné à un système électro-accepteur à l'état excité permet d'envisager la modulation de l'ONL de second ordre par irradiation. Sakaguchi *et al.* ont montré la photo-commutation de la GSH de films Langmuir-Blodgett de dérivés du Ru(II). En irradiant à 378 nm, la GSH à 590 nm chute de 30% en moins de 2 ps et retourne à sa valeur initiale en moins d'une centaine de picosecondes. Cet exemple est de type I et II à la fois.[21]

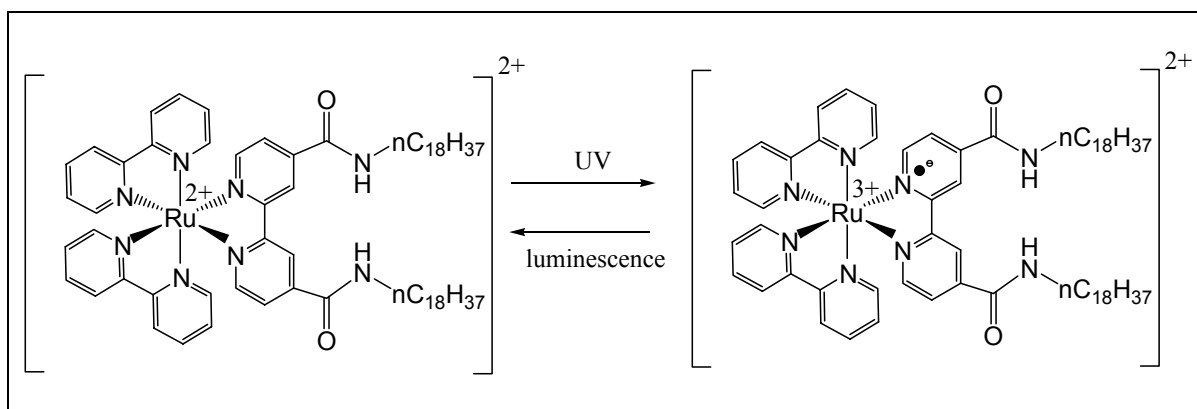


Figure 16 : Complexe de ruthénium montrant une modulation de la GSH en film Langmuir-Blodgett.

La première commutation de la GSH à l'état cristallin a été observée par Nakatani *et al.* sur le *N*-salicylidène-4-bromo-aniline. Il s'agit d'un cristal non centro-symétrique photochrome à l'état solide. La GSH (fondamental à 1907 nm) chute de 10% sous irradiation à 365 nm et la réaction retour a lieu en moins de quelques minutes à température ambiante ou photochimiquement en irradiant à 488 nm (Figure 17). La variation moléculaire de  $\beta$  entre les deux formes tautomères est estimée à partir de calculs semi-empiriques de type MOPAC,  $2,3 \times 10^{-30}$  esu pour la forme énol et  $1,3 \times 10^{-30}$  esu pour la formé cétone donnant une hypothèse sur la diminution de la GSH. L'effet du cristal n'est pas pris en compte et nous nous sommes attachés dès lors à comprendre les phénomènes.[76]

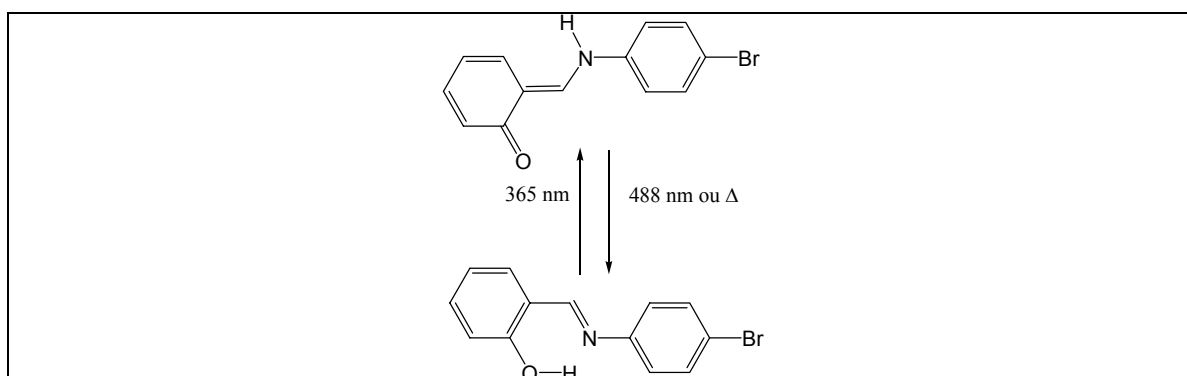


Figure 17 : Commutation photo-induite à l'état cristallin de la GSH sur le *N*-salicylidène-4-bromo-aniline.

## 1.3 Photochromisme

### 1.3.1 Historique, définition et applications

#### 1.3.1.1 Historique

Fritzsche a reporté en 1867 la décoloration d'une solution orange de tétracène à la lumière du soleil et le retour de sa couleur dans le noir.[77] Un peu plus tard, ter Meer a trouvé un changement de couleur d'un sel de potassium de dinitroéthane à l'état solide (jaune dans le noir et rouge à la lumière du soleil).[78] Un autre exemple de ce type a été découvert par Phipson qui a remarqué qu'une porte peinte apparaissait noire pendant le jour et blanche pendant la nuit (due à des pigments de zinc, probablement le lithopone, mélange de sulfate de baryum et de sulfite de zinc).[79]

En 1899, Markwald observa le premier composé photochrome organique à l'état solide avec le changement réversible de couleur du 2,3,4,4-tétrachloronaphtalen-1(4H)-one ( $\beta$ -TCDHN) (Figure 18).[80] Il utilisa le terme de « phototropie » pour caractériser ce phénomène. Ce mot utilisé jusqu'en 1950 est à proscrire dans notre contexte sachant qu'il désigne aujourd'hui un phénomène biologique particulier: le phototropisme est la croissance des plantes sous l'effet de la lumière.

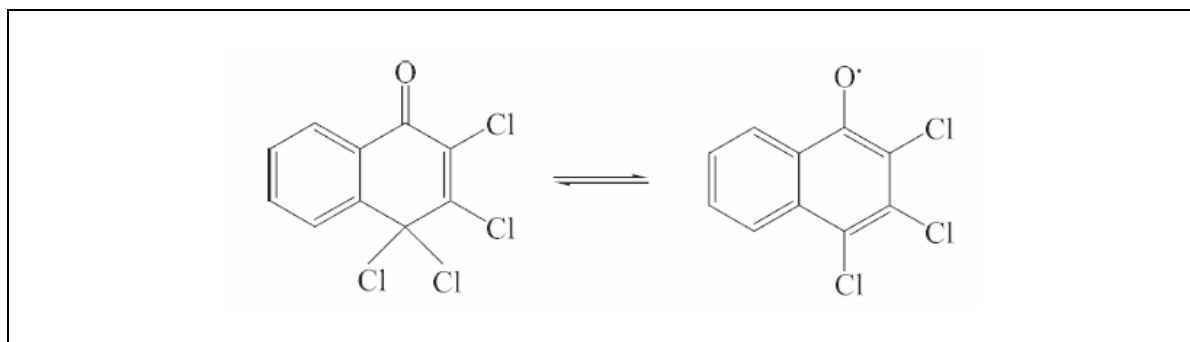


Figure 18 : Photochromisme à l'état cristallin du 2,3,4,4-tétrachloronaphtalen-1(4H)-one ( $\beta$ -TCDHN).

L'intérêt pour le photochromisme était continu mais limité jusqu'en 1940-1960 qui vit l'apparition de nombreux articles portant sur le mécanisme et la synthèse des spiroyranes.[81-83] En 1950, c'est Hirshberg qui suggéra le terme de photochromisme

## 1.3 Photochromisme

---

(grec phos : lumière et chroma : couleur) pour décrire ce phénomène. Ce nom est utilisé de nos jours bien qu'il ne se limite plus seulement à désigner un changement de couleur. Cette notion est étendue aux domaines de l'UV et de l'IR. Les années 1970 et 1980 ont été marquées par l'apparition de verres photochromes dans la lunetterie pour amoindrir les effets d'éblouissement provoqués par un ensoleillement intense.[84] Ces photochromes retournent spontanément à l'état initial dans l'obscurité. Depuis les années 1990, on assiste plutôt à un engouement pour les photochromes bistables qui ne peuvent basculer d'un état à l'autre que par excitation lumineuse. [35, 85-88] Le domaine du photochromisme n'a cessé de prendre de l'importance au vu de ses implications en chimie, physique et biologie.[33, 34]

### 1.3.1.2 Définition

« Le photochromisme est une transformation réversible d'une espèce chimique induite dans au moins un sens par l'absorption d'un rayonnement électromagnétique entre deux formes A et B possédant deux spectres d'absorption différents » (Figure 19).[34]

C'est le caractère réversible qui a son importance pour les applications telles que les mémoires ou interrupteurs optiques, ou encore les systèmes de protection contre le rayonnement. Généralement la forme thermodynamiquement stable A, est transformée par irradiation en son photo-isomère B. La réaction retour peut avoir lieu :

- photo-chimiquement (photochromisme de type P),
- photo-chimiquement et thermiquement (photochromisme de type T),
- thermiquement seulement.

La plupart des systèmes photochromes organiques mettent en jeu des réactions unimoléculaires et présentent un photochromisme « positif », i.e.  $\lambda_A < \lambda_B$ . Souvent A est incolore ou jaune pâle et B présente une couleur soutenue, rouge ou bleue.



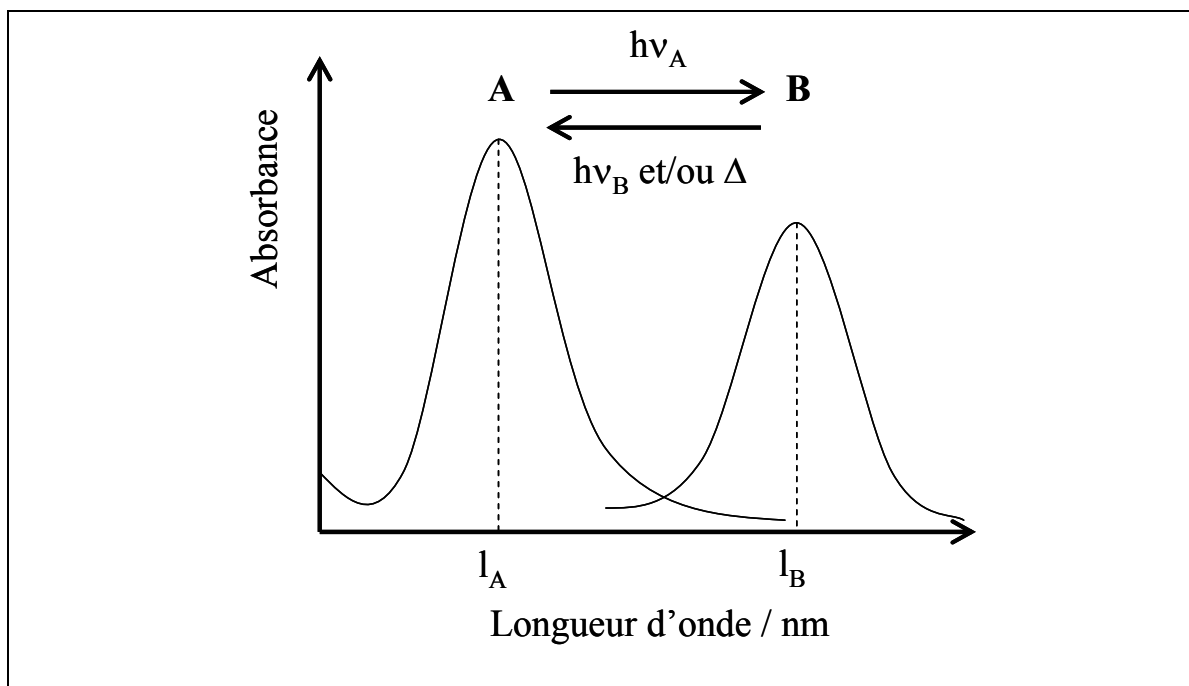


Figure 19 : Schéma de principe du photochromisme unimoléculaire. Spectre d'absorption des espèces A et B.

#### 1.3.1.3 Applications des photochromes

Les applications « classiques » utilisent le changement de couleur lié à la réaction photochrome. Cependant la modification d'autres propriétés intervenant au cours de la réaction photochrome est également mise à profit : [31-33]

- Application directe du changement de couleur entre les deux espèces (changement de leur spectre d'absorption ou d'émission).
  - Transmission variable pour des matériaux optiques (verre ophtalmique)
  - T shirts, jouets, cosmétiques
  - Système d'authentification (encre de sécurité)
- Application dépendant du changement des propriétés physiques ou chimiques accompagnant la réaction photochrome : conductivité, indice de réfraction, dipôle électrique, moment magnétique, constante diélectrique, transition de phase, dissociation d'ion
  - Système opto-électronique semi-conducteur modulé par des pigments photochromes
  - Commutateur optique, stockage d'information optique, système holographique réversible [89, 90]
  - Enzyme photochimiquement commutable
  - Matériaux à propriétés ONL [27]

### 1.3 Photochromisme

---

Nos buts reposent sur l'étude et l'obtention de matériaux à propriétés ONL photo-commutables. Il existe différents paramètres à contrôler si nous envisageons des applications :

- un rendement quantique de la réaction photochimique élevé pour assurer un bon rendement énergétique
- un taux de conversion élevé pour assurer un bon contraste entre les deux états du système
- une cinétique de retour thermique lente ou rapide, en fonction des applications visées (lunetterie, inférieure à la seconde ; mémoire optique : retour thermique infini)
- une fatigue faible, afin d'assurer un nombre de cycles suffisamment grand avant de devoir renouveler le dispositif (supérieur à  $10^5$ - $10^6$ ).

#### ***1.3.2 Photochromisme à l'état cristallin***

Dans le cadre de ce travail portant sur la commutation de propriétés ONL dans des matériaux cristallins, nous nous sommes plus particulièrement intéressé aux systèmes photochromes en phase cristalline.

Bien que la découverte et l'identification du photochromisme à l'état cristallin remonte à 1899 (Markwald), seules quelques familles de composés ont été étudiées au cours du XX<sup>ème</sup> siècle.

En 1904, Stobbe découvre le photochromisme de certains dérivés phényles de l'acide succinique bis-méthylène à l'état solide.[31] Le mécanisme est une interconversion structurale entre la forme incolore E flexible et l'état photostationnaire (irradiation UV) composé de la forme colorée C rigide en équilibre avec les formes E et Z (Figure 20). Les fulgides ont été les premiers candidats comme matériaux pour le stockage optique car leur fatigue était supérieure à 5 ans. Ce sont des dérivés du diméthylène anhydride succinique comportant un substituant aromatique ( $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\beta$ ,  $\beta'$ ). Les fulgides constituent une famille de photochromes qui s'est développée dans les années 1970 et 1980 en raison de leur caractère de « type P ». Récemment, ils ont été utilisés comme matériaux photo-commutables pour la photo-modulation de cristaux liquides ou encore la photo-modulation de l'émission de fluorescence.[91, 92] Cependant, peu d'entre eux sont photochromes à l'état solide.

### 1.3 Photochromisme

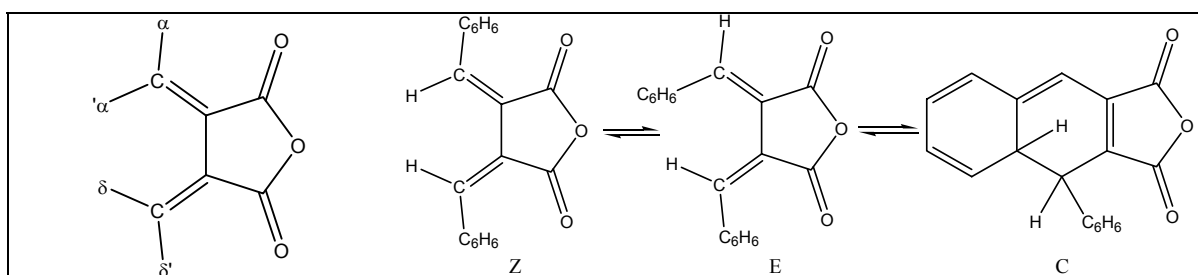


Figure 20 : Photochromisme à l'état cristallin des fulgides.

Senier *et al.* (1909, 1912) observèrent la photocoloration réversible du N-salicylidène-aniline (anil) faisant intervenir un transfert de proton intramoléculaire (Figure 21).[93, 94] Il s'agit d'un photochrome de « type T » dont le retour thermique peut être de quelques minutes jusqu'à quelques jours en fonction des substituants  $R_1$  et  $R_2$ . Andes montra que le N-salicylidène-aniline pouvait subir plus de 50000 cycles sans perte de propriétés photochromes.[95] Cette famille de composés sera décrite de manière plus détaillée dans le paragraphe 1.3.3.

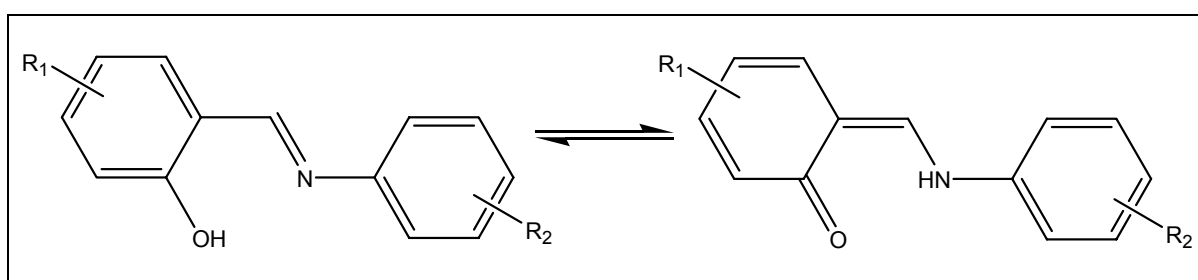


Figure 21 : Photochromisme à l'état cristallin des anils.

Chichibabin *et al.* (1925) découvrirent le 2-(2'-4'-dinitrobenzyl)pyridine (DNBP).[96] La réaction photochrome de ce composé est l'une des réactions chimiques les plus intrigantes au niveau de son mécanisme et fut étudiée pendant plus de 70 ans. Le transfert de proton entre l'atome d'azote et l'atome de carbone est photo-induit (Figure 22). Généralement la température est plutôt un facteur limitant de la réaction photochrome accélérant la réaction retour. Le retour thermique est compris entre 4 et 6 heures pour une réaction en phase cristalline. Dernièrement, des études de commutation de propriétés ONL ont été menées. Récemment, l'étude de structures cristallographiques par diffraction de rayons X a mis en évidence les différents isomères intervenant dans le mécanisme photochrome.[97]

### 1.3 Photochromisme

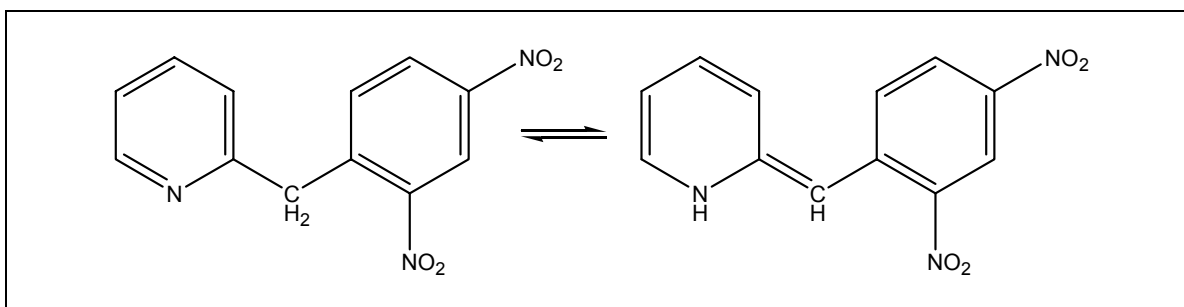


Figure 22 : Photochromisme du DNBP à l'état cristallin.

Le photochromisme des bicycliques aziridines a été montré par Heine and Trozzolo (1970). Sous irradiation avec une longueur d'onde inférieure à 450 nm à 77 K, le composé devient d'un bleu intense qui peut être effacé à son tour par une irradiation dans le visible (longueur d'onde supérieure à 550 nm) ou en chauffant (Figure 23). La stabilité de l'espèce colorée dépend fortement de l'encombrement et des propriétés électroniques des substituants. Le retour thermique dure plus de 3 semaines à température ambiante. Aussi cette famille a été étudiée pour des applications en tant que mémoire optique.[32]

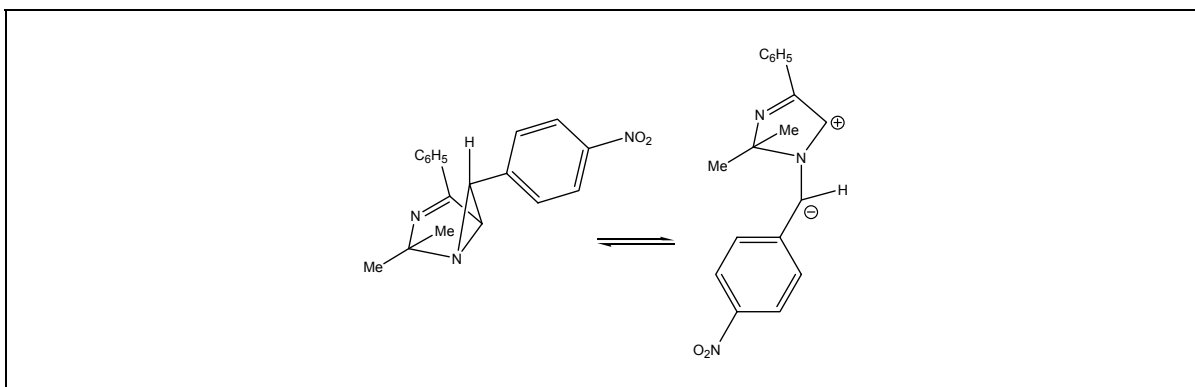


Figure 23 : Photochromisme des aziridines

Un certain nombre de nouvelles familles de photochromes à l'état cristallin a été découvert dans les années 1980. En 1984, Later *et al.* ont montré que le photochromisme du paracyclo(9,10)-anthracénophane pouvait subir une cycloaddition intramoléculaire photo-réversible en solution et à l'état solide (Figure 24). Ce type de système a l'avantage de posséder une grande différence du spectre d'absorption entre les deux espèces de la photo-réaction et une stabilité du photo-produit de plus de 12 heures à l'état solide.[32]

### 1.3 Photochromisme

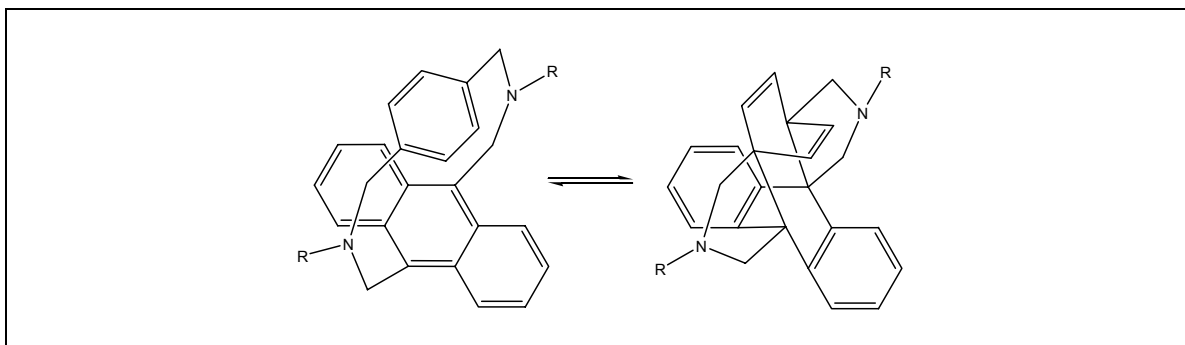


Figure 24 : Photo-cycloaddition intramoléculaire réversible à l'état cristallin.

Dürr *et al.* ont étudié extensivement la réaction d'électrocyclisation 1,5. Les dérivés du spiro[1,8a]dihydroindolizines (DHI) composent une famille de photochromes efficaces : l'irradiation dans l'UV ou la lumière visible permet d'obtenir une bétaine colorée observable en solution comme à l'état solide (Figure 25).[32]

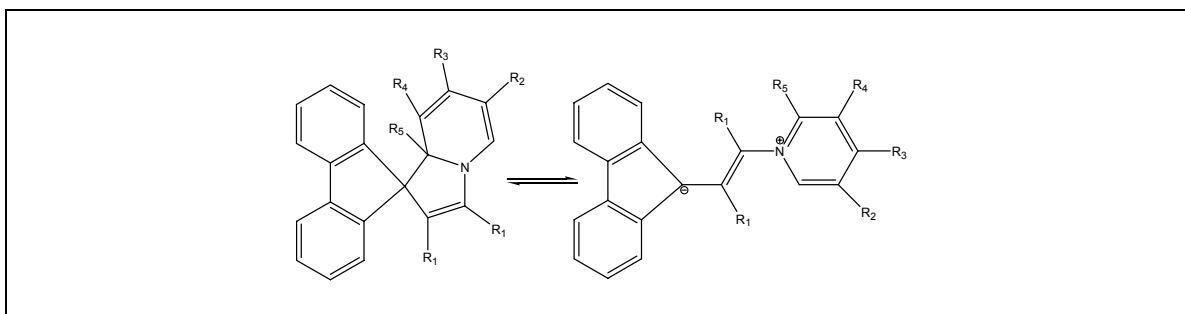


Figure 25 : Photochromisme du spiro[1,8a]dihydroindolizines à l'état solide.

Dernièrement, dans les années 1990-2000, la découverte du photochromisme à l'état cristallin de familles photochromes jusqu'ici étudiées en solution ou en matrice solide (polymère ou hybride) a stimulé la recherche sur le photochromisme à l'état cristallin.

Yu *et al.* ont reporté les premier cas de spiropyrane et spirooxazine photochromes à l'état solide.[98] Un cristal jaune de spirooxazine (forme fermée) se transforme en un cristal vert (forme ouverte) suite à une coupure photo-réversible de la liaison C-O à l'état solide. Il s'agit d'un photochrome de type T. Depuis, d'autres exemples de spiropyranes photochromes à l'état cristallin ont été reportés comme le 1'-(N-propyl)-3,3'-diméthyl-6-nitrospiro[2H-1-benzopyran-2,2'-indone] [99] mentionné en Figure 26.

## 1.3 Photochromisme

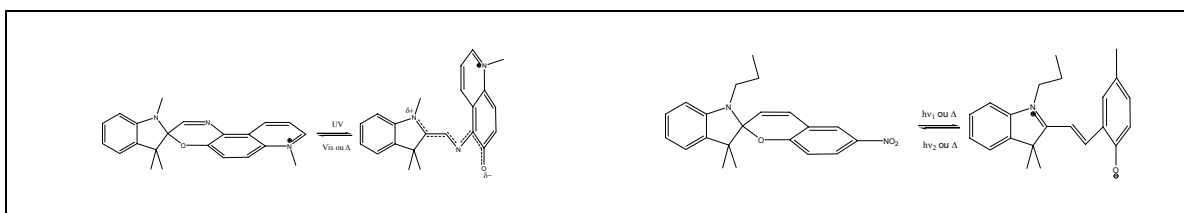


Figure 26 : Exemple de spirooxazine et spiropyrane photochrome à l'état cristallin.

Les diaryléthènes, découverts en 1988 par Irie *et al.*, constituent une famille de photochromes très prometteurs. Ces photochromes de « type P » sont les plus résistants à la fatigue et présentent souvent des photoconversions élevées. En 1995, Irie *et al.* ont montré que le 1,2-bis(2,4-diméthyl-3-thiényl)perfluorocyclopentène possédait des propriétés photochromes à l'état cristallin. Les deux formes (ouvertes et fermées) sont stables à des températures allant jusqu'à 100 °C et la photo-réaction peut être répétée plus de 10000 fois sans modification de la structure du cristal avec un rendement quantique de 100% (Figure 27). Ces modifications ont été étudiées sur le plan aussi bien structural par diffraction de rayons X et par AFM que photochimique.[100, 101]

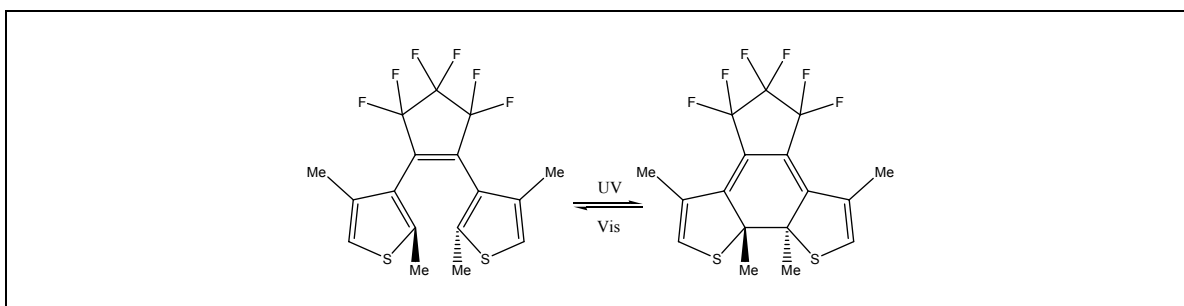


Figure 27 : Photochromisme à l'état solide d'un diaryléthène.

### 1.3.3 Anils : systèmes photochromes à l'état solide

#### 1.3.3.1 Généralités

La synthèse des anils s'effectue généralement par condensation d'un dérivé du salicylaldéhyde avec un dérivé de l'aniline en solution alcoolique. Le salicylidène-aniline obtenu y est peu soluble et précipite sous forme de cristaux de couleur allant du jaune pâle à l'orange (Figure 28).

### 1.3 Photochromisme

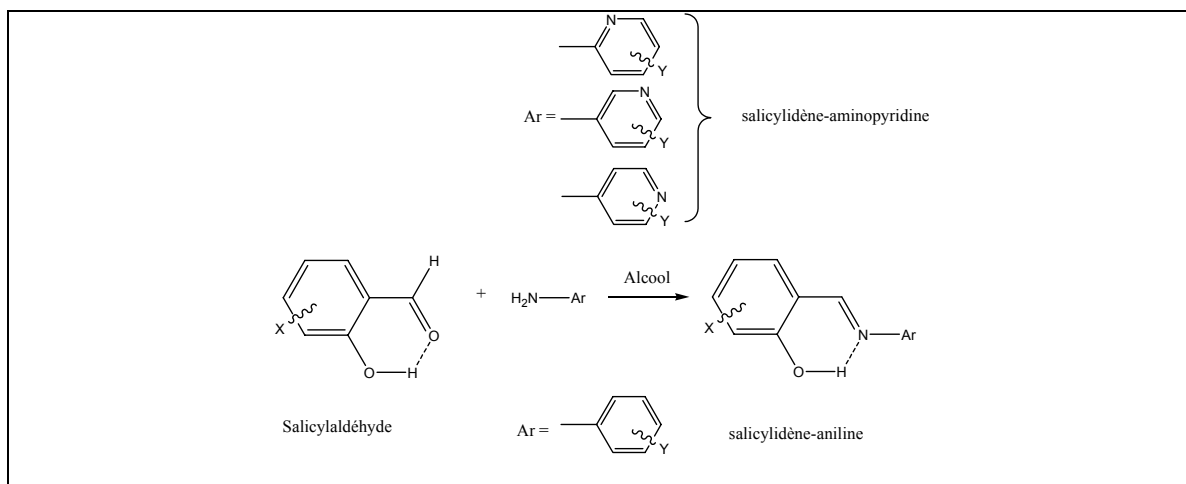


Figure 28 : Synthèse des anils.

Cinquante ans après la découverte de Sénier et Shepard, Cohen *et al.* ont fait une étude systématique des anils. Deux types d'anils existent : [42, 102] le premier est le plus souvent jaune à température ambiante et photochrome et le deuxième orange rouge à température ambiante et thermochrome (changement de couleur réversible avec la température). L'absence de corrélation entre la nature des substituants et le caractère photochrome ou thermochrome des molécules est observée. Celui-ci est davantage lié à la géométrie de la molécule (cf. § 1.3.3.2). Par exemple le N-salicylidène-4-chloro-aniline est thermochrome alors que le N-salicylidène-4-bromo-aniline et le N-salicylidène-2-chloro-aniline sont photochromes. L'existence d'une gamme de températures pour laquelle le photochromisme existe est observée. L'analyse complète des composés actuellement en possession semble indiquer que la propriété photochrome ou thermochrome est exclusive dans la majorité des cas à l'état solide.

Les études spectroscopiques en absorption UV-visible ont permis d'avancer une hypothèse sur la nature des espèces à l'origine du photochromisme et du thermochromisme. Le transfert de proton intramoléculaire entre la forme énol stable jaune (forme OH) et la forme cétone orange-rouge (forme NH) est à l'origine de ces deux propriétés. La différence essentielle entre photochrome et thermochrome réside en la nature de la forme cétone : cis-cétone dans le cas du thermochromisme et trans-cétone dans le cas du photochromisme (Figure 29).[103]

### 1.3 Photochromisme

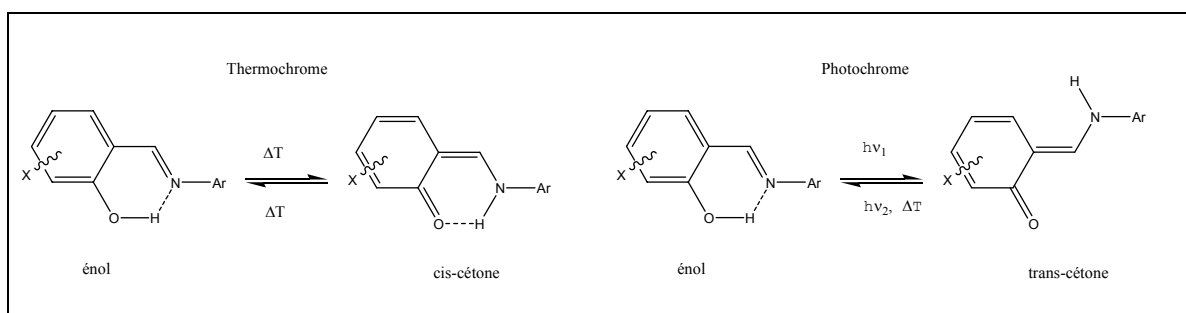


Figure 29 : Photochromisme et thermochromisme à l'état solide des anils.

Les différents travaux montrent que dans la plupart des photochromes, la forme stable est l'énol absorbant en dessous de 400 nm. Sous irradiation dans l'UV, après un transfert de proton et une rotation cis-trans à l'état excité, le composé trans-cétone métastable apparaît et est caractérisé par une bande d'absorption large centrée autour de 500 nm. Cette bande est attribuée à la transition  $n-\pi^*$  du doublet de l'atome d'oxygène libre de la trans-cétone.[104] Ce photochromisme est de type T et la forme trans-cétone retourne sous la forme énol en quelques ms [105, 106] en solution et dans des gammes de temps allant de la seconde à quelques mois en phase cristalline. Des études de fluorescence ont montré que les anils photochromes sont non fluorescents.[107, 108]

Dans la majorité des cas, le thermochromisme est un équilibre thermique entre la forme énol stable et la forme cis-cétone métastable. La cis-cétone se caractérise par une bande d'absorption qui apparaît comme un épaulement de la bande de la forme énol en s'étalant jusqu'à 500 nm. Les thermochromes, à l'inverse des photochromes, sont fluorescents. Cette fluorescence est anormalement déplacée vers le rouge et représente la fluorescence de la forme cis-cétone excitée (Figure 30).[107, 109-111]

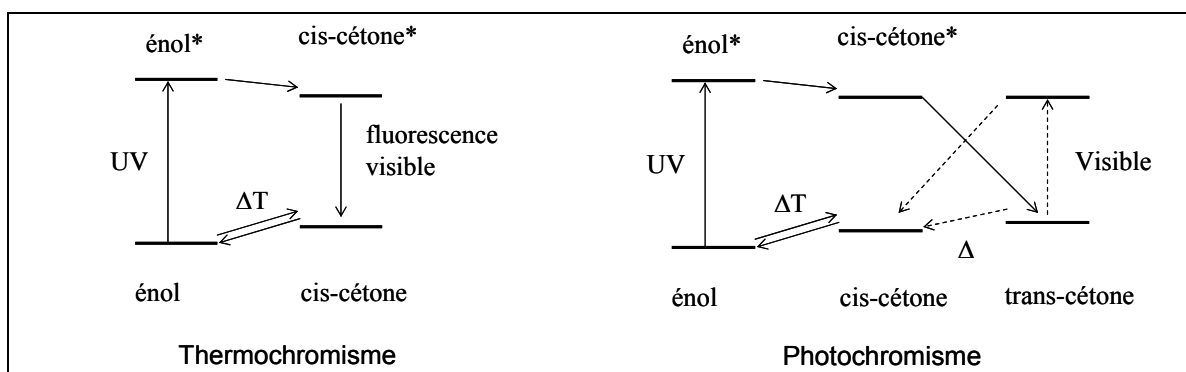


Figure 30 : Mécanismes comparés du photochromisme et du thermochromisme.



### 1.3.3.2 Aspects structuraux, topologie

La structure géométrique et le caractère photochrome ou thermochrome des anils semblent être étroitement liés. Dans les cristaux thermochromes, les molécules sont planes et cristallisent de manière compacte avec des interactions intermoléculaires. Dans le cas des cristaux photochromes, le noyau aromatique de l'aniline n'est pas dans le plan du reste de la molécule et un angle de torsion, appelé  $\theta$  par la suite, d'environ  $45^\circ$  est observé entre les deux cycles. Cette structure non plane évite toute cristallisation compacte ; le volume libre dans le cristal est alors important.

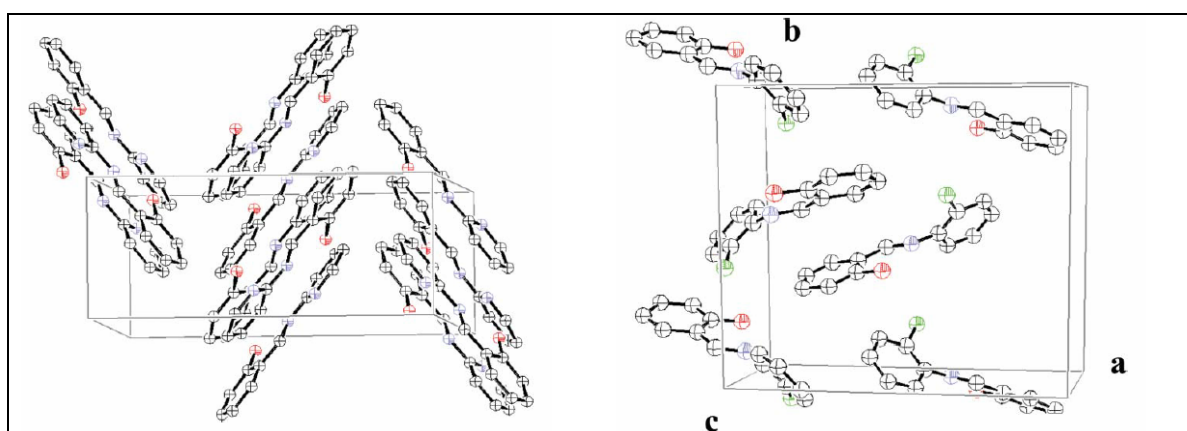


Figure 31 : Exemple de thermochrome (structure compacte) (*N*-salicylidène-2-aminopyridine) et de photochrome (structure ouverte) (*N*-salicylidène-2-chloroaniline).[112]

Ainsi la réactivité des cristaux d'anils s'explique par leur structure géométrique et l'agencement cristallin des molécules. Les molécules thermochromes planes ne peuvent subir la rotation cis-trans par manque d'espace libre dans le cristal. Cette hypothèse est confirmée par le fait que les molécules thermochromes en phase cristalline sont photochromes en solution où l'encombrement s'opposant à la rotation cis-trans n'existe plus.

Dans le cas des cristaux photochromes, les molécules non planes cristallisent selon un arrangement à structure ouverte donnant l'espace requis pour la rotation cis-trans et l'obtention de la trans-cétone.

La Figure 31 montre deux structures cristallographiques illustratives de ce fait :

- celle de la *N*-salicylidène-2-aminopyridine thermochrome, plane en raison de l'absence de gêne stérique entre le cycle pyridine et les atomes de la fonction imine et dont l'empilement le long de l'axe *c* est compact.
- celle de la *N*-salicylidène-2-chloro-aniline photochrome, présentant une torsion entre les deux cycles et dont la structure montre des espaces libres.

### 1.3 Photochromisme

A partir de ces considérations, plusieurs équipes ont montré que l'utilisation de dérivés du salicyaldéhyde ou de l'aniline contenant des groupes encombrants conduisait à l'obtention de cristaux photochromes. Kawato *et al.* ont montré que l'utilisation comme précurseur du 3,5-di-*tert*-butylsalicyaldéhyde ou du 2,6-dialkylaniline donnait majoritairement des composés photochromes.[113-115] Hadjoudis *et al.* ont montré qu'en utilisant la 2-aminopyridine, cela imposait à la molécule une conformation plane et il a obtenu des cristaux exclusivement thermochromes.[103]

#### 1.3.3.3 Mécanisme du photochromisme

Nakagaki *et al.* ont montré, à partir de résultats de spectroscopie picoseconde sur le *N*-salicylidène-aniline, l'existence d'un intermédiaire commun à la formation de la cis-cétone et de la trans-cétone.[105] Ottolenghi a montré que le rendement quantique de fluorescence est inversement proportionnel au rendement quantique de formation de la trans-cétone et à la longueur d'onde d'excitation.[116, 117] Higelin et Sixl ont examiné le photochromisme des anils en matrice solide de dibenzyl et de stilbène. La Figure 32 représente le mécanisme général qu'ils en déduisaient, en accord avec les études précédentes : [118]

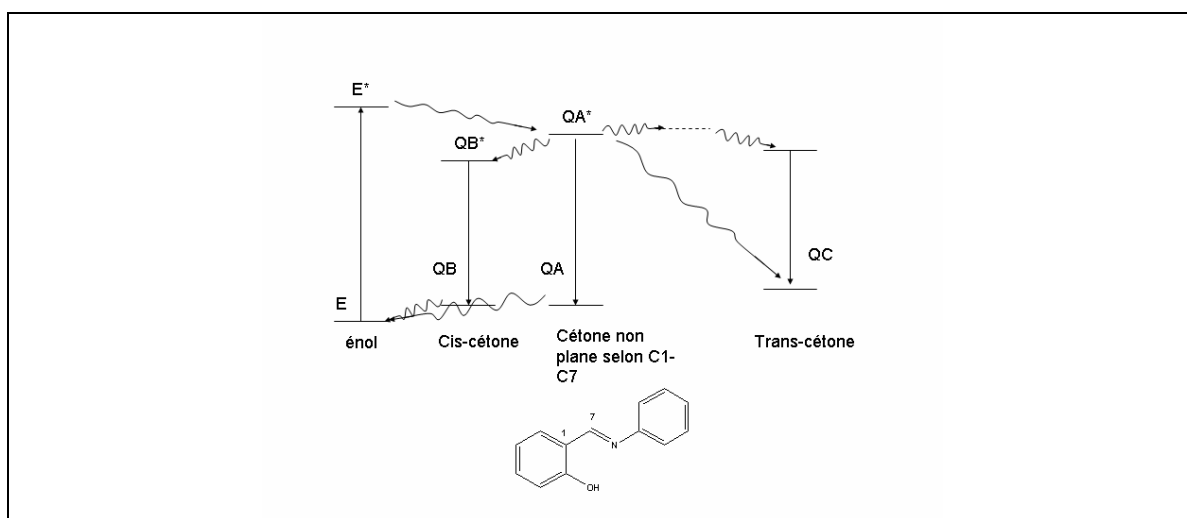


Figure 32 : Mécanisme du photochromisme en matrice solide.

Depuis quelques années, de nombreuses études en spectroscopie femtoseconde en solution et en phase gazeuse ont permis d'éclaircir le mécanisme même s'il reste encore quelques zones d'ombre.[108, 119, 120] Ces recherches montrent que le transfert de proton intramoléculaire à l'état excité est inférieur à 300 fs pour le salicylidène-aniline en solution (Figure 33). Une espèce intermédiaire est supposée se former avant le photo-

### 1.3 Photochromisme

produit en moins de 600 fs, puis la relaxation vers le photo-produit se fait en moins d'une dizaine de ps.[108] Les difficultés à établir un mécanisme univoque en solution résulte de l'existence de plusieurs espèces intermédiaires possibles cétone et trans cétones. Des calculs théoriques au niveau Hartree Fock et DFT ont montré que plusieurs formes de cétones étaient stables (Figure 34).[121, 122]

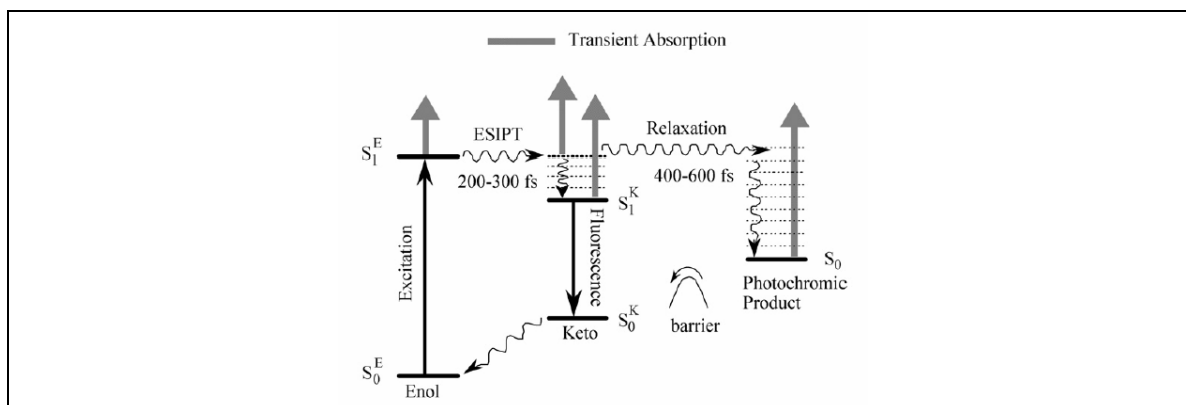


Figure 33 : Mécanisme du photochromisme en solution du N-salicylidène-aniline déterminé par spectroscopie femtoseconde.[108]

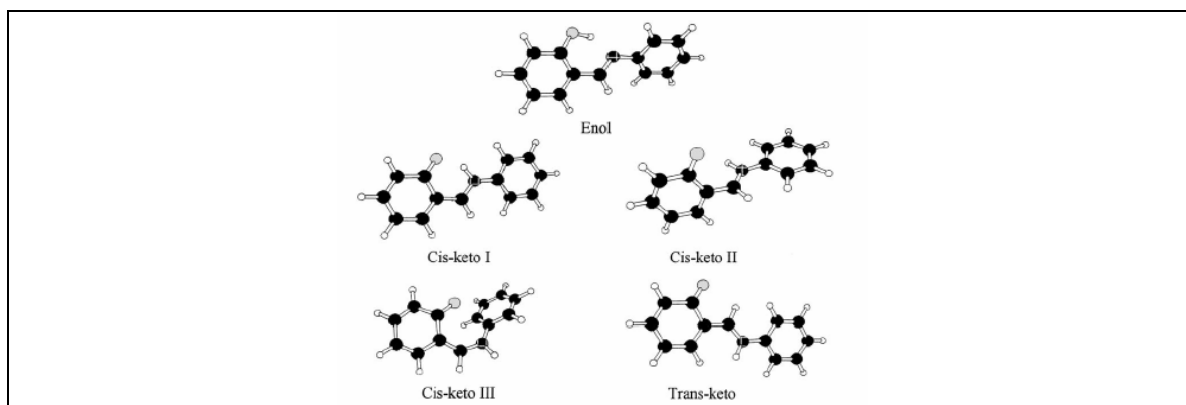


Figure 34 : Formes stables du N-salicylidène-aniline d'après des calculs théoriques (TD/DFT).[123]

#### 1.3.3.4 Identification de la forme cétone

La volonté de démontrer l'existence des formes cis- et trans-cétone par des méthodes directes a donné lieu à de nombreuses études en diffractions des rayons X. Cependant en raison des difficultés pratiques liées notamment au fait que la forme cétone thermo- ou photo-induite n'est pas seule dans le cristal, rares sont les cas où la structure de la forme cétone a été déterminée, alors qu'il existe plus de cinquante structures de forme énol résolues par diffractions de rayons X.[107, 112, 124-136]

### 1.3 Photochromisme

Inabe *et al.* ont déterminé la première structure de mélange éno – cis-cétone par diffraction de rayons X sur les composés photochromes N-(1-hydroxy-1-naphtylméthylène)-1-pyren-amine et N,N'-bis(2-hydroxy-1-naphtylméthylène)-1,4-phényldiamine. Une population égale en forme éno et cétone existe à température ambiante. Une délocalisation sur toute la molécule des électrons  $\pi$  stabilise la forme cis-cétone.[137]

La première structure de la forme cis-cétone seule fut déterminée avec le N-(5-chlorosalicylidène)-4-hydroxyaniline. A 90 K, 90% des molécules sont sous la forme cis-cétone alors qu'à température ambiante un mélange de cis-cétone et d'éno existe. Ce composé possède un thermochromisme négatif à l'inverse des thermochromes évoqués précédemment : la forme cis-cétone est stable et la forme éno est métastable.[130]

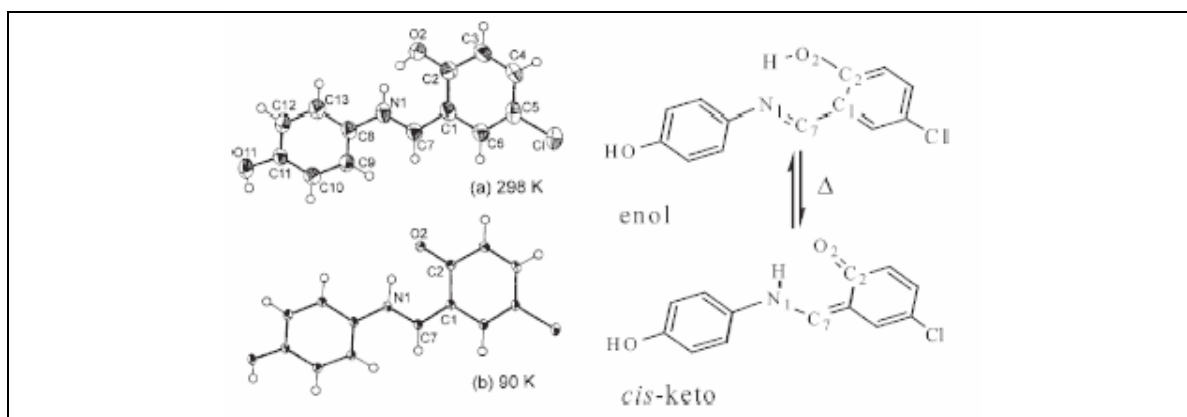


Figure 35 : Détermination de structure de la forme cis-cétone à basse température.[130]

Harada *et al.* ont réussi à obtenir la première structure de la forme trans-cétone métastable par irradiation bi-photonique. Une transformation inférieure à 10% est observée et la structure de la trans-cétone a été déterminée dans le mélange éno-cétone après réaction.[131]

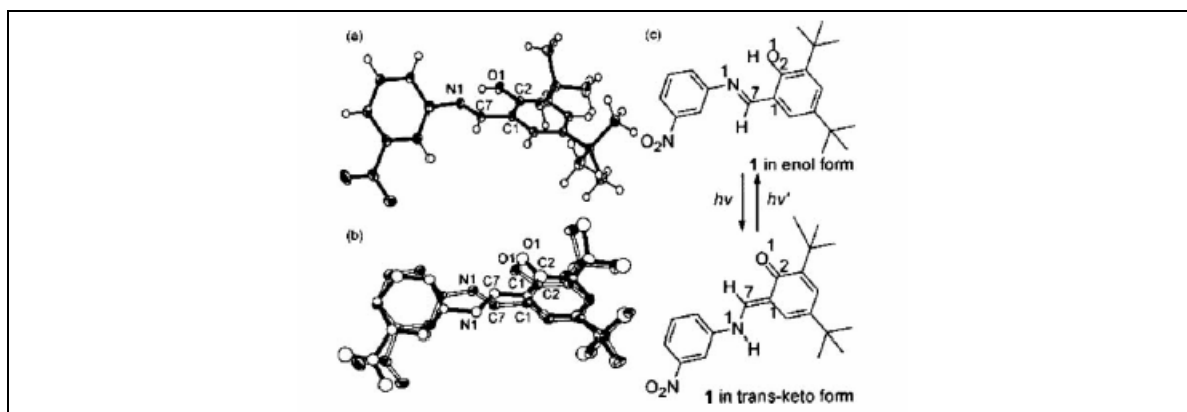


Figure 36 : Détermination de structure de la forme trans-cétone par absorption bi-photonique.[131]

## 1.4 Objectifs et démarche

---

De manière plus générale, la détermination structurale de la forme photo-induite dans un cristal est relativement difficile :

- le système se présente généralement dans un équilibre photochimique,
- le photo-produit est difficilement séparable.

## *1.4 Objectifs et démarche*

### *1.4.1 Choix des anils : justification et étude de faisabilité*

Une des activités de recherches de l'équipe de K. Nakatani est l'élaboration de systèmes organiques à la fois efficaces en GSH et photochromes à l'état cristallin. La conjugaison de ces deux propriétés permet la fabrication de matériaux ayant la capacité de photomoduler les propriétés de GSH. Le travail sur les cristaux a le double objectif, à la fois de s'approcher des applications (par rapport à des molécules en solution) et d'étudier les aspects fondamentaux sur des matériaux bien définis par des méthodes variées d'investigations : spectroscopies, diffraction de rayons X, calculs théoriques. Les salicylidène-anilines sont connus depuis près d'un siècle [93, 94] et une première démarche a consisté à rechercher des cristaux non centro-symétriques et photochromes.

Le N-salicylidène-2-chloro-aniline (2-Cl), N-salicylidène-2-bromo-aniline (2-Br) et N-salicylidène-4-bromo-aniline (4-Br), cristallisant respectivement dans les groupes d'espace  $P2_12_12_1$ ,  $P2_12_12_1$  et  $Pca2_1$  ont été sélectionnés.[42, 138, 139] Comme attendu, ces trois cristaux sont efficaces en GSH.[28] 4-Br présente une modulation des propriétés de GSH en film polycristallin de 10% à 1907 nm, lors de cycles d'irradiation alternés UV et visible.[27] Mais les propriétés de celui-ci ne sont pas optimales au regard de la conception d'un photo-commutateur de GSH : le retour thermique du photo-produit est de moins d'une minute, l'efficacité de GSH est faible avec une valeur de 0,3 en poudre polycristalline par rapport à l'urée à 1907 nm (cf. § 2.6.1) et la variation de GSH atteint à peine 10%. Ces premiers résultats nous ont amenés à rechercher des composés originaux susceptibles d'améliorer ces performances.

## ***1.4.2 Conception de nouvelles molécules photochromes pour l'ONL : pistes suivies, difficultés et compromis***

Suite aux résultats présentés en 1.4.1, les objectifs suivants ont été fixés :

- a. augmenter l'efficacité de GSH du cristal tout en conservant le caractère photochrome.
- b. augmenter le contraste de l'intensité de GSH lors des cycles d'irradiation.
- c. augmenter la stabilité du photo-produit trans-cétone en ralentissant la réaction de retour thermique.
- d. utiliser des molécules possédant des entités à forte densité d'électrons, tels que les halogènes.

Le « record » en matière de GSH est détenu par le N-salicylidène-2-chloro-4-nitroaniline avec une efficacité en GSH à 1064 nm de 6 en poudre polycristalline par rapport à l'urée.[140] Cette valeur paraît être surévaluée par le phénomène de résonance (cf. § 1.1.6.2.2) car en fait la GSH (532 nm) est émise à une longueur d'onde proche de celle du maximum de la bande d'absorption. Il existe très peu d'études sur l'utilisation des salicylidène-anilines pour la GSH. Certes, un brevet sur l'utilisation en ONL de salicylidène-anilines « push-pull » existe, mais la combinaison avec les propriétés photochromes n'a apparemment pas été envisagée ni étudiée.[141] La recherche de cristaux efficaces pour la GSH pourrait passer par celle de molécules ayant une forte hyperpolarisabilité quadratique  $\beta$  (point a.).

Concernant le point b., aucune stratégie particulière n'a été élaborée. Les résultats obtenus au cours de ce travail montreront qu'il n'est pas aisé d'établir une corrélation entre la variation de GSH et la structure moléculaire : les deux facteurs déterminants nous semblent être à la fois la variation de  $\beta$  entre les formes énol et cétone et le taux de conversion de la réaction. L'obtention de cristaux photochromes nécessite de l'espace autour des molécules pour permettre l'isomérisation cis-trans (cf. § 1.3.3.2). En introduisant des groupes encombrants sur un des deux groupes phényles, la molécule a toutes les chances d'être non plane à l'état fondamental et a tendance à conduire à une cristallisation non compacte fournissant l'espace libre nécessaire aux molécules pour l'isomérisation cis-trans à l'état excité.

## 1.4 Objectifs et démarche

---

L'utilisation de molécules « push-pull » a tendance à donner des molécules planes favorisant le transfert entre le donneur et l'accepteur, donc à la fois thermochromes et à structure « tête-bêche » centro-symétrique. Dans notre stratégie, nous devons trouver un compromis entre un  $\beta$  élevé et la possibilité d'avoir des matériaux cristallins photochromes et non centro-symétriques.

L'aspect c. est primordial, non seulement pour obtenir des cristaux bistables, mais également pour faciliter l'étude des propriétés de la forme cétone. Kawato *et al.* ont montré que l'insertion de groupe tertibutyle sur le salicylaldéhyde favorisait l'obtention des cristaux photochromes mais ralentissait également le retour thermique du photo-produit trans-cétone.[114] Ils ont trouvé que la forme trans-cétone du N-3,5-di-*tert*-butylsalicylidène-3-nitroaniline restait stable pendant 40 jours, record de stabilité pour le photo-produit dans la famille des anils.[115] Mais ce composé cristallise dans un réseau centro-symétrique P-1 donc non actif en GSH.[131]

Un dernier aspect consiste à synthétiser des molécules possédant les différentes propriétés citées ci-dessus, mais ayant de surcroît un atome riche en électrons, afin de faciliter l'étude structurale par diffraction de rayons X (voie d.).

### 1.4.3 Composés synthétisés

Dans ce paragraphe, nous énumérerons tous les composés synthétisés en suivant la stratégie évoquées dans § 1.4.2. : introduction de groupes « push-pull », de groupes encombrants et/ou d'atomes halogènes. Une étude rapide de GSH et de photo-/thermochromisme a été réalisée sur poudre polycristalline. Certains composés ont été synthétisés par le Dr. P. Yu (Laboratoire de Chimie Inorganique, Université de Paris Sud). La synthèse des composés réalisée dans notre équipe est détaillée en Annexe 1.

Différents auteurs ont montré que le transfert de charge était généralement favorisé dans le sens du noyau aromatique portant le groupe énol vers le noyau aromatique de l'aniline. Ainsi le choix de synthèse s'est porté sur l'introduction d'un groupe électro-donneur en position para sur le salicylaldéhyde et un groupe électro-accepteur en position para sur l'aniline pour favoriser le transfert de charge.

Le composé du 3,5-di-*tert*-butyl-salicylaldéhyde est retenu également pour l'obtention de cristaux photochromes ayant un retour thermique lent. De plus, les groupes tertibutyle sont considérés comme inductif donneur en général.

La synthèse de composés « efficaces » en diffraction de rayons X a été réalisée en combinant la présence de groupes encombrants et d'atome d'halogène.

La Figure 37 résume cette stratégie.

## 1.4 Objectifs et démarche

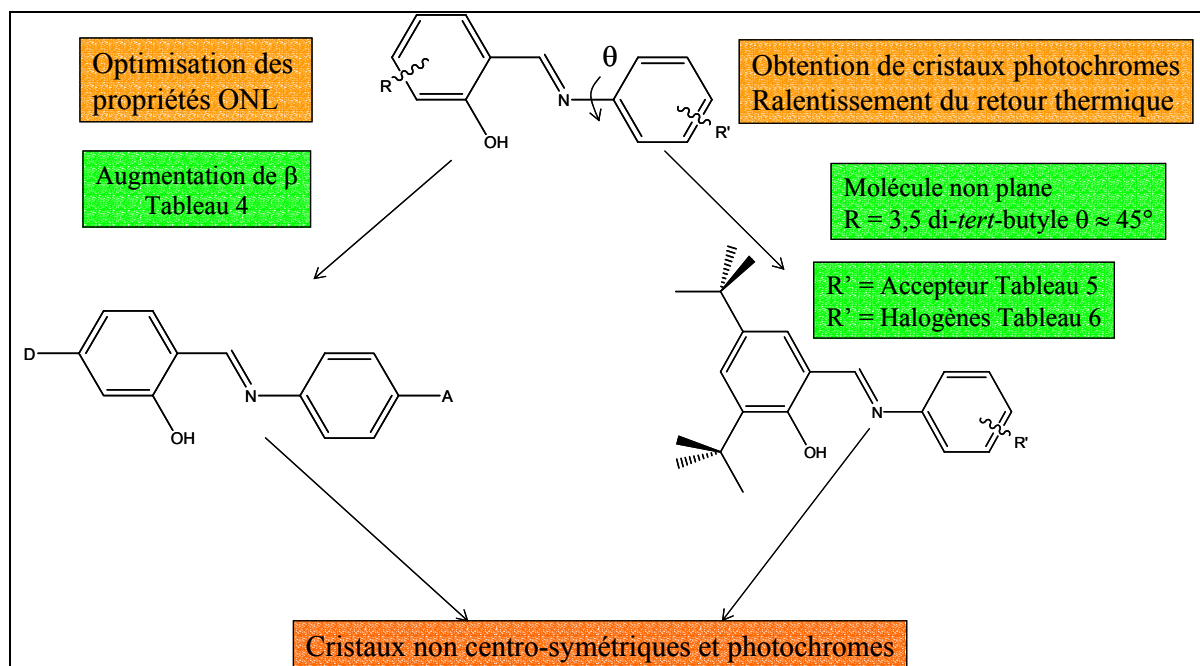


Figure 37 : Stratégie de synthèse pour l'obtention de cristaux d'anils efficaces en GSH et photochromes.

Le Tableau 4 regroupe les composés à structure « push-pull » sans groupes encombrants. Ils sont classés par ordre croissant de force du groupe électro-donneur, puis du groupe électro-accepteur. Les molécules possédant des groupes accepteurs forts tels que  $-\text{CN}$  ou  $-\text{NO}_2$  fournissent une poudre polycristalline thermochrome et non active en GSH. Il s'agit des molécules 1, 5, 6, 7, 8, 9 et 10 qui donnent probablement des structures planes et/ou centro-symétriques. Seules les molécules possédant des groupes faiblement donneurs  $-\text{OMe}$  et  $-\text{OH}$  et faiblement accepteurs  $-\text{COOMe}$  et  $-\text{Br}$  ont permis d'obtenir des résultats concluants. Il s'agit des molécules 2, 3 et 4.



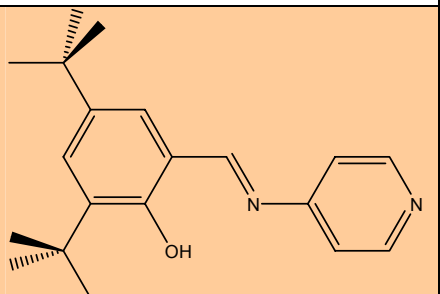
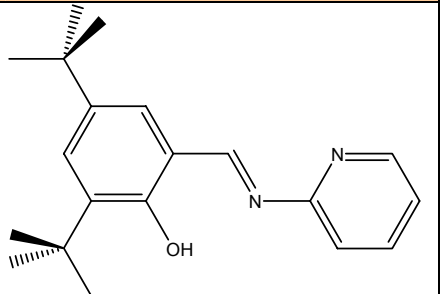
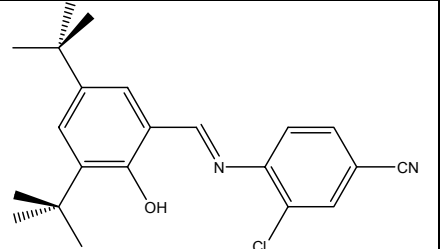
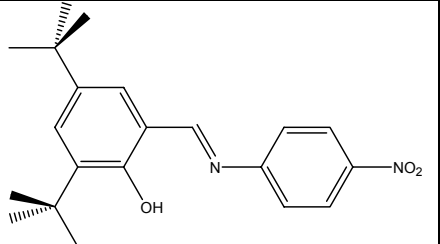
## 1.4 Objectifs et démarche

	Molécules	Couleur	Activité GSH à 1907 nm/ urée	Activité Photo/Thermo-chrome
1*		Rouge	Non actif	Thermochrome
2*		Orange	Actif / 11	Photochrome
3*		Jaune	Actif / 1.5	Photochrome
4*		Jaune	Actif / 5	Photochrome
5*		Rouge	Non actif	Inactif
6*		Rouge	Non actif	Thermochrome
7*		Orange	Non actif	Thermochrome
8*		Orange	Non actif	Photochrome
9*		Orange	Non actif	Thermochrome
10*		Violet	Non actif	Inactif

Tableau 4 : Composés à structure « push-pull » sans groupes encombrants. Les composés marqués par un astérisque ont été synthétisés par le Dr. P. Yu à Orsay. La synthèse du composé 2 a été reprise dans notre équipe. Les composés actifs en GSH et photochromes sont indiqués en orange.

