



HAL
open science

Etudes photophysiques de nanoparticules moléculaires photochromes et fluorescentes préparées par photofragmentation laser

Jonathan Piard

► **To cite this version:**

Jonathan Piard. Etudes photophysiques de nanoparticules moléculaires photochromes et fluorescentes préparées par photofragmentation laser. Autre. École normale supérieure de Cachan - ENS Cachan, 2011. Français. NNT : 2011DENS0028 . tel-00624375

HAL Id: tel-00624375

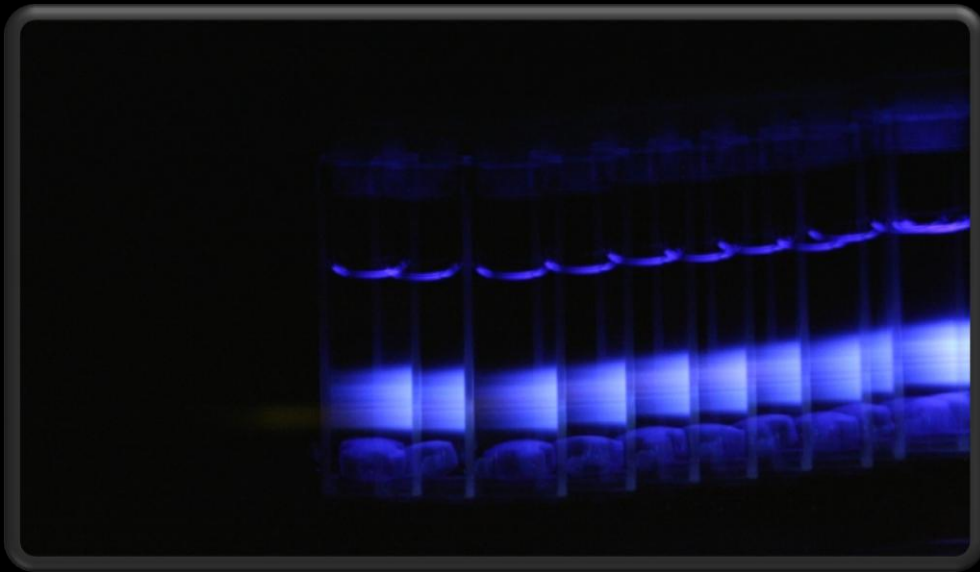
<https://theses.hal.science/tel-00624375>

Submitted on 16 Sep 2011

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.

Etudes photophysiques de nanoparticules moléculaires photochromes et fluorescentes préparées par photofragmentation laser



Jonathan Piard



ENSC-(n° 295)

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

Présentée par

Monsieur Piard Jonathan

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'ECOLE NORMALE SUPERIEURE DE CACHAN

Domaine : **Chimie**

Sujet de la thèse :

**Etudes photophysiques de nanoparticules moléculaires photochromes
et fluorescentes préparées par photofragmentation laser**

Thèse présentée et soutenue à Cachan le 8 juillet 2011 devant le jury composé de :

Christophe Coudret	Chargé de recherches	Rapporteur
Chantal Larpent	Professeur des universités	Rapportrice
Anne Débarre	Directrice de recherches	Présidente du jury
François Maurel	Professeur des universités	Examineur
Hiroshi Miyasaka	Professeur des universités	Examineur
Rémi Métivier	Chargé de recherches	Co-encadrant
Keitaro Nakatani	Professeur des universités	Directeur de thèse

Laboratoire de Photophysique et Photochimie Supramoléculaires et Macromoléculaire-PPSM
ENS CACHAN/UMR 853 I

61, avenue du Président Wilson, 94235 CACHAN CEDEX (France)

À Louise

À ma famille et mes amis

Remerciements

Ce travail a été effectué au sein du laboratoire de Photophysique et Photochimie Supramoléculaires et Macromoléculaires à l'École Normale Supérieure de Cachan. Je remercie tout d'abord M. Jacques Delaire de m'avoir accueilli dans ce laboratoire en février 2008 et également pour ses conseils avisés.

Je remercie vivement Mme Larpent et M. Coudret pour avoir accepté d'examiner et de juger ce travail en qualité de rapporteur. Je tiens également à remercier Mme Débarre, M. Maurel et M. Miyasaka pour avoir accepté de faire partie de ce Jury de thèse.

Je voulais exprimer ma profonde gratitude envers Keitaro Nakatani pour m'avoir accueilli dans son équipe. Je tiens également à le remercier chaleureusement pour avoir su consacrer du temps pour des discussions toujours enrichissantes malgré un emploi du temps surchargé. Un grand merci pour les mails à 3h du mat, ceux à 6h qui vont terriblement me manquer. Merci pour sa bonne humeur, son calme légendaire, sa patience, son entrain souvent communicatif (il aura finalement réussi à me faire faire un karaoke) et pour les fins de soirées décontractées et arrosées. Je souhaiterai également le remercier pour m'avoir permis de découvrir et d'aimer un pays qui lui est cher : le Japon.

Je tiens à témoigner une reconnaissance toute particulière à Rémi Métivier pour sa très grande gentillesse et pour m'avoir fait profiter de son expérience, de sa rigueur et de ses connaissances dans de nombreux domaines. Je le remercie vivement pour avoir su m'écouter, m'encourager, me conseiller et m'avoir guidé pendant mon M2 et ma thèse. Travailler à ses côtés fut un enrichissement perpétuel, une source de réflexion permanente et un grand bonheur. Si aujourd'hui je suis partisan de l'école Igorienne, je le lui dois entièrement. Si je connais tout ce que je connais en photophysique, je le lui dois également. Finalement, si je ne continue pas aujourd'hui dans la recherche, il n'y est pour rien tant sa passion pour son métier m'a fait réfléchir et...réfléchir.

Je tiens également à remercier Rémi et Keitaro pour m'avoir laissé une très grande liberté et pour m'avoir fait confiance pendant ces 3 années et demi; pour m'avoir soutenu et m'avoir permis de partir plusieurs fois en congrès. Travailler à vos côtés fut un réel plaisir et une chance inestimable. Merci également pour tous les moments inoubliables passés en dehors du laboratoire et en particulier à notre expédition japonaise du mois de novembre (onsen, karaokes endiablés, langoustes vivantes, fugu et autres plaisirs exotiques).

Je suis particulièrement reconnaissant à M. Hiroshi Miyasaka de m'avoir accueilli pendant 3 mois au cours de ma thèse au sein de son laboratoire (Division of Frontier Materials Science) à Osaka. Je le remercie de m'avoir initié aux joies de la spectroscopie transitoire UV-visible et pour ses précieux conseils. Je souhaiterai également remercier M. Yukihide Ishibashi pour son aide au quotidien, ses explications expérimentales ou théoriques au cours de ces trois mois et pour sa grande dextérité pour régler les lasers. Merci aussi de m'avoir fait découvrir la vie à la japonaise. Merci à Saito Hisayuki pour m'avoir épaulé dans beaucoup de mes expériences et m'avoir fait

découvrir la culture japonaise. J'en profite également pour remercier tout le laboratoire (Atsushi, Tetsuro san, Muramatsu, Keisuke, Wada san, Ito san, Nagasawa san, Hiroyuki, Satoe ...) pour son accueil, sa gentillesse et les bons moments passés ensemble.

J'aimerais particulièrement remercier M. Arnaud Brosseau pour son aide précieuse en AFM, DSC et pour le réglage de l'expérience de Fluorimétrie impulsienne. Merci pour son extrême gentillesse, sa grande disponibilité, son implication et son calme notoire. J'oublie certainement beaucoup d'autres choses tant sa présence pour assurer le bon déroulement de nos recherches est indispensable.

Mes sincères remerciements vont également à M. Pei Yu, Mme Anne Léaustic, et Mme Marion Giraud, du Laboratoire de Chimie Inorganique d'Orsay, pour la synthèse et l'étude cristallographique des composés P_1 , P_2 et PF_1 sans quoi ce travail n'aurait tout simplement pas été possible. Un grand merci à M. François Brisset de l'ICMMO pour les images MEB-FEG obtenues pour le composé PF_1 .

Je remercie également Mme Aurélie Perrier, M. Stéphane Aloïse de l'ITODYS (Université Paris Diderot), pour leur sympathie, leurs connaissances scientifiques et leur disponibilité qui m'ont permis d'enrichir l'étude théorique du composé PF_1 . Merci d'avoir consacré un peu de votre temps à résoudre mes problèmes. Je souhaite saluer les échanges et entretiens enrichissants avec M. François Maurel, M. Jean Aubard, Mme Rym Boubekri et M. Johan Grand.

Je suis sincèrement reconnaissant envers M. Tsuyoshi Asahi et M. Jiro Abe pour leur gentillesse et les discussions scientifiques et non scientifiques que nous avons pu avoir ensemble que ce soit au Japon ou en France. Un grand merci également à M. Michel Sliwa pour ses conseils, nos discussions souvent animées et pour son grand professionnalisme.

Je remercie aussi Mme Andrée Husson et M. Christian Jean Baptiste et M. Jacky Fromont pour leur indispensable travail administratif et informatique nécessaire au bon fonctionnement du laboratoire.

Un grand merci également pour l'aide reçue au cours de cette thèse par *Simona*, *Guillaume* et *Jia*. Une pensée particulière pour *Jia*, qui va prendre la relève et avec qui il est toujours très agréable de discuter, travailler et...rigoler. Merci à elle, pour son optimisme et sa joie de vivre. Mes remerciements vont également à *Abhijit*, pour son professionnalisme, sa passion et son abnégation.

Ces 3 années et demi se sont déroulées dans une très bonne ambiance au sein du PPSM. Je voudrais remercier les personnes qui ont m'ont épaulées, fait confiance et supportées dans le cadre de ma thèse. *Aurélien* pour m'avoir accueilli à mes débuts au laboratoire et avoir partagé mon bureau pendant la majorité du temps (exception faite lors de notre hibernation au sous-sol durant l'hiver 2008-2009). *Arnaud S* pour avoir guidé mes premiers pas dans la recherche et m'avoir prodigué de nombreux conseils. *Arnaud B* pour son humilité et son savoir faire ainsi que nos discussions cinéma finalement trop ponctuelles. *Adeline* pour sa bonne humeur et avoir su me mettre à l'aise au sein du laboratoire. *Chloé*, la rugbywoman polymériste, pour sa joie de vivre, sa soif de connaissance, son humour et son scooter (une histoire à lui tout seul). Jacky, le pongiste

informaticien, pour son soutien indéfectible, sa bonne humeur et pour m'avoir sortie de beaucoup de galères. *Stéphane* pour ses discussions diverses est variées (chimie, photographie, sciences et...), pour son humour et pour ses mails avec pour sujets Les solvants ou la RMN. J'avoue avoir pensé les mettre en SPAM mais finalement ça me faisait marrer. *Sandrine* pour sa gentillesse et nos discussions voyage, resto dans le fameux RER B ou au laboratoire. *Thanh* pour son professionnalisme, ses connaissances tout terrain et les quelques montages ou TP fait ensemble. *Jérémy B*, le pizzaiolo du jeudi et amateur de film de série Z (passion qu'il partage avec *Stéphane*), pour sa décontraction, son calme et sa bonne humeur. *Djibril*, l'Anaconda du Sénégal comme il aime se faire appeler (surtout par la gente féminine d'ailleurs !!!!), pour ses blagues à répétition, souvent...mauvaises, pour son amour indéfectible de l'OM et beaucoup d'autres choses qui resteront entre lui et moi. *Jérémy M*, l'angevin supporter du PSG (un indéfectible, c'est beau à voir malgré tout ce qu'il endure le pauvre), pour son humour décalé, son fond d'écran et ses blagues toujours bien senties. *Olivier G*, pour les moments passés en salle 20, pour ton élocution perpétuelle et tes histoires en tout genre. *Olivier N*, pour les quelques tours de stades partagés et son humour. *Qing* pour sa bonne humeur communicative. *Laura* pour sa gentillesse et son enthousiasme. *Cassandre*, la mayennaise bretonne, pour son humour et son calme. *Yuan Yuan* pour sa malice et *Yibin* pour son bonjour ou salut matinal en parfait français. Enfin à *Igor* pour son aide précieuse dans le traitement de mes données, sa loyauté et sa grande disponibilité.

Mes remerciements vont également à *Fabien*, *Cécile*, *Eléna*, *Rachel* (ma tutrice), *Valérie A* pour m'avoir permis de réaliser mon monitorat au sein du Département de Chimie et M. Jean-Baptiste Desmoulins et Carine au sein du Département de Physique. Merci pour votre confiance et pour vos conseils. Un grand merci également à *Sandrine*, *Catherine*, *Hélène*, *Franck*, *Raveen* et dernièrement *Caroline* pour la préparation des TP ou séances labo. Merci également la Fondation 93 pour m'avoir permis de m'initier aux joies de la cuisine moléculaire. Un grand merci en particulier à *Anna* pour sa gentillesse et sa joie de vivre. J'en profite également pour remercier Mme Thauvin, M Bourgeois, Mme Debuire et M Chemir pour leur aide durant les deux projets que j'ai réalisés au Lycée Jean Zay de Bondy.

Je souhaite saluer les échanges et entretiens enrichissants que j'ai pu avoir avec *Robert*, *Valérie G*, et *Pierre*. *Jean-Pierre* pour son humour et sa franchise, *Laurent* pour sa rigueur, sa bonne humeur et son franc-parler. *Nicolas*, pour nos rencontres infortuites dans le couloir et pour sa fantaisie. *Clémence*, *Gilles* et *Isabelle* pour nos discussions et pour les bons moments passés lors de la préparation de l'AIC. J'aimerais particulièrement remercier *Carine* pour son soutien indéfectible, pour son perfectionnisme et professionnalisme et pour nos discussions diverses mais aussi pour ses coups de gueules et ...de klaxons qui en font d'elle une parfaite...parisienne. Merci également à *Elena* pour son dynamisme et ses conseils toujours précieux, pour son professionnalisme et son ambition.

Je tiens à remercier du fond du cœur *Christian* avec qui a su me faire partager sa passion pour la course à pied et que j'ai appris à connaître en discutant pendant les séances de musculation. Un grand merci à lui pour son soutien et ses conseils afin que je réalise un de mes rêves. Sans lui, je n'y serais certainement pas arrivé.

Je souhaiterais remercier tout ceux qui ne sont passés que furtivement au laboratoire (*Mario*, *Marie*, *Antoine*, *Isabelle*, *Alejandro*...) ou que je n'ai côtoyé que très peu de temps pour

diverses raisons (*Khaled, Johan, Benjamin, Eva, Béatrice, Kasia, Anne, Ludivine, Elodie,*) mais avec qui j'ai eu beaucoup de plaisir à travailler.

Je tiens également à remercier mes amis qui ont su m'accompagner tout au long de cette thèse. A commencer par Marie, pour son soutien indéfectible, pour sa gentillesse incommensurable, son humour ravageur et pour les bons moments passés ensemble depuis près de 7ans (Biarritz, New York, Londres ou encore le Japon). Merci également à Audrey (et Guillaume) pour sa joie de vivre et son soutien. Merci également à Lucie et Emanuel pour nos balades Japonaises et Anne-Sophie pour son humour décalé ainsi que pour ses tenues vestimentaires...originales. Merci également à Maryline et Sophal avec qui j'ai eu beaucoup de plaisir à discuter au Japon.

Me gustaria dar las gracias a Mamem y Juanfer para haber venido a ver mi defensa. Muchas gracias para vuestra simpatia y para siempre estar feliz. Muchas gracias para todo. Merci également à France et Bali pour avoir fait le déplacement et pour leur soutien.

Je remercie également mes grands-parents (Papy, Malou) pour leur affection et Mamounette pour sa soif de connaissance inépuisable. Un grand merci à mes parents qui m'ont toujours soutenu et encouragé, je leur dois beaucoup et je les remercie profondément. Merci également à Philippe et Mireille pour leur soutien indéfectible, leurs conseils et pour les moments merveilleux passés ensemble. Merci tout particulièrement pour cet inoubliable voyage au Cambodge. Merci aussi à Tom et Suzanne pour leurs discussions toujours enrichissantes et pour leurs *English way of living*. Une tendre pensée à mon frère à qui je souhaite beaucoup de bonheur dans sa future vie Londonienne.

Finalement, je voudrais remercier **Louise** qui partage ma vie depuis plus de 8ans et sans qui je ne pourrais pas faire le dixième du quart de ce que je fais. Je ne la remercierai jamais assez pour savoir me comprendre, me surprendre, me conseiller, me soutenir, me reconforter, me calmer, me faire rire, me supporter et...m'aimer.

Plan

Avant-propos

Introduction : les nanoparticules organiques

Partie 1 : Nanoparticules photochromes

Chapitre 1 : Molécules et matériaux photochromes organiques

Chapitre 2 : Fabrication de nanoparticules photochromes par photofragmentation laser

Chapitre 3 : Dynamique photochrome et processus multiphotoniques en nanoparticules

Partie 2 : Nanoparticules photochromes et fluorescentes

Chapitre 4 : Combinaison photochromisme-fluorescence

Chapitre 5 : Etude théorique et photophysique d'un diaryléthène inverse

Chapitre 6 : Interaction entre photochromisme et fluorescence au sein de nanoparticules

Conclusion

Annexes

Annexe 1 : Processus photophysiques fondamentaux

Annexe 2 : Méthodes expérimentales

Annexe 3 : Détermination de rendement quantique de la réaction photochrome.

Annexe 4 : Influence du tensioactif et de la largeur d'impulsion dans la fabrication de nanoparticules par photofragmentation laser.

Annexe 5 : Informations complémentaires sur les composés P₁, P₂ et PF₁.

Abréviations

Glossaire

Publications et communications

Résumé et summary

Table des matières

Avant-propos	1
Introduction	7
Les nanoparticules organiques	
1. Introduction au nanomonde.....	7
2. Application aux systèmes de stockage.....	8
3. Des nanoparticules inorganiques aux nanoparticules organiques.....	9
4. Méthodes de fabrication de nanoparticules organiques.....	9
4.1 La méthode de reprecipitation.....	10
4.2 La photofragmentation laser.....	11

Partie 1 : Les nanoparticules photochromes

Chapitre 1.....	27
Molécules et matériaux photochromes organiques	
1.1 Historique du photochromisme.....	27
1.2 Définitions.....	30
1.2.1 Photochromisme et chromisme.....	30
1.2.2 Caractérisation du photochromisme.....	31
1.3 Les différentes familles de photochromes.....	33
1.3.1 Isomérisation cis-trans (E/Z).....	33
1.3.2 Isomérisation par transfert de proton intramoléculaire.....	33
1.3.3 Rupture homolytique.....	34
1.3.4 Isomérisation par une réaction péricyclique.....	35
1.4 Les diaryléthènes.....	37
1.5 Applications du photochromisme.....	41
1.5.1 Applications à des produits commerciaux grand public.....	41
1.5.2 Applications aux systèmes de stockage de l'information.....	42
1.5.3 Applications en photomécanique et machines moléculaires.....	44
1.5.4 Applications d'intérêt biologique.....	47
1.5.5 Applications aux interrupteurs moléculaires.....	47
1.6 Les nanoparticules photochromes.....	50
1.6.1 Applications aux systèmes de stockage.....	50
1.6.2 Les nanoparticules photochromes : état de l'art.....	51
1.6.3 Objectifs de l'étude.....	53

Chapitre 2.....67

Fabrication de nanoparticules photochromes par photofragmentation laser

2.1 Fabrication et caractérisation des nanoparticules.....	67
2.1.1 Molécule étudiée	67
2.1.2 Définition des conditions standards pour la photofragmentation.....	68
2.1.3 Caractérisation des particules : présentation des méthodes employées.....	69
2.1.4 Méthode de suivi du processus de photofragmentation laser	74
2.2 Etudes mécanistiques de la photofragmentation laser.....	77
2.2.1 Le mécanisme photothermique.....	77
2.2.2 Evolution de la taille pendant la photofragmentation laser.....	78
2.2.3 Mise en œuvre expérimentale.....	78
2.2.4 Influence de la fluence	79
2.2.5 Influence de la température	81
2.3 Photochromisme : influence et mise à profit dans la fabrication de nanoparticules	84
2.3.1 La longueur d'onde d'excitation : un choix critique	84
2.3.2 Etude du paramètre fluence du laser : mise en évidence de l'influence de la photofragmentation sur le photochromisme	89
2.3.3 Influence du photochromisme sur la photofragmentation : vers un contrôle de la photofragmentation laser par la réaction photo-chrome.....	91
2.4 Conclusion et perspectives	95

Chapitre 3..... 101

Dynamique photochrome et processus multiphoniques en nanoparticules

3.1 Etude du photochromisme par spectroscopie d'absorption transitoire UV-vis	101
3.1.1 La spectroscopie d'absorption transitoire UV-Vis	101
3.1.2 Les processus d'absorption à un photon et à deux photons	105
3.1.3 Le « Multiphoton Gated Photochromism » (MGP) : vers une amélioration de l'efficacité de la réaction photochrome.....	107
3.2 Dynamique de la réaction de cycloréversion en solution	110
3.2.1 Absorption transitoire femtoseconde.....	110
3.2.2 Absorption transitoire picoseconde.....	113
3.3 Dynamique de la réaction de cycloréversion en nanoparticules	122
3.3.1 Absorption transitoire femtoseconde.....	122
3.3.2 Absorption transitoire picoseconde.....	125
3.4 Etude comparative de la solution et des nanoparticules : influence de l'annihilation S_1-S_1	128
3.4.1 Le processus d'annihilation S_1-S_1	128
3.4.2 Influence de l'intensité d'excitation femtoseconde sur l'allure spectrale.....	130
3.4.3 Influence de l'intensité d'excitation femtoseconde sur la cinétique.....	133
3.5 Conclusion et perspectives	137

Partie 2 : Les nanoparticules photochromes et fluorescentes

Chapitre 4..... 147

Combinaison photochromisme-fluorescence

4.1 La fluorescence.....	147
4.1.1 Historique.....	147
4.1.2 Applications de la fluorescence.....	150
4.2 Interaction entre photochromes et fluorophores.....	153
4.2.1 Processus d'extinction de la fluorescence.....	153
4.2.2 Transfert d'énergie résonant de Förster.....	155
4.2.3 Assemblages fluorophores-photochromes : vers le photocontrôle de la fluorescence	156
4.2.4 La photocommutation de la fluorescence : applications.....	164
4.3 Les nano-assemblages photochrome –fluorophore.....	170
4.3.1 Les nano-assemblages photochrome-fluorophores : état de l'art.....	170
4.3.2 Objectifs de l'étude.....	176

Chapitre 5..... 191

Etude théorique et photophysique d'un diaryléthène inverse

5.1 Présentation des systèmes étudiés et objectifs.....	191
5.1.1 Les diaryléthènes « inverses ».....	191
5.1.2 Molécules étudiées.....	192
5.1.3 Objectifs.....	194
5.2 Etude théorique du photochromisme des diaryléthènes « normaux » et « inverses ».....	195
5.2.1 Introduction.....	195
5.2.2 Les calculs semi-empiriques.....	195
5.2.3 Les calculs ab initio.....	197
5.2.4 Les intersections coniques : vers une compréhension totale du mécanisme.....	200
5.2.5 Cas des diaryléthènes « inverse ».....	203
5.3 Etude théorique de PF ₁	207
5.3.1 Mise en œuvre des calculs DFT et TD-DFT.....	207
5.3.2 Mise en évidence de plusieurs conformations pour la FO.....	208
5.3.3 Calculs théoriques : cas de la FF.....	214
5.3.4 Comparaison entre diaryléthènes « inverse » et « normal ».....	216
5.4 Etude des propriétés photophysiques en solution.....	220
5.4.1 Etude approfondie du photochromisme.....	220
5.4.2 Etude de la fluorescence.....	223
5.4.3 Influence du solvant sur les propriétés photophysiques.....	224
5.4.4 Influence de la température sur les propriétés photophysiques.....	228
5.5 Conclusion et perspectives.....	230

Chapitre 6.....	241
Interaction entre photochromisme et fluorescence au sein de nanoparticules	
6.1 Position du problème.....	241
6.1.1 Molécule étudiée	241
6.1.2 Etude des propriétés photophysiques en solution.....	242
6.1.3 Propriétés photophysiques de l'état solide.....	245
6.1.4 Objectifs.....	247
6.2 Etude des propriétés photophysiques des nanoparticules.....	248
6.2.1 Mise en œuvre expérimentale de la fabrication de nanoparticules	248
6.2.2 Influence du tensioactif dans la fabrication des nanoparticules.....	248
6.2.3 Etude photophysique des nanoparticules	245
6.2.4 Evaluation du transfert d'énergie	259
6.2.5 Conclusion et remarques	263
6.3 Etude de la dépendance en taille des propriétés photophysiques.....	266
6.3.1 Influence de la concentration sur la taille des nanoparticules.....	266
6.3.2 Méthodologie employée	267
6.3.3 Résultats des études stationnaires	268
6.3.4 Etude de l'émission de fluorescence	269
6.3.5 Evolution comparée des propriétés photophysiques	271
6.4 Conclusion et perspectives	277
 Conclusion générale et perspectives.....	 283

Annexes

Annexe 1291

Processus photophysiques fondamentaux

- 7.1 Généralités 291
- 7.2 Le phénomène d'absorption de la lumière..... 292
- 7.3 Le phénomène de fluorescence..... 293
 - 7.3.1 Introduction à la fluorescence moléculaire..... 293
 - 7.3.2 Grandeurs caractéristiques de la fluorescence 294
 - 7.3.3 Processus d'extinction de la fluorescence..... 296

Annexe 2.....299

Méthodes expérimentales

- 8.1 Généralités 299
 - 8.1.1 Solvants..... 299
 - 8.1.2 Irradiation continue..... 299
 - 8.1.3 Fabrication des films minces de l'état solide..... 300
- 8.2 Mesures spectroscopiques..... 301
 - 8.2.1 Instruments de spectroscopie stationnaire..... 301
 - 8.2.2 Spectroscopie d'absorption transitoire..... 302
 - 8.2.3 Fluorimétrie impulsionnelle..... 307
- 8.3 Protocole de fabrication des nanoparticules..... 310
 - 8.3.1 Fabrication par photofragmentation laser du composé P₁ 310
 - 8.3.2 Mode opératoire suivi pour la fabrication de PF₁ 312
- 8.4 Méthodes de caractérisation des nanoparticules 312
 - 8.4.1 Suivi par spectroscopie UV-visible stationnaire..... 312
 - 8.4.2 Techniques de microscopie..... 312
 - 8.4.3 Technique de diffusion dynamique de la lumière (DLS)..... 314

Annexe 3.....317

Détermination du rendement quantique de la réaction photochrome

- 9.1 Généralités 317
 - 9.1.1 Principe..... 317
 - 9.1.2 Equations cinétiques..... 318
 - 9.1.3 Schéma expérimental..... 319
- 9.2 Paramètres photophysiques utilisés lors des ajustements numériques 322
 - 9.2.1 Détermination du spectre d'absorption de la FF 322
 - 9.2.2 Composé PF₁ pour différentes longueurs d'onde d'irradiation. 324
 - 9.2.3 Composé PF₁ pour différents solvants..... 324
 - 9.2.4 Composé PF₁ sous forme de nanoparticules..... 325
 - 9.2.5 Etude de la dépendance en taille des propriétés photophysiques 326
 - 9.2.6 Etude du paramètre fluence pour des nanoparticules de P₁ 327

Annexe 4.....	331
Influence du tensioactif et de la largeur d'impulsion dans la fabrication de nanoparticules par photofragmentation laser	
10.1 Influence du tensioactif.....	331
10.1.1 Concentration.....	331
10.1.2 Nature du tensioactif.....	332
10.2 Influence de la largeur d'impulsions.....	333
10.2.1 Laser pulsé femtoseconde.....	333
10.2.2 Laser pulsé picoseconde.....	334

Annexe 5.....	341
Informations complémentaires sur les composés P₁, P₂ et PF₁	
11.1 Composé P ₁	341
11.1.1 Spectre d'extinction de la phase solide et des nanoparticules.....	341
11.1.2 Structure cristalline.....	342
11.2 Composé P ₂	343
11.2.1 Calculs DFT.....	343
11.3 Composé PF ₁	345
11.3.1 Structure cristalline.....	345
11.3.2 Calculs DFT.....	346
11.3.3 Influence de la température dans l'acétonitrile.....	349
11.3.4 Influence du solvant.....	349
11.3.5 Influence de la température.....	351
11.3.6 Phase solide de la FO.....	352
11.3.7 Etude photophysique des nanoparticules.....	353

Abréviations

Glossaire

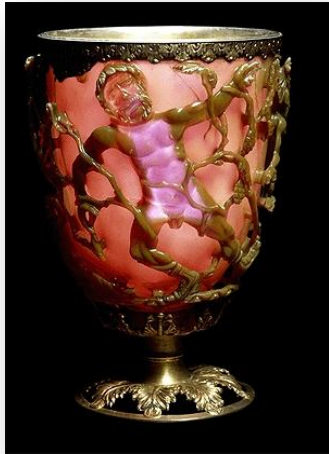
Publications et communications

Résumé et summary

Avant-propos



Avant-propos



Depuis le discours visionnaire de R. Feynman « There is plenty of room at the bottom » devant la Société Américaine de Physique à Caltech en 1959, l'attrait de la communauté scientifique pour ce qu'on appelle aujourd'hui les nanotechnologies est grandissant. Toutefois, l'utilisation de nanoparticules apparaît bien antérieure à cette date puisque l'on retrouve des traces de celles-ci remontant au IV^{ème} siècle ap J.C avec le fameux vase de Lycurgus (aujourd'hui au British Museum à Londres). La présence de nanocristaux d'or et d'argent dans le verre de ce vase rend versatile ses propriétés optiques, de sorte que le vase apparaît vert à la lumière du jour (réflexion) et rouge lorsqu'il est éclairé de l'intérieur (transmission). On note également qu'en Mésopotamie (IX^e siècle) ainsi que pendant la Renaissance (XVI^e siècle), les artisans utilisaient des nanoparticules d'argent et de cuivre afin d'augmenter l'éclat de leurs poteries.^{1,2} Plus tard, au milieu du XIX^e siècle, Michael Faraday fut le premier à étudier de manière scientifique la synthèse et les propriétés optiques de solutions colloïdales d'or et d'argent.³ Puis, le développement de nouvelles techniques de microscopie dans les années 1970-1980 (microscopie électronique, à force atomique, en transmission ou à effet tunnel) ont permis de franchir un cap dans ce domaine du fait de leur résolution de l'ordre du nanomètre. Un contrôle des atomes et molécules comme autant de briques de construction comme le rêvait Feynman apparaît alors possible. Pourquoi alors, comme l'imaginait déjà Feynman, ne pas s'appuyer sur la petite taille des atomes pour écrire de grandes quantités d'informations sur de très petites surfaces et ainsi écrire l'intégralité de l'Encyclopaedia Britannica sur une tête d'épingle ?

En effet, depuis l'avènement du transistor et de l'électronique, la conception de systèmes miniaturisés à réponse rapide est un enjeu majeur dans le domaine du traitement et du stockage de données. Les mémoires ou interrupteurs optiques apparaissent alors comme des éléments essentiels et requièrent l'utilisation de matériaux aux propriétés optiques contrôlées modulables rapidement par un stimulus externe avec une haute résolution spatiale (micro, voire nanométrique). Les systèmes photoactifs bistables tels que les photochromes possèdent alors les fonctionnalités requises pour ces dispositifs et semblent très prometteurs grâce à leur réponse de commutation rapide et reproductible. Néanmoins, dans ce cas, la détermination de l'état du photochrome aux petites échelles – nécessaire à la « lecture » – ne peut se faire aisément et peut conduire à une perte des données. En conséquence, la fabrication de matériaux multifonctionnels combinant une unité photochrome et une unité fluorescente peut constituer une solution très prometteuse. En effet la haute sensibilité de détection de la fluorescence et son excitation dans une zone où le photochrome n'absorbe pas permet de résoudre les problèmes évoqués précédemment. Une photocommutation de la fluorescence par la réaction photochrome et le développement de dispositifs tridimensionnels est alors envisageable.