## 1.4 Objectifs et démarche

Comme précisé précédemment, nous avons décidé de synthétiser différents dérivés du *N*-salicylidène-aniline à partir du 3,5-di-*tert*butyl-salicylaldéhyde (Tableau 5). Pour le groupe électro-accepteur, nous avons également utilisé la pyridine. En effet, comme il a été évoqué dans le § 1.3.3, les salicylidène-aminopyridines se comportent de la même manière que les salicylidène-anilines. Le composé 12 était déjà connu dans la littérature [114, 115] et nous l'avons synthétisé en utilisant une nouvelle voie (Annexe 1) pour le comparer au composé 11 dans la suite de notre étude. Comme dans le cas des molécules « push-pull », l'utilisation de groupe accepteur d'électrons fort induit la formation d'un cristal thermochrome et inactif en GSH. C'est le cas des composés 13-16.

	Molécules	Couleur	Activité en GSH à 1907 nm/ urée	Activité Photo/Thermo-chrome
11*		Jaune	Actif / 2.0	Photochrome
12		Orange	Actif / 2.1	Thermochrome
13*		Jaune	Non actif	Thermochrome
14		Jaune	Non actif	Non actif

## 1.4 Objectifs et démarche

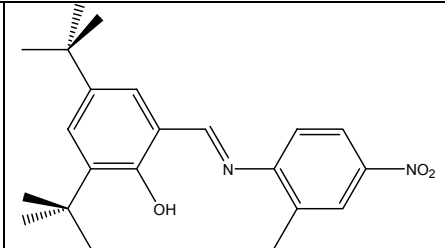
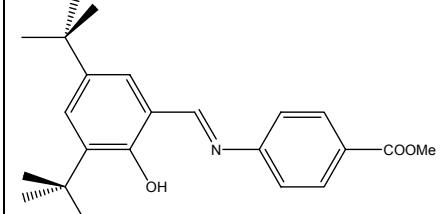
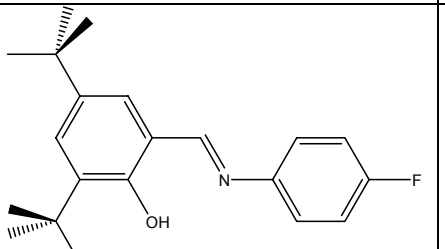
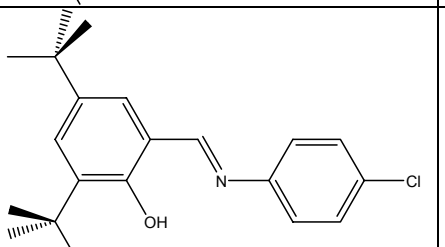
15		Orange	Non actif	Thermochrome
16		Orange	Non actif	Photochrome

Tableau 5 : Composés synthétisés à partir du 3,5-di-*tert*-butyl-salicylaldéhyde et de l'aniline substitué par un groupe accepteur d'électrons. Le composé 11 a été synthétisé tout d'abord par le Dr. P. Yu à Orsay puis repris dans notre équipe. Les composés actifs en GSH et photochromes sont indiqués en orange.

Une dernière voie d'optimisation est la combinaison du 3,5 di-*tert*-butyl-salicylaldéhyde et d'un dérivé d'aniline substitué en para par un atome d'halogène (Tableau 6). Les composés fluoré, chloré et bromé étaient déjà connus en tant que photochromes. [114, 115] Mais les propriétés de GSH de ces composés n'étaient pas déterminées, ce qui nous a amené à les synthétiser et à les caractériser. Parmi la série analogue des composés halogénés (17-20), seul le composé iodé présente à la fois un photochromisme et un signal de GSH. Ce signal est très faible car il n'est visible que sur des films polycristallins peu diffusifs.

	Molécules	Couleur	Activité GSH à 1907 nm/ urée	Activité Photo/Thermo-chrome
17		Jaune	Non actif	Photochrome
18		Jaune	Non actif	Photochrome

## 1.4 Objectifs et démarche

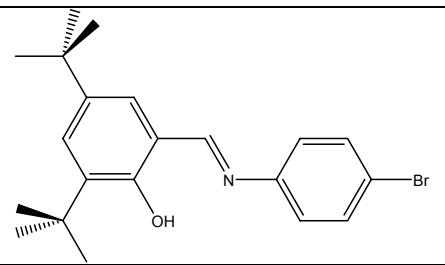
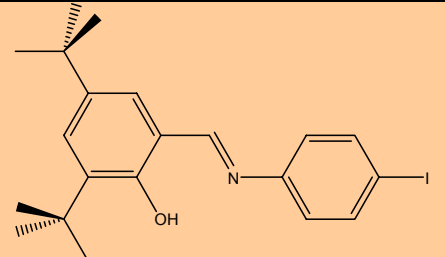
19		Jaune	Non actif	Photochrome
20		Jaune	Actif en film polycristallin	Photochrome

Tableau 6 : Composés synthétisés à partir du 3,5-di-tertbutyl-salicylaldéhyde et de l'aniline substitué par un halogène en para. Les composés actifs en GSH et photochromes sont indiqués en orange.

## *1.5 Contenu de la thèse : étude approfondie de quelques composés anils pour la commutation de la GSH*

Parmi les molécules présentées en § 1.4.3, nous avons approfondi l'étude de trois molécules à la fois photochromes et actives en GSH, propices à la réalisation de la photo-commutation de GSH. Nous avons choisi une molécule correspondant chacune à un aspect de notre stratégie. Il s'agit du N-(4-hydroxysalicylidène)-4-aminobenzoate de méthyle, **4A** (composé 2, Tableau 4), du N-(3,5-di-*tert*-butylsalicylidène)-4-aminopyridine, **4P** (composé 11, Tableau 5) et du N-(3,5-di-*tert*-butylsalicylidène)-4-iodoaniline, **4I** (composé 20, Tableau 6). Un quatrième composé a été également étudié, le N-(3,5-di-*tert*-butylsalicylidène)-2-aminopyridine, **2P** (composé 12, Tableau 5), thermochrome et actif en GSH pour la comparaison de ses propriétés avec son isomère **4P** (Figure 38).

- **4A** est un composé de type « push-pull » qui est de surcroît le composé le plus actif en GSH à l'état solide de toute la famille des anils obtenus jusqu'à présent,
- **4P** présente le photo-produit trans-cétone le plus stable parmi les anils, comme il sera spécifié dans le chapitre 3,
- **4I** est un composé iodé dont la synthèse a pour but de faciliter l'étude par diffraction des rayons X.

Le chapitre 2 a pour objectif de présenter les études expérimentales et théoriques des propriétés ONL des molécules et des matériaux des quatre composés dans leur forme stable, la forme énol. Ces données seront également corrélées avec les structures révélées par diffraction des rayons X.

Le chapitre 3 concerne les études dynamiques de la réaction photochrome. En particulier une étude dynamique des réactions « aller » et « retour » a été menée à la fois en solution et à l'état solide sur les composés **4P** et **2P** par spectroscopies femto-, nano-seconde et stationnaire.

Pour terminer, le chapitre 4 est dédié aux expériences de commutation de la GSH à l'état solide. Une tentative de corrélation avec les changements structuraux a été effectuée.

1.5 Contenu de la thèse : étude approfondie de quelques composés anils

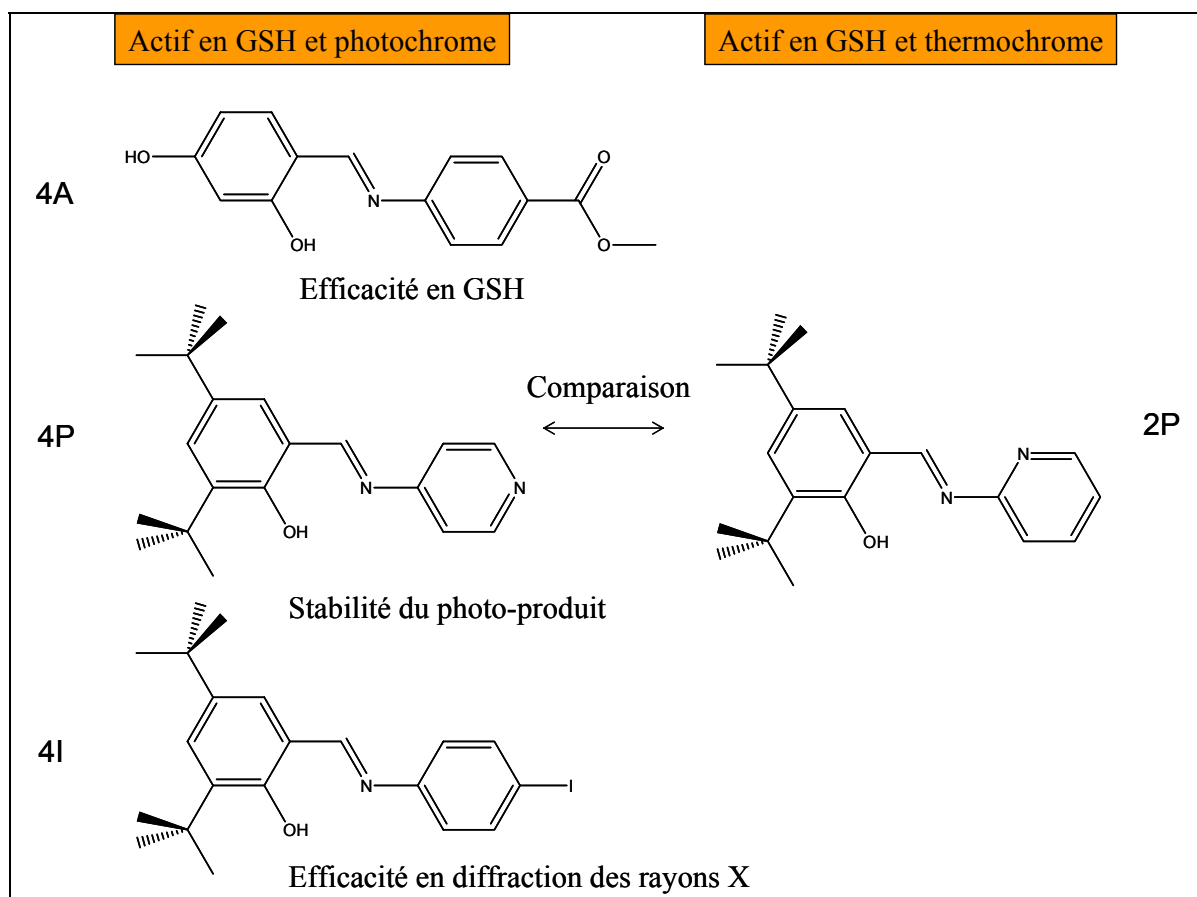


Figure 38 : Molécules étudiées dans le cadre de cette thèse.

---

# CHAPITRE II

## Chapitre 2

# 2 Synthèse, spectres d'absorption, propriétés ONL et structurales : de la molécule au cristal

A la fin du chapitre précédent, nous avons mentionné quatre composés présentant, à l'état solide, à la fois des propriétés de photo- ou thermochromisme et des propriétés de génération de second harmonique. Dans ce chapitre, nous présentons la synthèse, la structure, les spectres d'absorption et les propriétés optiques non linéaires de ces composés dans la forme stable énol. Tout au long de ce chapitre, nous nous efforçons de corréler les aspects structuraux, les calculs théoriques et les propriétés physiques. Par ailleurs, le passage des propriétés de l'échelle microscopique à l'échelle macroscopique est discuté dans ce chapitre.

### 2.1 Synthèse

La synthèse des quatre composés 4P, 2P, 4I et 4A a été réalisée selon le schéma de synthèse général décrit dans la littérature (cf. § 1.3.3) (Figure 39).[94, 107, 115]

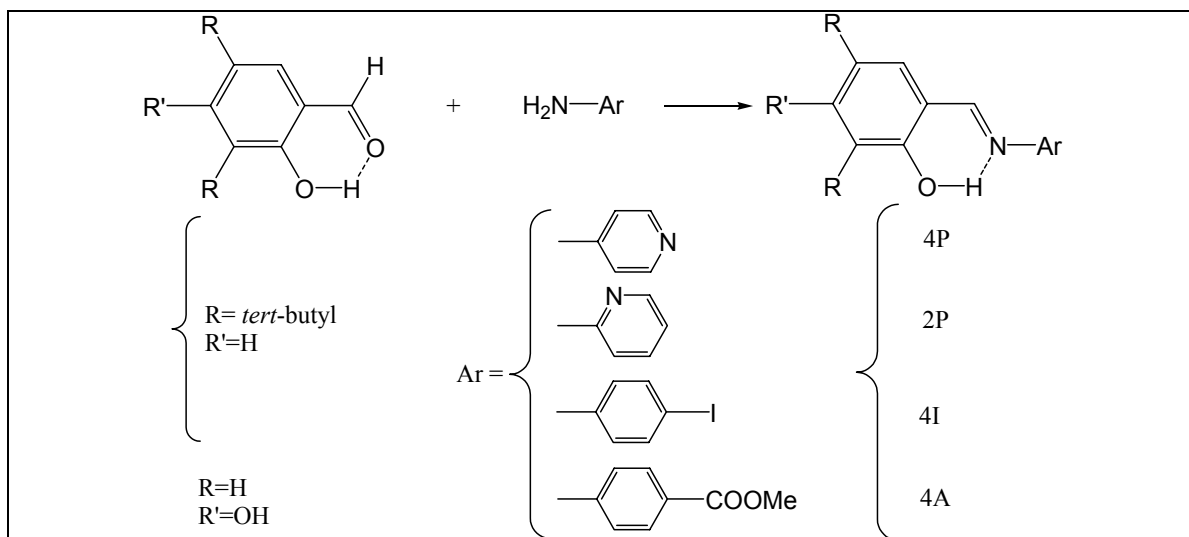


Figure 39 : Schéma de synthèse pour les quatres composés 4P, 2P, 4I et 4A.



## 2.2 Matériaux pour l'étude de l'état solide

4P et 2P ont été synthétisés en effectuant la condensation sans solvant. Les précisions expérimentales et les caractéristiques de routine figurent dans l'Annexe 1. Le Tableau 7 en donne un extrait.

	Solvant de réaction	Rendement	F	Aspect
4P	Absent	60%	189 °C	Aiguilles jaunes
2P	Absent	40%	120 °C	Aiguilles oranges
4I	Méthanol	50%	161 °C	Poudre jaune pale
4A	Méthanol	60%	180 °C (décomposition)	Paillettes oranges

Tableau 7 : Caractéristiques principales de 4P, 2P, 4I et 4A.

## 2.2 Matériaux pour l'étude de l'état solide

Trois types de matériaux peuvent être considérés : la poudre polycristalline, les films polycristallins et les monocristaux. Les monocristaux ont une orientation bien définie alors que la poudre polycristalline présente une orientation isotrope des cristaux. Dans le cas des films polycristallins, deux catégories peuvent être envisagées : films polycristallins isotropes ou orientés.

La poudre polycristalline est obtenue en broyant dans un mortier le produit après recristallisation. Les monocristaux sont obtenus en réalisant une cristallogénèse (cf. § 2.3.1). Les films polycristallins sont obtenus en faisant fondre quelques milligrammes de poudre polycristalline entre deux lames de verre. La poudre polycristalline est déposée sur une première lame de verre prédécoupée (1 cm × 2 cm × 1 mm) placée sur un banc Kofler. Une lamelle de microscope prédécoupée de dimension plus petite est posée sur la poudre polycristalline. L'ensemble lame de verre, poudre polycristalline et lamelle de microscope est déplacée aux hautes températures sur le banc Kofler jusqu'au point de fusion du composé. Par capillarité, le composé liquide s'étale sur toute la surface de la lamelle. Ensuite, en moins de cinq minutes, la lame de verre est déplacée sur le banc Kofler jusqu'à température ambiante. Ainsi, le composé cristallise entre les 2 lames en formant un film polycristallin non orienté, isotrope. L'épaisseur est dépendante de la quantité de produit et de la surface de la lamelle. Généralement, nous utilisons 1 à 5 milligramme de poudre polycristalline et les films obtenus sont uniformes, non diffusifs et ont une épaisseur au minimum de 10 µm. Les épaisseurs de film sont déterminées à l'aide d'un profilomètre optique (UBM MFC). Des films de 4P, 2P et 4I

## 2.2 Matériaux pour l'étude de l'état solide

ont ainsi été fabriqués selon ce mode opératoire (Figure 40). 4P cristallise en quelques minutes après le refroidissement. Les composés 2P et 4I forment tout d'abord un verre et cristallisent en quelques jours.

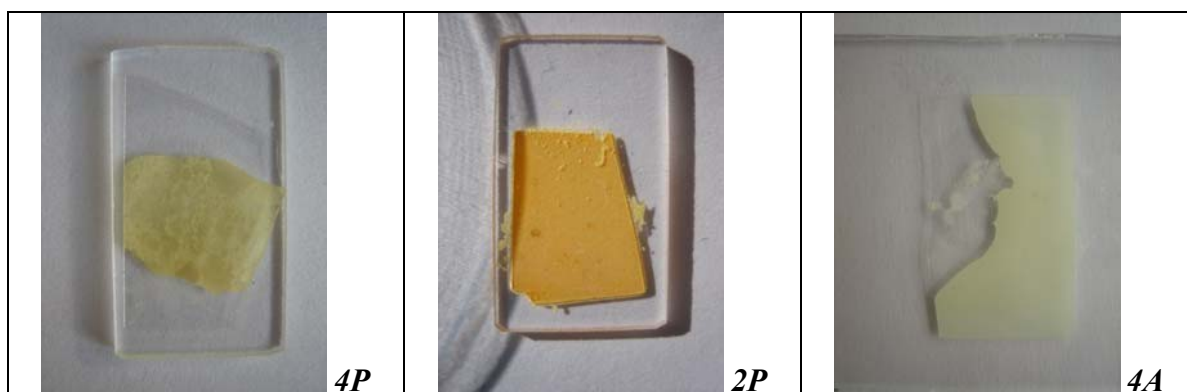


Figure 40 : Exemples de films polycristallins isotropes de 4P, 2P et 4I.

Pour l'obtention de films polycristallins orientés, après avoir fait fondre le composé selon la méthode décrite précédemment, nous avons déplacé le film fondu et fixé la température des extrémités de la lame de verre, une extrémité étant à température ambiante et l'autre à une température proche mais inférieure à la température de fusion. La cristallisation se propage des zones froides aux zones chaudes. 4P cristallisant sous forme d'aiguilles (cf. § 2.3.1), toutes les aiguilles s'orientent dans une même direction selon le gradient de température. Ainsi des films polycristallins orientés ont été obtenus sur une échelle de quelques millimètres (Figure 41) pour le composé 4P uniquement.

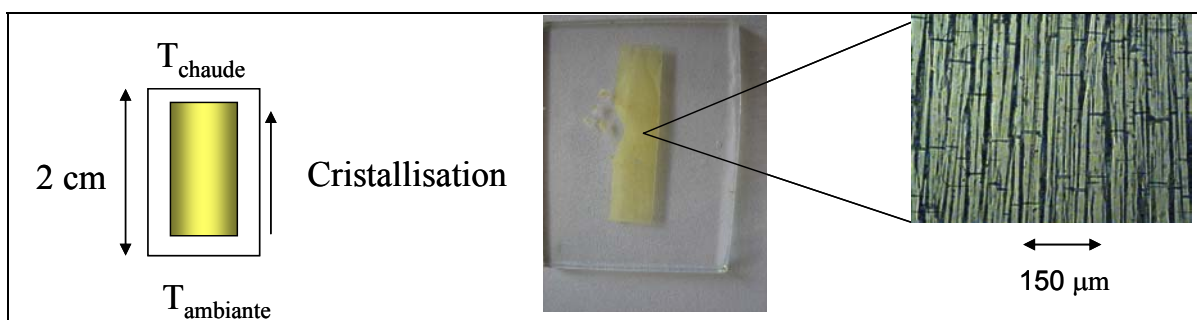


Figure 41 : Méthode d'obtention de films polycristallins orientés de 4P (image sous microscope).

Etant donné que le composé 4A se dégrade avant de fondre à haute température, nous avons utilisé une technique différente pour l'obtention de films polycristallins. Pour éviter la destruction de 4A, une évaporation sous ultra-vide et dépôt sur une lame de verre (1 cm × 2 cm × 1 mm) permet l'obtention de films polycristallins isotropes. L'ultra-vide est obtenu ( $6 \times 10^{-4}$  mbar) grâce à deux pompes (pompe primaire à huile et pompe

## 2.3 Etude structurale par diffraction de rayons X

---

secondaire à mercure). La poudre polycristalline, chauffée brutalement à 200°C à l'aide d'une chauffeuse en silice, se sublime, puis se condense sur une lame de verre au contact d'une source froide (azote liquide). Les évaporations donnent des films diffusifs non uniformes (Figure 42). L'épaisseur dépend de la quantité de poudre sublimée. Dans notre cas nous avons obtenu des films entre 1 et 5 µm d'épaisseur à partir de 10 mg de poudre polycristalline.

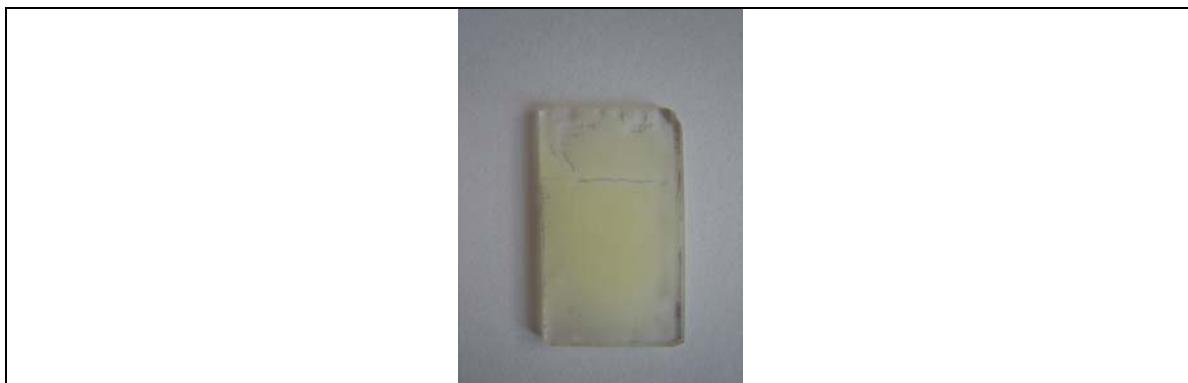


Figure 42 : Film polycristallin isotrope de 4A obtenu par évaporation sous ultra-vide.

## 2.3 Etude structurale par diffraction de rayons X

### 2.3.1 Cristallogénèse

La technique de diffraction des rayons X (DRX) nécessite l'obtention de monocristaux de quelques dixièmes de millimètre dans les trois dimensions de l'espace. La méthode de choix est la cristallogénèse par refroidissement d'une solution sursaturée. Cependant elle nécessite un équipement lourd (bain thermostaté avec contrôle de la température au dixième de degré près). Aussi, nous avons utilisé la méthode suivante : dissolution du composé dans un solvant (ou mélange de solvants) et évaporation lente du solvant. Une solution saturée du composé (environ 30 mg) est préparée dans un pilulier fermé avec un septum percé d'une ou plusieurs aiguilles. Ce pilulier est placé dans une pièce thermostatée à l'abri de la lumière. Le caractère monocristallin des cristaux obtenus est vérifié en utilisant un microscope en polarisations croisées.

Nous avons testé différents solvants (eau, acétonitrile, diméthylsulfoxyde, méthanol, éthanol, acétone, chloroforme, toluène, dioxane, cyclohexane, éther de pétrole). Les

## 2.3 Etude structurale par diffraction de rayons X

résultats les plus concluants sont donnés ci-dessous pour les quatre composés étudiés (Figure 43).

- Des monocristaux de 4P, 2P et 4I ont été obtenus après évaporation lente (deux semaines) d'une solution saturée (10 mL) contenant environ 30 mg de produit dans un mélange isovolumique d'acétone et d'éther de pétrole :
  - des fines aiguilles jaunes pour 4P de l'ordre de  $\varnothing 100 \mu\text{m} \times 1 \text{ cm}$  [142]
  - des fines aiguilles oranges pour 2P de l'ordre de  $\varnothing 100 \mu\text{m} \times 1 \text{ cm}$
  - des cristaux parallélépipédiques jaunes pour 4I de l'ordre de  $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$
- Ceux de 4A, jaunes et parallélépipédiques, sont obtenus en utilisant la même technique, après évaporation lente (1 semaine) dans le méthanol. Les dimensions des monocristaux sont de l'ordre de  $1 \text{ mm} \times 2 \text{ mm} \times 0,5 \text{ mm}$ .

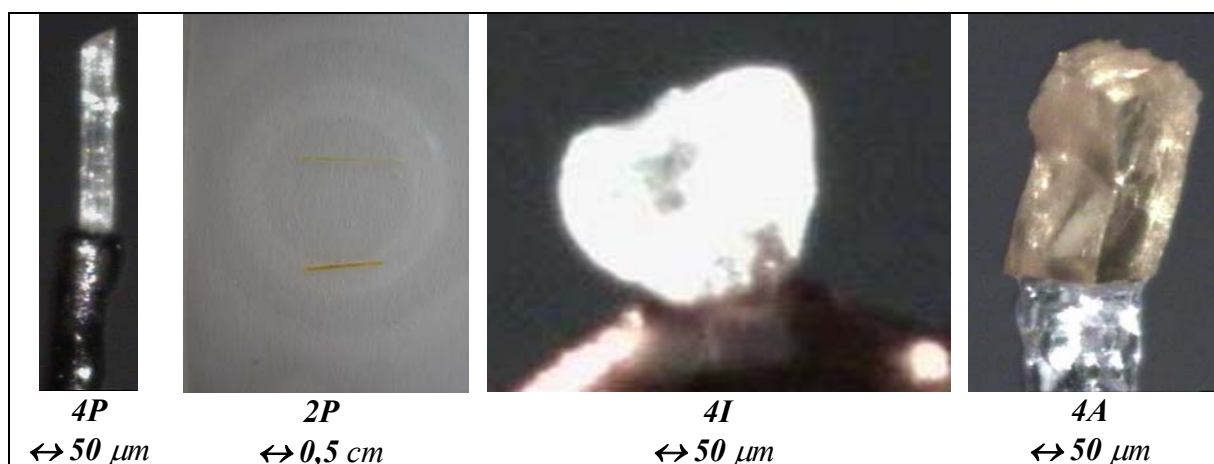


Figure 43 : Monocristaux de 4P, 2P, 4I et 4A utilisés pour la détermination de leur structure cristalline par DRX.

### 2.3.2 Structure des composés

Les mesures de DRX ont été menées sous la direction du Dr. I. Malfant (LCC, Toulouse). Les données complètes figurent dans l'Annexe 2. Les mesures sont effectuées à basse température (entre 120 K et 180 K, selon les composés) pour s'affranchir de la vibration thermique du réseau cristallin. L'épaisseur et la qualité des cristaux ne nous permettent pas de discuter des positions des atomes d'hydrogène, ils ont été fixés lors de la résolution structurale de 2P et 4P.

### 2.3.2.1 4P et 2P, cristaux non centro-symétriques isostructuraux

Les squelettes des molécules obtenues par DRX pour 4P et 2P (respectivement à 173 K et 120 K) sont donnés en Figure 44 (logiciel ORTEP). Dans le cas de 2P, l'enregistrement du diffractogramme à très basse température est nécessaire car, à cause de son thermochromisme, la forme cis-cétone existe au dessus de 150 K (cf. § 3.5.2).

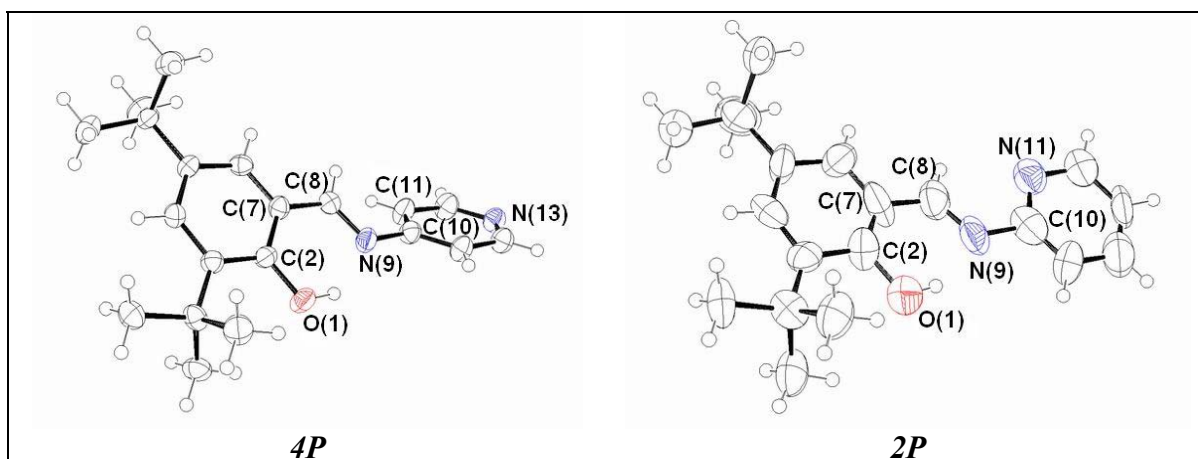


Figure 44 : Représentation de la molécule de 4P et 2P dans la maille cristalline ; utilisation du logiciel ORTEP avec probabilité de position ellipsoïdale à 50%.

Les distances des liaisons sont compatibles avec une forme énol (Tableau 8) et elles sont comparables à celles mentionnées dans la littérature pour d'autres salicylidène-aminopyridines.[112, 125, 143] Le cycle aromatique issu du 3,5-di-*tert*-butylsalicylaldéhyde et le pseudo cycle O(1)-C(2)-C(7)-C(8)-N(9) sont dans un même plan pour 4P et 2P. Une remarque importante est la différence de la valeur de l'angle entre ce plan et le cycle pyridine, appelé angle de torsion ( $\theta$ ) : il est de  $6,9^\circ$  pour 2P et de  $41,8^\circ$  pour 4P. La quasi-planéité du squelette de 2P est caractéristique des molécules thermochromes, tandis que la valeur de l'angle pour 4P illustre la torsion systématiquement présente dans les molécules photochromes à l'état solide.[41]

La différence entre 4P et 2P réside dans la position de l'atome d'azote du groupe pyridine. Dans le cas de 4P, une gêne stérique existe entre les atomes d'hydrogène liés à C(8) et à C(11). Cette gêne stérique n'existe pas dans le cas de 2P et la molécule est alors quasi-plane. Cette planéité et la basicité accrue de l'azote N(9) semblent étroitement liées. Cet effet s'explique par le recouvrement de l'orbitale du doublet libre de l'azote N(9) avec les orbitales du cycle aromatique pyridine. Dans le cas de 4P, l'angle de torsion implique un recouvrement important. Dans le cas de 2P, la planéité implique que le doublet libre de

## 2.3 Etude structurale par diffraction de rayons X

l'azote de N(9) soit perpendiculaire au cycle aromatique pyridine et le recouvrement n'existe plus.

	4P	2P
O(1)-C(2)	1,354(4)	1,411(13)
C(2)-C(7)	1,418(5)	1,355(16)
C(7)-C(8)	1,448(5)	1,459(16)
C(8)-N(9)	1,282(4)	1,258(13)
N(9)-C(10)	1,419(4)	1,517(15)
$\theta / ^\circ$	41,8(1)	6,9(3)
Distance interplanaire entre deux molécules (Figure 45)	3,93(1)	3,71(3)

Tableau 8 : Distances principales (en Å) et angles de torsion  $\theta$  de 4P et 2P mesurés par DRX.

4P et 2P cristallisent dans un groupe d'espace non centro-symétrique  $P3_2$ , donc actif en GSH. La maille unitaire hexagonale est composée de trois molécules. A partir d'une molécule, une rotation de  $120^\circ$  autour de l'axe c combinée à une translation de  $1/3$  de maille selon cet axe permet d'obtenir la position d'une autre molécule. Ainsi les molécules forment une hélice autour de l'axe c (Figure 45).

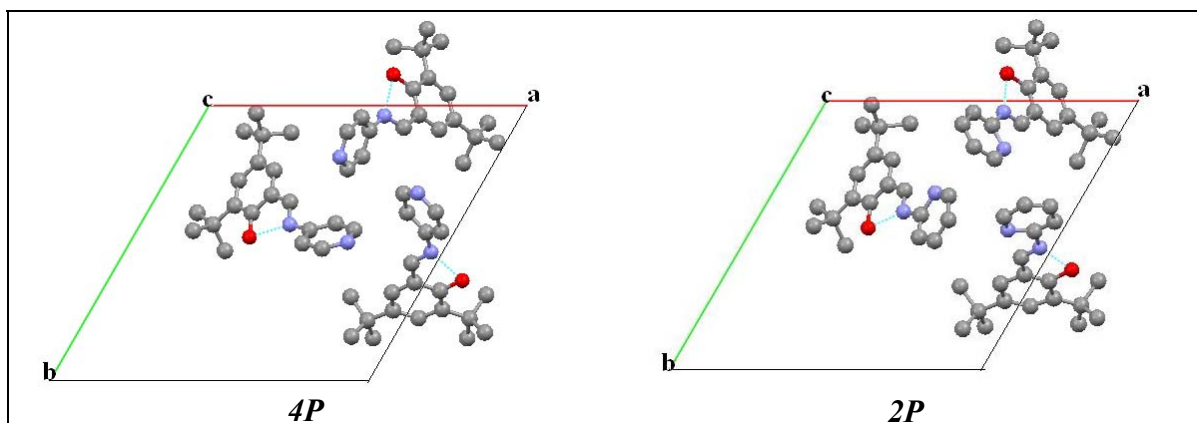


Figure 45 : Structure hélicoïdale  $P3_2$  du 4P et 2P. Agencement des molécules de 4P et 2P selon le plan ab.

L'analyse de l'agencement des molécules dans le cristal montre une structure assez ouverte dans les deux cas (Figure 46). Comme précisé précédemment, la molécule de 2P étant plane, sa cristallisation est légèrement plus compacte que 4P malgré la présence de groupes *tert*-butyl. La distance entre deux plans voisins contenant deux cycles salicylaldéhyde est de 3,93 Å pour 4P et de 3,71 Å pour 2P. Cette différence induit un

## 2.3 Etude structurale par diffraction de rayons X

volume libre plus faible dans le cristal pour 2P par rapport à 4P, ce qui peut également expliquer le thermochromisme de 2P, l'isomérisation cis-trans nécessitant de l'espace (cf. § 1.3.3). Cette distance entre deux plans pour 2P, comme pour 4P, exclut toute interaction de type  $\pi$  intermoléculaires dans la forme énol.

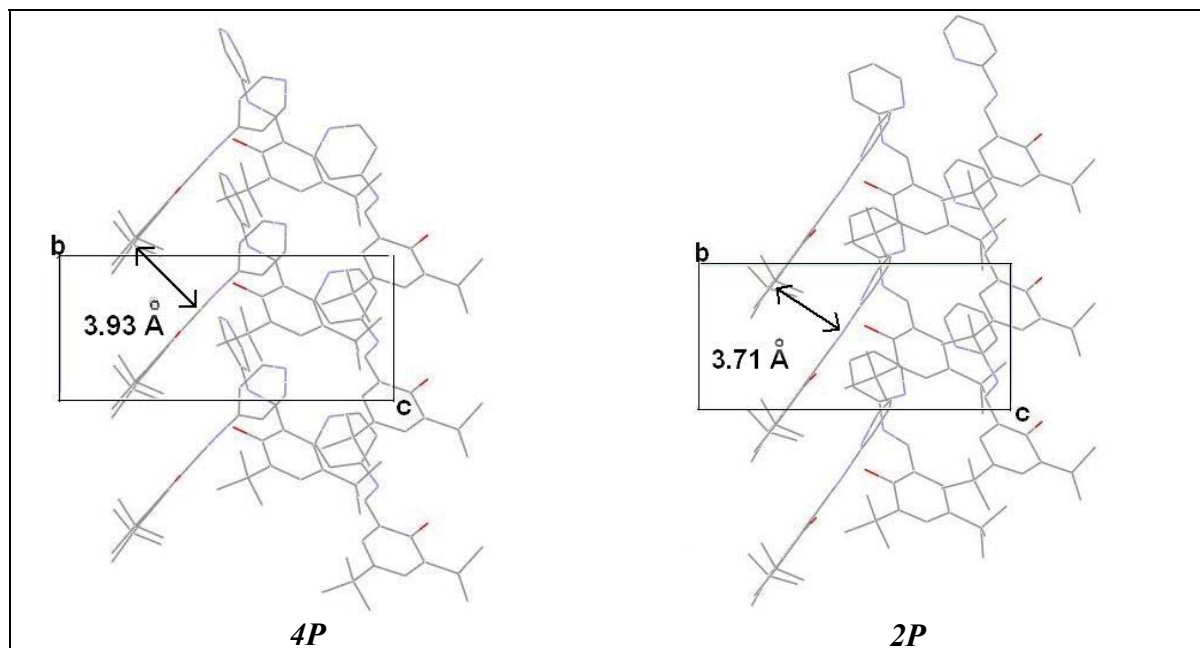


Figure 46 : Agencement des molécules de 4P et 2P dans le cristal, projection sur le plan bc.

Comme le montrent les structures de DRX de 4P et 2P, la torsion se fait dans le même sens pour toutes les molécules au sein d'un même monocristal. Ceci est à l'origine de la chiralité du cristal qui garantit une activité de la GSH.

La comparaison de 4P et 2P est très intéressante du point de vue de la méthodologie pour l'obtention d'un photochrome ou d'un thermochrome à l'état cristallin. Hadjoudis *et al.* ont utilisé la 2-aminopyridine pour obtenir exclusivement des molécules planes thermochromes.[112] Ils concluent que la planéité des molécules permet d'obtenir une cristallisation compacte défavorable au photochromisme et une différence en énergie faible entre l'énol et la cis-cétone favorable au thermochromisme. Dans le même esprit, Kawato *et al.* ont montré que la présence de groupes *tert*-butyl en position 3 et 5 implique une non planéité des anils.[114, 115] Cette non planéité induit une cristallisation ouverte, favorable à la rotation cis-trans et l'obtention de propriétés photochromes à l'état cristallin. 4P respecte cette règle. On remarque que tout en étant plane, 2P cristallise dans un système ouvert grâce aux groupes *tert*-butyl. Donc, la planéité imposée à la molécule constitue le paramètre décisif pour l'obtention de thermochromes à l'état cristallin. Une cristallisation compacte n'est pas une condition nécessaire.

### 2.3.2.2 4A, cristal « compact » à liaisons hydrogène intermoléculaires

La structure moléculaire du composé 4A, résolue à 180 K, présente la torsion caractéristique des photochromes entre les cycles aromatiques. L'angle entre les deux cycles à six atomes est de  $47,7^\circ$  (Figure 47a). Le groupe d'espace monoclinique est Pc. Chaque maille unitaire est constituée de deux molécules. L'opération  $(X,Y,Z) \rightarrow (X,-Y,1/2+Z)$  permet de passer des coordonnées de l'une des deux molécules de la maille à celles de l'autre. En conséquence, les deux molécules de la maille présentent des angles de torsion opposés ( $\theta$  de signes opposés) et forment un « racémique » (Figure 47b). Cependant, elles s'alignent « tête-à-queue » selon l'axe de transfert de charge parallèle à l'axe a, donnant un agencement non centro-symétrique (Figure 47c). Selon cet axe, la molécule forme une chaîne par liaisons hydrogène de 1,9 Å entre l'oxygène carbonyle O(17) et l'atome d'hydrogène lié à l'oxygène hydroxyle O(20). Entre deux molécules voisines selon l'axe b, la distance la plus faible est de 3,24 Å, impliquant une structure relativement compacte. Aussi, la densité est de 1,446, la valeur la plus élevée parmi les anils sans atome lourd. Une autre conséquence de cette structure est l'absence de température de fusion mesurable, celle-ci étant expérimentalement plus élevée que la température de dégradation (180 °C).

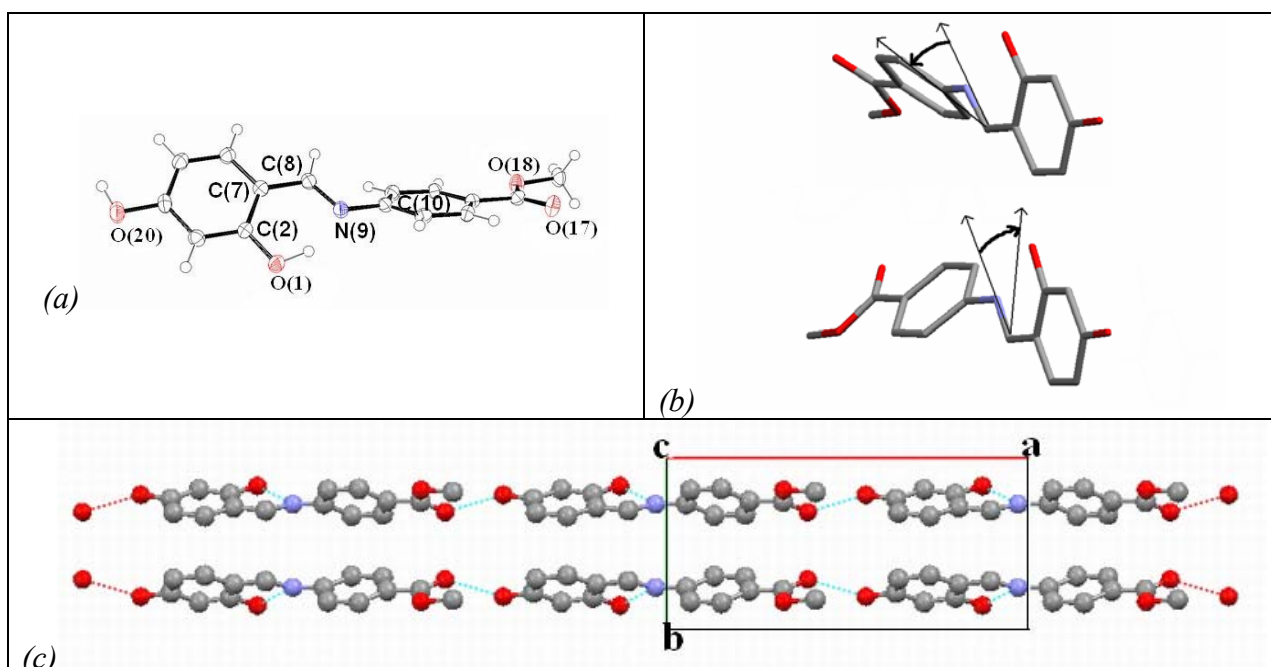


Figure 47 : 4A, (a) structure moléculaire, utilisation du logiciel ORTEP avec probabilité de position ellipsoïdale à 50%, (b) angle de torsion entre les cycles des deux molécules de la maille unitaire, (c) agencement compact selon l'axe b avec liaisons hydrogène intermoléculaires selon l'axe a.



## 2.3 Etude structurale par diffraction de rayons X

Le Tableau 9 permet de comparer quelques données structurales de 4A à celle de 4P. Le caractère « push-pull » plus marqué de 4A par rapport à 4P a tendance à raccourcir les liaisons simples et à rallonger les liaisons doubles du système  $\pi$  conjugué. Aussi, les liaisons interatomiques dans 4A se rapprochent d'avantage de la forme cétone que dans le cas de 4P (Figure 48).

	4A		4P
O(1)-C(2)	1,350(2)	<	1,354(4)
C(2)-C(7)	1,419(2)	>	1,418(5)
C(7)-C(8)	1,439(3)	<	1,448(5)
C(8)-N(9)	1,290(2)	>	1,282(4)
N(9)-C(10)	1,409(1)	<	1,419(4)
$\theta / ^\circ$	47,69(4)		41,8(1)
Distance interplanaire entre deux molécules	3,24(1)		3,93(1)

Tableau 9 : Distances principales (en Å) et angles de torsion  $\theta$  de 4A et 4P mesurés par DRX.

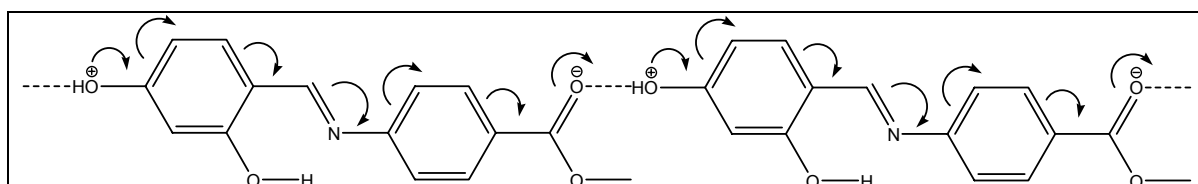


Figure 48 : Caractère « push-pull » marqué pour 4A modifiant les liaisons interatomiques.

### 2.3.2.3 4I, structure centro-symétrique ?

4I présente un désordre statistique dans la maille cristalline. La structure moléculaire du composé, résolue à 180 K, est donnée en Figure 49. Les données expérimentales font apparaître ce désordre sous forme de deux positions possibles pour l'atome d'oxygène de la forme énol et de deux positions possibles pour les atomes de carbone et d'azote du pont imine entre les deux cycles. Une analyse plus fine des mesures permet de donner des taux d'occupation respectifs de 36% et 64% pour les deux positions (symbolisées par a et b sur la Figure 49). La position des autres atomes de 4I semblent avoir un taux d'occupation de 100%. L'angle de torsion entre les deux cycles, en ne considérant que la structure moléculaire majoritaire, est de 64,4°. Cette valeur élevée, qui est un record pour

### 2.3 Etude structurale par diffraction de rayons X

les anils, doit être considérée avec précaution car la position de tous les atomes n'a pas été déterminée précisément. Par conséquent une incertitude sur l'angle de torsion existe.

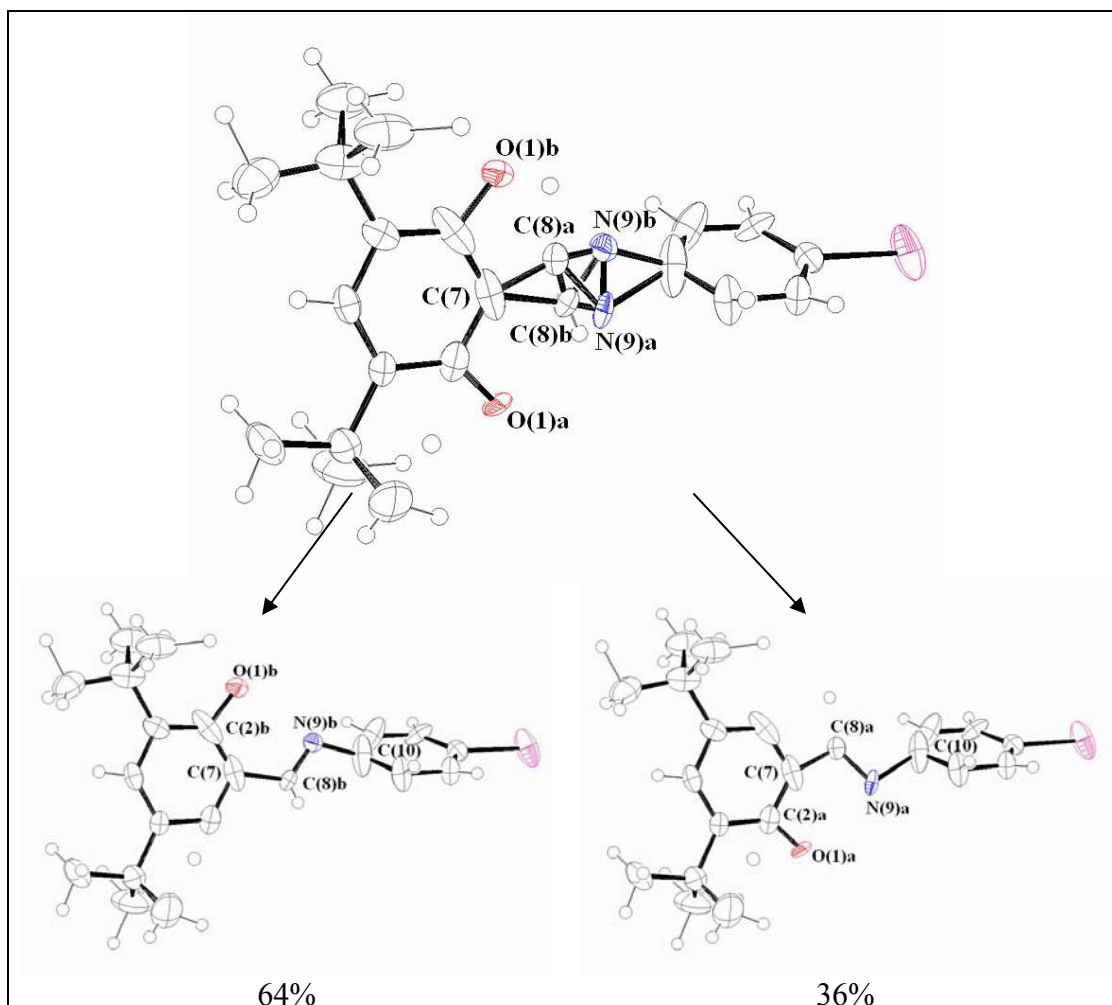


Figure 49 : Représentation de la molécule de 4I dans la maille cristalline, utilisation du logiciel ORTEP avec probabilité de position ellipsoïdale à 50%.

Le groupe d'espace est monoclinique  $P2_1/c$  avec 4 molécules par maille. Il est centrosymétrique (Figure 50) et donc non actif en GSH. Ce résultat est en contradiction avec le test de GSH en film polycristallin (cf. § 1.4.3). Une raison possible est que le film polycristallin isotrope soit constitué au moins partiellement d'une forme allotrope, différente de celle présente dans les monocristaux étudiés par DRX. La littérature fait état de plusieurs cas de polymorphisme pour les anils.[103, 107] Les distances de liaisons sont en accord avec une forme énol. Il apparaît que la distance interplanaire entre deux cycles portant l'énol est du même ordre de grandeur que pour 4P, caractérisant une cristallisation ouverte, propriétés intrinsèques des photochromes à l'état cristallin (Tableau 10).

## 2.3 Etude structurale par diffraction de rayons X

	4I	4P
O(1)b-C(2)b	1,318(8)	1,354(4)
C(2)b-C(7)	1,402(10)	1,418(5)
C(7)-C(8)b	1,521(14)	1,448(5)
C(8)b-N(9)b	1,252(14)	1,282(4)
N(9)b-C(10)	1,422(9)	1,419(4)
$\theta / ^\circ$	64,4(3)	41,8(1)
Distance interplanaire entre deux molécules	3,83(3)	3,93(1)

Tableau 10 : Distances principales (en Å) et angle de torsion  $\theta$  de 4I et 4P.

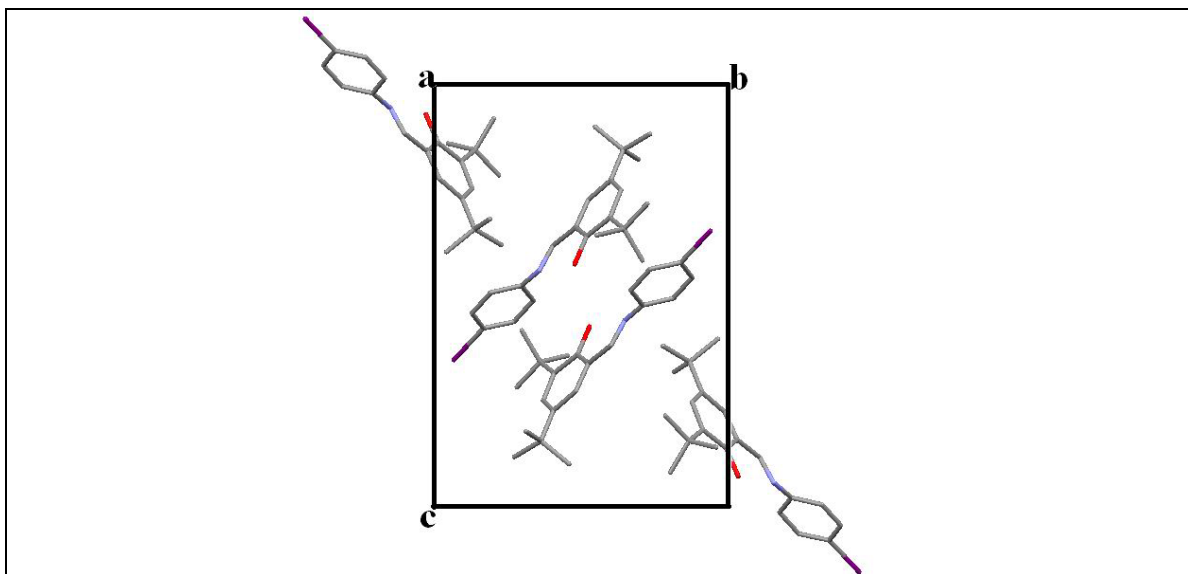


Figure 50 : Agencement centro-symétrique dans le cristal de 4I projection sur le plan bc.

### 2.3.2.4 Bilan des études structurales, mesures sous rayons X

Les éléments structuraux concordent avec les propriétés générales des anils photochromes et thermochromes. Avec l'étude de 2P et de 4A, il apparaît que le critère permettant de prédire le thermochromisme ou le photochromisme du cristal est exclusivement lié à la planéité de la molécule et non à la compacité du cristal. Les groupes d'espaces de 4P, 2P et 4A sont non centro-symétriques, ce qui est compatible avec la présence de la GSH, cet aspect sera développé dans § 2.6. 4I présente un désordre statistique dans la maille cristalline et, par conséquent, la résolution de sa structure est un

## 2.3 Spectres d'absorption UV-visible

---

cas complexe. Néanmoins, nous pouvons dire que celui-ci est centro-symétrique et photochrome avec un angle de torsion important. Les films polycristallins de 4I, générant de la GSH, ont probablement une structure cristalline différente. Ce point n'a pu être vérifié au cours de cette thèse, mais pourrait l'être ultérieurement par des études de diffraction sur des échantillons polycristallins.

## 2.4 Spectres d'absorption UV-visible

L'objet de cette partie est la comparaison des spectres UV-visible en solution et à l'état cristallin. Ces résultats sont comparés à ceux des calculs théoriques.

### 2.4.1 Partie expérimentale

En solution, la méthode couramment utilisée est la mesure du spectre d'absorption en transmission. Les bandes d'absorption des anils sous leur forme énol sont dans le proche UV. L'utilisation de cette même méthode sur des films polycristallins ne nous a pas permis d'observer les bandes dans l'UV à cause de leur diffusion. Ceux-ci ont une épaisseur de l'ordre de 20  $\mu\text{m}$ . Pour éviter la diffusion, une possibilité est d'étudier des monocristaux très fins de quelques micromètres sous microscope, mais nous ne disposons pas de source UV adaptable au microscope.

Ainsi, pour obtenir des spectres d'absorption à l'état cristallin, la spectroscopie UV-visible par réflexion a été utilisée en appliquant la théorie de Kubelka-Munk. [144]

#### 2.4.1.1 Protocole expérimental de réflexion diffuse

Le protocole consiste à enregistrer le spectre de réflexion diffuse de poudres polycristallines. Les spectres de réflexion diffuse sont très sensibles à l'humidité et à la taille des grains. Toutes les poudres utilisées sont obtenues en broyant la poudre polycristalline du composé étudié (commerciale ou produit de la synthèse) à l'aide d'un mortier. La taille moyenne des grains est vérifiée sous microscope. Elle est de l'ordre de la dizaine de  $\mu\text{m}$ . Pour s'affranchir de l'humidité, la poudre broyée est séchée pendant 24 h dans une étuve (100°) sous vide. Après séchage, 1 mg de composé est mélangé avec

## 2.4 Spectres d'absorption UV-visible

---

1 g de chlorure de sodium sec pour obtenir un échantillon dilué à environ 1/1000 en masse. Le mélange est réalisé manuellement pour éviter toute adsorption des composés sur le chlorure de sodium. Le mélange obtenu est introduit dans une cellule de quartz de 2 mm d'épaisseur au minimum pour être sûr de récolter toute la lumière de réflexion diffuse. Si la cellule est trop fine, une partie de la lumière sonde peut être perdue par transmission. Le spectre de réflexion diffuse est enregistré en utilisant la fonction synchronisation d'un fluorimètre (balayage en longueur d'onde avec la longueur d'onde d'excitation constamment égale à celle d'émission). Nous mesurons l'intensité de lumière diffusée sans correction ; la poudre d'oxyde de magnésium (MgO) n'absorbant pas dans la gamme de longueur d'onde de notre étude, elle est utilisée comme référence. La fonction de Kubelka Munk (K/S) est ensuite tracée en fonction de la longueur d'onde (Équation 28).[109, 145]

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad \text{Équation 28}$$

*K* : coefficients d'absorption.

*S* : coefficients de diffusion.

*R* : réflexion diffuse.

La réflexion diffuse *R* est obtenue en faisant le rapport de l'intensité mesurée par le fluorimètre pour l'échantillon par celle mesurée pour MgO. Il a été montré que la fonction de Kubelka Munk est équivalente à un spectre d'absorption sachant que la réflexion diffuse est modifiée par l'absorption des composés.[144]

### 2.4.1.2 Montage expérimental de réflexion diffuse

J'ai été initié à cette technique par le Pr. T. Asahi lors de mon séjour à l'Université d'Osaka et j'ai adapté ce montage à mon retour au PPSM.

Le point essentiel du montage est de s'affranchir de la réflexion spéculaire (Figure 51). A cette fin, sur le montage de Cachan, le faisceau incident est normal à la surface de l'échantillon et le détecteur collecte la lumière diffusée à 45° par rapport au faisceau incident. A Osaka, l'échantillon est incliné et la surface de celui-ci fait un angle de 10° par rapport à la verticale. Les spectrofluorimètres utilisés sont le SPEX 1681 Fluorolog à Cachan et le F-4500 Hitachi à Osaka (Figure 51). Pour éviter la présence de forme cétone (sauf pour 2P), nous irradiions pendant cinq minutes à 532 nm avant d'effectuer les expériences.

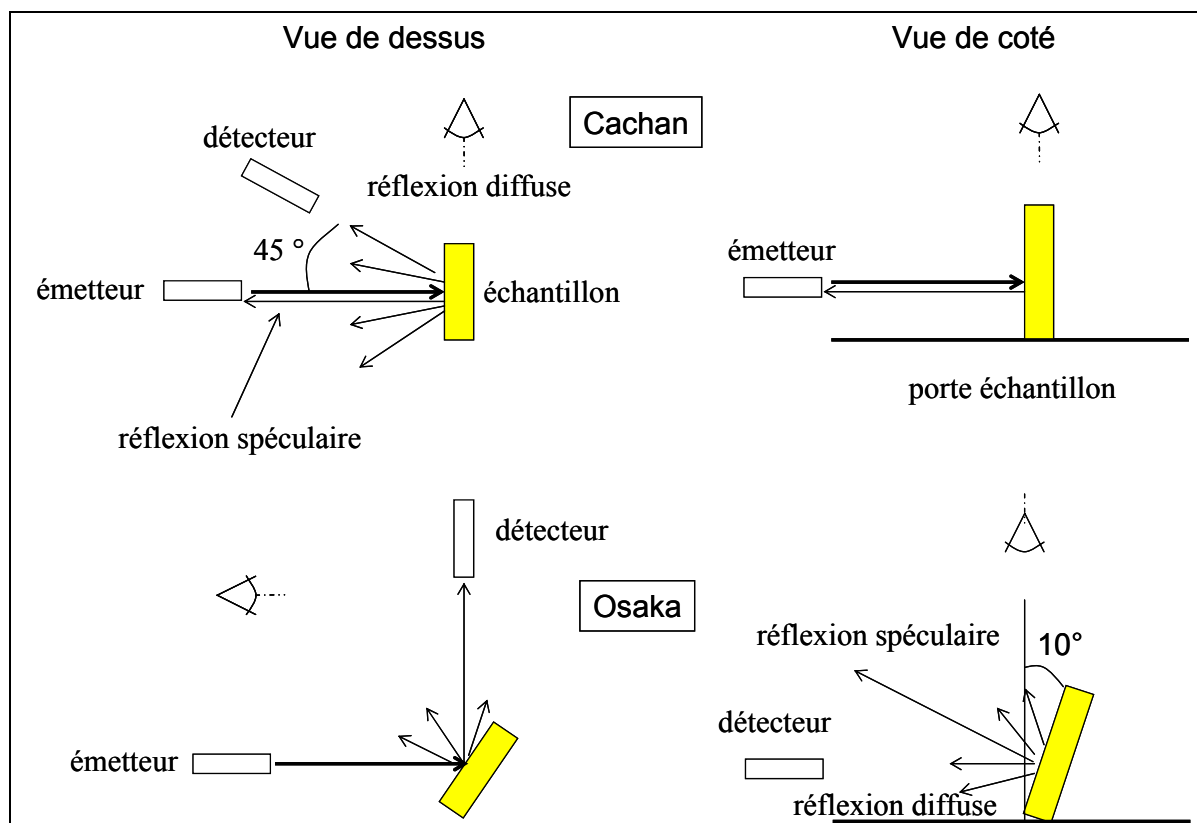


Figure 51 : Disposition géométrique de l'échantillon dans les expériences de réflexion diffuse.

### 2.4.1.3 Résultats expérimentaux

L'étude du spectre d'absorption en fonction de différents solvants a été réalisée. La Figure 52 présente le spectre d'absorption UV-visible des quatre composés étudiés dans l'éthanol. Par la suite, ce solvant sera choisi pour l'étude en photolyse pulsée (cf. § 3.4.).

Les quatre composés présentent un ensemble de trois bandes principales comme il a été décrit par différents auteurs pour les salicylidène-anilines et salicylidène-aminopyridines : [104, 112, 146, 147]

- Une première bande autour de 350 nm.
- Une deuxième bande autour de 300 nm se présentant sous forme d'une bande large s'étalant de 280 à 340 nm.
- Une troisième bande autour de 240 nm.

## 2.4 Spectres d'absorption UV-visible

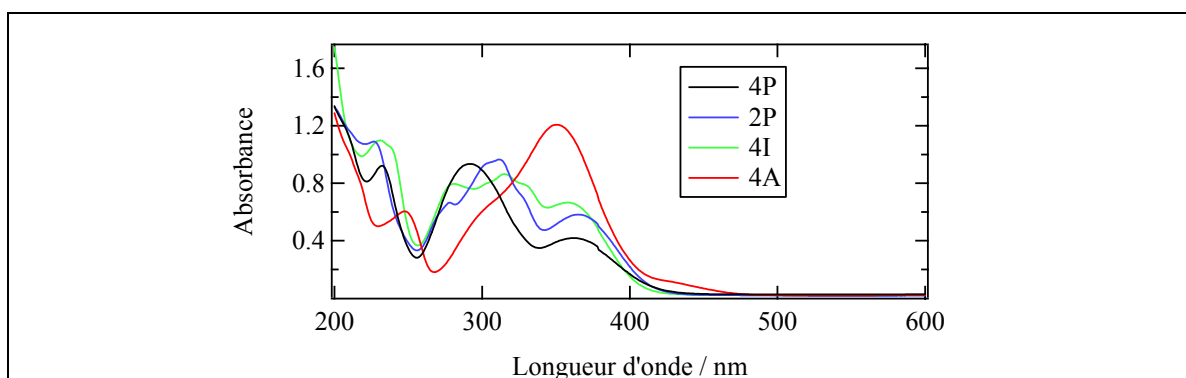


Figure 52 : Spectres d'absorption UV-visible de 4I, 2P, 4A et 4P dans l'éthanol à  $5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Le composé 4A possède un épaulement supplémentaire autour de 430 nm qui pourrait être dû à la présence de cis-cétone. En effet, la littérature fait mention de certains composés qui possèdent une bande supplémentaire caractéristique de la forme cétone-cis dans les solvants protiques.[148-150] Hormis cette bande supplémentaire observée pour 4A seulement dans l'éthanol, les spectres dans les différents solvants donnent les mêmes bandes pour les quatre composés. Le Tableau 11 donne la valeur des deux premières bandes d'absorption dans différents solvants et en poudre polycristalline. La troisième bande est difficile à observer dans des solvants comme l'acétonitrile ou l'acétone. Un seul spectre a été enregistré pour chaque solvant. Aussi nous comparons uniquement les longueurs d'onde des maxima d'absorption sans discuter de leur intensité.

	$\epsilon$	$\mu / \text{D}$	4P / nm	2P / nm	4I / nm	4A / nm
Poudre			367 ; 292	366 ; 309	359 ; 320	355 ; 290
Cyclohexane	2,02	0	361 ; 284	370 ; 314	362 ; 317	348 ; 290
Toluène	2,38	0,43	361 ; 287	369 ; 315	361 ; 318	351 ; 297
Chloroforme	4,83	1,15	362 ; 289	370 ; 314	360 ; 318	349 ; 295
Ethanol	24,3	1,69	362 ; 292	365 ; 312	358 ; 315	350 ; 304
Acétone	20,7	2,82	362 ; 290	363 ; 311	358 ; 314	348 ; 293
Acétonitrile	37,5	3,45	356 ; 286	362 ; 310	356 ; 313	346 ; 295
Diméthylsulfoxyde	46,7	3,90	358 ; 290	365 ; 314	357 ; 320	355 ; 300
Evolution	+	+	- ; +	- ; -	- ; -	+ ; +

Tableau 11 : Maxima des spectres d'absorption du 4P, 2P, 4I et 4A pour différents solvants (concentration de  $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ) classés dans l'ordre croissant de leur moment dipolaire( $\mu$ ).  $\epsilon$  représente la constante diélectrique. L'évolution est représentée par le caractère positif ou négatif du solvatochromisme.

## 2.4 Spectres d'absorption UV-visible

L'étude des spectres d'absorption en fonction du solvant ne montre pas de solvatochromisme très net pour les différents composés. Cependant, 2P et 4I semblent montrer un léger solvatochromisme négatif et 4A un léger solvatochromisme positif.

La Figure 53 donne les spectres de poudre polycristalline et les spectres dans l'éthanol pour les quatre composés.

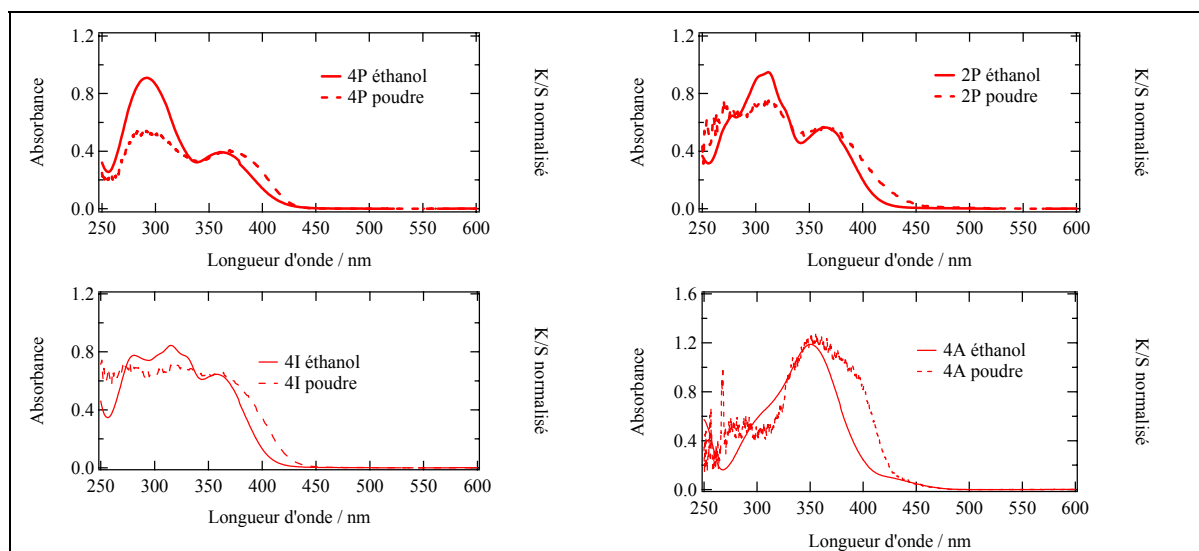


Figure 53 : Spectre de poudre (fonction de Kubelka Munk) et spectre d'absorption dans l'éthanol ( $5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ) de 4P, 2P, 4I et 4A. Le spectre de Kubelka Munk est normalisé de manière à faire correspondre les intensités des premiers maxima en solution et en solide.

Les composés 4P, 2P et 4I présentent le même nombre de bandes et les mêmes longueurs d'onde des maxima d'absorption en poudre polycristalline et dans l'éthanol. Le passage de la molécule au cristal n'induit pas de changement pour les spectres d'absorption de la forme énol des trois composés dans l'UV. Cela pourrait être lié au fait que les interactions intermoléculaires n'existent presque pas dans le cristal. Ce résultat est en accord avec la structure par DRX de ces trois composés qui présentent une structure ouverte sans interactions intermoléculaires apparentes (cf. § 2.3.2). Dans le cas de 4A, la structure cristalline nous a montré que le composé présentait des liaisons hydrogène intermoléculaires à l'état cristallin, ce qui explique l'obtention de spectres différents dans l'éthanol et en poudre polycristalline.

Pour les quatre composés, la première transition en poudre polycristalline est plus large que dans l'éthanol et possède une queue de bande allant jusqu'à 450 nm pour la forme énol. Dans le cas de 2P et de 4A, une bande supplémentaire est visible, sous forme d'un épaulement à 450 nm, longueur d'onde typique de la forme cis-cétone. Cette bande n'existe pas en solution pour 2P car le composé est photochrome en solution. Dans le cas



## 2.4 Spectres d'absorption UV-visible

de 4A, elle est présente à la fois en solution dans l'éthanol et à l'état cristallin. Ce résultat indique que dans l'éthanol et en poudre, la forme cis-cétone est présente.

### 2.4.2 Analyses des spectres et comparaison avec la théorie

Les calculs TD/DFT des transitions électroniques et la visualisation des orbitales qui participent à ces transitions expliquent bien les phénomènes observés en solution.

L'optimisation de la géométrie des molécules a été effectuée au niveau HF/6-31G et le calcul des premières transitions électroniques au niveau TD/DFT B3LYP/6-31G. Dans le cas du composé iodé, la base utilisée est 3-21G. Les calculs ont été conduits au niveau HF pour l'optimisation de géométrie car des études récentes ont montré sur le *N*-salicylidène-aniline que les calculs DFT surestiment la longueur des liaisons hydrogène.[122]

La comparaison entre l'expérience et la théorie donne un assez bon accord pour les longueurs de liaison et les angles de torsion  $\theta$  entre les deux cycles. En particulier, pour  $\theta$ , les calculs prédisent que :

- 4P, 4I et 4A sont non planes (photochromes)
- 2P est plane (thermochrome)

		O(1)-C(2)	C(2)-C(7)	C(7)-C(8)	C(8)-N(9)	N(9)-C(10)	$\theta$
4P	HF	1,359	1,397	1,457	1,275	1,408	41,27
	RX	1,354(4)	1,418(5)	1,448(5)	1,282(4)	1,419(4)	41,8(1)
2P	HF	1,359	1,397	1,456	1,279	1,406	0,02
	RX	1,411(13)	1,355(16)	1,459(16)	1,258(13)	1,517(15)	6,9(3)
4I	HF	1,357	1,392	1,458	1,270	1,415	35,4
	RX	1,318(8)	1,402(10)	1,521(14)	1,252(14)	1,422(9)	64,4(3)
4A	HF	1,351	1,408	1,452	1,275	1,409	40,90
	RX	1,350(2)	1,419(2)	1,439(3)	1,290(2)	1,409(1)	47,69(4)

Tableau 12 : Distances interatomiques (en Å) et angle de torsion  $\theta$  entre les deux cycles (en °) de molécules optimisées en HF/6-31G (4A, 4P, 2P) et HF/3-21G (4I) comparés à ceux déterminées par DRX.

## 2.4 Spectres d'absorption UV-visible

Le Tableau 13 donne la correspondance entre les bandes d'absorption expérimentales dans l'éthanol et les transitions significatives les plus faibles en énergie d'après les calculs théoriques.

	4P		2P		4I		4A	
	HF	Exp.	HF	Exp.	HF	Exp.	HF	Exp.
1	344	362	360	365	345	365	329	358
2	296	292	293	312	305	312	304	315

Tableau 13 : Longueurs d'onde en nm des deux premières transitions importantes (force d'oscillateur différente de zéro) obtenues en TD/DFT B3LYP/6-31G (4P, 2P, 4A) B3LYP/3-21G (4I) à partir des molécules optimisées en HF (Tableau 12) comparées aux valeurs expérimentales (éthanol).

Les calculs théoriques reproduisent correctement le spectre des quatre composés dans l'éthanol pour les deux premières bandes avec un décalage systématique vers les faibles longueurs d'onde pour la première bande de plus faible énergie et une bonne concordance pour la deuxième bande (Figure 54). Théorie et expérience donnent des résultats qui vont dans le même sens, quant à la comparaison des forces d'oscillateur des deux bandes.

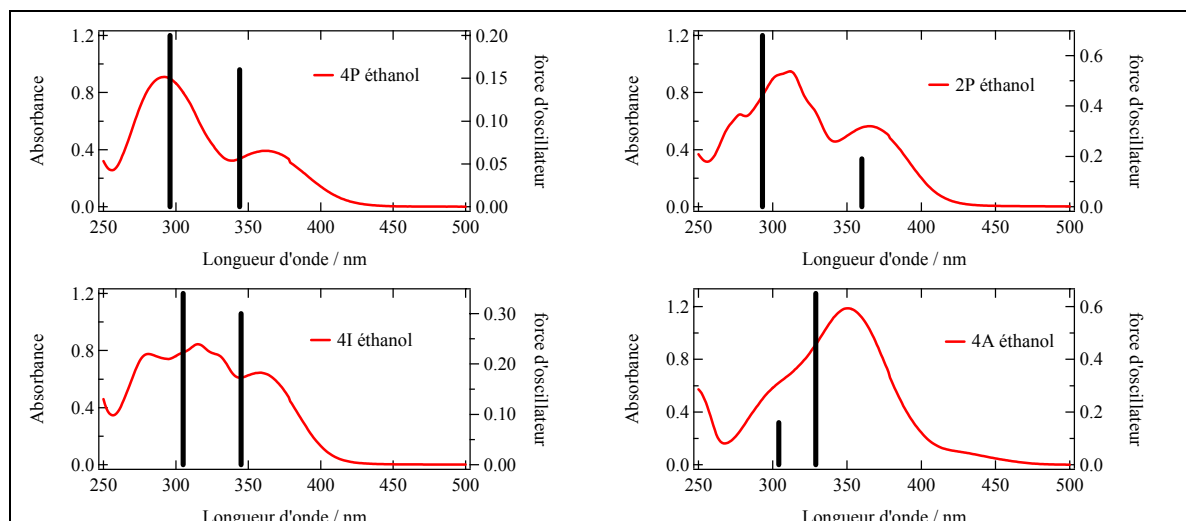


Figure 54 : Spectres d'absorption dans l'éthanol comparé aux transitions calculées pour 4P, 2P, 4I et 4A.

L'analyse des orbitales qui participent à chaque transition montre que les deux premières sont de type  $\pi\pi^*$ ,  $HO \rightarrow BV$  pour la première (la moins énergétique) et  $HO_{-1} \rightarrow BV$  pour la deuxième, sauf dans le cas de 4P.  $HO \rightarrow BV$  correspond à un transfert de charge du cycle portant la fonction énol vers l'autre cycle. Le caractère de transfert de charge est moins évident pour la transition  $HO_{-1} \rightarrow BV$  (Tableau 14, Figure 55). L'orbitale  $HO_{-1}$  (portant le numéro 83, Tableau 14) de 4P lui confère une forte composante localisée sur

## 2.4 Spectres d'absorption UV-visible

l'azote de la pyridine et lui confère un caractère non liant. La deuxième transition fait intervenir principalement les orbitales HO<sub>2</sub> (82) et HO<sub>3</sub> (81) et a un caractère de transfert de charge du cycle portant l'énol vers l'autre cycle.

	4A	4P	2P	4I
1	69→72 (-0,11) 70→72 (0,14) <b>71→72 (0,63)</b>	<b>84→85 (0,66)</b>	83→85 (0,12) <b>84→85 (0,66)</b>	<b>110→111 (0,66)</b>
2	66→72 (0,15) 69→72 (0,29) <b>70→72 (0,58)</b>	79→85 (0,10) <b>81→85 (0,46)</b> <b>82→85 (0,47)</b>	<b>83→85 (0,64)</b>	106→111 (-0,22) 108→111 (0,12) <b>109→111 (0,62)</b>

Tableau 14 : Orbitales qui participent aux deux premières transitions calculées en TD/DFT (contribution de transition entre 2 orbitales moléculaires à la transition totale calculée.)

### 2.4.3 Bilan

Aussi bien les résultats expérimentaux que théoriques montrent la faible influence de l'environnement sur la structure et la position des bandes d'absorption. Nous avons pu observer un léger solvatochromisme positif pour 4A et négatif pour 2P et 4I. Par ailleurs les résultats des calculs théoriques décrivent relativement bien les résultats expérimentaux de diffraction de rayons X et de spectroscopie d'absorption. Nous avons ainsi pu établir que :

- Les deux premières bandes correspondaient à des transitions essentiellement de type HO → BV et HO<sub>1</sub> → BV, sauf pour 4P.
- 2P est plane (thermochrome) ; 4A, 4P et 4I dans leur forme énol sont non planes (photochromes).

## 2.4 Spectres d'absorption UV-visible

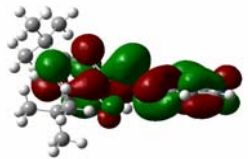
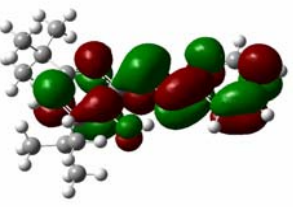
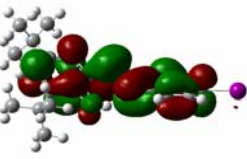
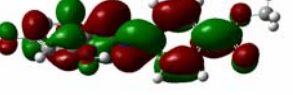
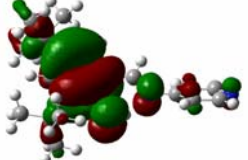
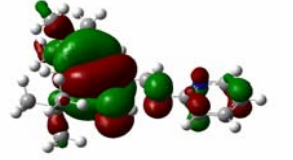
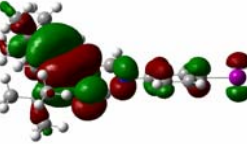

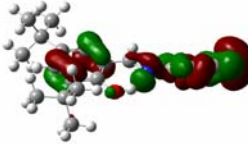
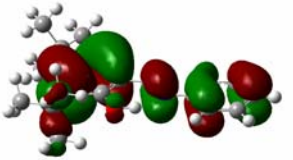
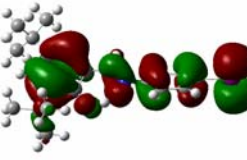
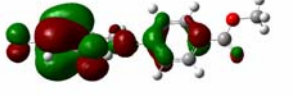

	<i>4P</i>	<i>2P</i>	<i>4I</i>	<i>4A</i>
<i>BV</i>	 85	 85	 111	 72
<i>HO</i>	 84	 84	 110	 71
<i>HO<sub>-1</sub></i>	 83	 83	 109	 70
	 81      82			

Figure 55 : Représentation des orbitales HO, BV et des orbitales intervenant dans les transitions UV pour 4P, 2P, 4I et 4A. Pour 4P, HO<sub>2</sub> et HO<sub>3</sub> participent aux transitions alors que HO<sub>-1</sub> n'y participe pas. (isodensité 0,02)

## *2.5 Propriétés à l'échelle moléculaire : moment dipolaire ( $\mu$ ) et hyperpolarisabilité quadratique ( $\beta$ )*

Nous avons décrit les différentes techniques de mesure de  $\beta$  dans § 1.1.7. Dans le cas de molécules de type « push-pull » possédant un dipôle permanent, les techniques EFISH et de diffusion harmonique peuvent être utilisées. Le caractère « push-pull » des molécules étudiées n'étant pas très fort, nous attendons un  $\beta$  faible. Toutes choses étant égales, la technique EFISH (phénomène cohérent) est a priori un choix plus judicieux pour des solutions diluées sachant que le signal de GSH est proportionnel au carré du nombre de molécule du composé à étudier alors que dans le cas de la DHL celui n'est que proportionnel au nombre de molécule en solution.

### *2.5.1 Mesure de $\mu\beta$ par la méthode EFISH*

#### **2.5.1.1 Introduction**

Cette technique permet de déterminer expérimentalement  $\mu\beta$ , le produit de  $\mu$  par la projection du tenseur  $\beta$  sur la direction de  $\mu$  ;  $\mu$  représente le moment dipolaire et  $\beta$  l'hyperpolarisabilité quadratique. Le composé à étudier est dissous dans un solvant, milieu isotrope et donc centro-symétrique. Il faut alors orienter les molécules pour obtenir la non centro-symétrie nécessaire à la GSH. Par l'application d'un champ électrique élevé, synchrone au pulse laser mais de courte durée pour éviter une migration des espèces en solution, la non centro-symétrie est obtenue. Ceci explique l'origine du nom donné à cette technique : Electric Field Induced Second Harmonic Generation (Génération de Second Harmonique induite par un champ électrique).[46, 151-155]

Par ailleurs, un phénomène d'interférence entre l'onde incidente à  $\omega$  et celle de GSH à  $2\omega$  provoque une dépendance sinusoïdale de l'intensité de GSH en fonction du parcours optique. Il est donc important d'avoir un dispositif qui permette de faire varier ce parcours optique.

### 2.5.1.2 Montage expérimental

Notre montage a déjà été décrit dans la thèse du Dr. I. Maltey-Fanton.[156] La cellule EFISH (Figure 56) est conçue pour faire varier le parcours optique et appliquer la haute tension. La solution à étudier est placée entre deux lames de verre en BK7 qui ont une épaisseur de 2 mm et une largeur de 1 cm. Deux électrodes permettent d'appliquer un fort champ électrique pour l'orientation des molécules : la différence de tension est de l'ordre de 5 kV, l'application est de courte durée (5  $\mu$ s) et synchronisée avec une impulsion laser qui constitue la source électromagnétique de pulsation  $\omega$ . Les fenêtres en BK7 sont taillées en forme de trapèze et font un angle  $\alpha$  d'environ  $3^\circ$  entre elles, ce qui permet de faire varier le trajet optique du faisceau fondamental dans la solution lors de la translation de la cellule EFISH selon Oy. Des franges d'interférences, appelées franges de Maker, sont ainsi observées lors de la translation.

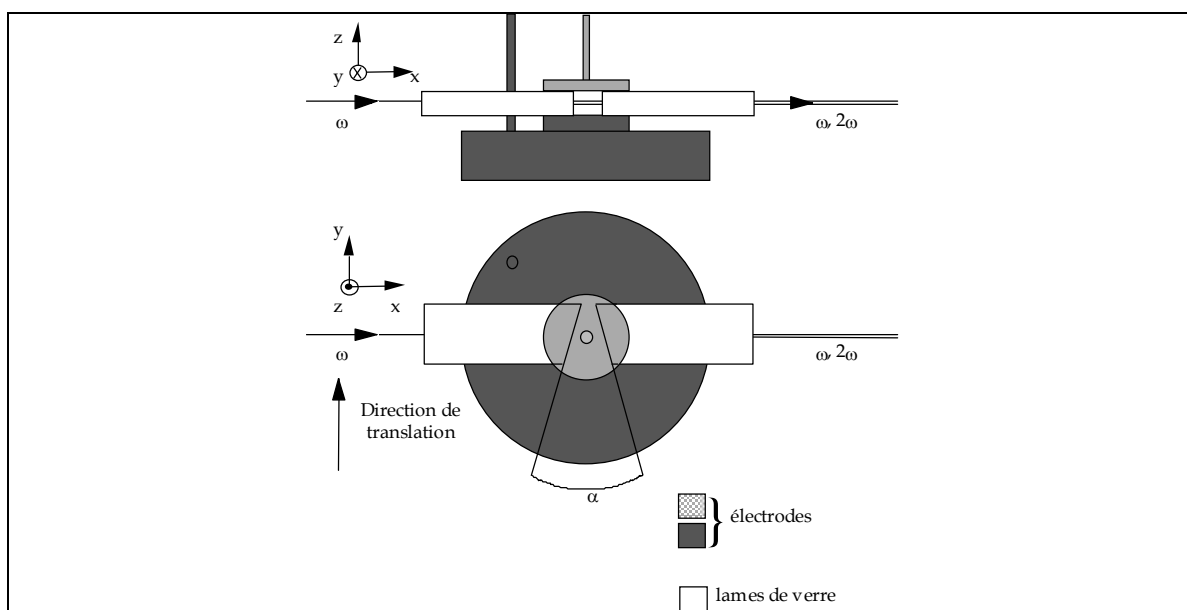


Figure 56 : Montage de la cellule EFISH.

Le laser utilisé pour le fondamental est un laser YAG-Néodyme pulsé à la cadence de 10 Hz, polarisé horizontalement, de longueur d'onde  $1,064 \mu\text{m}$  (Figure 57). L'impulsion a une largeur temporelle à mi-hauteur de 6 ns. Une cellule de dihydrogène à 40 atm permet de produire par effet Raman un faisceau de  $1,907 \mu\text{m}$ . Cette longueur d'onde est préférable à celle du fondamental d'origine, car on évite la réabsorption de la GSH et d'être trop proche de la fréquence de résonance qui provoquerait la divergence de  $\beta$ . Différents filtres après la cellule de dihydrogène permettent d'isoler le faisceau laser à  $1,907 \mu\text{m}$ . Une lame demi-onde et un polariseur permettent d'obtenir la polarisation verticale, parallèle au champ électrique de la haute tension (Figure 56). Au niveau de l'échantillon, l'énergie délivrée est de 2 à 3 mJ par pulse.

Le laser ayant une intensité fluctuante au cours du temps, la mesure de la GSH d'une

## 2.5 Propriétés ONL à l'échelle moléculaire

poudre de référence (le N-(4-nitrophényl)-(S) prolinol, NPP) permet de corriger les fluctuations du laser. Des photomultiplicateurs permettent de mesurer l'intensité de GSH. Les données sont transmises à un oscilloscope relié à un ordinateur. Un logiciel pilote l'expérience et traite les données.

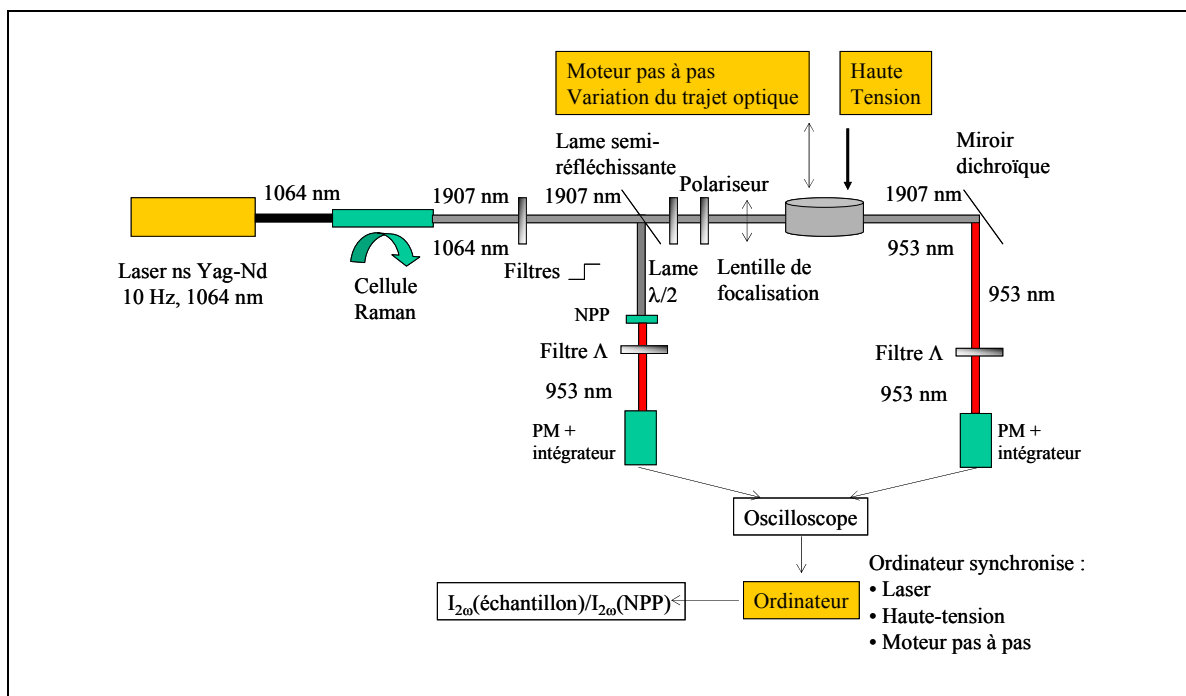


Figure 57 : Schéma de principe du montage de l'expérience EFISH.

### 2.5.1.3 Détermination de $\mu\beta$

La détermination de  $\mu\beta$  par la technique EFISH nécessite la mesure de plusieurs solutions à différentes fractions massiques  $x$  du composé étudié, d'un composé de référence et du solvant pur.

Lors de la translation de la cellule, la GSH varie en fonction du parcours optique (cf. § 2.5.1.2) suivant une loi sinusoïdale (Figure 58). La demi-période,  $l_c(x)$ , est une grandeur liée à la longueur de cohérence du milieu.

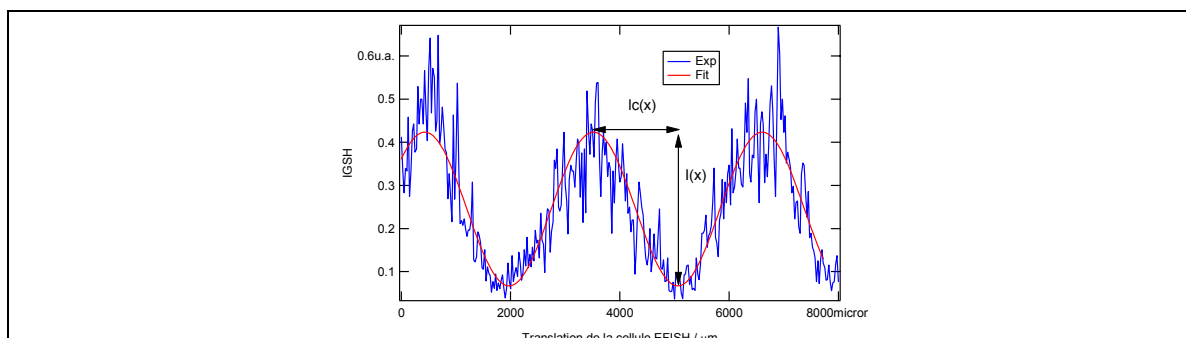


Figure 58 : Mesure EFISH à 1907 nm d'une solution de MNA à 1% dans le dioxane.

## 2.5 Propriétés ONL à l'échelle moléculaire

L'amplitude des franges  $I(x)$ , ainsi que  $I_c(x)$ , sont liées à la susceptibilité d'ordre 3 de la solution  $\chi^{(3)}(\text{solution})$  (Équation 29).

$$\chi^{(3)}(\text{solution})(x) = \frac{1}{I_c(x)} [\chi^{(3)}(\text{solvant})I_c(\text{solvant}) + k(\sqrt{\frac{I(x)}{I(\text{solvant})}} - 1)] \quad \text{Équation 29}$$

$k$  : fonction d'appareil.

La fonction d'appareil  $k$  est déterminée à partir des signaux obtenus avec le solvant et le composé de référence.

En présence d'un champ électrique, la GSH provient d'un terme qui s'apparente formellement à la susceptibilité macroscopique d'ordre 3.  $\chi^{(3)}(\text{solution})$  est la somme de la susceptibilité macroscopique d'ordre 3 du solvant pur  $\chi^{(3)}(\text{solvant})$  et de celle du soluté  $\chi^{(3)}(\text{soluté})$  en solution pondérée par  $x$  (Équation 30).

$$\chi^{(3)}(\text{solution}) = \chi^{(3)}(\text{solvant}) + x \times \chi^{(3)}(\text{soluté}) \quad \text{Équation 30}$$

En mesurant la susceptibilité macroscopique d'ordre 3 de la solution pour différentes concentrations de soluté, nous obtenons la valeur de  $\chi^{(3)}(\text{soluté})$  en solution. Celle-ci est reliée au produit  $\mu\beta$  par l'Équation 31.

$$\chi^{(3)}(\text{soluté}) = \frac{Nd}{M} \mathbf{f}_{2\omega} \mathbf{f}_{\omega}^2 \mathbf{f}_0 \left( \frac{1}{5} \frac{\mu\beta}{kT} + \gamma \right) \quad \text{Équation 31}$$

$N$  : nombre d'Avogadro.

$d$  : densité du solvant.

$M$  : masse molaire du soluté.

$f_0$ ,  $f_{\omega}$  et  $f_{2\omega}$  : facteurs de champs locaux aux différentes fréquences (ne dépendent essentiellement que du solvant tant que la concentration du soluté n'est pas trop élevée).

Dans le cas de molécules conjuguées, la susceptibilité microscopique d'ordre trois peut dans certains cas être négligée par rapport au premier terme et l'Équation 31 se simplifie en l'Équation 32.

$$\chi^{(3)}(\text{soluté}) = \frac{Nd}{M} \mathbf{f}_{2\omega} \mathbf{f}_{\omega}^2 \mathbf{f}_0 \frac{1}{5} \frac{\mu\beta}{kT} \quad \text{Équation 32}$$

En pratique, la détermination du  $\mu\beta$  du composé s'effectue en mesurant dans les mêmes conditions un composé de référence dont on connaît la valeur de  $\chi^{(3)}$  en solution et  $\mu\beta$  (Équation 33). Cela revient à comparer les pentes des courbes de  $\chi^{(3)}$  en fonction de  $x$ .



## 2.5 Propriétés ONL à l'échelle moléculaire

---

$$\mu\beta(\text{soluté}) = \frac{\chi^{(3)}(\text{soluté})M(\text{soluté})}{\chi_{\text{ref}}^{(3)}M_{\text{ref}}} \mu_{\text{ref}}\beta_{\text{ref}} \quad \text{Équation 33}$$

$M$  : masse molaire en  $\text{g.mol}^{-1}$ .

Les mesures sont effectuées dans le chloroforme ou le dioxane à des fractions massiques de l'ordre de 1%. Le composé de référence est le 2-méthyl-4-nitroaniline (MNA) dont les valeurs de  $\mu\beta$  et de  $\chi^{(3)}$  sont connues ( $\mu\beta_{\text{MNA}} = 71,06 \times 10^{-48}$  esu et  $\chi^{(3)}(\text{MNA})$  en solution =  $54,2 \times 10^{-21} \text{ m}^2 \times \text{V}^2$ ). [152]

### 2.5.2 Mesure du moment dipolaire

La théorie de Debye–Guggenheim donne une relation entre le moment dipolaire, la permittivité diélectrique,  $\varepsilon$ , et l'indice de réfraction,  $n$ , d'une solution contenant un soluté en concentration molaire  $C$  (Équation 34). La permittivité électrique est obtenue en mesurant la capacité de la solution dans une cellule thermostatée constituée d'un condensateur cylindrique (WTW TD 06). L'indice de réfraction est mesuré en utilisant un réfractomètre d'Abbe (Carl Zeiss). En appliquant l'Équation 34 pour différentes concentrations de soluté, le moment dipolaire est déterminé. [71, 157, 158]

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi N \mu^2}{9kT} C \quad \text{Équation 34}$$

$\varepsilon$  : permittivité diélectrique de la solution.

$n$  : indice de réfraction de la solution.

$N$  : nombre d'Avogadro.

$k$  : constante de Boltzmann.

$C$  : concentration du soluté en solution en  $\text{mol.mL}^{-1}$

$\mu$  : moment dipolaire du soluté

### 2.5.3 Résultats expérimentaux

La Figure 59 donne les résultats expérimentaux et les droites de régression linéaire de  $\chi^{(3)}(\text{solution})$  en fonction des fractions massiques pour le MNA et le composé étudié dans le 1,4-dioxane à 1907 nm.

## 2.5 Propriétés ONL à l'échelle moléculaire

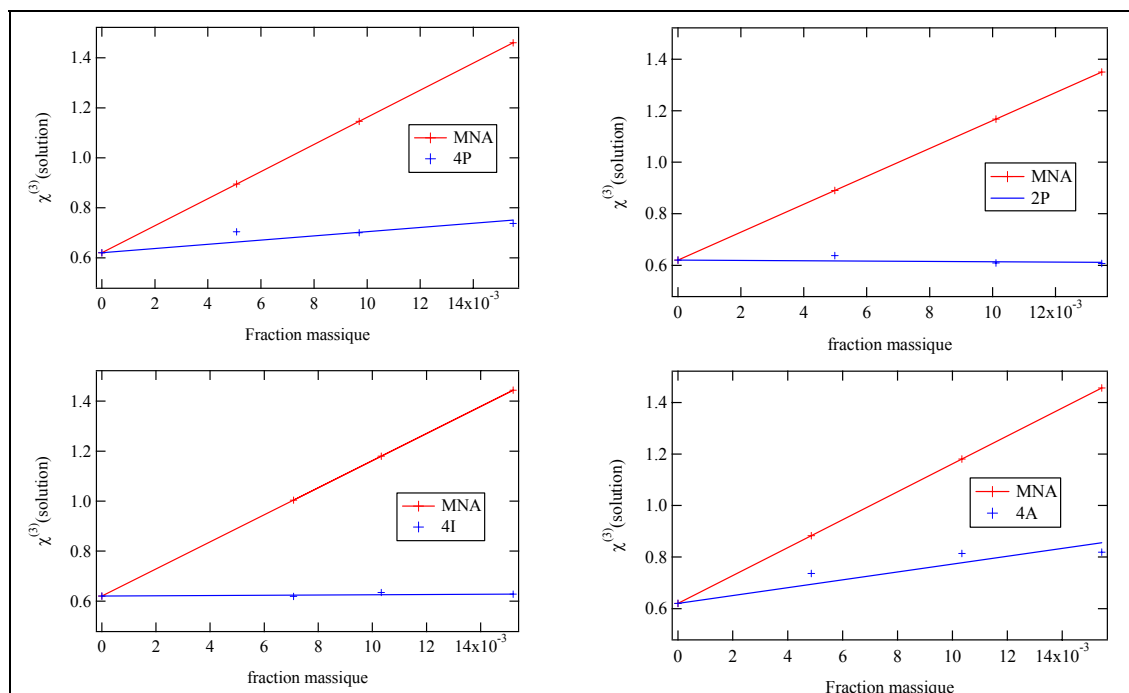


Figure 59 :  $\chi^{(3)}(\text{solution})$  (unité arbitraire) de 4P, 2P, 4A et 4I dans le dioxane en fonction de la fraction massique du soluté. Le composé MNA sert de référence.

Le Tableau 15 regroupe les résultats expérimentaux des mesures EFISH et de celles du moment dipolaire. On donne aussi la valeur de  $\beta_\mu$ , valeur de la projection de  $\beta$  sur  $\mu$  (Équation 35).

$$\beta_\mu = \frac{\beta\mu}{\|\mu\|} \quad \text{Équation 35}$$

	4P	2P	4I	4A
$\mu\beta / 10^{-48}$ esu	9	-2	1	18
$\mu / \text{D}$	2,7	1,9	2,7	3,0
$\beta_\mu / 10^{-30}$ esu	3	-1	0,3	6

Tableau 15 : Résultats expérimentaux des mesures EFISH et des moments dipolaires pour 4P, 2P, 4A et 4I.

Les quatre composés n'ont pas de groupes donneur et accepteur particulièrement forts. Aussi la valeur de  $\mu\beta$  est faible. La littérature fait état de valeurs similaires pour  $\mu\beta$  et pour  $\mu$  pour d'autres composés anils de type « push-pull ».[159-161]

Pour les quatre composés étudiés, en toute logique, 4A qui possède les groupes donneurs et accepteurs les plus efficaces a la valeur de  $\mu\beta$  la plus élevée. Par ailleurs, la valeur légèrement négative de  $\mu\beta$  pour le composé 2P peut être corrélée à son solvatochromisme négatif. La faible valeur pour 4I ne permet pas de conclure si  $\beta$  est négatif ou positif, car les valeurs de  $\mu\beta$  sont obtenues avec une grande incertitude. En effet, la valeur de

$\chi^{(3)}$ (solution) est quasiment égale (aux erreurs expérimentales près) à  $\chi^{(3)}$ (solvant). Le solvatochromisme négatif observé pour 4I indiquerait plutôt que  $\beta$  soit négatif.

### 2.5.4 Comparaison des résultats expérimentaux et théoriques

Pour mener les calculs théoriques, nous avons utilisé la géométrie déterminée par DRX. Les calculs ont montré que cette géométrie est pratiquement identique à celle optimisée en HF/6-31G (cf. § 2.4.2.). N'ayant pas de structure par diffraction de rayons X pour 4I à l'heure où les calculs ont été faits, nous avons considéré la géométrie optimisée obtenue en HF/3-21G.

Nous avons déterminé les valeurs de  $\mu\beta$  à 1907 nm selon une approche semi-empirique avec un calcul ZINDO [3, 162] sous la direction du Dr. P. Lacroix (LCC, Toulouse). Une configuration mono-excitée (CIS) a été employée pour décrire l'état excité. Les 100 transitions les plus basses en énergie ont été utilisées pour tenir compte du mélange des interactions de configuration. Les calculs ont été effectués en utilisant un hamiltonien INDO.[163, 164] Le formalisme tout valence (en négligeant les différentiels de recouvrement) en connection avec la technique de sommation sur tous les états (« sum-over-states » cf. § 1.1.6) a été employé pour déterminer les transitions électroniques et l'hyperpolarisabilité.[3, 165] Le Tableau 16 compare les valeurs expérimentales et théoriques (Annexe 4) de  $\mu.\beta$  :

	$\mu\beta$ (exp.)	$\mu$ (exp.)	$\beta_{\mu}$ (exp.)	$\mu\beta$ (th.)	$\mu$ (th.)	$\beta_{\mu}$ (th.)	$\beta$ (th.)	$\mu\beta$ (th.) angle°
<b>4-P</b>	9	2,7	3.3	3,72	5,16	0,72	3,46	78,0°
<b>2-P</b>	-2	1,90	-1,0	-7,03	2,92	-2,40	2,42	175°
<b>4-I</b>	1	2,7	0,37	-1,99	4,7	-0,46	2,08	103°
<b>4-A</b>	18	3,0	6,0	-3,14	8,15	-0,39	8,21	92,7°
<b>MNA</b>	71	6,0	11	72,5	8,93	8,11	8,18	2,40°

Tableau 16 : Valeurs expérimentales et théoriques du moment dipolaire et de l'hyperpolarisabilité à 1907 nm pour les composés 4P, 2P, 4I, 4A et MNA (unité  $\beta / 10^{-30}$  esu,  $\mu /$  Debye).

Les valeurs expérimentales ne sont pas obtenues avec une grande précision en raison de la faible valeur de  $\mu\beta$  pour les quatre composés étudiés (cf. § 2.5.3). Par ailleurs, les

## 2.5 Propriétés ONL à l'échelle moléculaire

calculs théoriques montrent que  $\mu$  et  $\beta$  sont loin d'être parallèles. Dans ces conditions, une petite incertitude sur la géométrie induit une grande différence sur le produit calculé  $\mu\beta$ . Bien qu'expérience et calcul donnent des résultats du même ordre de grandeur, l'accord quantitatif est loin d'être parfait pour les raisons évoquées précédemment.

Les calculs théoriques permettent de déterminer la contribution des transitions à l'hyperpolarisabilité. ZINDO [162] calcule la norme de  $\beta$ ,  $\beta_{\text{total}}$  et, notamment  $\beta_2$  et  $\beta_3$ .  $\beta_2$  correspond à la contribution globale des transitions impliquant l'état fondamental et un seul état excité (Équation 36).  $\beta_3$  correspond à la contribution globale des transitions impliquant l'état fondamental et deux états excités. Lorsque  $\beta_2$  est majoritaire dans le  $\beta_{\text{total}}$ , on peut relier celui-ci aux bandes du spectre d'absorption. En effet, si une seule transition domine  $\beta_2$ , celle-ci est proportionnelle à la variation du moment dipolaire et au moment de transition dipolaire de manière analogue au modèle à deux niveaux de D. S. Chemla et J. L. Oudar donné pour le premier état excité (Équation 36).

$$\beta_2^n \propto \frac{(\mu_{gn})^2 \Delta\mu}{(\hbar\omega_n)^2} \frac{\omega_n^4}{(\omega_n^2 - 4\omega^2)(\omega_n^2 - \omega^2)} \quad \text{Équation 36}$$

$$\beta_2 = \sum_n \beta_2^n$$

$\mu_{gn}$  : moment de transition dipolaire de l'état fondamental (g) vers l'état excité (n).

$\hbar\omega_n$  : énergie de transition entre les deux états ( $E_{gn}$ ) qui est égale à  $E_n - E_g$ .

$\Delta\mu$  : différence entre le moment dipolaire de l'état excité n et celui de l'état fondamental qui est égale à  $\mu_n - \mu_g$ .

En utilisant la force d'oscillateur de la transition à l'état excité n,  $f_{gn}$ , proportionnelle au produit du moment de transition dipolaire au carré par l'énergie de transition (Équation 37), l'Équation 36 donne l'Équation 38 :

$$f_{gn} \propto (\mu_{gn})^2 E_{gn} \quad \text{Équation 37}$$

$$\beta_2^n \propto \frac{f_{gn} \Delta\mu (\hbar\omega_n)}{((\hbar\omega_n)^2 - (2\hbar\omega)^2)((\hbar\omega_n)^2 - (\hbar\omega)^2)} \quad \text{Équation 38}$$

Le cas statique ( $\hbar\omega=0$ ) de l'Équation 38 donne :

$$\beta_2^n \propto \frac{f_{gn} \Delta\mu}{E_{gn}^3} \quad \text{Équation 39}$$

ZINDO calcule pour les 100 premières transitions,  $f_{gn}$  et  $\Delta\mu_n$  (Annexe 3). On peut alors calculer la contribution  $C_2^i$  de la transition i au  $\beta_2$  total, en appliquant l'Équation 40 :

## 2.5 Propriétés ONL à l'échelle moléculaire

$$C_2^i = \frac{(\Delta\mu_i) \times f_i / (E_i)^3}{\sum_{i=1}^{100} (\Delta\mu_i) \times f_i / (E_i)^3} \quad \text{Équation 40}$$

Ainsi nous pouvons relier les propriétés ONL aux transitions calculées, elles-mêmes liées aux bandes du spectre d'absorption.

Le Tableau 17 donne le résultat du calcul de  $\beta_{\text{total}}$  et la proportion de  $\beta_2$  et  $\beta_3$ .

	$\beta_{\text{total}}$	$\beta_2$	$\beta_3$	Angle $\beta_{\text{total}}/\beta_2$ en °	Angle $\beta_3/\beta_2$ en °
4P	3,46	6,73	3,63	19	162
2P	2,42	3,77	1,68	19	152
4I	2,08	4,93	2,98	15	169
4A	8,21	3,51	6,35	47	71

Tableau 17 : Principales caractéristiques de  $\beta_{\text{total}}$  déterminées par ZINDO pour les composés 4P, 2P, 4I et 4A à 1907 nm (unité /  $10^{-30}$  esu).

Dans le cas de 4A,  $\beta$  est dirigé dans une autre direction que  $\beta_2$ . Aussi, on ne peut relier  $\beta_{\text{total}}$  à un jeu de simple de transitions individuelles et aux spectres d'absorption.

Pour 4P, 2P et 4I,  $\beta_2$  domine la réponse ONL de la molécule. La contribution de  $\beta_3$  est environ deux fois plus faible et dirigée dans le sens opposé. L'Équation 40 donne la contribution à  $\beta_2$  de chaque transition (Annexe 3). Le Tableau 18 donne la contribution des trois premières transitions (calcul ZINDO, force d'oscillateur non négligeable) observées en spectroscopie d'absorption UV-visible (cf. § 2.4) contribuant majoritairement à  $\beta_2$ .

	4P	2P	4I
1 <sup>ère</sup> transition	324-321 nm / 6,7%	316-310 nm / 7,9%	330-311 nm / 18,7%
2 <sup>ème</sup> transition	272 nm / 15,7%	278 nm / 10,7%	276-275 nm / 6,2%
3 <sup>ème</sup> transition	234 nm / 14,6%	238 nm / 6,6%	233 nm / 0,8%

Tableau 18 : Longueur d'onde et contribution des trois premières transitions à  $\beta_2$  (ZINDO).

Dans le cas de 4P, ce sont les deuxième et troisième transitions qui apportent la plus grande contribution aux propriétés ONL, alors que dans le cas de 4I, c'est la première (constituée essentiellement de la transition HO → BV à caractère transfert de charge). Quant à 2P, les calculs montrent qu'il n'y a pas de transition franchement majoritaire.

## 2.6 Propriétés à l'échelle macroscopique : tests de poudre et étude de monocristaux

### 2.6.1 Test de poudre

Une première mesure pour caractériser la GSH à l'état cristallin est réalisée sur la poudre polycristalline. Le produit de synthèse est broyé dans un mortier et la taille des grains est calibrée par passage à travers des tamis. Les grains (80-125  $\mu\text{m}$ ) sont comprimés entre deux lames de verre munies d'un intercaleur (scotch) pour obtenir une épaisseur quasi identique entre tous les échantillons. Le système laser est le même que celui utilisé dans le montage EFISH (cf. § 2.5.1). La mesure de la GSH est faite à 1907 nm. Un échantillon d'urée calibré dans les mêmes conditions sert de référence. Le rapport de la GSH par rapport à cet échantillon est donné dans le Tableau 19 pour les quatre composés.

	4P	2P	4I	4A	Urée
GSH à 1907 nm / urée	2	2,2	<0,1	11	1,0

Tableau 19 : Test de poudre 1907 nm pour 4P, 2P, 4I, 4A et urée.

D'après les mesures de GSH sur poudre et par comparaison aux composés cités dans la littérature,[140] il s'avère que 4A est l'anil le plus efficace en GSH. En se basant sur l'efficacité de l'urée ( $d_{14} = 1,40 \text{ pm/V}$  et  $d_{36} = 1,30 \text{ pm/V}$  à 1064 nm), on peut estimer le coefficient ONL de 4A,  $d_{\text{eff}}$  à environ 15 pm/V à 1907 nm. En effet, l'urée étant transparente de 0,2 à 1,8  $\mu\text{m}$ , on peut considérer que  $d_{\text{eff}}$  ne varie pas en fonction de la fréquence. Par un raisonnement analogue, on peut estimer, pour 4P et 2P,  $d_{\text{eff}} \approx 3 \text{ pm/V}$  à 1907 nm. Or il faut préciser que toutes les mesures ont été réalisées à température ambiante (293 K). 2P est constitué d'un mélange de forme énol et de forme cis-cétone. Nous sous-estimons donc la GSH de sa forme énol en effectuant le test de poudre à 293 K (cf. § 4.2.2). 4I a une efficacité de GSH trop faible pour être détectée par un test de poudre en raison d'une diffusion trop grande. La présence de GSH a néanmoins pu être détectée sur film polycristallin.

L'activité de GSH sur poudre est bien corrélée à la structure non centro-symétrique des composés 4P, 2P et 4A. Pour 4I, l'activité de GSH observée en film polycristallin semble être en contradiction avec la structure centro-symétrique. Comme nous l'avons déjà

## 2.6 Propriétés ONL à l'échelle macroscopique

évoqué (cf. § 2.3.2.3), le monocristal étudié en DRX pourrait ne pas avoir la même structure que le film polycristallin.

### 2.6.2 *Calculs théoriques*

Pour modéliser les propriétés de GSH à l'état cristallin, des calculs théoriques ont été conduits en utilisant la méthode ZINDO sur une maille cristalline. D'après la littérature, cette méthode a donné de bons résultats pour différents composés : urée, POM, NPP (cf. § 1.1.6.3.2).[166] Le calcul nous donne la valeur de la norme de  $b$ , l'hyperpolarisabilité quadratique d'une maille cristalline, ainsi que les différents termes du tenseur  $b$  (cf. § 1.1.4.3 et Annexe 4). Ce calcul est comparé au test de poudre. Le Tableau 20 résume les calculs théoriques sur les trois composés actifs en poudre, 4P, 2P, 4A, exclusivement sous la forme énol et l'urée. 4I, ayant une structure par DRX centrosymétrique, le calcul donne une valeur nulle pour  $b$ .

	4P	2P	4A	Urée
$b / 10^{-30}$ esu / maille	7,7	9,1	13,6	0,7
Composante majoritaire de $b$	ccc 7,1	ccc 6,2	aaa 12,2	ccc 0,5
$b / V 10^{-30}$ esu/ Å <sup>3</sup>	0,0058	0,0069	0,022	0,0048
$(b/V)^2$ (échantillon) / $(b/V)^2$ (urée)	1,5	2,0	21	1,0

Tableau 20 : Propriétés ONL calculées du 4A, 2P, 4P et l'urée à 1907 nm.  $V$  est le volume de la maille déterminée par DRX (Annexe 2).

L'intensité de GSH est proportionnelle au carré de la polarisation non linéaire d'ordre deux. Si nous ne tenons pas compte des effets d'accord (ou désaccord) de phase et de facteur de transmission (cf. § 1.1.7.2), l'intensité de GSH est proportionnelle au carré de la susceptibilité  $\chi_{\text{eff}}^{(2)}$ . Par ailleurs, en première approximation, la comparaison des  $\chi_{\text{eff}}^{(2)}$  entre les composés revient à comparer les valeurs de  $b/V$  (cf. § 1.1.4.3). Aussi, la valeur de GSH par le test de poudre (cf. § 2.6.1) peut être comparée à  $(b/V)^2$ . Même si la corrélation n'est que qualitative, la comparaison expérience-théorie donne un bon accord sur l'ordre de grandeur et l'ordre des intensités de GSH :  $4A > 2P > 4P$ .

L'analyse des résultats ZINDO sur une maille donne un  $b$  majoritairement dirigé selon l'axe où les molécules s'alignent pour 4A et l'axe des aiguilles pour 4P et 2P.

## 2.6.3 *Mesure de la GSH de monocristaux*

### 2.6.3.1 Introduction

Le but de cette partie est d'étudier l'efficacité de la GSH en fonction de la polarisation et de la comparer à la théorie. Zyss *et al.* ont montré qu'il était possible de relier les propriétés ONL moléculaires aux résultats de mesures de GSH en fonction de l'agencement des molécules dans le cristal et de la polarisation.[8, 44] Nous devons utiliser comme échantillon les monocristaux dont la cristallogénèse est décrite au § 2.3.1. Pour mener à bien cette étude, il est nécessaire de pouvoir reconnaître les faces du monocristal et son orientation si l'on souhaite comparer les propriétés expérimentales avec la théorie. 4P et 2P sont des aiguilles dont l'axe correspond à l'axe cristallographique  $c$ , soit l'axe de l'hélice. Ce repère nous a incités à étudier ces deux cristaux malgré l'impossibilité de déterminer la position des axes  $a$  et  $b$  par rapport aux repères du laboratoire. Finalement, seul 4P a fait l'objet de cette étude, car 2P est constitué à la température ambiante d'un mélange énol/cis-cétone, ce qui ajoute une difficulté à l'interprétation des résultats. Les monocristaux de 4P ont une épaisseur de quelques dizaines de  $\mu\text{m}$ . Ainsi nous devons envisager un montage sous microscope pour nous permettre l'étude de ces monocristaux.

### 2.6.3.2 Montage expérimental

Dans ses travaux de thèse,[167] Dr. V. Le Floch montre qu'il est possible de relier l'agencement des molécules dans un cristal en analysant la polarisation de la GSH et la fluorescence par excitation bi-photonique en réflexion sous un microscope confocal inversé.[167-171] Dans notre cas, nous avons choisi de développer une expérience de GSH en fonction de la polarisation en transmission sous un microscope confocal inversé. Nous cherchons ainsi à nous affranchir des effets de bords et à sonder le cristal en profondeur.

Nous avons utilisé comme point de départ un montage réalisé au cours de la thèse du Dr N. Coste au PPSM.[172] La source est un laser Ti:Saphir de longueur d'onde accordable entre 720 et 1000 nm, pompé par un laser à Argon ionisé d'une puissance de 7 W. Ce système délivre en sortie un faisceau de fréquence 81,2 MHz, de largeur temporelle à mi-hauteur de 1,3 ps et de puissance maximale de 1,3 W. Un sélecteur d'impulsion permet



## 2.6 Propriétés ONL à l'échelle macroscopique

---

de sélectionner une impulsion sur 20 et abaisse la fréquence du laser à 4,06 MHz (Figure 61).

Cette impulsion était initialement utilisée comme impulsion d'excitation pour la fluorescence. La diminution de fréquence permet la relaxation de l'échantillon pendant les mesures de fluorescence. Dans notre cas, nous avons utilisé l'impulsion sélectionnée comme faisceau de référence en l'envoyant sur un cristal de LBO (borate de lithium). Le signal de GSH résultant sert de référence pour s'affranchir des fluctuations du laser. Les 19 autres impulsions de fréquence 81,2 MHz servent de faisceau sonde pour l'échantillon. Par un jeu de miroir, le faisceau sonde est injecté dans un microscope inversé.

A l'origine, la fluorescence émise dans un volume de l'ordre du  $\mu\text{m}^3$  était collectée en réflexion et dirigée vers le système de détection via une fibre optique (montage confocal). Nous avons utilisé ce dispositif pour réaliser une mesure de l'épaisseur des monocristaux en collectant la GSH par réflexion. Grâce à une platine XYZ, la distance suivant Z de l'échantillon par rapport à l'objectif peut être contrôlée, ainsi elle nous permet de positionner le point focal du faisceau sonde dans le cristal. En faisant varier le point focal selon Z, l'épaisseur du mono-cristal peut être mesurée. Cependant l'intensité de GSH collectée par ce système était faible.

Donc, nous avons réalisé un système permettant de récupérer la GSH en transmission après le passage à travers le cristal. Un jeu d'objectifs permet de récupérer le signal de GSH qui est envoyé vers une fibre optique reliée au système de détection. Le système optique est réglé de telle façon que cette fibre optique soit conjuguée avec le point focal du laser sonde.

Le système de détection est composé d'un photomultiplicateur couplé à un monochromateur. Une carte d'acquisition de Time Multi Channel Analyser, implantée sur un ordinateur, permet de mesurer le nombre de photons reçus par dixième de seconde. Lors des mesures de GSH, nous utilisons la longueur d'onde à 990 nm pour être le plus loin possible des fréquences de résonance de nos échantillons. Une puissance de 5 mJ par pulse au niveau de l'échantillon est obtenue.

Un rotateur de Fresnel est placé en amont de l'échantillon sur le faisceau sonde, permettant de contrôler la polarisation de ce dernier. Pour sélectionner la polarisation de la GSH après le monocristal, un prisme de Glan est inséré dans le système d'objectif permettant de collecter la GSH en transmission.

### 2.6.3.3 Etalonnage de l'appareil

Pour effectuer l'analyse en polarisation de la GSH, nous devons déterminer au préalable l'intensité du faisceau incident en fonction de la polarisation. Les différents composants optiques (rotateur de Fresnel, lame biréfringente) en amont de l'échantillon induisent une variation de l'intensité du faisceau sonde au niveau de l'échantillon,  $I_\omega$ , en fonction la polarisation,  $\theta_\omega$  (Figure 60). En utilisant cette expérience, nous avons établi un abaque permettant de corriger les mesures ultérieures par rapport à cette dépendance de  $I_\omega$  en fonction de  $\theta_\omega$ . En revanche, le caractère rectiligne de la polarisation est bien conservé. Le faisceau se propage selon l'axe X. Le champ électrique associé à l'onde incidente est polarisé dans le plan YZ. Ses composantes sont données par l'Équation 41.

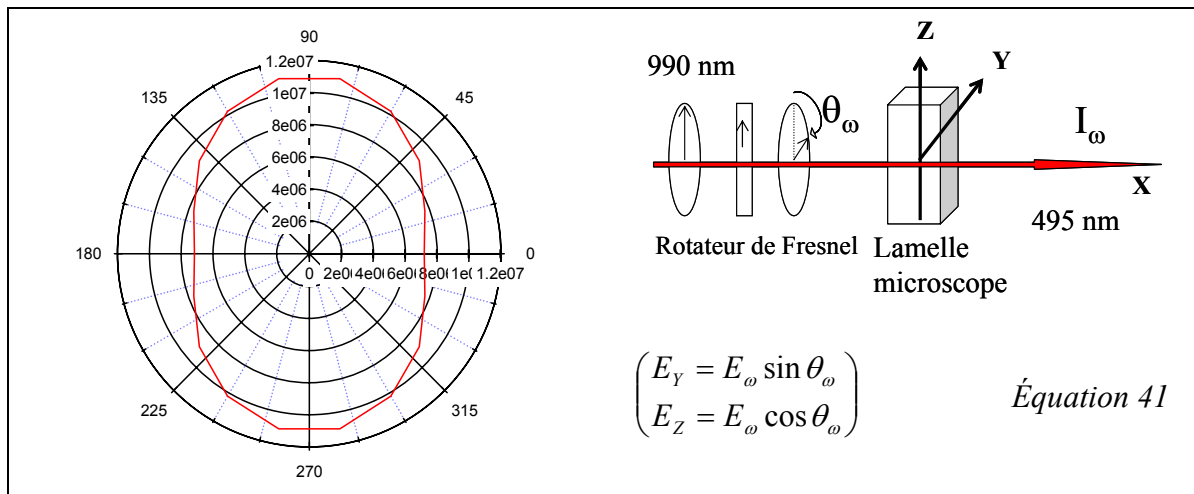


Figure 60 : Intensité du faisceau incident en fonction de sa polarisation.

## 2.6 Propriétés ONL à l'échelle macroscopique

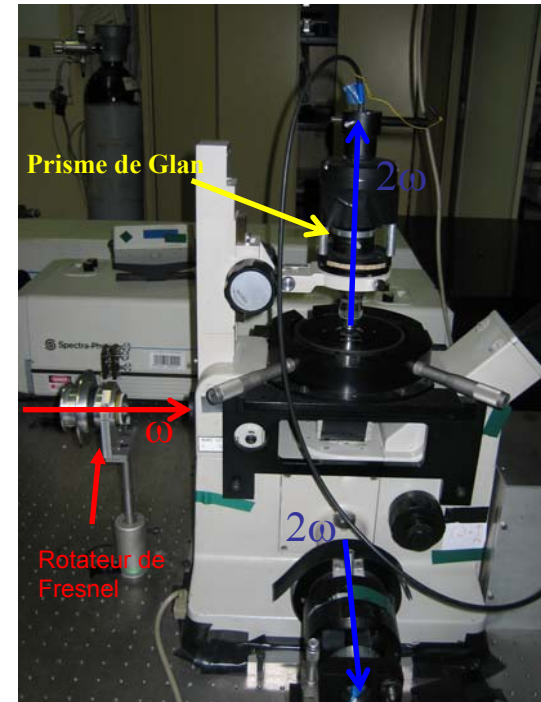
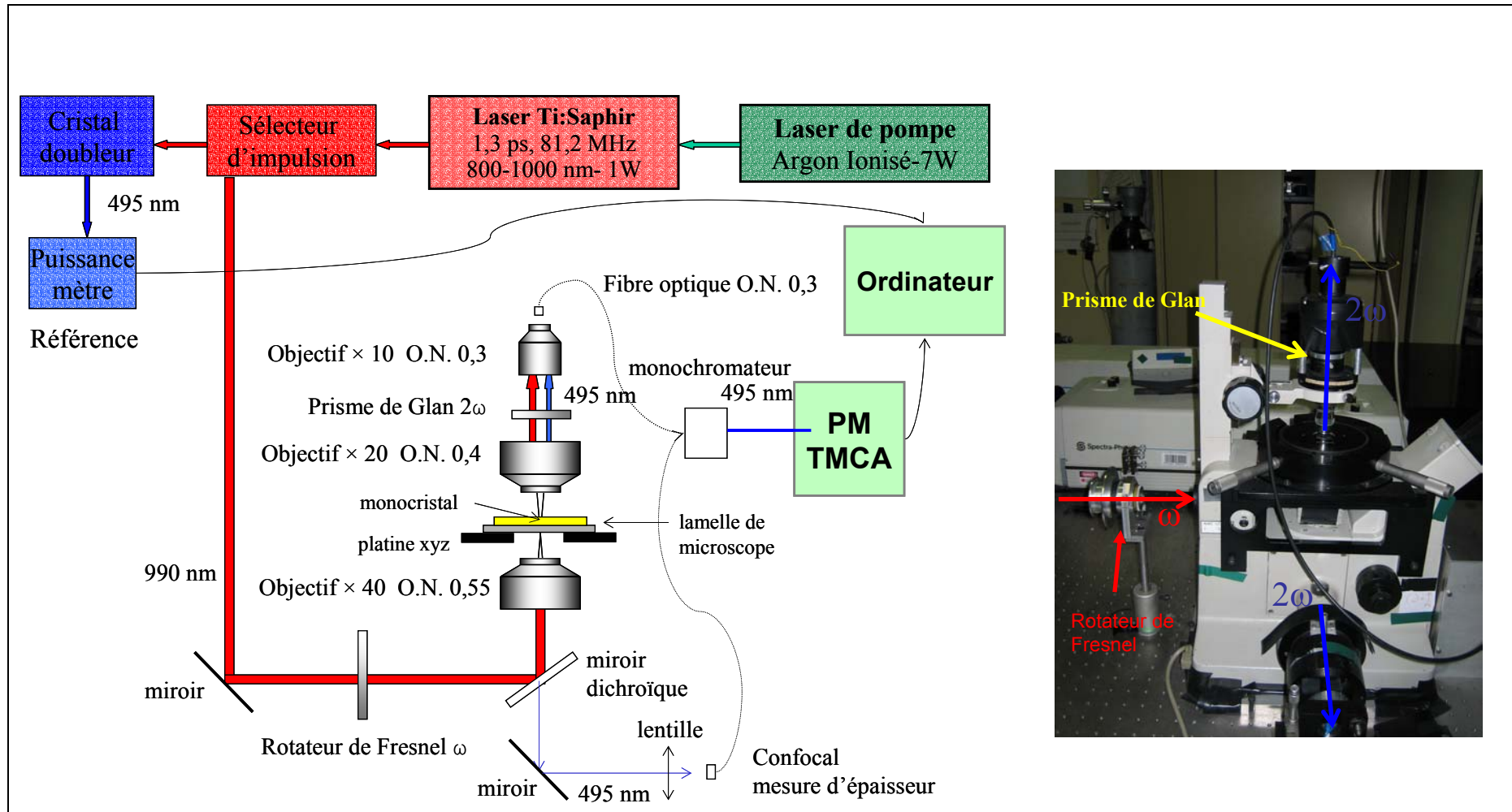


Figure 61 : Schéma du montage pour l'étude de la GSH de monocristaux sous microscope.

### 2.6.3.4 Résultats expérimentaux

Un cristal de  $80 \mu\text{m}$  d'épaisseur de 4P est utilisé et le laser est focalisé au milieu de ce cristal. Ce dernier est posé sur une lame de verre en faisant coïncider l'axe Z avec l'axe du cristal (Figure 62). Les mesures sont réalisées pour  $\theta_\omega$  variant entre  $0^\circ$  et  $180^\circ$  par pas de  $20^\circ$ . La figure complète est déduite par symétrie.

Trois courbes sont obtenues expérimentalement (Figure 63) :

- l'intensité de GSH polarisée (corrigée de la valeur de  $I_\omega$ , cf. § 2.6.3.3) selon Z,  $I_{2\omega}(Z)$ , en fonction de la polarisation du faisceau incident,  $\theta_\omega$ .
- l'intensité de GSH polarisée selon Y,  $I_{2\omega}(Y)$ , en fonction de la polarisation du faisceau incident,  $\theta_\omega$ .
- l'intensité de GSH totale,  $I_{2\omega}$ , en fonction de la polarisation du faisceau incident,  $\theta_\omega$ .

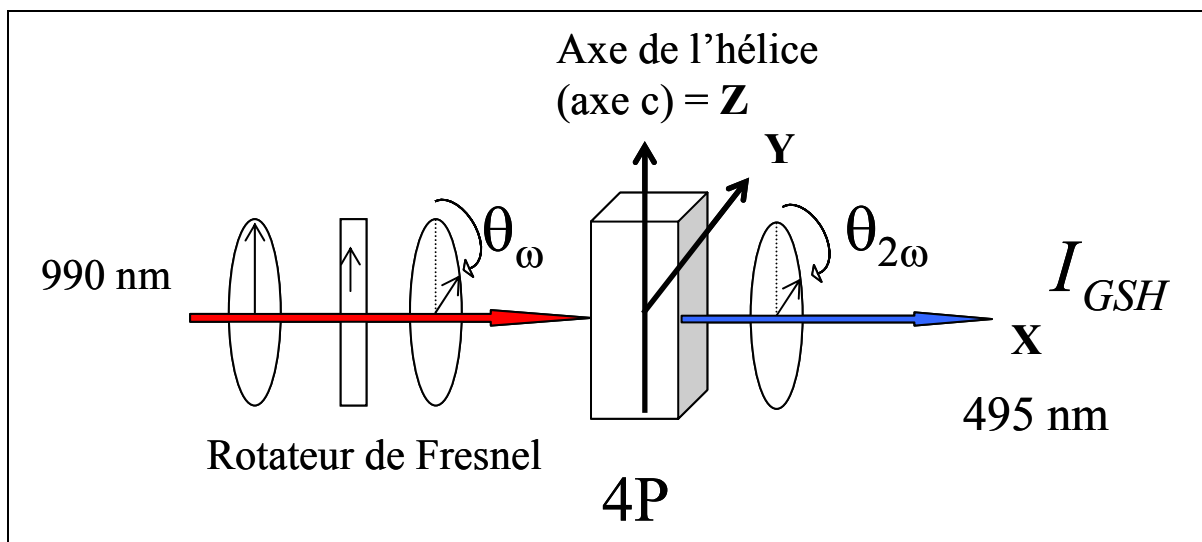


Figure 62 : Géométrie autour de l'échantillon pour l'étude de GSH sous microscope de monocristaux de 4P.

L'intensité de GSH est maximale lorsque le plan de polarisation du faisceau incident est selon l'axe du cristal (axe de l'hélice, cf. § 2.3.2.1). Dans ce cas, la GSH est polarisée principalement selon l'axe Z. Nous ne pouvons pas comparer quantitativement les valeurs obtenues entre les deux polarisations  $I_{2\omega}(Z)$  et  $I_{2\omega}(Y)$  car la puissance du faisceau fondamental n'est pas la même dans les 2 cas.