Par conséquent, lors de cette thèse, nous nous sommes attachés à préparer des nanomatériaux photochromes et fluorescents. Nous avons mené une étude approfondie des différents processus photophysiques intervenant au sein de ces nanoobjets. L'ensemble de ces processus sont représentés en **Figure 1**. Un rappel sur les processus d'absorption et de fluorescence est donné en Annexe 1.

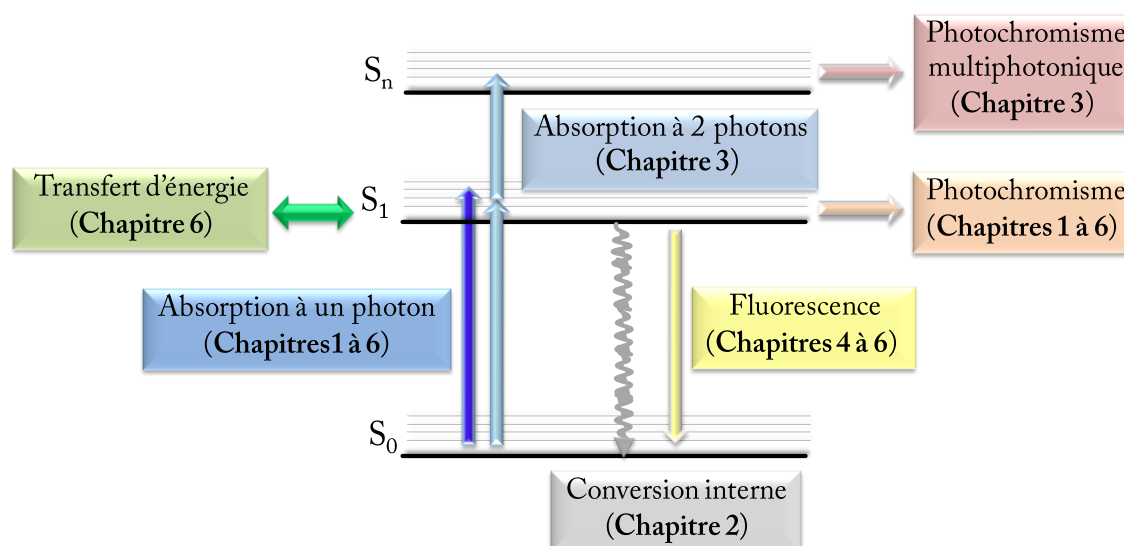


Figure 1 : Processus mis en jeu dans les différents chapitres du manuscrit.

Dans un premier temps, une partie introductive est consacrée aux **nanoparticules organiques**. Une brève description de ces objets et de leur intérêt dans le cadre du développement de nouveaux dispositifs de stockage de l'information est effectuée. Puis les différentes techniques de fabrication de ces nanoparticules sont évoquées. La méthode de photofragmentation laser à partir de laquelle nos nanoparticules seront préparées est ensuite largement détaillée.

Dans un second temps, les résultats obtenus au cours de cette thèse sont abordés et font l'objet de deux parties qui peuvent être abordées de manière progressive. Chaque partie contient trois chapitres dont le premier est un chapitre introductif et bibliographique.

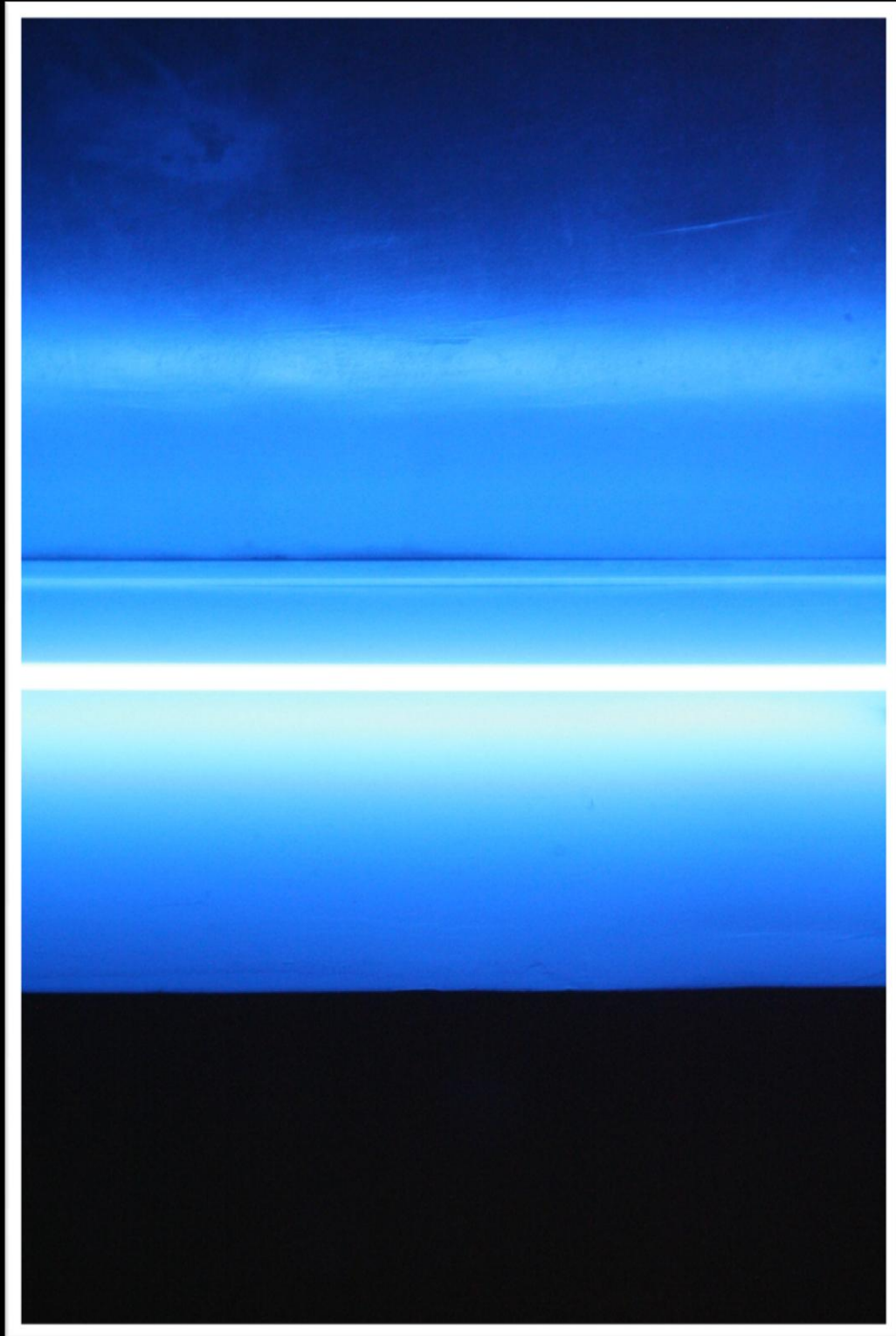
La première partie traite des **nanoparticules organiques photochromes**. Le **Chapitre 1** détaille quelques rappels généraux sur le photochromisme et les diaryléthènes. Leurs applications dans plusieurs domaines sont également mentionnées et les raisons qui nous ont poussées à étudier le photochromisme à l'échelle nanométrique sont décrites. Finalement, les objectifs des travaux relatifs à cette partie et développés dans les deux chapitres suivants sont posés. Le **Chapitre 2** est alors consacré à la fabrication de nanoparticules organiques photochromes par photofragmentation laser. Une analyse fine de la taille des particules obtenues et l'influence des différents paramètres expérimentaux nous a permis de comprendre le mécanisme de formation des nanoparticules. Le contrôle de la fabrication des nanoparticules grâce au photochromisme est ensuite décrit. Le **Chapitre 3** aborde l'étude par spectroscopie transitoire UV-visible (picoseconde et femtoseconde) du photochrome étudié en solution et en suspension colloïdale. La présence d'un phénomène d'absorption à deux photons successifs est ainsi mise en évidence. Cette étude a été réalisée dans le cadre d'une collaboration avec le Pr Hiroshi Miyasaka et le Dr Yukihide Ishibashi de l'université d'Osaka (Japon).

La deuxième partie aborde la fabrication et l'étude de **nanoparticules organiques photochromes et fluorescentes**. Dans le **Chapitre 4**, les principes généraux concernant l'inhibition de la fluorescence par transfert d'énergie sont rappelés ainsi que les applications de la fluorescence. Une partie de ce chapitre est consacrée à l'étude bibliographique des différents assemblages photochrome-fluorophore en solution et à l'échelle nanométrique. Finalement, les objectifs des travaux relatifs à cette partie et développés dans les deux chapitres suivants sont évoqués. Le **Chapitre 5** consiste en l'étude théorique et photophysique en solution d'un diaryléthène inverse photochrome et fluorescent. Finalement, le **Chapitre 6** décrit la synthèse et les propriétés photophysiques de nanoparticules organiques constituées du diaryléthène décrit au chapitre précédent. Une étude complète par des méthodes stationnaires et résolues en temps est réalisée afin de mettre en évidence une dépendance en taille des propriétés photophysiques et de caractériser le transfert d'énergie intermoléculaire intervenant au sein des nanoparticules.

Références

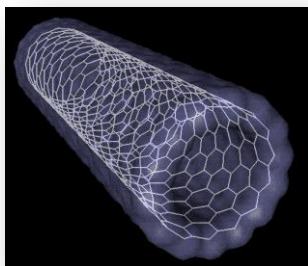
- (1) Padovani, S.; Sada, C.; Mazzoldi, P.; Brunetti, B.; Borgia, I.; Sgamellotti, A.; Giulivi, A.; D'Acapito, F.; Battaglin, G. *Journal of Applied Physics* **2003**, *93*, 10058-10063.
- (2) *ESRF NEWSLETTER* **2003**, *38*, 4.
- (3) Faraday, M. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **1857**, *147*, 145.

Les nanoparticules organiques



Les nanoparticules organiques

1. Introduction au nanomonde



Les nanosciences et nanotechnologies peuvent être considérées comme l'étude de la conception et de la caractérisation ainsi que de l'application de structures, de dispositifs ou de systèmes dont au moins une des dimensions est inférieure à 100nm. Dans ce domaine, les nanotubes de carbone, grâce à leurs extraordinaires propriétés de résistance et dureté et leur potentielle conductivité électrique et thermique élevées sont des exemples de nanostructures connues du grand public. Ces nanomatériaux sont parmi les premiers produits industriels issus des nanotechnologies ayant des applications industrielles : vêtements (gilets pare-balle), équipements sportifs (raquettes de tennis, vélos...) ou industrie des polymères (composites polyéthylène-nanotube). D'autres types de nanomatériaux font l'objet de recherche, en particulier les nanoparticules.

Les nanoparticules sont des objets dont les trois dimensions sont inférieures à 100nm. Ces nanoobjets se situent donc au confluent des échelles macroscopique (matériaux massifs) et moléculaires (ou atomistiques). D'un point de vue fondamental, l'étude des nanoparticules apparaît essentielle afin d'élargir notre compréhension de la matière. Toutefois, l'intérêt de la communauté scientifique pour les nanoparticules ne s'arrête pas là. En effet, ces nanomatériaux présentent des propriétés particulières et originales attribuables à des effets de taille. Ainsi, certaines nanoparticules semi-conductrices (quantum dots) présentent un élargissement de l'écart entre les bandes de valence et de conduction lorsque leur taille décroît, leur conférant des propriétés optiques originales. Les nanoparticules de métaux nobles (Au, Ag, Pt) exhibent une forte bande d'extinction dans le domaine visible (bande plasmon). En outre, ces objets nanométriques sont assimilables à des briques de base vers la construction de dispositifs fonctionnels de tailles micrométriques. On note leur utilisation dans des domaines aussi divers que la santé (crèmes solaires, cosmétiques...), la biologie, le photovoltaïque, le stockage de l'information, l'imagerie, l'électronique ou encore la catalyse.

Aujourd'hui de nombreuses méthodes peuvent être mises en œuvre afin de fabriquer des nanomatériaux. Ces derniers peuvent ainsi être préparés en solution, dans un matériau sol-gel ou encore déposés par sublimation sous vide. Dans le premier cas, on parle alors de « suspension » colloïdale dans la mesure où une phase solide est dispersée dans une phase liquide. Un dépôt des nanoparticules sur un substrat peut s'avérer utile pour une mise en forme ou une analyse *a posteriori*. Ces systèmes dévoilent très souvent des phénomènes assez particuliers et leur compréhension s'avère souvent complexe car ils mettent en jeu deux phases aux propriétés distinctes. L'encre, la peinture (pigments dans l'eau ou un solvant) ou la boue (terre et argile dans l'eau) sont des exemples de suspensions rencontrées dans la vie courante.

2. Application aux systèmes de stockage

Dans le domaine du traitement et du stockage de données, les systèmes s'appuyant sur des composants aux propriétés optiques modulables sont des éléments essentiels. La conception de systèmes miniaturisés de haute résolution spatiale à réponse rapide et contrôlée par un stimulus externe est un enjeu majeur.

A l'état de solide massif, la haute densité de molécules peut être considérée comme prometteuse. Toutefois, l'importante diffusion de lumière et la faible pénétration de la lumière d'irradiation au sein de l'échantillon ralentissent et perturbent considérablement la vitesse des phénomènes photophysiques mis en jeu. Une alternative consiste à travailler directement au niveau de la molécule unique, notamment sous forme de dispersion en phase polymère. Ainsi, les problèmes de diffusion sont absents et la réponse du système pratiquement immédiate, représentant à ce jour la plus petite unité de stockage envisageable. Cependant, en pratique, les molécules s'avèrent trop fragiles pour être capables de résister à plusieurs cycles d'irradiation.

Les nanomatériaux constituent alors un bon compromis entre le matériau massif et la molécule unique (**Figure 1**). En effet, pour des objets de taille nanométrique, les phénomènes de diffusion de la lumière sont peu présents et la pénétration de la lumière peut être considérée comme totale. Le nombre de molécules à transformer s'avère considérablement diminué en comparaison du solide mais reste très élevé (**Figure 1**). La résistance à l'irradiation se trouve améliorée car une dégradation de quelques molécules altère peu les propriétés optiques de l'ensemble. Par ailleurs, les nanoparticules peuvent être utilisées dans des matrices variées (polymère, sol-gel, solution,...) facilitant la mise en œuvre du matériau. Les nanoparticules semblent donc posséder de nombreux avantages : une réponse rapide, un faible coût en énergie et une bonne photorésistance.

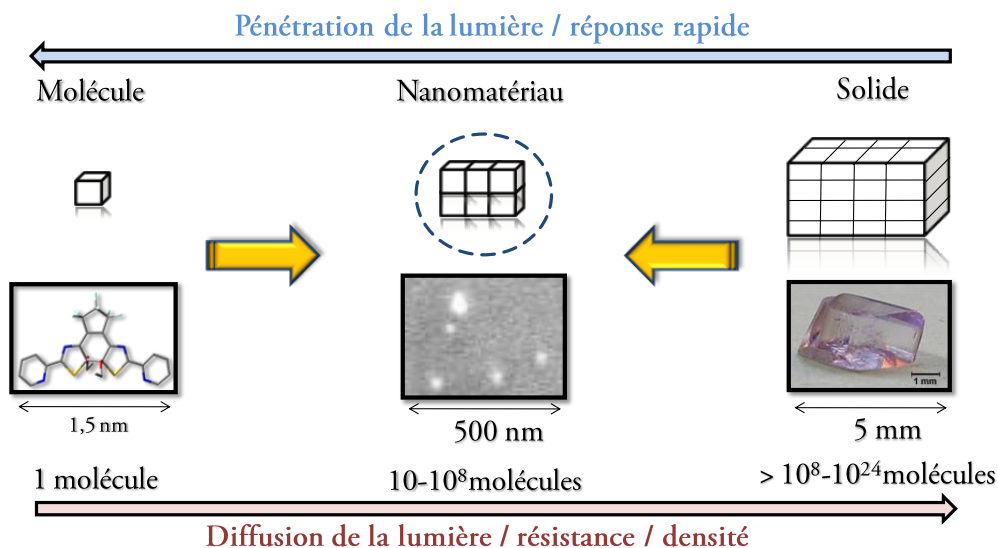


Figure 1 : Illustration des avantages et inconvénients de l'état massif solide, des nanomatériaux et de la molécule en vue de l'application aux systèmes de stockage de l'information.

Finally, les nanoparticules présentent des effets qui dépendent de leur taille ou de leur état d'agrégation, pouvant donner lieu à de nouvelles propriétés optoélectroniques.¹ Le caractère solide associé à la petite taille de ces objets pourrait conduire à des effets coopératifs entre les molécules constitutives du nanomatériau. Une molécule est ainsi capable d'influencer d'autres molécules situées dans un environnement proche, cette perturbation pouvant se propager à l'ensemble du matériau.

3. Des nanoparticules inorganiques aux nanoparticules organiques

Jusqu'à la fin des années 1990, de nombreux travaux de recherche sur les nanoparticules étaient consacrés aux matériaux inorganiques (quantum dots,² nanoparticules métalliques^{3,4}...). Le peu d'attrait pour les nanoparticules organiques pouvait s'expliquer par leur instabilité thermique, leurs insuffisantes propriétés mécaniques ou encore leurs faibles températures de fusion. Les applications de tels systèmes apparaissaient limitées. De plus, les modèles développés pour décrire les propriétés physiques (optique et électronique) de nanoobjets inorganiques ne pouvaient être transposés aisément au cas des organiques. Ainsi, les effets de taille observés pour les nanoparticules inorganiques sont directement attribués au confinement quantique des électrons dans un petit volume.^{5,6} En revanche, dans le cas des nanoparticules organiques, un tel effet du confinement n'est pas attendu puisque les densités électroniques sont localisées principalement au niveau des liaisons chimiques des molécules. Cependant, depuis quelques années, de nombreux travaux sur les nanomatériaux organiques ont été réalisés, mettant en évidence une dépendance des propriétés optiques (fluorescence, absorption,...) avec la taille.⁷⁻¹⁵ De plus, la grande diversité des molécules organiques et la possibilité de moduler leurs propriétés physico-chimiques (absorption, émission, conductivité ...) en fonction de la structure moléculaire représentent des atouts indéniables. Toutefois, la formation des nanostructures et l'apparition de propriétés nouvelles restent encore difficilement prédictibles. Dans cette perspective, l'étude des nanoparticules organiques est considérée comme un domaine scientifique en plein développement en raison de la compréhension encore partielle des associations ou agrégations moléculaires à cette échelle.

Encore aujourd'hui, les nanoparticules inorganiques sont très largement étudiées en comparaison des nanoparticules organiques. Cependant, de plus en plus d'équipes de recherche se tournent vers des systèmes hybrides combinant des composés organiques et inorganiques. Ces nanohybrides semblent très prometteurs car ils permettent de mettre à profit les avantages de chaque partie. De nombreuses recherches ont également été menées depuis plusieurs années sur les nanoparticules organiques de polymère et sont à distinguer des nanoparticules moléculaires organiques que l'on peut assimiler à des nanosolides. Ce travail de thèse sera exclusivement consacré à ce dernier type de nanoparticules.

4. Méthodes de fabrication de nanoparticules organiques

Depuis quelques années, l'étude des nanomatériaux a été étendue aux nanoparticules organiques. Toutefois, les procédés de fabrication de nanomatériaux inorganiques tels que pour les nanoparticules de métaux nobles (méthodes de Brust¹⁶ ou Turkevich¹⁷), les quantum dots¹⁸ ou

les nanobilles de silice (technique de Stöber¹⁹) par exemple s'avèrent bien souvent non transposables aux composés organiques. Durant les années 1990 de nouvelles méthodes de fabrication de nanoparticules organiques ont été développées.²⁰⁻²³ Deux types d'approches sont à considérer :

- une approche qualifiée de « bottom-up » consistant à obtenir des nanoparticules en partant de molécules en solution par polymérisation ou croissance cristalline contrôlée,
- une approche qualifiée de « top-down » consistant à subdiviser le solide massif (macroscopique) pour conduire à la formation de nanoparticules.

Parmi les méthodes suivant l'approche « bottom-up », on peut citer les méthodes de reprecipitation,²⁴ microémulsion,^{25,26} sol-gel,²⁷⁻²⁹ et reprecipitation couplé aux ultrasons^{30,31} ou à la microfluidique.³²⁻³⁶ L'« effet Ouzo »³⁷⁻⁴⁰ qui conduit à la formation de micro ou nanoémulsions peut également être mis à profit pour fabriquer des nanoparticules organiques.^{41,42} Le dépôt sous vide,^{43,44} qui permet l'obtention de couches minces nanométriques, peut également conduire dans certain cas à la formation de nanocristaux^{45,46} ou de nanofils.^{46,47} Des nanoparticules peuvent également être obtenues par l'utilisation d'un fluide supercritique (CO₂).¹² Une autre méthode proposée par Toyatama et coll. utilise le dépôt sous vide contrôlé d'un mélange eau-molécules organiques sur un substrat froid.⁴⁸ Finalement, des équipes de recherche ont préparé des nanomatériaux organiques en s'appuyant sur la chimie des polymères. Des méthodes d'auto-assemblage de copolymères amphiphiles,⁴⁹⁻⁵⁴ d'émulsion,^{55,56} de microémulsion,^{57,58} de miniémulsion⁵⁹⁻⁶¹ ou encore de gonflement^{62,63} permettent ainsi de conduire à des nanoparticules organiques multifonctionnelles. Concernant les méthodes suivant l'approche « top-down », on trouve la lithographie et la méthode de photofragmentation laser.⁶⁴⁻⁶⁸

4.1 La méthode de reprecipitation

Il s'agit de nos jours de la technique la plus couramment utilisée pour fabriquer des nanoparticules moléculaires organiques. Cette méthode a été décrite par Nakanishi et coll. pour la première fois en 1992²⁴ et est devenue en quelques années la méthode de choix pour obtenir des suspensions colloïdales de nanoparticules moléculaires organiques du fait de sa facilité de mise en œuvre et sa rapidité. Elle est fondée sur le principe qu'un composé organique, dissout dans un solvant adapté, puis ajouté à un solvant dans lequel il est insoluble (eau par exemple) conduit, sous agitation vigoureuse, à la formation d'une suspension colloïdale. Une miscibilité partielle entre ces deux solvants, ainsi qu'une différence de solubilité du produit sont essentielles. La formation des particules à partir de la solution se produit par un mécanisme classique de nucléation-croissance. L'enjeu est alors de contrôler la formation des germes et leur croissance cristalline afin d'obtenir un ensemble de particules monodisperse, de la taille souhaitée.

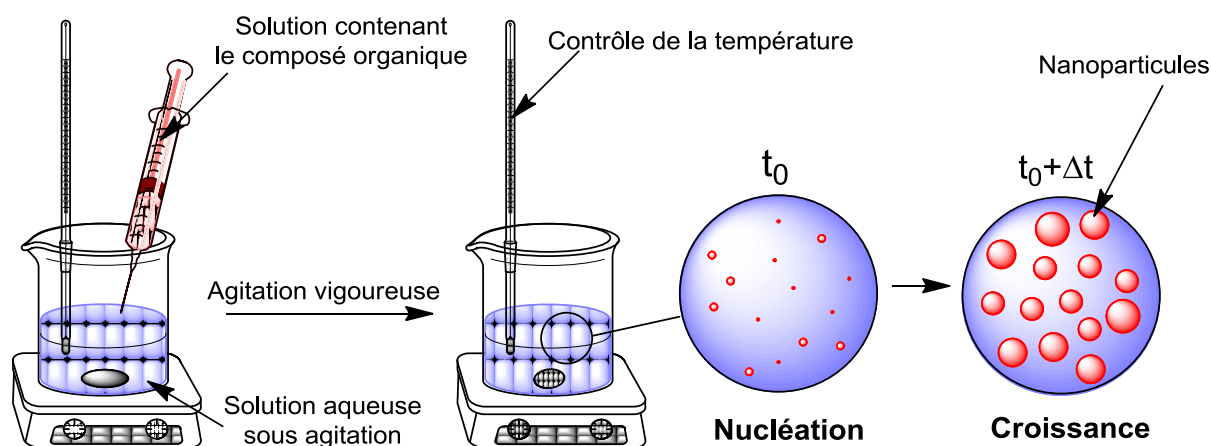


Figure 2 : Schéma de principe de la technique de reprecipitation.

Il a ainsi été montré que la taille des nanoparticules dépend essentiellement de la température du mélange,^{69,70} du volume injecté,^{15,70,71} des concentrations initiales et finales en molécule cible⁷² et de l'agitation.^{8,71} Généralement, une basse température, un temps d'agitation court, et un ajout de faible volume d'une solution peu concentrée favorise la formation de particules de petites tailles.

Par ailleurs, des méthodes de reprecipitation « améliorée » ont été mises en œuvre afin d'améliorer le contrôle en taille des particules obtenues. Par exemple, le couplage avec une irradiation micro-onde développée par Baba et coll.⁷³⁻⁷⁶ ou à l'aide d'ultra-sons⁷⁷ permet la formation de particules de plus petites tailles et présentant une distribution en taille très restreinte. Cet effet est attribué à la rapidité d'évaporation du solvant, empêchant ainsi une croissance trop importante des cristaux. Dans le premier cas, les nanoparticules synthétisées sont amorphes, et ne se conservent que quelques jours. Dans le second, un contrôle de la distribution en taille et de la cristallinité des particules est assuré en jouant sur le temps mis sous ultra-sons. Les suspensions obtenues sont stables plusieurs semaines.

Il est illusoire d'établir la liste de tous les travaux ayant mis à profit cette technique pour fabriquer des nanoparticules organiques. Néanmoins, on peut noter la grande diversité de familles de composés utilisés. Des nanoparticules aussi diverses que des naphtyls,⁷¹ des pyrazolines,^{8,13,69,78} des pérylènes,^{79,80} des composés éthyléniques⁹, des butadiènes⁷³, des biphényles,¹¹ des terpényles,⁸¹ des polydiacéthylènes,^{76,82} des naphthols,¹⁰ des quinacridones⁸³ ou encore de polymères^{20,84,85} ont ainsi été rapportées.

4.2 La photofragmentation laser

L'ensemble des techniques détaillées jusqu'ici privilégie une approche dite « bottom-up » et s'appuie donc sur un contrôle de la croissance des particules pour arriver à mettre fin à la cristallisation au moment adéquat. Toutefois, ce contrôle peut s'avérer délicat et la détermination des conditions opératoires (solvant, volumes, temps d'agitation) complexe. Dans ce contexte, la méthode de photofragmentation laser (ou « ablation laser ») constitue une alternative intéressante.

La photofragmentation laser s'appuie sur un phénomène de vaporisation spontanée qui se produit lorsqu'un rayonnement de grande intensité est absorbé à la surface d'un matériau au-delà d'un certain seuil. Le rayonnement de grande fluence est en général fourni par des lasers à impulsions dont l'intensité instantanée doit être de l'ordre du $\text{MW}\cdot\text{cm}^{-2}$. Les premières expériences d'ablation laser remontent aux années qui suivirent la découverte du laser au début des années 1960 mais l'essor de cette technique date des années 80, grâce aux progrès importants dans le domaine des lasers. L'ablation laser est aujourd'hui largement utilisée dans différents domaines. Par exemple, en chirurgie, cette technique permet une excellente précision d'intervention en minimisant les traumatismes sur les tissus traités. Elle est aussi largement utilisée en microgravure de métaux ou comme outil de synthèse d'agrégats d'atomes.⁸⁶

Application aux matériaux inorganiques

Les résultats expérimentaux et les analyses théoriques montrent que l'ablation laser d'une cible solide dans un liquide est un moyen efficace pour synthétiser des particules de métaux nobles⁸⁷ (or, argent ou platine) ou des composés du carbone. L'ablation laser dans les liquides est très intéressante car il s'agit d'une fabrication de nanoparticules simple et propre se déroulant à température ambiante et ajustable via une modification des conditions expérimentales (nature du liquide, du solide et du laser employé).⁶⁸ L'ablation laser en phase gaz est également possible.

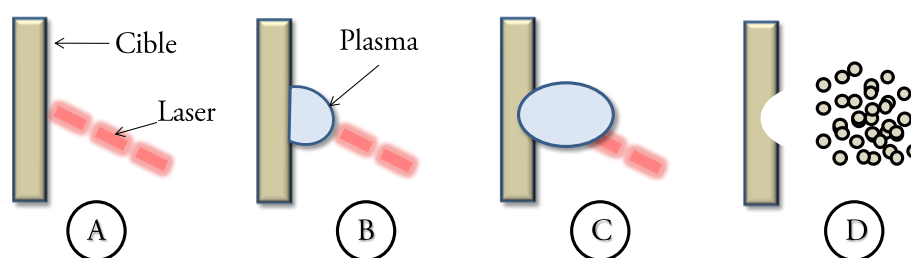


Figure 3 : Mécanisme de l'ablation laser pour la fabrication de nanomatériaux inorganiques. (A) génération du plasma en surface; (B et C) expansion; (D) éjection de nanoparticules.⁸⁸

En pratique, des plaques de métaux sont situés au fond d'une cuve contenant un solvant organique, de l'eau ou un mélange eau-tensioactif. Un faisceau laser nanoseconde ou femtoseconde dans l'infrarouge ou le visible est alors focalisé sur la plaque.^{89,90} Par ce biais, des nanoparticules d'or,⁹¹⁻⁹⁶ d'argent,^{93,97,98} de platine⁹⁹ ont été fabriquées. Une autre méthode consiste à irradier des nanoparticules (CdS ,¹⁰⁰ oxydes de fer^{101,102}...) préalablement préparées par d'autres méthodes (électrochimique, chimique...)¹⁰³

Application aux matériaux organiques

Alors que les autres techniques de synthèse de nanoparticules inorganiques n'étaient pour la plupart pas transposables aux nanoparticules organiques, il en va autrement de la photofragmentation laser. Cette technique a ainsi été utilisée pour fabriquer des nanotubes de carbone dès 1995¹⁰⁴⁻¹⁰⁶ et des nanoparticules moléculaires organiques depuis une dizaine d'années et travaux de Masuhara et coll.^{64-66,68}. Elle a permis dans un premier temps de fabriquer des nanoparticules d'un composé de coordination : la vanadylphthalocyanine.^{64,67,107-109} Depuis, des nanoparticules organiques de pérylène,¹¹⁰⁻¹¹³ de quinacridone,¹¹⁴ de pentacène¹¹⁵ et de divers autres

colorants¹¹⁶ ont été obtenues par d'autres équipes de recherche, confirmant les performances de cette technique (Figure 4).