## 2.6 Propriétés ONL à l'échelle macroscopique

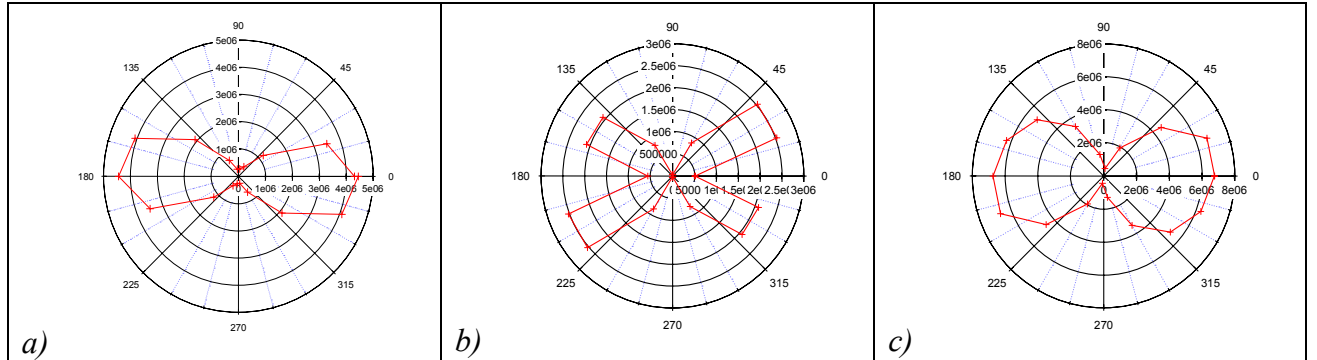


Figure 63 : Intensité de GSH en fonction de la polarisation du faisceau fondamental incident corrigée de la variation d'intensité de ce dernier. a)  $I_{2\omega}(Z)$ , composante polarisée selon Z ; b)  $I_{2\omega}(Y)$ , composante polarisée selon Y ; c)  $I_{2\omega}$ , intensité totale.

### 2.6.3.5 Anisotropie de GSH : calculs théoriques

Dans cette partie, nous ne tenons pas compte du problème d'accord de phase, ni des variations des facteurs de transmission aux interfaces en fonction de la polarisation. Dans le cas d'une symétrie trigonale  $C_3$ , le tenseur de susceptibilité se simplifie pour donner l'expression donnée en Équation 42.[2]

$$d = \begin{pmatrix} d'_{11} & -d'_{11} & 0 & d'_{14} & d'_{15} & -d'_{22} \\ -d'_{22} & d'_{22} & 0 & d'_{15} & -d'_{14} & -d'_{11} \\ d'_{31} & d'_{31} & d'_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{Équation 42}$$

La définition de d est donnée en § 1.1.4.2 et les apostrophes sur d ( $d'$ ) indiquent que le tenseur est écrit dans un repère macroscopique ( $X'$ ,  $Y'$ ,  $Z'$ ) lié au cristal. Les résultats des calculs théoriques effectués sur une maille cristallographique selon le principe décrit en § 1.1.4.3 et 2.6.2. sont présentés dans le Tableau 21 (Annexe 4).

$d'_{11} = -155$	$d'_{22} = 92$	$d'_{14} = -37$
$d'_{15} = 262$	$d'_{31} = 217$	$d'_{33} = 741$

Tableau 21 : Termes non nuls du tenseur  $b_{IJK}$ , calculé sur une maille par le méthode ZINDO à 1064 nm (unité atomique, 1 u.a. =  $8,657 \times 10^{-33}$  esu ).

Les autres termes sont quasiment nuls, comme prévu par les considérations de symétrie.

## 2.6 Propriétés ONL à l'échelle macroscopique

Dans un deuxième temps, nous devons effectuer un changement de base pour passer au repère du laboratoire, XYZ (Équation 43).

$$T_{XYZ} = \sum_{X',Y',Z'} T_{X'Y'Z'}(X, X')(Y, Y')(Z, Z') \quad \text{Équation 43}$$

$(i, i')$  : projection de  $i$  sur  $i'$

Dans notre cas,  $Z$  et  $Z'$  sont identiques puisque l'axe  $c$  de l'aiguille cristalline ( $Z'$ ) est orienté selon l'axe  $Z$  lié au laboratoire. Le plan incident étant défini par  $YZ$  et l'axe de propagation du faisceau étant selon l'axe  $X$ , nous appelons  $\alpha$  l'angle entre  $X$  et  $X'$  (ou  $Y'$  et  $Y$ ) (Figure 64). Le changement de base donne les expressions des termes du tenseur  $d$  dans le repère du laboratoire. Seuls  $d_{11}$  et  $d_{22}$  s'écrivent sous la forme de combinaison de  $d'_{11}$  et de  $d'_{22}$ , les autres termes ne sont pas modifiés par le changement de base (Équation 45) (Annexe 5).

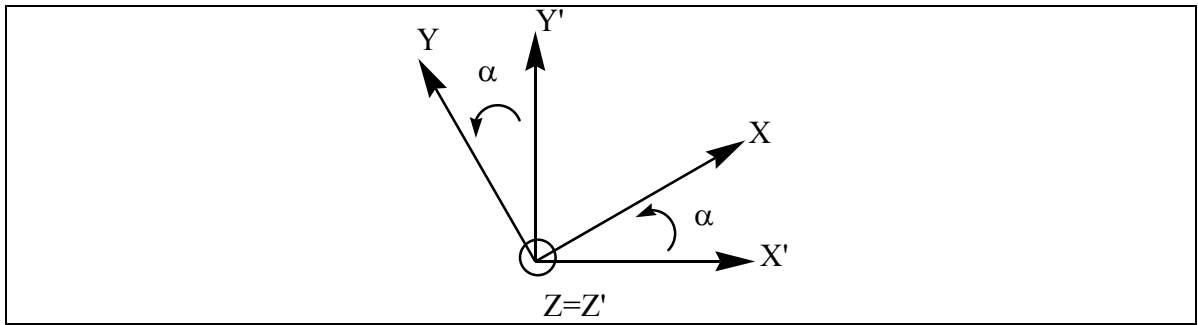


Figure 64 : Changement de base : repère attaché à la maille ( $X'Y'Z'$ ) et repère associé au laboratoire ( $XYZ$ ).

$$\begin{aligned} d_{11} &= d'_{11} (\cos^3 \alpha - 3 \sin^2 \alpha \cos \alpha) + d'_{22} (\sin^3 \alpha - 3 \cos^2 \alpha \sin \alpha) \\ d_{22} &= d'_{11} (3 \sin \alpha \cos^2 \alpha - \sin^3 \alpha) + d'_{22} (\cos^3 \alpha - 3 \cos \alpha \sin^2 \alpha) \end{aligned} \quad \text{Équation 44}$$

A partir de ces données, nous pouvons donc calculer les composantes de la polarisation non linéaire d'ordre 2 ( $P_X, P_Y, P_Z$ ) en fonction de la polarisation du faisceau incident (Équation 45).

$$\begin{pmatrix} P_X \\ P_Y \\ P_Z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} d_{11} & -d_{11} & 0 & d_{14} & d_{15} & -d_{22} \\ -d_{22} & d_{22} & 0 & d_{15} & -d_{14} & -d_{11} \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_X^2 \\ E_Y^2 \\ E_Z^2 \\ 2E_Z E_Y \\ 2E_X E_Z \\ 2E_X E_Y \end{pmatrix} \quad \text{Équation 45}$$

## 2.6 Propriétés ONL à l'échelle macroscopique

L'axe de propagation du faisceau étant l'axe X, nous considérons uniquement les composantes  $P_Y$  et  $P_Z$  de la polarisation non linéaire d'ordre deux (Équation 46 et Équation 47). Par ailleurs, le champ électrique du faisceau incident s'exprime selon l'Équation 41. Ne connaissant pas l'angle  $\alpha$ , nous allons générer plusieurs courbes théoriques en fonction de l'angle  $\alpha$ .

$$\begin{pmatrix} P_Y \\ P_Z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} d_{22}E_Y^2 + 2 \times d_{15}E_Z E_Y \\ d_{31}E_Y^2 + d_{33}E_Z^2 \end{pmatrix} \quad \text{Équation 46}$$

$$\begin{pmatrix} P_Y \\ P_Z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} (d'_{11}(3\sin\alpha\cos^2\alpha - \sin^3\alpha) + d'_{22}(\cos^3\alpha - 3\cos\alpha\sin^2\alpha))\sin^2\theta_\omega \\ + 2 \times d'_{15}\cos\theta_\omega\sin\theta_\omega \\ d'_{31}\sin^2\theta_\omega + d'_{33}\cos^2\theta_\omega \end{pmatrix} E_\omega^2 \quad \text{Équation 47}$$

### 2.6.3.5.1 Intensité de GSH selon l'axe Z en fonction de la polarisation du faisceau incident

$P_Z$ , et par conséquent  $I_{2\omega}$  théorique, est indépendante de  $\alpha$ . L'allure de sa courbe en fonction de  $\theta_\omega$  est très similaire à celle de la GSH expérimentale polarisée selon l'axe Z,  $I_{2\omega}(Z)$ , en fonction de  $\theta_\omega$ . Ces courbes passent par un maximum pour  $\theta_\omega = 0$  (polarisation incidente selon l'axe Z) et un minimum pour  $\theta_\omega = 90^\circ$  avec un rapport de 12 pour les données théoriques et de 16 pour les données expérimentales. (Figure 65).

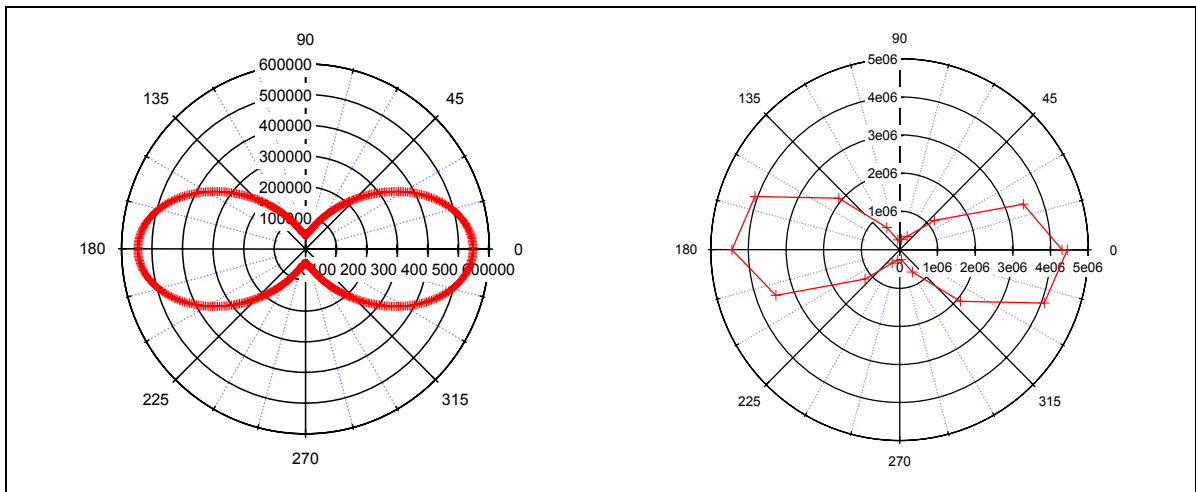


Figure 65 : Intensité de GSH théorique (gauche) et expérimentale (droite) générée selon l'axe Z, en fonction de la polarisation de l'onde fondamentale.

### 2.6.3.5.2 Intensité de GSH selon l'axe Y en fonction de la polarisation du faisceau incident

Quelle que soit la valeur de  $\alpha$ , la représentation polaire de la GSH calculée en fonction de  $\theta_\omega$  est constituée de quatre lobes, deux grands et deux petits (Figure 66). Ces lobes « pointent » dans des directions proches de  $45^\circ$ ,  $135^\circ$ ,  $225^\circ$  et  $315^\circ$  par rapport à l'axe Z.

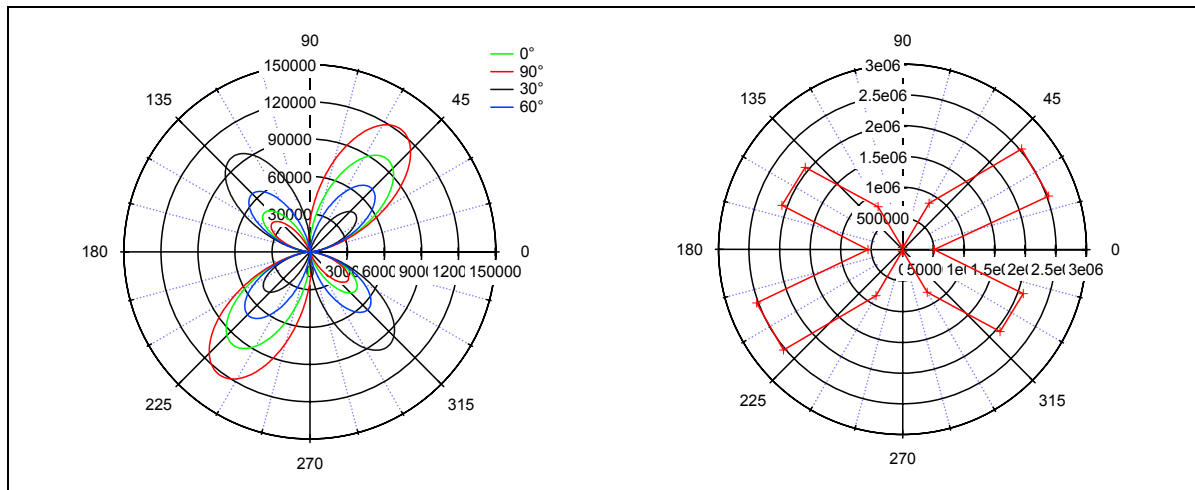


Figure 66 : Intensité de GSH théorique pour différentes valeurs de  $\alpha$  (gauche) et expérimentale (droite) générée selon l'axe Y, en fonction de la polarisation de l'onde fondamentale.

Même si la comparaison quantitative n'est pas évidente, l'allure des courbes est similaire aux résultats expérimentaux. En effet, l'intensité de GSH est faible selon OY ce qui induit une erreur plus importante. La position du cristal n'est pas parfaitement définie et conduit peut-être au décalage des lobes observé entre l'expérience et la modélisation. Le fait d'obtenir deux figures d'intensité de GSH différentes en fonction de la polarisation selon l'axe Y et Z est une preuve supplémentaire que le matériau étudié (cristal de 4P) est parfaitement ordonné.

### 2.6.3.5.3 Intensité de GSH totale en fonction de la polarisation du faisceau incident

La comparaison de l'intensité de GSH selon l'axe Z et selon l'axe Y (8 fois plus faible) montre que l'intensité totale est majoritairement due à la GSH selon l'axe Z, quelle que soit l'orientation du cristal dans le plan XY (Figure 67). Les calculs et les données expérimentales de l'intensité de GSH totale en fonction de  $\theta_\omega$  donnent des allures similaires.



## 2.6 Propriétés ONL à l'échelle macroscopique

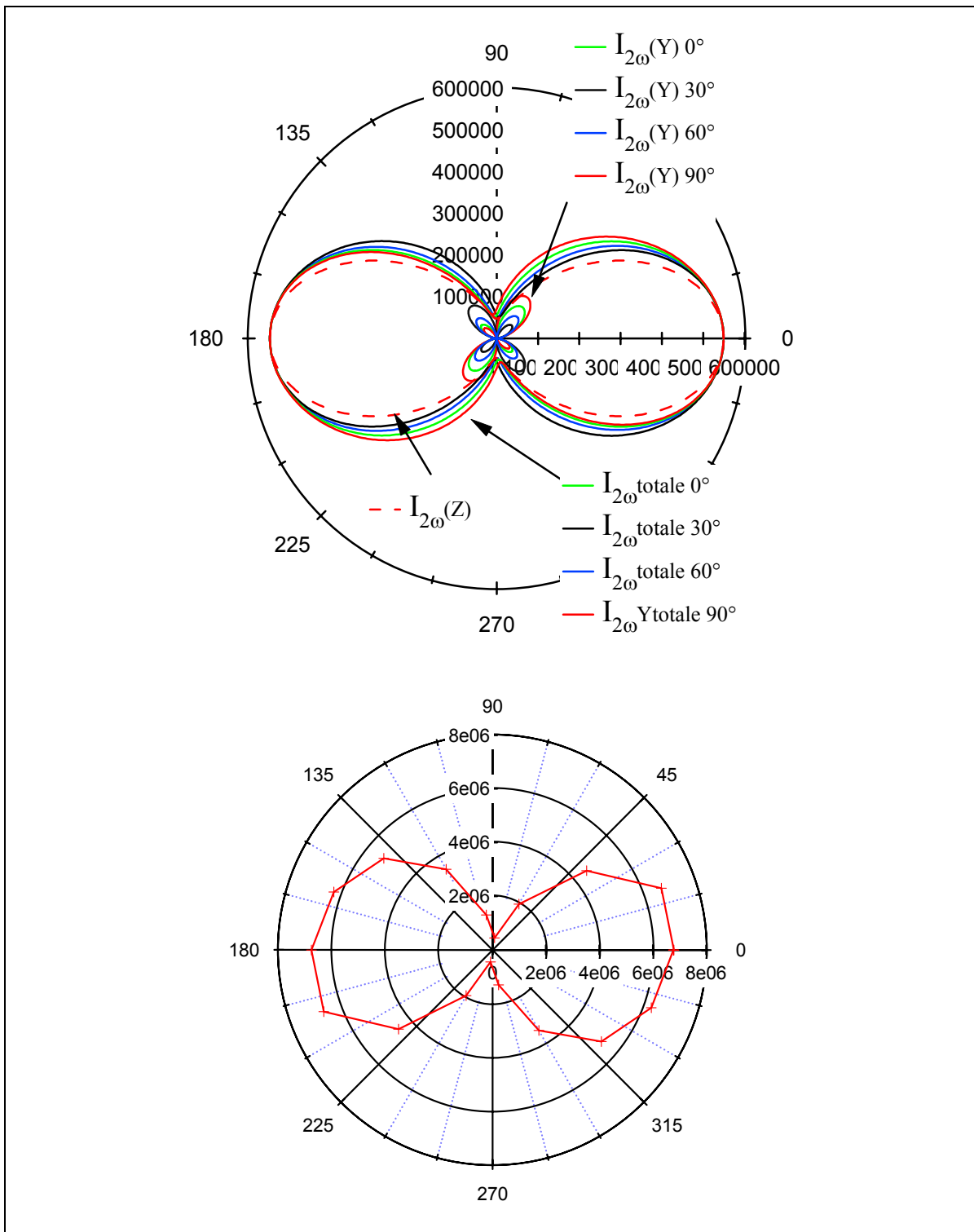


Figure 67 : Intensité de GSH totale théorique,  $I_{2\omega}(Z)$  et  $I_{2\omega}(Y)$  pour différentes valeurs de  $\alpha$  (haut) en fonction de la polarisation du faisceau incident. Intensité totale expérimentale (bas) en fonction de la polarisation du faisceau incident.

### 2.6.4 Conclusion

Même si les molécules ne possèdent pas une activité ONL importante au niveau moléculaire, le passage à l'échelle macroscopique permet l'obtention d'une efficacité de GSH importante. Cette dernière a pu être complètement caractérisée par un modèle théorique qui s'ajuste aux mesures expérimentales. Le nouveau montage mis en place devra être perfectionné et, par ailleurs, un modèle et des expériences permettant de tenir compte du problème d'accord de phase reste à développer.

## 2.7 Conclusion générale

Dans ce chapitre, nous nous sommes efforcés d'apporter le maximum de caractérisations spectroscopiques, ONL et structurales sur la forme énol des composés 4P, 2P, 4I et 4A. Ces études nous ont permis de montrer les similitudes et les différences des propriétés à l'échelle moléculaire et à l'échelle du matériau cristallin. Les propriétés spectroscopiques d'absorption sont très peu modifiées entre la molécule en solution et à l'état solide. Quant aux propriétés ONL, nous avons obtenu des matériaux relativement efficaces à partir de molécules à propriétés ONL quadratiques faibles, une intensité maximale de GSH de 11 fois l'urée en poudre pour le 4A. Les résolutions structurales par diffraction des rayons X couplées aux calculs théoriques nous ont permis de comprendre l'origine des différentes propriétés à l'état solide pour 4P, 2P et 4A, à savoir un agencement des molécules non centro-symétrique favorable aux propriétés ONL (groupe d'espace  $P3_2$  et  $P_C$ ). Dans le cas de 4P, nous avons pu établir une corrélation entre les polarisations efficaces en GSH et la structure cristalline. Celle-ci est majoritairement générée selon l'axe de l'hélice.

La structure par diffraction de rayons X donne un groupe d'espace  $P2_{1/c}$ , centro-symétrique pour 4I. Ce résultat est en contradiction avec la GSH détectée en film polycristallin.

# CHAPITRE III

## Chapitre 3

### 3 Investigations fondamentales de la réaction photochrome : mécanisme et nature du photo-produit

#### 3.1 Introduction : état de l'art

Depuis la découverte du photochromisme des salicylidène-anilines et composés dérivés, l'étude du mécanisme de la réaction a principalement été réalisée en solution [105, 108, 119, 173, 174] ou en matrice solide à basse température,[116-118, 173] aussi bien en régime stationnaire qu'en régime transitoire. Il reste cependant encore des zones d'ombres à éclaircir. La réaction se base sur un transfert de proton intramoléculaire à l'état excité entre la forme énol et la forme cétone. Les études ont principalement deux objectifs : (Figure 68)

- comprendre le mécanisme et déterminer les espèces transitoires qui sont à l'origine du photo-produit,
- déterminer la nature du photo-produit et le rendement quantique de la réaction.

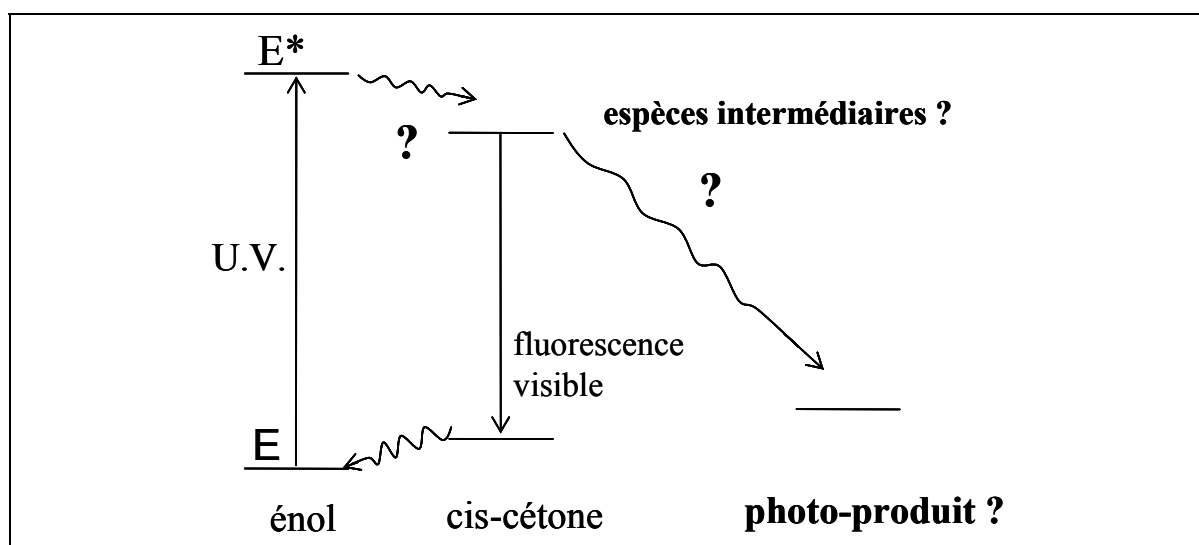


Figure 68 : Interrogations concernant le mécanisme réactionnel des anils photochromes.

### 3.1 Introduction : état de l'art

---

Des études récentes en solution et en phase gaz à l'échelle femtoseconde supposent l'existence d'une espèce intermédiaire entre la cis-cétone excitée et le photo-produit mais le mécanisme et la nature de l'espèce sont encore sujets à discussion.[108, 119, 121, 174] Le photo-produit n'est pas clairement déterminé mais la majorité des études suggèrent la forme trans-cétone. En phase cristalline, une structure de type trans-cétone par diffraction de rayons X sous irradiation bi-photonique a été déterminée pour le photo-produit.[131] Aucune étude stationnaire en phase solide n'a été menée pour déterminer précisément le rendement quantique ou le taux de conversion. D'autre part, la spectroscopie rapide n'est jusqu'à présent pas parvenue à déterminer le mécanisme à l'état excité en phase solide. L'étude des réactions photochromes à l'état cristallin par spectroscopie rapide ou stationnaire n'a été réalisée que sur très peu de composés tel que les diarylethènes [101, 175] et spiropyranes.[176, 177] Une différence de taille entre l'état cristallin et la solution pour les anils est la cinétique de retour thermique : elle est de l'ordre de la microseconde ou milliseconde en solution, alors qu'elle peut aller de la seconde à l'année en phase cristalline.[105, 178, 179]

Les caractéristiques de la réaction photochrome à l'état solide sont fondamentales car elles déterminent les propriétés de modulation de GSH. L'objectif ultime de cette étude consiste à relier les changements de propriétés ONL à la dynamique de la réaction photochrome à l'état solide. Dans ce cadre, nous avons tenté d'appréhender, à différentes échelles de temps, cette réaction : grâce à des études spectroscopiques stationnaires et transitoires nanosecondes, nous avons déterminé la stabilité de la forme cétone en phase solide et en solution et au travers d'études femtosecondes, nous avons sondé le mécanisme de la réaction énol  $\rightarrow$  cétone. Ce travail a été mené sur les trois composés photochromes 4P, 4A et 4I pour la spectroscopie stationnaire et nanoseconde. La partie la plus originale de ce chapitre concerne l'étude en spectroscopie femtoseconde du composé 4P en solution et en phase solide. Le composé 4P a été comparé à son isomère 2P, thermochrome à l'état solide et photochrome en solution.

## *3.2 Etude en régime stationnaire : conversion énonol $\rightarrow$ trans-cétone et stabilité de la forme cétone en phase polycristalline*

### *3.2.1 Mise en évidence de la forme cétone sur poudre polycristalline et sur film polycristallin*

#### *3.2.2 Etude sur poudre polycristalline*

Pour l'étude de l'état photo-stationnaire à l'état cristallin, la méthode la plus simple consiste à travailler avec de la poudre polycristalline. La spectroscopie de réflexion diffuse permet d'obtenir un spectre équivalent à un spectre d'absorption en utilisant la formule de Kubelka-Munk (cf. § 2.4.1). Afin de permettre une irradiation *in situ* sans changer la position de l'échantillon, la lampe d'excitation du fluorimètre, dont la longueur d'onde est réglée au maximum de la première bande d'absorption de l'énonol, est utilisée pour induire la réaction énonol  $\rightarrow$  cétone. Pour être certain d'avoir uniquement la forme énonol au départ de l'étude, on effectue une irradiation préalable pendant cinq minutes à 532 nm.

Le spectre d'absorption après 5 minutes d'irradiation dans l'UV montre l'apparition de bandes allant jusqu'à 600 nm dans le visible, caractéristiques de la trans-cétone (maximum à 480 nm) et une diminution des bandes d'origine de l'énonol dans l'UV pour les trois composés 4P, 4A et 4I. Après irradiation, la poudre polycristalline est constituée d'un mélange de trans-cétone (photo-produit) et d'énonol (forme stable de départ) (Figure 69).

## 3.2 Etude en régime stationnaire

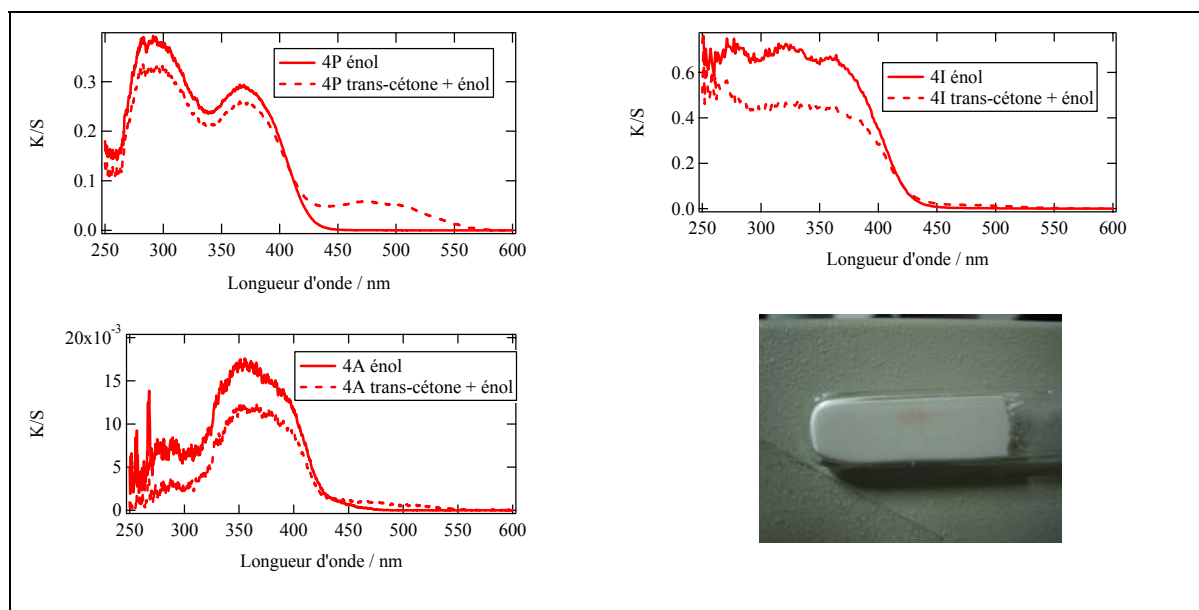


Figure 69 : Spectres de Kubelka-Munk de poudre polycristalline de 4P, 4I, 4A sous forme énol (ligne continue) et après 5 minutes d'irradiation à 365 nm (mélange trans-cétone et énol, lignes pointillées). Photographie d'une poudre polycristalline de 4I irradiée au centre de l'échantillon.

### 3.2.2.1 Etude sur film polycristallin

Une étude a été réalisée sur films polycristallins isotropes. La réaction photochrome à l'état stationnaire est étudiée en suivant l'évolution du spectre d'absorption de films fins polycristallins isotropes de 4P, 4I et 4A. Les films polycristallins de 4P et 4I sont des films fondus entre deux lames de verre et d'une épaisseur de l'ordre de 20  $\mu\text{m}$  (mesurée sur un profilomètre optique, UBM) (cf. § 2.2). L'échantillon de 4A est un film évaporé de 3  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Les mesures sont faites dans un spectrophotomètre (Cary 5E) avec un angle d'incidence de 45° afin d'éviter de déplacer l'échantillon pendant l'irradiation. La source d'irradiation est une lampe Hg/Xe munie de filtres interférentiels à 365 nm ou 490 nm. La puissance de l'irradiation utilisée au cours de ces réactions est de l'ordre de 5  $\text{mW}/\text{cm}^2$ . Pour être sûr de n'avoir que la forme énol au départ, une irradiation pendant 2 minutes à 490 nm est effectuée avant l'irradiation à 365 nm. Au bout de 10 minutes d'irradiation à 365 nm, la bande caractéristique de la trans-cétone ne varie pratiquement plus. Une irradiation à 490 nm pendant 2 minutes permet de revenir à l'état initial. Nous observons l'apparition de la même bande autour de 480 nm, comme dans le cas de la poudre polycristalline. La réaction retour permet de revenir à l'état initial en observant

### 3.2 Etude en régime stationnaire

exactement la même variation d'absorbance que pour la réaction éno1 → trans-cétone (Figure 70).

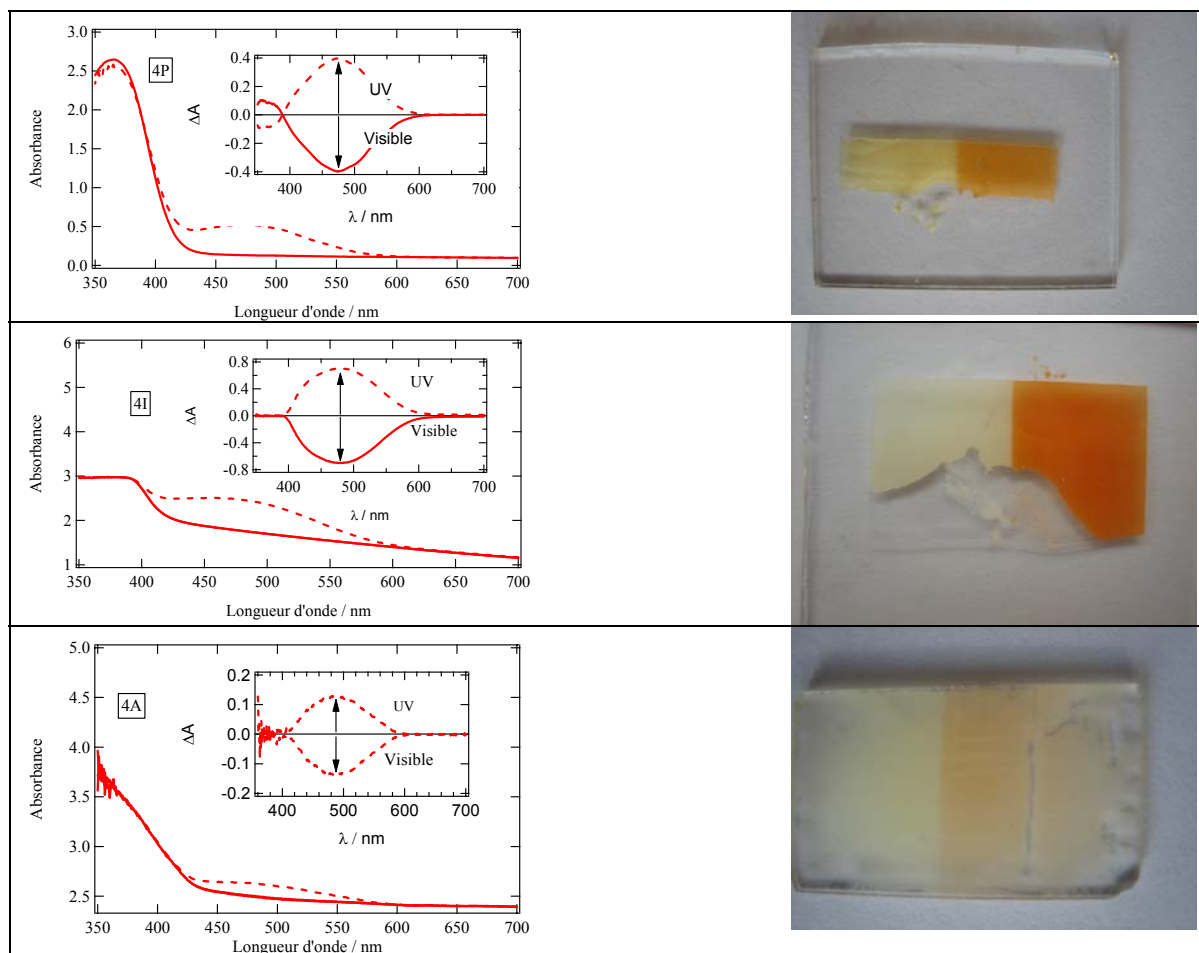


Figure 70 : Evolution du spectre d'absorption UV-visible de films polycristallins isotropes de 4P, 4I et 4A en irradiant successivement à 365 nm (10 minutes) et à 490 nm (2 minutes) (lignes continues : avant irradiation ; lignes pointillées : après irradiation à 365 nm). En figure insérée, la variation d'absorbance après irradiation à 365 nm et irradiation à 490 nm. Photographie de films polycristallins irradiés sur la partie droite de l'échantillon pour 4P, 4I et 4A.

Bien que la morphologie des films polycristallins ne soit pas comparable, la bande d'absorption de la trans-cétone est plus importante pour 4P et 4I que pour 4A dans les mêmes conditions d'irradiation. On peut estimer que la conversion éno1 → trans-cétone de 4A est plus faible que celle des deux autres photochromes. Cette caractéristique peut être liée à la structure très compacte de 4A et aux structures ouvertes de 4P et 4I (cf. § 2.3.2). 4I semble posséder une conversion plus importante que 4P, l'absorbance à 480 nm après irradiation UV est deux fois plus grande. L'angle de torsion important des molécules de 4I dans le cristal est un paramètre à lier à la conversion éno1 → trans-cétone.



### ***3.2.3 Estimation du taux de conversion sur film polycristallin***

La détermination du taux de conversion pourrait se baser sur le suivi de la bande d'absorption dans le visible, caractéristique de la trans-cétone. Cependant, la valeur du coefficient d'absorption molaire de cette bande est inconnue, aussi bien pour le solide qu'en solution. En effet, la courte durée de vie des anils en solution rend impossible sa détermination. Par ailleurs, le suivi de la bande d'absorption dans l'UV, caractéristique de la forme énol, ne donne pas de résultats probants : le spectre d'absorption est perturbé par la diffusion de la lumière dans cette gamme de longueurs d'onde et, de plus, la forme trans-cétone absorbe également dans l'UV.

Une alternative consiste à utiliser la spectroscopie IR, en suivant la diminution de l'absorbance d'une bande caractéristique de la forme énol ( $1620\text{ cm}^{-1}$  [180-182]) et l'augmentation d'une autre bande, caractéristique de la forme trans-cétone ( $1650\text{ cm}^{-1}$ ). La méthode a été développée par A. Spangenberg, stagiaire de DEA au PPSM.[183] Sous irradiation à  $405\text{ nm}$ ,  $5\text{ mW/cm}^2$  pendant 10 minutes, un taux de conversion de 9% a été évalué pour le composé 4P (le faisceau d'irradiation à  $405\text{ nm}$  permet une meilleure pénétration dans le cristal, celui-ci étant moins absorbé par le composé). Pour le composé 4I, sous irradiation UV large,  $5\text{ mW/cm}^2$  pendant 10 minutes, un taux de conversion de 16% a été déterminé sur films polycristallins isotropes de  $10\text{ }\mu\text{m}$  d'épaisseur. Par ailleurs, cette étude a mis en évidence que la transformation était de plus de 85% sur les 5 premiers  $\mu\text{m}$  à partir de la surface irradiée et pratiquement nulle en profondeur.

### ***3.2.4 Retour thermique sur film polycristallin***

La cinétique de retour de films polycristallins est étudiée sur le montage décrit au § 3.2.1.2. Après irradiation à  $365\text{ nm}$  ( $5\text{ mW/cm}^2$ ) pendant 10 minutes, la variation de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique de la trans-cétone est suivie. L'analyse de la cinétique permet la détermination des constantes cinétiques du retour thermique grâce à des mesures effectuées dans un cryostat avec des fenêtres en quartz. De plus, l'analyse en fonction de la température permet la détermination de l'énergie d'activation. La littérature fait état de cinétiques de retour mono- ou bi-exponentielles entre la forme cétone et énol à l'état cristallin ou en matrice solide,[105, 115, 179] alors que seul un comportement mono-exponentiel a été observé en solution.[109, 184] Lorsqu'une

### 3.2 Etude en régime stationnaire

cinétique est bi-exponentielle, elle est interprétée comme étant due à la présence de plusieurs photo-produits, conformères de rotation de la trans-cétone, ou encore de la forme cis-cétone.[122, 185, 186] En effet, la cis-cétone excitée (cis-cétone\*), espèce intermédiaire lors de la photo-réaction, peut se relaxer vers la forme cis-cétone dont le spectre d'absorption a un recouvrement partiel avec celui de la trans-cétone. La durée de vie de la forme trans-cétone est plus grande que celle de la cis-cétone. La Figure 71 représente l'évolution de l'absorbance de la bande propre à la cétone pendant le retour thermique à 20°C de 4P, 4I et 4A. L'absorbance normalisée à celle à l'arrêt de l'irradiation à 365 nm ( $A_R$ , absorbance relative) est ajustée avec une bi-exponentielle (Équation 48) avec les constantes cinétiques ( $k_1$  et  $k_2$ ) et termes pré-exponentiels ( $A_1$  et  $A_2$ ) figurant dans le Tableau 22.

$$A_R = A_1 e^{-k_1 t} + A_2 e^{-k_2 t}$$

Équation 48

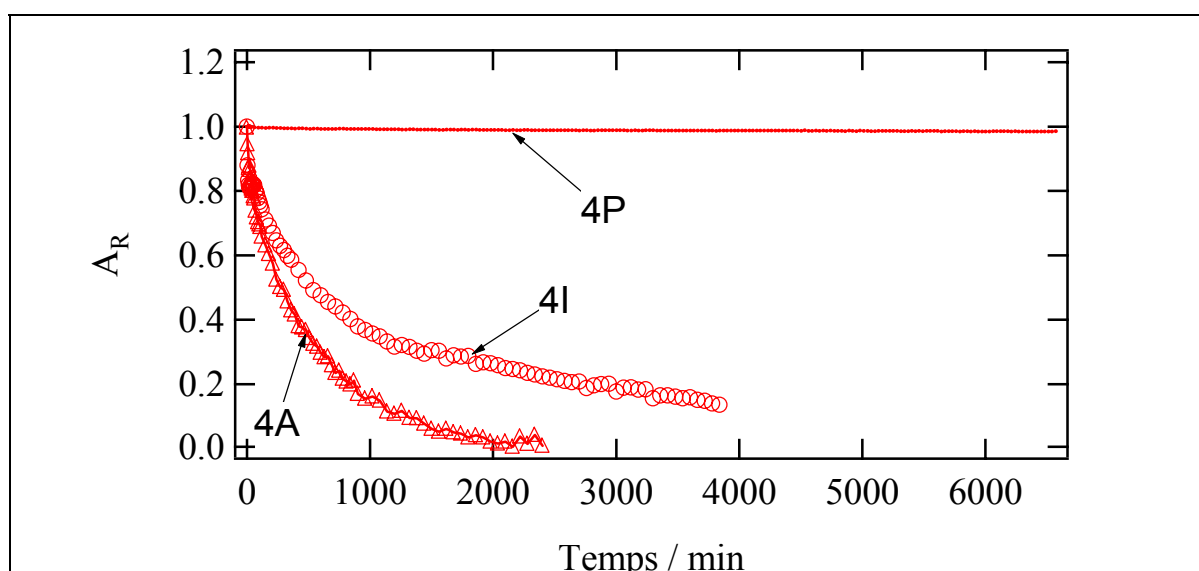


Figure 71 : Retour thermique suivi par la mesure de l'absorbance relative ( $A_R$ ) à 475 nm (4P) ou à 500 nm (4A et 4I) à 20°C.  $A_R$  est l'absorbance normalisée à celle mesurée à l'arrêt de l'irradiation à 365 nm.

Mis à part le cas de 4I où les deux composantes ont des importances égales, la composante lente est largement majoritaire, ce qui montre que le photo-produit est majoritairement l'espèce trans-cétone. Dans le cas de 4P, celle-ci a un temps de demi-vie de 460 jours, ce qui fait de cette molécule l'anil qui a le photo-produit le plus stable thermiquement. Le précédent « record » détenu par le *N*-3,5-di-*tert*-butylsalicylidène-3-nitroaniline était de 40 jours.[115]

### 3.2 Etude en régime stationnaire

	4P	4I	4A
$k_1 / s^{-1} (A_1)$	$3,6 \times 10^{-5} (0,01)$	$4,2 \times 10^{-5} (0,48)$	$3,8 \times 10^{-4} (0,19)$
$k_2 / s^{-1} (A_2)$	$1,8 \times 10^{-8} (0,99)$	$4,8 \times 10^{-6} (0,52)$	$2,7 \times 10^{-5} (0,81)$

Tableau 22 : Constantes de retour thermique à 20°C pour le 4P, 4I et 4A en considérant un déclin bi-exponentiel.

L'étude de la cinétique de retour thermique en fonction de la température permet la détermination d'une valeur approchée de l'énergie d'activation de retour thermique en considérant le facteur pré-exponentiel indépendant de la température (loi d'Arrhénius, Équation 49). Nous avons uniquement considéré la constante cinétique la plus lente (Tableau 23). L'énergie d'activation déterminée ne permet pas de justifier la stabilité de 4P et 4I. 4A présente un retour thermique et une énergie d'activation du même ordre de grandeur que de nombreux anils.[179]

$$k_2 = Ae^{-E_a/RT} \quad \text{Équation 49}$$

	4P	4I	4A
$E_a / kJ.mol^{-1}$	41,2	53,0	79,0

Tableau 23 : Energie d'activation de 4P, 4I et 4A.

## 3.3 Photochromisme de monocristaux

L'étude de monocristaux a été entreprise pour déterminer la fatigue de nos composés.

### 3.3.1 Montage expérimental

Le montage expérimental est donné en Figure 72. Une lumière blanche collimatée provenant d'une lampe halogène de 100 W est introduite dans un microscope inversé (IX70, Olympus). Un filtre neutre atténue la puissance de la lampe pour ne pas provoquer le retour trans-cétone  $\rightarrow$  énol. La lumière transmise est collectée avec un objectif  $\times 60$  d'ouverture numérique 0,7 et est injectée dans un polychromateur (77480, ORIEL) couplé à une caméra CCD amplifiée (PS150, Andor). Ainsi, nous sommes capables de mesurer des spectres d'absorption pour des cristaux dans le visible sur la gamme 400-700 nm. La lumière collectée provient d'une surface de 3  $\mu m$  de diamètre de l'échantillon

### 3.3 Photochromisme de monocristaux

à travers un diaphragme (600  $\mu\text{m}$  de diamètre) dans le plan image du microscope. Des polariseurs en amont et en aval permettent de sonder en lumière croisée la monocristallinité des cristaux. Pour sonder la réaction photochrome, la lumière provenant d'une lampe (Hg/Xe, Hamamatsu) est injectée dans le microscope. Un miroir dichroïque permet de sélectionner une longueur d'onde parmi 365 nm, 405 nm ou 532 nm. Un jeu de lentilles permet de défocaliser le faisceau d'irradiation pour obtenir un diamètre supérieur à la sonde. Des filtres neutres donnent la possibilité de faire varier la puissance de l'irradiation. Enfin, un appareil photographique numérique dans le plan image du microscope permet de prendre des clichés des échantillons étudiés.

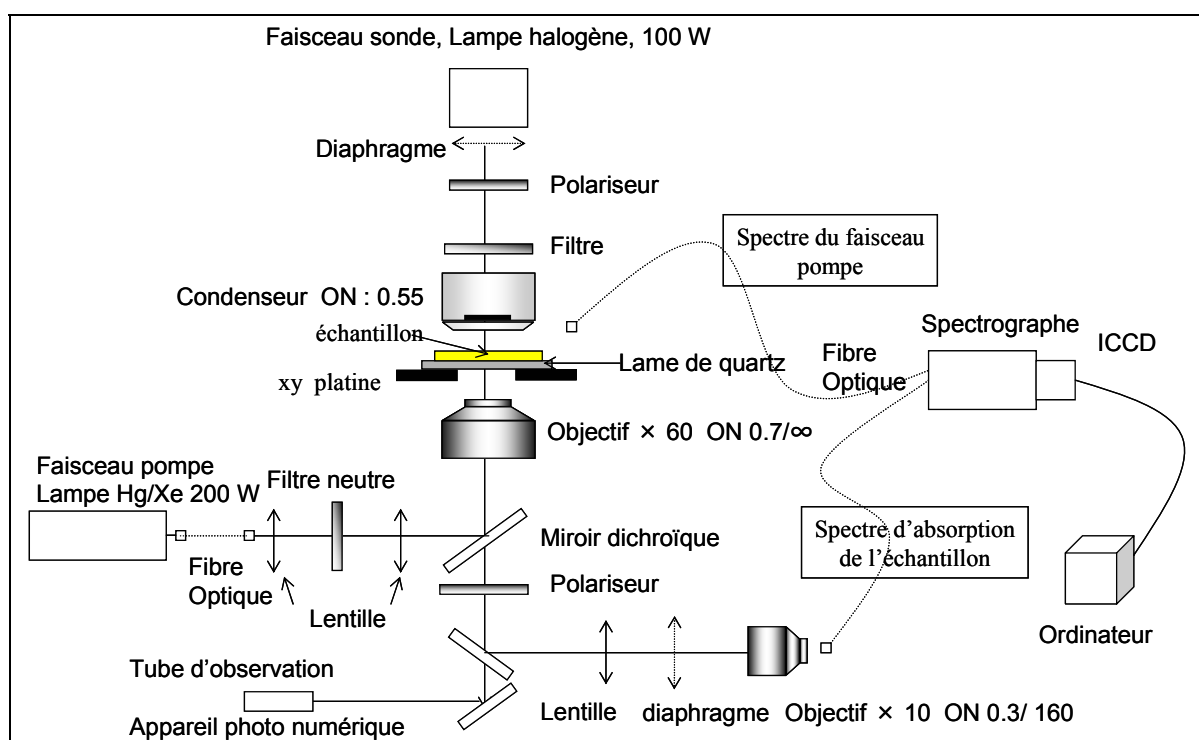


Figure 72 : Montage d'étude de la réaction photochrome de monocristaux sous microscope.

### 3.3.2 Résultats expérimentaux

Afin de déterminer la résistance à la fatigue, nous avons irradié des monocristaux de 4P et de 4A suivant des cycles d'irradiation alternée 405 nm (10 minutes) – 532 nm (2 min). L'absorbance, suivie à 480 nm pour 4P et 4A, dans la bande d'absorption caractéristique de la forme cétone, varie suivant des cycles réversibles et répétitifs (Figure 74). Des monocristaux de 4P et 4A de 2  $\mu\text{m}$  et 100  $\mu\text{m}$  d'épaisseur respectivement sont utilisés pour l'expérience. La faible variation d'absorbance observée pour 4A s'explique par une

### 3.3 Photochromisme de monocristaux

conversion plus faible dans le cristal de 4A (cf. § 3.2.1.2) et une diffusion importante du faisceau sonde. La Figure 73 montre le changement de couleur pendant un cycle pour un monocristal de 4P de 2  $\mu\text{m}$  d'épaisseur.

Par ailleurs, les cristaux sont stables dans le temps. Nous observons la même variation d'absorbance à 480 nm pendant un cycle sur les mêmes cristaux 3 ans après. Ces deux expériences montrent la bonne résistance à la fatigue des cristaux de 4P et 4A, conditions à remplir pour la réalisation ultérieure d'applications pratiques.

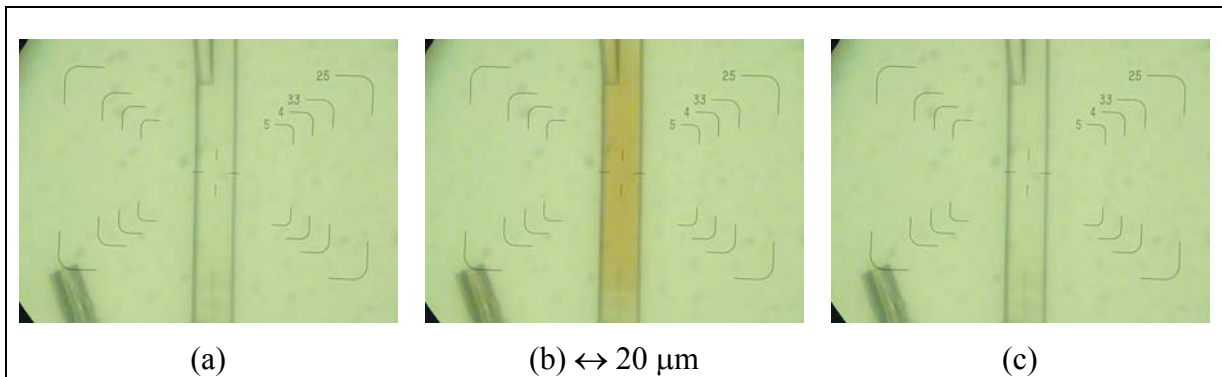


Figure 73 : Image d'un monocristal de 4P (a) avant, (b) après irradiation pendant 10 minutes à 405 nm ( $425 \text{ mW/cm}^2$ ) et (c) après retour à la forme énol en irradiant à 532 nm pendant 2 minutes ( $1,7 \text{ W/cm}^2$ ).

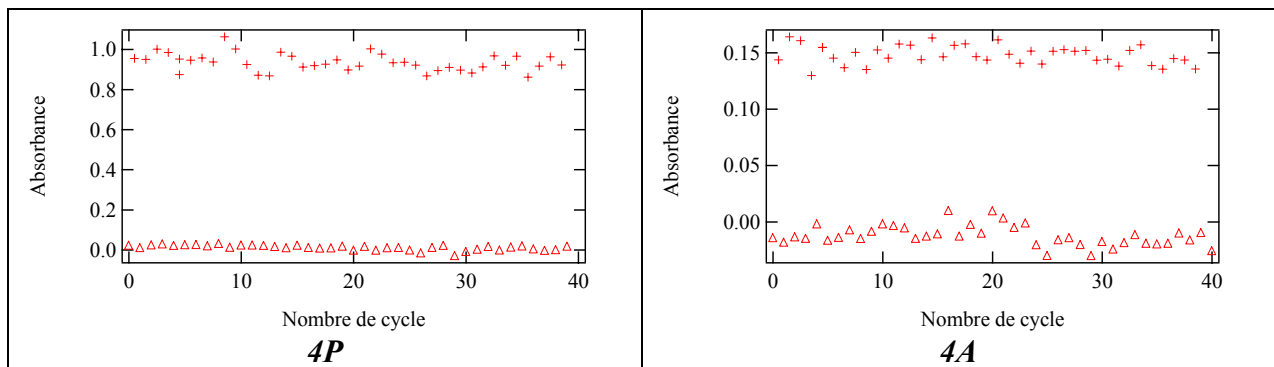


Figure 74 : Résistance à la fatigue de 4P et de 4A : mesures de l'absorbance à 480 nm au cours de cycles d'irradiation. (+) Mesures après irradiation à 405 nm ( $425 \text{ mW/cm}^2$ , 2 min.) ( $\Delta$ ) Mesures après irradiation à 532 nm ( $1,7 \text{ W/cm}^2$ , 2 min.).

### *3.4 Etude spectroscopique nanoseconde en solution : spectre d'absorption et stabilité de la forme cétone en solution*

En solution, le retour thermique trans-cétone  $\rightarrow$  énol a lieu en quelques millisecondes. Aussi, il est nécessaire d'utiliser une spectroscopie rapide pour pouvoir l'étudier.

#### *3.4.1 Montage expérimental*

L'impulsion pompe est générée en utilisant le laser déclenché YAG-Néodyme identique à celui utilisé pour les expériences de GSH (cf. § 2.5.1). Il délivre des impulsions à 1064 nm de largeur temporelle à mi-hauteur de 7 à 8 ns (Figure 75). Grâce à deux cristaux de KDP thermostatés, le système laser délivre un faisceau pompe à 355 nm et dépose une puissance de 10 mJ dans l'échantillon contenu dans une cuve en quartz de 1 cm. La concentration de la solution est choisie pour avoir une absorbance comprise entre 1 et 2 à 355 nm. Le solvant est l'éthanol pour se rapprocher des conditions expérimentales de spectroscopie femtoseconde (cf. § 3.5.4). Le faisceau sonde est constitué de lumière blanche orientée perpendiculairement à la direction du faisceau laser d'excitation. Elle provient d'un arc au Xénon qui peut soit fonctionner en continu pour des études à des temps supérieurs à 1 ms, soit être surtensé pour des études à des temps compris entre 1  $\mu$ s et 1 ms. Un tiroir synchrone assure le déclenchement du laser, de la surtension de la lampe et des obturateurs mécaniques sur les trajets du faisceau sonde et pompe. Le signal d'absorption transitoire est recueilli par un monochromateur et est transformé en signal électrique par un photomultiplicateur Hamamatsu R928. Ce signal électrique est alors enregistré par un oscilloscope digital (Tektronix TDS 620 B), déclenché par l'excitation laser grâce à une photodiode. Le signal enregistré sur l'oscilloscope est moyenné sur dix tirs laser. Le calcul de la variation de densité optique de la solution et l'analyse des signaux s'effectue en utilisant le logiciel Igor.[187, 188]

### 3.4 Etude spectroscopique nanoseconde en solution

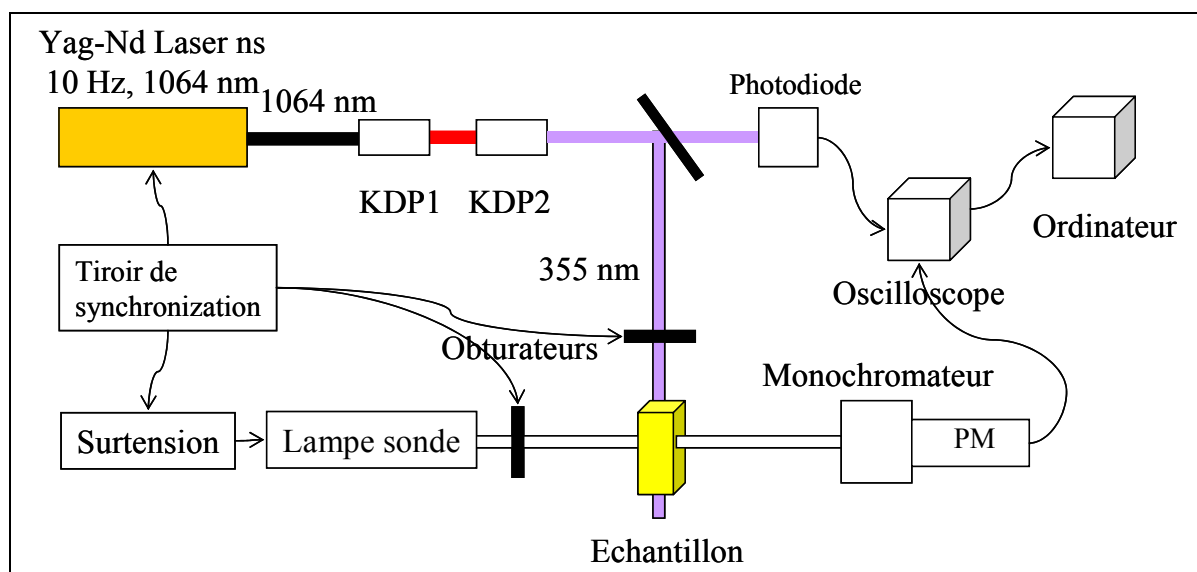


Figure 75 : Dispositif de photolyse laser nanoseconde.

#### 3.4.2 Résultats expérimentaux

Les études en solution montrent l'apparition pour les quatre composés d'une absorption transitoire autour de 480 nm durant le pulse caractéristique de la trans-cétone, suivie d'un déclin mono-exponentiel (Figure 76). Le déclin de l'absorption suit une cinétique du premier ordre. Autrement dit, le deuxième photo-produit observé en film polycristallin n'est pas observable ici. Les temps de demi-vie associés au déclin sont de 2,2 ms pour 4P, 8,3 ms pour 2P, 4,0 ms pour 4I et 1,6 ms pour 4A (Tableau 24). Ces résultats sont de l'ordre de grandeur des valeurs trouvées pour d'autres anils en solution.[105, 173, 189] Entre cristaux et solution, la cinétique de retour thermique est très différente.

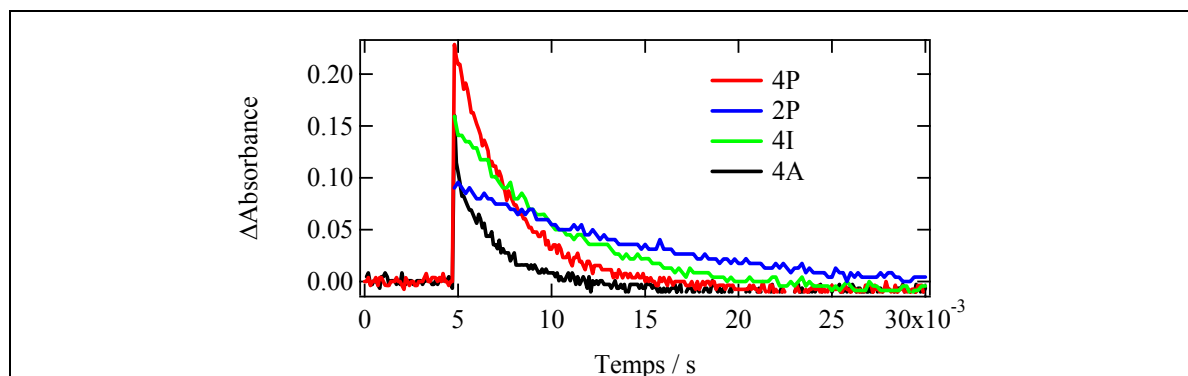


Figure 76 : Variation d'absorbance à 480 nm de 4P ( $3,6 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ), 2P ( $1,8 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ), 4I ( $2,8 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) et 4A ( $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) en fonction du temps. L'impulsion a lieu à 4,8 ms (montée brutale du signal).

### 3.4 Etude spectroscopique nanoseconde en solution

	4P	2P	4I	4A
$k / s^{-1}$	321	83,4	170	444
$\tau_{1/2} / ms$	2,2	8,3	4,0	1,6

Tableau 24 : Constantes cinétiques de retour thermique ( $k$ ) et temps de demi-vie ( $\tau_{1/2}$ ) dans l'éthanol à 20°C pour 4P, 2P, 4I et 4A obtenus par ajustement mono-exponentiel des déclins.

En déterminant la variation d'absorbance pour différentes longueurs d'onde lors de l'irradiation, le spectre d'absorption peut être reconstruit pour la trans-cétone en solution (Figure 77). Les spectres de la trans-cétone en solution sont comparés à ceux en films polycristallins isotropes (Figure 78). Il apparaît que le maximum d'absorption dans l'éthanol est déplacé vers le rouge pour 4P et 4I et déplacé vers le bleu pour 4A par rapport à celui mesuré en phase solide. Dans le cas de 2P, thermochrome en phase solide, la trans-cétone n'existe qu'en solution. Les maxima des différents spectres sont donnés dans le Tableau 25. Cette différence de maxima entre les films polycristallins et la solution peut donner lieu à plusieurs explications potentielles :

- L'existence de photo-produits différents. En effet il existe plusieurs conformères de rotation pour la trans-cétone et le solvant pourrait stabiliser une autre forme qu'en film polycristallin.[122, 185, 186]
- La forme trans-cétone possède un solvatochromisme important, ce qui donne un spectre différent en film et en solution. Si cette hypothèse était vérifiée, elle expliquerait la grande différence de cinétique de retour thermique entre la phase solide et la solution. En effet, celle-ci semble être largement influencée par l'environnement de la molécule sous la forme cétone.

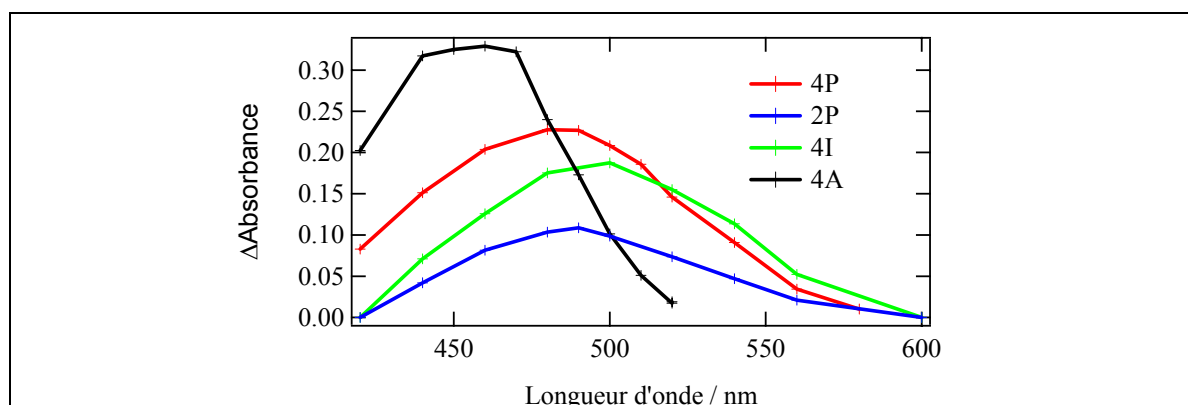


Figure 77 : Spectres dans l'éthanol de la forme trans-cétone de 4P, 2P, 4I et 4A reconstruits à partir de mesures en spectroscopie pulsée nanoseconde.



### 3.4 Etude spectroscopique nanoseconde en solution

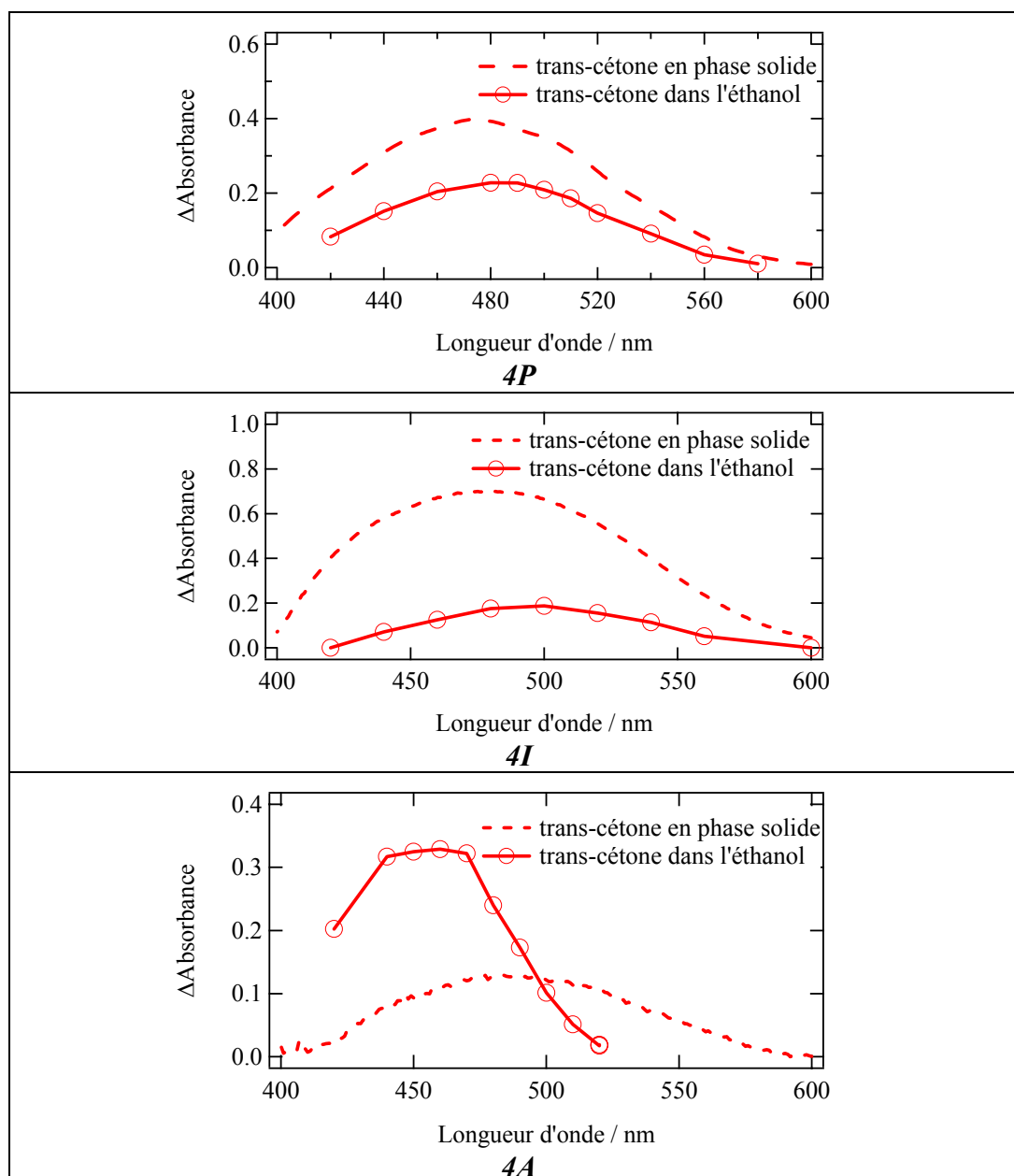


Figure 78 : Comparaison entre la variation d'absorbance mesurée après irradiation à 365 nm de films polycristallins et le spectre de la trans-cétone dans l'éthanol pour 4P, 4I et 4A.

	4P	2P	4I	4A
Film	475 nm	Absent	480 nm	480 nm
Ethanol	485 nm	490 nm	500 nm	460 nm

Tableau 25 : Maxima des spectres d'absorption de la forme trans-cétone en film polycristallin et dans l'éthanol pour 4P, 2P, 4I et 4A.

## 3.5 *Etude de la dynamique de la réaction photo-induite énonl → cétone des thermochromes et photochromes*

### 3.5.1 *Introduction*

L'intérêt de cette étude est de sonder le mécanisme de la photo-réaction qui permet d'atteindre le photo-produit trans-cétone à l'état solide. Le temps nécessaire pour atteindre le photo-produit donne le temps de réponse minimum pour la commutation de propriétés physiques, paramètre important si l'on songe aux applications tels que des interrupteurs ou mémoires optiques.

La dynamique de la réaction de transfert de proton à l'état excité des anils a été étudiée depuis les années 1950.[190] Les dix dernières années ont été prolifiques pour l'étude du mécanisme de transfert de proton en solution.[108, 119, 174, 191-193] La photo-réaction est basée sur un transfert de proton intramoléculaire entre l'énonl et la cétone à l'état excité. Il est évalué comme étant inférieur à 50 fs pour le *N*-salicylidène-aniline (SA) par Ziolk *et al.* [119] ou encore égal à 200 fs par Tamai *et al.* dans l'acétonitrile.[108] Les différentes études n'ont toujours pas permis de donner des résultats concluants sur la nature du mécanisme après le transfert de proton qui permet d'atteindre le photo-produit trans-cétone. Les derniers résultats donnés par Okabe *et al.*,[121, 123] en phase gaz montrent que deux formes excitées de la cis-cétone sont formées successivement, dont la dernière a une géométrie non plane intermédiaire entre celle de la cis-cétone et celle du photo-produit trans-cétone.[121] La résolution du mécanisme en solution n'est pas aisée car il existe plusieurs isomères géométriques des formes énonl, cis-cétone et trans-cétone en solution. L'étude en matrice solide à basse température donne un mécanisme légèrement différent. Le transfert de proton intramoléculaire forme tout d'abord une espèce intermédiaire qui est à l'origine de l'espèce cis-cétone\* fluorescente et du photo-produit trans-cétone (cf. § 3.5.2.).[118]

L'étude en phase solide devrait permettre de déterminer plus précisément le mécanisme, sachant que les étapes réactionnelles devraient être ralenties et que la géométrie plus rigide du milieu permettrait de diminuer le nombre d'isomères géométriques. L'étude en phase solide n'ayant jamais été réalisée sur les anils, nous allons déterminer sa

### 3.5 Etude de la dynamique de la réaction photo-induite

---

dynamique et la comparer aux études en solution. Des calculs théoriques sur la géométrie des formes énol, basés sur la structure par diffraction de rayons X, et cétone dans leur état fondamental en phase gaz complèteront les résultats expérimentaux.

Nous avons décidé de mener cette étude en phase cristalline et en solution sur 4P pour les raisons suivantes :

- sa structure est parfaitement déterminée,
- les spectres d'absorption UV-visible en solution et en phase cristalline sont proches,
- la spectroscopie femtoseconde n'a jamais été menée sur des salicylidène-aminopyridine, même en solution,
- la dynamique peut être comparée à celle du composé de 2P, isomère isomorphe de 4P, photochrome en solution mais thermochrome en phase solide.

Un des enjeux de cette étude est la compréhension du mécanisme qui conduit au photo-produit trans-cétone. Comme nous l'avons décrit dans le chapitre 1, les anils ont tous un comportement photochrome en solution alors qu'en phase solide, ils se trouvent être soit thermochromes soit photochromes. Le thermochromisme est un équilibre thermique entre l'énol et la cis-cétone. La forme cis-cétone peut aussi être induite par excitation de la forme énol. Dans le cas des thermochromes, après le transfert de proton photo-induit, la cis-cétone\* se désexcite par fluorescence pour donner uniquement la cis-cétone et aucun photo-produit trans-cétone n'est formé.

Dans notre démarche, l'expérience comparative sur une molécule thermochrome similaire de 4P nous a paru être une étape clé pour la compréhension des phénomènes. Pour cela nous avons choisi 2P, isomère structural de 4P, thermochrome à l'état solide. En répondant aux questions « pourquoi 2P est photochrome en solution et thermochrome à l'état solide ? » et « pourquoi 2P est thermochrome et fluorescent en excitant la forme énol alors que 4P est photochrome et l'excitation de la forme énol conduit au photo-produit trans-cétone ? », le mécanisme du photochromisme devrait être résolu.

Avant de présenter les résultats des expériences de spectroscopie transitoire femtoseconde sur 4P et 2P, nous consacrons les deux paragraphes suivants aux propriétés de fluorescence de 4P et de 2P et au thermochromisme de 2P en phase cristalline.

#### ***3.5.2 Thermochromisme de 2P***

La Figure 79 présente le spectre d'absorption d'un film polycristallin de 2P de 20  $\mu\text{m}$  d'épaisseur en fonction de la température. Le spectre a été corrigé de la diffusion. A

### 3.5 Etude de la dynamique de la réaction photo-induite

---

température ambiante (293 K), un épaulement centré à 480 nm caractéristique de la cis-cétone existe. Il disparaît au fur et à mesure que la température décroît. A des longueurs d'onde en deçà de 400 nm, le film est trop diffusant et ne permet pas d'effectuer des mesures. En dessous de 150 K, seule la forme énol existe dans le cristal.

Pour des films photochromes, le taux de conversion en trans-cétone a été évalué en utilisant une technique de spectroscopie IR (cf. § 3.2.2). En revanche nous n'avons pas pu déterminer ici la proportion de cis-cétone par spectroscopie IR, l'étude en fonction de la température étant impossible en raison de l'absorption du faisceau IR par les fenêtres du cryostat. La bande à 480 nm est attribuée à l'espèce cis-cétone, aussi l'absorbance à cette longueur d'onde est directement reliée à la concentration de cis-cétone dans l'échantillon (Équation 50). La loi statistique de Boltzmann relie les concentrations des espèces cis-cétone et énol à l'enthalpie de réaction ( $\Delta H$ ) entre ces deux formes (Équation 51). En supposant que la forme énol est largement majoritaire, le logarithme népérien de l'absorbance à 480 nm ( $A_{480}$ ) est directement proportionnel à  $(-\Delta H/RT)$  (Équation 52). Le résultat donne une valeur de  $\Delta H$  environ égale à 6,3 kJ.mol<sup>-1</sup> (Figure 79), valeur en adéquation avec les données de la littérature sur des composés semblables.[103, 112, 179]

$$A_{480} = \varepsilon_{cis-cétone} l [cis - cétone] \quad \text{Équation 50}$$

$$\frac{[cis - cétone]}{[énol]} = A e^{-\frac{\Delta H}{RT}} \quad \text{Équation 51}$$

$$[énol] \gg [cis - cétone] \Rightarrow A_{480} \propto e^{-\frac{\Delta H}{RT}} \Rightarrow \ln A_{480} \propto -\frac{\Delta H}{RT} \quad \text{Équation 52}$$

Dans la littérature, des valeurs du coefficient d'absorption molaire de la forme cis-cétone d'autres anils ont été données en solution.[134] L'ordre de grandeur est de 10<sup>4</sup> mol<sup>-1</sup>.L.cm<sup>-1</sup> à la longueur d'onde de l'absorption maximale dans le visible. Dans la suite nous utiliserons cette valeur pour avoir une estimation de l'ordre de grandeur de la concentration de la forme cis-cétone. Par ailleurs, la masse volumique déterminée par DRX (1,165 kg.L<sup>-1</sup>, cf. Annexe 2) divisée par la masse molaire donne une concentration de 3,8 mol.L<sup>-1</sup>. En appliquant la loi de Beer-Lambert sur un film d'épaisseur 20  $\mu$ m (Équation 50), il est alors possible de déterminer la concentration de cis-cétone à toute température et de déduire le rapport de concentration entre cette forme et celle de l'énol. Cette valeur ne peut être qu'une estimation approximative (Tableau 26). Ce rapport est de 19% à température ambiante (293 K).

### 3.5 Etude de la dynamique de la réaction photo-induite

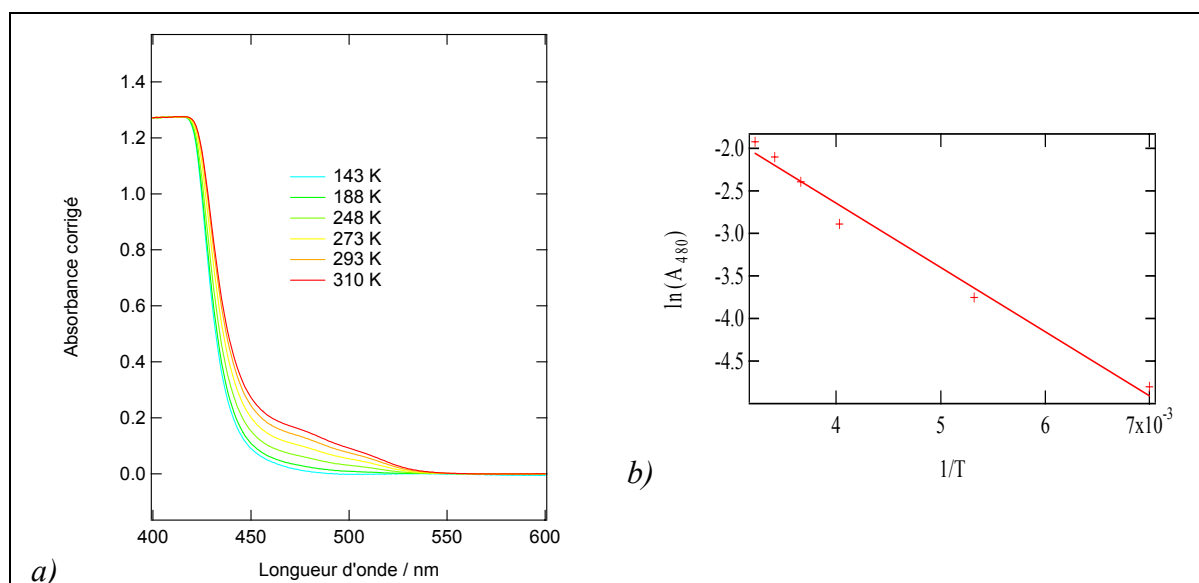


Figure 79 : a) Spectre d'absorption d'un film polycristallin de 2P en fonction de la température. b) Logarithme népérien de l'absorbance à 480 nm ( $A_{480}$  nm) en fonction de l'inverse de la température.

Température / K	[cis-cétone] / mol.L <sup>-1</sup>	[énol] / mol.L <sup>-1</sup>	Rapport / %
143	0,04	3,76	1,0
188	0,12	3,69	3,1
248	0,28	3,52	7,9
273	0,46	3,34	14
293	0,61	3,19	19
310	0,73	3,07	23

Tableau 26 : Rapport de concentrations entre cis-cétone et énol selon la température.

## 3.5.3 Fluorescence stationnaire

### 3.5.3.1 Résultats expérimentaux

La Figure 80 présente le spectre de fluorescence de 4P et 2P en poudre polycristalline et dans l'éthanol par excitation à 390 nm. La concentration des solutions est de  $2,1 \times 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup> et  $1,4 \times 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup> pour 4P et 2P respectivement. La longueur d'onde d'excitation et la concentration des solutions ont été choisies de manière à avoir des conditions identiques aux études spectroscopiques femtoseconde (cf. § 3.5.4).

### 3.5 Etude de la dynamique de la réaction photo-induite

---

En solution, 4P est non fluorescent et 2P présente un spectre de fluorescence d'intensité très faible, de 500 nm à 700 nm avec un maximum autour de 580 nm. La fluorescence observée est due à la désexcitation de la cis-cétone\* obtenue après le transfert de proton intramoléculaire à l'état excité. La bande d'émission est large car elle est due à l'ensemble des isomères géométriques possibles de la cis-cétone\*. La différence des propriétés de fluorescence entre 4P et 2P en régime stationnaire peut s'expliquer de la façon suivante : il existe une voie conduisant au photo-produit plus efficace et plus rapide pour 4P que pour 2P, due à la géométrie de la forme énol de départ non plane (41,8°). Cette géométrie est favorable à la rotation cis-trans pour atteindre le photo-produit trans-cétone. Dans le cas de 2P, la géométrie quasi-plane conduit à une évolution moins efficace vers le photo-produit et permet ainsi d'observer la fluorescence de la cis-cétone\* plane vers la cis-cétone plane. D'après la littérature, les anils en solution sont généralement photochromes et faiblement fluorescents, aussi 4P et 2P obéissent à cette règle.[41]

Les anils photochromes à l'état solide sont réputés non fluorescents alors que les anils thermochromes à l'état solide le sont. Les études ont été menées sur des poudres polycristallines (Figure 80). 4P présente une bande d'émission de fluorescence d'intensité faible de 550 à 700 nm centrée à 630 nm. 2P a une bande d'émission de fluorescence large d'intensité 10 fois plus importante que 4P allant de 550 nm à 700 nm avec un épaulement à 580 nm et un maximum à 610 nm. Cela peut s'expliquer par la présence de deux espèces après le transfert de proton :

- La première serait due à la même espèce qu'en solution dont le maximum est aussi à 580 nm. La première espèce n'existe pas pour 4P en poudre polycristalline.
- La deuxième espèce existe seulement en poudre polycristalline pour 4P et 2P. Dans le cas de 4P, la deuxième espèce est la seule qui existe.

4P et 2P en poudre polycristalline présentent une faible fluorescence à plus faible longueur d'onde (450 et 550 nm) qui pourrait provenir de la fluorescence de la forme énol\*, comme l'ont observée Ziolk *et al.* pour le *N*-salicylidène-aniline en solution.[119] Nous avons déterminé qu'il existait 19% de cis-cétone à 293 K pour 2P en poudre polycristalline mais l'irradiation, à 390 nm, excite essentiellement la forme énol. Nous considérons donc par la suite qu'à l'état fondamental (avant excitation), seule la forme énol pour 2P comme pour 4P est présente pour l'étude des réactions en spectroscopie.

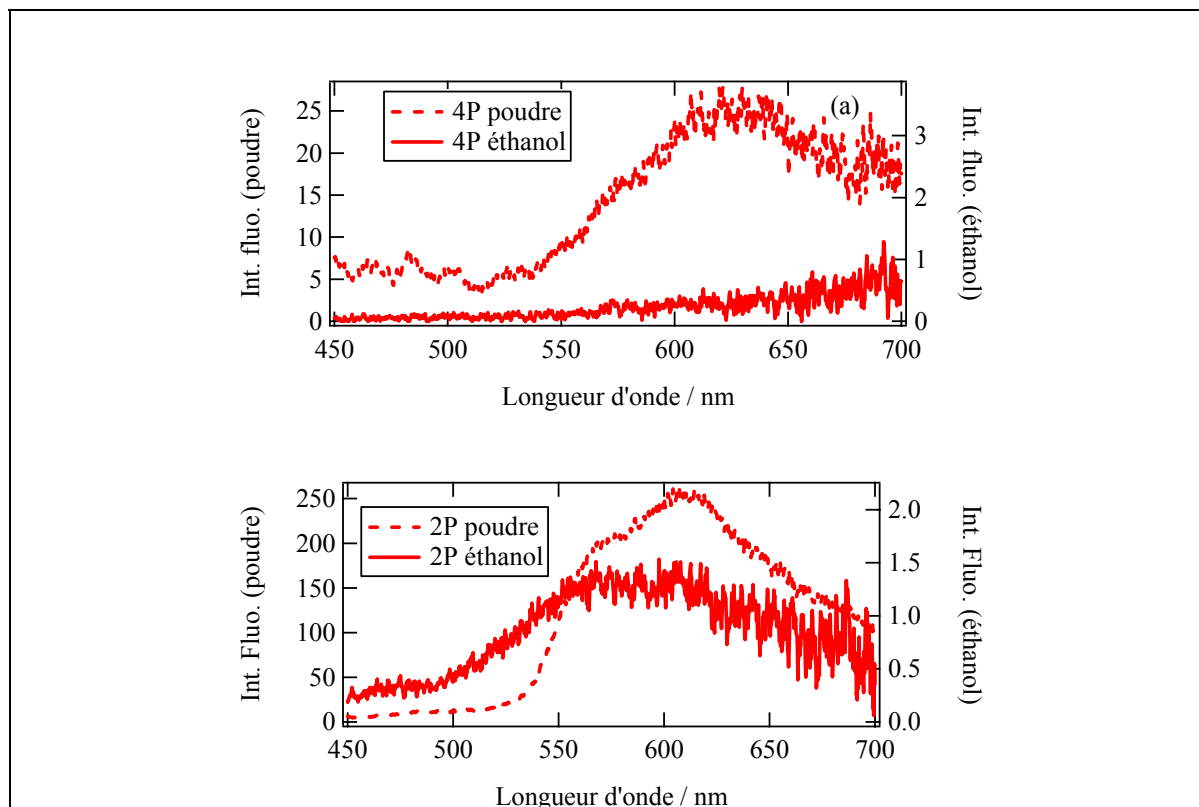


Figure 80 : Spectre de fluorescence de 4P et 2P en poudre polycristalline et dans l'éthanol (4P  $2,1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  et 2P  $1,4 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ).

#### 3.5.3.2 Interprétations des résultats

La nature des différentes espèces cis-cétone\* entre 4P et 2P pourrait être liée à la différence de géométrie originelle de la forme énol. Nous rappelons que :

- 4P présente une distorsion entre les deux cycles dans le cristal (DRX,  $41,8^\circ$ ) et en solution (calcul HF/6-31G,  $41,3^\circ$ ),
- 2P est quasi plane dans le cristal avec une distorsion de  $6,9^\circ$  et plane en solution (calcul HF/6-31G,  $0^\circ$ ).

Même si la molécule est non plane, le cycle portant l'énol et le cycle formé par la liaison hydrogène intramoléculaire sont dans un même plan (cf. § 2.3.2). Aussi, nous ferons l'hypothèse que le transfert de proton se fait sans changement de géométrie à l'état excité. Ceci paraît être une hypothèse réaliste en solide. En solution, le solvant doit avoir une influence sur la géométrie des états excités. Mais dans une première approximation nous n'en tiendrons pas compte. Cette hypothèse est appuyée par les études du *N*-salicylidène-aniline en spectroscopie femtoseconde, la nature physico-chimique (moment dipolaire,

### 3.5 Etude de la dynamique de la réaction photo-induite

constante diélectrique, solvant protique ou aprotique) du solvant n'ayant pas d'influence réel sur le mécanisme de transfert de proton à l'état excité.[108]

Ainsi la bande de fluorescence à 580 nm de 2P en solution, molécule plane sous la forme énol, et celle à 630 nm de 4P en phase solide, molécule non plane, peuvent être attribuées respectivement à une forme cis-cétone\* plane et non plane. Dans le cas de 2P en phase solide, les deux espèces sont mises en évidence. La désexcitation de 4P après le transfert de proton à l'état excité semble être non radiatif. Ce point sera traité par des études en spectroscopie femtoseconde. Le bilan général des mesures en fluorescence stationnaire est présenté dans la Figure 81.

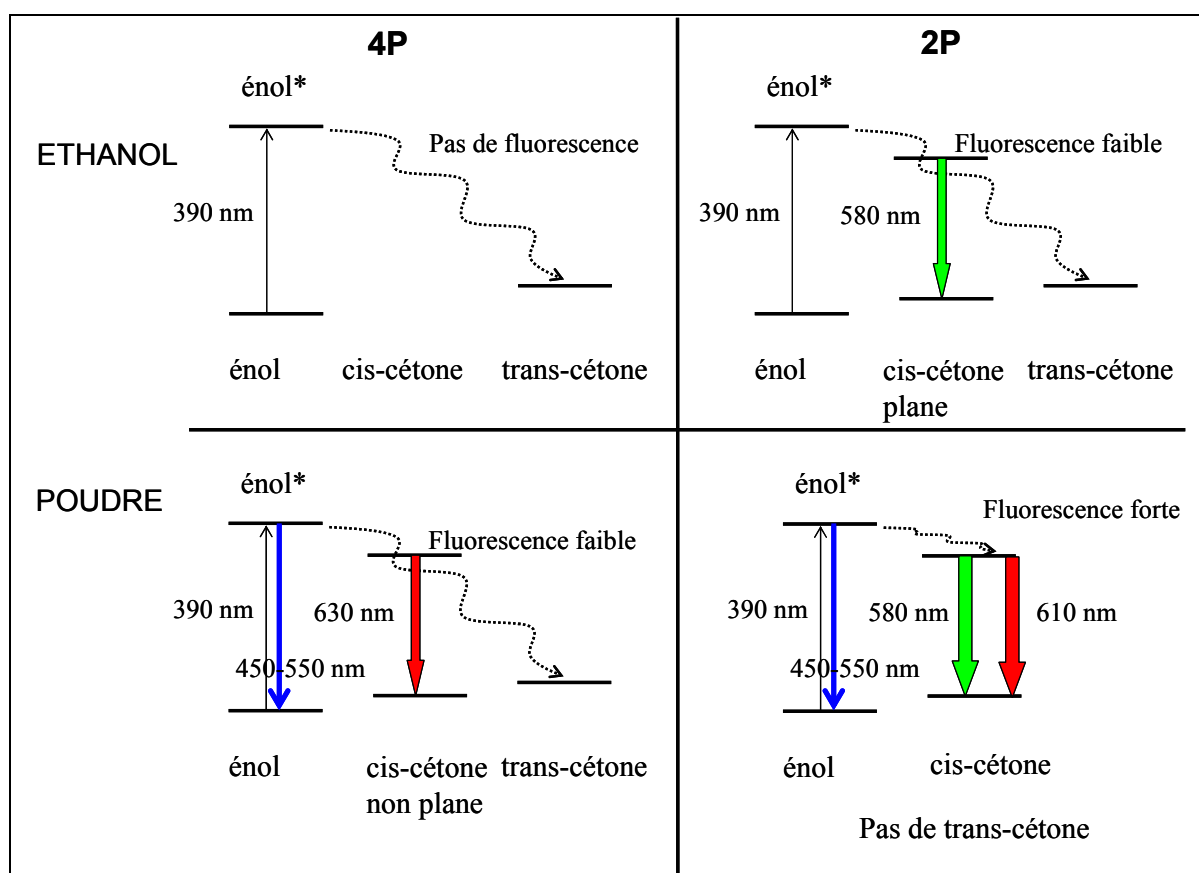


Figure 81 : Bilan des observations en fluorescence stationnaire de 4P et 2P dans l'éthanol et en poudre polycristalline.



### 3.5.4 *Absorption transitoire femtoseconde*

#### 3.5.4.1 Montage expérimental

La Figure 82 représente le schéma d'un montage de spectroscopie de réflexion diffuse ultra-rapide avec un système laser Ti-Saphir doté d'un amplificateur régénératif. En sortie de l'amplificateur régénératif, un faisceau centré à 780 nm de 3-4 mJ/impulsion de largeur temporelle à mi-hauteur de 160 (+/-10) fs est cadencé à 10 Hz. Ce faisceau est doublé en fréquence en utilisant un cristal de BBO et le signal de GSH à 390 nm est utilisé comme faisceau pompe. Le diamètre du faisceau pompe est de 4-6 mm à la surface de l'échantillon. Le fondamental résiduel après le cristal de BBO est focalisé dans une cellule en quartz (1 cm) contenant de l'eau (ou eau lourde) pour générer le continuum de lumière blanche (380-1000 nm, de largeur à mi-hauteur 350 fs) qui sert de faisceau sonde. La lumière de réflexion de l'impulsion sonde de lumière blanche provenant de l'échantillon contenu dans une cellule en quartz (2 mm d'épaisseur) est collectée par une lentille (70 mm de focale et 50 mm de diamètre). L'angle d'incidence sur l'échantillon est réglé de manière à être sûr de ne collecter que la lumière de réflexion diffuse et non pas la réflexion spéculaire. Pour les expériences suivantes décrites dans ce paragraphe, la lumière diffusée par l'échantillon sur un diamètre de 1 mm est sélectionnée en utilisant un diaphragme. Ce diaphragme joue un rôle important non seulement dans l'alignement de la lumière mais surtout pour réduire la lumière parasite. Le spectre de la lumière de réflexion diffuse est détecté en fonction du retard du faisceau sonde avec un polychromateur combiné avec une photodiode multicanal (MCPD1) et corrigé pour chaque impulsion des fluctuations du continuum de lumière blanche par un autre polychromateur combiné à une deuxième photodiode multicanal (MCPD2). Le retard entre la pompe et la sonde varie grâce à une ligne à retard optique.

L'intensité de l'absorption transitoire est représentée par un pourcentage d'absorption (%A) (Équation 53).

$$\%A = 100 \times \left(1 - \frac{R}{R_0}\right) \quad \text{Équation 53}$$

*R* : intensité de la lumière de réflexion diffuse avec excitation.

*R*<sub>0</sub> : intensité de la lumière de réflexion diffuse sans excitation.

### 3.5 Etude de la dynamique de la réaction photo-induite

Il s'agit d'une extension du formalisme de Kubelka-Munk au régime transitoire qui fut appliqué pour l'état stationnaire. Ce montage est utilisé pour des échantillons solides.

Dans le cas des solutions, on mesure la variation d'absorption (Équation 54) d'une solution contenue dans une cellule de quartz de 2 mm. La solution sondée est constamment renouvelée en utilisant un moteur qui fait circuler en continu une solution du composé.

$$\Delta A = \log\left(\frac{T_0}{T}\right) \quad \text{Équation 54}$$

$T$  : intensité de la lumière transmise de la lumière sonde avec excitation.

$T_0$  : intensité de la lumière transmise de la lumière sonde sans excitation.

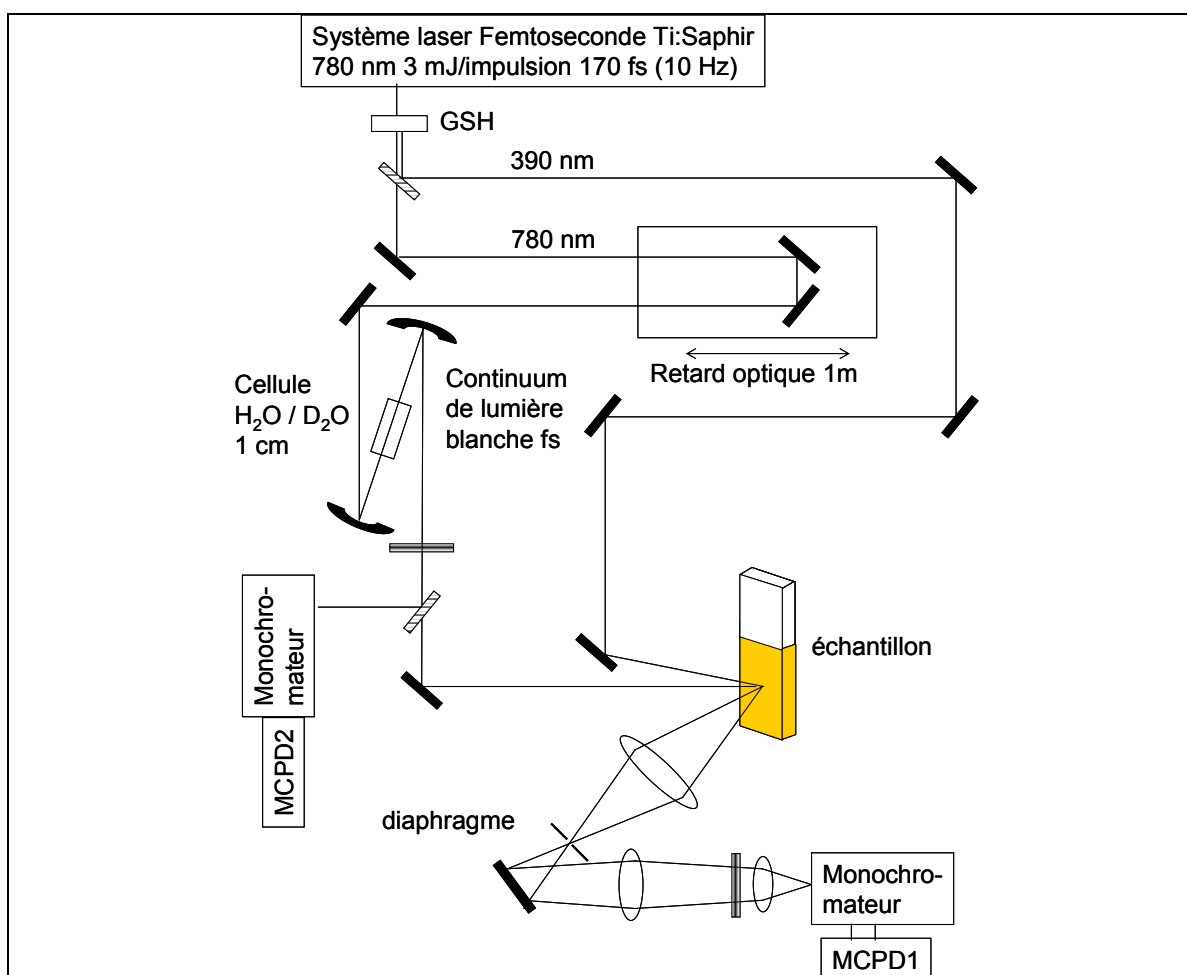


Figure 82 : Montage de spectroscopie de réflexion diffuse femtoseconde.

---

#### 3.5.4.2 Choix des conditions opératoires

Selon Tamai *et al.*, [108] il n'y a pas de corrélation entre les propriétés physiques du solvant (moment dipolaire, constante diélectrique, solvant protique) et les constantes cinétiques de la réaction photochimique. Dans l'éthanol, ils montrent que le transfert de proton, la durée de vie de fluorescence et la formation du photo-produit pour le *N*-salicylidène-aniline (SA) sont ralentis de quelques centaines de femtosecondes par rapport à d'autres solvants. Le système laser utilisé en solution ne permettait pas de descendre en dessous de 0,5 ps et nous avons donc choisi l'éthanol pour l'étude en solution. Ces données sur le SA nous permettent l'assignation des différentes bandes d'absorption transitoires pour 4P et 2P en solution. La durée de vie dans l'éthanol du photo-produit pour 4P et 2P étant de quelques millisecondes (cf. § 3.4.), la cadence du laser de 10 Hz permet une accumulation aisée des spectres transitoires sans changer la solution. La solution étant renouvelée en continu, une moyenne de 100 signaux pour chaque retard optique est réalisée sans changer la position de la cellule permettant d'obtenir un bon rapport signal sur bruit qui donne une précision de 0,5 ps sur les mesures. Dans le cas des mesures en solution, les spectres sont corrigés de la vitesse de dispersion. La concentration des composés est telle que l'absorbance à 390 nm est entre 1 et 2 : 4P,  $2,1 \times 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup> et 2P,  $1,4 \times 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup> dans l'éthanol.

Dans le cas de 4P en poudre polycristalline, le temps de retour du photo-produit en solide est très long et il n'est pas possible d'accumuler plusieurs fois le signal sans changer la position de l'échantillon. Une expérience en coup unique est effectuée pour le 4P et une moyenne de 5 mesures pour chaque retard est faite en déplaçant l'échantillon entre chaque mesure. La précision de nos mesures est alors de 1 à 2 ps. Le rapport signal sur bruit étant moins bon dans ce cas, une puissance intense est utilisée pour le faisceau pompe. Différentes études ont montré que l'utilisation de laser femtoseconde intense induit des ionisations et des états excités supérieurs dus à des absorptions multiphotoniques pour des puissances intenses. Ces phénomènes induisent des comportements non linéaires en cinétique. [176, 177] Aussi, avant de pouvoir discuter de la dynamique du 4P en phase solide, la première chose à faire est de contrôler la linéarité des phénomènes observés. Nous avons mesuré la dépendance en fluence du spectre d'absorption transitoire pour des retards de 10 ps et pour l'état stationnaire. La Figure 83 montre un domaine de linéarité jusqu'à 4 mJ/cm<sup>2</sup>. Les expériences ont donc été menées à 3 mJ/cm<sup>2</sup> pour 4P (cercle noir).

Dans le cas de 2P solide, le composé étant thermochrome, il n'y a pas de photo-produit stable qui s'accumule et nous pouvons enregistrer plusieurs spectres sans changer la position de l'échantillon. Aussi, une faible valeur du faisceau pompe a pu être utilisée

### 3.5 Etude de la dynamique de la réaction photo-induite

pour s'assurer de rester dans le domaine de linéarité. La précision des mesures descend alors jusqu'à 1 ps.

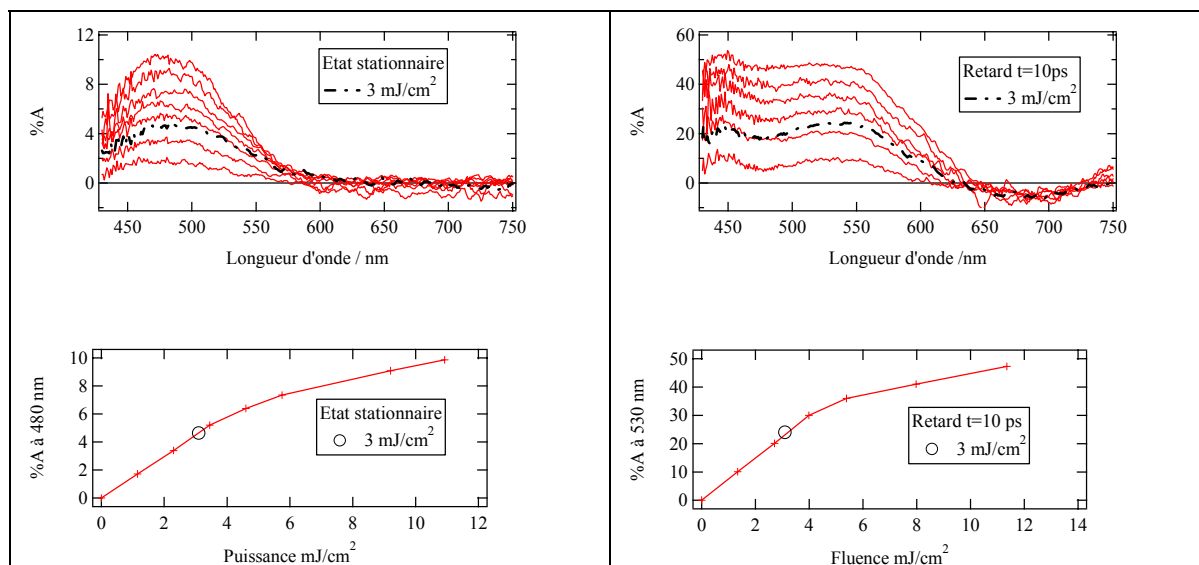


Figure 83 : Spectre d'absorption de 4P en poudre polycristalline en fonction de la puissance du faisceau pompe au niveau de l'échantillon pour l'état stationnaire et avec un retard entre l'impulsion pompe et sonde de 10 ps.

#### 3.5.4.3 Absorption transitoire femtoseconde en solution

Nous avons mesuré les spectres d'absorption transitoire en transmission de 4P et 2P dans l'éthanol.

##### 3.5.4.3.1 Domaine temporel 0 ps → 2 ps

La Figure 84 et Figure 86 présentent les spectres d'absorption transitoire pour des temps de retard jusqu'à 3 ps pour 4P et 2P.

Le temps de montée est inférieur à la résolution de notre expérience, le transfert de proton a lieu en moins de 500 fs comme le suggèrent des travaux antérieurs sur le SA.[108] Initialement, juste après l'excitation, nous observons une bande d'absorption large de 400 à 500 nm avec un maximum autour de 450 nm. Cette bande peut être expliquée par une absorption  $S_n \leftarrow S_1$  de l'énol\* de 4P et de 2P avant le transfert de proton intramoléculaire comme le mentionnent Tamai *et al.* pour le SA dans le cyclohexane avec une excitation à 365 nm.[108] Une autre interprétation proposée par Ziolk *et al.* [119] est l'absorption non linéaire du solvant mais nous avons écarté celle-ci car l'intensité de la bande dépend

### 3.5 Etude de la dynamique de la réaction photo-induite

---

davantage du soluté que du solvant. En effet ce phénomène est beaucoup plus intense pour 2P que pour 4P dans des conditions expérimentales identiques (puissance de 10 mJ/cm<sup>2</sup>).

Cette première bande est ensuite remplacée en moins d'une picoseconde par une bande d'absorption large allant de 400 à 600 nm. En quelques picosecondes, plusieurs caractéristiques peuvent être observées pour cette bande : tout d'abord la partie la plus importante de la bande présente un maximum à 440 nm pour 4P et 430 nm pour 2P, puis ce maximum se déplace très rapidement vers le bleu en quelques picosecondes (Figure 85 et Figure 87). En même temps, un épaulement à 520 nm pour 4P et 2P apparaît, ainsi qu'une bande négative très large de 620 à 750 nm avec un maximum à 680 nm pour 4P et de 580 nm à 750 nm avec un maximum à 630 nm pour 2P. Cette bande négative correspond à celle de la fluorescence stationnaire observée pour 2P dans l'éthanol si l'on tient compte du recouvrement des bandes d'absorption transitoire voisines.

Nous obtenons la même évolution que celle observée par Tamai *et al.* pour le SA en solution.[108] En conclusion, trois bandes apparaissent en un peu moins de 1 ps : deux bandes d'absorption autour de 430 nm et 520 nm qui sont assignés à l'état excité *cis*-cétone\* et une bande négative qui est assignée à l'émission stimulée de la *cis*-cétone\*. Le déplacement vers le bleu de la bande d'absorption à courte longueur d'onde a été aussi observé par Tamai *et al.* pour le SA.[108] Il est attribué à la relaxation depuis un état excité chaud de la *cis*-cétone\* vers la *cis*-cétone\* fluorescente et en même temps à la relaxation vers un état non plan de la *cis*-cétone\* qui relaxe vers le photo-produit. Dans notre cas, ce déplacement vers le bleu de la bande à 430 nm se déroule en moins de 500 fs pour 4P et en 1 ps pour 2P ce qui semble être en accord avec l'hypothèse de Tamai *et al.* La géométrie de 4P (énol) est non plane, ce qui favorise l'obtention de l'espèce *cis*-cétone\* non plane plus rapidement que pour 2P.

### 3.5 Etude de la dynamique de la réaction photo-induite

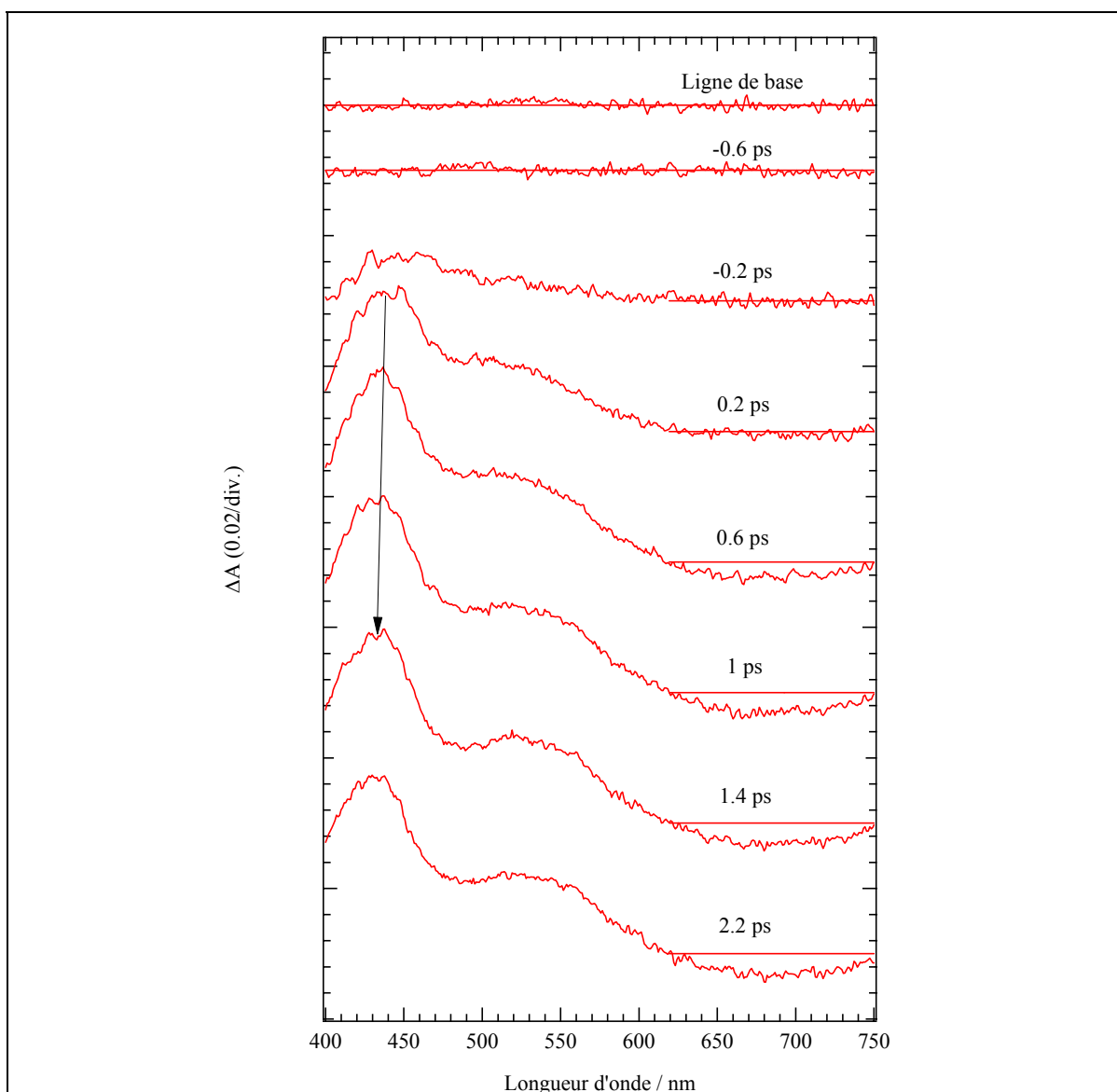


Figure 84 : Spectres d'absorption transitoire de 4P dans l'éthanol pour un retard compris entre 0 et 2 ps.

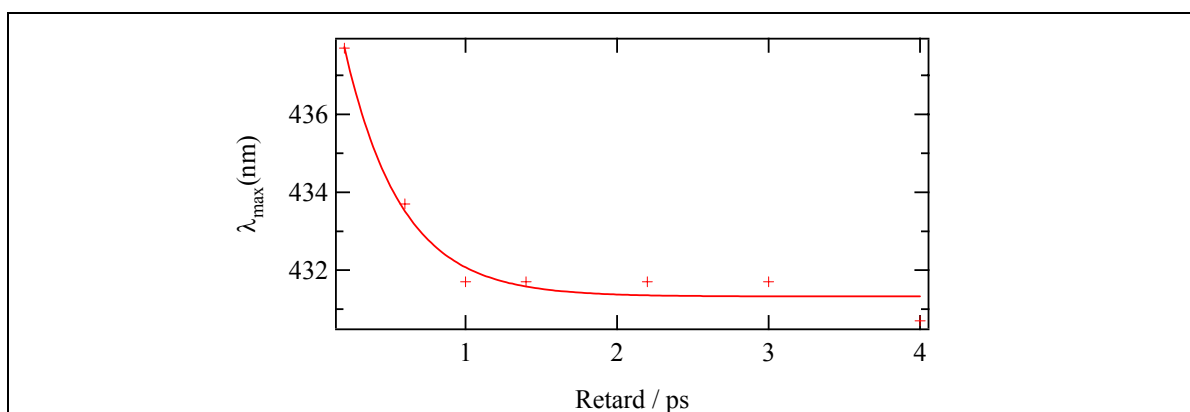


Figure 85 : Déplacement vers le bleu du maximum de la bande d'absorption transitoire la plus énergétique entre 0 et 4 ps de 4P dans l'éthanol.

### 3.5 Etude de la dynamique de la réaction photo-induite

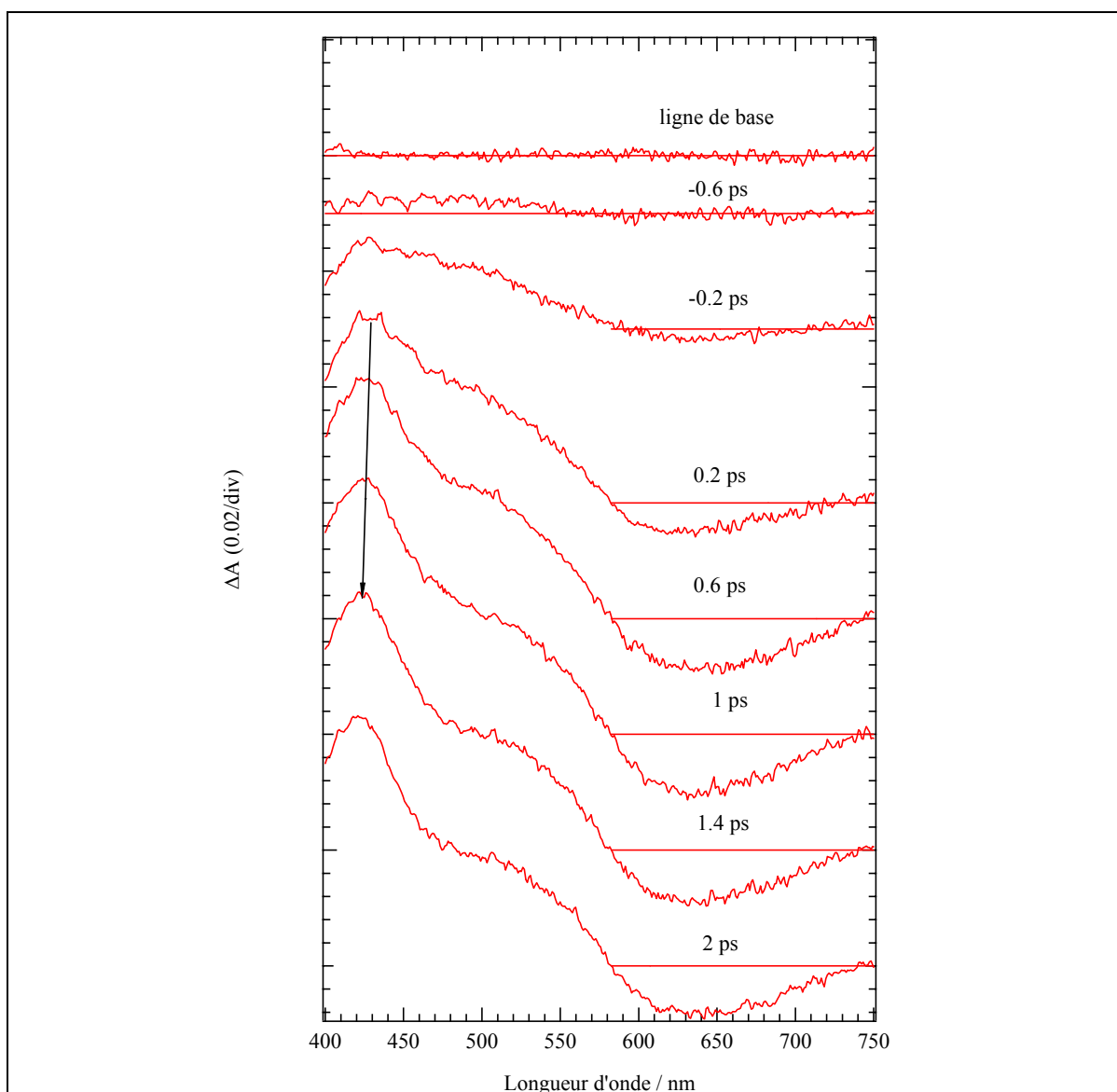


Figure 86 : Spectres d'absorption transitoire de 2P dans l'éthanol entre 0 et 2 ps.

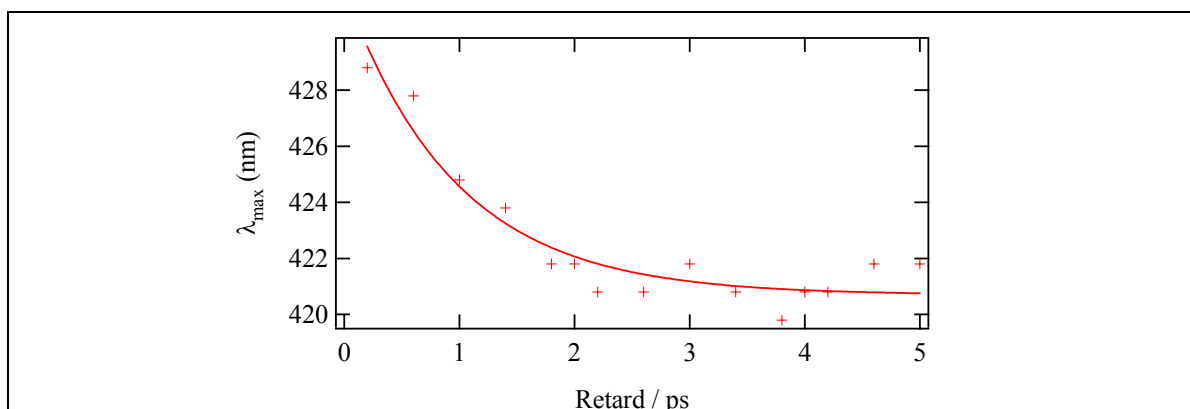


Figure 87 : Déplacement vers le bleu du maximum de la bande d'absorption transitoire la plus énergétique entre 0 et 5 ps de 2P dans l'éthanol.

### 3.5.4.3.2 Domaine temporel 2 ps → 100 ps

Après quelques picosecondes, les trois bandes diminuent avec une cinétique mono exponentielle (17,5 ps pour 4P et 18,8 ps pour 2P) pour l'émission stimulée et bi-exponentielle pour les bandes d'absorption (Figure 88 et Figure 90). Les caractéristiques de cette bi-exponentielle (Tableau 27) sont une constante de temps de quelques picosecondes et une deuxième constante, contribution majoritaire du déclin bi-exponentiel, égale à celle de l'émission stimulée. Le caractère bi-exponentiel est comparable à celui observé par Ziolk *et al.* pour le SA (Tableau 27).[119] Ce résultat concorde avec le fait que les bandes d'absorption observées juste après l'excitation correspondent à l'espèce cis-cétone\*.

Après une vingtaine de picosecondes, le spectre change complètement de forme et une bande très large persiste de 425 à 575 nm pour 4P et 2P. Cette bande n'évolue plus jusqu'à 5 ns, temps limite de notre système de détection. C'est la même bande que le spectre du photo-produit obtenu par photolyse nanoseconde.

L'origine de la constante rapide dans le déclin bi-exponentiel de l'absorption transitoire sera discutée plus en détail en comparaison avec le comportement en phase solide car son origine à ce stade n'est pas claire.[119]

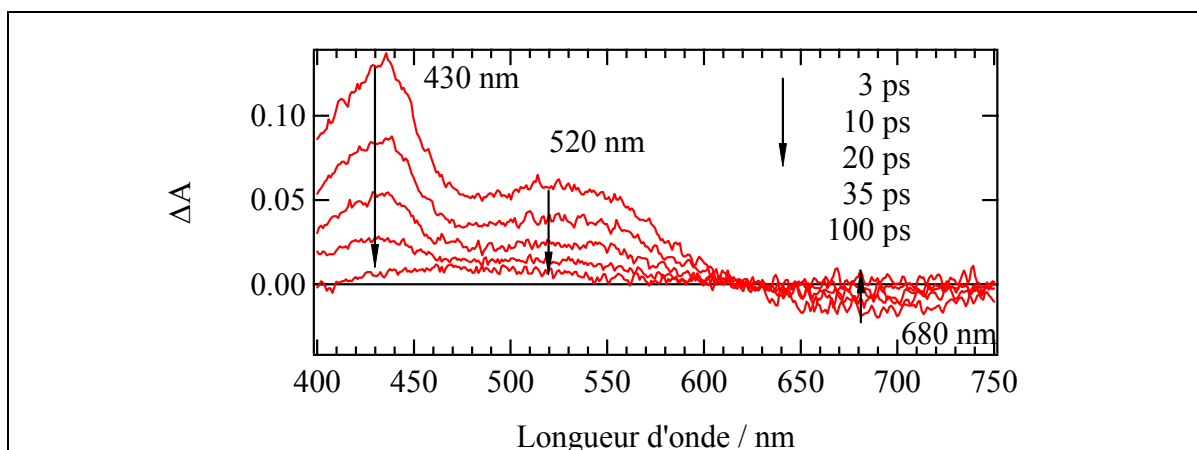


Figure 88 : Spectres d'absorption transitoire de 4P dans l'éthanol pour des retards compris entre 3 ps et 100 ps.



### 3.5 Etude de la dynamique de la réaction photo-induite

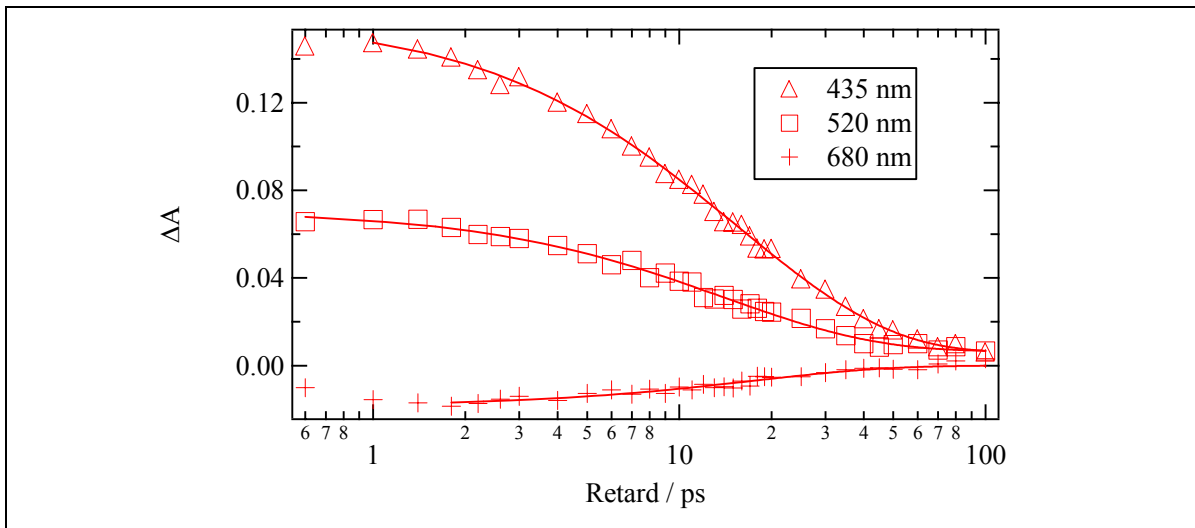


Figure 89 : Profils temporels à 430 nm, 520 nm et 680 nm pour 4P dans l'éthanol.

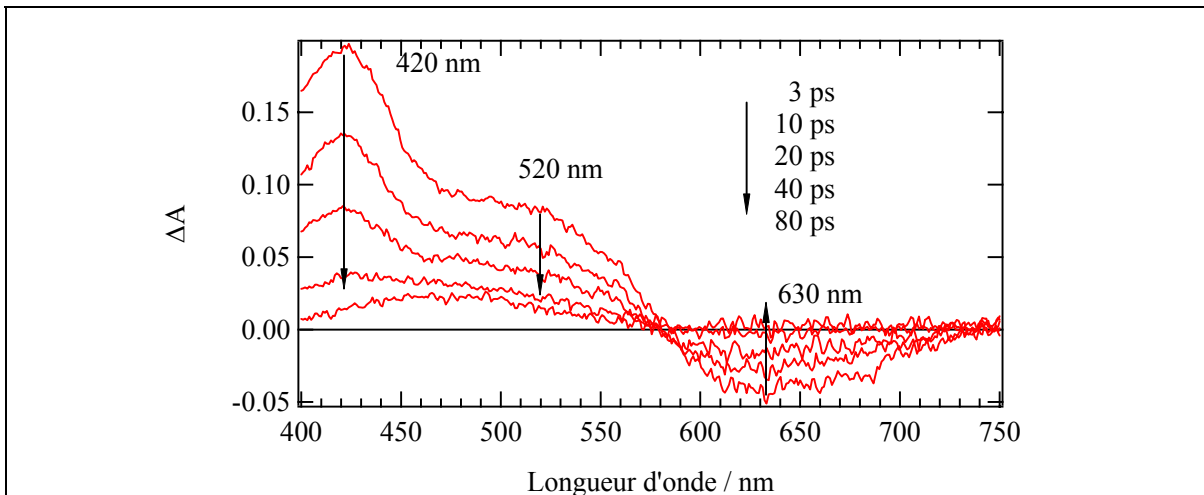


Figure 90 : Spectres d'absorption transitoire de 2P dans l'éthanol pour des retards compris entre 3 et 80 ps.

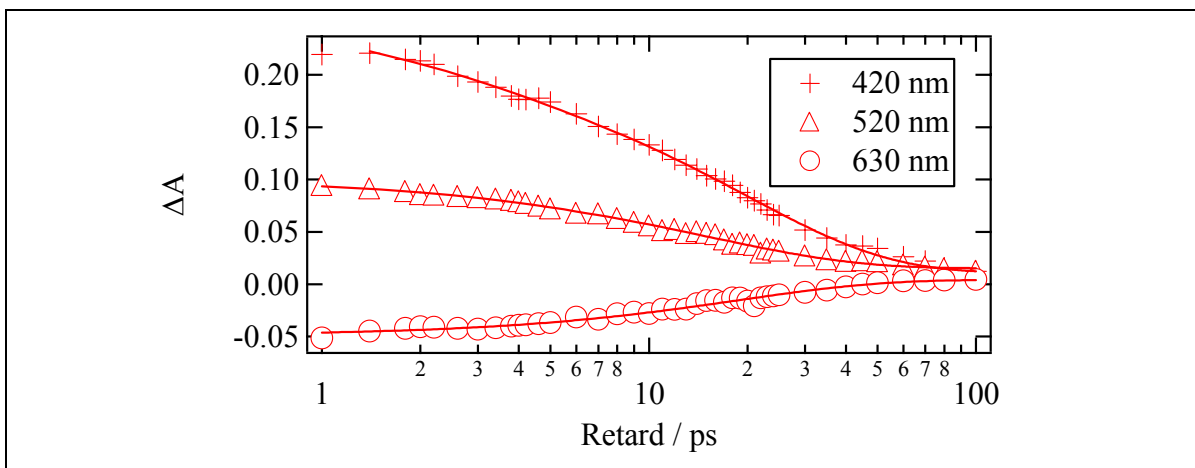


Figure 91 : Profils temporels à 420 nm, 520 nm et 630 nm pour 2P dans l'éthanol.

### 3.5 Etude de la dynamique de la réaction photo-induite

	Déplacement vers le bleu (ps)	Temps de montée (fs)	Maximum de la bande d'absorption	Epaulement de la bande d'absorption	Bande d'émission
4P	0,37	< 500 fs	430 nm 19,5 ps (0,12) 5,9 ps (0,03)	520 nm 18,1 ps (0,048) 7,0 ps (0,015)	680 nm 17,5 ps
2P	0,96	< 500 fs	420 20,3 ps (0,2) 2,3 ps (0,05)	520 nm 16,2 ps (0,08) 3,4 ps (0,008)	630 nm 18,8 ps

Tableau 27 : Bilan des ajustements des différents paramètres cinétiques observés dans l'éthanol pour 4P et 2P, valeurs données à +/-0,5 ps (facteur pré-exponentiel de l'ajustement en exponentielle entre parenthèses).

#### 3.5.4.4 Absorption transitoire en phase solide

##### 3.5.4.4.1 Composé photochrome 4P

Les spectres d'absorption transitoire par réflexion diffuse de 4P ont été déterminés en excitant avec un laser femtoseconde à 390 nm de fluence 3 mJ/cm<sup>2</sup>. En phase solide, la résolution n'est que de 1 à 2 ps. La Figure 92 donne les spectres d'absorption transitoire du 4P.

##### 3.5.4.4.1.1 Domaine temporel 0 ps → 4 ps

Immédiatement après l'excitation, le spectre d'absorption transitoire de 4P présente deux bandes larges avec des maxima à 445 et 550 nm. Le temps de montée du signal, caractéristique du transfert de proton à l'état excité, est trop rapide par rapport à la résolution temporelle de notre dispositif. En 4 ps, ces deux bandes diminuent et une bande négative large de 630 à 750 nm apparaît et croît. 4 ps après l'excitation, le spectre est similaire au spectre d'absorption transitoire de la cis-cétone\* en solution (Figure 93). Aussi, les bandes d'absorption observées en poudre sont attribuées à la cis-cétone\*. L'intensité relative des bandes à 445 et 550 nm est inversée par rapport à la solution. Ceci est dû à l'existence d'une queue d'absorption de la poudre polycristalline jusqu'à 450 nm (cf. § 2.4.1) qui est inexistante dans l'éthanol.

### 3.5 Etude de la dynamique de la réaction photo-induite

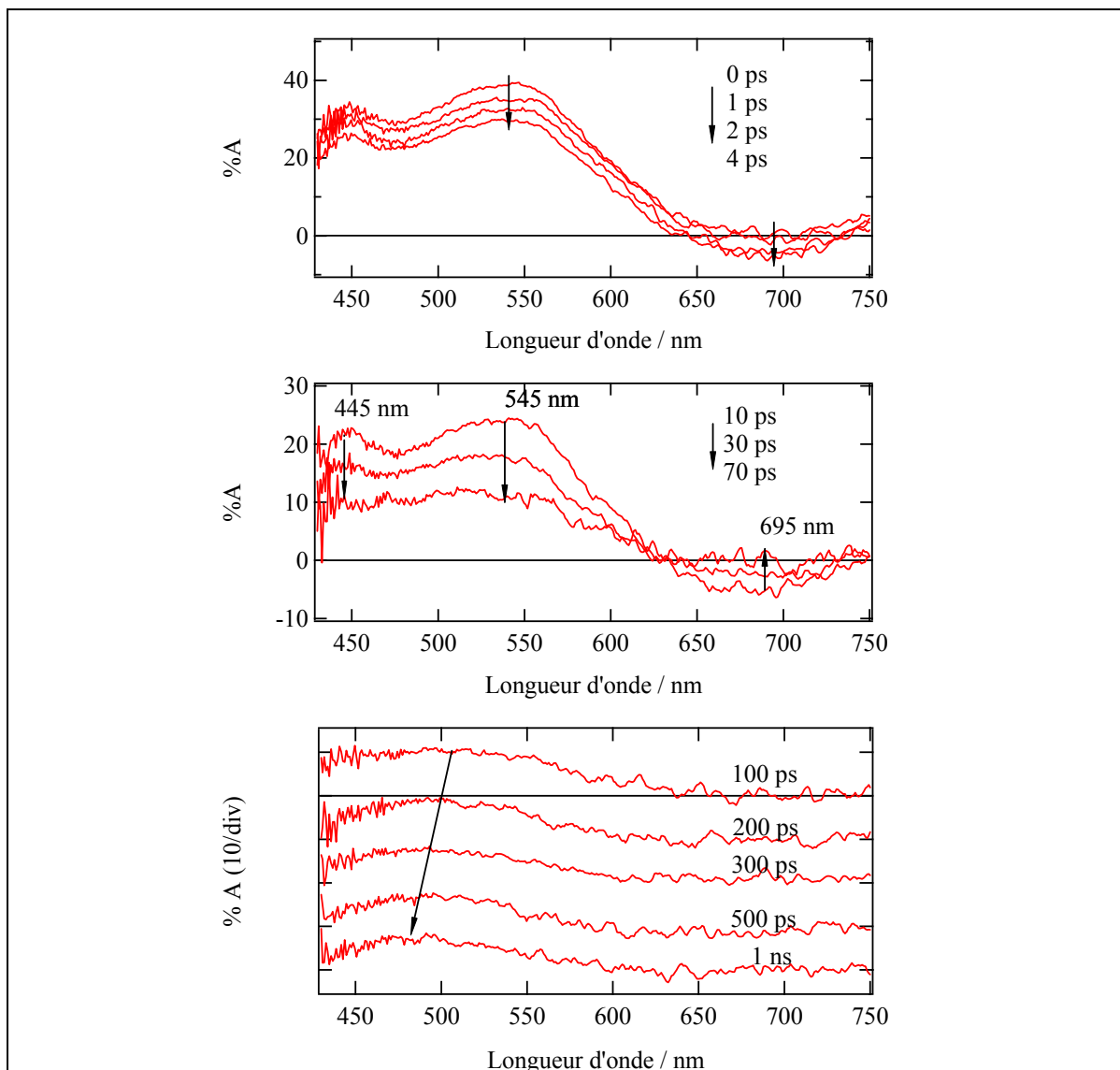


Figure 92 : Spectres d'absorption transitoire de 4P en poudre polycristalline.