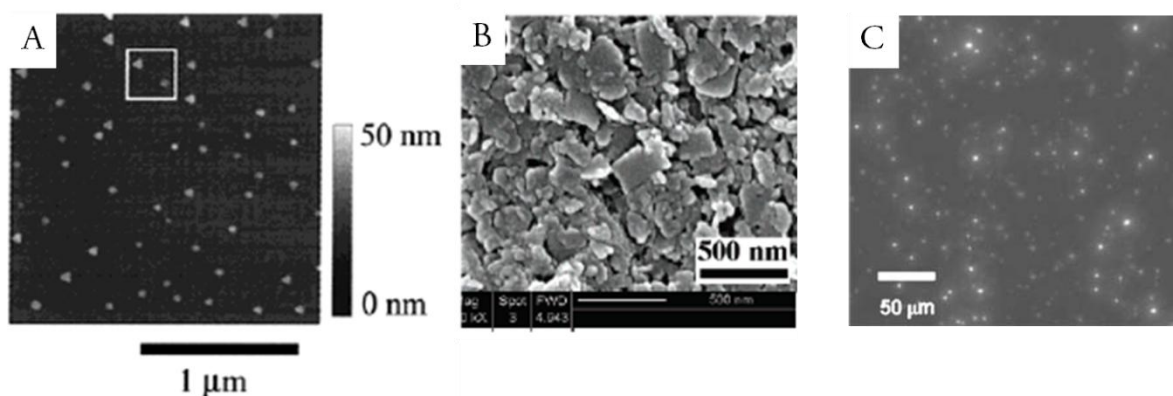


Figure 4: Illustration de la fabrication de nanoparticules par photofragmentation laser. (A) Image AFM de nanoparticules de VOPC (vanadylphthalocyanine).⁶⁷ (B) Image MEB de nanoparticules de quinacridrone.¹¹⁴ (C) Image de fluorescence de nanoparticules de perylène.¹¹⁰

En pratique, une solution turbide constituée de microcristaux d'un composé organique en suspension dans un milieu dans lequel il est insoluble est exposée au faisceau laser, conduisant à la formation de nanoparticules par fragmentation de la matière (Figure 3). La suspension devient alors progressivement translucide.

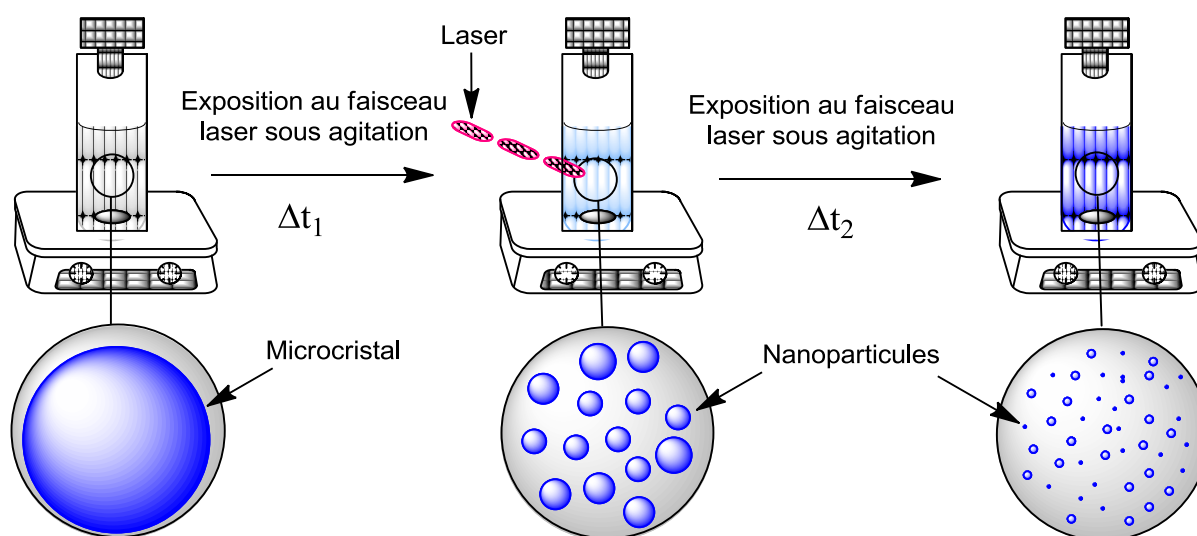


Figure 5: Schéma de principe de la technique de photofragmentation laser appliquée aux matériaux organiques.

Pour expliquer la formation de ces nanoparticules organiques, des études sur l'influence de la longueur d'onde, de la nature du solvant, de la largeur temporelle de l'impulsion ou encore de la fluence sur la taille et la phase des nanoparticules ont été menées. Pour une photofragmentation à l'aide d'un laser pulsé nanoseconde, un mécanisme photothermique a été postulé (Figure 6A). Dans ce cas une impulsion entraîne plusieurs cycles d'excitation-relaxation, induisant un échauffement au niveau de la surface photo-excitée.^{65,117} En revanche, pour une photofragmentation à l'aide d'un laser pulsé femtoseconde (voire picoseconde), la fragmentation

est induite par la propagation de phonons et par fissuration du matériau, on parle alors de mécanisme photomécanique (**Figure 6B**).¹¹⁷

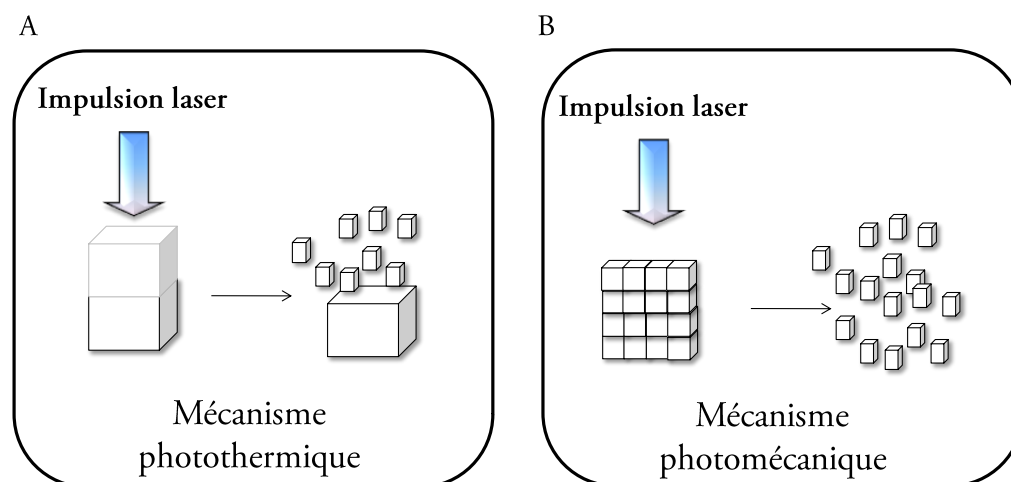


Figure 6 : Mécanismes de formation des nanoparticules par photofragmentation laser. (A) Mécanisme photothermique et (B) par fissuration.⁶⁸

Par conséquent, la fragmentation laser permet d'obtenir des solutions colloïdales de nanoparticules stables dans l'eau ou dans un solvant organique. Toutefois Hiramatsu et coll. ont également montré qu'une réassociation des nanoparticules en solution pouvait également avoir lieu.¹¹⁸ Pour remédier à ce problème, des tensioactifs (SDS et Igepal CA-630) ont été ajoutés à la solution. Plusieurs observations ont été notées suite à cet ajout :

- une augmentation de l'efficacité de la photofragmentation,
- une meilleure stabilité après exposition au laser,
- une fluence laser plus faible,
- une taille plus faible des nanoparticules,
- une variation de la structure cristalline selon la concentration en tensioactifs.

Un ajout de tensioactifs s'avère donc extrêmement profitable dans certains cas. De plus, comme la plupart des matériaux organiques présentent une bande d'absorption dans le visible ou l'UV, cette technique peut être utilisée en ajustant la longueur d'onde du laser dans un domaine d'absorption du composé. La taille des particules, ainsi que la phase cristalline peut alors être contrôlée simplement en ajustant les paramètres du laser comme la longueur d'onde, la puissance, ou la largeur temporelle de l'impulsion. Finalement, il a été démontré très récemment qu'une photofragmentation par un rayonnement IR est possible, limitant ainsi la dégradation des suspensions.¹¹⁹

Références

- (1) Lim, S. J.; An, B. K.; Jung, S. D.; Chung, M. A.; Park, S. Y. *Angewandte Chemie-International Edition* **2004**, *43*, 6346-6350.
- (2) Trindade, T.; O'Brien, P.; Pickett, N. L. *Chemistry of Materials* **2001**, *13*, 3843-3858.
- (3) Link, S.; El-Sayed, M. A. *International Reviews in Physical Chemistry* **2000**, *19*, 409-453.
- (4) Link, S.; Wang, Z. L.; El-Sayed, M. A. *Journal of Physical Chemistry B* **1999**, *103*, 3529-3533.
- (5) Burda, C.; Chen, X. B.; Narayanan, R.; El-Sayed, M. A. *Chemical Reviews* **2005**, *105*, 1025-1102.
- (6) Xiao, S. X.; Myers, M.; Miao, Q.; Sanaur, S.; Pang, K. L.; Steigerwald, M. L.; Nuckolls, C. *Angewandte Chemie-International Edition* **2005**, *44*, 7390-7394.
- (7) Li, S.; He, L.; Xiong, F.; Li, Y.; Yang, G. *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *108*, 10887-10892.
- (8) Xiao, D. B.; Lu, X.; Yang, W. S.; Fu, H. B.; Shuai, Z. G.; Fang, Y.; Yao, J. N. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 6740-6745.
- (9) An, B. K.; Kwon, S. K.; Jung, S. D.; Park, S. Y. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 14410-14415.
- (10) Xiao, D. B.; Yang, W. S.; Yao, J. N.; Lu, X.; Xia, Y.; Shuai, Z. G. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 15439-15444.
- (11) Xie, R. M.; Fu, H. B.; Ji, X. H.; Chen, Z. H.; Yao, J. N. *Applied Physics a-Materials Science & Processing* **2002**, *74*, 239-242.
- (12) Jagannathan, R.; Irvin, G.; Blanton, T.; Jagannathan, S. *Advanced Functional Materials* **2006**, *16*, 747-753.
- (13) Fu, H. B.; Wang, Y. Q.; Yao, J. N. *Chemical Physics Letters* **2000**, *322*, 327-332.
- (14) Kasai, H.; Kamatani, H.; Okada, S.; Oikawa, H.; Matsuda, H.; Nakanishi, H. *Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters* **1996**, *35*, L221-L223.
- (15) Oh, S. W.; Kang, Y. S. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* **2005**, *257-58*, 415-418.
- (16) Brust, M.; Walker, M.; Bethell, D.; Schiffrin, D. J.; Whyman, R. *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications* **1994**, 801-802.
- (17) Turkevich, J.; Stevenson, P. C.; Hillier, J. *Discussions of the Faraday Society* **1951**, 55-&.
- (18) Aldana, J.; Wang, Y. A.; Peng, X. G. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 8844-8850.
- (19) Stober, W.; Fink, A.; Bohn, E. *Journal of Colloid and Interface Science* **1968**, *26*, 62-&.
- (20) Horn, D.; Rieger, J. *Angewandte Chemie-International Edition* **2001**, *40*, 4331-4361.
- (21) H.Kasai; Nalwa, H. S.; S.Okada; H.Oikawa; H.Nakanishi; Academic Press: New York, 2000; Vol. 5, p 433-473.
- (22) Zhao, Y. S.; Fu, H. B.; Peng, A. D.; Ma, Y.; Xiao, D. B.; Yao, J. N. *Advanced Materials* **2008**, *20*, 2859-2876.
- (23) Kasai, H.; Oikawa, H.; Okada, S.; Nakanishi, H. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1998**, *71*, 2597-2601.

- (24) Kasai, H.; Nalwa, H. S.; Oikawa, H.; Okada, S.; Matsuda, H.; Minami, N.; Kakuta, A.; Ono, K.; Mukoh, A.; Nakanishi, H. *Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters* **1992**, *31*, L1132-L1134.
- (25) Debuigne, F.; Jeuniau, L.; Wiame, M.; Nagy, J. B. *Langmuir* **2000**, *16*, 7605-7611.
- (26) Henle, J.; Kaskel, S. *Journal of Materials Chemistry* **2007**, *17*, 4964-4971.
- (27) Ibanez, A.; Maximov, S.; Guin, A.; Chaillout, C.; Baldeck, P. L. *Advanced Materials* **1998**, *10*, 1540-1543.
- (28) Sanz, N.; Baldeck, P. L.; Ibanez, A. *Synthetic Metals* **2000**, *115*, 229-234.
- (29) Monnier, V.; Sanz, N.; Botzung-Appert, E.; Bacia, M.; Ibanez, A. *Journal of Materials Chemistry* **2006**, *16*, 1401-1409.
- (30) Zhao, Y. S.; Yang, W. S.; Yao, J. N. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2006**, *8*, 3300-3303.
- (31) Kang, P.; Chen, C. N.; Hao, L. Y.; Zhu, C. L.; Hu, Y.; Chen, Z. Y. *Materials Research Bulletin* **2004**, *39*, 545-551.
- (32) Genot, V.; Desportes, S.; Croushore, C.; Lefevre, J. P.; Pansu, R. B.; Delaire, J. A.; von Rohr, P. R. *Chemical Engineering Journal* **2010**, *161*, 234-239.
- (33) Karnik, R.; Gu, F.; Basto, P.; Cannizzaro, C.; Dean, L.; Kyei-Manu, W.; Langer, R.; Farokhzad, O. C. *Nano Letters* **2008**, *8*, 2906-2912.
- (34) Jahn, A.; Reiner, J. E.; Vreeland, W. N.; DeVoe, D. L.; Locascio, L. E.; Gaitan, M. *Journal of Nanoparticle Research* **2008**, *10*, 925-934.
- (35) Desportes, S.; Yatabe, Z.; Baumlin, S.; Genot, V.; Lefevre, J. P.; Ushiki, H.; Delaire, J. A.; Pansu, R. B. *Chemical Physics Letters* **2007**, *446*, 212-216.
- (36) Marre, S.; Jensen, K. F. *Chemical Society Reviews*, *39*, 1183-1202.
- (37) Carteau, D.; Bassani, D.; Pianet, I. *Comptes Rendus Chimie* **2008**, *11*, 493-498.
- (38) Vitale, S. A.; Katz, J. L. *Langmuir* **2003**, *19*, 4105-4110.
- (39) Sitnikova, N. L.; Sprik, R.; Wegdam, G.; Eiser, E. *Langmuir* **2005**, *21*, 7083-7089.
- (40) Grillo, I. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* **2003**, *225*, 153-160.
- (41) Beck-Broichsitter, M.; Rytting, E.; Lebhardt, T.; Wang, X. Y.; Kissel, T. *European Journal of Pharmaceutical Sciences* **2010**, *41*, 244-253.
- (42) Ganachaud, F.; Katz, J. L. *Chemphyschem* **2005**, *6*, 209-216.
- (43) Forrest, S. R. *Chemical Reviews* **1997**, *97*, 1793-1896.
- (44) Pan, Z. W.; Dai, Z. R.; Wang, Z. L. *Science* **2001**, *291*, 1947-1949.
- (45) Spangenberg, A.; Brosseau, A.; Metivier, R.; Sliwa, M.; Nakatani, K.; Asahi, T.; Uwada, T. *Journal of Physical Organic Chemistry* **2007**, *20*, 985-991.
- (46) Zhao, Y. S.; Xiao, D. B.; Yang, W. S.; Peng, A. D.; Yao, J. N. *Chemistry of Materials* **2006**, *18*, 2302-2306.
- (47) Chiu, J. J.; Kei, C. C.; Perng, T. P.; Wang, W. S. *Advanced Materials* **2003**, *15*, 1361-+.
- (48) Toyotama, H. *US patent* **1994**, 5.354.563.
- (49) Wiradharma, N.; Zhang, Y.; Venkataraman, S.; Hedrick, J. L.; Yang, Y. Y. *Nano Today* **2009**, *4*, 302-317.
- (50) Smart, T.; Lomas, H.; Massignani, M.; Flores-Merino, M. V.; Perez, L. R.; Battaglia, G. *Nano Today* **2008**, *3*, 38-46.
- (51) Discher, D. E.; Ortiz, V.; Srinivas, G.; Klein, M. L.; Kim, Y.; David, C. A.; Cai, S. S.; Photos, P.; Ahmed, F. *Progress in Polymer Science* **2007**, *32*, 838-857.

- (52) Butun, V.; Liu, S.; Weaver, J. V. M.; Bories-Azeau, X.; Cai, Y.; Armes, S. P. *Reactive & Functional Polymers* **2006**, *66*, 157-165.
- (53) Harada, A.; Kataoka, K. *Progress in Polymer Science* **2006**, *31*, 949-982.
- (54) Rodriguez-Hernandez, J.; Checot, F.; Gnanou, Y.; Lecommandoux, S. *Progress in Polymer Science* **2005**, *30*, 691-724.
- (55) Thickett, S. C.; Gilbert, R. G. *Polymer* **2007**, *48*, 6965-6991.
- (56) Chern, C. S. *Progress in Polymer Science* **2006**, *31*, 443-486.
- (57) Larpent, C. In *Colloidal Polymers*; Elaissari, A., Ed.; Marcel Dekker: New York, 2003; Vol. 115, p 145-187.
- (58) Robb, I. D. *Microemulsions*; I.D Robb ed.; Plenum: New York, 1981.
- (59) Schork, F. J.; Luo, Y. W.; Smulders, W.; Russum, J. P.; Butte, A.; Fontenot, K. *Polymer Particles* **2005**, *175*, 129-255.
- (60) Landfester, K. *Advanced Materials* **2001**, *13*, 765-768.
- (61) Landfester, K. *Macromolecular Rapid Communications* **2001**, *22*, 896-936.
- (62) Zhu, H. G.; McShane, M. J. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 13448-13449.
- (63) Meallet-Renault, R.; Pansu, R.; Amigoni-Gerbier, S.; Larpent, C. *Chemical Communications* **2004**, 2344-2345.
- (64) Tamaki, Y.; Asahi, T.; Masuhara, H. *Applied Surface Science* **2000**, *168*, 85-88.
- (65) Masuhara, H.; Asahi, T.; Hosokawa, Y. *Pure and Applied Chemistry* **2006**, *78*, 2205-2226.
- (66) Asahi, T.; Sugiyama, T.; Masuhara, H. *Accounts of Chemical Research* **2008**, *41*, 1790-1798.
- (67) Tamaki, Y.; Asahi, T.; Masuhara, H. *Journal of Physical Chemistry A* **2002**, *106*, 2135-2139.
- (68) Masuhara, H.; Asahi, T. *Single Organic Nanoparticles* **2003**, 32-43.
- (69) Fu, H. B.; Yao, J. N. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 1434-1439.
- (70) Fu, H. B.; Loo, B. H.; Xiao, D. B.; Xie, R. M.; Ji, X. H.; Yao, H. N.; Zhang, B. W.; Zhang, L. Q. *Angewandte Chemie-International Edition* **2002**, *41*, 962-965.
- (71) Fu, H. B.; Ji, X. H.; Zhang, X. H.; Wu, S. K.; Yao, J. N. *Journal of Colloid and Interface Science* **1999**, *220*, 177-180.
- (72) Katagi, H.; Kasai, H.; Okada, S.; Oikawa, H.; Komatsu, K.; Matsuda, H.; Liu, Z. F.; Nakanishi, H. *Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters* **1996**, *35*, L1364-L1366.
- (73) Baba, K.; Kasai, H.; Okada, S.; Oikawa, H.; Nakanishi, H. *Optical Materials* **2002**, *21*, 591-594.
- (74) Baba, K.; Kasai, H.; Okada, S.; Oikawa, H.; Nakanishi, H. *Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters* **2000**, *39*, L1256-L1258.
- (75) Nitschke, C.; O'Flaherty, S. M.; Kroll, M.; Doyle, J. J.; Blau, W. J. *Chemical Physics Letters* **2004**, *383*, 555-560.
- (76) Baba, K.; Kasai, H.; Masuhara, A.; Okada, S.; Oikawa, H.; Nakanishi, H. *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Brief Communications & Review Papers* **2007**, *46*, 7558-7561.
- (77) Al-Kaysi, R. O.; Muller, A. M.; Ahn, T. S.; Lee, S.; Bardeen, C. J. *Langmuir* **2005**, *21*, 7990-7994.

- (78) Fu, H. B.; Xie, R. M.; Wang, Y. Q.; Yao, J. N. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* **2000**, *174*, 367-373.
- (79) Ji, X. H.; Ma, Y.; Cao, Y. A.; Zhang, X. T.; Xie, R. M.; Fu, H. B.; Xiao, D. B.; Yao, J. N. *Dyes and Pigments* **2001**, *51*, 87-91.
- (80) Onodera, T.; Kasai, H.; Okada, S.; Oikawa, H.; Mizuno, K.; Fujitsuka, M.; Ito, O.; Nakanishi, H. *Optical Materials* **2002**, *21*, 595-598.
- (81) Xie, R. M.; Fu, H. B.; Ji, X. H.; Yao, J. N. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry* **2002**, *147*, 31-37.
- (82) Volkov, V. V.; Asahi, T.; Masuhara, H.; Masuhara, A.; Kasai, H.; Oikawa, H.; Nakanishi, H. *Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108*, 7674-7680.
- (83) Sugiyama, T.; Asahi, T. *Chemical Record* **2011**, *11*, 54-58.
- (84) Wu, C. F.; Zheng, Y. L.; Szymanski, C.; McNeill, J. *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 1772-1781.
- (85) Stella, B.; Arpicco, S.; Rocco, F.; Marsaud, V.; Renoir, J. M.; Cattel, L.; Couvreur, P. *International Journal of Pharmaceutics* **2007**, *344*, 71-77.
- (86) Lazare, S. *Supplément de l'actualité chimique* **1994**, 116.
- (87) Kazakevich, P. V.; Simakin, A. V.; Voronov, V. V.; Shafeev, G. A. *Applied Surface Science* **2006**, *252*, 4373-4380.
- (88) Yang, G. W. *Progress in Materials Science* **2007**, *52*, 648-698.
- (89) Yeh, M. S.; Yang, Y. S.; Lee, Y. P.; Lee, H. F.; Yeh, Y. H.; Yeh, C. S. *Journal of Physical Chemistry B* **1999**, *103*, 6851-6857.
- (90) Neddersen, J.; Chumanov, G.; Cotton, T. M. *Applied Spectroscopy* **1993**, *47*, 1959-1964.
- (91) Amendola, V.; Meneghetti, M. *Journal of Materials Chemistry* **2007**, *17*, 4705-4710.
- (92) Tarasenko, N. V.; Butsen, A. V.; Nevar, E. A.; Savastenko, N. A. *Applied Surface Science* **2006**, *252*, 4439-4444.
- (93) Peng, Z. Q.; Spliethoff, B.; Tesche, B.; Walther, T.; Kleinermanns, K. *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 2549-2554.
- (94) Amendola, V.; Polizzi, S.; Meneghetti, M. *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 7232-7237.
- (95) Amendola, V.; Rizzi, G. A.; Polizzi, S.; Meneghetti, M. *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 23125-23128.
- (96) Mafune, F.; Kohno, J.; Takeda, Y.; Kondow, T.; Sawabe, H. *Journal of Physical Chemistry B* **2001**, *105*, 5114-5120.
- (97) Mafune, F.; Kohno, J.; Takeda, Y.; Kondow, T.; Sawabe, H. *Journal of Physical Chemistry B* **2000**, *104*, 8333-8337.
- (98) Mafune, F.; Kohno, J.; Takeda, Y.; Kondow, T.; Sawabe, H. *Journal of Physical Chemistry B* **2000**, *104*, 9111-9117.
- (99) Mafune, F.; Kohno, J. Y.; Takeda, Y.; Kondow, T. *Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107*, 4218-4223.
- (100) Gong, W. W.; Zheng, Z. H.; Zheng, J. J.; Hu, X. B.; Gao, W. *Journal of Applied Physics* **2007**, *102*.
- (101) Amendola, V.; Meneghetti, M.; Granozzi, G.; Agnoli, S.; Polizzi, S.; Riello, P.; Boscaini, A.; Anselmi, C.; Fracasso, G.; Colombatti, M.; Innocenti, C.; Gatteschi, D.; Sangregorio, C. *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21*, 3803-3813.

- (102) Amendola, V.; Riello, P.; Meneghetti, M. *Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115*, 5140-5146.
- (103) Link, S.; Burda, C.; Nikoobakht, B.; El-Sayed, M. A. *Journal of Physical Chemistry B* **2000**, *104*, 6152-6163.
- (104) Mostofizadeh, A.; Li, Y. W.; Song, B.; Huang, Y. D. *Journal of Nanomaterials*.
- (105) Guo, T.; Nikolaev, P.; Thess, A.; Colbert, D. T.; Smalley, R. E. *Chemical Physics Letters* **1995**, *243*, 49-54.
- (106) Guo, T.; Nikolaev, P.; Rinzler, A. G.; Tomanek, D.; Colbert, D. T.; Smalley, R. E. *Journal of Physical Chemistry* **1995**, *99*, 10694-10697.
- (107) Tamaki, Y.; Asahi, T.; Masuhara, H. *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers* **2003**, *42*, 2725-2729.
- (108) Sugiyama, T.; Asahi, T.; Masuhara, H. *Chemistry Letters* **2004**, *33*, 724-725.
- (109) Asahi, T.; Tamaki, Y.; Sugiyama, T.; Masuhara, H. *Nanophotonics: Integrating Photochemistry, Optics and Nano/Bio Materials Studies* **2004**, *1*, 225-236.
- (110) Yasukuni, R.; Asahi, T.; Sugiyama, T.; Masuhara, H.; Sliwa, M.; Hofkens, J.; De Schryver, F. C.; Van der Auweraer, M.; Herrmann, A.; Muller, K. *Applied Physics a-Materials Science & Processing* **2008**, *93*, 5-9.
- (111) Yasukuni, R.; Hironaka, T.; Asahi, T. *Japanese Journal of Applied Physics*, *49*.
- (112) Yasukuni, R.; Sliwa, M.; Hofkens, J.; De Schryver, F. C.; Herrmann, A.; Mullen, K.; Asahi, T. *Japanese Journal of Applied Physics* **2009**, *48*.
- (113) Hobbey, J.; Nakamori, T.; Kajimoto, S.; Kasuya, M.; Hatanaka, K.; Fukumura, H.; Nishio, S. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry* **2007**, *189*, 105-113.
- (114) Jeon, H. G.; Sugiyama, T.; Masuhara, H.; Asahi, T. *Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 14658-14663.
- (115) Kita, S.; Masuo, S.; Machida, S.; Itaya, A. *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Brief Communications & Review Papers* **2006**, *45*, 6501-6507.
- (116) Asahi, T.; Yuyama, K.; Sugiyama, T.; Masuhara, H. *Review of Laser Engineering* **2005**, *33*, 41-46.
- (117) Hosokawa, Y.; Yashiro, M.; Asahi, T.; Masuhara, H. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry* **2001**, *142*, 197-207.
- (118) Li, B.; Kawakami, T.; Hiramatsu, M. *Applied Surface Science* **2003**, *210*, 171-176.
- (119) Yuyama, K.; Sugiyama, T.; Asahi, T.; Ryo, S.; Oh, I.; Masuhara, H. *Applied Physics a-Materials Science & Processing* **2010**, *101*, 591-596.

Table des matières

Introduction

Les nanoparticules organiques

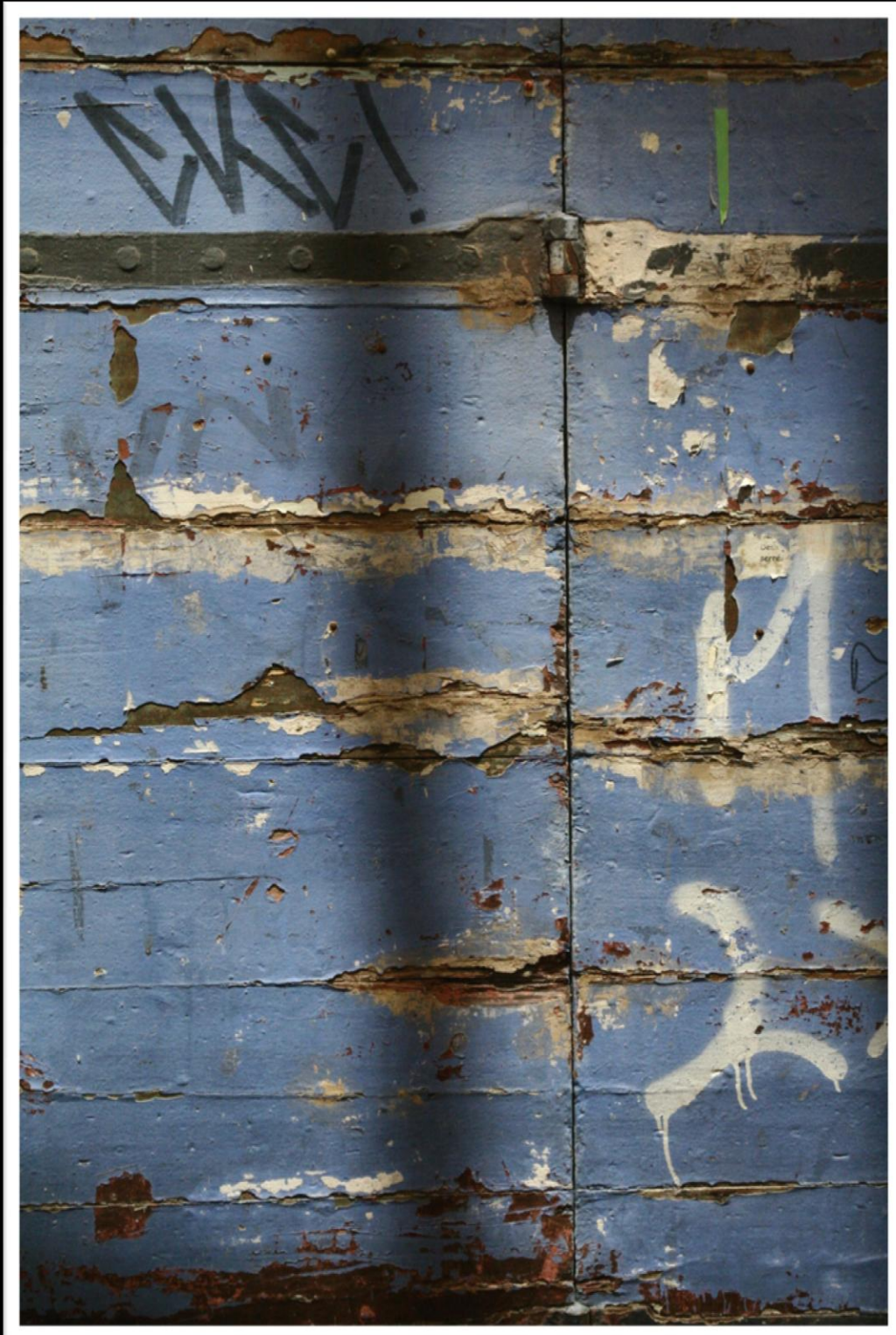
1. Introduction au nanomonde.....	7
2. Application aux systèmes de stockage.....	8
3. Des nanoparticules inorganiques aux nanoparticules organiques.....	9
4. Méthodes de fabrication de nanoparticules organiques.....	9
4.1 La méthode de reprecipitation	10
4.2 La photofragmentation laser	11

Partie 1

Nanoparticules photochromes

Chapitre 1 :

Molécules et matériaux photochromes organiques



Chapitre 1

Molécules et matériaux photochromes organiques

Dans ce chapitre, le phénomène de photochromisme sera introduit, tout d'abord, par le biais d'un bref historique puis par l'énoncé de quelques définitions générales. Ensuite, les différentes familles de photochromes seront présentées et classées suivant les processus photochimiques mis en jeu. Une attention particulière sera portée aux diaryléthènes de par leur intérêt croissant dans la communauté scientifique. Des applications du photochromisme dans différents domaines seront détaillées. Finalement, une dernière partie traitera de l'état actuel des recherches sur les nanoparticules photochromes.

1.1 Historique du photochromisme



Le photochromisme se définit comme la transformation photoinduite et réversible entre deux isomères A et B d'une espèce chimique dont les spectres d'absorption sont différents.¹⁻³ Les premières mentions de ce phénomène remontent à l'Antiquité et l'époque d'Alexandre le Grand (356 – 323 av J.C). Alors qu'il n'est encore qu'Alexandre III (ci-contre), roi de Macédoine, il se lance dans une vaste conquête du monde. Il conquiert alors l'Asie Mineure puis étend son royaume jusqu'au Nord Ouest de l'Inde à l'Est et à l'Egypte au Sud. Les batailles sont légendaires et la stratégie reine. La bonne coordination des attaques est une condition essentielle à toute victoire. Ainsi, les guerriers macédoniens étaient muni de bracelets photochromes (composé inconnu) capable de changer de couleur après une exposition appropriée au soleil. Le changement de couleur

indique alors le bon moment pour attaquer.^{4,5}

Plus de deux mille ans plus tard, en 1867, Fritzsche décrit pour la première fois la décoloration d'une solution de tétracène à la lumière du soleil, puis son retour à sa couleur initiale (orange) en absence de lumière.⁶ Suivirent alors quelques travaux⁷⁻¹⁰ mentionnant des solutions et des matériaux au comportement similaire. Ainsi, Wislicenus remarqua le changement de couleur des benzalphenylhydrazones (**Figure 1-1**).¹⁰ Plus tard, Biltz confirma ces observations et mit en évidence le même type de comportement pour certaines osazones (**Figure 1-1**).¹¹⁻¹³ En marge de ses travaux sur les benzo-1-naphthyridine et le tétrachloro-1,2 - cétonaphtalène (**Figure 1-1**), Markwald découvre en 1899 le premier composé organique photochrome présentant un changement de couleur réversible à l'état solide (**Figure 1-2**).¹⁴ Il est alors le premier à reconnaître

ce phénomène comme nouveau en son genre et le considère comme une véritable photoréaction réversible. Il nomme alors ce phénomène « phototropie ».

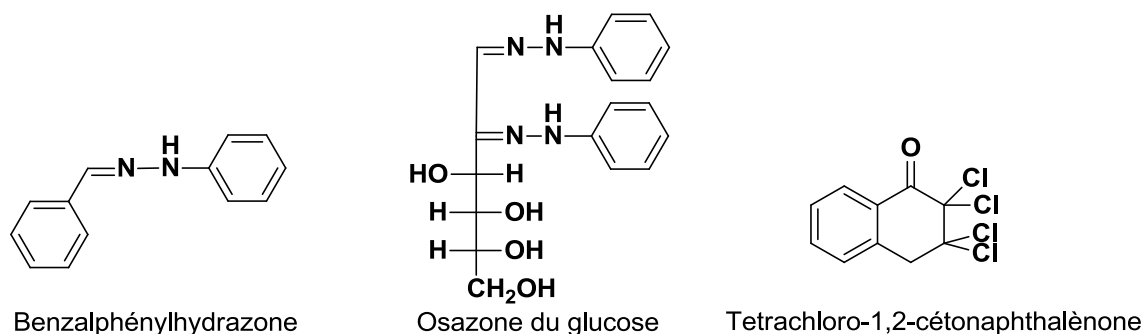


Figure 1-1 : Structure chimique de quelques unes des premières molécules possédant des propriétés photochromes.

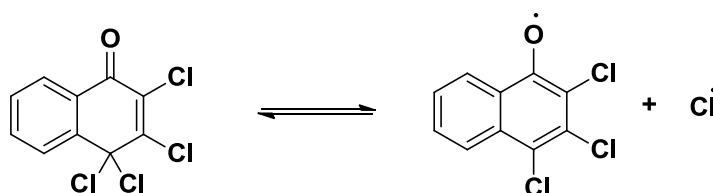


Figure 1-2: Photochromisme à l'état cristallin du 2,3,4,4-tétrachloronaphthalèn-1-(4H)-one¹⁵

Jusque dans les années 1920, peu de travaux scientifiques furent consacrés au photochromisme et la plupart furent dédiés à l'étude du phénomène d'un point de vue pratique et descriptif plus que mécanistique. Ainsi, les efforts se concentrèrent sur la synthèse de nouvelles molécules et sur l'optimisation des conditions d'irradiation et des propriétés de résistance à la fatigue.¹⁶⁻²² Dans les années 1930, l'attrait pour cette photoréaction s'essouffla et le nombre d'études resta limité. Néanmoins quelques avancées majeures intervinrent durant cette période. Ainsi, on attribue à Harris et Gheorghiu les premières études mécanistiques de ce phénomène respectivement sur le vert de malachite²³ et les semicarbazones (**Figure 1-3**).²⁴⁻²⁶ Les rendements quantiques calculés par Harris seront d'ailleurs confirmés quelques années plus tard par Calvert et Rechen.²⁷ Il faut ensuite attendre les années 1950 pour entrevoir un net regain d'intérêt avec l'avènement de nouvelles techniques telles que la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN), l'Infra Rouge (IR) ou encore la cristallographie par Diffraction de Rayons X. De nombreuses nouvelles molécules tant organiques qu'inorganiques sont alors synthétisées et des études plus approfondies sur le mécanisme sont menées.^{5,22,28-34} Les travaux de Hirsberg et coll. sur les premiers spiropyranes et la bianthrone (**Figure 1-3**) permettent des avancées majeures dans le domaine.³⁵ Le terme de photochromisme est alors adopté pour d'écrire ce phénomène (« phos » signifiant la lumière et « chroma » la couleur).

Aujourd'hui encore, ce terme est utilisé et ne concerne plus exclusivement un changement de couleur relatif au domaine du visible. En effet, ce phénomène a été étendu aux domaines de l'Ultra Violet (UV) et de l'Infra Rouge (IR). Les années 1970-80 ont marqué un tournant considérable pour les photochromes au travers de leur commercialisation sous forme de verres à transmission variable dans le domaine de la lunetterie.³⁶ Depuis les années 1990, de nouvelles

applications ont vu le jour dans les domaines du stockage de données^{37,38} ou des interrupteurs moléculaires.³⁹

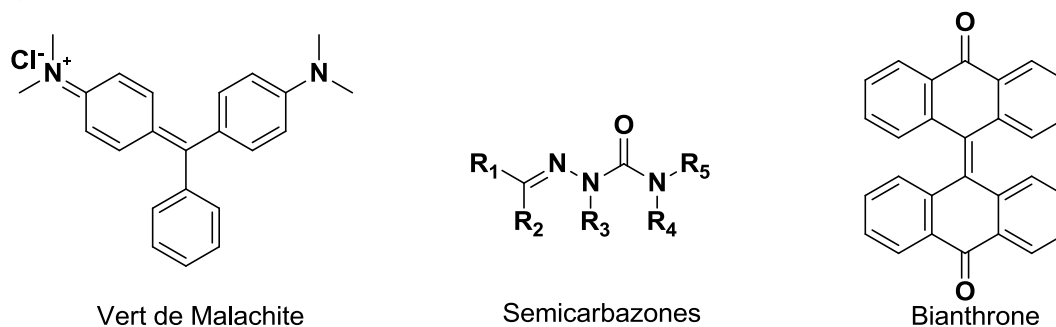


Figure 1-3 : Exemples de molécules photochromes.

Le photochromisme est un phénomène peu présent dans la nature. Deux exemples peuvent toutefois être cités. D'une part, il se trouve impliqué dans les processus de la vision puisque l'absorption de photons par le pigment de rhodopsine induit un changement de conformation qui, *via* une succession de réactions, engendre une impulsion nerveuse responsable de la vision.^{1,39,40} D'autre part, il est présent chez certaines plantes qui possèdent des molécules d'anthocyanes (famille des flavonoïdes) capables d'absorber la lumière visible et induisant ainsi une coloration des plantes en bleu, rouge, mauve ou orange.⁴¹⁻⁴³

Nous avons donc vu que le photochromisme est connu depuis plusieurs millénaires mais que son étude n'est intervenue que plus tardivement (au milieu du XX^e siècle). Aujourd'hui, ce phénomène est bien connu et fait l'objet de nombreuses recherches.

1.2 Définitions

1.2.1 Photochromisme et chromisme

Comme il a été mentionné auparavant, le photochromisme a longtemps été interprété en terme de changement de couleur induite par la lumière, en particulier du soleil. Néanmoins, ce phénomène peut être étendu à tous les rayonnements électromagnétiques, conduisant ainsi à une définition plus large que celle déduite des premières observations.

Le photochromisme est une transformation réversible entre deux états A et B d'une espèce chimique ayant des spectres d'absorption différents, le passage entre les 2 états devant résulter de l'action d'un rayonnement électromagnétique dans au moins un des sens (**Figure 1-4**). Ce rayonnement électromagnétique ainsi que les changements dans les spectres d'absorption appartiennent habituellement au domaine de l'UV, du visible ou du proche IR. De manière générale, pour qu'une réaction photoinduite ait lieu, il est nécessaire d'utiliser une longueur d'onde appartenant au domaine d'absorption du composé, conduisant alors à une transition électronique. Il apparaît également qu'une transformation spontanée en absence de lumière par réaction thermique peut également avoir lieu dans un des sens. Ainsi, le passage de la forme A à la forme B ($A \rightarrow B$ ou réaction aller) s'effectue par irradiation à une longueur d'onde λ_A dans la zone d'absorption du photochrome à l'état A (habituellement dans l'UV) et celui de B vers A ($B \rightarrow A$ ou réaction retour) par irradiation à une longueur d'onde λ_B (habituellement dans le visible), distincte de λ_A dans la zone d'absorption du photochrome à l'état B, et/ou par réaction thermique (Δ). Lorsque $\lambda_B > \lambda_A$ le photochromisme est qualifié de positif (cas le plus fréquent) et de négatif (ou inverse) lorsque $\lambda_A > \lambda_B$.

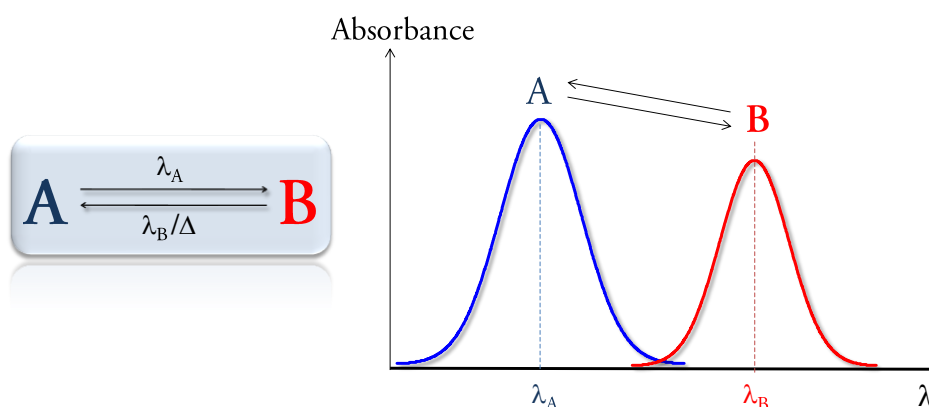


Figure 1-4: Schéma de principe du photochromisme. Spectres d'absorption des espèces A et B.

Récemment, Yokoyama et coll. ont synthétisé de nouveaux types de composés photochromes pour lesquels la réaction photochrome est restreinte au seul domaine de l'UV.⁴⁴

Il existe deux grands types de photochromes suivant le type de réaction conduisant au retour de B vers A. Si la réaction retour a lieu uniquement par voie photochimique, le photochromisme est dit de type P, tandis que si la réaction retour peut aussi avoir lieu par voie thermique, on parle alors de photochromisme de type T.

Chacun de ces types de photochromisme trouve des applications spécifiques. Ainsi, les photochromes de type T, grâce à leur retour spontané, sont très appropriés pour des applications en lunetterie pour réduire les effets d'éblouissement. Les photochromes de type P, quant à eux, sont intrinsèquement bistables et constituent des candidats de choix pour l'obtention de mémoires optiques. La plupart des systèmes photochromes sont basés sur des réactions unimoléculaires, mais certains peuvent être bimoléculaires.^{14,45} La photodimérisation de l'anthracène en est un exemple (**Figure 1-5**).^{46,47} Si une seule ou les deux formes sont réversiblement transformables en espèces non photochromes par un stimulus externe tel qu'un changement de pH, une réaction d'oxydoréduction, un changement de solvant ou encore de température, on parle alors de photochromisme ponté.^{48,49}

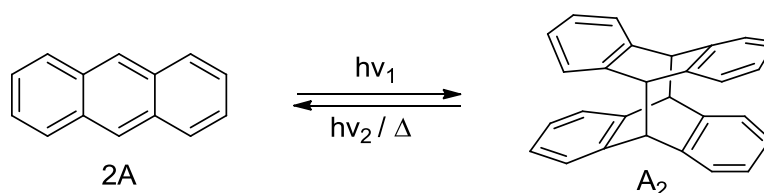


Figure 1-5: Réaction réversible de dimérisation de l'anthracène sous excitation lumineuse.

Des changements spectraux peuvent également être obtenus, sur certains composés, par l'utilisation d'autres stimuli qu'un rayonnement lumineux. Un chromisme induit par :

- une variation de la **température** est qualifié de **thermochromisme**,³
- une **réaction d'oxydoréduction** est qualifié d'**électrochromisme**,⁵⁰
- une variation de **polarité du solvant** est qualifié de **solvatochromisme**,^{51,52}
- une variation de **pH** est qualifié d'**halochromisme** ou d'**acidochromisme**,^{49,53-55}
- une **friction mécanique** est qualifié de **tribochromisme**⁵⁶
- une variation de la **pression** est qualifié de **piezochromisme**.⁵⁷

Si d'autres formes de chromisme que le photochromisme sont présentes au sein d'un même système, on parle alors de photochromisme à double mode.⁵⁸

1.2.2 Caractérisation du photochromisme

Afin de comparer les propriétés photochromes des molécules entre elles, il apparaît nécessaire de pouvoir quantifier l'efficacité de la réaction. Par ailleurs, l'évaluation de la résistance de ces systèmes à une irradiation prolongée s'avère primordiale pour de futures applications. A ce titre, les notions de rendement quantique et de fatigue sont introduites ci-après.

Notion de rendement quantique

Si l'on considère la réaction $A \rightarrow B$, le **rendement quantique de photochromisme**, noté Φ_{A-B} , représente la probabilité qu'un photon absorbé par A donne lieu à la formation de B. Il permet donc de quantifier l'efficacité de la formation de B en comparaison des autres processus de désactivation de l'état excité (cf Annexe 1). Il s'exprime alors simplement comme le rapport entre le nombre de molécule de B formées et le nombre de photons absorbés par A (**Équation 1-1**).

$$\phi_{A-B} = \frac{\text{nombre de molécules de B formées}}{\text{nombre de photons absorbés par A}} \quad \text{Équation 1-1}$$

L'état photostationnaire correspond à l'état d'équilibre thermodynamique de la réaction photochrome, obtenu après irradiation lumineuse durant un temps suffisamment long. Les concentrations en A et B (C_A^∞ et C_B^∞) et le **taux de conversion** (x_B^∞) de A à l'état photostationnaire sont reliés aux rendements quantiques des réactions aller (de A vers B, ϕ_{A-B}) et retour (de B vers A, ϕ_{B-A}) par les équations:

$$\frac{C_A^\infty}{C_B^\infty} = \frac{\varepsilon_B \phi_{B-A}}{\varepsilon_A \phi_{A-B}} \text{ et } x_B^\infty = \frac{C_B^\infty}{C_A^\infty + C_B^\infty} = \frac{\varepsilon_A \phi_{A-B}}{\varepsilon_A \phi_{A-B} + \varepsilon_B \phi_{B-A}} \quad \text{Équation 1-2}$$

avec ε_A et ε_B correspondant aux coefficients d'absorptions molaires respectivement de A et B.

Notion de fatigue

Bien que le photochromisme soit un processus pleinement réversible, des réactions secondaires peuvent toutefois avoir lieu. La perte des propriétés photochrome avec le temps ou sous irradiation prolongée peut engendrer des dégradations du matériau. La perte de performance est alors qualifiée de **fatigue**. La cause principale de dégradation est une oxydation du composé.⁵⁹ Pour quantifier cette notion de fatigue, la détermination du nombre de cycles qu'un système peut subir est un paramètre intéressant. Un cycle correspond à la formation par voie photochimique de B à partir de A suivie de son retour vers A par voie photochimique ou thermique.

Le photochromisme est donc un processus photophysique complexe s'appuyant sur de nombreux concepts. Les notions de rendement quantique et taux de conversion sont notamment des données importantes dans l'optique d'une comparaison des différents systèmes photochromes. Les différentes familles de photochromes organiques sont introduites dans le paragraphe suivant.

1.3 Les différentes familles de photochromes

Les photochromes organiques peuvent être classés selon le type de réaction chimique à l'origine de la modification de la structure moléculaire et donc du spectre d'absorption. Les principales familles de réactions conduisant au photochromisme sont décrites ci-dessous.^{1,2,60}

1.3.1 Isomérisation cis-trans (E/Z)

Les stilbènes, les azobenzènes⁶¹ et leurs dérivés présentent une isomérisation de la double liaison C=C ou N=N sous irradiation UV ou visible entre une forme E (trans) et une forme Z (cis) (**Figure 1-6**). Le changement spectral entre les deux formes n'est généralement pas très prononcé en raison d'une faible différence de conjugaison entre les deux états. En revanche, la réaction photochrome induit une variation très significative du volume libre de la molécule.⁶² Ces molécules sont alors largement utilisées pour engendrer un déplacement de matière, une structuration de surface (matériaux photodéformables). Elles sont également appréciées pour leur facilité de mise en œuvre et leurs comportements dichroïque et biréfringent.⁶³

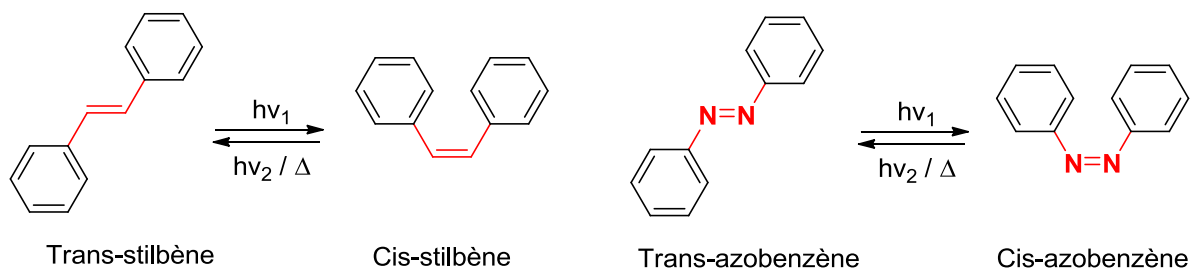


Figure 1-6: Isomérisation du stilbène et de l'azobenzène. Les liaisons et atomes affectés par la réaction photochrome sont mentionnés en rouge.

Les azines^{64,65} et thioindigoïdes⁶⁶ présentent également une isomérisation de ce type (**Figure 1-7**).¹

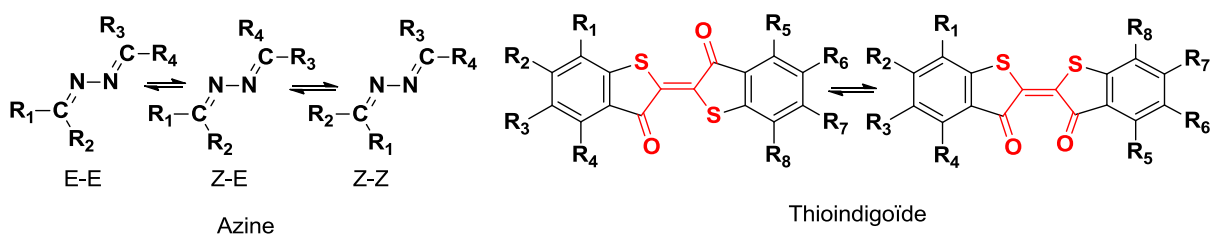


Figure 1-7: Formule générale des azines et des thioindigoïdes

1.3.2 Isomérisation par transfert de proton intramoléculaire

Dans cette famille de composés, les salicylidène-anilines ou salicylidène-aminopyridines (appelés « anils ») occupent une place de choix. Un transfert de proton intramoléculaire permet le passage de la forme énonol à la forme cétonique (tautomérie céto-énonolique suivie d'une prototropie). Généralement la forme énonol est jaune, et le photoproduit (cétonique) est rouge, dû à une transition $n-\pi^*$ de la paire d'électrons libres de l'oxygène (**Figure 1-8**).⁶⁷⁻⁷⁰ En solution, le photoproduit

retourne à la forme énol en quelques millisecondes.^{70,71} Certains de ces composés peuvent être photochromes à l'état solide.⁷² Selon les composés, le retour à la forme énol peut prendre quelques secondes ou plusieurs mois à l'état solide.^{15,72,73}

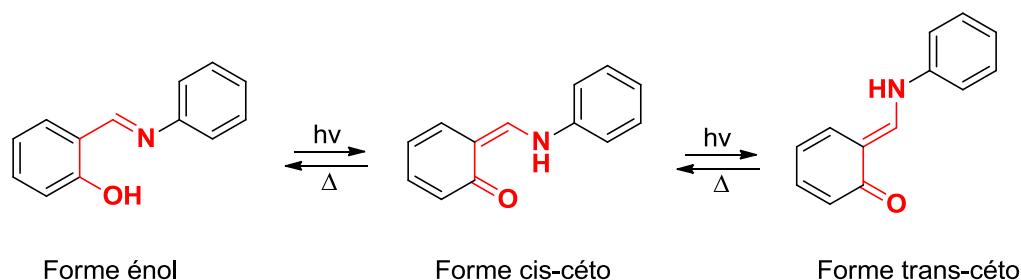


Figure 1-8: Phototautomérie des anils. Les liaisons et atomes affectés par la réaction photochrome sont mentionnés en rouge.

Les benzylpyridines, les aci-nitro et leurs dérivés, les salicylates, les triazoles, les oxazoles et les perimidinespirohexadiénones présentent également ce type d'isomérisation.¹

1.3.3 Rupture homolytique

Dans cette catégorie de composés, l'hexaarylbimimidazole (HABI) découvert par Hayashi et Maeda dans les années 1960 et ses dérivés occupent une place essentielle.⁷⁴ La rupture homolytique de la liaison C-N entre les deux cycles imidazoles intervenant dans ce type de composé peut être induite par chauffage, irradiation lumineuse ou encore par pression. Elle conduit à la formation d'un composé radicalaire (TPIR pour triphenylimidazolyl radical) (**Figure 1-9**). La recombinaison pour former le dimère d'imidazole de départ (HABI) s'effectue par voie thermique. Alors que la dissociation s'effectue en quelques centaines de femtosecondes (fs), la recombinaison peut, quant à elle, durer quelques minutes à température ambiante.⁷⁵

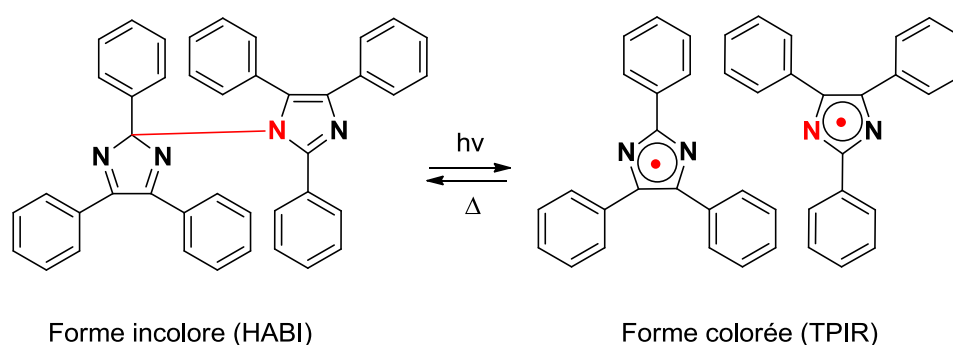


Figure 1-9: Réaction réversible de photodissociation de l'hexaarylbimimidazole HABI. Les liaisons et atomes affectés par la réaction photochrome sont mentionnés en rouge.

Afin d'accroître les propriétés de ces molécules en terme de coloration et de retour thermique, Abe et coll. ont récemment développé un nouveau dérivé hexaarylbimimidazole substitué par des groupements naphthalène. La diffusion des radicaux libre dans le milieu est supprimée par l'introduction d'un pont entre les deux entités imidazoles.⁷⁶ La réaction retour s'en trouve considérablement accélérée (180ms). Depuis, ces composés et leurs dérivés font l'objet de

multiples travaux afin de moduler les propriétés photochromes⁷⁷⁻⁸⁰ ou encore comprendre le mécanisme de photodissociation.⁸¹ Ces nouveaux composés apparaissent maintenant comme des photochromes prometteurs, donnant lieu à l'heure actuelle à de nombreuses nouvelles applications.

1.3.4 Isomérisation par une réaction péricyclique

Parmi les réactions péricycliques, certaines réactions d'électrocyclisation (réarrangement entraînant la transformation d'une liaison π en liaison σ ou *vice versa*) ou de cycloaddition (réaction entre deux molécules insaturées entraînant la formation d'un adduit cyclique avec réduction du degré d'insaturation) peuvent conduire au photochromisme. Ainsi, des cyclisations [2+2],^{82,83} [4+2] ou encore [4+4] peuvent être photoinduites. Ces types de cycloadditions sont principalement rencontrés parmi les composés aromatiques polycycliques. La dimérisation de l'anthracène^{46,47} est un exemple de photocycloaddition [4+4] (**Figure 1-5**). L'addition d'oxygène singulet sur des composés aromatiques par voie photochimique représente une cycloaddition de type [4+2].⁸⁴ Toutefois peu d'études mettant en jeu ces réactions de photocycloadditions sont rapportées en comparaison avec les réactions électrocycliques.

Qu'elles soient concertées ou non, les réactions de photoélectrocyclisation font intervenir dans la majeure partie des cas 6 électrons π de 6 atomes. Les composés appartenant à cette famille peuvent être classés suivant les 2 grands types de photochromisme énoncés au paragraphe 1.2.1. Ainsi, les spiropyranes et spirooxazines – ainsi que les chromènes – sont des photochromes de type T tandis que les fulgides, fulgimides et diaryléthènes sont en général des photochromes de type P. A ces derniers peuvent s'ajouter les arylbutadiènes^{44,85-87} ou encore les terarylènes.⁸⁸⁻⁹¹ Les cas de réactions électrocycliques faisant intervenir 6 électrons π de 5 atomes sont plus rares. Les spirodihydroindolizines⁹² et les pyrazolines appartiennent à cette catégorie.

Spiropyranes et spirooxazines

Les spiropyranes et les spirooxazines ont été largement étudiées depuis la découverte des premières nommées par Marckwald.^{93,94} La liaison carbone-oxygène se rompt sous irradiation UV, s'ensuit alors une isomérisation cis-trans menant à la forme colorée appelée mérocyanine (**Figure 1-10**). Cette dernière est une forme mésomère entre deux formes limites que sont les formes quinonique et zwitterionique. Les spirooxazines se sont révélées posséder des propriétés intéressantes pour des applications dans le domaine de la lunetterie et dans les mémoires optiques grâce à leur grande résistance à la fatigue.⁹³ Quelques rares exemples de ces composés sont photochromes à l'état cristallin.⁹⁵⁻⁹⁷

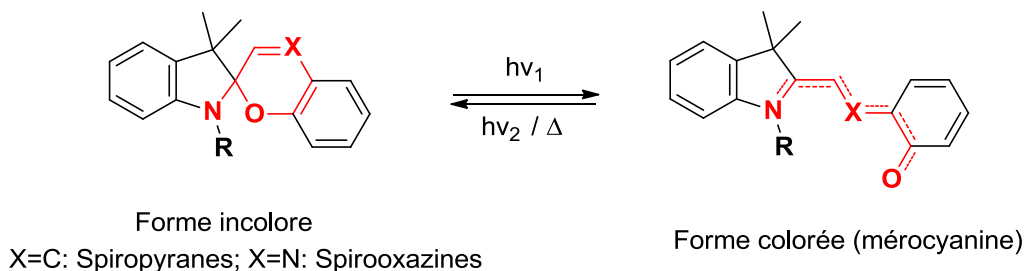


Figure 1-10: Photoisomérisation des spiropyranes et spirooxazines. Les liaisons et atomes affectés par la réaction photochrome sont mentionnés en rouge.

Fulgides et fulgimides

Les fulgides sont connus depuis le début du XX^{ème} siècle et vient du latin « fulgere » qui signifie briller (**Figure 1-11**).⁹⁸ Ce nom fut donné par Stobbe en 1905 lors des premières synthèses de ces composés à cause du caractère brillant des cristaux obtenus.⁹⁹⁻¹⁰⁵ Néanmoins, pour être photochromes, les fulgides doivent posséder au moins un carbone exo méthylène substitué par un groupement aryl (cf **Figure 1-11** où le groupement aryl est un furane) afin d'avoir une structure du type 1,3,5-hexatriène capable de conduire à une réaction électrocyclique.¹⁰⁶ Les premiers fulgides présentaient un retour thermique non négligeable. Ce n'est que dans les années 1980, avec l'introduction d'hétérocycles en tant que groupement aryle et l'ajout de substituants sur les carbones du cycle, que les fulgides, modifiés en furylfulgides, devinrent des composés photochromes réputés pour leur stabilité thermique.^{107,108} Outre leur utilisation dans des dispositifs de stockage optique réinscriptible de l'information,¹⁰⁹ ces composés – notamment les furylfulgides – sont également connus en tant qu'actinomètres chimiques.^{1,110,111} Les fulgimides¹¹²⁻¹¹⁴ sont également très étudiés de par leur grande facilité à être substitués par d'autres groupements sans que les propriétés photochromes en soient affectées.¹⁰⁶ Ainsi, des fulgimides ont été substitués par des chaînes de polymères,^{115,116} à des fluorophores¹¹⁷ ou encore à des protéines.^{118,119}

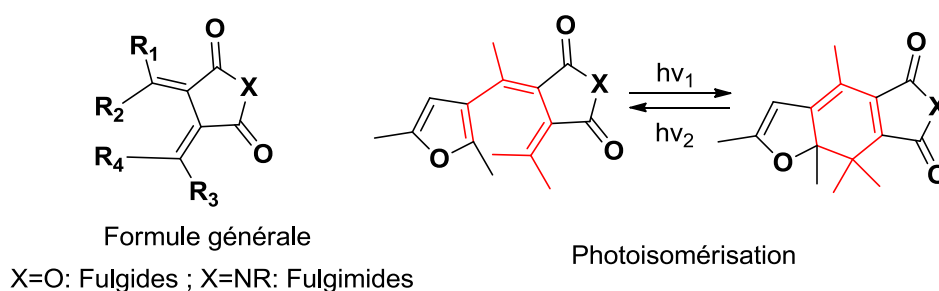


Figure 1-11: Formule générale et photoisomérisation des fulgides et fulgimides. Les liaisons et atomes affectés par la réaction photochrome sont mentionnés en rouge.

Ainsi, plusieurs types de réactions peuvent conduire au photochromisme (isomérisation, tautomérie, cyclisation, rupture homolytique). Parmi celles-ci, les réactions péricycliques ont été les plus étudiées et ont donné lieu à de nombreuses applications (lunetterie, stockage de l'information...). On ajoutera que, dans cette dernière catégorie de composés photochromes, on trouve également les composés diaryléthènes qui ont connus un intérêt grandissant depuis les années 1990 et font l'objet du paragraphe suivant.

1.4 Les diaryléthènes

Les diaryléthènes¹²⁰ sont des dérivés du cis-stilbène construits autour d'une double liaison C=C substituée par deux groupements aryle en cis (**Figure 1-12**).