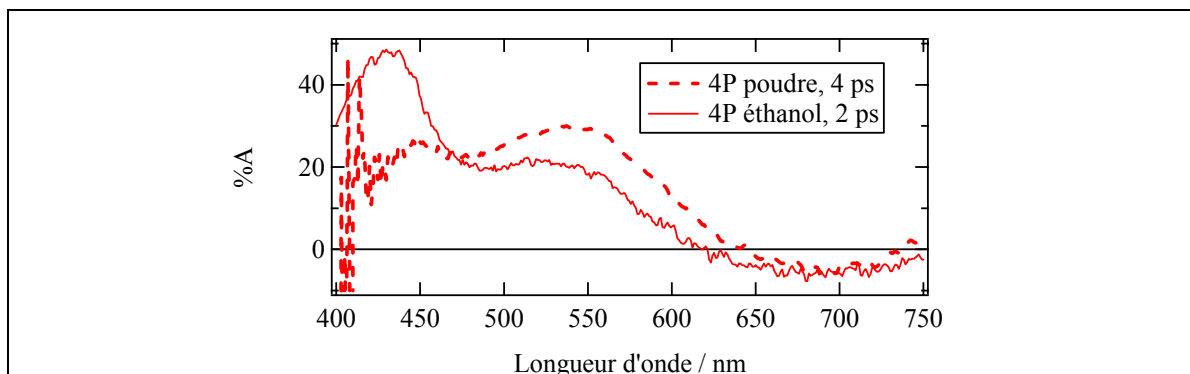


Figure 93 : Spectres d'absorption transitoire de 4P en poudre polycristalline à 4 ps et dans l'éthanol à 2 ps. Les variations d'absorbance ont été normalisées par rapport à la valeur à 680 nm en solution.

### 3.5 Etude de la dynamique de la réaction photo-induite

#### 3.5.4.4.1.2 Domaine temporel 4 ps $\rightarrow$ 1 ns

Les bandes d'absorption et l'émission stimulée caractéristique de la cis-cétone\* déclinent jusqu'à 100 ps :

- Le mauvais rapport signal sur bruit pour l'émission stimulée ne nous permet pas de trancher entre une monoexponentielle et une bi-exponentielle, mais d'après le résultat sur 2P (cf. § 3.5.4.5), nous optons plutôt pour une analyse par une loi bi-exponentielle de constantes de temps de 30 ps (composante majoritaire, 60%) et 6,8 ps.
- Quant aux bandes d'absorption, leur déclin est représenté correctement par une tri-exponentielle avec des constantes de 2, 30 et 250 ps (Figure 94).

Après le déclin de la cis-cétone\*, une bande d'absorption large avec un maximum à 500 nm apparaît. Celle-ci n'a pas été observée en solution et serait caractéristique d'une espèce non plane intermédiaire entre la cis-cétone\* et la trans-cétone. Cette bande se déplace graduellement et décline en 500 ps vers le spectre d'absorption du photo-produit final avec un maximum à 480 nm, qui correspond à la même bande d'absorption que l'état stationnaire. Ce déclin s'ajuste avec une mono-exponentielle de constante de temps de 250 ps, caractéristique du temps de formation du photo-produit, la trans-cétone.

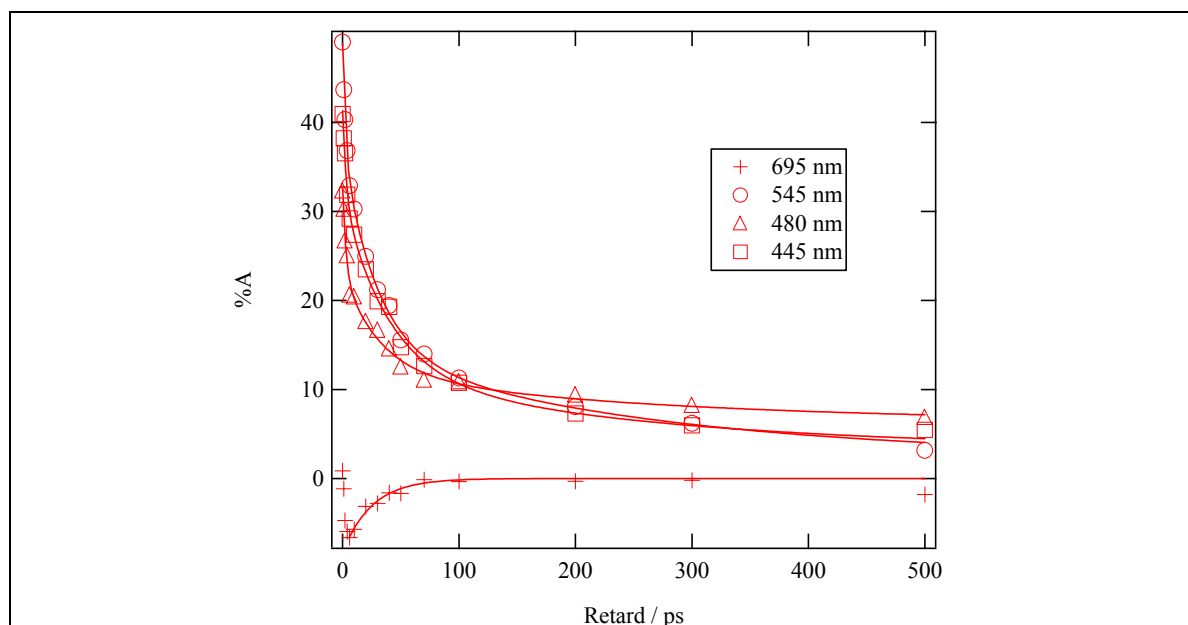


Figure 94 : Profils temporels du pourcentage d'absorption à 695 nm, 545 nm, 480 nm et 445 nm de 4P en poudre polycristalline avec les ajustements tri-exponentiels.

### 3.5 Etude de la dynamique de la réaction photo-induite

#### 3.5.4.4.1.3 Bilan

En conclusion, le déclin des bandes d'absorption est représenté correctement par une tri-exponentielle avec des constantes de temps de 2, 30 et 250 ps. Le déclin rapide de 2 ps est observé à la fois en solution et en phase solide. Pendant ce déclin rapide, le signal négatif augmente tandis que dans l'éthanol les bandes d'absorption et l'émission stimulée commencent à décliner simultanément. Le déclin bi-exponentiel de l'émission stimulée est caractéristique de l'existence de deux espèces cis-cétone fluorescentes observées en fluorescence stationnaire pour 2P (cf. § 3.5.3). La constante de déclin à 6,8 ps n'est pas observée dans le déclin des bandes d'absorption de la cis-cétone. Une interprétation à cela est l'absorbance faible de cette deuxième espèce cis-cétone\*.

	Temps de montée	Bande d'absorption à 445 nm	Bande d'absorption à 480 nm	Bande d'absorption à 545 nm	Bande d'émission à 695 nm
4P	< 1 ps	250 (8) 38,7 (19) 3,1 (9)	250 (5,6) 31,4 (11) 2,8 (9,6)	251,5 (12) 29,5 (22) 2,3 (12)	30,0 (6,6) 6,8 (3)

Tableau 28 : Temps caractéristiques des différentes bandes en picoseconde de 4P en poudre polycristalline (facteur pré-exponentiel entre parenthèses).

#### 3.5.4.5 Composé thermochrome 2P

2P est thermochrome à l'état solide. Par conséquent, il ne présente pas de photo-produit trans-cétone (cf. § 1.3.3.1). A température ambiante, il se trouve sous forme d'un mélange de la forme énol (majoritaire) et de la forme cétone. Comme évoqué dans § 1.3.3.1, la photo-excitation de composés thermochromes induit, comme pour les photochromes, le transfert de proton intramoléculaire à l'état excité et la formation de la cis-cétone\*. Mais ensuite, cette cis-cétone\* se relaxe par fluorescence seulement vers la cis-cétone et il n'y a pas de rotation de la cis-cétone\* pour conduire au photo-produit trans-cétone observé pour les photochromes.[111] La Figure 95 donne le spectre d'absorption transitoire du 2P en poudre polycristalline pour une fluence de 1 mJ/cm<sup>2</sup>.

### 3.5 Etude de la dynamique de la réaction photo-induite

Le comportement de 2P excité à 390 nm peut être décomposé en deux parties :

- tout d'abord, il y a apparition d'une bande d'absorption entre 450 et 480 nm et, simultanément, une bande d'émission avec un maximum à 630 nm croît. Le temps de montée est de 1 à 2 ps ce qui donne un transfert de proton de l'ordre de la picoseconde,
- deuxièmement le déclin de toutes ces bandes est observé avec différentes constantes et après le déclin, aucun photo-produit ne subsiste.

Pour la suite des explications, le rappel des résultats obtenus en fluorescence stationnaire (cf. § 3.5.3) est important : nous avons observé deux espèces fluorescentes avec des maxima de bandes très proches (580 nm et 610 nm).

Le déclin des bandes d'absorption est différent en fonction de la longueur d'onde :

- A 480 nm, le déclin est bien représenté par une tri-exponentielle avec pour constantes de temps 2, 17,7 et 250 ps. Le déclin rapide observé à 480 nm est sûrement dû à une relaxation rapide de l'énol\*.
- A 540 nm, seulement un déclin bi-exponentiel est observé, avec des constantes de temps de 256 ps et 25 ps (Tableau 29).

La composante majoritaire est le déclin long dans tous les cas.

En ce qui concerne l'émission stimulée, elle s'ajuste parfaitement avec un déclin bi-exponentiel, avec des constantes de temps de 250 et 23 ps à 630 nm. C'est la première fois que l'on observe cette fluorescence bimodale due à la géométrie particulière du 2P. La littérature donne des déclins de fluorescence pour des salicylidene-anilines thermochromes mono-exponentiels de quelques centaines de picosecondes.[111] Les constantes de temps de cette fluorescence bimodale sont quasi-identiques aux constantes de temps de déclin des bandes d'absorption. Aussi, nous attribuons cette fluorescence bimodale à la relaxation des deux espèces fluorescentes observées en fluorescence stationnaire.

	Temps de montée	Bande d'absorption à 480 nm.	Bande d'absorption à 540 nm.	Bande d'émission à 630 nm.
2P	1-2 ps	250 (7) 17,7 (3) 2,1 (2,4)	256 (7) 25 (5)	250 (14) 23 (6)

Tableau 29 : Temps caractéristiques des différentes bandes en ps de 2P en poudre polycristalline (facteur pré-exponentiel).

### 3.5 Etude de la dynamique de la réaction photo-induite

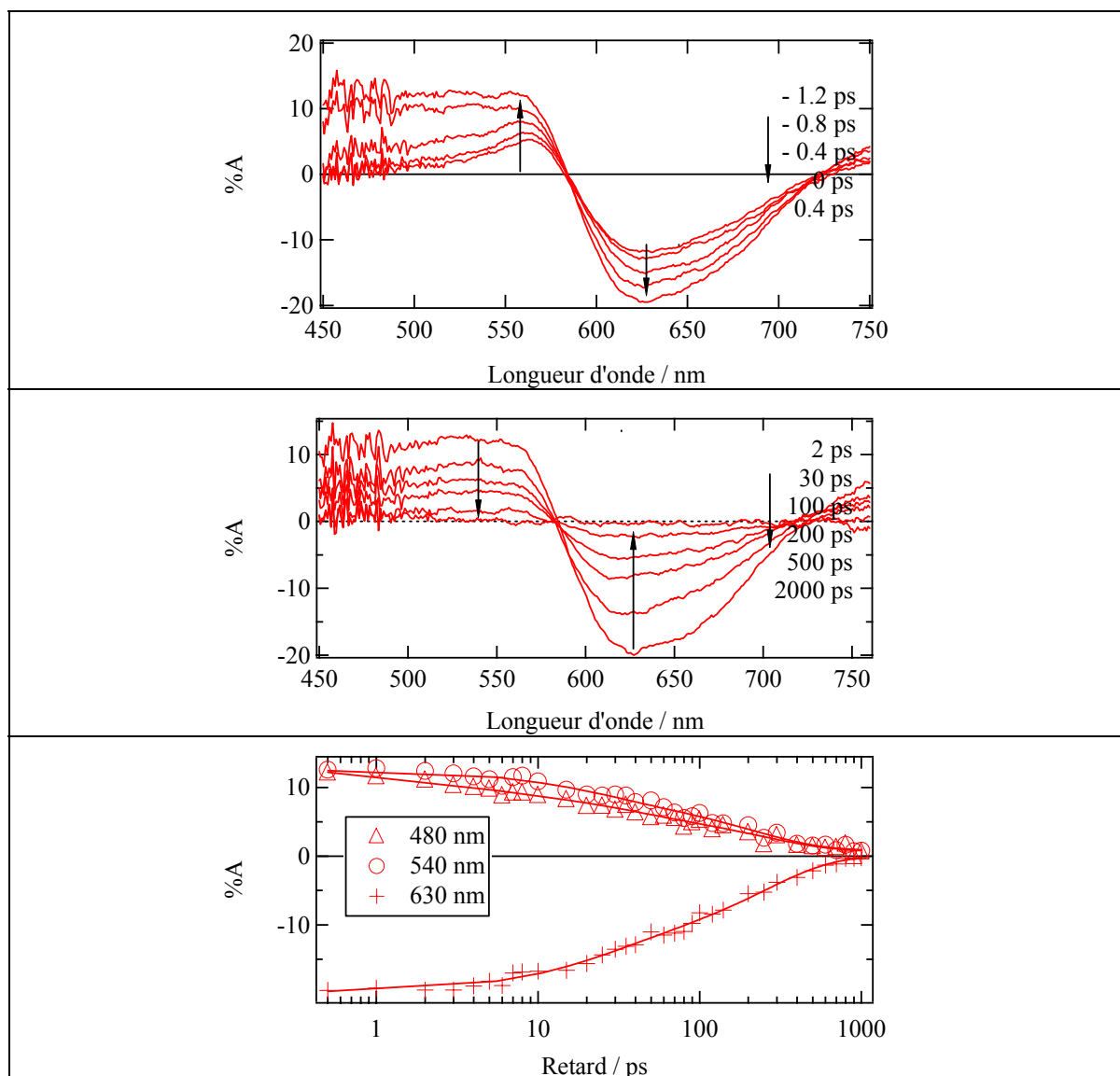


Figure 95 : Spectres d'absorption transitoire et profils temporels à 630 nm, 540 nm, 480 nm de 2P en poudre polycristalline avec les ajustements des profils temporels (tri-exponentiel pour 480 nm et bi-exponentiel pour les autres longueurs d'onde).

### 3.5.5 Conclusion

D'après les résultats, un mécanisme, de la réaction énol  $\rightarrow$  cétone, alternatif aux résultats de la littérature peut être proposé en solution comme à l'état solide.

L'excitation à 390 nm conduit à l'énol\*. Les liaisons intervenant dans le transfert de proton étant déjà planes, le transfert de proton a lieu sans changement de géométrie. La

### 3.5 Etude de la dynamique de la réaction photo-induite

---

constante de temps du transfert de proton est en-dessous de nos limites de détection : inférieur à 0,5 ps en solution et de l'ordre de 1 ps à l'état solide.

La première espèce cis-cétone\* observée est probablement une espèce non plane possédant le même angle de torsion que l'énol (6,9° pour 2P ou 41,8° pour 4P).

En solution, cette espèce relaxe très rapidement vers le photo-produit trans-cétone pour 4P et 2P. 4P qui a un angle de torsion plus important s'isomériser plus rapidement que 2P. Ceci est caractérisé par le déplacement vers le bleu du maximum de la bande d'absorption transitoire observé en solution. Dans le cas de 2P, l'angle de torsion étant faible, on peut supposer que le solvant assiste cette isomérisation du photo-produit. Dans le même temps, la cis-cétone\* non plane formée relaxe vers la cis-cétone\* plane fluorescente en solution. Le photo-produit absorbe aux mêmes longueurs d'onde que la cis-cétone\*. Sa formation a lieu pendant le déclin de fluorescence de la cis-cétone\* (18 ps pour 4P et 20 ps pour 2P).

A l'état solide, la géométrie du cristal est plus rigide et seul 4P, fortement non plane, va tendre à former le photo-produit. Dans le cas de 4P, la cis-cétone\* non plane possède trois voies de désexcitation :

- Relaxation directe en fluorescent vers une cis-cétone non plane, la constante de temps court du déclin bi-exponentiel de la fluorescence est attribuée à cette voie de relaxation.
- Relaxation vers la cis-cétone\* plane qui fluoresce vers la cis-cétone plane, la constante de temps longue du déclin bi-exponentiel de la fluorescence est assignée à l'espèce cis-cétone\* plane.
- Relaxation vers le photo-produit en 250 ps en passant par un intermédiaire. Cette intermédiaire est formé au cours de la fluorescence de la cis-cétone\* non plane et est supposé être une trans-cétone non plane dans son état fondamental.

2P ayant un angle de torsion faible, et sans l'aide du solvant, il se désexcite seulement selon les deux premières voies et la formation du photo-produit trans-cétone n'est pas observée. Aussi, la fluorescence de 2P est beaucoup plus importante que 4P.

Revenons sur les déclins rapides observés pour les bandes d'absorption, ils sont dus à un mélange de fluorescence de la forme énol\* et de la relaxation de la cis-cétone\* non plane vers la cis-cétone\* plane. Il n'a pas été possible de conclure sur la nature exacte de cette relaxation rapide.

La Tableau 30 et la Figure 96 représentent un bilan du mécanisme proposé avec les caractéristiques cinétiques des phénomènes déterminées par l'expérience.



### 3.5 Etude de la dynamique de la réaction photo-induite

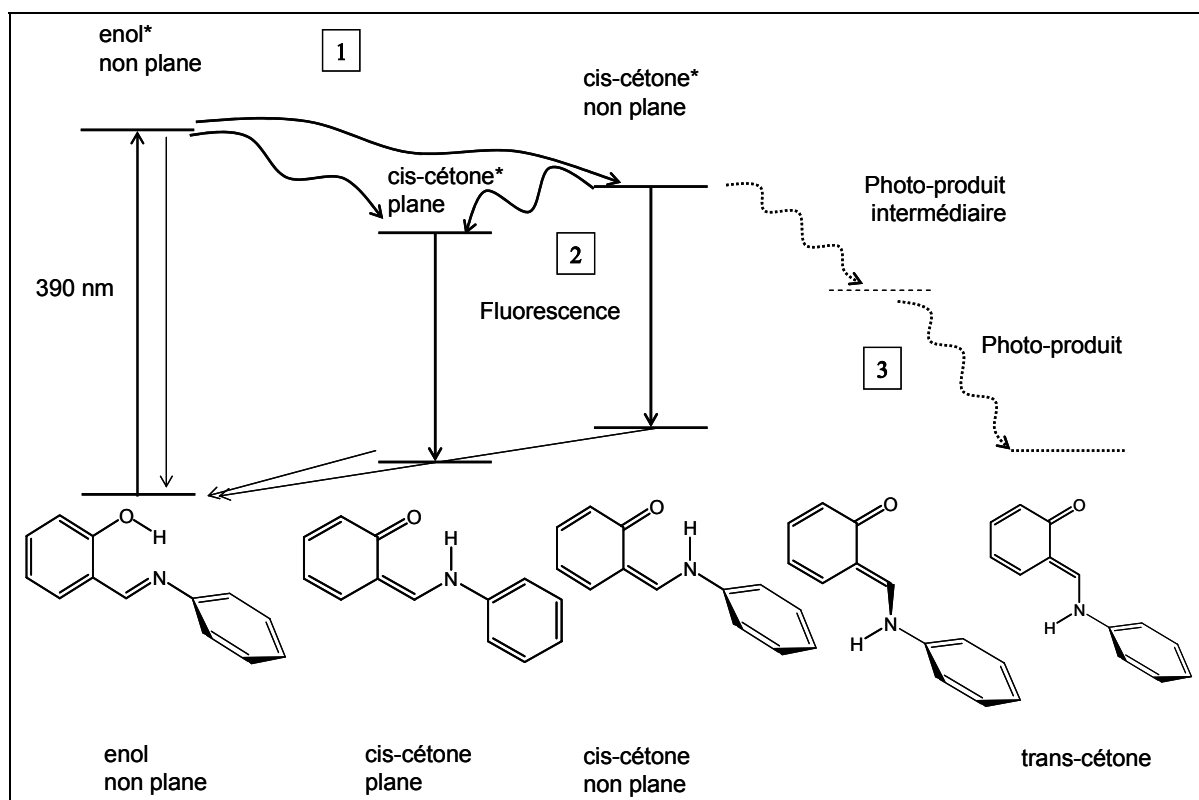


Figure 96 : Mécanisme général de la photo-réaction pour 4P et 2P. Les traits pleins concernent les deux composés (4P et 2P). Les traits pointillés concernent uniquement le composé photochrome (4P).

	Etape 1	Etape 2	Etape 3
2P éthanol	< 500 fs	20 ps	< 20 ps
2P poudre	< 2 ps	250 ps	Non observé
4P éthanol	< 500 fs	18 ps	< 18 ps
4P poudre	< 1 ps	30 ps	250 ps

Tableau 30 : Bilan des paramètres cinétiques de la photo-réaction de 4P et 2P à l'état solide et en solution dans l'éthanol. Les numéros des étapes se réfèrent à celle de la Figure 96.

## 3.6 Bilan

Dans ce chapitre, nous avons caractérisé le photochromisme à l'état solide, le photo-produit et le mécanisme de la photo-réaction.

### 3.6 Bilan

---

Tout d'abord, une photo-conversion efficace a été observée pour 4P et 4I par rapport à 4A en film polycristallin isotrope. Cette propriété peut être facilement reliée à la structure DRX du 4A qui est compacte (cf. § 2.3.2), comparée à la cristallisation ouverte pour 4P et 4I. L'étude du photo-produit montre qu'à l'état solide, juste après irradiation, deux formes existent, parmi lesquelles la trans-cétone possède le retour thermique le plus lent. 4P et 4I qui ont été synthétisés dans le but d'augmenter la stabilité de la trans-cétone en diminuant le retour thermique, ont rempli avec succès leur rôle, la forme trans-cétone de 4P ayant même une stabilité supérieure à 1 an, ce qui représente un record dans la famille des anils.

Nous avons montré que les monocristaux de 4P et 4A pouvaient subir au moins 40 cycles d'irradiation UV-visible sans perte de propriété photochrome. Par ailleurs, même 3 ans après la synthèse, cette expérience a pu être renouvelée. Cette stabilité est à relier aux expériences de Andès *et al.* sur le N-salicylidène-aniline, qui montra que celui-ci pouvait subir plus de 10000 cycles sans perte de propriétés photochromes à l'état cristallin.[95]

Une étude en solution par photolyse nanoseconde a permis de montrer que le retour thermique en solution était de l'ordre de la milliseconde pour les quatre composés. Par ailleurs, les spectres de la trans-cétone sont relativement différents entre la solution et l'état solide.

La dynamique de la réaction est semblable en solution et en poudre polycristalline. L'étude comparée du 4P et 2P en poudre polycristalline a permis de proposer un nouveau schéma réactionnel pour la réaction à l'état excité après le transfert de proton. L'angle de torsion est un paramètre important et nous avons fait l'hypothèse que le transfert de proton se réalisait selon une géométrie fixée à partir de la géométrie de l'énol. Nous supposons que la première espèce formée après le transfert de proton est une cis-cétone non plane possédant le même angle de torsion que la forme énol. Ce mécanisme peut être relié à des précédentes études réalisées en matrice solide qui proposaient le même type de mécanisme sans donner de réelle hypothèse sur l'espèce obtenue après le transfert de proton intramoléculaire. Plus l'angle de torsion est grand et plus la molécule adopte une géométrie favorable à la formation de la trans-cétone. Ainsi, nous pouvons relier ce résultat à la photo-conversion importante pour 4I qui possède le record de l'angle de torsion pour les anils. Pour compléter cette hypothèse, il faudrait effectuer des calculs théoriques sur les espèces stables et métastables de la cis-cétone et trans-cétone à l'état excité et fondamental.

Pour le composé 4P, la cinétique de formation de la trans-cétone est de l'ordre de 250 ps alors qu'elle est de l'ordre de 10 ps en solution. Pour la première fois, une espèce intermédiaire a été observée. Tout en étant plus lente, la cinétique de formation du photo-produit donne l'espoir de pouvoir réaliser une commutation moléculaire de propriétés telle que la GSH en 250 ps.

# CHAPITRE IV

## Chapitre 4

### 4 Commutation de la GSH à l'état solide

4P, 4A et 4I sont à la fois actifs en GSH et photochromes à l'état cristallin. Ce chapitre est consacré à l'association de ces deux propriétés pour réaliser la photo-commutation de la GSH à l'état solide.

Par ailleurs, de manière analogue, la commutation de GSH thermo-induite par le thermochromisme de 2P est également présentée dans ce chapitre.

#### *4.1 Photo-commutation de la GSH et études structurales*

##### *4.1.1 Montages expérimentaux*

###### **4.1.1.1 Introduction**

Les conditions expérimentales pour réaliser la commutation dépendent de la nature des matériaux utilisés.

La poudre polycristalline n'est pas utilisée car il est très difficile d'obtenir un échantillon uniforme et, même à des longueurs d'onde de l'ordre du micromètre, la diffusion de la lumière sonde est trop importante et empêche toute mesure fine. Pour cette raison, nous avons donc étudié des films polycristallins et des monocristaux.

- Les films polycristallins permettent de détecter une GSH importante car l'échantillon est très fin, peu diffusif et possède une surface de sonde importante. Leur inconvénient est une orientation isotrope dans le cas général. Uniquement dans le cas de 4P, des films polycristallins orientés ont pu être fabriqués et l'orientation obtenue n'est présente que sur quelques millimètres (cf. § 2.2).
- L'étude des monocristaux nécessite l'utilisation d'un microscope en raison de leur taille micrométrique (cf. § 2.3.1). Leur avantage réside dans la possibilité de

## 4.1 Photo-commutation de la GSH et études structurales

---

mesurer l'anisotropie des propriétés (cf. § 2.2). Les films polycristallins orientés ont également été étudiés dans les mêmes conditions.

D'autre part, la longueur d'onde du faisceau fondamental de sonde est aussi un paramètre important. La forme trans-cétone possède une bande d'absorption qui s'étend de 400 à 600 nm avec un maximum autour de 500 nm. L'utilisation d'un laser sonde possédant une longueur d'onde supérieure à 1200 nm est préférable, afin d'éviter que la longueur d'onde du second harmonique généré se trouve dans cette bande d'absorption. En effet, dans une telle situation, une éventuelle variation de GSH lors de la réaction photochrome serait la combinaison de deux effets difficiles à discriminer :

- la modification des propriétés ONL intrinsèques de la molécule entre la forme énol et la forme trans-cétone (variation de  $\beta$ ),
- la réabsorption de la GSH par la forme trans-cétone.

### 4.1.1.2 GSH à 1907 nm de films polycristallins isotropes

Nous avons utilisé deux montages expérimentaux. Le premier est similaire à celui utilisé pour les mesures EFISH (cf. § 2.5.1), mais un porte échantillon pour films minces remplace la cellule EFISH. Le faisceau incident est à 1907 nm. Pour produire la forme trans-cétone, nous utilisons la même lampe d'irradiation que pour l'étude de la réaction photochrome (cf. § 3.2.1), à savoir une lampe Hg/Xe avec les filtres adéquats : 365 nm, 405 nm ou UV large (200 nm – 400 nm) pour la formation de la trans-cétone et 532 nm ou 488 nm pour la réaction retour à la forme énol (Figure 97). Les avantages de cette technique sont :

- la puissance élevée du laser (1 à 3 mJ/impulsion) permettant de détecter facilement la GSH,
- les longueurs d'onde fondamentale et harmonique situées en dehors de la bande d'absorption de la trans-cétone.

#### 4.1 Photo-commutation de la GSH et études structurales

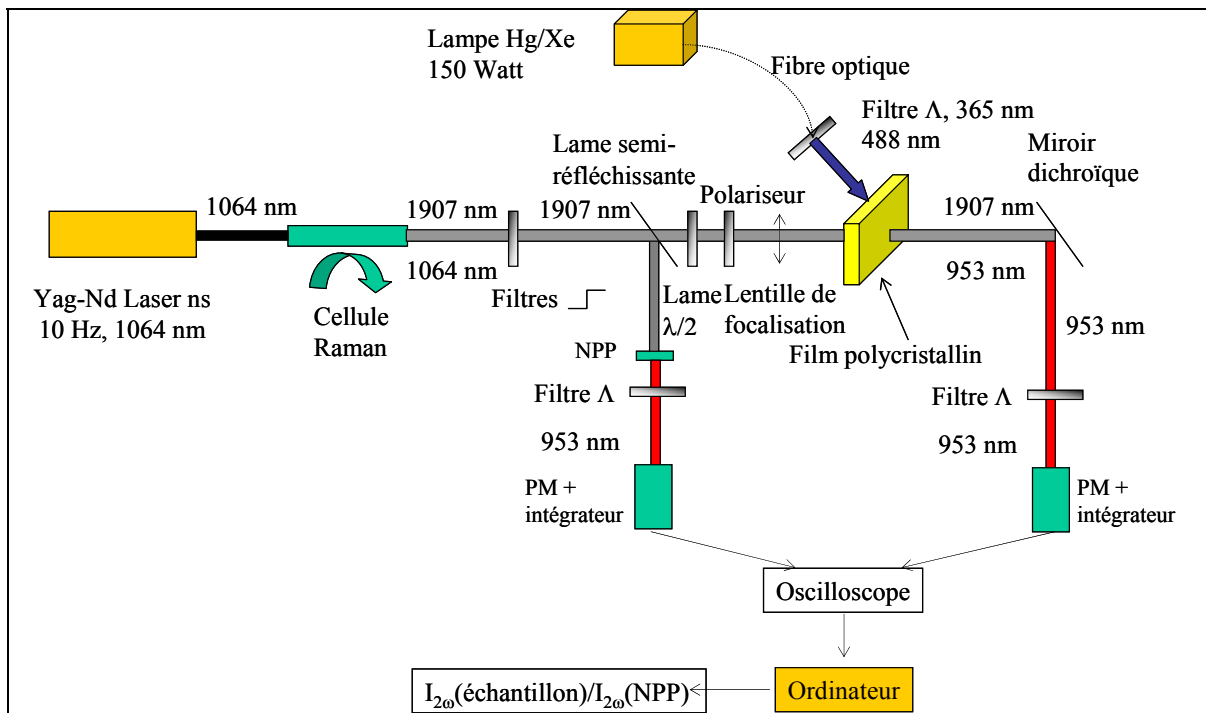


Figure 97 : Montage pour l'étude de photo-commutation de la GSH à 1907 nm pour des films polycristallins.

#### 4.1.1.3 GSH de monocristaux et films polycristallins orientés : dépendance en polarisation et en longueur d'onde

La nature de la source à 1907 nm ne nous permet pas de coupler celle-ci avec un microscope. Dans le Chapitre 2 (cf. § 2.6.3), nous avons décrit un montage d'étude de GSH de monocristaux micrométriques. Cependant la longueur d'onde de la source (780 nm à 1000 nm) donne une GSH entre 390 nm et 500 nm et celle-ci se retrouve au niveau de la bande d'absorption de la forme trans-cétone.

Nous avons dû mettre en place un nouveau montage expérimental (Figure 98). Nous nous sommes servis du montage de spectroscopie de réflexion diffuse femtoseconde en utilisant l'eau lourde comme source de continuum (400 nm à 1400 nm). Celui-ci peut servir de lumière sonde pour la GSH (Figure 98) : au dessus de 1400 nm, l'eau lourde possède une bande d'absorption intense réabsorbant le continuum généré. En utilisant un disque de silicium comme filtre passe haut, seules les longueurs d'onde supérieures à 900 nm sont transmises et nous obtenons un continuum de lumière infra-rouge (IR) dans la gamme 900 nm-1400 nm. Les monocristaux et les films polycristallins orientés sont étudiés grâce à un microscope confocal inversé. La lumière de sonde est injectée par le

#### 4.1 Photo-commutation de la GSH et études structurales

dessus du microscope et collectée en transmission. Un filtre passe-bande dans le visible positionné après le cristal permet de supprimer le faisceau fondamental et de mesurer uniquement la GSH produite. Celle-ci est collectée pour une surface d'échantillon de quelques micromètres de diamètre en utilisant un diaphragme, puis est dirigée vers un objectif et une fibre optique reliée à un spectrographe et un détecteur CCD. Nous obtenons ainsi un spectre de GSH.

A contrario, si seule la partie visible du continuum produit par le laser Ti:Saphir est utilisée, le montage permet de mesurer les variations d'absorption dans le domaine visible. La réaction de photochromisme est ainsi sondée (Figure 98).

Le continuum (IR ou visible) n'étant pas polarisé, un polariseur est placé en aval de l'échantillon pour les mesures d'anisotropie de GSH et d'absorption.

Le signal est accumulé pendant cinq minutes (200 spectres) pour s'affranchir des fluctuations du continuum. L'irradiation est réalisée à l'aide d'une lampe Xe/Hg. Une fibre optique placée en sortie de lampe permet d'injecter le faisceau d'irradiation pour la réaction photochrome. Des miroirs dichroïques permettent de sélectionner les longueurs d'ondes adéquates : 365 nm, 405 nm ou 532 nm.

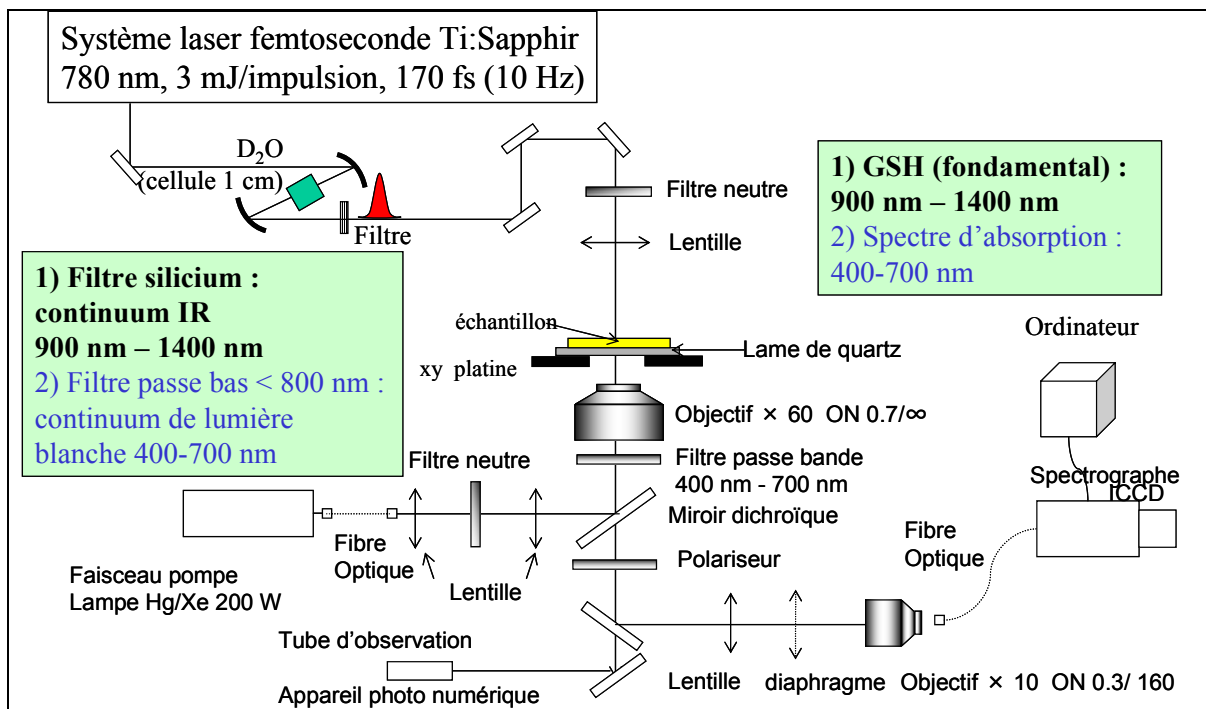


Figure 98 : Montage d'étude de la GSH et du spectre d'absorption UV-visible de monocristaux et de films polycristallins orientés photochromes.

## 4.1.2 Résultats expérimentaux

### 4.1.2.1 Photo-commutation de la GSH à 1907 nm de films polycristallins

Les films polycristallins utilisés sont les mêmes que pour l'étude de la réaction photochrome (cf. § 3.2). Le faisceau d'irradiation a une puissance de quelques  $\text{mW}/\text{cm}^2$ . L'évolution de la GSH à 1907 nm pendant plusieurs cycles d'irradiation UV-visible est donnée en Figure 99 pour 4P et 4I. Aucune modulation de GSH n'a été observée pour 4A à 1907 nm. Plusieurs hypothèses pourraient expliquer cela :

- Le film de 4A obtenu par évaporation présente un aspect de poudre polycristalline diffusant la lumière.
- La faible coloration observée lors de la réaction photochrome laisse supposer un faible taux de conversion (cf. § 3.2).

Avant de réaliser l'expérience, le film est irradié avec de la lumière visible pendant 5 min pour s'assurer de n'être qu'en présence de la forme énoil. La GSH chute lors de l'irradiation dans l'UV. Après retour à la forme énoil en irradiant dans le visible, l'intensité de GSH recouvre sa valeur initiale. La variation de GSH à 1907 nm pour 4P et 4I est respectivement de 30% et 50% et est totalement réversible sur quelques cycles d'irradiation. Un avantage de notre montage est de pouvoir suivre en temps réel la modulation de GSH. Par contre, nous ne pouvons pas sonder la réaction photochrome simultanément pour comparer finement la cinétique de modulation de GSH à celle de la réaction photochrome.

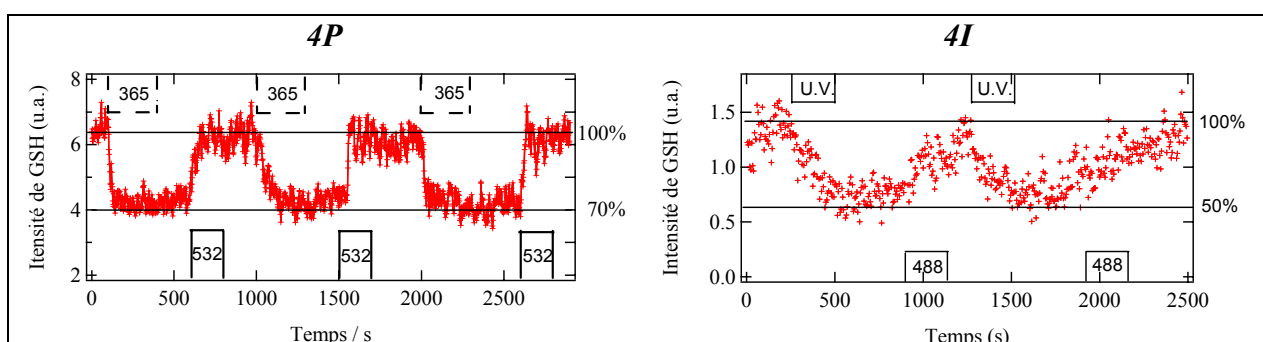


Figure 99 : Photo-commutation de la GSH à 1907 nm pour des films polycristallins de 4P et de 4I. Condition d'irradiation : 4P 365 nm ( $3 \text{ mW}/\text{cm}^2$ ) et 532 nm ( $12 \text{ mW}/\text{cm}^2$ ) ; 4I UV large (200 - 400 nm) ( $5 \text{ mW}/\text{cm}^2$ ) et 488 nm ( $3 \text{ mW}/\text{cm}^2$ ).



## 4.1 Photo-commutation de la GSH et études structurales

---

La différence de modulation entre 4P et 4I provient du taux de conversion, estimé dans des conditions similaires à 9% pour le 4P et de 16% pour le 4I (cf. § 3.2.2). La pénétration du faisceau étant limitée à quelques  $\mu\text{m}$  de profondeur à partir de la surface irradiée, la commutation de GSH est relativement faible.

Cette chute de la GSH peut être attribuée à plusieurs origines :

- a. Une valeur de  $\beta$  plus faible pour la trans-cétone par rapport à l'énol en valeur absolue.
- b. Des termes prépondérants du tenseur  $\beta$  orientés différemment entre la forme trans-cétone et énol.
- c. Un désordre créé par la forme trans-cétone.
- d. Un changement de valeur d'indice de réfraction entre la forme énol et trans-cétone. Ceci aura pour effet de changer la longueur de cohérence et de provoquer une variation de GSH (cf. § 1.1.7.2).

Des études structurales (cf. § 4.1.3) et théoriques (cf. § 4.1.4), ainsi que des mesures spectroscopiques et optiques en lumière polarisée (cf. § 4.1.2.3) ont été menées, afin de faire la lumière sur les différentes hypothèses, notamment a, b et c. Nous n'avons pu effectuer d'études expérimentales ou théoriques sur les indices de réfraction, aussi le rôle de l'indice de réfraction (hypothèse d) n'a pu être évalué.

### 4.1.2.2 Photo-commutation de la GSH en fonction de la longueur d'onde du faisceau sonde de GSH

Ces expériences ont été réalisées sur le montage décrit dans § 4.1.1.3 sur des films polycristallins orientés et monocristaux de 4P et 4A. Les propriétés de GSH de films polycristallins de 4I étant très faibles, nous n'avons pu détecter son signal de GSH. Quant à 4P, nous avons dû utiliser des films polycristallins orientés, car les monocristaux ne donnaient pas de signal détectable. Dans le cas de 4A, des monocristaux ont pu être utilisés, la GSH de 4A étant plus importante que celle de 4P (cf. § 2.6.1).

Les Figure 100 et Figure 101 présentent les spectres d'absorption avant et après irradiation ainsi que la variation du signal de GSH. Les expériences ont été réalisées sans polariseur. L'irradiation a été effectuée à 405 nm ( $425 \text{ mW/cm}^2$ ) pendant 10 min pour la transformation énol  $\rightarrow$  trans-cétone et à 532 nm ( $1,7 \text{ W/cm}^2$ ) pendant 2 min pour la transformation trans-cétone  $\rightarrow$  énol.

Dans le cas de 4A, le signal est bruiteux. Le cristal étant épais ( $50 \mu\text{m}$ ) et diffusant, la GSH collectée est faible et le rapport signal sur bruit diminue. Au dessus de 600 nm, le cristal n'absorbe pas et la modulation est due à une modification des propriétés intrinsèques de 4A lors du passage énol  $\rightarrow$  cétone. La diminution de GSH, hors

#### 4.1 Photo-commutation de la GSH et études structurales

résonance, est donc inférieure à 10 % (Figure 100). Ceci explique le fait que la modulation de GSH n'ait pas été observée avec un faisceau fondamental à 1907 nm, d'autant que l'irradiation UV avait une puissance environ 100 fois plus faible (cf. § 4.1.2.1). Il apparaît que le spectre de modulation de GSH et le spectre d'absorption UV-visible de la forme cétone ont des maxima proches en longueur d'onde. Dans la bande d'absorption de la forme cétone, la forte diminution (jusqu'à 30% à 500 nm) du signal de GSH lors du passage énoI → trans-cétone est donc due en grande partie à la ré-absorption de la GSH par la trans-cétone.

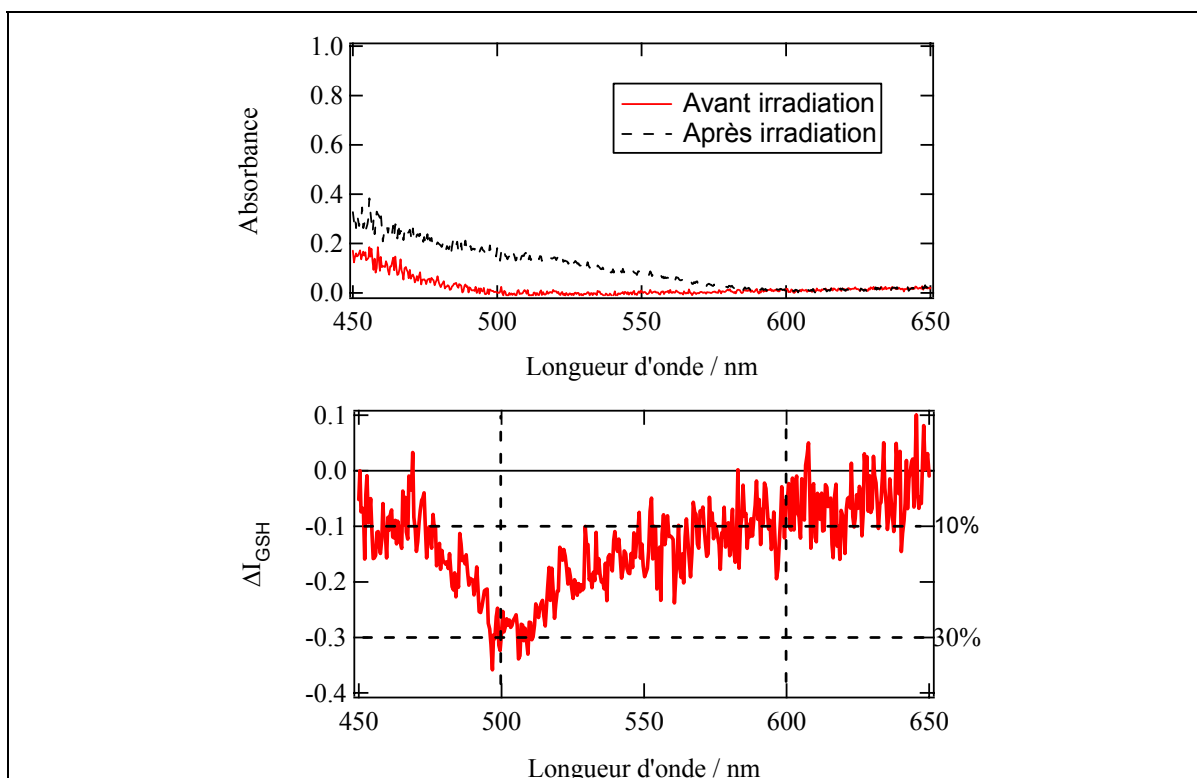


Figure 100 : Variation de l'absorbance et photo-modulation de la GSH de monocristaux de 4A en fonction de la longueur d'onde lors de l'irradiation à 405 nm.  $\Delta I_{GSH}$  est le rapport de la variation d'intensité de GSH lors de l'irradiation sur celle initiale. NB : Pour le graphe de  $\Delta I_{GSH}$ , la longueur d'onde reportée est celle de la seconde harmonique.

La dépendance en longueur d'onde de la modulation photo-induite de GSH de 4P est plus complexe (Figure 101). Au delà de 600 nm (longueur d'onde de second harmonique) où la GSH n'est pas ré-absorbée par la forme trans-cétone, une chute de GSH pouvant atteindre 30% est observée. Ce résultat est comparable à la chute observée avec le faisceau fondamental à 1907 nm (cf. § 4.1.2.1). Dans la bande d'absorption de la forme trans-cétone, deux phénomènes semblent se superposer : de fortes chutes à 530 nm (75%) et à 460 nm (60%) sont observées et, entre ces deux valeurs, une zone autour de 480 nm où cette diminution est atténuée (50%). 480 nm correspond au maximum d'absorption de

#### 4.1 Photo-commutation de la GSH et études structurales

la forme trans-cétone de 4P (cf. § 3.2.1). Les deux phénomènes antagonistes qui donnent cette allure de courbe sont la ré-absorption de la GSH par la trans-cétone qui a tendance à accentuer la diminution de GSH et l'effet de résonance qui tend à augmenter la valeur de  $\beta$  d'une molécule (cf. § 1.1.6.2) lorsqu'on s'approche du maximum d'absorption de celle-ci.

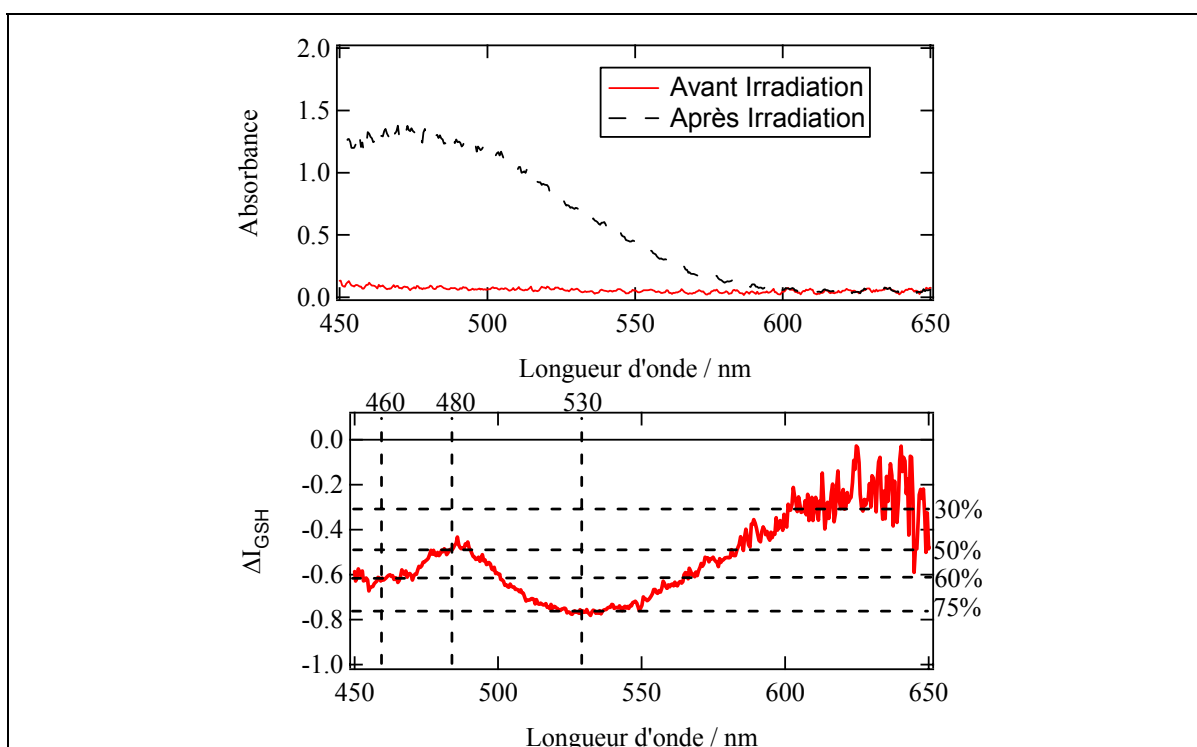


Figure 101 : Variation de l'absorbance et photo-modulation de la GSH de films polycristallins orientés de 4P en fonction de la longueur d'onde lors de l'irradiation à 405 nm.  $\Delta I_{GSH}$  est le rapport de la variation d'intensité de GSH lors de l'irradiation sur celle initiale. NB : Pour le graphe de  $\Delta I_{GSH}$ , la longueur d'onde reportée est celle de la seconde harmonique.

Le montage permet en outre de prendre des photographies des échantillons étudiés (Figure 102). Le continuum de lumière blanche permet de suivre la coloration/décoloration due au photochromisme en couleur « naturelle ». Le continuum de second harmonique (450-700 nm) peut être également photographié séparément. Le changement de propriété de la zone irradiée est ainsi clairement mis en évidence.

Sur ce montage, quatre cycles d'irradiation ont été effectués sur un échantillon de 4P. Les mesures d'absorbance et de GSH pendant ces quatre cycles sont données en Figure 103. L'absorbance à 480 nm caractérisant le photochromisme est complètement réversible. Par contre, la GSH à 530 nm (correspondant à la longueur d'onde de second harmonique où a

#### 4.1 Photo-commutation de la GSH et études structurales

lieu la plus forte variation, Figure 101) s'atténue au fur et à mesure des cycles aller-retour. L'expérience menée sur le montage de GSH à 1907 nm (cf. § 4.1.2.1) n'a pas montré une telle diminution. Ces deux expériences diffèrent par la puissance de l'irradiation UV et visible. Il est possible que dans la présente expérience, la forte puissance ait créé des désordres ou des défauts sur le matériau, empêchant le cristal de retrouver sa forme d'origine. Cette hypothèse sera détaillée dans § 4.1.3.

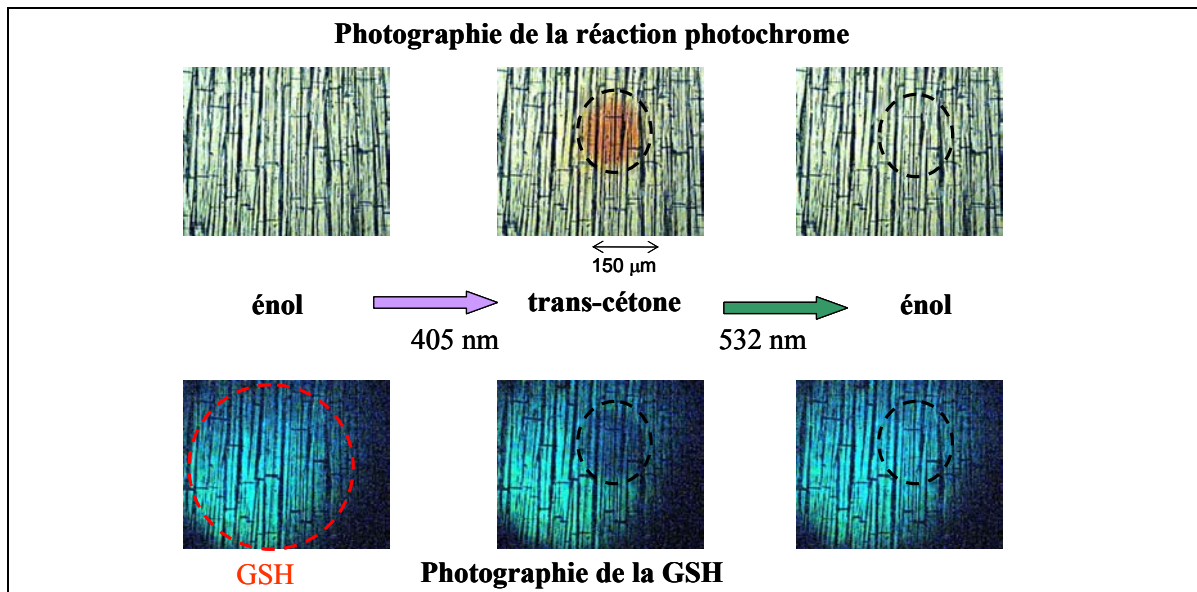


Figure 102 : Suivi par photographies de la réaction photochrome et de la modulation de GSH pour un film polycristallin orienté de 4P. Cercle rouge : zone sondée par la GSH. Cercle noir : zone irradiée par le faisceau UV ou visible sur laquelle la réaction photochrome a lieu.

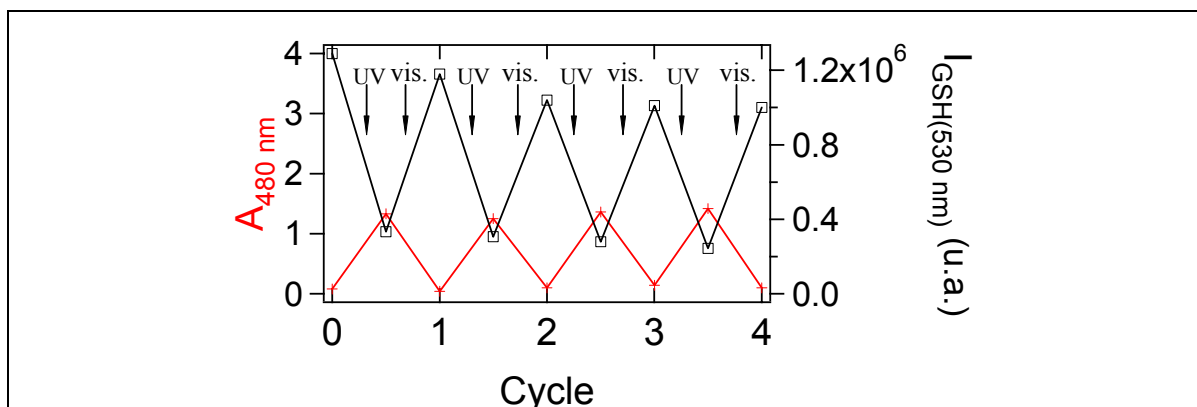


Figure 103 : Variation d'absorbance à 480 nm (croix rouge) et d'intensité de GSH à 530 nm (longueur d'onde de second harmonique, carré noir) pendant 4 cycles d'irradiation UV-visible d'un film polycristallin orienté de 4P. UV : 405 nm ( $425 \text{ mW/cm}^2$ , 10 min) ; Vis : 532 nm, ( $1,7 \text{ W/cm}^2$ , 2 min).

### 4.1.2.3 Influence de la polarisation sur la modulation de GSH

Un polariseur est placé en aval du film polycristallin orienté (Figure 104). La polarisation de l'absorbance de la trans-cétone est comparée à celle de la modulation de GSH (Figure 105). Il apparaît que l'absorbance de la trans-cétone ne présente pas de dépendance à la polarisation, ce qui pourrait être le signe d'un désordre dans le cristal de la forme trans-cétone. Ce résultat nous permet de comparer les différentes courbes de variation de GSH à différentes polarisations. Par rapport à l'expérience en l'absence de polariseur (Figure 101), le spectre de la variation de GSH en fonction de la longueur d'onde change d'allure. Il apparaît une augmentation de GSH à 490 nm pour la polarisation à 80°. Cela montre que la forme trans-cétone a des propriétés ONL exaltées par rapport à la forme énol suivant cette polarisation.

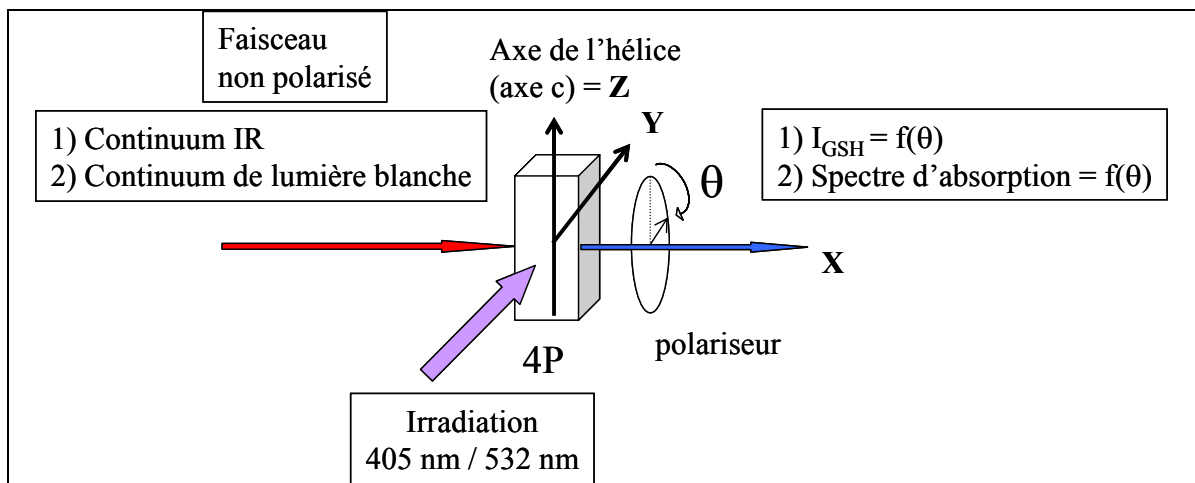


Figure 104 : Etude en polarisation de l'absorption et de la GSH.

## 4.1 Photo-commutation de la GSH et études structurales

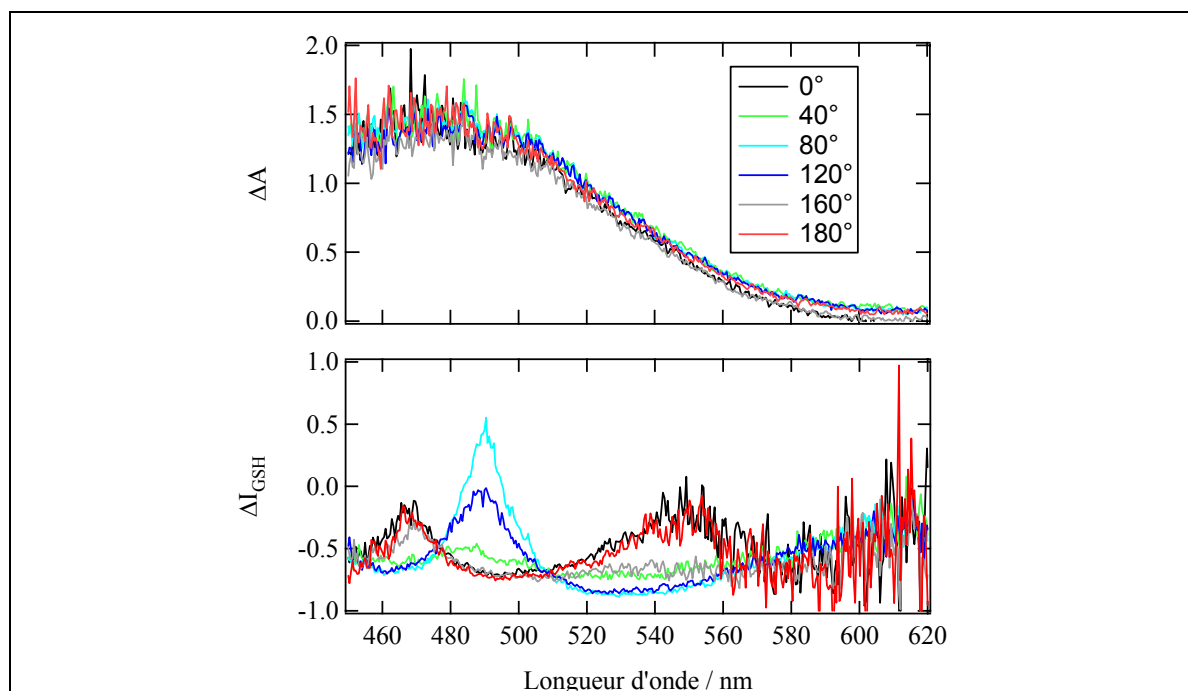


Figure 105 : Etude en polarisation de l'absorption de la forme trans-cétone et de la modulation de GSH d'un film polycristallin orienté de 4P. NB : Pour le graphe de  $\Delta I_{GSH}$ , la longueur d'onde reportée est celle de la seconde harmonique.

### 4.1.3 Etude structurale

Des mesures de diffraction de rayons X (DRX) de 4P, 4A et 4I ont été menées en introduisant le faisceau d'irradiation à l'intérieur d'un diffractomètre. La structure de la forme émol de 4I présente des particularités (désordre statistique) et la complexité de ce système ne permet pas une analyse de la forme trans-cétone après irradiation (cf. § 2.3). Quant à 4A, aucun changement de structure n'a pu être observé après irradiation UV, probablement en raison de la faible conversion émol  $\rightarrow$  trans-cétone. Seules les expériences sur 4P ont donné les résultats suivants (Tableau 31) :

	(a) avant irradiation	(b) après irradiation UV	(c) après irradiation vis.
a / Å	15,976(2)	15,963(4)	15,977(2)
b / Å	15,977(2)	15,966(3)	15,977(2)
c / Å	6,027(1)	6,020(1)	6,027(1)

Tableau 31 : Evolution des paramètres de maille d'un monocristal de 4P pendant un cycle d'irradiation UV (365 nm)-visible (488 nm).

## 4.1 Photo-commutation de la GSH et études structurales

Trois enregistrements ont été effectués sur un monocristal de 4P : avant irradiation UV, après irradiation UV (365 nm, 1 h, 1,3 mW/cm<sup>2</sup>) puis après irradiation visible (488 nm, 30 min, 12 mW/cm<sup>2</sup>).

Après irradiation UV, les paramètres de maille semblent changer légèrement, dans le sens d'une contraction de la maille. Cependant, ce changement faible est à la limite de la précision des mesures. Par ailleurs, bien que les clichés de DRX montrent des taches caractéristiques d'une structure cristalline, ceux-ci ne permettent pas de remonter à une structure avec détermination des positions des atomes. Il semblerait qu'un certain désordre apparaît lors de la réaction photo-induite.

Après un cycle d'irradiation UV-visible, la structure initiale est retrouvée, aussi bien au niveau de la position des atomes que des paramètres de maille et du groupe de symétrie (Figure 106).

Le problème des déterminations structurales d'échantillons irradiés soulève celui de la profondeur de pénétration du faisceau d'irradiation. En effet, celle-ci est limitée à quelques  $\mu\text{m}$ , ce qui représente une épaisseur d'un ou deux ordres de grandeur inférieure à l'épaisseur des monocristaux nécessaire pour l'étude DRX.

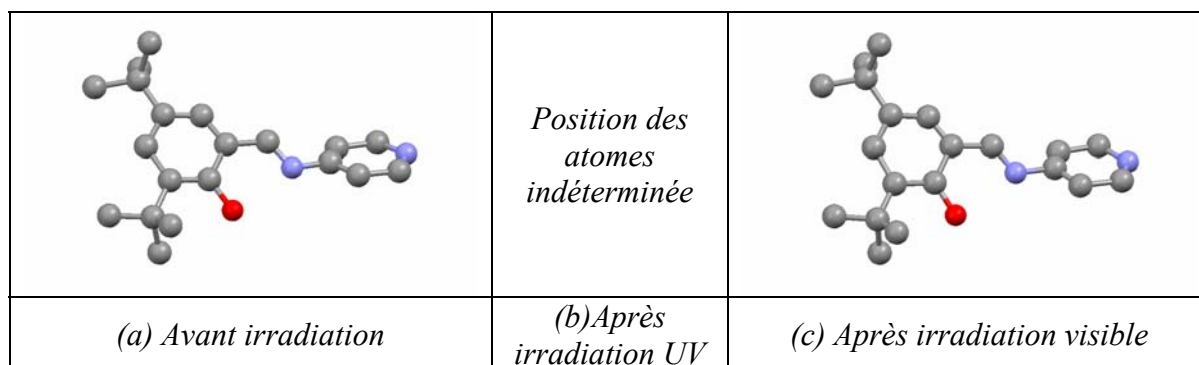


Figure 106 : Evolution structurale durant un cycle d'irradiation UV-visible.