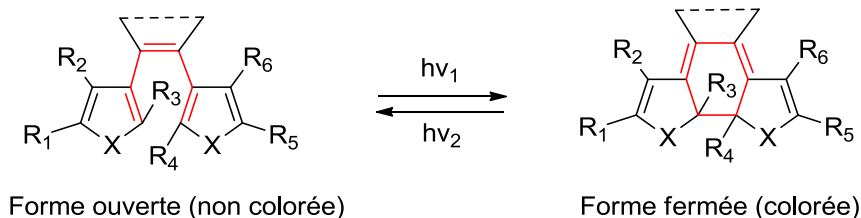


Figure 1-12: Réaction de photocyclisation des diaryléthènes. Les liaisons et atomes affectés par la réaction photochrome sont mentionnés en rouge.

Les molécules incolores de type stilbène sont connues pour subir une réaction de photocyclisation sous irradiation lumineuse conduisant à la formation d'un dihydrophénanthrène coloré (**Figure 1-13**).¹²¹ Cette réaction de photocyclisation est réversible dans l'obscurité si le milieu est exempt d'oxygène. Dans le cas contraire, le dihydrophénanthrène se transforme en phénanthrène par élimination de dihydrogène. La photoisomérisation, entraînant une fermeture de cycle, est une réaction d'électrocyclisation. L'ajout de substituants sur les carbones actifs 2 et 6' des cycles aromatiques (**Figure 1-13**) permet d'éviter la réaction irréversible d'élimination des atomes d'hydrogène.

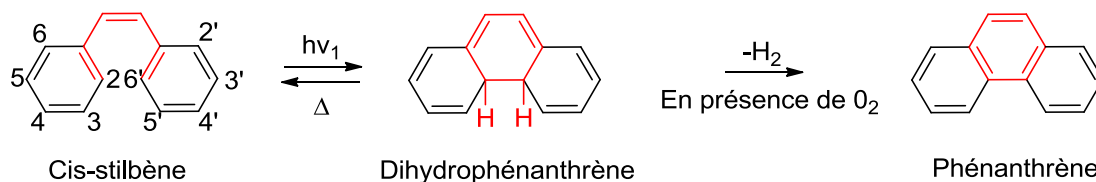


Figure 1-13: Réaction de photocyclisation du cis-stilbène suivie de la réaction d'élimination en présence de dioxygène. Les liaisons et atomes affectés par la réaction photochrome sont mentionnés en rouge.

La durée de vie de la forme dihydrophénanthrène étant très courte,¹²² les phényles peuvent être remplacés par des thiophènes pour la rallonger (X=S en **Figure 1-12**). De telles molécules sont appelées dithiényléthènes. A partir de ces observations, de nombreux dithiényléthènes ont été synthétisés et étudiés en détail.¹²⁰ De plus, l'éventuelle isomérisation cis/trans autour de la double liaison centrale peut engendrer une diminution de l'efficacité de la réaction d'électrocyclisation. Afin d'améliorer ce point, il est possible de bloquer la double liaison en position cis en l'incorporant dans un cycle. Les cycles les plus couramment utilisés (**Figure 1-14**) possèdent cinq chaînons, tels que : l'anhydride maléique, le cyclopentène ou encore le perfluorocyclopentène.

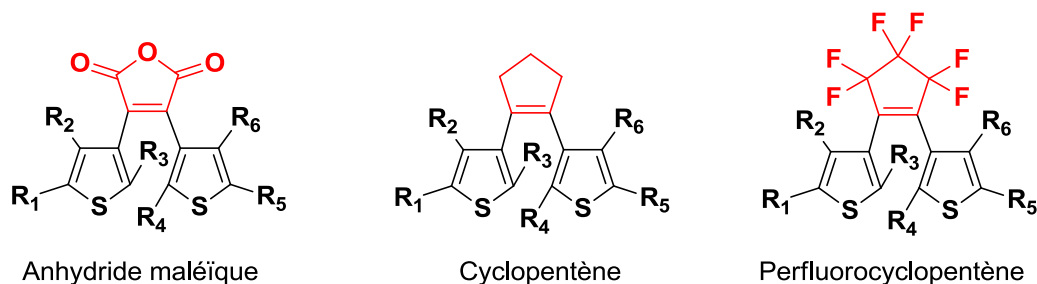


Figure 1-14 : Formule générale de différents dithiényléthènes. Les cycles en cis sont mentionnés en rouge.

Les premiers exemples de diaryléthènes réversibles remontent à 1988 et les travaux d'Irie et Mohri.¹²³ Ce sont actuellement les photochromes les plus étudiés du fait de leur grande résistance à la fatigue et leur bistabilité¹²² et constituent de très sérieux candidats pour d'éventuelles applications en optoélectronique (mémoires, interrupteurs...). Les cycles de photocoloration et de photodécoloration peuvent être effectués plusieurs centaines/milliers de fois sans observation de photodégradation pour certains diaryléthènes.

Tous les diaryléthènes possèdent un motif du type 1,3,5-hexatriène. Selon les règles de Woodward-Hoffman¹²⁴ basées sur la symétrie des orbitales π , la réaction d'électrocyclisation (1,6) est conrotatoire par voie photochimique et disrotatoire par voie thermique. Sous irradiation UV, le motif hexatriène (forme ouverte incolore) se transforme en un motif de type 1,3-cyclohexadiène (forme fermée colorée) par une réaction de cyclisation. La réaction inverse (cycloréversion) s'effectue par irradiation dans le domaine du visible (**Figure 1-12**). L'extension de la conjugaison du système π à l'ensemble de la molécule lors de la réaction de cyclisation explique la coloration de la forme fermée.

Ce type de réaction peut être thermiquement et/ou photochimiquement induite. Dans le cas des dithiényléthènes, des calculs ont montré que seul le processus photochimique était efficace.¹²² Les études portant sur la stabilité thermique de la forme fermée montrent que celle-ci dépend étroitement de la nature du groupe aromatique^{120,122} ainsi que la différence d'enthalpie (ΔH) entre les états fondamentaux des formes ouverte et fermée.¹²⁰ Des calculs semi-empirique MNDO (Modified Neglect of Differential Overlap) ont ainsi mis en évidence que, plus la différence d'enthalpie est faible, plus grande est la stabilité thermique. De plus, il apparaît que l'introduction d'hétéroatomes au sein des groupements aryles engendre une stabilisation de la forme fermée de par la diminution de l'écart en énergie entre les formes ouverte et fermée (**Figure 1-15**). Pour les aryles qui ont une faible énergie de stabilisation aromatique, comme les furanes, les thiophènes ou les thiazoles, la forme fermée est stable thermiquement alors que pour les groupements phényle, pyrrole ou indole, l'énergie de stabilisation aromatique est élevée, conduisant à une forme fermée peu stable thermiquement.¹²⁰

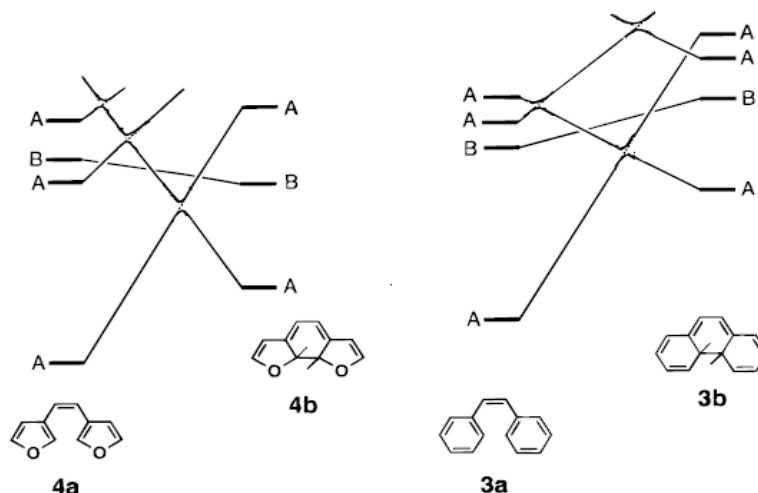


Figure 1-15: Diagramme de corrélation des états de deux diaryléthènes (mécanisme conrotatoire).¹²⁰

La forme ouverte des dithiényléthènes existe généralement sous deux conformations différentes en équilibre. La forme parallèle possède un plan de symétrie et la forme anti-parallèle contient un axe de symétrie C_2 (**Figure 1-16**). La proportion de chaque conformation est souvent proche de 50%. Il apparaît de plus que seule la conformation anti-parallèle peut donner lieu à la réaction de photocyclisation par un mécanisme conrotatoire. La conformation parallèle est inactive.

Partant de ces considérations, la proportion de forme anti-parallèle et donc le rendement quantique peuvent être augmentés soit par l'introduction de substituants volumineux, sur les atomes de carbone impliqués dans la réaction d'électrocyclisation, soit en disposant les dithiényléthènes dans un espace confiné tel qu'en phase cristalline,^{125,126} dispersés dans un polymère¹²⁷ ou inclus dans une cyclodextrine.¹²⁸⁻¹³⁰ A l'opposé, le blocage en conformation parallèle (par formation de liaison hydrogène intramoléculaire ou création d'un pont rigide entre les 2 bras) entraîne une absence de réactivité sous irradiation lumineuse.⁴⁸

Concernant la réaction de cycloréversion (réouverture du cycle) celle-ci apparaît dépendante de la longueur du système π conjugué directement lié au thiophène.¹³¹ Une augmentation de la conjugaison entraîne une diminution du rendement quantique. La réaction est annihilée par substitution par des groupements caroténoïdes.¹³² La substitution des atomes de carbone réactifs engendre également des modifications du rendement quantique.^{133,134} Ainsi, la substitution des méthyles par des groupements cyano augmente considérablement le rendement quantique alors que des substituants méthoxy semblent notablement réduire la réactivité de la réaction retour de B vers A ($\Phi_{B \rightarrow A} = 10^{-2} - 10^{-5}$).

Concernant le photochromisme à l'état cristallin, Kobatake et coll. ont mis en évidence l'existence d'une distance limite entre les atomes de carbone réactifs au-dessus de laquelle la réaction de cyclisation est inhibée. Cette distance a été évaluée à 4,2Å.¹³⁵

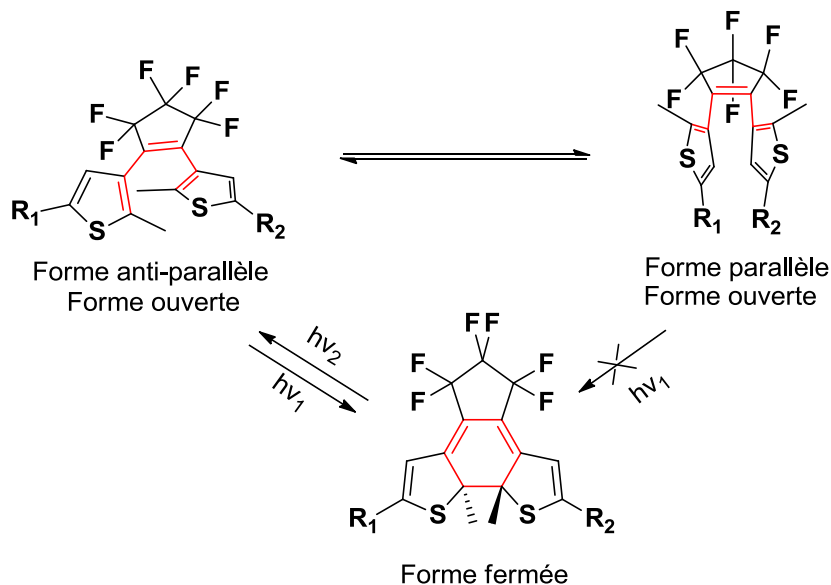


Figure 1-16: Formes anti-parallèle et parallèle d'un dithiényléthène. Les liaisons et atomes affectés par la réaction photochrome sont mentionnés en rouge.

Il serait illusoire d'établir la liste de tous les dérivés des diaryléthènes qui ont été développés sur la base des dithiénylperfluorocyclopentènes, tant la recherche dans ce domaine est vaste. Depuis 1988, près de 1000 articles ont été publiés. Un grand nombre de modifications de la structure des diaryléthènes ont été apportées dans le but de modifier leurs propriétés photochromes et d'abaisser leur coût de fabrication. A ce titre la présence de cycles perfluorés constitue une limite essentielle pour d'éventuelles applications. Finalement, un des enjeux des diaryléthènes est d'obtenir un système bistable, avec des rendements quantiques élevés dans les deux sens.

Les diaryléthènes ont été très étudiés depuis plusieurs années et de nombreuses avancées au niveau de la compréhension des mécanismes mis en jeu et l'optimisation des propriétés ont été effectuées. Ce type de composés est utilisable dans de nombreux domaines, en particulier celui du stockage de données. Dans la partie suivante, différentes applications des photochromes sont détaillées. Les diaryléthènes en constituent une part essentielle.

1.5 Applications du photochromisme

Depuis quelques décennies, les composés photochromes font l'objet de beaucoup d'intérêt car, outre la variation photoinduite de couleur, de nombreuses propriétés physico-chimiques du composé telles que l'indice de réfraction,¹³⁶⁻¹³⁹ les propriétés magnétiques,¹⁴⁰ le potentiel d'oxydoréduction¹⁴⁰⁻¹⁴³ ou les propriétés électriques¹⁴⁴⁻¹⁵⁰ peuvent être modifiées réversiblement. Un changement des propriétés structurales^{151,152} et de la chiralité¹⁵³⁻¹⁵⁶ est également possible. Des produits utilisant la variation de couleur ont été ainsi commercialisés à partir des années 1980. Aujourd'hui, de nouveaux types de systèmes s'appuyant sur la modulation d'autres propriétés paraissent prometteurs. L'utilisation des photochromes dans des domaines tels que le stockage optique de données, l'environnement¹⁵⁷ ou encore la santé est envisageable. Différents types d'applications sont évoqués par la suite. Les modifications des propriétés d'émission de fluorescence seront discutées au Chapitre 4.

1.5.1 Applications à des produits commerciaux grand public

Les photochromes ont tout d'abord été utilisés pour des applications directement liées au changement de couleur. Dans les années 1980, les études menées sur la photostabilité des spiropyranes ont relancé l'intérêt général pour les photochromes débouchant sur des applications en lunetterie. On trouve à l'heure actuelle des photochromes dans des matériaux optiques à transmission variable (verres ou lentilles ophtalmiques), en cosmétique, dans les systèmes d'authentification (encres pour impression sécurisée), dans certains jouets^{158,159} ou sur certains vêtements ludiques (T-shirts, casquettes, **Figure 1-17**). Une marque déposée uniquement dédiée à des objets contenant des photochromes a également été créée (Solaractive®).



Figure 1-17: Exemples d'applications des photochromes aux lunettes (James Robinson Ltd, Royaume-Uni), aux T-shirts (Color Change Corporation, Etats-Unis), aux jouets, casquettes et bracelets (Solaractive®).

1.5.2 Applications aux systèmes de stockage de l'information

Ce domaine est en perpétuelle évolution du fait de la lutte acharnée entre les différentes multinationales pour imposer leur technologie sur le marché du multimédia grand public. Le dernier exemple en date concerne le format Blue-Ray (média supporté par Sony) réalisé au dépend du HD-DVD (défendu par Toshiba). Dans ce domaine hautement compétitif, les photochromes sont susceptibles de jouer un rôle décisif dans les prochaines années, grâce à leur réversibilité, leur grande photorésistance, leur commutation rapide, leur stabilité (composés bistables) et leur faible coût. Chaque état du photochrome (A ou B) est comparable aux bits 0 et 1 du codage binaire actuellement utilisé dans les supports de stockage de l'information. L'écriture utilise la réaction photochrome pour adresser les bits d'information alors que la lecture s'effectue par mesure de l'absorption (**Figure 1-18**).

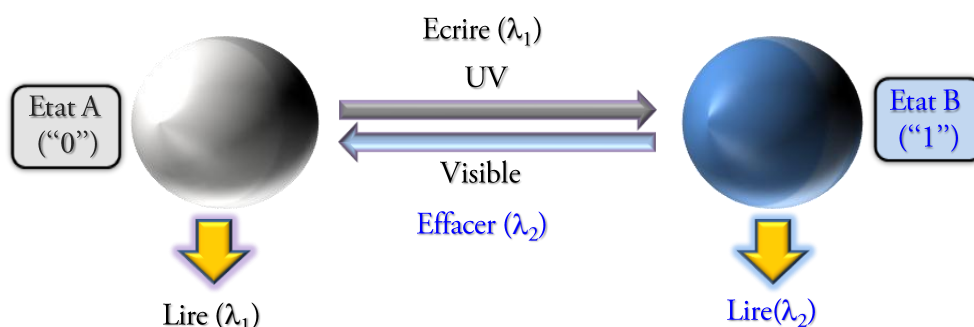


Figure 1-18: Schéma illustrant l'utilisation des photochromes dans les systèmes de stockage de l'information.

Dans le but d'augmenter la capacité de stockage des médias actuels, une des voies envisagées par la communauté scientifique est l'excitation biphotonique. Le principe consiste à stocker l'information non plus sur deux dimensions, à la surface du disque, mais selon les trois dimensions du matériau, en écrivant des informations dans tout le volume du disque (cf Chapitre 4).^{37,160}

Une solution alternative au stockage de l'information « bit par bit » est l'holographie.^{161,162} En effet, contrairement aux autres méthodes, l'écriture ou la lecture d'un grand nombre d'informations peut s'effectuer sur toute une surface en une seule étape. Cette nouvelle technologie est notamment appuyée par l'entreprise Intel Phase Technology, très active dans le domaine du stockage de données. L'irradiation de la surface par un réseau d'interférences entraîne une photostructuration du matériau. Dans cette optique, les azobenzènes apparaissent comme des photochromes de choix du fait de la grande rapidité de l'isomérisation cis-trans et de l'important changement structural résultant de celle-ci. Jusqu'à récemment, l'holographie n'était pas envisagée comme une méthode réversible de stockage de données, mais l'utilisation combinée de matériaux photochromes photostructurables à des matériaux fluorescents par Ishow et coll.^{163,164} ont montré la possibilité de faire de l'holographie réversible par absorption à deux photons (**Figure 1-19**). Récemment, des travaux ont montrés qu'une photostructuration peut également être obtenue efficacement par l'utilisation de spirooxazines,¹⁶⁵ diaryléthènes¹⁶⁶ ou HABI,¹⁶⁷ étendant ainsi le champ des recherches à d'autres molécules que les azobenzènes.

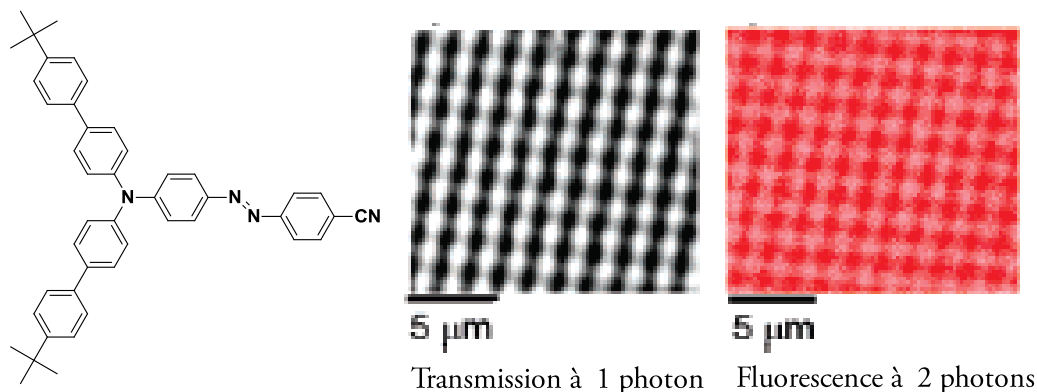


Figure 1-19: Photostructuration d'un film mince constitué d'un dérivé azobenzène et image de la surface en transmission à un photon et fluorescence à deux photons.¹⁶³

Une autre voie prometteuse dans le développement de nouveaux systèmes de stockage de l'information consiste en la modulation réversible des propriétés d'anisotropie de cristaux liquides.¹⁶⁸⁻¹⁷² Pour ce type de systèmes, le composé photochrome est soit attaché de manière covalente soit incorporé à un polymère de cristaux liquides. Une alternative consiste à disperser le composé photochrome dans un cristal liquide non polymère. Sous irradiation, des changements de structure ou de stéréochimie du photochrome peut induire une variation significative de l'anisotropie du cristal liquide et en changer la phase (nématique, cholestérique...). Des dérivés d'azobenzène peuvent être utilisés dans le but, par exemple, d'induire le passage d'une phase nématique à une phase isotrope.^{173,174}

La **Figure 1-20** représente un exemple de photomodulation de la phase d'un cristal liquide. La forme ouverte induit une phase cholestérique stable dans un cristal liquide nématique que la lumière UV supprime par formation de la forme fermée. La lumière visible permet de retrouver la phase cholestérique de départ.

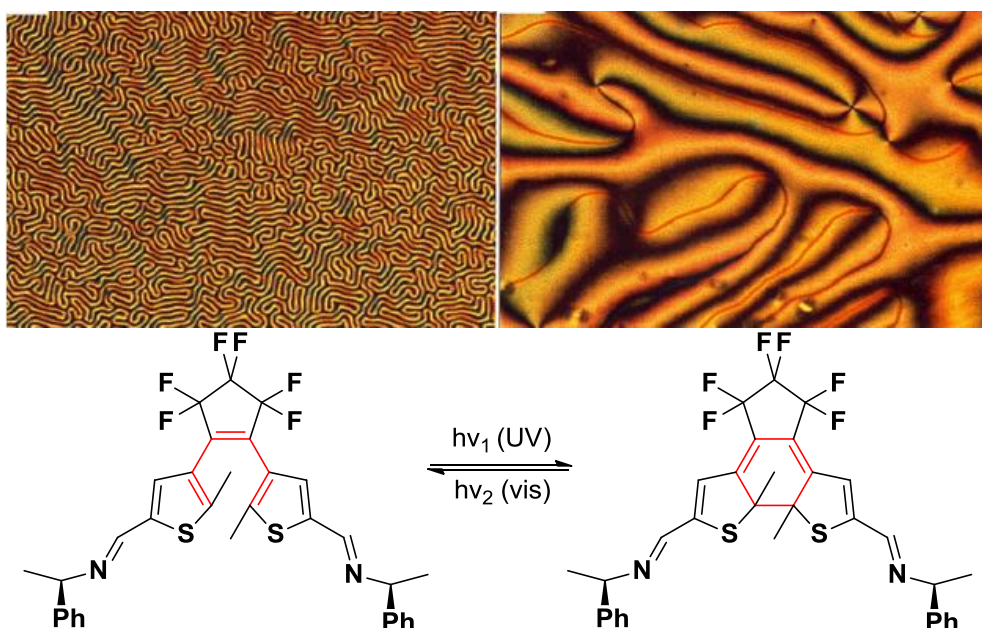


Figure 1-20: Photomodulation de la phase cholestérique d'un cristal nématique. Images de la phase cholestérique (à gauche) et de la texture nématique (à droite).¹⁷⁵

La protéine de bactériorhodopsine peut également être utilisée pour fabriquer des systèmes de stockage optique grâce à ses propriétés photochromes.¹⁷⁶⁻¹⁸²

1.5.3 Applications en photomécanique et machines moléculaires

L'élaboration de machines moléculaires éveille depuis plusieurs années l'attention de nombreuses équipes de recherche, les rotaxanes étant un des exemples les plus connus. L'idée sous-jacente consiste à fabriquer des systèmes capables de reproduire à l'échelle moléculaire, macromoléculaire ou nanométrique des fonctions similaires à celle de machines macroscopiques (moteurs, rotors, muscles...). Lors de l'irradiation, la réaction photochrome peut entraîner des changements structuraux importants qui peuvent s'avérer détectables à l'échelle macroscopique, notamment à l'état solide.

Ikeda et coll. ont ainsi utilisé un copolymère comprenant une unité azobenzène pour élaborer un film polymère répondant à une sollicitation lumineuse et sensible à la polarisation.^{62,183} A l'échelle macroscopique, le film est constitué de domaines orientés aléatoirement, au sein desquels les molécules sont alignées. En sélectionnant une direction de polarisation de la lumière, l'isomérisation cis-trans des molécules s'effectue uniquement dans les micro-domaines où les molécules sont alignées selon cette direction. La contraction de la surface s'effectue alors selon cette même direction privilégiée, induisant une torsion du film.

Des modifications engendrées par la photoisomérisation peuvent également se manifester à la surface d'un monocristal en formant des marches de quelques nanomètres entre zones irradiées et non irradiées.¹⁵¹ (**Figure 1-21**).

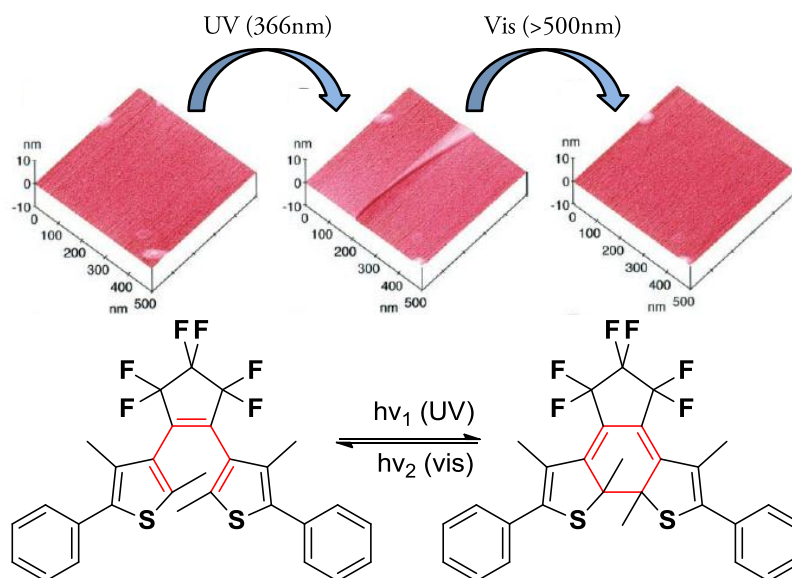


Figure 1-21: Modifications structurales photoinduites et réversibles d'un diaryléthène à l'état solide.¹⁵¹

Par ailleurs, Kobatake et coll. ont observé la déformation réversible de la maille cristalline d'un monocristal rectangulaire de 300nm d'épaisseur lors d'un cycle d'irradiation UV (366nm) - visible (>500nm) (**Figure 1-22**).¹⁵²

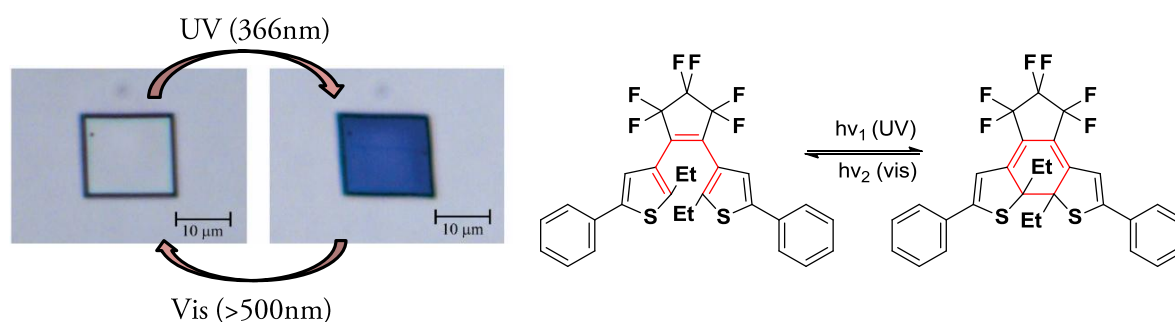


Figure 1-22: Déformation réversible de la structure d'un monocristal de diaryléthène sous irradiation.¹⁵²

Il a été également montré qu'il est possible de convertir l'énergie lumineuse en énergie mécanique en utilisant la réaction photochrome. En effet, une irradiation contrôlée (selon une direction donnée) peut engendrer une courbure réversible d'aiguilles cristallines micrométriques.¹⁵² Cette torsion résulte d'une dilatation localisée (liée à la réaction photochrome) du cristal du côté de l'irradiation lumineuse. Cet effet mécanique a été mis à profit pour créer des machines mécaniques capable de frapper une bille ou soulever une masse (**Figure 1-23**).^{152,184} D'autres applications peuvent être envisagées avec l'élaboration de muscles artificiels telles que les rotaxanes.¹⁸⁵

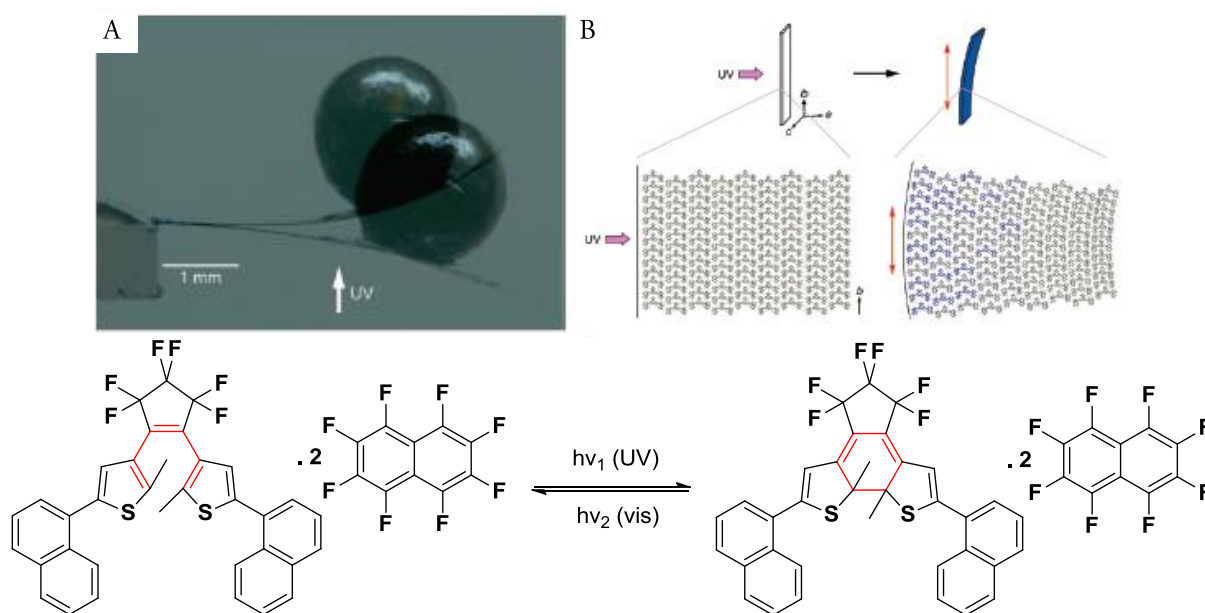


Figure 1-23: Illustration du travail photomécanique exercé par une aiguille microcristalline de diaryléthène. (A) Image avant et après irradiation UV à 365 nm. (B) Schéma de principe de la torsion photoinduite. Les molécules bleues à l'extrémité gauche correspondent à la forme fermée.¹⁸⁴

La réaction photochrome peut également engendrer une modification de l'agencement cristallin. Uchida et coll. ont mis à profit cet effet afin de fabriquer des surfaces microcristallines de diaryléthènes présentant une variation de mouillabilité. Ainsi, l'irradiation UV entraîne un accroissement de la mouillabilité par la formation d'aiguilles microcristallines de la forme fermée à la surface.^{186,187} Après une exposition à la lumière du jour (10 min) et un maintien de 24 h dans l'obscurité, la surface retrouve son caractère superhydrophobe (**Figure 1-24**).