### 4.1.4 Etude théorique

La structure de la trans-cétone dans le cristal et notamment son orientation n'a pu être déterminée par DRX. Aussi nous nous sommes limités à une étude théorique qui compare les propriétés ONL moléculaires des formes énol et trans-cétone. Des calculs d'optimisation de géométrie sur les formes énol et trans-cétone ont été effectués au niveau HF/6-31G (3-21G pour 4I). Nos résultats montrent que la forme trans-cétone est plane alors que la forme énol est non plane. Un calcul ZINDO permet de déterminer  $\beta$  et  $\mu$ . Les résultats sont donnés dans le Tableau 32 pour les deux formes (énol et trans-cétone)

#### 4.1 Photo-commutation de la GSH et études structurales

de chaque molécule (Figure 107). Par ailleurs, d'après Ohashi *et al.* [131] qui ont effectué des résolutions structurales par DRX de la forme trans-cétone, il semble que la distance liant les deux cycles à 6 atomes est à peu près conservée lors de la photo-réaction. Aussi, nous pouvons supposer qu'il y a peu de changement de direction des molécules dans la maille entre les formes énol et trans-cétone. Ceci nous permet d'avoir quelques repères pour discuter des changements de directions de  $\mu$  et  $\beta$  au cours de la photo-réaction, même si leurs véritables directions n'ont pu être déterminées précisément. Dans la suite, nous discutons qualitativement de la variation de direction de  $\mu$  et  $\beta$  à partir des résultats du calcul pour les formes énol et trans-cétone à l'aide d'un logiciel de visualisation (ORTEP). Il apparaît que la direction du moment dipolaire  $\mu$  change peu pour les trois composés, 4P, 4I et 4A.

Dans le cas de 4P et 4I, la norme de  $\beta$  et  $\mu$  augmente lors du passage énol  $\rightarrow$  trans-cétone. La direction de  $\beta$  change et d'après la Figure 107 elle semble subir une rotation d'environ  $180^\circ$  lors du passage énol  $\rightarrow$  trans-cétone. L'apparition sous irradiation d'une espèce dont la direction de  $\beta$  s'oppose à celle de la forme énol a tendance à réduire l'efficacité de GSH de cette dernière dans le cristal constitué par le mélange.

Dans le cas de 4A, les norme de  $\beta$  et  $\mu$  diminuent lors du passage énol  $\rightarrow$  trans-cétone alors que la variation de direction de  $\beta$  semble plus faible que pour 4P et 4I. Cette diminution de la norme est en accord avec la diminution de GSH observée en phase cristalline.

Forme	4P		4I		4A	
	Enol	Trans-cétone	Enol	Trans-cétone	Enol	Trans-cétone
$\beta / 10^{-30}$ esu	3,2	4,7	2,1	5,3	7,9	3,9
$\mu / D$	4,9	6,3	4,7	6,1	7,6	6,3
Angle entre $\beta$ et $\mu$ (sens horaire)	$+75^\circ$	$-41^\circ$	$102^\circ$	$-47^\circ$	$+86^\circ$	$+35^\circ$
Angle de torsion entre les deux cycles	$41,3^\circ$	$0^\circ$	$35,4^\circ$	$0^\circ$	$40,9^\circ$	$13^\circ$

Tableau 32 : Valeurs de la norme de  $\beta$  (1907 nm), de la norme de  $\mu$ , de l'angle de torsion entre les deux cycles et angle entre  $\beta$  et  $\mu$  obtenus par calcul ZINDO de 4P, 4I et 4A dans leur forme énol et trans-cétone après optimisation de la géométrie au niveau HF/6-31G (4P, 4A) et 3-21G (4I). N.B. : Les valeurs de la norme de  $\beta$ ,  $\mu$  et de l'angle de torsion de la forme énol ont été déterminées sur une géométrie optimisée et diffèrent légèrement des données présentées précédemment (cf. § 2.3 et 2.5) et établies sur les données cristallographiques.



## 4.1 Photo-commutation de la GSH et études structurales

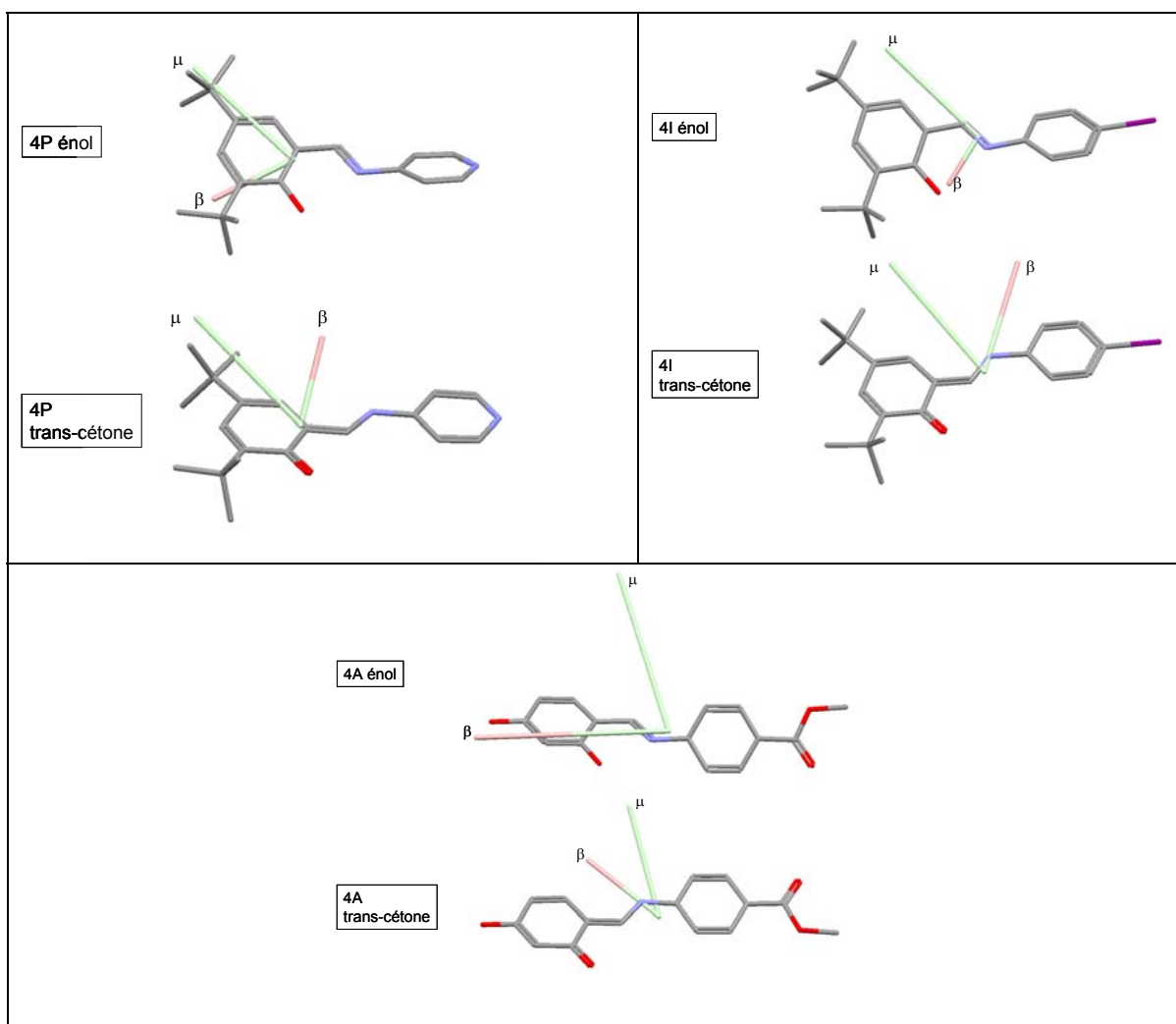


Figure 107 :  $\beta$  et  $\mu$  vectoriels calculés pour 4P, 4I et 4A sous leur forme énoI et trans-cétone.

### 4.1.5 Bilan

Nous avons pu mettre en évidence la photo-commutation de GSH sur des échantillons cristallins de 4P, 4A et 4I :

- 4P : nous avons constaté une modulation de 30% hors résonance à 1907 nm (GSH à 953 nm) pour une conversion énoI  $\rightarrow$  cétone de 9%.
- 4A : une variation de GSH de 10% hors résonance à 1200 nm (GSH à 600 nm) a été mesurée.
- 4I : la modulation la plus importante, 50%, a été observée à 1907 nm (GSH 953 nm).

#### 4.1 Photo-commutation de la GSH et études structurales

---

Par ailleurs, des mesures de GSH sur la gamme de 900 nm à 1400 nm (GSH de 450 à 700 nm) montre que cette variation de GSH est exacerbée à cause de sa ré-absorption par la forme trans-cétone pour 4P et 4A. De plus, pour 4P, il a été montré un phénomène de résonance due à la trans-cétone pour certaines polarisations de la GSH. Aussi une augmentation de GSH a pu être observée à une longueur d'onde proche de l'absorption maximale de la forme trans-cétone pour une polarisation à 80° par rapport à l'axe des aiguilles.

Les investigations structurales sur 4P montrent une transformation réversible de la maille lors d'un cycle d'irradiation : les structures avant et après ce cycle sont identiques. En terme de modulation de GSH, elle est également réversible, à condition d'utiliser des flux d'irradiation de l'ordre du mW/cm<sup>2</sup>. A fort flux, de l'ordre de la centaine de mW/cm<sup>2</sup>, le signal de GSH décroît après chaque cycle, synonyme d'un certain ordre qui n'est pas retrouvé après ces aller-retour d'irradiation.

La profondeur de pénétration du faisceau d'irradiation est un problème crucial à traiter, aussi bien pour avoir une bonne commutation des propriétés ONL que pour améliorer les conditions d'investigations structurales. Comme indiqué dans le § 3.2.3, la conversion énole cétone n'a lieu efficacement que sur une profondeur de quelques μm à partir de la surface irradiée, alors que les matériaux étudiés pour la commutation de GSH ont une épaisseur de l'ordre de 10 μm et ceux pour les études DRX de l'ordre de 100 μm. Cet aspect sera discuté dans les perspectives présentées dans la conclusion.

Ces résultats pourraient nous amener à conclure que la chute de GSH lors de l'irradiation UV serait due à l'apparition d'un désordre. De plus, le spectre d'absorption de la trans-cétone n'est pas sensible à la polarisation, et la structure par DRX après irradiation ne peut être résolue.

Les calculs théoriques sur les molécules optimisées d'énole et trans-cétone montrent différentes tendances pour les trois composés :

- 4P et 4I : augmentation en norme de  $\beta$  et  $\mu$  lors du passage énole  $\rightarrow$  trans-cétone sans changement de direction pour  $\mu$ , mais avec un grand changement de direction de  $\beta$ .
- 4A : diminution de la norme de  $\beta$  et  $\mu$  lors du passage énole  $\rightarrow$  trans-cétone sans changement conséquent de la direction de  $\beta$  et  $\mu$ .

Ces résultats iraient dans le sens d'une interprétation de la chute de la GSH dû à un changement d'orientation ou de norme de  $\beta$  lors du passage énole  $\rightarrow$  trans-cétone. De plus la dépendance en polarisation de la variation de GSH confirmerait cette explication.

Par conséquent, il est difficile de donner une interprétation exacte des raisons de la chute de GSH au cours de l'irradiation UV. Il est possible que ce soit une combinaison des différents effets mis en évidence dans ce qui précède.

## 4.2 Thermo-commutation de la GSH

### 4.2.1 Montage expérimental

Le composé 2P est thermochrome et actif en GSH. Elle est étudiée à 1907 nm en utilisant un cryostat à azote liquide à fenêtre en quartz. Nous avons vérifié préalablement que ces fenêtres ne généraient pas de GSH. Une mesure de GSH sur un film d'urée en fonction de la température n'a indiqué aucune dépendance de celle-ci en fonction de la température.

### 4.2.2 Résultats expérimentaux

La Figure 108 montre la variation de la GSH pour un film polycristallin de 2P de 10  $\mu\text{m}$  d'épaisseur ainsi que du spectre d'absorption en fonction de la température.

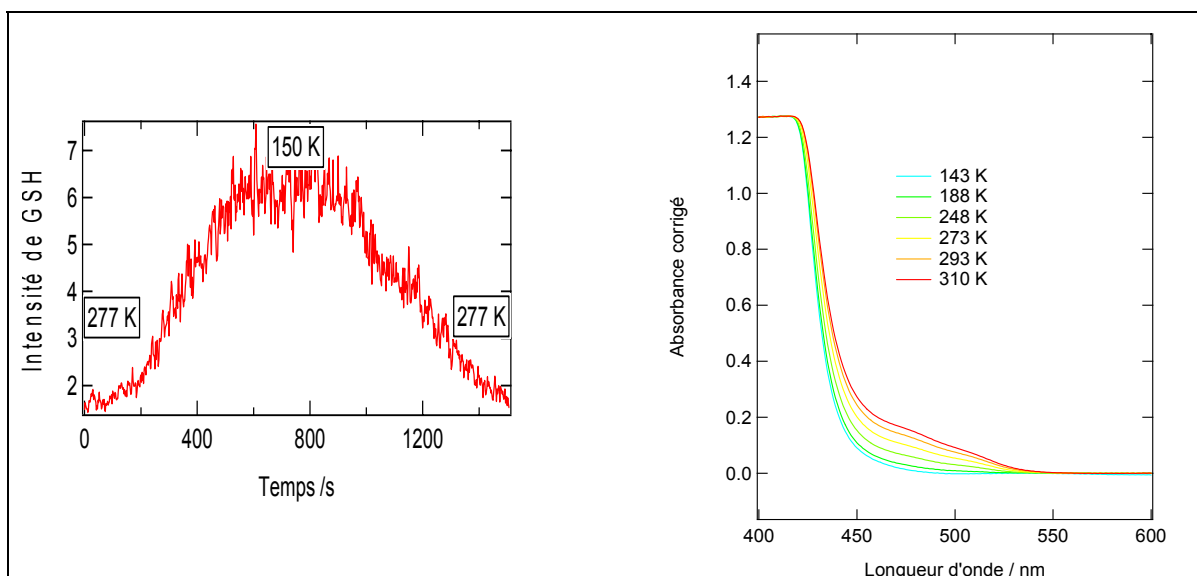


Figure 108 : Thermo-modulation de la GSH pour un film polycristallin de 2P.

Les courbes d'absorption UV-visible montrent que la forme cis-cétone disparaît par une baisse de température et est absente en dessous de 150 K. Par comparaison avec la courbe de thermo-modulation de GSH, nous pouvons déduire que lorsque la forme énol prédomine, la GSH est plus importante (150 K) que lorsque le cristal présente un mélange cis-cétone et d'énol (277 K). Le rapport entre la GSH à 150 K et à 277 K est de 3,5.

### 4.2.3 Etude structurale et théorique

La structure de 2P à 120 K de la forme énol a été résolue par DRX (cf. § 2.3.2). En revanche, les mesures à 293 K n'ont pas permis d'observer le mélange énol/cis-cétone. La variation des longueurs de liaisons entre la cis-cétone et l'énol est trop faible pour être déterminée par DRX, en raison de la faible taille des monocristaux. A partir de ces résultats, nous pouvons faire l'hypothèse que la cis-cétone n'introduit pas de désordre, ce qui est cohérent avec le mécanisme impliquant uniquement un transfert de proton intramoléculaire sans changement de géométrie.

Des calculs ZINDO ont été menés sur la forme cis-cétone. La géométrie de cette dernière a été créée à partir de la structure cristallographique de la forme énol et en se basant sur des distances de liaisons interatomiques publiées pour des molécules cis-cétone analogues (Figure 109).[130, 132, 134, 135, 194] Le principe des calculs des propriétés ONL sur une maille a été appliqué (cf. 2.6.2). Les résultats principaux sont regroupés dans le Tableau 33 et les détails sont développés dans l'Annexe 4.

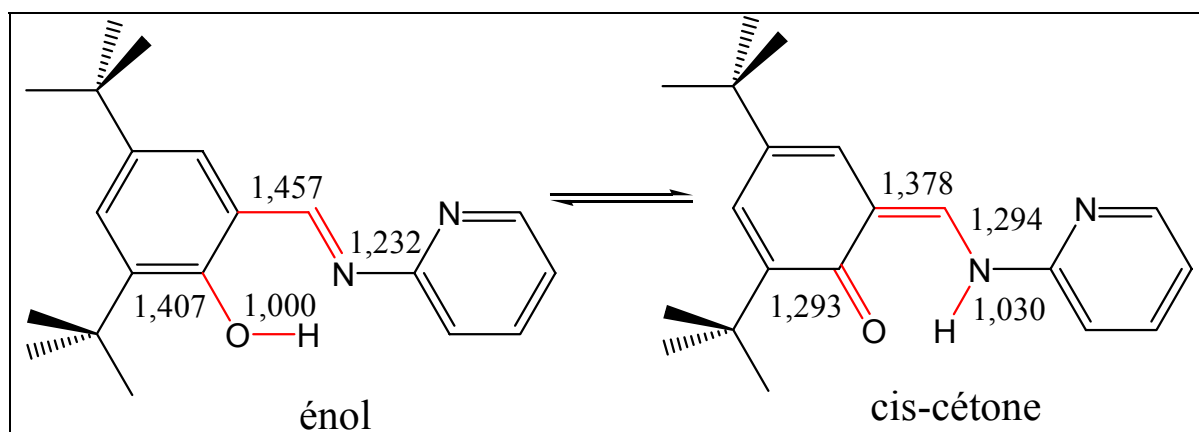


Figure 109 : Longueurs de liaisons considérées pour la forme cis-cétone (Å). Les longueurs de liaisons pour la forme énol sont celles obtenues par DRX.

Nous observons une diminution générale de la norme de  $b$ . De plus, les termes importants du tenseur  $b$  ne sont plus dans la même direction. Par exemple, le terme suivant l'axe de l'aiguille  $b_{ZZZ}$  n'est plus prédominant et laisse place au terme  $b_{YYY}$ . La chute de la GSH provient donc d'une diminution de la norme de  $b$  dans la forme cis-cétone. Nous avons estimé qu'à la température ambiante, le cristal de 2P contient 19% de cis-cétone (cf. § 3.5.2), ce qui explique la forte diminution de la GSH.

## 4.2 Thermo-commutation de la GSH

b maille (1907 nm) (u.a.)	énol	Cis-cétone
b <sub>XXX</sub>	103	400
b <sub>ZXX</sub>	242	235
b <sub>YYX</sub>	-99	-394
b <sub>XZX</sub>	260	341
b <sub>ZYY</sub>	286	253
b <sub>YZY</sub>	304	361
b <sub>ZZZ</sub>	496	-132
b <sub>YYY</sub>	-34	-632
b <sub>XXY</sub>	13	616
b total	9,1	4,32

*Tableau 33 : Termes significatifs de b (ua) maille à 1907 nm (calcul ZINDO)*

A notre connaissance, aucune étude de thermo-commutation de GSH n'a été effectuée auparavant. Même si les perspectives de développement de ce type de matériau sont limitées compte tenu du temps nécessaire pour induire un changement de température, une étude de la commutation pourrait présenter un intérêt fondamental concernant la compréhension des mécanismes de commutation de la GSH.

CONCLUSIONS  
GENERALES  
ET  
PERSPECTIVES

## Conclusions générales et perspectives

Dans cette conclusion, nous présentons le bilan et les perspectives de ces travaux de thèse, dont l'objet était de comprendre les relations structure-propriété au sein de matériaux cristallins aux propriétés ONL commutables. Ce travail a nécessité la mise en œuvre des matériaux, la détermination des mécanismes et la réalisation pratique de la commutation. Il a été mené dans le cadre de plusieurs collaborations, au niveau national et international, qui auront permis l'aboutissement de ce travail et devraient se poursuivre à l'avenir : collaboration avec le LCC de Toulouse, et le LCI d'Orsay, le laboratoire de Pr. Masuhara de physique appliquées d'Osaka.

Dans un premier temps, la conception et la synthèse de nouveaux composés photochromes et thermochromes appartenant à la famille des anils ont été réalisées. Parmi les composés synthétisés, nous avons sélectionné des anils photochromes ou thermochrome à l'état cristallin possédant des propriétés ONL de second ordre. Les quatre composés étudiés présentent des caractéristiques complémentaires pour analyser et comprendre différents aspects de la commutation photo-induite.

Une fois posé le choix du système, nous avons déterminé la structure des quatre composés dans leur état fondamental (forme énol). Ceci nous a permis par la suite de corrélérer les structures obtenues en diffraction de rayons X à leurs propriétés spectroscopiques et ONL de second ordre à l'état solide et en solution. Plusieurs résultats majeurs ont été obtenus :

- Les structures DRX ont permis de confirmer des résultats précédents sur la famille des anils :
  - les molécules non planes et la cristallisation ouverte favorisent un photochromisme à l'état solide,
  - les molécules planes et la cristallisation compacte favorisent un thermochromisme à l'état solide.
  - De plus, nous avons pu approfondir ces résultats grâce à l'originalité des composés étudiés : la molécule non plane 4A photochrome cristallise selon un agencement compact ; la molécule plane 2P thermochrome cristallise dans une structure ouverte. Ces deux composés, par leur propriétés photochromes et thermochromes, soulignent que la planéité de la molécule est un critère plus important que le volume libre dans le cristal pour prédire les propriétés des anils à l'état solide.

- Les études des spectres d'absorption par réflexion diffuse de poudre polycristalline, et leur comparaison avec la solution ont montré peu d'influence du milieu pour 4P, 2P et 4I. Cela est corrélé à la structure ouverte en DRX pour la forme éinol qui n'est pas favorable à l'existence de fortes interactions  $\pi$  entre les molécules dans le cristal. A l'inverse, pour 4A, compact et qui présente des liaisons hydrogène intermoléculaires, les spectres en poudre polycristalline et en solution sont différents.
- Des études théoriques en TD/DFT en phase gaz ont permis d'assigner les transitions observées en spectroscopie d'absorption et les orbitales mises en jeu. Pour les quatre composés, la première transition est de type HO  $\rightarrow$  BV avec un transfert de charge du cycle portant l'éinol vers l'autre cycle aromatique.
- Concernant les propriétés ONL, nous avons montré que l'obtention de matériaux efficaces ne demandait pas nécessairement la synthèse de molécules « push-pull » complexes. Au contraire des molécules peu performantes ( $\beta < 10 \times 10^{-30}$  esu), mais bien agencées (4P, 2P et 4A) peuvent donner des cristaux efficaces avec un  $d_{\text{eff}}$  de l'ordre de 10 pm/V. D'après leur structure cristalline, les molécules s'alignent en effet selon un axe privilégié, donné par l'axe de l'aiguille pour les cristaux de 4P et 2P (structure  $P3_2$ ) ou l'axe moléculaire liant les molécules entre elles par liaisons hydrogène intermoléculaires pour 4A (Pc).
- Les calculs théoriques sur la base des structures réelles (DRX) et la comparaison à l'expérience viennent en support pour expliciter les phénomènes qui entrent en jeu dans les propriétés ONL de second ordre.
- Pour confirmer le rôle de l'anisotropie en milieu cristallin sur la GSH, l'élaboration d'un montage sous microscope nous a permis de mettre en évidence une anisotropie de GSH dont la corrélation avec la structure DRX du 4P a été rendue possible grâce à des calculs théoriques. Toutefois, ce dispositif expérimental n'est pas encore optimisé et nécessiterait un développement ultérieur pour pouvoir tenir compte de tous les paramètres influant sur la GSH de cristaux : facteur de transmission, indice de réfraction, accord de phase.
- Le composé 4I présente un désordre statistique très intéressant qui pourrait être liée à sa photo-activité aisée. La structure centro-symétrique est en désaccord avec la GSH observée en film polycristallin, probablement due à un polymorphisme. Le polymorphisme est un phénomène qui est connu depuis longtemps pour les anils, présentant plusieurs formes stables et métastables.

A la suite de ces études nous permettant de comprendre l'origine des propriétés ONL de nos composés, nous nous sommes attachés à étudier la commutation de GSH :



- En utilisant les propriétés de thermochromisme de 2P, la thermo-commutation de GSH de film polycristallin de 2P a été montrée avec un facteur 3,5 entre 293 K et 150 K. L'interprétation de cette thermo-modulation s'explique par une quantité importante évaluée de cis-cétone (19%) à température ambiante qui disparaît à 150 K. Une étude théorique de la cis-cétone de 2P, construite à partir de structures DRX prise dans la littérature, nous a permis de calculer et confirmer les observations expérimentales : à savoir des propriétés ONL plus faibles pour la forme cis-cétone que pour l'énol. Les applications de ce type de modulation est limitée par la grande durée nécessaire pour chauffer ou refroidir l'échantillon sur une grande plage de température. En revanche d'un point de vue fondamental, cette étape peut être considérée comme un intermédiaire de la photo-commutation. Nous pourrions de plus envisager de faire varier la température localement en focalisant un faisceau laser.
- La photocommutation de la GSH a été réalisée pour les trois composés, 4P, 4I et 4A :
  - Un faible changement a été observé pour 4A (10% hors résonance, 1200 nm) résultant de l'agencement compact des molécules dans le cristal.
  - Une modulation de 50% pour 4I a été observée (1907 nm). La torsion élevée dans la géométrie des molécules de 4I et le grand espace facilitant la réaction en phase solide sont sûrement à l'origine de cette modulation. Néanmoins, la GSH de 4I est très faible et n'a été observée qu'en film polycristallin.
  - Une modulation de 30% hors résonance a été montrée pour 4P (1907 nm).
- La compréhension des phénomènes de commutation a nécessité la caractérisation des propriétés photochromes des trois composés :
  - L'aspect quantitatif à l'état solide a pu être estimé par des études en spectroscopie IR. Le taux de conversion est de 16% pour 4I et 9% pour 4P. L'étude pour 4A n'a pas été possible.
  - Le retour thermique de la trans-cétone des composés en solution est de l'ordre de quelques ms alors qu'à l'état solide il est de 460 jours pour 4P, 2 jours pour 4I et 7 heures pour 4A. Le composé 4P est ainsi pratiquement bi-stable et la réalisation d'un interrupteur optique est envisageable.
  - Le mécanisme de formation de la trans-cétone a été élucidé pour la première fois en phase cristalline, le transfert de proton à l'état excité a lieu en moins de 1 ps et la trans-cétone se forme en 250 ps, ce qui est prometteur pour l'obtention d'un commutateur rapide. De plus l'analyse mécanistique explique le fort taux de conversion de 4I : l'angle de torsion

sous la forme énol est un paramètre important sur le taux de conversion. Un angle élevé s'accompagne d'un taux de conversion élevé. Il serait nécessaire de réaliser des calculs théoriques pour confirmer cette étude expérimentale.

- Dans le cas de 4A et 4P, il a été montré que plus de 40 cycles UV-visible sont réalisables avec une stabilité de plusieurs années sans perte des propriétés photochromes. Les données DRX enregistrées au cours d'un cycle confirme l'absence de perte de structure. Après un cycle UV-visible, l'intensité de GSH initiale est retrouvée pour une irradiation de faible puissance ( $1 \text{ mW/cm}^2$ ) tandis que pour des fortes puissances ( $100 \text{ mW/cm}^2$ ) celle-ci s'amointrit au cours d'un cycle. Dans ce dernier cas uniquement, un certain désordre est induit au fur et à mesure des cycles.
- Nous avons proposé une origine possible de la photo-modulation : le photo-produit induit un désordre dans la structure cristalline qui fait chuter la GSH. Ceci est confirmé par le fait que l'on ne puisse résoudre la structure pour un monocristal de 4P d'un mélange énol-cétone après irradiation. Des calculs théoriques au niveau moléculaire montrent que cette diminution de la GSH peut s'expliquer aussi par un changement de direction et de norme de  $\beta$  entre l'énol et la trans-cétone.

Les deux derniers points cités ci-dessus nous engagent à poursuivre une étude plus complète de la photo-commutation en fonction de la puissance de l'irradiation et à la relier au désordre éventuel créé que l'on pourrait suivre par des mesures d'intensité de GSH et des études sur l'évolution structurale par DRX. La compréhension des phénomènes demandent alors de mieux caractériser la photo-réaction à l'état cristallin et notamment de déterminer les rendements quantiques et le taux de conversion.

Dans ce qui suit, nous évoquons deux perspectives majeures à ce travail de thèse.

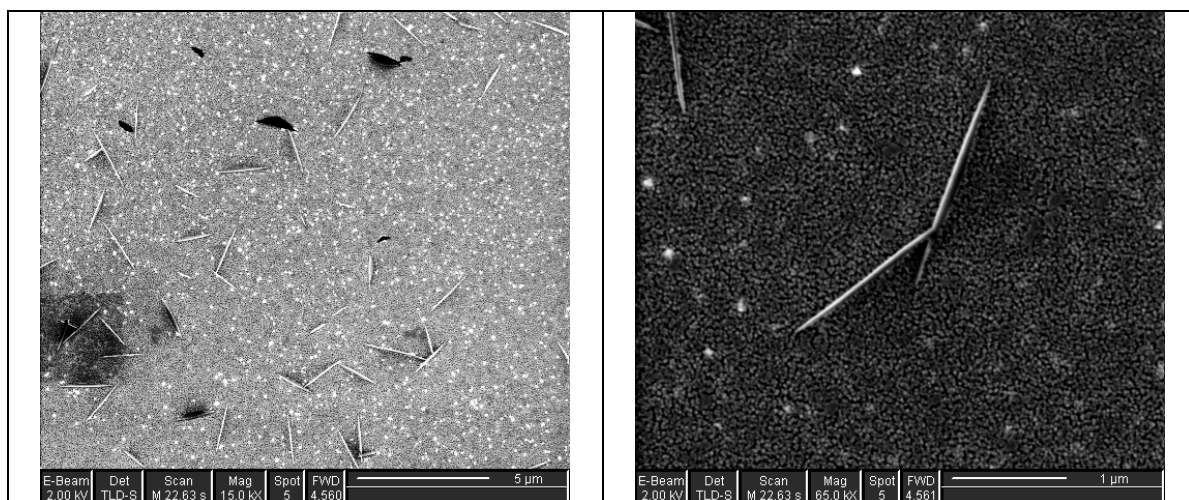
La cinétique de commutation de la GSH pourrait être reliée à celle de la réaction photo-induite, déterminée par des mesures spectroscopiques. La réalisation de montages EFISH ou HRS résolue en temps permettrait la mesure des  $\beta$  d'espèces excités. L'étude plus précise des changements structuraux dus à la réaction photochrome pourrait être faite en utilisant soit l'absorption bi-photonique [97, 131] qui permet une pénétration plus profonde dans l'échantillon du faisceau UV ou visible, ou encore le rayonnement synchrotron plus puissant.

Pour s'affranchir de ce problème de pénétration du faisceau d'irradiation, un autre travail de thèse s'engage sur la voie de matériaux nanocristallins. Lors de mon séjour au Japon,

## Conclusions générales et perspectives

---

j'ai réalisé des tests de cristallo-génèse de nano-cristaux par une méthode de re-précipitation pour le 4P en diluant tout d'abord le composé dans l'acétone et en le faisant re-précipiter dans l'eau distillée.[195] Des résultats préliminaires encourageants de nano-cristaux ont été obtenus. Des nano-cristaux ont été mis en œuvre et visualisés par microscopie électronique (Figure 110). L'utilisation de nano-cristaux devrait donner des propriétés nouvelles de photo-modulation de la GSH [196] et également permettre d'obtenir des matériaux optiquement moins diffusants en vue d'applications tels que les interrupteurs optiques. Enfin, les études de commutation à l'état solide peuvent être étendues à d'autres composés photochromes à l'état cristallin, tels que les diaryléthènes (cf. § 1.3).



*Figure 110 : Nano-cristaux de 4P obtenus par la méthode de re-précipitation dans l'eau (image de microscopie électronique à balayage (MEB))*

# ANNEXES

## Annexe 1 : Synthèses et caractérisations

### ➤ Techniques d'analyse

- Spectres RMN

Les spectres de résonance magnétique nucléaire RMN du proton ( $^1\text{H}$ ) ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker 300 MHz AC300. Les déplacements chimiques ( $\delta$ ) sont exprimés en parties par millions (ppm). Le solvant deutéré utilisé est le diméthyle sulfoxyde- $d^6$  (DMSO- $d^6$ ) dont le singulet est posé égal à 2,49 ppm par rapport au tétraméthylsilane (TMS) pris comme référence.

- Analyses élémentaires et points de fusion

Les analyses élémentaires ont été effectuées au Service Central d'Analyse du Département d'Analyse Élémentaire du C.N.R.S. à l'I.C.S.N., Gif-sur Yvette.

Les températures de fusion ont été mesurées à l'aide d'un banc Kofler en l'étalonnant préalablement à l'aide de deux composés de référence.

- Spectres infra-rouge

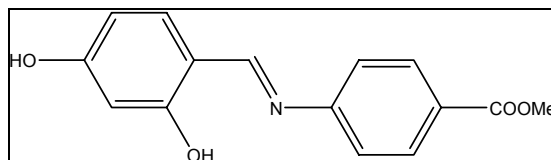
Le spectromètre utilisé est un spectromètre à transformée de Fourier Nicolet Thermo-Electron de type Nexus. Les spectres ont été réalisés à l'aide du module ATR (attenuated total reflectance) sur quelques milligrammes de poudre polycristalline et sont exprimés en  $\text{cm}^{-1}$ .

### ➤ Protocole de synthèse des composés synthétisés au PPSM dans cf. § 1.4

Remarque générale : La RMN est une technique de choix pour évaluer l'apparition ou non du produit de condensation. Ce dernier se caractérise par l'apparition du proton de la fonction énol fortement déblindé entre 13 et 14 ppm. Nous utilisons deux notations pour les spectres RMN :  $\text{Ar}^1$ =aromatique cycle énolique et  $\text{Ar}^2$ =aromatique cycle aniline/pyridine.

Le numéro du composé se réfère aux tableaux du chapitre 1.4.

**Composé 4A : N-(4-hydroxysalicylidène)-4-aminobenzoate de méthyle (N° 2)**



Dans un ballon de 100 mL, une quantité équimolaire de 2,4-dihydroxybenzaldéhyde (1,4 g, 10 mmol) et de 4-amino-méthylbenzoate (1,5 mg) est dissoute dans 40 mL de méthanol. Le mélange est agité sous reflux pendant 1 heure. En refroidissant la solution à température ambiante, le produit précipite. Après filtration et lavage avec du méthanol froid, la recristallisation dans le méthanol permet d'obtenir 1,3 mg de composé 4A qui apparaît sous forme de paillettes jaunes oranges. Le produit est séché sous vide à 50°C pendant une journée pour enlever toute trace de solvant.

Rendement : 50 %.

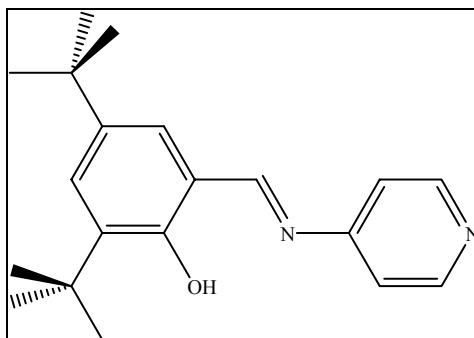
F : décomposition à 180 °C.

IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) : 1616 (intense, C=N) ; 1601 (moyen, aromatique) ; 1574 (intense, aromatique).

RMN  $^1\text{H}$  (DMSO  $d^6$ , 300 MHz) :  $\delta$  = 3,89 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ) ; 6.35 (d, 1H,  $J = 2,2$  Hz,  $\text{Ar}^1\text{H}$ ) ; 6.46 (dd, 1H,  $J = 2,2$  Hz,  $J = 8,5$  Hz,  $\text{Ar}^1\text{H}$ ) ; 7.48 (d, 2H,  $J = 8,4$  Hz,  $\text{Ar}^2\text{H}$ ) ; 7.51 (d, 1H,  $J = 8,5$  Hz,  $\text{Ar}^1\text{H}$ ) ; 8.04 (d, 2H,  $J = 8,4$  Hz,  $\text{Ar}^2\text{H}$ ) ; 8.89 (s, 1H, NCH) ; 10.43 (s, 1H, OH) ; 13.21 (s, 1H, OH).

Microanalyses ( $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{NO}_4$ ): Calculé : C : 66,41 ; H : 4,83 ; N : 5,16. Expérimental : C : 66,21 ; H : 4,67 ; N : 5,19

**Composé 4P : N-(3,5-di-*tert*-butylsalicylidène)-4-aminopyridine (N° 11)**



## Annexe 1 : Synthèses et caractérisations

---

Dans un ballon de 50 mL, un mélange équimolaire de 3,5-di-*tert*-butylsalicylaldéhyde (2,3 g, 10 mmol) et 4-aminopyridine (0,94 g) est porté au reflux sans ajout de solvant pendant 1 heure à 160 °C. La synthèse dans le méthanol conduit à un rendement inférieur à 10%. Lors du chauffage, l'aldéhyde fond et solubilise l'amine. Le mélange coloré jaune-orange devient rouge vif au bout de trente minutes avec l'apparition d'un solide rouge vif. La solution prend en masse et le solide est refroidi. Le solide récupéré est broyé dans un mortier, lavé deux fois avec de l'éthanol absolu froid et recristallisé dans l'éther diéthylique. 1,8 mg de composé 4-P est obtenu sous forme de fines aiguilles jaunes après séchage sous vide pendant 1 heure à température ambiante.

Rendement : 60%.

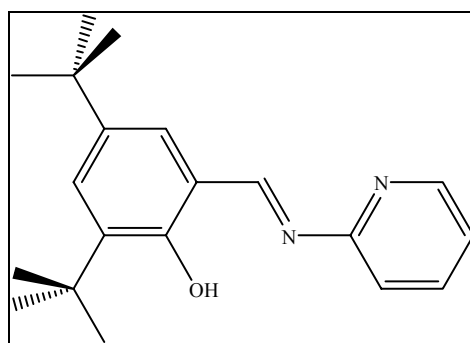
F : 190 °C.

IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) : 1616 (intense, C=N) ; 1601 (moyen, aromatique) ; 1574 (intense, aromatique).

RMN  $^1\text{H}$  (DMSO  $d_6$ , 300 MHz) :  $\delta$  = 1,34 (s, 9H, *t*Bu) ; 1,46 (s, 9H, *t*Bu) ; 7,45 (d, 2H,  $J$  = 5,1 Hz,  $\text{Ar}^2\text{H}$ ) ; 7,50 (d, 1H,  $J$  = 2,2 Hz,  $\text{Ar}^1\text{H}$ ) ; 7,58 (d, 1H,  $J$  = 2,2 Hz,  $\text{Ar}^1\text{H}$ ) ; 8,66 (d, 2H,  $J$  = 5,1 Hz,  $\text{Ar}^2\text{H}$ ) ; 9,00 (s, 1H, NCH) ; 13,49 (s, 1H, OH).

Microanalyses ( $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}$ ) Calculé : C : 77,38 ; H : 8,44 ; N : 8,87. Expérimental C : 77,31 ; H : 8,43 ; N : 8,87

### Composé 2P : N-(3,5-di-*tert*-butylsalicylidène)-2-aminopyridine (N° 12)



Le même mode opératoire et les mêmes quantités que pour 4P ont été utilisés en remplaçant la 4-aminopyridine par la 2-aminopyridine. La température de fusion de la 2-aminopyridine étant plus basse que celle de la 4-aminopyridine, le reflux a été effectué pendant 1 heure à 80 °C. La recristallisation a été réalisée dans l'éthanol absolu et de fines aiguilles oranges sont obtenues.

Rendement : 40 %.

F : 120 °C.

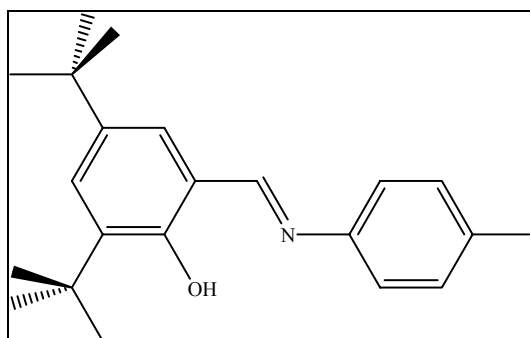
IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) : 1616 (intense, C=N) ; 1601 (moyen, aromatique) ; 1574 (intense, aromatique).

## Annexe 1 : Synthèses et caractérisations

RMN  $^1\text{H}$  (DMSO  $d^6$ , 300 MHz) :  $\delta$  = 1,34 (s, 9H, *t*Bu) ; 1,47 (s, 9H, *t*Bu) ; 7,38 (m, 1H,  $\text{Ar}^2\text{H}$ ) ; 7,42 (d, 1H,  $\text{Ar}^1\text{H}$ ) ; 7,51 (d, 1H,  $J = 2,2$  Hz,  $\text{Ar}^1\text{H}$ ) ; 7,63 (d, 2H,  $J = 5,1$  Hz,  $\text{Ar}^2\text{H}$ ) ; 7,94 (t, 1H,  $\text{Ar}^2\text{H}$ ) ; 8,57 (d, 1H,  $\text{Ar}^2\text{H}$ ) ; 9,55 (s, 1H, NCH) ; 13,49 (s, 1H, OH).

Microanalyses ( $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}$ ) Calculé : C : 77,38 ; H : 8,44 ; N : 8,87. Expérimental C : 77,16 ; H : 8,57 ; N : 8,93.

### Composé 4I : N-(3,5-di-*tert*-butylsalicylidène)-4-iodoaniline (N° 20)



Dans un erlenmeyer de 100 ml, une quantité équimolaire de 3,5-di-*tert*-butyl-2-hydroxybenzaldéhyde (490 mg, 2 mmol) et de 4-iodoaniline (440 mg, 2 mmol) est dissoute dans 20 ml de méthanol. Quelques cristaux d'acide paratoluène sulfonique sont ajoutés à la solution pour catalyser la réaction. Après 3 heures sous agitation, un précipité beige apparaît. Le lavage au méthanol froid puis la recristallisation dans le méthanol permet l'obtention de cristaux de 4I (522 mg) sous forme de poudre jaune-beige.

Rendement : 60%.

F : 160 °C.

IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) : 1616 (intense, C=N) ; 1601 (moyen, aromatique) ; 1574 (intense, aromatique)

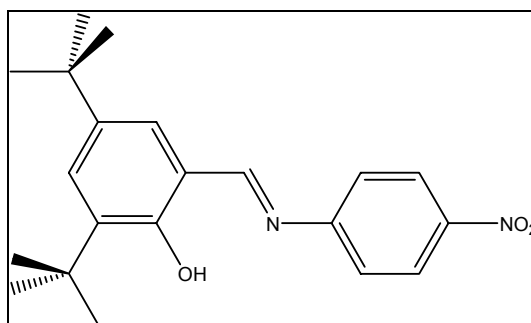
RMN  $^1\text{H}$  (DMSO  $d^6$ , 300 MHz) :  $\delta$  = 1,27 (s, 9H, *t*Bu) ; 1,39 (s, 9H, *t*Bu) ; 7,24 (dt, 2H,  $J = 5,1$  Hz,  $\text{Ar}^2\text{H}$ ) ; 7,39 (d, 1H,  $J = 2,2$  Hz,  $\text{Ar}^1\text{H}$ ) ; 7,48 (d, 1H,  $J = 2,2$  Hz,  $\text{Ar}^1\text{H}$ ) ; 7,78 (d, 2H,  $J = 5,1$  Hz,  $\text{Ar}^2\text{H}$ ) ; 8,96 (s, 1H, NCH) ; 13,70 (s, 1H, OH).

Microanalyses ( $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{INO}$ ) Calculé : C : 57,94 ; H : 6,02 ; N : 3,22 ; I : 29,15. Expérimental C : 57,86 ; H : 6,18 ; N : 3,21 ; I : 28,95.

Tous les composés suivants ont été synthétisés selon le même protocole que le composé 4I et seuls les rendements et caractérisations spectroscopiques seront indiqués.



**N-(3,5-di-*tert*-butylsalicylidène)-4-nitroaniline (N° 14)**



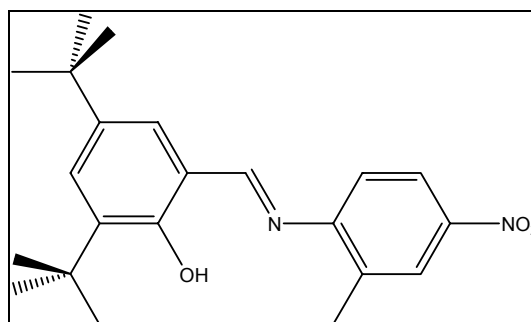
Rendement : 45%.

F : 195 °C.

IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1614 (moyen, C=N) ; 1572 (intense, aromatique) ; 1510 (moyen, aromatique).

RMN  $^1\text{H}$  (DMSO  $d_6$ , 300 MHz) :  $\delta$  = 1,30 (s, 9H, *t*Bu) ; 1,42 (s, 9H, *t*Bu) ; 7,46 (d,  $J$  = 2,2 Hz, 1H,  $\text{Ar}^1\text{H}$ ) ; 7,56 (d,  $J$  = 2,2 Hz, 1H,  $\text{Ar}^1\text{H}$ ) ; 7,67 (d,  $J$  = 8,8 Hz, 2H,  $\text{Ar}^2\text{H}$ ) ; 8,33 (d,  $J$  = 8,8 Hz, 2H,  $\text{Ar}^2\text{H}$ ) ; 9,07 (s, 1H,  $\text{Ar}^1\text{CHN}$ ) ; 13,47 (s, 1H, OH).

**N-(3,5-di-*tert*-butylsalicylidène)-2-méthyl-4-nitroaniline (N° 15)**



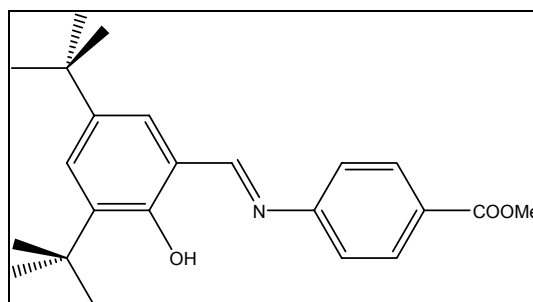
Rendement : 57%.

F : 164 °C.

IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1616 (moyen, C=N) ; 1566 (intense, aromatique) ; 1513 (moyen, aromatique).

RMN  $^1\text{H}$  (DMSO  $d_6$ , 300 MHz) :  $\delta$  = 1,30 (s, 9H, *t*Bu) ; 1,43 (s, 9H, *t*Bu) ; 2,44 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ) ; 7,46 (d,  $J$  = 2,6 Hz, 1H,  $\text{Ar}^1\text{H}$ ) ; 7,57 (m, 2H,  $\text{Ar}^1\text{H} + \text{Ar}^2\text{H}$ ) ; 8,19 (dd,  $J_1$  = 8,8 Hz,  $J_2$  = 2,6 Hz, 1H,  $\text{Ar}^2\text{H}$ ) ; 8,24 (d,  $J$  = 2,6 Hz, 1H,  $\text{Ar}^2\text{H}$ ) ; 8,97 (s, 1H,  $\text{Ar}^1\text{CHN}$ ) ; 13,53 (s, 1H, OH).

**N-(3,5-di-*tert*-butylsalicylidène)-4-aminobenzoate de méthyle (N° 16)**



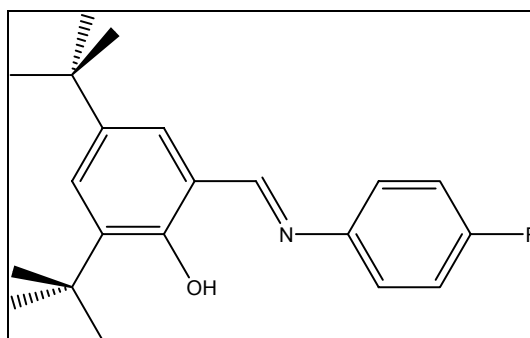
Rendement : 30%.

F : 146 °C.

IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) : 1709 (intense, C=N) ; 1572 (moyen, aromatique) ; 1438 (moyen, aromatique).

RMN  $^1\text{H}$  (DMSO  $d_6$ , 300 MHz) :  $\delta$  = 1,30 (s, 9H, *t*Bu) ; 1,43 (s, 9H, *t*Bu) ; 3,88 (s, 3H,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ) ; 7,44 (s, 1H,  $\text{Ar}^1\text{H}$ ) ; 7,54 (s, 1H,  $\text{Ar}^1\text{H}$ ) ; 7,57 (d,  $J = 8,8$  Hz, 2H,  $\text{Ar}^2\text{H}$ ) ; 8,05 (d,  $J = 8,5$  Hz, 2H,  $\text{Ar}^2\text{H}$ ) ; 9,06 (s, 1H,  $\text{Ar}^1\text{CHN}$ ) ; 13,68 (s, 1H, OH).

**N-(3,5-di-*tert*-butylsalicylidène)-4-fluoroaniline (N° 17)**



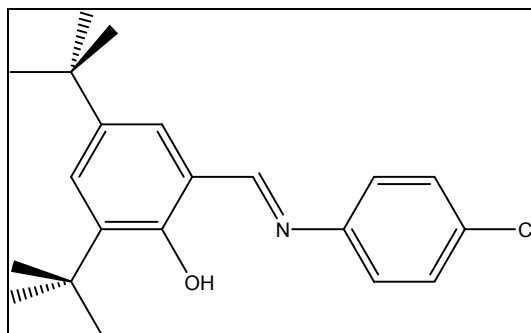
Rendement : 54%.

F : 120 °C.

IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) : 1615 (intense, C=N) ; 1581 (moyen, aromatique) ; 1502 (intense, aromatique).

RMN  $^1\text{H}$  (DMSO  $d_6$ , 300 MHz) :  $\delta$  = 1,29 (s, 9H, *t*Bu) ; 1,42 (s, 9H, *t*Bu) ; 7,30 (t,  $J = 8,6$  Hz, 2H,  $\text{Ar}^2\text{H}$ ) ; 7,40 (d,  $J = 2,2$  Hz, 1H,  $\text{Ar}^1\text{H}$ ) ; 7,51 (m, 3H,  $\text{Ar}^1\text{H} + \text{Ar}^2\text{H}$ ) ; 8,97 (s, 1H,  $\text{Ar}^1\text{CHN}$ ) ; 13,81 (s, 1H, OH).

**N-(3,5-di-*tert*-butylsalicylidène)-4-chloroaniline (N° 18)**



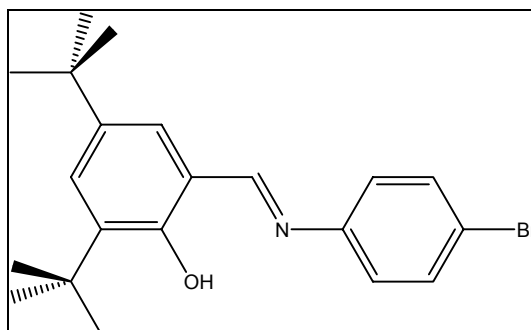
Rendement : 48%.

F : 151 °C.

IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) : 1616 (intense, C=N) ; 1601 (moyen, aromatique) ; 1574 (intense, aromatique).

RMN  $^1\text{H}$  (DMSO  $d^6$ , 300 MHz) :  $\delta$  = 1,29 (s, 9H, *t*Bu) ; 1,42 (s, 9H, *t*Bu) ; 7,42 (m, 3H,  $\text{Ar}^1\text{H}+\text{Ar}^2\text{H}$ ) ; 7,50 (d,  $J = 2,2$  Hz, 1H,  $\text{Ar}^1\text{H}$ ) ; 7,65 (d,  $J = 8,8$  Hz, 2H,  $\text{Ar}^2\text{H}$ ) ; 9,00 (s, 1H,  $\text{Ar}^1\text{CHN}$ ) ; 13,73 (s, 1H, OH).

**N-(3,5-di-*tert*-butylsalicylidène)-4-bromoaniline (N° 19)**



Rendement : 55%.

F : 160 °C.

IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) : 1617 (intense, C=N) ; 1597 (moyen, aromatique) ; 1572 (intense, aromatique).

RMN  $^1\text{H}$  (DMSO  $d^6$ , 300 MHz) :  $\delta$  = 1,29 (s, 9H, *t*Bu) ; 1,42 (s, 9H, *t*Bu) ; 7,41 (d,  $J = 2,5$  Hz, 1H,  $\text{Ar}^1\text{H}$ ) ; 7,50 (m, 5H,  $\text{Ar}^1\text{H}+\text{Ar}^2\text{H}$ ) ; 9,00 (s, 1H,  $\text{Ar}^1\text{CHN}$ ) ; 13,74 (s, 1H, OH).

## Annexe 2 : Données cristallographiques

	<b>4P</b>	<b>2P</b>	<b>4I</b>	<b>4A</b>
Formule	C <sub>20</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O	C <sub>20</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O	C <sub>21</sub> H <sub>24</sub> INO	C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>4</sub>
Masse molaire	310,43	310,43	433,31	271,26
Longueur d'onde (Mo-K $\alpha$ ) /Å	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073
Température /K	173(2)	120	180	180
Système cristallin	trigonal	trigonal	monoclinique	monoclinique
Groupe d'espace	P3 <sub>2</sub>	P3 <sub>2</sub>	P2 <sub>1/c</sub>	Pc
a /Å	16,002(2)	15,682(2)	9,1871(6)	14,739(2)
b /Å	16,002(2)	15,638(2)	12,3803(8)	7,027(1)
c /Å	6,040(1)	6,2694(12)	18,0626(9)	6,096(1)
$\alpha$ /deg	90	90,10	90	90
$\beta$ /deg	90	90,01	103,073(5)	99,21(1)
$\gamma$ /deg	120	120,28	90	90
Volume /Å <sup>3</sup>	1339,4(4)	1327,7(4)	2001,2(2)	623,2(1)
Z	3	3	4	2
$\rho_{\text{calc}}$ /g.cm <sup>-3</sup>	1,155	1,165	1,438	1,446
Nombre de réflexions collectées	8397	11965	10873	5732
Nombre de réflexions indépendantes	2840	3387	2867	1211
R(int)	0,0760	0,4019	0,0334	0,0229
R <sub>1</sub> (I>2 $\sigma$ (I))	0,0544	0,0948	0,0766	0,0305
wR <sub>2</sub> (I>2 $\sigma$ (I))	0,1200	0,1811	0,1412	0,0815
R <sub>1</sub> (toutes les données)	0,0756	0,2977	0,0901	0,0330
wR <sub>2</sub> (toutes les données)	0,01306	0,2650	0,1486	0,0797

## Annexe 3 : Calcul de la contribution des transitions à $\beta_2$

Le calcul de type ZINDO permet d'obtenir pour les 100 premières transitions la force d'oscillateur, l'énergie et le moment dipolaire :

```

-----
              X           Y           Z
( 1)-->( 1 )      3.7713   2.1704   2.7652
ENGY(CM-1)=      0.0      Moment dipolaire de l'état fondamental
OSC              = 0.00000
-----

```

Numéro de la transition

```

( 1)-->( 2 )      2.9304   0.0003   3.4230
ENGY(CM-1)=     30867.1  Moment dipolaire de l'état excité
Energie
OSC              = 0.16616
Force d'oscillateur

```

La contribution des 100 premières transitions à  $\beta_2$  sont calculées, à partir du fichier de données précédent, selon la formule :

$$C_2^i = \frac{(\Delta\mu_i) \times f_i / (E_i)^3}{\sum_{i=1}^{100} (\Delta\mu_i) \times f_i / (E_i)^3}$$

Équation 55

Nous donnons le résultat pour les 20 premières transitions calculées par ZINDO. Les transitions en fond coloré sont celles liées aux bandes du spectre d'absorption. En orange la 1<sup>ère</sup> transition, en bleu la 2<sup>ème</sup> transition et en gris la 3<sup>ème</sup> transition.

4P

Transition ZINDO	E (nm)	Force oscillateur	$\Delta\mu / D$	$C_2^i / \%$
1→2	323,97	0,16616	2,4185	5,6
1→3	320,876	0,03302	2,48952	1,1
1→4	276,587	0,01433	4,36478	0,5
1→5	271,688	0,6279	3,01887	15,7
1→6	265,106	0,02531	1,71973	0,3
1→7	233,618	0,44641	6,21143	14,6
1→8	232,303	0,00386	5,58079	0,1
1→9	229,532	0,40315	2,91812	5,9
1→10	215,423	0,03927	13,7442	2,2
1→11	209,304	0,17534	3,78465	2,5
1→12	207,354	0,04364	2,20146	0,4
1→13	205,232	0,00158	0,919485	0,0
1→14	201,921	0,05455	8,59098	1,6
1→15	197,755	0,57344	1,79506	3,3
1→16	193,43	0,23133	14,5981	10,1
1→17	190,778	0,09867	2,39846	0,7
1→18	188,459	0,35895	7,17583	7,1
1→19	186,184	0,00935	3,88452	0,1
1→20	185,213	0,01875	2,17312	0,1

Annexe 3 : Calcul de la contribution des transitions à  $\beta_2$

**4I**

**2P**

Transition ZINDO	E (nm)	Force oscillateur	$\Delta\mu / D$	$C_2^i / \%$
1→2	329,94	0,1558	4,46416	10,9
1→3	310,592	0,18569	3,2099	7,8
1→4	289,464	0,0108	7,90795	0,9
1→5	276,034	0,1585	0,965581	1,4
1→6	275,278	0,56899	0,913117	4,8
1→7	237,018	0,0002	10,483	0,0
1→8	233,46	0,45569	0,314682	0,8
1→9	228,302	0,03006	5,77947	0,9
1→10	225,823	0,04923	5,36598	1,3
1→11	215,302	0,05978	2,60753	0,7
1→12	212,233	0,33843	2,16098	3,0
1→13	207,661	0,1985	11,0042	8,5
1→14	206,549	0,00221	2,93133	0,0
1→15	201,662	0,1256	5,81819	2,6
1→16	199,859	0,06842	2,29341	0,5
1→17	196,668	0,48276	4,52795	7,2
1→18	193,452	0,00531	17,7186	0,2
1→19	190,291	0,1282	5,47792	2,1
1→20	187,103	0,19408	2,45977	1,4

Transition ZINDO	E (nm)	Force oscillateur	$\Delta\mu / D$	$C_2^i / \%$
1→2	315,9	0,01287	3,78813	1,1
1→3	309,768	0,10403	3,04873	6,8
1→4	277,982	0,30539	2,2594	10,7
1→5	266,015	0,01482	3,41581	0,7
1→6	254,002	0,07423	2,08313	1,8
1→7	237,716	1,03762	0,649935	6,6
1→8	227,923	0,05417	9,38882	4,4
1→9	210,454	0,01993	19,022	2,6
1→10	208,858	0,01794	13,5206	1,6
1→11	208,482	0,00166	3,73281	0,0
1→12	205,86	0,06407	2,82227	1,1
1→13	205,224	0,08706	2,51348	1,4
1→14	200,232	0,04611	1,01491	0,3
1→15	196,202	0,66771	2,70059	9,9
1→16	192,742	0,00602	10,268	0,3
1→17	191,189	0,11647	8,3662	4,9
1→18	189,27	0,07729	2,94253	1,1
1→19	185,893	0,00469	7,04077	0,2
1→20	185,248	0,10166	2,76596	1,3

## Annexe 4 : détermination de $b_{IJK}$ , propriétés ONL sur une maille par calcul ZINDO et détermination de $\beta$ par calcul ZINDO

Les calculs ZINDO donnent habituellement les différents termes du tenseur  $\beta$  pour une fréquence donnée, la valeur de  $\beta_{\text{vect}}$  ( $\beta_x, \beta_y, \beta_z$ ) et la norme de  $\beta$ . Dans notre travail, ces calculs ont été effectués sur une maille entière, pour obtenir les grandeurs analogues sur  $b_{IJK}$  (cf. § 1.1.4.3). Les axes XYZ sont liés au cristal (Figure 111), les calculs ont été effectués à 1907 nm (1064 nm pour l'expérience § 2.6.2) et les valeurs de  $b_{IJK}$  sont données en unités atomiques (u.a., 1 u.a. =  $8,657 \times 10^{-30}$  esu). Les termes prédominants sont sur fond orange (Tableau 34).

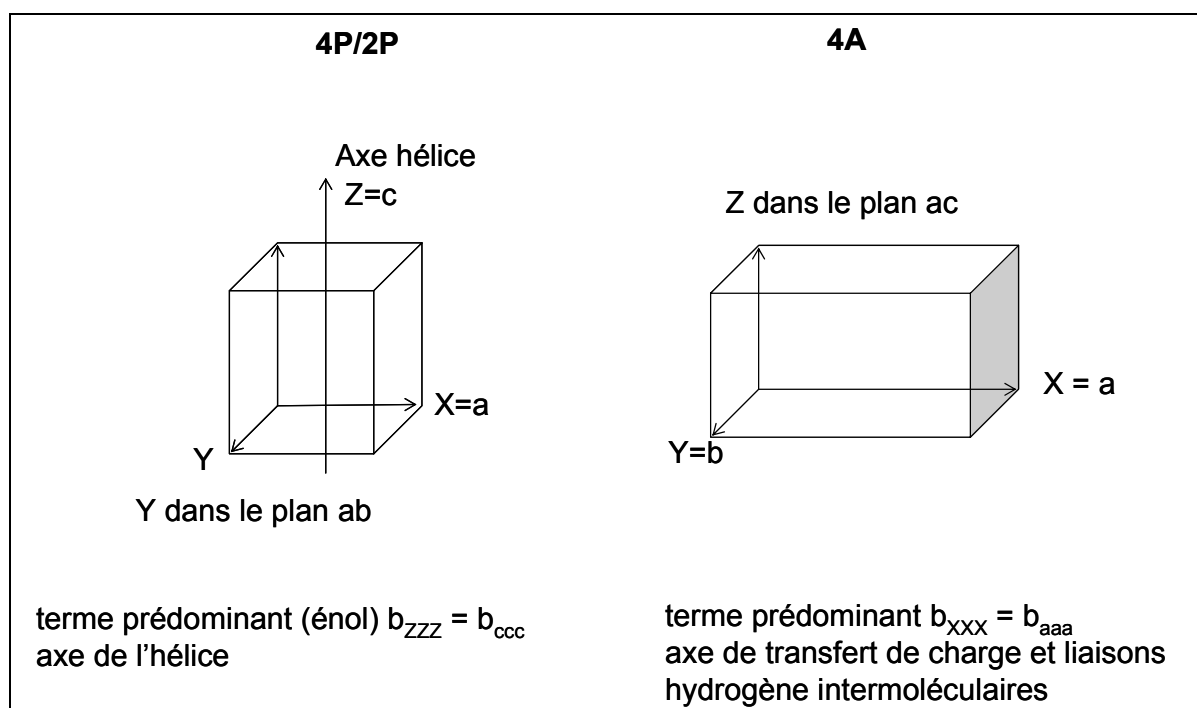


Figure 111 : Correspondance du repère XYZ et les axes cristallographiques.

## Annexe 4 : détermination $\beta_{IJK}$ , propriétés ONL sur une maille

---

Exemple de résultats ZINDO pour  $\beta$  d'une seule molécule : 4P

NUMBER OF MONO-EXCITATIONS = 101 **Nombre de niveaux excités**

THE FREQUENCY FOR THIS COMPUTATION = 0.6491 **Fréquence (eV) = 1907 nm**

INTRINSIC HYPERPOLARIZABILITY IN X, Y, Z DIRECTIONS:

	BETA-X	BETA-Y	BETA-Z	
TOTAL	0.7230	-2.4834	2.3055	<b><math>\beta_{total}</math></b>
TWO-LEVEL	3.0157	-3.3855	4.9709	<b><math>\beta_2</math></b>
OTHER TERM	-2.2928	0.9021	-2.6654	<b><math>\beta_3</math></b>

DC-SHG ALONG THE DIPOLAR DIRECTION:  **$\beta_{\mu}$  EFISH**

TOTAL	TWO-LEVEL	OTHER
0.7199	3.4469	-2.7270 IN (1E-30 CM**5/ESU)
83.3317	398.9881	-315.6564 IN A.U.

INTRINSIC HYPERPOLARIZABILITY, ABS(BETATOT) = 3.4649 IN (1E-30 CM\*\*5/ESU): **Norme de  $\beta$**   
401.066229 IN A.U.