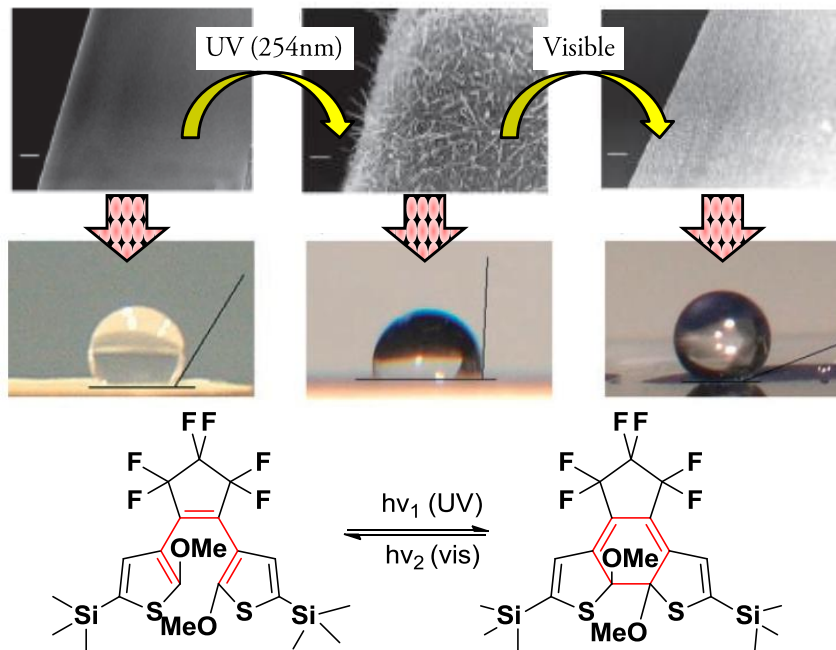


Figure 1-24: Modulation de l'hydrophobicité d'une surface microcristalline de diaryléthène.¹⁸⁶

Un exemple de moteur moléculaire basé sur le photochromisme a été réalisé en 2006 par Eelkema et coll.¹⁵⁶ Un photochrome possédant une chiralité hélicoïdale est incorporé dans un cristal liquide (**Figure 1-25A**). Un cristal liquide de phase cholestérique faisant apparaître une texture polygonale est alors formé (**Figure 1-25B et C**). Une irradiation UV conduit à une réaction d'isomérisation autour de la liaison centrale. Une variation du sens de rotation de l'hélice (passage d'une hélice droite à une hélice gauche) est ainsi induite entraînant une réorganisation par rotation du cristal liquide et une modification à la surface du film. La rotation dans le sens des aiguilles d'une montre d'un objet cylindrique placé à la surface du film peut alors être engendrée par irradiation UV du film. La réaction de retour thermique à température ambiante conduit pour sa part à la réaction inverse (passage d'une hélice gauche à une hélice droite) et à la rotation du cylindre dans le sens inverse des aiguilles d'une montre (**Figure 1-25D**).

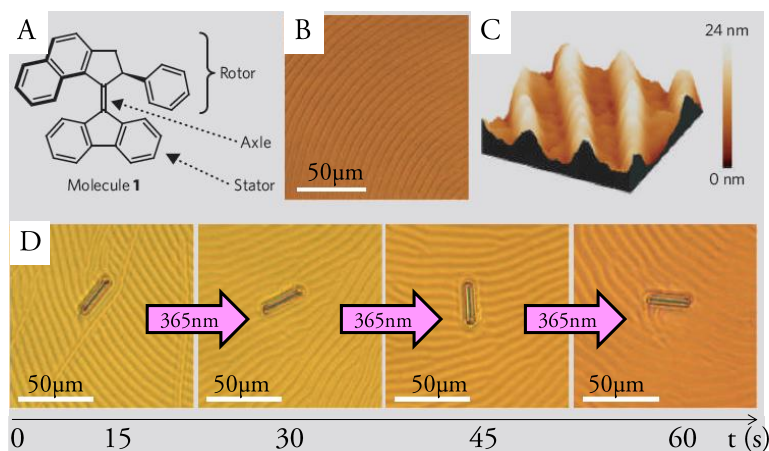


Figure 1-25 : (A) Structure de la molécule photochrome. (B) Texture polygonale d'un film de cristal liquide dopé avec la molécule photochrome. (C) Image AFM du film de cristal liquide. (D) Illustration de la rotation d'un cylindre micrométrique placé sur le film de cristal liquide.

1.5.4 Applications d'intérêt biologique

Des applications en biologie peuvent être envisagées notamment par l'utilisation de systèmes de type « hôte-invité ». L'intérêt de tels systèmes est le transport de la molécule d'intérêt biologique (molécule thérapeutique, ions essentiels,...) vers la zone d'action ciblée et le relargage de manière photocontrôlée. La plupart de ces systèmes sont constitués d'une unité photochrome et d'une unité de reconnaissance choisie pour ses propriétés de complexation sélective, comme les éthers couronnes par exemple.^{188,189} En 1979, Shinkai et coll. ont ainsi montré la possibilité de contrôler la conformation des éthers couronnes par l'isomérisation cis-trans des azobenzènes. La taille de la cavité (et par conséquent la constante de complexation) peut donc être photomodulée.¹⁹⁰ Depuis, de nombreux systèmes s'appuyant sur ces mêmes azobenzènes^{2,191} mais aussi les spiropyranes,^{3,192,193} spirooxazine,^{194,195} chromène,^{196,197} fulgides¹⁹⁸ ou encore les diaryléthènes¹⁹⁹⁻²⁰¹ ont été développés.

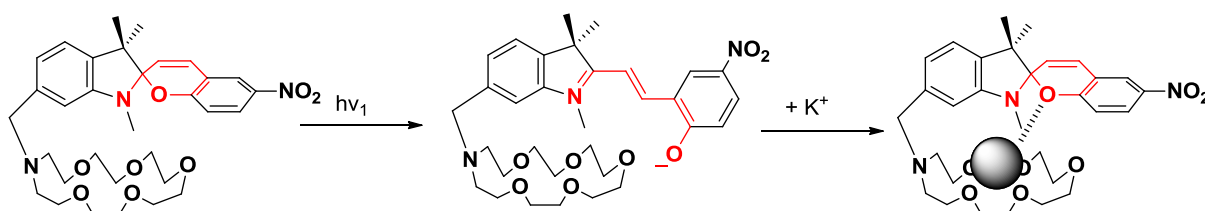


Figure 1-26 : Sélectivité de complexation d'un cation métallique par la forme spiropyrane.¹⁹³

Dans l'exemple de la **Figure 1-26**, il a été démontré que les ions potassium présentaient une plus grande affinité avec la forme spiropyrane comparée à la forme mérocyanine. En effet, l'ajout de cation entraîne une décoloration de la solution issue de l'irradiation UV, synonyme de retour à la forme initiale spiropyrane.

D'autre part, des études d'Andersson et coll.²⁰²⁻²⁰⁴ portent sur la conception de systèmes ADN-photochrome, afin de mieux comprendre le mécanisme de liaison entre l'ADN et les molécules. Les processus associés à la présence d'ADN dans une cellule pouvant être inhibés par une molécule en forte interaction avec l'ADN, la capacité de contrôler cette interaction par un stimulus extérieur peut s'avérer utile dans certaines thérapies.²⁰⁵ Des études antérieures ont déjà montré des systèmes faisant intervenir l'ADN et des molécules photochromes.^{206,207} L'originalité du système décrit par Andersson et coll. réside dans le fait que l'ADN utilisé n'est pas lié de façon covalente à la molécule photochrome, évitant ainsi de modifier l'ADN pour faciliter l'interaction avec le photochrome.

De nombreuses autres applications des photochromes dans le domaine médical ont été rapportées. Le transport par des spiropyranes d'acides aminés au sein d'une membrane lipidiques²⁰⁸ ou le photorelargage par des diaryléthènes (par Lemieux et coll.)²⁰⁹ peuvent en constituer deux exemples.

1.5.5 Applications aux interrupteurs moléculaires

Au-delà de l'application au système de stockage de l'information, le photocontrôle de diverses propriétés peut s'avérer très intéressant d'un point de vue plus fondamental. Dans cette

optique, la fabrication d'interrupteurs moléculaires fait l'objet de nombreuses études depuis plusieurs années. Un certain nombre d'exemples sont développés par la suite avec la photomodulation de l'indice de réfraction, des propriétés d'optique non linéaire (ONL) et de propriétés magnétiques.

Au sujet du contrôle de l'indice de réfraction, il apparaît que suivant l'état ou la phase dans lequel est dispersé le photochrome (solide, polymère ou sol-gel), l'amplitude de la variation d'indice de réfraction n'est pas du même ordre de grandeur. Ainsi, en matrice polymère²¹⁰⁻²¹² le changement maximum de l'indice de réfraction est de l'ordre de 4×10^{-3} . Cette faible variation est expliquée par une conversion moindre en milieu polymère par rapport à la solution et à la faible densité de molécules photochromes dispersées au sein du polymère. Dans un matériau sol-gel²¹³ ou encore à l'état de solide pur,¹²⁰ une variation d'indice de réfraction de l'ordre de 4×10^{-2} peut être observée. D'autres études sur des films photochromes¹³⁸ font état de variations d'indice supérieures à 10^{-2} . Concernant les propriétés ONL, celles-ci dépendent étroitement de la structure du matériau et de l'hyperpolarisabilité des molécules constitutives.⁶³ Les changements structuraux intervenant lors de la réaction photochrome sont généralement associés à une réorganisation électronique. Une modulation des propriétés ONL pour ces composés apparaît alors fortement envisageable.

La **Figure 1-27** illustre la photomodulation des propriétés de génération de second harmonique (GSH) pour un composé anil photochrome à l'état solide. L'irradiation à 365nm de la forme énol entraîne une diminution de 30% de l'intensité de GSH. L'irradiation à 532nm de la forme cétone permet de retrouver l'intensité de GSH de départ.⁷³

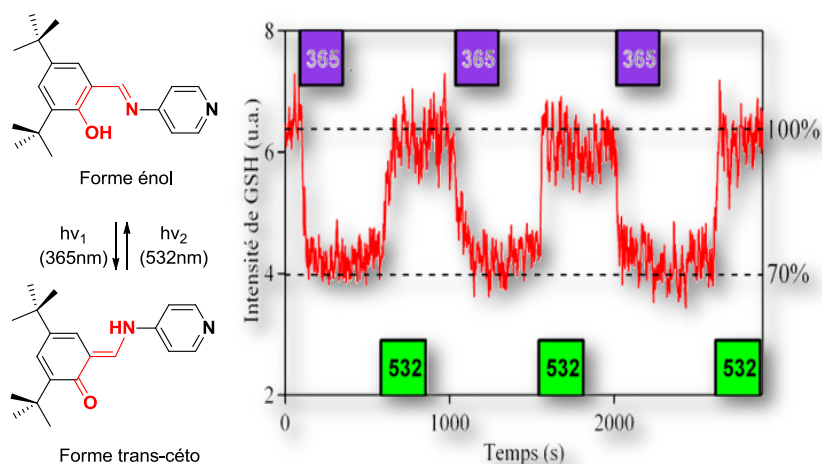


Figure 1-27 : Photocommutation des propriétés d'ONL sur un exemple d'anil.⁷³

La modulation du couplage magnétique entre deux radicaux organiques peut être réalisée en utilisant un photochrome de type diaryléthène (**Figure 1-28**).²¹⁴ Dans le but d'amplifier le contraste et de jouer sur le comportement photochimique entre les deux formes du système, des espaceurs de type phényle, biphenyle ou thiophène ont été utilisés entre le benzothiophène et le radical.²¹⁵⁻²¹⁷

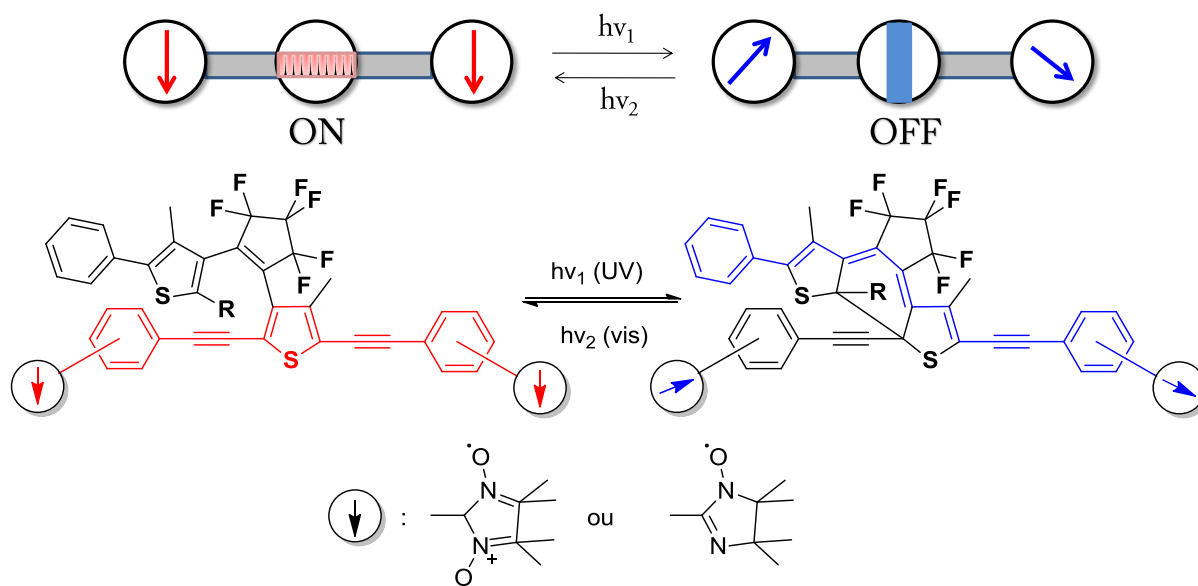


Figure 1-28: Schéma de principe de la photocommutation du couplage magnétique grâce à un diaryléthène.²¹⁸

Il a ainsi été montré que le passage à la forme fermée peut induire une augmentation d'un facteur 5 de la constante de couplage antiferromagnétique entre des radicaux nitronyl-nitroxydes.¹⁴⁰ D'autres études ont montré que la photocyclisation pouvait changer l'hybridation de certaines orbitales (notamment celle des carbones réactifs) et par conséquent l'interaction entre les centres magnétiques par modification de la conjugaison (**Figure 1-28**).²¹⁸ Les photochromes peuvent également être utilisés pour contrôler photochimiquement le caractère haut spin ou bas spin d'un cation métallique.²¹⁹

Les changements physico-chimiques induits lors de la réaction photochrome et le caractère réversible de cette dernière permettent d'envisager la photocommutation de nombreuses propriétés photophysiques (chiralité, indice de réfraction, magnétisme, structure électronique, ONL ...) et mécaniques. Par conséquent, les composés photochromes font l'objet de beaucoup d'attentions depuis plusieurs années pour leurs applications potentielles dans de nombreux domaines (chimie, biologie...). On notera toutefois qu'une majorité d'entre elles mettent en jeu les composés de type diaryléthène. Par ailleurs, dans le cadre d'une application des photochromes aux systèmes de stockage de l'information, un des objectifs majeurs consiste en l'accroissement de la densité d'information par unité de volume. L'utilisation de nanoparticules photochromes comme unité de stockage apparaît donc prometteuse dans l'optique d'une miniaturisation des systèmes.

1.6 Les nanoparticules photochromes

1.6.1 Applications aux systèmes de stockage

A l'état de solide massif, en particulier cristallin, l'importante diffusion de lumière et la faible pénétration de la lumière d'irradiation au sein de l'échantillon réduisent considérablement la vitesse de transformation et empêche la conversion du solide en profondeur (Figure 1-29A-C).²²⁰ Une réduction de la taille jusqu'au nanomètre du matériau photochrome permet de résoudre ce problème. L'intérêt est alors triple, puisque le passage d'un état à l'autre doit se faire plus rapidement, coûter moins d'énergie et avec un contraste amélioré entre les deux états (Figure 1-29D).

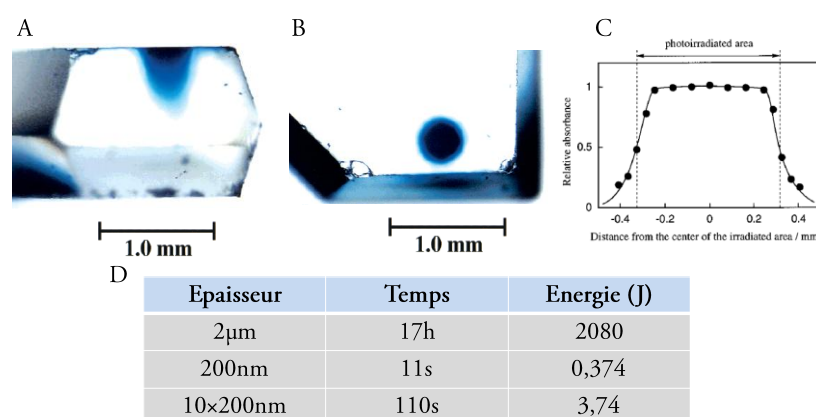


Figure 1-29: (A) Vue de dessus et (B) de côté d'un cristal photochrome. (C) Absorbance en fonction de la profondeur au sein du cristal.²²⁰ (D) Énergies et temps nécessaires pour induire la conversion totale d'une surface de 1cm² de molécules photoactives à l'état solide d'une densité égale à 2,74. Comparaison entre un échantillon de 2 μ m, de 200nm d'épaisseur et de 10 échantillons de 200nm d'épaisseur.¹

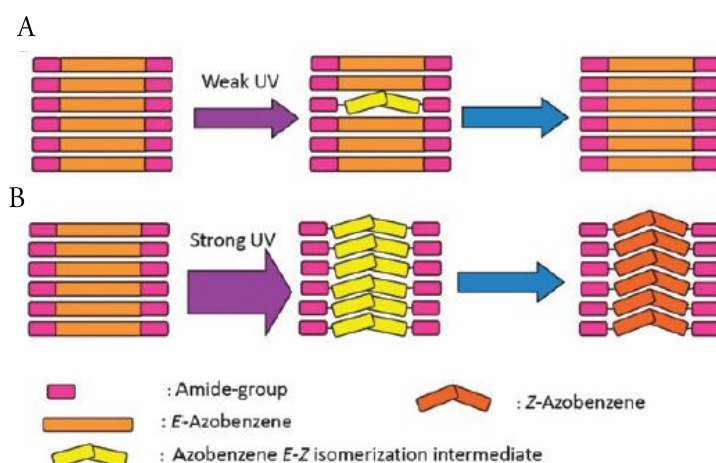


Figure 1-30: Schéma illustrant l'isomérisation Z-E de gel d'agrégats H d'azobenzène : (A) sous une faible irradiation UV et (B) sous une forte irradiation UV.²²¹

¹ Pour les calculs, les valeurs suivantes ont été utilisées : $\epsilon_A(\lambda_{irr})=13700 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $\epsilon_B(\lambda_{irr})=7300 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $\epsilon_B(\lambda_{obs})=4500 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ et $\phi_{A-B}=0.05$ sous une irradiation à 366nm de 34mW cm⁻².

De plus, grâce à leurs caractères partiellement cristallins, les nanomatériaux possèdent généralement une bonne résistance à la fatigue et des effets coopératifs peuvent être envisagés. De tels effets ont ainsi été montrés pour des agrégats H d'azobenzène sous une irradiation UV *via* un laser pulsé nanoseconde (**Figure 1-30**).²²¹ En effet, une intensité d'excitation seuil a été observée. Au dessus de celle-ci, un taux important d'espèce réagit alors qu'en dessous, presque aucune réaction n'est mise en évidence. Sous irradiation UV stationnaire aucune réactivité n'est notée.

1.6.2 Les nanoparticules photochromes : état de l'art

Nanoparticules hybrides organiques-inorganiques photochromes

Des nanoparticules hybrides ont été réalisées, par exemple, par fonctionnalisation de nanoparticules d'or,²²²⁻²²⁶ d'argent^{226,227} ou des quantum dots de CdS^{228,229} par des composés photochromes. Des nanoparticules de silice incorporant des composés photochrome et fluorescent ont également été synthétisées.²³⁰ La **Figure 1-31** illustre un exemple d'interaction entre des nanoparticules de métaux nobles (Au et Ag) et un diaryléthène. La forte affinité des fonctions thiol du photochrome avec l'or garantit une bonne adhésion de ceux-ci à la surface des nanoparticules. L'intérêt de tels systèmes est la présence de l'influence mutuelle entre le photochrome et l'or. Ainsi, les systèmes de la **Figure 1-31** mettent en évidence une diminution de l'efficacité de la réaction photochrome de la molécule 1 en comparaison de celle observée en solution dans l'acétate d'éthyl pour la molécule 1 seule.

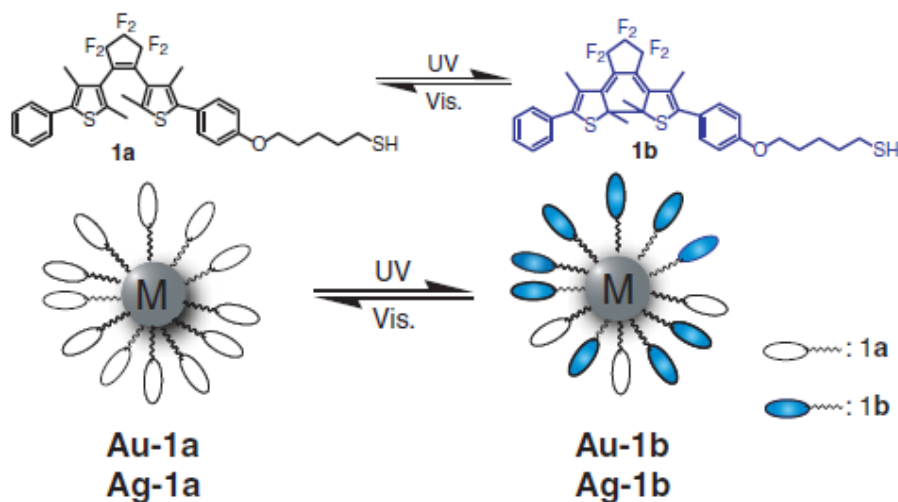


Figure 1-31: Fonctionnalisation de la surface de nanoparticules d'or et d'argent par des diaryléthènes.²²⁶

Nanoparticules organiques photochromes

Parallèlement, des équipes de recherche ont préparé des systèmes s'appuyant sur la chimie des polymères. Par ce biais, des systèmes cœur-couronne (nanoparticules de polymère-photochrome) ont été synthétisés par miniémulsion^{231,232} et des photochromes ont été directement incorporés dans des cavités hydrophobes de nanoparticules de polymère par émulsion.^{233,234}

Nanoparticules organiques moléculaires photochromes

La fabrication de nanoparticules organiques moléculaire photochromes a fait récemment fait l'objet de quelques travaux. En 2003, Sun et coll. rapportent pour la première fois la synthèse de nanoparticules de diaryléthène par la méthode de **reprécipitation**.²³⁵ Des particules de la forme ouverte de 60-100nm et 170-230nm sont obtenues dans un mélange eau/THF pour des températures respectives de 283K et 293K. Des rendements quantiques de photocyclisation ($A \rightarrow B$; forme ouverte \rightarrow forme fermée) de 0,34 et 0,075 ont été déterminés respectivement pour la solution et les nanoparticules en supposant une cinétique de premier ordre.^{111,236,237} Ce résultat est justifié par une réduction de la liberté de mouvement des molécules au sein des particules solides par rapport à la solution.. Cependant, aucune dépendance du rendement quantique avec la taille n'a été observée.

En 2005, Ibanez et coll. appliquent la méthode de fabrication de nanoparticules de spiropyrane⁹⁷ à l'aide de la méthode **sol-gel** développée par leurs soins.²³⁸ Le principe de cette méthode repose sur la croissance de nanocristaux au sein du matériau. Le contrôle du processus de germination-croissance au sein de la matrice et la cinétique de croissance de la phase organique s'effectue en jouant sur plusieurs paramètres tels que la volatilité du solvant, les concentrations du composé organique et du solvant, la matrice des précurseurs, la température. Les paramètres liés au dépôt tels que le temps de repos ou la vitesse de rotation ont également leur importance. La taille des nanoparticules est alors directement influencée par la taille des pores du gel permettant d'obtenir des distributions en taille monodisperses. Par cette méthode, des nanoparticules de taille comprise entre 100 et 500nm ont été obtenues. Le retour thermique de ces nanocristaux photochromes s'avère bien plus lent que celui de microcristaux (41h contre 5h). Ce ralentissement est interprété par une différence de structure cristalline entre les microcristaux et les nanocristaux révélée par des études en MEB.

En 2007, Spangenberg et coll. ont décrit la fabrication de nanocristaux d'anils par **dépôt sous vide**. La photoactivité des nano-objets a pu être observée mais aucune analyse quantitative de la réaction photochrome n'a pu être réalisée.²³⁹

Finalement en 2010, Tagawa et coll. sont les derniers en date à mentionner la fabrication de nanoparticules photochromes de diaryléthènes en s'appuyant sur les techniques de **reprécipitation** ou **reprécipitation couplée aux micro-ondes**.^{240,241} La subtilité dans leur fabrication vient du fait que la solution injectée est constituée d'un mélange entre forme ouverte et fermée pour tirer profit de la différence de solubilité entre les deux formes. La forme fermée, moins soluble permet de servir de germe à la cristallisation de la forme ouverte. Des nanoparticules cristallines et photochromes de 60-120nm ont ainsi été produites. Ces dernières possèdent une bonne résistance à la fatigue car aucune dégradation n'est observée après 4 cycles d'irradiations. Par ailleurs, aucun rendement quantique n'a été déterminé.

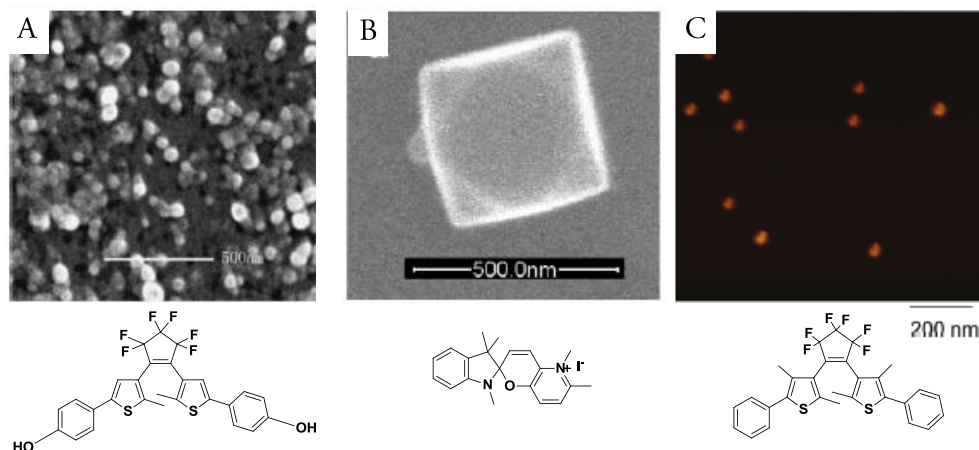


Figure 1-32 : Image MEB (A) de nanoparticules de diaryléthène obtenues par reprécipitation²³⁵ et (B) d'un nanocrystal de spiropyrane obtenu par la méthode de fabrication de sol-gel.⁹⁷ (C) Image AFM de nanoparticules de diaryléthène obtenues par reprécipitation.²⁴¹

1.6.3 Objectifs de l'étude

Notre étude s'inscrit dans la continuité de travaux entrepris au laboratoire depuis quelques années sur la fabrication de nanoparticules organiques photochromes par la méthode de photofragmentation laser. Les travaux à la base de cette thèse ont été publiés en 2009 et constituent le premier exemple de préparation de nanoparticules photochromes par cette technique.¹²⁵ Il a été notamment montré qu'il était possible de mettre à profit la présence de bandes d'absorption différentes entre les deux états du photochrome pour effectuer la photofragmentation laser à partir des deux isomères.

L'objectif de ce travail de thèse consiste à approfondir ces études par une caractérisation plus complète de la taille des nanoparticules (AFM, MEB, DLS) et une évaluation de l'influence de différents paramètres expérimentaux (tensioactif, fluence des impulsions laser, température du solvant...). Une attention particulière a notamment été portée à l'analyse des distributions en tailles et des propriétés d'absorption des solutions colloïdales obtenues afin de dégager les paramètres influant sur la fabrication des nanoparticules. Cette étude a également été menée dans l'optique d'une meilleure compréhension du mécanisme de la photofragmentation laser appliquée aux composés organiques. Finalement, une analyse du photochromisme durant le processus de photofragmentation de la matière et le contrôle de celui-ci par la réaction photochrome ont également été effectués. Ce travail fait l'objet du Chapitre 2.

De plus, une étude de la dynamique de la réaction photochrome a été effectuée par l'intermédiaire de techniques d'absorption transitoire femtoseconde et picoseconde. Une éventuelle accélération de la réaction de cycloréversion suite au peuplement d'états excités hauts en énergie par un processus d'absorption à deux photons successifs a été analysée. Les résultats obtenus en solution (chloroforme) ont été comparés aux mesures effectuées sur des suspensions colloïdales afin d'identifier un comportement particulier à l'échelle nanométrique. Le Chapitre 3 est consacré à cette étude.

Références

- (1) Bouas-Laurent, H.; Durr, H. *Pure and Applied Chemistry* **2001**, *73*, 639-665.
- (2) Dürr, H.; Bouas-Laurent, H. *Photochromism, Molecules, and Systems*; Elsevier: Amsterdam, **1990**.
- (3) Crano, J. C.; Guglielmetti, R. J. *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds*; Plenum: New York, **1999**; Vol. 2.
- (4) Wöhrle, D.; Tausch, M. W.; Stroher, W.-D. *Photochemie Weinheim*, **1998**.
- (5) Dessauer, R.; Paris, J. P. In *Advances in Photochemistry* **1963**; Vol. 1, p 275-278.
- (6) Fritzsche, J. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences* **1867**, *69*, 1035.
- (7) Phipson, T. L. *Chemical News* **1881**, *43*, 283.
- (8) Ter Meer, E. *Annual chemistry* **1876**, 181.
- (9) Orr, J. B. *Chemistry News* **1881**, *44*, 12.
- (10) Wislicenus, W. *Annual chemistry* **1893**, 366.
- (11) H.Biltz *Annual chemistry* **1899**, 170.
- (12) H.Biltz *Physical Chemistry* **1899**, 527.
- (13) H.Biltz; A.Wienands *Annual chemistry* **1899**, 1.
- (14) Markwald, W. *Physical Chemistry* **1899**, *30*, 140.
- (15) Hadjoudis, E.; Mavridis, I. M. *Chemical Society Reviews* **2004**, *33*, 579-588.
- (16) Stobbe, H. *Verhandl; Sachs Akademie: Leipzig*, **1922**.
- (17) H.Stobbe *Chemistry Abstract* **1923**, 3020.
- (18) Chakley, L. *Chemical Reviews* **1929**, *6*, 217.
- (19) Bhatanagar, S. S.; Kapur, P. L.; Hashmi, M. S. *Journal of Indian Chemical Society* **1938**, 573.
- (20) Overbeck, J. V. *Botanical Reviews* **1939**, 655.
- (21) Brown, G. H. Wright Air Development Center, **1959**.
- (22) Brown, G. H.; Shaw, W. G. *Reviews of Pure and Applied Chemistry* **1961**, *11*, 2.
- (23) L.Harris; J.Kaminsky; Simard, R. G. *Journal of the American Chemical Society* **1935**, 1151.
- (24) Georghiu, C. V.; Arrventien, B. *Bulletin de la société chimique* **1930**, *47*, 105.
- (25) Georghiu, C. V. *Bulletin de la société chimique* **1934**, *1*, 97.
- (26) Georghiu, C. V.; Matei, V. *Bulletin de la société chimique* **1939**, *6*, 1324.
- (27) Calvert, J. G.; Rechen, H. J. *Journal of the American Chemical Society* **1952**, 2101.
- (28) Douzou, P.; C.Wippler *Science* **1961**, *28*, 70.
- (29) H.Schwab; Bertelson, R. C. In *Unconventional Photographic Systems Symposium* **1964**.
- (30) Luck, W.; H.Sand *Angewandte Chemie-International Edition* **1964**, *3*, 570.
- (31) Exelby, R.; Grinter, R. *Chemical Reviews* **1965**, *65*, 247.
- (32) Dorion, G. H.; L.Weissbein *Discovery* **1963**.
- (33) Inoue, E.; Kodado, H.; Shimizu, I.; Yoshida, K. *Photographical Scientific Engineering* **1967**, *11*, 181.
- (34) Cohen, S. D.; Newman, G. H. *Journal of Photographic Science* **1967**, *15*, 290.
- (35) Hirsberg, Y. *Compte rendu* **1950**, 116.
- (36) Higgins, S. *Chimica Oggi-Chemistry Today* **2003**, *21*, 63-67.