Annexe 4 : détermination  $b_{IJK}$ , propriétés ONL sur une maille

	4P éno1	4P éno1	2P éno1	2P cis-cétone	4A éno1
	1907 nm	1064 nm	1907 nm	1907 nm	1907 nm
b(XXX)	-109,816	-154,936	102,686	400,103	-1559,19
b(YXX)	-94,2759	-91,9563	13,6882	620,38	-5,58278
b(ZXX)	161,205	216,929	242,958	235,567	760,678
b(XYX)	-94,2898	-92,0327	13,698	616,489	-6,44022
b(YYX)	109,711	154,785	-99,0436	-394,556	63,8995
b(ZYX)	-0,037234	-0,065586	6,33744	0,735059	-1,91948
b(XZX)	169,594	261,992	260,348	341,719	792,875
b(YZX)	7,70751	36,5325	14,3118	17,0398	-2,1553
b(ZZX)	-0,083642	-0,147668	-4,30419	-22,4306	101,105
b(XXY)	-94,2898	-92,0327	13,698	616,489	-6,44022
b(YXY)	109,711	154,785	-99,0436	-394,556	63,8995
b(ZXY)	-0,037234	-0,065586	6,33744	0,735059	-1,91948
b(XYY)	109,716	154,808	-99,6558	-395,216	67,0371
b(YYY)	93,8373	91,3647	-34,2689	-632,312	-0,203895
b(ZYY)	160,87	216,461	286,393	253,606	-3,78739
b(XZY)	-7,77996	-36,6535	-2,36987	-15,2211	-2,11146
b(YZY)	169,26	261,534	304,628	361,974	-2,58505
b(ZZY)	-0,345382	-0,520099	-5,4821	-19,1662	-0,572912
b(XXZ)	169,594	261,992	260,348	341,719	792,875
b(YXZ)	7,70751	36,5325	14,3118	17,0398	-2,1553
b(ZXZ)	-0,083642	-0,147668	-4,30419	-22,4306	101,105
b(XYZ)	-7,77996	-36,6535	-2,36987	-15,2211	-2,11146
b(YYZ)	169,26	261,534	304,628	361,974	-2,58505
b(ZYZ)	-0,345382	-0,520099	-5,4821	-19,1662	-0,572912
b(XZZ)	-0,080504	-0,1304	-5,43449	-24,7885	114,623
b(YZZ)	-0,345309	-0,520135	-4,80365	-19,7606	-0,631899
b(ZZZ)	555,909	741,119	496,22	-132,585	-37,32

Tableau 34 : Termes du tenseur  $b_{IJK}$  en unité atomique (u.a.)

## Annexe 5 : Changement de base d'un tenseur, rotation d'un angle $\alpha$ autour de l'axe Z

Soit  $T_{XYZ}$  les 27 termes d'un tenseur d'ordre 3 (Équation 56):

$$\begin{pmatrix} T_{XXX} & T_{XYY} & T_{XZZ} & T_{XYZ} & T_{XZY} & T_{XZX} & T_{XXZ} & T_{XXY} & T_{XYX} \\ T_{YXX} & T_{YYY} & T_{YZZ} & T_{YYZ} & T_{YZY} & T_{YZX} & T_{YXZ} & T_{YXY} & T_{YYX} \\ T_{ZXX} & T_{ZYY} & T_{ZZZ} & T_{ZYZ} & T_{ZZY} & T_{ZZX} & T_{ZXZ} & T_{ZXY} & T_{ZYX} \end{pmatrix} \quad \text{Équation 56}$$

On cherche à déterminer l'expression du tenseur dans la nouvelle base XYZ (liée au laboratoire) à partir des termes du tenseur dans la base X'Y'Z' (lié au cristal) (Équation 57) :

$$T_{XYZ} = \sum_{X',Y',Z'} T_{X'Y'Z'}(X, X')(Y, Y')(Z, Z') \quad \text{Équation 57}$$

$(i, i') = \text{projection de } i \text{ sur } i'$

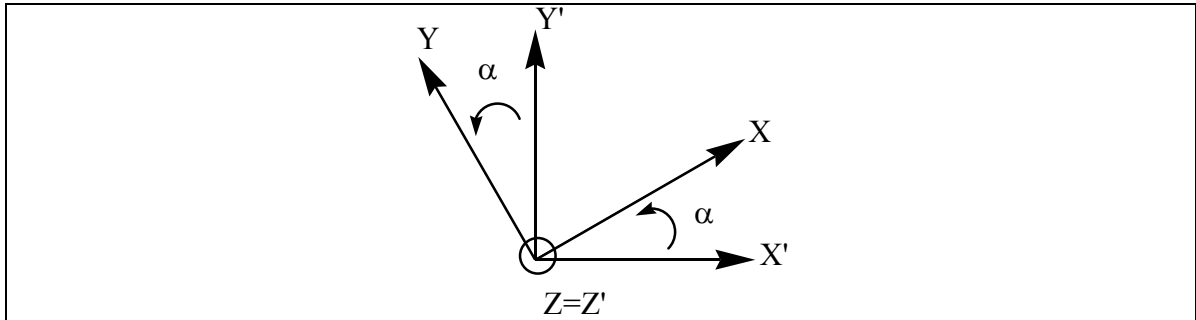


Figure 112 : Changement de base : repère lié au cristal (X'Y'Z') et repère lié au laboratoire (XYZ).

D'après la Figure 112 les termes de projections  $(i, i')$  ont pour valeur (Équation 58) :

$$\begin{aligned} (X, X') &= \cos \alpha \\ (X, Y') &= \sin \alpha \\ (Y, Y') &= \cos \alpha \\ (Y, X') &= -\sin \alpha \\ (Z, Z') &= 1 \end{aligned} \quad \text{Équation 58}$$

Pour  $i = X, X, Y$  ou  $Y$  et pour  $i = X, X, Y$  ou  $Y$ ,  $(i, Z) = (Z, i) = 0$

Annexe 5 : Changement de base d'un tenseur, rotation d'un angle  $\alpha$  autour de l'axe Z

Dans le cas particulier de la GSH, les termes IJK et IKJ sont égaux. Le calcul des termes du tenseur dans la base XYZ à partir des termes du tenseur X'Y'Z' est effectué en utilisant l'Équation 57.

Selon Z :

$$\begin{aligned}
 T_{ZXX} &= T_{Z'X'X'} \cos^2 \alpha + 2T_{Z'X'Y'} \cos \alpha \sin \alpha + T_{Z'Y'Y'} \sin^2 \alpha \\
 T_{ZYY} &= T_{Z'X'X'} \sin^2 \alpha - 2T_{Z'X'Y'} \cos \alpha \sin \alpha + T_{Z'Y'Y'} \cos^2 \alpha \\
 T_{ZXY} &= T_{ZYX} = -T_{Z'X'X'} \cos \alpha \sin \alpha + T_{Z'X'Y'} (\cos^2 \alpha - \sin^2 \alpha) + T_{Z'Y'Y'} \sin \alpha \cos \alpha \\
 T_{ZZY} &= T_{ZYZ} = -T_{Z'X'Z'} \sin \alpha + T_{Z'Y'Z'} \cos \alpha \\
 T_{ZZX} &= T_{ZXX} = T_{Z'X'Z'} \cos \alpha + T_{Z'Y'Z'} \sin \alpha \\
 T_{ZZZ} &= T_{Z'Z'Z'}
 \end{aligned}$$

Selon Y :

$$\begin{aligned}
 T_{YXX} &= -T_{X'X'X'} \cos^2 \alpha \sin \alpha - 2T_{X'X'Y'} \cos \alpha \sin^2 \alpha - T_{X'Y'Y'} \sin^3 \alpha \\
 &+ T_{Y'X'X'} \cos^3 \alpha + 2T_{Y'Y'X'} \sin \alpha \cos^2 \alpha + T_{Y'Y'Y'} \sin^2 \alpha \cos \alpha \\
 T_{YYY} &= -T_{X'X'X'} \sin^3 \alpha + 2T_{X'X'Y'} \cos \alpha \sin^2 \alpha - T_{X'Y'Y'} \sin \alpha \cos^2 \alpha \\
 &+ T_{Y'X'X'} \sin^2 \alpha \cos \alpha - 2T_{Y'Y'X'} \cos^2 \alpha \sin \alpha + T_{Y'Y'Y'} \cos^3 \alpha \\
 T_{YXY} &= T_{YYX} = T_{X'X'X'} \sin^2 \alpha \cos \alpha - T_{X'X'Y'} \sin \alpha \cos^2 \alpha + T_{X'Y'X'} \sin^3 \alpha - T_{X'Y'Y'} \sin^2 \alpha \cos \alpha \\
 &- T_{Y'X'X'} \cos^2 \alpha \sin \alpha + T_{Y'X'Y'} \cos^3 \alpha - T_{Y'Y'X'} \cos \alpha \sin^2 \alpha + T_{Y'Y'Y'} \cos^2 \alpha \sin \alpha \\
 T_{YYZ} &= T_{YZY} = T_{X'Z'X'} \sin^2 \alpha - T_{X'Z'Y'} \sin \alpha \cos \alpha - T_{Y'Z'X'} \cos \alpha \sin \alpha + T_{Y'Z'Y'} \cos^2 \alpha \\
 T_{YXZ} &= T_{YZX} = -T_{X'Z'X'} \cos \alpha \sin \alpha - T_{X'Z'Y'} \sin^2 \alpha + T_{Y'Z'X'} \cos^2 \alpha + T_{Y'Z'Y'} \cos \alpha \sin \alpha \\
 T_{YZZ} &= -T_{X'Z'Z'} \sin \alpha + T_{Y'Z'Z'} \cos \alpha
 \end{aligned}$$

Selon X :

$$\begin{aligned}
 T_{XXX} &= T_{X'X'X'} \cos^3 \alpha + 2T_{X'X'Y'} \sin \alpha \cos^2 \alpha + T_{X'Y'Y'} \cos \alpha \sin^2 \alpha \\
 &+ T_{Y'X'X'} \cos^2 \alpha \sin \alpha + 2T_{Y'Y'X'} \sin^2 \alpha \cos \alpha + T_{Y'Y'Y'} \sin^3 \alpha \\
 T_{XXY} &= T_{X'X'X'} \sin^2 \alpha \cos \alpha - 2T_{X'X'Y'} \sin \alpha \cos^2 \alpha + T_{X'Y'Y'} \cos^3 \alpha \\
 &+ T_{Y'X'X'} \sin^3 \alpha - 2T_{Y'Y'X'} \cos \alpha \sin^2 \alpha + T_{Y'Y'Y'} \cos^2 \alpha \sin \alpha \\
 T_{XXY} &= T_{YYX} = -T_{X'X'X'} \cos^2 \alpha \sin \alpha + T_{X'X'Y'} \cos^3 \alpha - T_{X'Y'X'} \cos \alpha \sin^2 \alpha + T_{X'Y'Y'} \cos^2 \alpha \sin \alpha \\
 &- T_{Y'X'X'} \sin^2 \alpha \cos \alpha + T_{Y'X'Y'} \sin \alpha \cos^2 \alpha - T_{Y'Y'X'} \sin^3 \alpha + T_{Y'Y'Y'} \sin^2 \alpha \cos \alpha \\
 T_{XXZ} &= T_{XZY} = -T_{X'Z'X'} \sin \alpha \cos \alpha + T_{X'Z'Y'} \cos^2 \alpha - T_{Y'Z'X'} \sin^2 \alpha + T_{Y'Z'Y'} \cos \alpha \sin \alpha \\
 T_{XXZ} &= T_{ZXX} = -T_{X'Z'X'} \cos^2 \alpha + T_{X'Z'Y'} \cos \alpha \sin \alpha + T_{Y'Z'X'} \sin \alpha \cos \alpha + T_{Y'Z'Y'} \sin^2 \alpha \\
 T_{XZZ} &= T_{X'Z'Z'} \cos \alpha + T_{Y'Z'Z'} \sin \alpha
 \end{aligned}$$

## Annexe 6 : Liste des publications, communications, séminaires et encadrements

### Articles

1. M. Sliwa, I. Malfant, T. Asahi, H. Masuhara, K. Nakatani *Dynamics of photochromism and thermochromism for salicylidene-aminopyridine* Phys. Chem. Chem. Phys., manuscrit en preparation
2. M. Sliwa, S. Létard, I. Malfant, M. Nierlich, P.G. Lacroix, T. Asahi, H. Masuhara, P. Yu, K. Nakatani *Design, Synthesis, Structural and Nonlinear Optical Properties of Photochromic Crystals: Towards Reversible Molecular Switches* Chemistry of Materials, 2005. **17**(18): p. 4727-4735.
3. M. Sliwa, T. Asahi, H. Masuhara, K. Nakatani *Photochromic dynamics of salicylidene aniline in solid state by using femtosecond transient absorption spectroscopy* Molecular Crystals and Liquid Crystals, 2005. **431**: p. 541-548.
4. P. Feneyrou, F. Soyer, P. Le Barny, E. Ishow, M. Sliwa, J.A. Delaire *Photochromic compounds as optical limiters in the nanosecond time range: the example of mercury dithizonate complex* Photochemistry Photobiologie Science, 2003, **2**, 195-202.

### Communications orales et séminaires

1. 8<sup>ème</sup> Journée francophones des Jeunes Physico-chimistes , Marly le Roi, 28-30 Septembre 2005 : *Photo-/Thermo-commutation à l'état solide de la Génération de Second Harmonique de salicylidène-aminopyridines : investigations fondamentales* M. Sliwa, K. Nakatani, T. Asahi, H. Masuhara, P.G. Lacroix, I. Malfant, R. Pansu, J.A. Delaire, P. Yu.
2. Invitation pour donner une conférence au « Center for Advanced Science and Innovation », Université d'Osaka, 1<sup>er</sup> Septembre 2005 : *Photo- and thermo-switching of Second Harmonic Generation for salicylidene amino-pyridine crystals* M. Sliwa, K. Nakatani, T. Asahi, H. Masuhara, P.G. Lacroix, I. Malfant.
3. Séminaire au Laboratoire de Photochimie et Spectroscopie de l'université Catholique de Leuven, Leuven, 23 Mai 2005 : *Photo- and thermo-switching of*

- Second Harmonic Generation for salicylidene anilines crystals* M. Sliwa, K. Nakatani, T. Asahi, H. Masuhara, P.G. Lacroix, I. Malfant.
4. Séminaire au Groupe d'Optique Non-linéaire et d'Optoélectronique, Strasbourg, 17 Mai 2005 : *Photo-commutation à l'état solide de la Génération de Second Harmonique de salicylidène-anilines* M. Sliwa, K. Nakatani, T. Asahi, H. Masuhara, P.G. Lacroix, I. Malfant.
  5. International Conference on Transient Chemical Structures in Dense Media, Paris, 14-16 Mars 2005 : *Femtosecond transient absorption spectroscopy of photo- and thermo-switchable organic crystals* M. Sliwa, K. Nakatani, T. Asahi, H. Masuhara, P.G. Lacroix, I. Malfant.
  6. Réunion annuelle du GDR-CNRS POM3 (Photochromes organiques : Molecules, Mécanismes, Matériaux), Lille, 14-15 Décembre 2004 : *Photo-commutation à l'état solide de la Génération de Seconde Harmonique (GSH) de salicylidène-anilines (anils) : propriétés photochromes, investigations fondamentales* M. Sliwa, K. Nakatani, J.A. Delaire, P. Yu., T. Asahi, H. Masuhara.
  7. Séminaire interne au laboratoire de Photophysique et de Photochimie Supramoléculaires et Macromoléculaires (PPSM), Cachan, 10 Décembre 2004 : *Eléments de réponse sur l'origine de la photo-modulation de la Génération de Second Harmonique pour les salicylidène-anilines* M. Sliwa, K. Nakatani, T. Asahi, H. Masuhara, P.G. Lacroix, I. Malfant.
  8. Réunion bi-annuelle de la Japan Society of Applied Physics, Sendai (Japon), 1-4 Septembre 2004 : *Reversible Photoswitching of Second Harmonic Generation for Salicylidene Aniline in Crystalline State* M. Sliwa, K. Nakatani, R. Pansu, T. Asahi, H. Masuhara.

## Communications par affiches :

1. 4th International Symposium on Photochromism Photo-switchable Molecular Systems and Devices ISOP'04, Arcachon, 12-15 Septembre 2004 : *Photochromic dynamics of salicylidene aniline in solid state by using a femtosecond transient spectroscopy* M. Sliwa, T. Asahi, H. Masuhara, K. Nakatani.
2. 2nd Symposium International Nanophotonics Symposium, Handai (Japon), 26-28 Juillet 2004 : *Reversible Photoswitching of Second Harmonic Generation for Salicylidene Aniline in Crystalline state* M. Sliwa, K. Nakatani, R. Pansu, T. Asahi, H. Masuhara.

3. Japan-France Conference on Molecular Photonics and Biophotonics at Micro and Nano-scale (JFC2003), Hyogo (Japon), 26-29 Octobre 2003 : *Photochromic single crystals for switching second order nonlinear optical properties* M. Sliwa, E. Ishow, K. Nakatani, R. Pansu, P. Yu.
4. 7th European Conference on Molecular Electronics ECME 2003, Avignon, 10-14 Septembre 2003 : *Photochromic single crystals for switching second order nonlinear optical properties* M. Sliwa, E. Ishow, K. Nakatani, R. Pansu, P. Yu.
5. 2<sup>ème</sup> Journée des Doctorants de Physico-Chimie du Sud de Paris, Orsay, 28 Janvier 2003 : *Etude de monocristaux photochromes actifs en ONL du second ordre* M. Sliwa, J.A. Delaire, E. Ishow, K. Nakatani, R. Pansu, P. Yu.
6. Réunion annuelle du GDR-CNRS POM3 Marseille, 2-3 Décembre 2002 : *Etude de monocristaux photochromes actifs en optique non linéaire du second ordre* M. Sliwa, J.A. Delaire, E. Ishow, K. Nakatani, R. Pansu, P. Yu.

## **Encadrement de stagiaires**

1. Encadrement du DEA d'Arnaud Spangenberg (6 mois), Janvier-Juin 2005 : *Etude de matériaux organiques photochrome et thermochrome actifs en en optiques non linéaire*.
2. Encadrement du stage de licence de Dagnélie Romain (1 mois) Juillet 2005 : *Synthèse et étude de cristaux photochromes actifs en optique non linéaire du second ordre*.

# BIBLIOGRAPHIE

---

## Bibliographie

1. Boyd, R.W., *Nonlinear Optics*. 1992, New York: Academic Press.
2. Shen, Y.R., *The Principles of Nonlinear Optics*, ed. W.c. library. 2002, New York: John Wiley.
3. Burland, D.M., *Special Issue on Optical Nonlinearities in Chemistry*. Chemical Reviews, 1994. **94**(1).
4. Franken, P.A., Weinreich, G., Peters, C.W., and Hill, A.E., *Generation of Optical Harmonics*. Physical Review Letters, 1961. **7**(4): p. 118
5. Zyss, J. and Ledoux, I., *Molécules organiques et traitement optiques*. L'écho des recherches, 1987. **127**: p. 19-30.
6. Ledoux, I., Pinsard-Levenson, R., and Zyss, J., *Matériaux organiques pour les réseaux de communications optiques : de la molécule aux composants*. L'écho des recherches, 1995. **162**: p. 35-48.
7. Nalwa, H.S. and Miyata, S., eds. *Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers*. 1997, CRC Press: Boca Raton.
8. Zyss, J. and Chemla, D.S., eds. *NonLinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*. Vol. Vol 1 et Vol 2. 1987, Academic Press: Orlando.
9. Gilat, S.L., Kawai, S.H., and Lehn, J.M., *Light-Triggered Molecular Devices - Photochemical Switching of Optical and Electrochemical Properties in Molecular Wire Type Diarylethene Species*. Chemistry-a European Journal, 1995. **1**(5): p. 275-284.
10. Houbrechts, S., Clays, K., Persoons, A., Pikramenou, Z., and Lehn, J.M., *Hyper-Rayleigh scattering investigation of nitrobenzyl pyridine model compounds for optical modulation of the hyperpolarisability*. Chemical Physics Letters, 1996. **258**(3-4): p. 485-489.
11. Majumdar, D., Lee, H.M., Kim, J., Kim, K.S., and Mhin, B.J., *Photoswitch and nonlinear optical switch: Theoretical studies on 1,2-bis-(3-thienyl)-ethene derivatives*. Journal of Chemical Physics, 1999. **111**(13): p. 5866-5872.
12. Delaire, J.A., Fanton-Maltey, I., Chauvin, J., Nakatani, K., and Irie, M., *Nonlinear optical properties of diarylethenes*. Molecular Crystals and Liquid Crystals, 2000. **345**: p. 557-562.
13. Coe, B.J., *Molecular materials possessing switchable quadratic nonlinear optical properties*. Chemistry-a European Journal, 1999. **5**(9): p. 2464-2471.
14. Asselberghs, I., Clays, K., Persoons, A., Ward, M.D., and McCleverty, J., *Switching of molecular second-order polarizability in solution*. Journal of Materials Chemistry, 2004. **14**(19): p. 2831-2839.
15. Weyland, T., Ledoux, I., Brasselet, S., Zyss, J., and Lapinte, C., *Nonlinear optical properties of redox-active mono-, bi-, and trimetallic sigma-acetylide complexes connected through a phenyl ring in the Cp\*(dppe)Fe series. An example of electro-switchable NLO response*. Organometallics, 2000. **19**(24): p. 5235-5237.
16. Paul, F., Costuas, K., Ledoux, I., Deveau, S., Zyss, J., Halet, J.F., and Lapinte, C., *Redox-switchable second-order molecular polarizabilities with electron-rich iron sigma-aryl acetylides*. Organometallics, 2002. **21**(24): p. 5229-5235.
17. Asselberghs, I., Clays, K., Persoons, A., McDonagh, A.M., Ward, M.D., and McCleverty, J.A., *In situ reversible electrochemical switching of the molecular first hyperpolarizability*. Chemical Physics Letters, 2003. **368**(3-4): p. 408-411.
18. Hurst, S.K., Cifuentes, M.P., Morrall, J.P.L., Lucas, N.T., Whittall, I.R., Humphrey, M.G., Asselberghs, I., Persoons, A., Samoc, M., Luther-Davies, B., and Willis, A.C., *Organometallic complexes for nonlinear optics. 22. Quadratic and cubic hyperpolarizabilities of trans-bis(bidentate phosphine)ruthenium*



## Bibliographie

---

- sigma-arylvinylidene and sigma-arylalkynyl complexes*. *Organometallics*, 2001. **20**(22): p. 4664-4675.
19. Asselberghs, I., Zhao, Y., Clays, K., Persoons, A., Comito, A., and Rubin, Y., *Reversible switching of molecular second-order nonlinear optical polarizability through proton-transfer*. *Chemical Physics Letters*, 2002. **364**(3-4): p. 279-283.
  20. Meredith, G.R., Krongauz, V., and Williams, D.J., *Characterization of Quasi-Crystal Structure by Optical Frequency Doubling*. *Chemical Physics Letters*, 1982. **87**(3): p. 289-294.
  21. Sakaguchi, H., Gomezjahn, L.A., Prichard, M., Penner, T.L., Whitten, D.G., and Nagamura, T., *Subpicosecond Photoinduced Switching of 2nd-Harmonic Generation from a Ruthenium Complex in Supported Langmuir-Blodgett-Films*. *Journal of Physical Chemistry*, 1993. **97**(8): p. 1474-1476.
  22. Sato, O., Baba, R., Hashimoto, K., and Fujishima, A., *Observation of the Trans-Cis Photoisomerization of Azobenzene Derivative in Langmuir-Blodgett-Film by the Optical 2nd-Harmonic Generation*. *Denki Kagaku*, 1994. **62**(6): p. 530-531.
  23. Yamada, K., Otsubo, H., Yonemura, H., Yamada, S., and Matsuo, T., *Nonlinear optical responses of dialkoxyazobenzene isomers adsorbed to interface between heptane and viologen-modified quartz plates*. *Chemistry Letters*, 1997(5): p. 451-452.
  24. Abe, J., Hasegawa, M., Matsushima, H., Shirai, Y., Nemoto, N., Nagase, Y., and Takamiya, N., *Investigation of Dipolar Alignment of Mesogenic Chromophores in Side-Chain Liquid-Crystalline Polysiloxane Using Electric-Field-Induced 2nd-Harmonic Generation*. *Macromolecules*, 1995. **28**(8): p. 2938-2943.
  25. Loucif-Saibi, R., Nakatani, K., Delaire, J.A., Dumont, M., and Sekkat, Z., *Photoisomerization and 2nd Harmonic-Generation in Disperse Red One-Doped and One-Functionalized Poly(Methyl Methacrylate) Films*. *Chemistry of Materials*, 1993. **5**(2): p. 229-236.
  26. Hasegawa, M., Nemoto, N., Nagase, Y., Shirai, Y., Ikeda, T., and Abe, J., *Orientational dynamics in the crystalline and amorphous states of side-chain liquid crystalline polysiloxane probed by second harmonic generation*. *Polymer*, 1999. **40**(1): p. 219-225.
  27. Nakatani, K. and Delaire, J.A., *Reversible Photoswitching of Second-Order Nonlinear Optical Properties in an Organic Photochromic Crystal*. *Chem. Mater.*, 1997. **9**(12): p. 2682-2684.
  28. Poineau, F., Nakatani, K., and Delaire, J.A., *Photochromic materials for reversible switching of second order nonlinear optical properties*. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2000. **344**: p. 89-94.
  29. Sliwa, M., Letard, S., Malfant, I., Nierlich, M., Lacroix, P.G., Asahi, T., Masuhara, H., Yu, P., and Nakatani, K., *Design, synthesis, structural and nonlinear optical properties of photochromic crystals: Toward reversible molecular switches*. *Chemistry of Materials*, 2005. **17**(18): p. 4727-4735.
  30. Sanguinet, L., Pozzo, J.L., Rodriguez, V., Adamietz, F., Castet, F., Ducasse, L., and Champagne, B., *Acido- and phototriggered NLO properties enhancement*. *Journal of Physical Chemistry B*, 2005. **109**(22): p. 11139-11150.
  31. Brown, G.H., ed. *Photochromism*. 1971, Wiley-Interscience: New York, NY.
  32. Dürr, H. and Bouas-Laurent, H., eds. *Photochromism: Molecules and Systems*. 1990, Elsevier: Amsterdam, The Netherlands.
  33. Crano, J.C. and Guglielmetti, R.J., eds. *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds*. 1998, Plenum: New York, NY.
  34. Bouas-Laurent, H. and Dürr, H., *Organic photochromism*. *Pure and Applied Chemistry*, 2001. **73**(4): p. 639-665.
  35. Irie, M., *Photochromism: Memories and switches - Introduction*. *Chemical Reviews*, 2000. **100**(5): p. 1683-1683.
  36. Chu, N.Y.C., *Spirooxazines*, in *Photochromism: Molecules and Systems*, H. Dürr and H. Bouas-Laurent, Editors. 1990, Elsevier: Amsterdam, The Netherlands. p. 879-881.

## Bibliographie

---

37. Guglielmetti, R.J., *Spiroyrans and related compounds*, in *Photochromism: Molecules and Systems*, H. Durr and H. Bouas-Laurent, Editors. 1990, Elsevier: Amsterdam, The Netherlands. p. 855-876.
38. Gavazzotti, A., *Are Crystal-Structures Predictable*. *Accounts of Chemical Research*, 1994. **27**(10): p. 309-314.
39. Feringa, B.L., ed. *Molecular Switches*. 2001, Wiley-VCH: Weinheim, Germany.
40. Hadjoudis, E. and Mavridis, I.M., *Photochromism and thermochromism of Schiff bases in the solid state: structural aspects*. *Chemical Society Reviews*, 2004. **33**(9): p. 579-588.
41. Hadjoudis, E., *Photochromic and Thermochromic Anils*. *Molecular Engineering*, 1995. **5**: p. 301-337.
42. Cohen, M.D., Schmidt, G.M.J., and Flavian, S., *Topochemistry. Part VI.\* Experiments on Photochromy and Thermochromy of Crystalline Anils of Salicylaldehydes*. *J. Chem. Soc.*, 1964: p. 2041-2051.
43. Kleinman, D.A., Ashkin, A., and Boyd, G.D., *2nd-Harmonic Generation of Light by Focused Laser Beams*. *Physical Review*, 1966. **145**(1): p. 338-&.
44. Zyss, J. and Oudar, J.L., *Relations between Microscopic and Macroscopic Lowest-Order Optical Nonlinearities of Molecular-Crystals with One-Dimensional or Two-Dimensional Units*. *Physical Review A*, 1982. **26**(4): p. 2028-2048.
45. Chemla, D.S., Oudar, J.L., and Zyss, J., *Molecular engineering for modern optics*. *L'écho des recherches*, 1981: p. 47-60.
46. Singer, K.D., Sohn, J.E., King, L.A., Gordon, H.M., Katz, H.E., and Dirk, C.W., *2nd-Order Nonlinear-Optical Properties of Donor-Substituted and Acceptor-Substituted Aromatic-Compounds*. *Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics*, 1989. **6**(7): p. 1339-1350.
47. Ledoux, I. and Zyss, J., *Multipolar engineering of molecules and materials for quadratic nonlinear optics*. *Comptes Rendus Physique*, 2002. **3**(4): p. 407-427.
48. Andraud, C., Zabulon, T., Collet, A., and Zyss, J., *Nonlinear optical properties of polyenooctupoles: a multipolar tensorial quantum analysis*. *Chemical Physics*, 1999. **245**(1-3): p. 243-261.
49. Robinson, B.H., Dalton, L.R., Harper, A.W., Ren, A., Wang, F., Zhang, C., Todorova, G., Lee, M., Aniszfeld, R., Garner, S., Chen, A., Steier, W.H., Houbrecht, S., Persoons, A., Ledoux, I., Zyss, J., and Jen, A.K.Y., *The molecular and supramolecular engineering of polymeric electro-optic materials*. *Chemical Physics*, 1999. **245**(1-3): p. 35-50.
50. Le Bozec, H., Le Bouder, T., Maury, O., Ledoux, I., and Zyss, J., *Coordination chemistry for nonlinear optics: a powerful tool for the design of octupolar molecules and supramolecules*. *Journal of Optics a-Pure and Applied Optics*, 2002. **4**(6): p. S189-S196.
51. Le Bozec, H., Renouard, T., Bourgault, M., Dhenaut, C., Brasselet, S., Ledoux, I., and Zyss, J., *Molecular engineering of octupolar tris(bipyridyl) metal complexes*. *Synthetic Metals*, 2001. **124**(1): p. 185-189.
52. Le Bouder, T., Maury, O., Bondon, A., Costuas, K., Amouyal, E., Ledoux, I., Zyss, J., and Le Bozec, H., *Synthesis, photophysical and nonlinear optical properties of macromolecular architectures featuring octupolar tris(bipyridine) ruthenium(II) moieties: Evidence for a supramolecular self-ordering in a dendritic structure*. *Journal of the American Chemical Society*, 2003. **125**(40): p. 12284-12299.
53. Hennrich, G., Asselberghs, I., Clays, K., and Persoons, A., *Tuning Octopolar Chromophores: Synthesis and Spectroscopic Characterization of Persubstituted 1,3,5-Tris(ethynylphenyl)benzenes*. *Journal of Organic Chemistry*, 2004. **69**: p. 5077-5081.
54. Zyss, J., Van, T.C., Dhenaut, C., and Ledoux, I., *Harmonic Rayleigh-Scattering from Nonlinear Octupolar Molecular Media - the Case of Crystal Violet*. *Chemical Physics*, 1993. **177**(1): p. 281-296.

## Bibliographie

---

55. Morley, J.O. and Pugh, D., *Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers*, H.S. Nalwa and S. Miyata, Editors. 1997, CRC Press: Boca Raton. p. 29-57.
56. Kanis, D.R., Ratner, M.A., and Marks, T.J., *Special Issue on Optical Nonlinearities in Chemistry*. Chemical Reviews, 1994. **94**(1): p. 195-243.
57. Oudar, J.L. and Chemla, D.S., *Hyperpolarizabilities of Nitroanilines and Their Relations to Excited-State Dipole-Moment*. Journal of Chemical Physics, 1977. **66**(6): p. 2664-2668.
58. Cho, M.H., An, S.Y., Lee, H., Ledoux, I., and Zyss, J., *Nonlinear optical properties of tetrahedral donor-acceptor octupolar molecules: Effective five-state model approach*. Journal of Chemical Physics, 2002. **116**(21): p. 9165-9173.
59. Viau, L., Bidault, S., Maury, O., Brasselet, S., Ledoux, I., Zyss, J., Ishow, E., Nakatani, K., and Le Bozec, H., *All-optical orientation of photoisomerizable octupolar zinc(II) complexes in polymer films*. Journal of the American Chemical Society, 2004. **126**(27): p. 8386-8387.
60. Aktsipetrov, O.A., Akhmediev, N.N., Mishina, E.D., and Novak, V.R., *2nd-Harmonic Generation on Reflection from a Monomolecular Langmuir Layer*. Jetp Letters, 1983. **37**(4): p. 207-209.
61. Lundquist, P.M., Yitszchaik, S., Zhang, T., Kanis, D.R., Ratner, M.A., Marks, T.J., and Wong, G.K., *Dispersion of second-order optical nonlinearity in chromophoric self-assembled films by optical parametric amplification: experimental and theory*. Applied Physics Letters, 1994. **64**: p. 2194.
62. Fiorini, C., Charra, F., Nunzi, J.M., Samuel, I.D.W., and Zyss, J., *Light-induced second-harmonic generation in an octupolar dye*. Optics Letters, 1995. **20**(24): p. 2469-2471.
63. Oudar, J.L. and Hierle, R., *An efficient organic crystal for nonlinear optics: methyl-(2,4-dinitrophenyl)-aminopropanoate*. Journal of Applied Physics, 1977. **48**: p. 2699.
64. Zyss, J., Ledoux, I., Hierle, R.B., Raj, R.K., and Oudar, J.L., *Optical Parametric Interactions in 3-Methyl-4-Nitropyridine-1-Oxide (Pom) Single-Crystals*. Ieee Journal of Quantum Electronics, 1985. **21**(8): p. 1286-1295.
65. Ledoux, I., Lepers, C., Perigaud, A., Badan, J., and Zyss, J., *Linear and Nonlinear Optical-Properties of N-4-Nitrophenyl L-Prolinol Single-Crystals*. Optics Communications, 1990. **80**(2): p. 149-154.
66. Marder, S.R., Perry, J.W., and Yakymyshyn, C.P., *Organics salts with large second-order optical nonlinearities*. Chemistry of Materials, 1994. **6**: p. 1137.
67. QuinteroTorres, R. and Thakur, M., *Nonlinear optical studies of single crystal films of N-(4-nitrophenyl)-L-prolinol*. Applied Physics Letters, 1996. **69**(14): p. 1994-1996.
68. Bavli, R. and Band, Y.B., *Relationship between 2nd-Harmonic Generation and Electric-Field-Induced 2-Harmonic Generation*. Physical Review A, 1991. **43**(1): p. 507-514.
69. Kondo, T., Morita, R., Ogasawara, N., Umegaki, S., and Ito, R., *Measurement of second-order nonlinear optical coefficients*. Solid State Physics, 1989. **vol.24, no.11**: p. 899-902.
70. Terhune, R.W., Maker, P.D., and Savage, C.M., *Measurements of Nonlinear Light Scattering*. Physical Review Letters, 1965. **14**(17): p. 681-&.
71. Guggenheim, E.A., *A Proposed Simplification in the Procedure for Computing Electric Dipole Moments*. Transactions of the Faraday Society, 1949. **45**(8): p. 714-720.
72. Kurtz, S.K. and Perry, T.T., *A Powder Technique for Evaluation of Nonlinear Optical Materials*. Journal of Applied Physics, 1968. **39**(8): p. 3798-&.
73. Gilat, S.L., Kawai, S.H., and Lehn, J.M., *Light-Triggered Electrical and Optical Switching Devices*. Journal of the Chemical Society-Chemical Communications, 1993(18): p. 1439-1442.
74. Hendrickx, E., Clays, K., Persoons, A., Dehu, C., and Bredas, J.L., *The Bacteriorhodopsin Chromophore Retinal and Derivatives - an Experimental and*

## Bibliographie

---

- Theoretical Investigation of the 2nd-Order Optical-Properties.* Journal of the American Chemical Society, 1995. **117**(12): p. 3547-3555.
75. Song, Q., Wan, C.Z., and Johnson, C.K., *Time-Resolved 2nd-Harmonic Generation in the Randomly Oriented Purple Membrane.* Journal of Physical Chemistry, 1994. **98**(8): p. 1999-2001.
76. Nakatani, K. and Delaire, J.A., *Reversible photoswitching of second-order nonlinear optical properties in an organic photochromic crystal.* Chemistry of Materials, 1997. **9**(12): p. 2682-+.
77. Fritzche, J., *Note sur les carbures d'hydrogène solides, tirés du gaudron de houille.* Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, 1867. **69**: p. 1035-1037.
78. ter Meer, E., Ann. Chemie, 1876. **181**: p. 122.
79. Phipson, T.L., Chem. BNews, 1881. **43**: p. 283.
80. Marckwald, W.Z., *Über phototropie.* Zeitschrift für Physik Chemie, 1899. **30**: p. 140-145.
81. Hirshberg, Y. and Fischer, E., *Photochromism and Reversible Multiple Internal Transitions in Some Spiropyrans at Low Temperatures .1.* Journal of the Chemical Society, 1954(jan): p. 297-303.
82. Hirshberg, Y. and Fischer, E., *Photochromism and Reversible Multiple Internal Transitions in Some Spiropyrans at Low Temperatures .2.* Journal of the Chemical Society, 1954(sep): p. 3129-3137.
83. Hirshberg, Y. and Fischer, E., *Thermochromism and Photochromism.* Journal of Chemical Physics, 1955. **23**(9): p. 1723-1723.
84. Chu, N.Y.C., *Chapitre 10,* in *Photochromism: Molecules and Systems.* 1990, Elsevier: Amsterdam, The Netherlands. p. 879-881.
85. Irie, M., *Diarylethenes for memories and switches.* Chemical Reviews, 2000. **100**(5): p. 1685-1716.
86. Yokoyama, Y. and Kose, M., *Reversible control of properties of materials by thermally irreversible photochromism.* Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry, 2004. **166**(1-3): p. 9-18.
87. Yokoyama, Y., *Fulgides for memories and switches.* Chemical Reviews, 2000. **100**(5): p. 1717-1739.
88. Yokoyama, Y. and Kurita, Y., *Photochromic Fulgides Applicable to Optical Information-Storage - Discovery of New Nondestructive Readout Method.* Nippon Kagaku Kaishi, 1992(10): p. 998-1006.
89. Luo, S.J., Chen, K.X., Cao, L.C., Liu, G.D., He, Q.S., Jin, G.F., Zeng, D.X., and Chen, Y., *Photochromic diarylethene for rewritable holographic data storage.* Optics Express, 2005. **13**(8): p. 3123-3128.
90. Shiono, T., Itoh, T., and Nishino, S., *Two-photon absorption recording in photochromic diarylethenes using laser diode for three-dimensional optical memory.* Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers, 2005. **44**(5B): p. 3559-3563.
91. Yokoyama, Y., Goto, T., Inoue, T., Yokoyama, M., and Kurita, Y., *Fulgides as Efficient Photochromic Compounds - Role of the Substituent on Furylalkylidene Moiety of Furylfulgides in the Photoreaction.* Chemistry Letters, 1988(6): p. 1049-1052.
92. Inada, T., Uchida, S., and Yokoyama, Y., *Perfect on/off switching of emission of fluorescence by photochromic reaction of a binaphthol-condensed fulgide derivative.* Chemistry Letters, 1997(4): p. 321-322.
93. Senior, A. and Sheppard, F.G., *Studies in Phototropy and Thermotropy. Part I. Arylidene- and Naphtylidene-amines.* J. Chem. Soc., 1909: p. 1943-1955.
94. Senior, A., Sheppard, F.G., and Clarke, R., *Studies in Phototropy and Thermotropy. Part III. Arylideneamines.* J. Chem. Soc., 1912: p. 1950-1958.
95. Andes, R.V. and Manikowski, D.M., *Photochromism of salicylidene aniline.* Applied Optics, 1968. **7**(6): p. 1179-1183.
96. Chichibabin, A.E., Kunidzhi, B.M., and Benewolenskaja, S., W. Ber. Dtsch Chem. Ges., 1925. **28**: p. 1580.

## Bibliographie

---

97. Naumov, P., Sekine, A., Uekusa, H., and Ohashi, Y., *Structure of the photocolored 2-(2',4'-dinitrobenzyl)pyridine crystal: Two-photon induced solid-state proton transfer with minor structural perturbation*. Journal of the American Chemical Society, 2002. **124**(29): p. 8540-8541.
98. Benard, S. and Yu, P., *A spirooxazine showing crystalline state photochromism*. Chemical Communications, 2000(1): p. 65-66.
99. Godsi, O., Peskin, U., Kapon, M., Ezra, N.A., and Eichen, Y., *Site effects in controlling the chemical reactivity in crystals: solid-state photochromism of N-(n-propyl)nitrospiropyrane*. Chemical Communications, 2001(20): p. 2132-2133.
100. Irie, M., Uchida, K., Eriguchi, T., and Tsuzuki, H., *Photochromism of Single-Crystalline Diarylethenes*. Chemistry Letters, 1995(10): p. 899-900.
101. Irie, M. and Kobatake, S., *Photochromism in a crystalline phase*. Journal of the Crystallographic Society of Japan, 2002. **vol.44, no.1**: p. 61-64.
102. M. D. Cohen and Schmidt, G.M.J., *Photochromy and thermochromy of anils I*. J. Phys. Chem., 1962. **66**(12): p. 2442-2446.
103. Hadjoudis, E., *Photochromism and thermochromism of N-salicylideneanilines and N-salicylideneamino-pyridines*. Journal of Photochemistry, 1981. **17**(2): p. 355-363.
104. Cohen, M.D. and Flavian, S., *Topochemistry .25. Absorption Spectra of Some N-Salicylideneanilines and Related Anils in Solution*. Journal of the Chemical Society B-Physical Organic, 1967(4): p. 321.
105. Nakagaki, R., Kobayashi, T., Nakamura, J., and Nagakura, S., *Spectroscopic and Kinetic Studies of Photochromism of N-Salicylideneanilines and Related Compounds*. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1977. **50**(8): p. 1909-1912.
106. Hadjoudis, E. and Hayon, E., *Flash Photolysis of Some Photochromic N-Benzylideneanilines*. Journal of Physical Chemistry, 1970. **74**(17): p. 3184-&.
107. Cohen, M.D. and Schmidt, G.M.J., *Photochromy and Thermochromy of Anils*. Journal of Physical Chemistry, 1962. **66**(12): p. 2442.
108. Mitra, S. and Tamai, N., *Dynamics of photochromism in salicylideneaniline: A femtosecond spectroscopic study*. Phys. Chem. Chem. Phys., 2003. **5**(20): p. 4647 - 4652.
109. Fujiwara, T., Harada, J., and Ogawa, K., *Solid-state thermochromism studied by variable-temperature diffuse reflectance spectroscopy. A new perspective on the chromism of salicylideneanilines*. Journal of Physical Chemistry B, 2004. **108**(13): p. 4035-4038.
110. Cohen, M.D., Schmidt, G.M.J., and Hirshberg, Y., *Topochemistry .7. Photoactivity of Anils of Salicylaldehydes in Rigid Solutions*. Journal of the Chemical Society, 1964(JUN): p. 2051.
111. Sekikawa, T., Kobayashi, T., and Inabe, T., *Femtosecond Fluorescence Study of Proton-Transfer Process in Thermochromic Crystalline Salicylideneanilines*. J. Phys. Chem. B, 1997. **101**(50): p. 10645 -10652.
112. Hadjoudis, E., Moustakalimavridis, I., and Xexakis, J., *Effect of Crystal and Molecular-Structure on the Thermochromism and Photochromism of Some Salicylidene-2-Aminopyridines*. Israel Journal of Chemistry, 1979. **18**(3-4): p. 202-207.
113. Fukuda, H., Amimoto, K., Koyama, H., and Kawato, T., *Crystalline photochromism of N-salicylidene-2,6-dialkylanilines: advantage of 2,6-dialkyl substituents of aniline for preparation of photochromic Schiff base crystals*. Organic & Biomolecular Chemistry, 2003. **1**(9): p. 1578-1583.
114. Kawato, T., Koyama, H., Kanatomi, H., Tagawa, H., and Iga, K., *Photoisomerization and thermoisomerization III. tert-butyl method of selective preparation of photochromic crystalline salicylideneanilines and elucidation of substituent effects on the kinetics of the colour-change process*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 1994. **78**(1): p. 71-77.

## Bibliographie

115. Kawato, T., Koyama, H., Kanatomi, H., and Isshiki, M., *Photoisomerization and thermoisomerization I: Unusual photochromism of N-(3,5-di-tert-butyl-salicylidene) amines*. Journal of Photochemistry, 1985. **28**(1): p. 103-110.
116. Ottolengi, M and McClure, D.S., *Photochromism .2. Photochemistry of Salicylideneaniline*. Journal of Chemical Physics, 1967. **46**(12): p. 4620.
117. Ottolengi, M and McClure, D.S., *Photochromism .I. Spectroscopy and Energy Levels of Salicylideneaniline*. Journal of Chemical Physics, 1967. **46**(12): p. 4613.
118. Higelin, D. and Sixl, H., *Spectroscopic Studies of the Photochromism of N-Salicylideneaniline Mixed-Crystals and Glasses*. Chemical Physics, 1983. **77**(3): p. 391-400.
119. Ziolk, M., Kubicki, J., Maciejewski, A., Naskrecki, R., and Grabowska, A., *An ultrafast excited state intramolecular proton transfer (ESPIT) and photochromism of salicylideneaniline (SA) and its "double" analogue salicylaldehyde azine (SAA). A controversial case*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2004. **6**(19): p. 4682-4689.
120. Vargas, V., *Time-Resolved Fluorescence of Salicylideneaniline Compounds in Solution*. J. Phys. Chem. A, 2004. **108**(2): p. 281 -288.
121. Okabe, C., Nakabayashi, T., Inokuchi, Y., Nishi, N., and Sekiya, H., *Ultrafast excited-state dynamics in photochromic N-salicylideneaniline studied by femtosecond time-resolved REMPI spectroscopy*. Journal of Chemical Physics, 2004. **121**(19): p. 9436-9442.
122. Zgierski, M.Z. and Grabowska, A., *Photochromism of salicylideneaniline (SA). How the photochromic transient is created: A theoretical approach*. Journal of Chemical Physics, 2000. **112**(14): p. 6329-6337.
123. Otsubo, N., Okabe, C., Mori, H., Sakota, K., Amimoto, K., Kawato, T., and Sekiya, H., *Excited-state intramolecular proton transfer in photochromic jet-cooled N-salicylideneaniline*. Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry, 2002. **154**(1): p. 33-39.
124. Cohen, M.D., *Topochemistry. Part XXVIII. The system : 4-Chloro-N-salicylideneaniline-4-Bromo-N-salicylideneaniline*. J. Chem. Soc. B, 1968: p. 373-376.
125. Mooustakali-Mavridis, I., Hadjoudis, B., and Mavridis, A., *Structure of thermochromic Schiff bases. II. Structures of N-salicylidene-3-aminopyridine and N-(5-methoxysalicylidene)-3-aminopyridine*. Acta Crystallographica Section B, 1980. **36**(5): p. 1126-1130.
126. Moustakalimavridis, I. and Hadjoudis, E., *The Crystal-Structures of N-(4-Nitrobenzylidene)-2-Methoxy-5-Aminopyridine*. Molecular Crystals and Liquid Crystals, 1988. **156**: p. 35-38.
127. Artus, G.R.J., Rauch, M.U., and Herrmann, W.A., *Crystal structure of 1,3-bis N,N'-(3,5-di-tert-butyl)salicylideneimine -2,2-dimethylpropane, C<sub>35</sub>H<sub>54</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>*. Zeitschrift Fur Kristallographie-New Crystal Structures, 1997. **212**(2): p. 227-228.
128. Gali, N., Matkovi-alogovi, D., and Cimerman, Z., *Structural characteristics of N,N'-bis(salicylidene)-2,6-pyridinediamine*. Journal of Molecular Structure, 1997. **406**(1-2): p. 153-158.
129. Goto, T. and Tashiro, Y., *Photochromism of N-salicylideneaniline single crystal*. Journal of Luminescence, 1997. **72-4**: p. 921-922.
130. Ogawa, K., Kasahara, Y., Ohtani, Y., and Harada, J., *Crystal structure change for the thermochromy of N-salicylideneanilines. The first observation by x-ray diffraction*. Journal of the American Chemical Society, 1998. **120**(28): p. 7107-7108.
131. Harada, J., Uekusa, H., and Ohashi, Y., *X-ray analysis of structural changes in photochromic salicylideneaniline crystals. Solid-state reaction induced by two-photon excitation*. Journal of the American Chemical Society, 1999. **121**(24): p. 5809-5810.
132. Kabak, M., Elmali, A., and Elerman, Y., *Keto-enol tautomerism, conformations and structure of N-(2-hydroxy-5-methylphenyl),2-hydroxybenzaldehydeimine*. Journal of Molecular Structure, 1999. **477**(1-3): p. 151-158.

## Bibliographie

---

133. Ogawa, K., Harada, J., Tamura, I., and Noda, Y., *X-ray crystallographic analysis of the NH form of a salicylideneaniline at 15 K*. Chemistry Letters, 2000(5): p. 528-529.
134. Nazir, H., Yildiz, M., Yilmaz, H., Tahir, M.N., and Ulku, D., *Intramolecular hydrogen bonding and tautomerism in Schiff bases. Structure of N-(2-pyridil)-2-oxo-1-naphthylidenemethylamine*. Journal of Molecular Structure, 2000. **524**: p. 241-250.
135. Ünver, H., Kabak, M., Zengin, D.M., and Durlu, T.N., *Crystal Structure and Tautomerism of 1-[N-(4-Iodophenyl)]aminomethylidene-2(1H)naphthalenone*. Z. Naturforsch, 2001. **56(b)**: p. 1003-1008.
136. Sakagami, S., Koga, T., and Takase, A., *Liquid crystalline properties and photochromism of 4-cyano- and 4-nitro-N-(4-alkoxysalicylidene) anilines*. Molecular Crystals and Liquid Crystals, 2002. **382**: p. 125-133.
137. Inabe, T., Luneau, I., Mitani, T., Maruyama, Y., and Takeda, S., *Proton-Transfer in N-(2-Hydroxy-1-Naphthylmethylene)-1-Pyrenamine and N,N'-Bis(2-Hydroxy-1-Naphthylmethylene)-P-Phenylenediamine Crystals*. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1994. **67(3)**: p. 612-621.
138. Bregman, J., Leiserow, L., and Osaki, K., *Topochemistry .10. Crystal + Molecular Structures of 2-Chloro-N-Salicylideneaniline*. Journal of the Chemical Society, 1964(JUN): p. 2086.
139. Lindeman, S.V., Shklover, V.E., Struchkov, Y.T., Kravcheny, S.G., and Potapov, V.M., *N-Salicylidene-4-Bromoaniline, C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>BrNO*. Crystal Structure Communications, 1982. **11(1)**: p. 49-52.
140. Bhat, K., Chang, K.J., Aggarwal, M.D., Wang, W.S., Penn, B.G., and Frazier, D.O., *Synthesis and characterization of various Schiff bases for non-linear optical applications*. Materials Chemistry and Physics, 1996. **44(3)**: p. 261-266.
141. Palazzotto, M.C., *Second harmonic generation with Schiff bases*. US Patent, 4,733,109, 1986: p. 1-16.
142. Létard, S., *Travaux menés sur la synthèse du 3,5-di-tert-butylsalicylidène-4-Aminopyridine, PPSM, ENS Cachan*. 2002.
143. Moustakalimavridis, I. and Hadjoudis, E., *Crystal and Molecular-Structure of Some Thermochromic Schiff-Bases*. Acta Crystallographica Section B-Structural Science, 1978. **34(dec)**: p. 3709-3715.
144. Kortüm, G., *Reflectance Spectroscopy*. 1969, Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag.
145. Asahi, T., Masuhara, H., Nakatani, K., and Sliwa, M., *Photochromic dynamics of salicylidene aniline in solid state by using femtosecond transient absorption spectroscopy*. Molecular Crystals and Liquid Crystals, 2005. **431**: p. 541-548.
146. Cohen, M.D. and Flavian, S., *Topochemistry .24. Luminescence Properties of N-Salicylideneaniline and Related Anils in Solution*. Journal of the Chemical Society B-Physical Organic, 1967(4): p. 317.
147. Hadjoudis, E., *Photochromism and Thermochromism of N-Salicylideneanilines and N-Salicylideneaminopyridines*. Journal of Photochemistry, 1981. **17(3-4)**: p. 355-363.
148. Ledbetter, Jw, *Substituent Effects on Tautomerism of Schiff Bases*. Journal of Physical Chemistry, 1968. **72(12)**: p. 4111.
149. Ledbetter, Jw, *Tautomerism of N-Omicron-Hydroxybenzylidene Anils in Nonacidic Solvents*. Journal of Physical Chemistry, 1967. **71(7)**: p. 2351.
150. Ledbetter, Jw, *Spectroscopic Evidence for Enol Imine-Keto Enamine Tautomerism of N-(O- and P-Hydroxybenzylidene) Anils in Solution*. Journal of Physical Chemistry, 1966. **70(7)**: p. 2245.
151. Maltey, I., Delaire, J.A., Nakatani, K., Wang, P.F., Shi, X.Y., and Wu, S.K., *Hyperpolarisability of (donor)(2)-acceptor-type molecules determined by EFISHG*. Advanced Materials for Optics and Electronics, 1996. **6(5-6)**: p. 233-238.

## Bibliographie

---

152. Bosshard, C., Knopfle, G., Pretre, P., and Gunter, P., *2nd-Order Polarizabilities of Nitropyridine Derivatives Determined with Electric-Field-Induced 2nd-Harmonic Generation and a Solvatochromic Method - a Comparative-Study*. Journal of Applied Physics, 1992. **71**(4): p. 1594-1605.
153. Burland, D.M., Walsh, C.A., Kajzar, F., and Sentein, C., *Comparison of Hyperpolarizabilities Obtained with Different Experimental Methods and Theoretical Techniques*. Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics, 1991. **8**(11): p. 2269-2281.
154. Singer, K.D. and Garito, A.F., *Measurements of Molecular 2nd Order Optical Susceptibilities Using Dc Induced 2nd Harmonic-Generation*. Journal of Chemical Physics, 1981. **75**(7): p. 3572-3580.
155. Liu, C.S., Glaser, R., Sharp, P., and Kauffman, J.F., *The slope ratio method: A simple and accurate method to extract the first hyperpolarizability from EFISH measurements*. Journal of Physical Chemistry A, 1997. **101**(38): p. 7176-7181.
156. Maltey-Fanton, I., *Hyperpolarisabilité de premier ordre de molécules organiques : complexes organométalliques, photochromes, molécules en lambda*, in PPSM. 1997, Thèse de l'Ecole Normale Supérieure de Cachan: Cachan.
157. Janini, G.M. and Katrib, A.H., *Determination of the Dipole-Moment of Polar Compounds in Nonpolar-Solvents*. Journal of Chemical Education, 1983. **60**(12): p. 1087-1088.
158. Chen, G.S., Liu, C.S., Glaser, R., and Kauffman, J.F., *Dipole moments of the nonlinear optical materials NPO and POM*. Chemical Communications, 1996(15): p. 1719-1720.
159. Bhat, K., Choi, J., McCall, S.D., Aggarwal, M.D., Cardelino, B.H., Moore, C.E., Penn, B.G., Frazier, D.O., Sanghadasa, M., Barr, T.A., and Laxmeshwar, N.B., *Theoretical and experimental study of the second-order polarizabilities of Schiff's bases for nonlinear optical applications*. Computational Materials Science, 1997. **8**(4): p. 309-316.
160. Zhang, Y., Zhao, C.Y., Fang, W.H., and You, X.Z., *A molecular design view on the first hyperpolarizability of salicylideneaniline derivatives*. Theoretical Chemistry Accounts, 1997. **96**(2): p. 129-134.
161. Curran, C. and Chaput, E.P., *Electric Moments of Ortho-Substituted Phenols and Anisoles .3. Nitriles and Anils*. Journal of the American Chemical Society, 1947. **69**(5): p. 1134-1137.
162. ZINDO, *Molecular Simulations Inc*. 1996: Cambridge, U. K.
163. Anderson, W.P., Edwards, W.D., and Zerner, M.C., *Calculated Spectra of Hydrated Ions of the 1st Transition-Metal Series*. Inorganic Chemistry, 1986. **25**(16): p. 2728-2732.
164. Zerner, M.C., Loew, G.H., Kirchner, R.F., and Muellerwesterhoff, U.T., *Intermediate Neglect of Differential-Overlap Technique for Spectroscopy of Transition-Metal Complexes - Ferrocene*. Journal of the American Chemical Society, 1980. **102**(2): p. 589-599.
165. Ward, J.F., *Calculation of Nonlinear Optical Susceptibilities Using Diagrammatic Perturbation Theory*. Reviews of Modern Physics, 1965. **37**(1): p. 1.
166. Zhu, X.L., You, X.Z., Zhong, Y., Yu, Z., and Guo, S.L., *An improved calculation method on optical second-order susceptibilities of organic materials*. Chemical Physics, 2000. **253**(2-3): p. 241-248.
167. Le Floc'h, V., *Caractérisation de l'organisation moléculaire par microscopie non-linéaire cohérente et incohérente*, in LPQM. 2004, Thèse de l'ENS Cachan: Cachan.
168. Le Floc'h, V., Brasselet, S., Zyss, J., Cho, B.R., Lee, S.H., Jeon, S.J., Cho, M., Min, K.S., and Suh, M.P., *High efficiency and quadratic nonlinear optical properties of a fully optimized 2D octupolar crystal characterized by nonlinear microscopy*. Advanced Materials, 2005. **17**(2): p. 196.



## Bibliographie

---

169. Brasselet, S., Le Floch, V., Treussart, F., Roch, J.F., Zyss, J., Botzung-Appert, E., and Ibanez, A., *In situ diagnostics of the crystalline nature of single organic nanocrystals by nonlinear microscopy*. Physical Review Letters, 2004. **92**(20).
170. Treussart, F., Botzung-Appert, E., Ha-Duong, N.T., Ibanez, A., Roch, J.F., and Pansu, R., *Second harmonic generation and fluorescence of CMONS dye nanocrystals grown in a sol-gel thin film*. Chemphyschem, 2003. **4**(7): p. 757-760.
171. Le Floch, V., Brasselet, S., Roch, J.F., and Zyss, J., *Monitoring of orientation in molecular ensembles by polarization sensitive nonlinear microscopy*. Journal of Physical Chemistry B, 2003. **107**(45): p. 12403-12410.
172. Coste, N., *Microscopie de fluorescence résolue en temps pour l'étude de la diffusion dans la cuticule des feuilles*, in PPSM. 1999, Thèse de l'ENSde Cachan: Cachan.
173. Barbara, P.F., Rentzepis, P.M., and Brus, L.E., *Photochemical Kinetics of Salicylideneaniline*. Journal of the American Chemical Society, 1980. **102**(8): p. 2786-2791.
174. Vargas, C.V., *Time-resolved fluorescence of salicylideneaniline compounds in solution*. Journal of Physical Chemistry A, 2004. **108**(2): p. 281-288.
175. Miyasaka, H., Nobuto, T., Itaya, A., Tamai, N., and Irie, M., *Picosecond laser photolysis studies on a photochromic dithienylethene in solution and in crystalline phases*. Chemical Physics Letters, 1997. **269**(3-4): p. 281-285.
176. Suzuki, M., Asahi, T., and Masuhara, H., *Photochromic reactions of crystalline spiropyrans and spirooxazines induced by intense femtosecond laser excitation*. Phys. Chem. Chem. Phys., 2002. **4**(2): p. 185-192.
177. Asahi, T., Suzuki, M., and Masuhara, H., *Cooperative Photochemical Reaction in Molecular Crystal Induced by Intense Femtosecond Laser Excitation: Photochromism of Spiroanthoxazine*. J. Phys. Chem. A, 106 (10), 2335 -2340, 2002, 2002. **106**(10): p. 2335 -2340.
178. Becker, R.S., Lenoble, C., and Zein, A., *A Comprehensive Investigation of the Photophysics and Photochemistry of Salicylideneaniline and Derivatives of Phenylbenzothiazole Including Solvent Effects*. Journal of Physical Chemistry, 1987. **91**(13): p. 3509-3517.
179. Cohen, M.D., Schmidt, G.M.J., and Flavian, S., *Topochemistry .6. Experiments on Photochromy + Thermochromy of Crystalline Anils of Salicylaldehydes*. Journal of the Chemical Society, 1964(JUN): p. 2041.
180. Ledbetter, J.W., *Infrared-Spectra of N-Aryl Imines of Ortho-Hydroxybenzaldehyde between 2000 and 1500 cm<sup>-1</sup>*. Journal of Physical Chemistry, 1977. **81**(1): p. 54-59.
181. Yuzawa, T., Takahashi, H., and Hamaguchi, H., *Submicrosecond Time-Resolved Infrared Study on the Structure of the Photoinduced Transient Species of Salicylideneaniline in Acetonitrile*. Chemical Physics Letters, 1993. **202**(3-4): p. 221-226.
182. Krol-Starzomska, I., Filarowski, A., Rospenk, M., Koll, A., and Melikova, S., *Proton transfer equilibria in Schiff bases with steric repulsion*. Journal of Physical Chemistry A, 2004. **108**(11): p. 2131-2138.
183. Spangenberg, A., *Etude de matériaux organiques photochromes et thermochromes actifs en optique non linéaire*, in Rapport de DEA. 2005: Cachan.
184. Amimoto, K., Kanatomi, H., Nagakari, A., Fukuda, H., Koyama, H., and Kawato, T., *Deuterium isotope effect on the solid-state thermal isomerization of photo-coloured cis-keto species of N-salicylideneaniline*. Chemical Communications, 2003(7): p. 870-871.
185. Knyazhansky, M.I., Metelitsa, A.V., Kletskii, M.E., Millov, A.A., and Besugliy, S.O., *The structural transformations and photo-induced processes in salicylidene alkylimines*. Journal of Molecular Structure, 2000. **526**: p. 65-79.
186. Knyazhansky, M.I., Metelitsa, A.V., Bushkov, A.J., and Aldoshin, S.M., *Role of structural flexibility in fluorescence and photochromism of the salicylideneaniline*:

## Bibliographie

---

- The "aldehyde" ring rotation.* Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry, 1996. **97**(3): p. 121-126.
187. Fenevrou, P., Soyer, F., Le Barny, P., Ishow, E., Sliwa, M., and Delaire, J.A., *Photochromic compounds as optical limiters in the nanosecond time range: the example of mercury dithizonate complex.* Photochemical & Photobiological Sciences, 2003. **2**(3): p. 195-202.
188. Texier, I., Delaire, J.A., and Giannotti, C., *Reactivity of the charge transfer excited state of sodium decatungstate at the nanosecond time scale.* Physical Chemistry Chemical Physics, 2000. **2**(6): p. 1205-1212.
189. Grabowska, A., Kownacki, K., Karpiuk, J., Dobrin, S., and Kaczmarek, L., *Photochromism and proton transfer reaction cycle of new internally H-bonded Schiff bases.* Chemical Physics Letters, 1997. **267**(1-2): p. 132-140.
190. Wettermark, G. and Dogliotti, L., *Transient Species in Photolysis of Anils.* Journal of Chemical Physics, 1964. **40**(6): p. 1486.
191. Ohshima, A., Momotake, A., and Arai, T., *Photochromism, thermochromism, and solvatochromism of naphthalene-based analogues of salicylideneaniline in solution.* Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry, 2004. **162**(2-3): p. 473-479.
192. Mitra, S. and Tamai, N., *A combined experimental and theoretical study on the photochromism of aromatic anils.* Chemical Physics, 1999. **246**(1-3): p. 463-475.
193. Mitra, S. and Tamai, N., *Femtosecond spectroscopic study on photochromic salicylideneaniline.* Chemical Physics Letters, 1998. **282**(5-6): p. 391-397.
194. Ogawa, K. and Fujiwara, T., *Tautomerism of a nitro derivative of N-salicylideneaniline in crystals.* Chemistry Letters, 1999(7): p. 657-658.
195. Kasai, H., Oikawa, H., Okada, S., and Nakanishi, H., *Crystal growth of perylene microcrystals in the reprecipitation method.* Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1998. **71**(11): p. 2597-2601.
196. Tamaki, Y., Asahi, T., and Masuhara, H., *Nanoparticle formation of vanadyl phthalocyanine by laser ablation of its crystalline powder in a poor solvent.* Journal of Physical Chemistry A, 2002. **106**(10): p. 2135-2139.

## **Résumé**

Spectroscopie transitoire et photo-commutation des propriétés optiques non linéaires de second ordre de cristaux photochromes d'anils, corrélation structure-propriétés

Une série d'anils originaux, de groupe d'espace non centrosymétrique actifs en génération de second harmonique (GSH) et photochromes à l'état cristallin, a été obtenue. Un des composés présente une GSH de 11 (vs urée), un deuxième une photo-conversion de 16% sous irradiation UV et un troisième une quasi-bistabilité (durée de vie de 460 jours pour la forme métastable). La photo-commutation réversible de la GSH peut aller jusqu'à 50%. Des études sur monocristaux orientés sous microscope confocal ont permis de corréler anisotropie de GSH et structure déterminée par diffraction de rayons X, via des calculs ZINDO. Elles ont aussi montré que la réaction photo-induite créait un désordre dans le cristal, entraînant la commutation de GSH, mais que l'ordre initial était recréé après réaction retour. La spectroscopie a mis en évidence le mécanisme du photochromisme et un temps de commutation de 250 ps à l'état solide, montrant ainsi le potentiel de ces matériaux comme interrupteurs optiques rapides.

## **Summary**

Transient spectroscopy and photo-commutation of second order non linear properties of photochromic anils crystals, structure-properties correlation.

A series of original anils, crystallizing in a non centrosymmetric space group for second harmonic generation (SHG) and showing crystalline state photochromism was synthesized. One of them has an SHG intensity of 11 (vs urea), a second one shows a photo-conversion of 16%, and a third one is a quasi-bistable system (the lifetime of the metastable form is 460 days). Photo-induced reversible SHG change can be up to 50%. Studies on single crystals performed on a confocal microscope allowed to correlate SHG anisotropy and the structure determined by X-ray diffraction connected with ZINDO calculations. Under UV irradiation, a structural disorder is created within the crystal, responsible for the SHG intensity change. However, the initial structure is recovered after the reverse reaction. Spectroscopy evidenced the mechanism of the photochromism, and showed that switching occurred in 250 ps in solid state. This result demonstrates the potentiality of such materials as fast optical switches.