- (37) Kawata, S.; Kawata, Y. *Chemical Reviews* **2000**, *100*, 1777-1788.
- (38) Irie, M. *Chemical Reviews* **2000**, *100*, 1683-1683.
- (39) Feringa, B. L.; Jager, W. F.; Delange, B. *Tetrahedron* **1993**, *49*, 8267-8310.
- (40) Feringa, B. L. *Molecular Switches*; Wiley-VCH: Darmstadt, **2001**.
- (41) Harborne, J. B.; Academic Press: New York, **1967**, p 1-30.
- (42) Harborne, J. B.; Grayer, R. J.; Harborne, J. B., Ed.; Chapman and Hall: London, **1988**, p 1-20.
- (43) Brouillard, R.; Harborne, J. B., Ed.; Chapman and Hall: London, **1993**, p 525-538.
- (44) Kochi, J.; Ubukata, T.; Yokoyama, Y. In *ISOP 2010*; Yokoyama National University: Yokohama, **2010**.
- (45) Bailey, D.; Williams, V. E. *Chemical Communications* **2005**, 2569-2571.
- (46) Bouas-Laurent, H.; Castellan, A.; Desvergne, J. P.; Lapouyade, R. *Chemical Society Reviews* **2000**, *29*, 43-55.
- (47) Bouas-Laurent, H.; Castellan, A.; Desvergne, J. P.; Lapouyade, R. *Chemical Society Reviews* **2001**, *30*, 248-263.
- (48) Irie, M.; Miyatake, O.; Uchida, K.; Eriguchi, T. *Journal of the American Chemical Society* **1994**, *116*, 9894-9900.
- (49) Kawai, S. H.; Gilat, S. L.; Lehn, J. M. *European Journal of Organic Chemistry* **1999**, 2359-2366.
- (50) Monk, P. M. S.; Mortimer, R. J.; Rosseinsky, D. R. *Electrochromism: Fundamentals and Applications*; Wiley-VCH: Weinheim, **1995**.
- (51) Suppan, P.; Ghoneim, N. *Solvatochromism*; Royal Society of Chemistry: Cambridge, **1997**.
- (52) Reichardt, C. In *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*; Wiley-VCH: Weinheim, **1990**, p 288.
- (53) Sun, X. D.; Fan, M. G.; Meng, X. J.; Knobbe, E. T. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry* **1997**, *102*, 213-216.
- (54) Coudret, C.; Nakagawa, T.; Kawai, T.; Micheau, J. C. *New Journal of Chemistry* **2009**, *33*, 1386-1392.
- (55) Kobatake, S.; Terakawa, Y. *Chemical Communications* **2007**, 1698-1700.
- (56) Heller, H. G.; Asiri, A. M. International Patent, **1994**.
- (57) Samat, A.; Guglielmetti, R. In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*; John Wiley & Sons: **2004**.
- (58) Gilat, S. L.; Kawai, S. H.; Lehn, J. M. *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications* **1993**, 1439-1442.
- (59) Malatesta, V. In *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds*; Crano, J. C., Guglielmetti, R. J., Eds.; Plenum: New York, **1999**; Vol. 2.
- (60) Crano, J. C.; Guglielmetti, R. *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds*; Plenum ed. New York, **1999**; Vol. 1.
- (61) Rau, H. *Photochemistry and photophysics*; Rabek, J.F. ed.; CRC Press: Boca Raton, **1990**; Vol. 2.
- (62) Zhao, Y.; Ikeda, T. *Smart Light-Responsive Materials: Azobenzene-Containing Polymers and Liquid Crystals*; Wiley-VCH: Hoboken, New Jersey, **2008**.
- (63) Delaire, J. A.; Nakatani, K. *Chemical Reviews* **2000**, *100*, 1817-1845.

- (64) Appenroth, K.; Reichenbacher, M.; Paetzold, R. *Journal of Photochemistry* **1980**, *14*, 39-50.
- (65) Appenroth, K.; Reichenbacher, M.; Paetzold, R. *Journal of Photochemistry* **1980**, *14*, 51-60.
- (66) Fukunishi, K.; Tatsuma, M.; Rahman, S.; Kuwabara, M.; Yamanaka, H.; Nomura, M. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1990**, *63*, 3701-3703.
- (67) M. D. Cohen; Schmidt, G. M. J. *Journal of Physical Chemistry* **1962**, *66*, 2442-2446.
- (68) Becker, R. S.; Richey, W. F. *Journal of the American Chemical Society* **1967**, *89*, 1298-&.
- (69) Ledbette, J. W. *Journal of Physical Chemistry* **1966**, *70*, 2245.
- (70) Hadjoudis, E.; Hayon, E. *Journal of Physical Chemistry* **1970**, *74*, 3184.
- (71) Nakagaki, R.; Kobayashi, T.; Nakamura, J.; Nagakura, S. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1977**, *50*, 1909-1912.
- (72) Hadjoudis, E.; Vittorakis, M.; Moustakali-Mavridis, I. *Tetrahedron* **1987**, *43*, 1345-1360.
- (73) Sliwa, M.; Letard, S.; Malfant, I.; Nierlich, M.; Lacroix, P. G.; Asahi, T.; Masuhara, H.; Yu, P.; Nakatani, K. *Chemistry of Materials* **2005**, *17*, 4727-4735.
- (74) Hayashi, T.; Maeda, K. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1960**, *33*, 565-566.
- (75) Satoh, Y.; Ishibashi, Y.; Ito, S.; Nagasawa, Y.; Miyasaka, H.; Chosrowian, H.; Taniguchi, S.; Mataga, N.; Kato, D.; Kikuchi, A.; Abe, J. *Chemical Physics Letters* **2007**, *448*, 228-231.
- (76) Fujita, K.; Hatano, S.; Kato, D.; Abe, J. *Organic Letters* **2008**, *10*, 3105-3108.
- (77) Kishimoto, Y.; Abe, J. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 4227-+.
- (78) Hatano, S.; Abe, J. *Journal of Physical Chemistry A* **2008**, *112*, 6098-6103.
- (79) Harada, Y.; Hatano, S.; Kimoto, A.; Abe, J. *Journal of Physical Chemistry Letters* **2010**, *1*, 1112-1115.
- (80) Mutoh, K.; Hatano, S.; Abe, J. *Journal of Photopolymer Science and Technology* **2010**, *23*, 301-306.
- (81) Miyasaka, H.; Satoh, Y.; Ishibashi, Y.; Ito, S.; Nagasawa, Y.; Taniguchi, S.; Chosrowjan, H.; Mataga, N.; Kato, D.; Kikuchi, A.; Abe, J. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 7256-7263.
- (82) Mukae, H.; Maeda, H.; Mizuno, K. *Angewandte Chemie-International Edition* **2006**, *45*, 6558-6560.
- (83) Tulyakova, E. V.; Fedorova, O. A.; Fedorov, Y. V.; Anisimov, A. V. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry* **2008**, *200*, 90-95.
- (84) Schaffner, K.; Schmidt, R.; Brauer, H. D. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology Section a-Molecular Crystals and Liquid Crystals* **1994**, *246*, 119-125.
- (85) Shrestha, S. M.; Nagashima, H.; Yokoyama, Y.; Yokoyama, Y. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **2003**, *76*, 363-367.
- (86) Peters, A.; Vitols, C.; McDonald, R.; Branda, N. R. *Organic Letters* **2003**, *5*, 1183-1186.
- (87) Takami, S.; Irie, M. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 6155-6161.
- (88) Nakashima, T.; Atsumi, K.; Kawai, S.; Nakagawa, T.; Hasegawa, Y.; Kawai, T. *European Journal of Organic Chemistry* **2007**, 3212-3218.
- (89) Kawai, S.; Nakashima, T.; Atsumi, K.; Sakai, T.; Harigai, M.; Imamoto, Y.; Kamikubo, H.; Kataoka, M.; Kawai, T. *Chemistry of Materials* **2007**, *19*, 3479-3483.
- (90) Jeong, Y. C.; Gao, C.; Lee, I. S.; Yang, S. I.; Ahn, K. H. *Tetrahedron Letters* **2009**, *50*, 5288-5290.

- (91) Kutsunugi, Y.; Kawai, S.; Nakashima, T.; Kawai, T. *New Journal of Chemistry* **2009**, *33*, 1368-1373.
- (92) Durr, H.; Kranz, C. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology Section a-Molecular Crystals and Liquid Crystals* **1994**, *246*, 135-138.
- (93) Berkovic, G.; Krongauz, V.; Weiss, V. *Chemical Reviews* **2000**, *100*, 1741-1753.
- (94) Schaudel, B.; Guermeur, C.; Sanchez, C.; Nakatani, K.; Delaire, J. A. *Journal of Materials Chemistry* **1997**, *7*, 61-65.
- (95) Benard, S.; Yu, P. *Advanced Materials* **2000**, *12*, 48-50.
- (96) Benard, S.; Yu, P. *Chemical Communications* **2000**, 65-66.
- (97) Spagnoli, S.; Block, D.; Botzung-Appert, E.; Colombier, I.; Baldeck, P. L.; Ibanez, A.; Corval, A. *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 8587-8591.
- (98) Heller, H. G. In *Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology*; Horspool, W. M., Song, P.-S., Eds.; CRC: Boca Raton (Florida), **1995**.
- (99) Stobbe, H. *Berichte Der Deutschen Chemischen Gesellschaft* **1905**, *38*, 3673-3682.
- (100) Stobbe, H.; Kullenberg, A. *Berichte Der Deutschen Chemischen Gesellschaft* **1905**, *38*, 4087-4090.
- (101) Stobbe, H.; Kullenberg, A. *Berichte Der Deutschen Chemischen Gesellschaft* **1905**, *38*, 4081-4087.
- (102) Stobbe, H.; Eckert, R. *Berichte Der Deutschen Chemischen Gesellschaft* **1905**, *38*, 4075-4081.
- (103) Stobbe, H.; Leuner, K. *Berichte Der Deutschen Chemischen Gesellschaft* **1905**, *38*, 3897-3903.
- (104) Stobbe, H. *Berichte Der Deutschen Chemischen Gesellschaft* **1905**, *38*, 3893-3897.
- (105) Stobbe, H.; Leuner, K. *Berichte Der Deutschen Chemischen Gesellschaft* **1905**, *38*, 3682-3685.
- (106) Yokoyama, Y. *Chemical Reviews* **2000**, *100*, 1717-1739.
- (107) Heller, H. G.; Oliver, S. *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 1* **1981**, 197-202.
- (108) Heller, H. G.; Langan, J. R. *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 2* **1981**, 341-343.
- (109) Matsui, F.; Taniguchi, H.; Yokoyama, Y.; Sugiyama, K.; Kurita, Y. *Chemistry Letters* **1994**, 1869-1872.
- (110) Uhlmann, E.; Gauglitz, G. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry* **1996**, *98*, 45-49.
- (111) Guo, Z. X.; Wang, G. J.; Tang, Y. W.; Song, X. Q. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry* **1995**, *88*, 31-34.
- (112) J. Whittall In *Applied Photochromic Polymer Systems*; Ardlie, C. B. M., Ed.; Blackie: 1992, p 80.
- (113) Hart, R. J.; Heller, H. G.; Salisbur, K. *Chemical Communications* **1968**, 1627-&.
- (114) Goldschmidt, S.; Riedle, R.; Reichardt, A. *Annalen Der Chemie-Justus Liebig* **1957**, *604*, 121-132.
- (115) Deblauwe, V.; Smets, G. *Makromolekulare Chemie-Macromolecular Chemistry and Physics* **1988**, *189*, 2503-2512.
- (116) Cabrera, I.; Ditttrich, A.; Ringsdorf, H. *Angewandte Chemie-International Edition in English* **1991**, *30*, 76-78.

- (117) Walz, J.; Ulrich, K.; Port, H.; Wolf, H. C.; Wonner, J.; Effenberger, F. *Chemical Physics Letters* **1993**, *213*, 321-324.
- (118) Willner, I.; Liondagan, M.; Rubin, S.; Wonner, J.; Effenberger, F.; Bauerle, P. *Photochemistry and Photobiology* **1994**, *59*, 491-496.
- (119) Willner, I.; Rubin, S.; Wonner, J.; Effenberger, F.; Bauerle, P. *Journal of the American Chemical Society* **1992**, *114*, 3150-3151.
- (120) Irie, M. *Chemical Reviews* **2000**, *100*, 1685-1716.
- (121) Waldeck, D. H. *Chemical Reviews* **1991**, *91*, 415-436.
- (122) Nakamura, S.; Irie, M. *Journal of Organic Chemistry* **1988**, *53*, 6136-6138.
- (123) Irie, M.; Mohri, M. *Journal of Organic Chemistry* **1988**, *53*, 803-808.
- (124) Woodward, R. B.; Hoffmann, R. *Journal of the American Chemical Society* **1965**, *87*, 395-&.
- (125) Spangenberg, A.; Metivier, R.; Gonzalez, J.; Nakatani, K.; Yu, P.; Giraud, M.; Leautic, A.; Guillot, R.; Uwada, T.; Asahi, T. *Advanced Materials* **2009**, *21*, 309-313.
- (126) Kobatake, S.; Matsumoto, Y.; Irie, M. *Angewandte Chemie-International Edition* **2005**, *44*, 2148-2151.
- (127) Stellacci, F.; Bertarelli, C.; Toscano, F.; Gallazzi, M. C.; Zotti, G.; Zerbi, G. *Advanced Materials* **1999**, *11*, 292-295.
- (128) Takeshita, M.; Choi, C. N.; Irie, M. *Chemical Communications* **1997**, 2265-2266.
- (129) Takeshita, M.; Kato, N.; Kawauchi, S.; Imase, T.; Watanabe, J.; Irie, M. *Journal of Organic Chemistry* **1998**, *63*, 9306-9313.
- (130) Takeshita, M.; Irie, M. *Tetrahedron Letters* **1999**, *40*, 1345-1348.
- (131) Irie, M.; Eriguchi, T.; Takada, T.; Uchida, K. *Tetrahedron* **1997**, *53*, 12263-12271.
- (132) Bens, A. T.; Frewert, D.; Kodatis, K.; Kryschi, C.; Martin, H. D.; Trommsdorff, H. P. *European Journal of Organic Chemistry* **1998**, 2333-2338.
- (133) Morimitsu, K.; Kobatake, S.; Irie, M. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **2005**, *431*, 451-454.
- (134) Morimitsu, K.; Kobatake, S.; Nakamura, S.; Irie, M. *Chemistry Letters* **2003**, *32*, 858-859.
- (135) Kobatake, S.; Uchida, K.; Tsuchida, E.; Irie, M. *Chemical Communications* **2002**, 2804-2805.
- (136) Kawai, T.; Fukuda, N.; Groschl, D.; Kobatake, S.; Irie, M. *Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters* **1999**, *38*, L1194-L1196.
- (137) Kim, E.; Choi, Y. K.; Lee, M. H. *Macromolecules* **1999**, *32*, 4855-4860.
- (138) Kim, M. S.; Maruyama, H.; Kawai, T.; Irie, M. *Chemistry of Materials* **2003**, *15*, 4539-4543.
- (139) Chauvin, J.; Kawai, T.; Irie, M. *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers* **2001**, *40*, 2518-2522.
- (140) Matsuda, K.; Irie, M. *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122*, 7195-7201.
- (141) Gilat, S. L.; Kawai, S. H.; Lehn, J. M. *Chemistry-a European Journal* **1995**, *1*, 275-284.
- (142) Kawai, T.; Kunitake, T.; Irie, M. *Chemistry Letters* **1999**, 905-906.
- (143) Coudret, C.; Guirado, G.; Hortholary, C.; Launay, J. P.; Battaglini, N.; Klein, H.; Dumas, P. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **2005**, *431*, 501-508.
- (144) Guirado, G.; Coudret, C.; Launay, J. P. *Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 2770-2776.

- (145) Guirado, G.; Coudret, C.; Hliwa, M.; Launay, J. P. *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 17445-17459.
- (146) Fraysse, S.; Coudret, C.; Launay, J. P. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2000**, 1581-1590.
- (147) Launay, J. P.; Fraysse, S.; Coudret, C. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **2000**, *344*, 125-132.
- (148) Launay, J. P.; Coudret, C. *Molecular Electronics: Science and Technology* **1998**, *852*, 116-132.
- (149) Carella, A.; Coudret, C.; Guirado, G.; Rapenne, G.; Vives, G.; Launay, J. P. *Dalton Transactions* **2007**, 177-186.
- (150) Launay, J. P.; Coudret, C.; Rapenne, G. *Actualite Chimique* **2005**, 45-48.
- (151) Irie, M.; Kobatake, S.; Horichi, M. *Science* **2001**, *291*, 1769-1772.
- (152) Kobatake, S.; Takami, S.; Muto, H.; Ishikawa, T.; Irie, M. *Nature* **2007**, *446*, 778-781.
- (153) Kodani, T.; Matsuda, K.; Yamada, T.; Kobatake, S.; Irie, M. *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122*, 9631-9637.
- (154) Yamaguchi, T.; Uchida, K.; Irie, M. *Journal of the American Chemical Society* **1997**, *119*, 6066-6071.
- (155) Yamamoto, S.; Matsuda, K.; Irie, M. *Angewandte Chemie-International Edition* **2003**, *42*, 1636-1639.
- (156) Eelkema, R.; Pollard, M. M.; Vicario, J.; Katsonis, N.; Ramon, B. S.; Bastiaansen, C. W. M.; Broer, D. J.; Feringa, B. L. *Nature* **2006**, *440*, 163-163.
- (157) Ahmed, S. A.; Tanaka, M.; Ando, H.; Tawa, K.; Kimura, K. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 6029-6036.
- (158) C.Schmidt; W.Hudson; W.Moothedah; D.Small; P.Rago US patent, **2007**.
- (159) C.Schmidt; W.Hudson; W.Moothedah; D.Small; P.Rago US patent, **2009**.
- (160) Parthenopoulos, D. A.; Rentzepis, P. M. *Science* **1989**, *245*, 843-845.
- (161) Kim, D. Y.; Tripathy, S. K.; Li, L.; Kumar, J. *Applied Physics Letters* **1995**, *66*, 1166-1168.
- (162) Rochon, P.; Batalla, E.; Natansohn, A. *Applied Physics Letters* **1995**, *66*, 136-138.
- (163) Ishow, E.; Brosseau, A.; Clavier, G.; Nakatani, K.; Pansu, R. B.; Vachon, J. J.; Tauc, P.; Chauvat, D.; Mendonca, C. R.; Piovesan, E. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 8970-8971.
- (164) Jacquart, A.; Tauc, P.; Nakatani, K.; Ishow, E. *Journal of Materials Chemistry* **2009**, *19*, 8999-9005.
- (165) Ubukata, T.; Takahashi, K.; Yokoyama, Y. *Journal of Physical Organic Chemistry* **2007**, *20*, 981-984.
- (166) Bianco, A.; Bertarelli, C.; Dassa, G.; Toso, G.; Zerbi, G. *Smart Optics* **2009**, *55*, 1-6.
- (167) Kikuchi, A.; Harada, Y.; Yagi, M.; Ubukata, T.; Yokoyama, Y.; Abe, J. *Chemical Communications* **2010**, *46*, 2262-2264.
- (168) Ikeda, T.; Sasaki, T.; Ichimura, K. *Nature* **1993**, *361*, 428-430.
- (169) Ikeda, T.; Tsutsumi, O. *Science* **1995**, *268*, 1873-1875.
- (170) Ikeda, T.; Kanazawa, A. In *Liquid Crystal Photonics: Opto-photochemical Effects in Photoresponsive Liquid Crystals*, **2001**, p 12.
- (171) Feringa, B. L.; Delden, R. A.; Wiel, M. K. J. In *Molecular Switches*; Feringa, B. L., Ed.; Wiley-VCH: Darmstadt, **2001**.

- (172) Ichimura, K. *Chemical Reviews* **2000**, *100*, 1847-1873.
- (173) Prasad, S. K.; Nair, G. G. *Advanced Materials* **2001**, *13*, 40-+.
- (174) Ichimura, K. *Supramolecular Science* **1996**, *3*, 67.
- (175) Denekamp, C.; Feringa, B. L. *Advanced Materials* **1998**, *10*, 1080-+.
- (176) Bae, Y. S.; Yang, J. W.; Jin, S.; Lee, S. Y.; Park, C. H. *Biotechnology Progress* **1999**, *15*, 971-973.
- (177) Fischer, T.; Neebe, M.; Juchem, T.; Hampp, N. A. *Ieee Transactions on Nanobioscience* **2003**, *2*, 1-5.
- (178) Ren, Z. W.; Yao, B. L.; Neimule, M.; Wang, Y. L.; Zheng, Y.; Lei, M.; Chen, G. F. *Acta Physica Sinica* **2005**, *54*, 2699-2703.
- (179) Tallent, J.; Song, Q. W.; Li, Z. F.; Stuart, J.; Birge, R. R. *Optics Letters* **1996**, *21*, 1339-1341.
- (180) Wang, Y. L.; Yao, B. L.; Menke, N.; Zheng, Y.; Lei, M.; Chen, G. F. *Chinese Physics Letters* **2005**, *22*, 1121-1123.
- (181) Yao, B. L.; Lei, M.; Ren, L. Y.; Menke, N.; Wang, Y. L.; Fischer, T.; Hampp, N. *Optics Letters* **2005**, *30*, 3060-3062.
- (182) Yao, B. L.; Ren, Z. W.; Menke, N.; Wang, Y. L.; Zheng, Y.; Lei, M.; Chen, G. F.; Hampp, N. *Applied Optics* **2005**, *44*, 7344-7348.
- (183) Yu, Y. L.; Nakano, M.; Ikeda, T. *Nature* **2003**, *425*, 145-145.
- (184) Morimoto, M.; Irie, M. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 14172-14178.
- (185) Liu, Y.; Flood, A. H.; Bonvallett, P. A.; Vignon, S. A.; Northrop, B. H.; Tseng, H. R.; Jeppesen, J. O.; Huang, T. J.; Brough, B.; Baller, M.; Magonov, S.; Solares, S. D.; Goddard, W. A.; Ho, C. M.; Stoddart, J. F. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 9745-9759.
- (186) Uchida, K.; Izumi, N.; Sukata, S.; Kojima, Y.; Nakamura, S.; Irie, M. *Angewandte Chemie-International Edition* **2006**, *45*, 6470-6473.
- (187) Uchida, K.; Nishikawa, N.; Izumi, N.; Yamazoe, S.; Mayama, H.; Kojima, Y.; Yokojima, S.; Nakamura, S.; Tsujii, K.; Irie, M. *Angewandte Chemie-International Edition* **2010**, *49*, 5942-5944.
- (188) Lehn, J. M. *Pure and Applied Chemistry* **1980**, *52*, 2441-2459.
- (189) Chao, Y.; Weisman, G. R.; Sogah, G. D. Y.; Cram, D. J. *Journal of the American Chemical Society* **1979**, *101*, 4948-4958.
- (190) Shinkai, S.; Ogawa, T.; Nakaji, T.; Kusano, Y.; Nanabe, O. *Tetrahedron Letters* **1979**, 4569-4572.
- (191) Pipoosananakaton, B.; Sukwattanasinitt, M.; Jaiboon, N.; Chaichit, N.; Tuntulani, T. *Tetrahedron Letters* **2000**, *41*, 9095-9100.
- (192) Inouye, M.; Ueno, M.; Kitao, T. *Journal of Organic Chemistry* **1992**, *57*, 1639-1641.
- (193) Inouye, M.; Ueno, M.; Tsuchiya, K.; Nakayama, N.; Konishi, T.; Kitao, T. *Journal of Organic Chemistry* **1992**, *57*, 5377-5383.
- (194) Kimura, K.; Yamashita, T.; Kaneshige, M.; M.Yokoyama *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1992**, 969.
- (195) Khairutdinov, R. F.; Giertz, K.; Hurst, J. K.; Voloshina, E. N.; Voloshin, N. A.; Minkin, V. I. *Journal of the American Chemical Society* **1998**, *120*, 12707-12713.
- (196) Ushakov, E. N.; Nazarov, V. B.; Fedorova, O. A.; Gromov, S. P.; Chebun'kova, A. V.; Alfimov, M. V.; Barigelletti, F. *Journal of Physical Organic Chemistry* **2003**, *16*, 306-309.

- (197) Stauffer, M. T.; Knowles, D. B.; Brennan, C.; Funderburk, L.; Lin, F. T.; Weber, S. G. *Chemical Communications* **1997**, 287-288.
- (198) Guo, Z. X.; Wang, G. J.; Tang, Y. W.; Song, X. Q. *Liebigs Annalen-Recueil* **1997**, 941-942.
- (199) Malval, J. P.; Gosse, I.; Morand, J. P.; Lapouyade, R. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 904-905.
- (200) Takeshita, M.; Irie, M. *Journal of Organic Chemistry* **1998**, *63*, 6643-6649.
- (201) Kawai, S. H. *Tetrahedron Letters* **1998**, *39*, 4445-4448.
- (202) Andersson, J.; Li, S. M.; Lincoln, P.; Andreasson, J. *Chemistry of Nucleic Acid Components* **2008**, *10*, 305-306.
- (203) Andreasson, J.; Andersson, J.; Lincoln, P.; Li, S. *Nucleic Acids Symp Ser (Oxf)* **2008**, 675.
- (204) Andersson, J.; Li, S. M.; Lincoln, P.; Andreasson, J. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 11836-11837.
- (205) Willner, I. *Accounts of Chemical Research* **1997**, *30*, 347-356.
- (206) Audebert, P.; Kamada, K.; Matsunaga, K.; Ohta, K. *Chemical Physics Letters* **2003**, *367*, 62-71.
- (207) Dohno, C.; Uno, S. N.; Nakatani, K. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 11898-+.
- (208) Sunamoto, J.; Iwamoto, K.; Mohri, Y.; Kominato, T. *Journal of the American Chemical Society* **1982**, *104*, 5502-5504.
- (209) Lemieux, V.; Gauthier, S.; Branda, N. R. *Angewandte Chemie-International Edition* **2006**, *45*, 6820-6824.
- (210) Hoshino, M.; Ebisawa, F.; Yoshida, T.; Sukegawa, K. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry* **1997**, *105*, 75-81.
- (211) Yoshida, T.; Arishima, K.; Ebisawa, F.; Hoshino, M.; Sukegawa, K.; Ishikawa, A.; Kobayashi, T.; Hanazawa, M.; Horikawa, Y. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry* **1996**, *95*, 265-270.
- (212) Yoshida, T.; Arishima, K.; Hoshino, M.; Ebisawa, F.; Sukegawa, K.; Ishikawa, A.; Kobayashi, T.; Hanazawa, M.; Horikawa, Y. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* **1996**, *212*, 239-PMSE.
- (213) Biteau, J.; Chaput, F.; Lahlil, K.; Boilot, J. P.; Tsvigoulis, G. M.; Lehn, J. M.; Darracq, B.; Marois, C.; Levy, Y. *Chemistry of Materials* **1998**, *10*, 1945-1950.
- (214) Matsuda, K.; Irie, M. *Journal of Photochemistry and Photobiology C-Photochemistry Reviews* **2004**, *5*, 169-182.
- (215) Matsuda, K.; Irie, M. *Chemistry-a European Journal* **2001**, *7*, 3466-3473.
- (216) Matsuda, K.; Matsuo, M.; Mizoguti, S.; Higashiguchi, K.; Irie, M. *Journal of Physical Chemistry B* **2002**, *106*, 11218-11225.
- (217) Matsuda, K.; Matsuo, M.; Irie, M. *Journal of Organic Chemistry* **2001**, *66*, 8799-8803.
- (218) Tanifuji, N.; Irie, M.; Matsuda, K. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 13344-13353.
- (219) Roux, C.; Zarembowitch, J.; Gallois, B.; Granier, T.; Claude, R. *Inorganic Chemistry* **1994**, *33*, 2273-2279.
- (220) Shibata, K.; Muto, K.; Kobatake, S.; Irie, M. *Journal of Physical Chemistry A* **2002**, *106*, 209-214.

- (221) Uchida, K.; Yamaguchi, S.; Yamada, H.; Akazawa, M.; Katayama, T.; Ishibashi, Y.; Miyasaka, H. *Chemical Communications* **2009**, 4420-4422.
- (222) Ikeda, M.; Tanifuji, N.; Yamaguchi, H.; Irie, M.; Matsuda, K. *Chemical Communications* **2007**, 1355-1357.
- (223) Nishi, H.; Kobatake, S. *Macromolecules* **2008**, *41*, 3995-4002.
- (224) Matsuda, K.; Yamaguchi, H.; Sakano, T.; Ikeda, M.; Tanifuji, N.; Irie, M. *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 17005-17010.
- (225) Kudernac, T.; van der Molen, S. J.; van Wees, B. J.; Feringa, B. L. *Chemical Communications* **2006**, 3597-3599.
- (226) Yamaguchi, H.; Ikeda, M.; Matsuda, K.; Irie, A. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **2006**, *79*, 1413-1419.
- (227) Yamaguchi, H.; Matsuda, K.; Irie, M. *Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 3853-3862.
- (228) Tomasulo, M.; Yildiz, I.; Raymo, F. M. *Inorganica Chimica Acta* **2007**, *360*, 938-944.
- (229) Zhu, L. Y.; Zhu, M. Q.; Hurst, J. K.; Li, A. D. Q. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 8968-8970.
- (230) Folling, J.; Polyakova, S.; Belov, V.; van Blaaderen, A.; Bossi, M. L.; Hell, S. W. *Small* **2008**, *4*, 134-142.
- (231) Hu, Z.; Zhang, Q.; Xue, M.; Sheng, Q.; Liu, Y. G. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2008**, *69*, 206-210.
- (232) Chen, J.; Zeng, F.; Wu, S. Z.; Chen, Q. M.; Tong, Z. *Chemistry-a European Journal* **2008**, *14*, 4851-4860.
- (233) Zhu, L. Y.; Wu, W. W.; Zhu, M. Q.; Han, J. J.; Hurst, J. K.; Li, A. D. Q. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 3524-3526.
- (234) Mijeong Han, E. L., Eunkyong Kim *Optical Materials* **2002**, *21*, 579-583.
- (235) Sun, F.; Zhang, F. S.; Zhao, F. Q.; Zhou, X. H.; Pu, S. Z. *Chemical Physics Letters* **2003**, *380*, 206-212.
- (236) Mauser, H. *Formale Kinetik*; Bertelsmann Universitätsverlag: Düsseldorf, **1974**.
- (237) Rau, H. *EPA Newsletter* **1991**, *41*, 40-55.
- (238) Ibanez, A.; Maximov, S.; Guin, A.; Chaillout, C.; Baldeck, P. L. *Advanced Materials* **1998**, *10*, 1540-1543.
- (239) Spangenberg, A.; Brosseau, A.; Metivier, R.; Sliwa, M.; Nakatani, K.; Asahi, T.; Uwada, T. *Journal of Physical Organic Chemistry* **2007**, *20*, 985-991.
- (240) Tagawa, N.; Masuhara, A.; Kasai, H.; Nakanishi, H.; Oikawa, H. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **2010**, *520*, 521-526.
- (241) Tagawa, N.; Masuhara, A.; Kasai, H.; Nakanishi, H.; Oikawa, H. *Crystal Growth & Design* **2010**, *10*, 2857-2859.

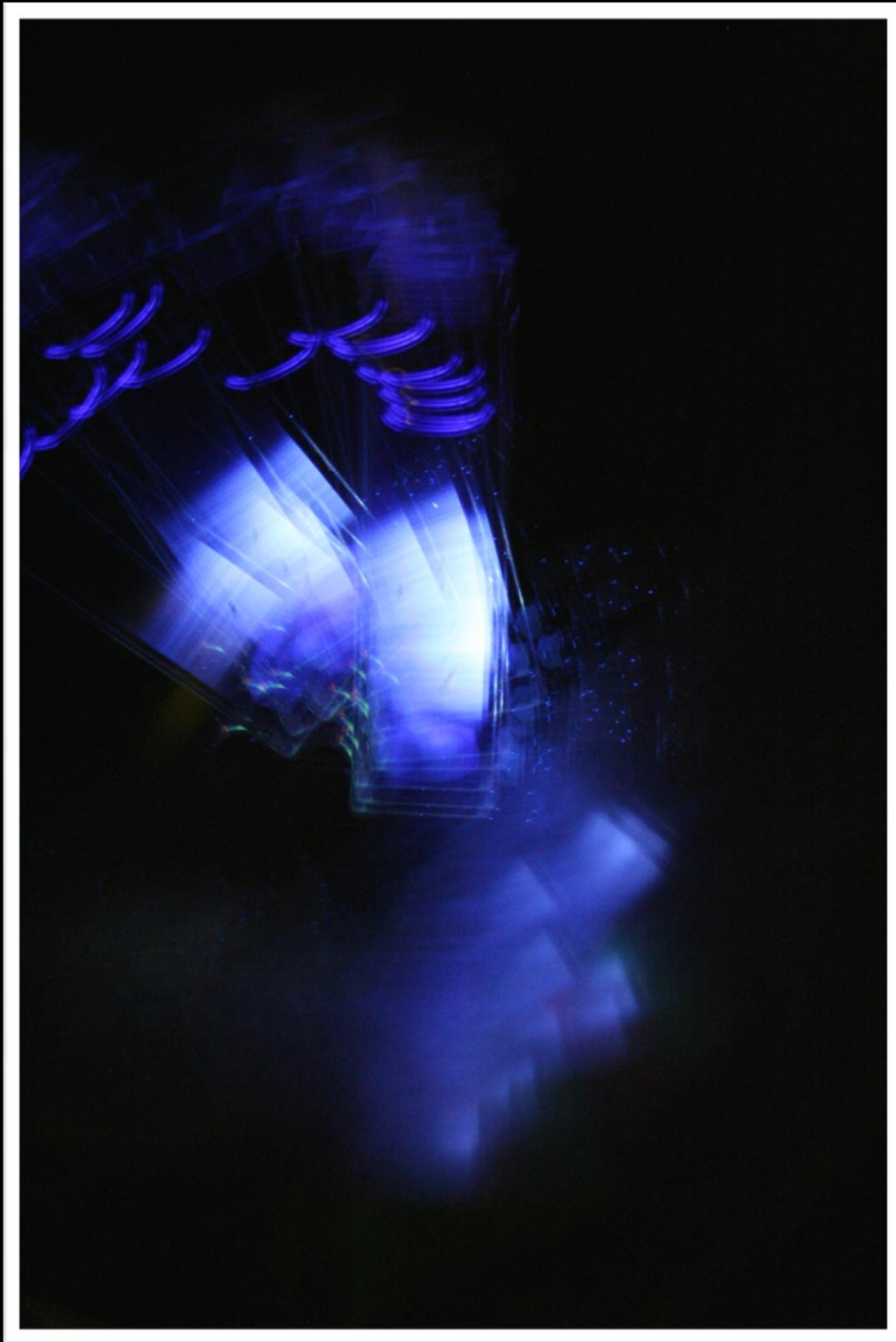
Tables des matières

Chapitre 1

Molécules et matériaux photochromes organiques.....	27
1.1 Historique du photochromisme.....	27
1.2 Définitions.....	30
1.2.1 Photochromisme et chromisme.....	30
1.2.2 Caractérisation du photochromisme.....	31
1.3 Les différentes familles de photochromes	33
1.3.1 Isomérisation cis-trans (E/Z).....	33
1.3.2 Isomérisation par transfert de proton intramoléculaire	33
1.3.3 Rupture homolytique.....	34
1.3.4 Isomérisation par une réaction péricyclique.....	35
1.4 Les diaryléthènes.....	37
1.5 Applications du photochromisme	41
1.5.1 Applications à des produits commerciaux grand public.....	41
1.5.2 Applications aux systèmes de stockage de l'information.....	42
1.5.3 Applications en photomécanique et machines moléculaires.....	44
1.5.4 Applications d'intérêt biologique	47
1.5.5 Applications aux interrupteurs moléculaires	47
1.6 Les nanoparticules photochromes	50
1.6.1 Applications aux systèmes de stockage.....	50
1.6.2 Les nanoparticules photochromes : état de l'art	51
1.6.3 Objectifs de l'étude.....	53

Chapitre 2 :

Fabrication de nanoparticules photochromes par photofragmentation laser



Chapitre 2

Fabrication de nanoparticules photochromes par photofragmentation laser

Ce chapitre a pour objet l'étude de la fabrication de nanoparticules organiques photochromes par photofragmentation laser. Dans un premier temps, la mise en œuvre expérimentale et la caractérisation des nanoparticules seront détaillées. Ensuite, une analyse du mécanisme de la photofragmentation laser et de l'influence de certains paramètres expérimentaux et du photochromisme sera exposée.

2.1 Fabrication et caractérisation des nanoparticules

2.1.1 Molécule étudiée

Dans le but d'obtenir de nouveaux matériaux multifonctionnels, les diaryléthènes sont des composés de choix parmi les photochromes grâce à leur stabilité thermique et leur grande photorésistance. Nous avons donc retenu un diaryléthène P_1 synthétisé par le Dr Pei Yu du Laboratoire de Chimie Inorganique (LCI, ICMMO, Université Paris 11) pour cette partie du travail.

Le composé P_1 1,2-bis(5'-éthoxy-2'-(2''pyridyl)thiazolyl)perfluorocyclopentène (ou 1,2-bis(2-éthoxy-5-pyridine-3-thényl)perfluorocyclopentène) appartient à la famille des diaryléthènes et présente deux formes stables (**Figure 2-1**) : une forme incolore (forme ouverte, FO) qui présente un maximum d'absorption dans l'UV à 340 nm et une forme colorée (forme fermée, FF) qui présente deux maxima d'absorption à 328 nm et à 570 nm. En solution dans le chloroforme ($CHCl_3$), le passage de la forme A vers la forme B (irradiation dans l'UV à 365nm) se fait avec un très bon rendement quantique ($\Phi_f=0,3$) alors que le retour inverse (irradiation dans le visible à 546nm) est plus difficile ($\Phi_f = 1,3 \times 10^{-3}$).¹ A l'état photostationnaire, plus de 98% de la FO est convertie en FF. Par conséquent, dans la suite de ce travail, nous considérerons en première approximation que l'état photostationnaire est uniquement constitué de FF.

P_1 a également été choisi pour son caractère photochrome à l'état solide. Des études cristallographiques ont montré que la forme ouverte cristallise en conformation antiparallèle et que la distance entre atomes de carbone réactifs, participant à la fermeture de la réaction, est de 3,271Å (inférieure à la valeur limite de 4,2Å définie par Uchida et coll.),¹ ce qui est compatible avec le photochromisme à l'état solide (cf Annexe 5).²

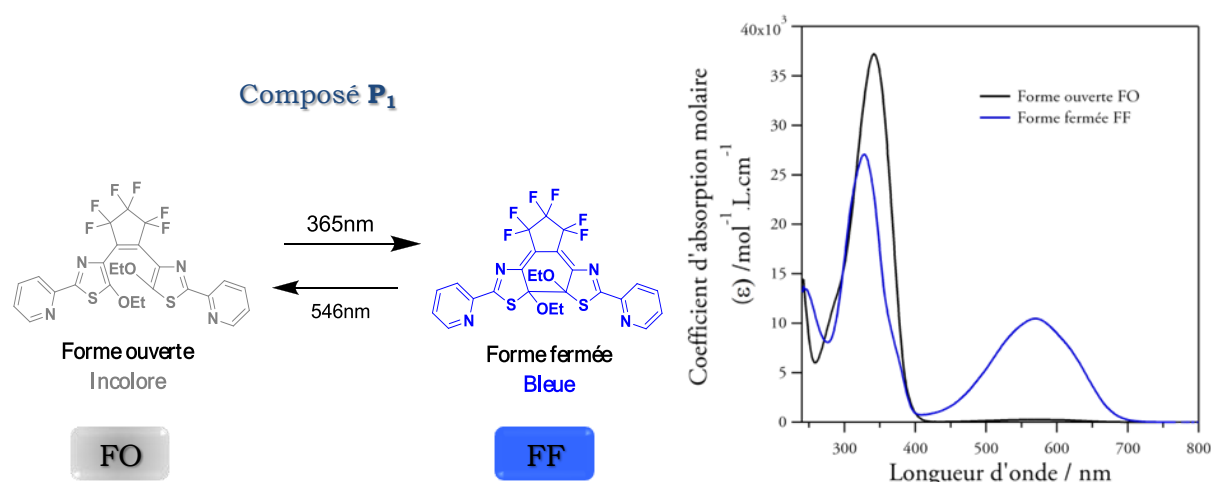


Figure 2-1 : A gauche : équilibre entre la forme ouverte FO et la forme fermée FF du composé P₁. A droite : spectres d'absorption de P₁ (FO et FF) en solution dans le chloroforme.

La photofragmentation n'est efficace que si le composé absorbe à la longueur d'onde d'excitation du laser. A ce titre, les spectres d'absorption des deux isomères sont particulièrement adaptés pour l'utilisation d'un laser nanoseconde pulsé Nd³⁺ : YAG dont la longueur d'onde fondamentale est à 1064nm. En effet, la forme ouverte absorbe à 355nm (troisième harmonique) et la forme fermée à la fois à 355nm et à 532nm (deuxième harmonique).

2.1.2 Définition des conditions standards pour la photofragmentation

Les suspensions colloïdales de P₁ sont préparées par photofragmentation laser selon un protocole mis au point au laboratoire. 0,3mg de composé issus de la synthèse sont placés dans une cuve en quartz contenant une solution aqueuse (3mL) de tensioactif ([P₁]=1,7×10⁻⁴mol.L⁻¹)*. La suspension obtenue est agitée vigoureusement pendant 1h30min et exposée sous agitation au faisceau d'un laser pulsé. On notera que le choix de l'eau a principalement été motivé par notre intention de conduire des synthèses de nanoparticules en l'absence de solvant organique (chimie verte).

Différents paramètres sont susceptibles d'avoir leur importance tant au niveau du faisceau laser que de la suspension aqueuse. L'ensemble des paramètres expérimentaux susceptibles de varier sont donnés en **Figure 2-2**.

Dans les conditions standards, le faisceau est issu d'un laser nanoseconde Nd³⁺ : YAG caractérisé par une largeur temporelle à mi-hauteur de 7ns et cadencé à 10Hz. L'énergie est de 11mJ par impulsion, ce qui correspond à une fluence de 22mJ.cm⁻² compte tenu du diamètre du faisceau (Ø=0,8cm). L'expérience se déroule de plus à température ambiante (25°C) avec comme tensioactif le bromure de dodécyltriméthylammonium (noté DTAB, 0,08mol.L⁻¹) et l'état de départ du photochrome est la FO.

* Un tensioactif est un composé comportant deux parties de polarité différente, l'une hydrophile (soluble dans l'eau) et polaire, et l'autre hydrophobe (insoluble dans l'eau) et apolaire.

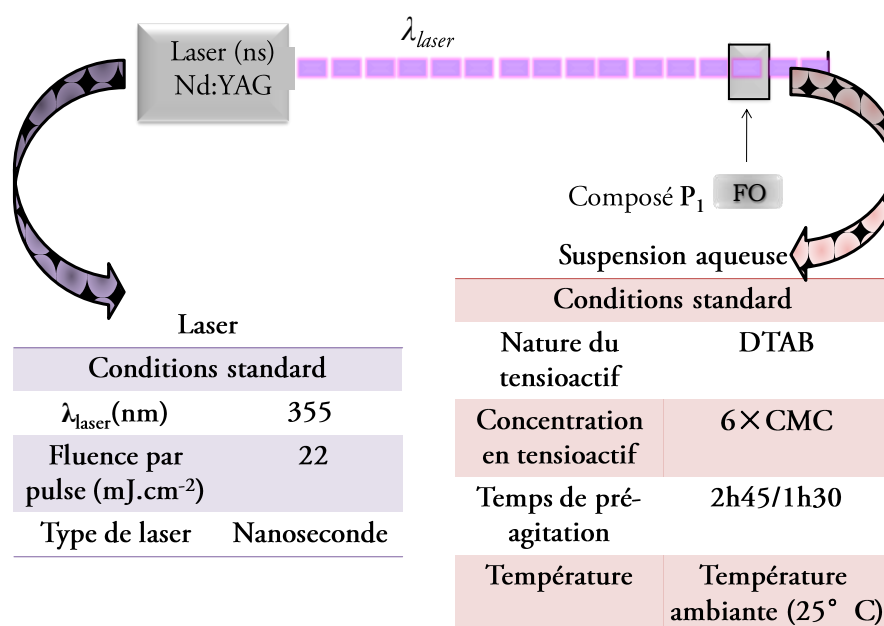


Figure 2-2: Conditions expérimentales accordables dans le cadre d'une photofragmentation laser à 355nm.

Afin de garantir la stabilité des nanoparticules et une photofragmentation efficace, la présence de tensioactif dans le milieu s'avère indispensable. Une étude plus complète de l'influence du tensioactif sur la taille des nanoparticules détaillée en Annexe 4 a mis en évidence la nécessité de se placer à une concentration supérieure à la concentration micellaire critique (CMC). En revanche, pour des concentrations supérieures à cette dernière, aucune influence sur la taille ou les propriétés d'absorption n'est observée. Dans les conditions standards, cette concentration est choisie à $6 \times CMC$. Concernant la nature du tensioactif, des composés de charges différentes ont été testés résultant en l'obtention de particules de tailles assez différentes (cf Annexe 4). Finalement, l'influence du type de laser est détaillée en Annexe 4 et l'on notera que la formation de nanoparticules par une irradiation non pulsée (lampe d'irradiation continue) se révèle infructueuse et qu'aucune influence de la durée de la pré-agitation n'a été constatée. Dans la suite de ce chapitre, l'étude de l'influence de la température et de la fluence sera l'objet du paragraphe 2.2 et l'influence de la longueur d'onde du laser (λ_{laser}) du paragraphe 2.3.

2.1.3 Caractérisation des particules : présentation des méthodes employées

L'analyse de la taille des particules obtenues par photofragmentation laser a été effectuée par l'utilisation de différentes techniques : AFM (Microscopie à Force Atomique), MEB (Microscopie Electronique à Balayage) et DLS (Diffusion Dynamique de la Lumière). Ces techniques sont détaillées en Annexe 2. De plus, de manière systématique, la mesure de l'évolution des spectres d'extinction à intervalles réguliers (30s à 1min) par spectrophotométrie UV-visible a été suivie. On notera que dans le cas des suspensions colloïdales les spectres obtenus par cette technique sont des spectres d'extinction puisque ceux-ci possèdent une contribution liée à la diffusion de la lumière par les particules et une contribution liée à leur absorption.

Spectroscopie UV-Visible

La Figure 2-3A présente l'évolution des spectres d'extinction du composé P_1 lors de la fragmentation laser à 355nm. Après un temps de pré-agitation d'une heure permettant la dispersion des microcristaux en suspension, le spectre d'extinction correspondant à $t=0$ min de fragmentation laser est enregistré (en pointillé). Ce spectre présente une bande d'absorption centrée vers 350nm comparable au composé P_1 sous sa FF en solution (342nm) dans le chloroforme mais un peu plus élargie. Par ailleurs, la diffusion de la lumière montre que l'on a une suspension d'apparence **blanche laiteuse**. La couleur s'explique par le fait qu'il s'agit de la FO de P_1 et l'aspect laiteux par le fait que la suspension est constituée de microcristaux aux propriétés diffusantes.

A la fin de l'expérience, le spectre d'extinction a une allure proche du spectre d'absorption du composé P_1 sous sa FF à l'état solide (Figure 2-3A et Figure 2-1). Les maxima sont localisés à 335nm et 581nm respectivement dans l'UV et le visible. On constate une diminution de la diffusion par rapport au spectre avant fragmentation (longueurs d'ondes supérieures à 700nm) ainsi que la présence d'un épaulement vers 640nm. La suspension apparaît alors **bleue-violette** et **translucide**. La couleur s'interprète par la présence de FF et le caractère limpide par la formation de nanoparticules peu diffusantes. Concernant l'épaulement, des calculs DFT menés par l'équipe de François Maurel à l'ITODYS (Université Paris Diderot) ont permis d'attribuer celui-ci à la possible présence de plusieurs conformères de la FF, leurs spectres d'absorption reproduisant les spectres expérimentaux de façon satisfaisante.

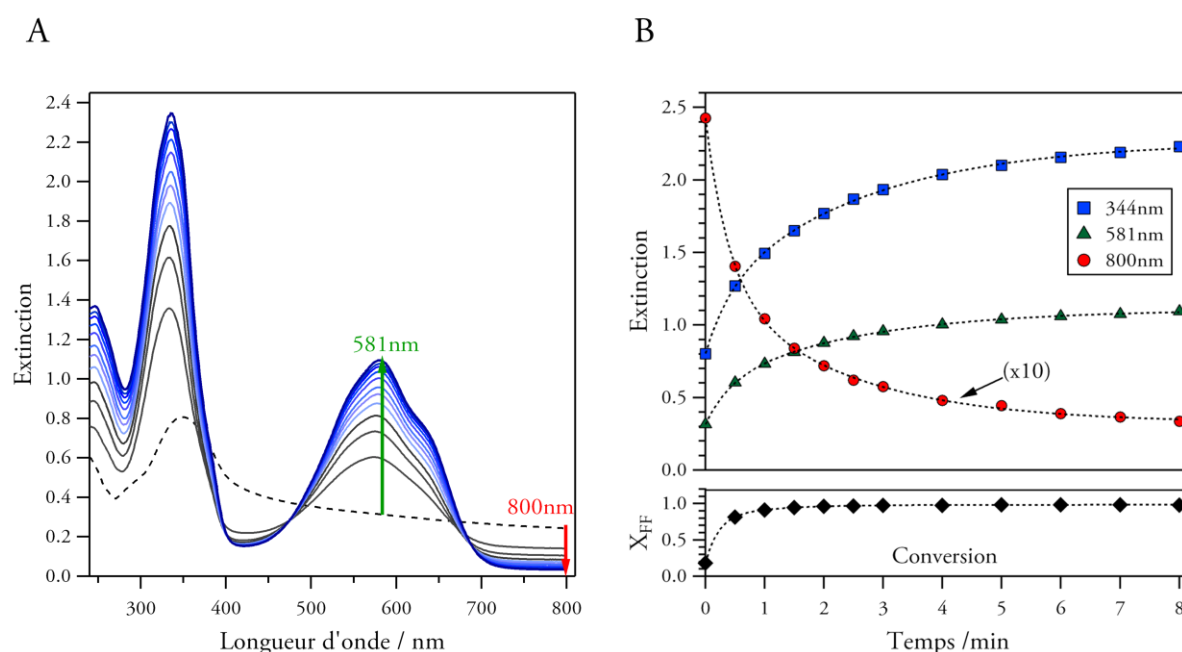


Figure 2-3 : (A) Evolution des spectres d'extinction du composé P_1 lors de la photofragmentation laser à 355nm (0,3mg de P_1 dans 3mL d'eau, $[P_1]=1,7\times 10^{-4}$ mol.L $^{-1}$, $[DTAB]=0,08$ mol.L $^{-1}$, fluence par impulsion = 22mJ cm $^{-2}$). Le spectre en pointillé correspond à $t=0$ (avant fragmentation). (B) Evolution de l'extinction à 344nm (point isobestique), 581nm et 800nm et de la conversion au cours de la fragmentation laser.

Par irradiation à $\lambda > 530\text{nm}$ de la suspension finale pendant 18min, la FO des nanoparticules est obtenue (**Figure 2-4A**). Le spectre d'extinction de celles-ci possède un maximum à 347nm et la diffusion est pratiquement absente. Il est alors intéressant de noter, tant pour la FO que la FF, le déplacement bathochrome des spectres d'extinction de la suspension colloïdale comparés aux spectres d'absorption en solution. Par ailleurs, un point isobestique a été identifié à 344nm. Ce point, indépendant de la concentration en FF et FO, va ainsi nous permettre de suivre la photofragmentation en nous affranchissant des concentrations respectives en FF et FO. Finalement, la **Figure 2-4B** permet de mettre en évidence le caractère photochrome des nanoparticules. Dans le cadre de la thèse d'Arnaud Spangenberg, des rendements quantiques de $0,60$ et $5,4 \times 10^{-4}$ ont été déterminés respectivement pour les réactions de cyclisation et cycloréversion.¹

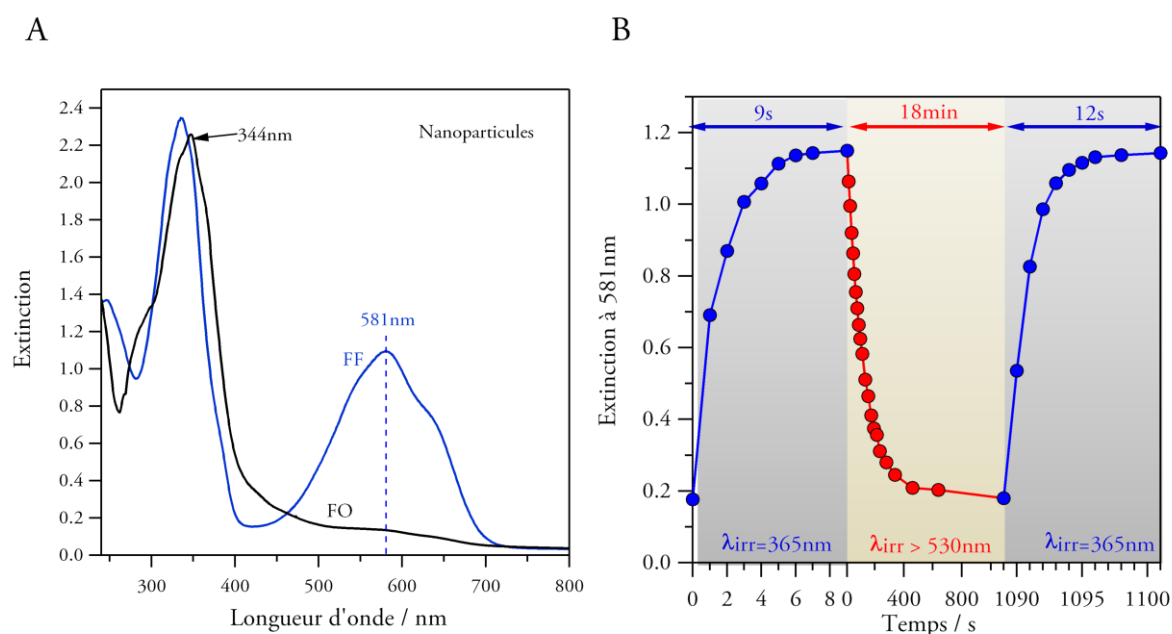


Figure 2-4 : (A) Spectres de suspensions colloïdales de P_1 de la FO et la FF ($[P_1]=1,7 \times 10^{-4} \text{mol.L}^{-1}$ et $[\text{DTAB}]=0,08 \text{mol.L}^{-1}$). (B) Profil d'évolution temporelle de l'extinction des suspensions colloïdales sous irradiation UV et visible.

Les spectres d'extinction avant et après fragmentation mettent en évidence un changement des propriétés de diffusion et d'absorption des suspensions colloïdales au cours de la fragmentation. L'enregistrement des spectres d'extinction à intervalles réguliers durant le processus de photofragmentation s'avère être un bon moyen de suivre l'évolution de ces deux phénomènes. Les évolutions à 344nm (point isobestique), 581nm (maximum d'absorption de la FF dans le visible) et 800nm (diffusion) sont rapportés dans la **Figure 2-3B**. Pendant la pré-irradiation, la taille des particules en suspension est de l'ordre de quelques microns ou dizaines de microns. Dans cette gamme de taille, la diffusion de la lumière est prépondérante et explique la valeur importante de l'extinction à 800nm avant la fragmentation ($t=0$). Dès les premières impulsions laser, la diffusion à 800nm chute brutalement et s'accompagne d'une augmentation importante de l'extinction à 344nm et 581nm (**Figure 2-3B**). Ces observations reflètent le processus de formation de nanoparticules. En effet, au fur et à mesure de la photofragmentation laser, le nombre de particules augmente et leur taille diminue très rapidement. Ceci explique la

brusque diminution de la diffusion dans la région rouge du spectre et la forte augmentation de l'absorption. Finalement, l'évolution des spectres d'extinction au cours de la photofragmentation laser confirme la formation de particules colorées de la FF du photochrome, vraisemblablement de taille nanométrique, comme nous le verrons plus loin.

Lors de la fragmentation laser de la FO, deux processus interviennent simultanément : d'une part la réaction photochrome (réaction de cyclisation FO→FF), et d'autre part la fragmentation des micro-cristaux en nanoparticules. Ainsi, dès le début de la fragmentation, la forme fermée (FF) du composé P₁ apparaît, caractérisée par l'apparition de la bande à 580nm. Il est possible de calculer le taux de conversion X_{FF} de la FO en FF tout au long du processus en tirant profit du point isobestique à 344nm grâce à l'équation suivante:

$$X_{FF} = \frac{R - R_{FO}}{R_{FF} - R_{FO}} \text{ où } R = \frac{\text{Ext}(\lambda_{\max}) - \text{Ext}(800\text{nm})}{\text{Ext}(\lambda_{\text{iso}}) - \text{Ext}(800\text{nm})} \quad \text{Équation 2-1}$$

où λ_{\max} est la longueur d'onde maximale d'extinction pour la FF dans le visible, λ_{iso} la longueur d'onde du point isobestique et R_{FO} et R_{FF} les rapports R respectivement pour la FO et la FF. Dans le cas du composé P₁, $\lambda_{\max}=581\text{nm}$, $\lambda_{\text{iso}}=344\text{nm}$, $R_{FO}=0,044$ et $R_{FF}=0,482$.

L'évolution de la conversion X_{FF} pendant le processus peut donc être suivie et fait l'objet de la **Figure 2-3B**. Il est alors intéressant de remarquer qu'une minute d'irradiation laser suffit à convertir l'ensemble des molécules en FF (X_{FF}≈1). Dès les premières impulsions laser, les nanoparticules formées sont presque exclusivement des particules de la FF. Ensuite, le processus de fragmentation devient prépondérant devant le photochromisme. L'extinction à 581nm n'évolue plus après 8 minutes d'exposition au laser. Pour des temps de fragmentation prolongés, la suspension colloïdale se dégrade. La comparaison des spectres d'absorption issus de plusieurs expériences réalisées dans des conditions identiques ont montré la bonne reproductibilité de cette méthode. Il s'avère donc possible de former des particules de petites tailles de manière **simple** et **reproductible**.

Diffusion dynamique de la lumière (DLS)

La spectroscopie UV-Vis reste essentiellement qualitative et ne donne donc pas accès aux tailles des particules fabriquées. Il est alors nécessaire d'utiliser d'autres techniques de caractérisation, comme la DLS (cf Annexe 2). Cette méthode non destructive permet d'accéder à la distribution en taille des nanoparticules de manière simple et pratique. Dans le cadre de cette étude, nous discuterons l'ensemble de nos résultats sur la base de distributions en intensité directement issues des mesures de diffusion afin de s'affranchir d'éventuels biais liés à une correction mathématique *a posteriori* (cf Annexe 2). La **Figure 2-5** représente les distributions en taille avant et après la photofragmentation laser décrite au paragraphe précédent.

Avant irradiation, les particules sont de tailles micrométriques (taille médiane=780nm). A l'issue de la photofragmentation laser à 355nm, la plupart des particules possède une taille comprise entre 30 et 200nm, ce qui représente une distribution polydisperse en taille. Néanmoins, 90% des particules sont comprises entre 40 et 130nm pour une taille médiane de 60nm.

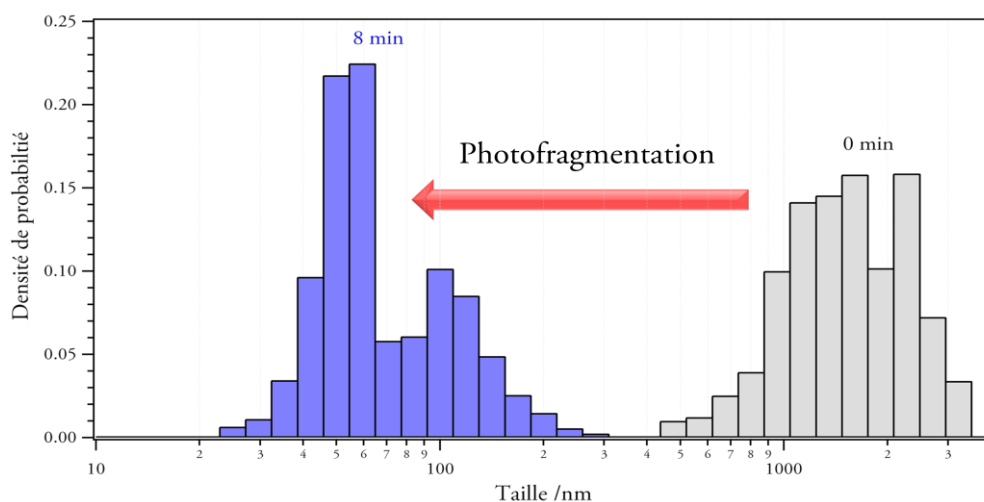


Figure 2-5 : Distribution en taille (densité de probabilité en intensité) donnée par la diffusion dynamique de la lumière (DLS) d'une suspension issue de la photofragmentation laser à 355nm (0,3mg de P_1 dans 3mL d'eau, $[P_1]=1,7\times 10^{-4}\text{mol.L}^{-1}$, $[DTAB]=0,08\text{mol.L}^{-1}$, fluence par impulsion= 22mJ cm^{-2}) avant la photofragmentation (en gris) et après 8min d'exposition au faisceau laser (en bleu).

Microscopie à force atomique (AFM)

Un exemple d'image AFM est donné en **Figure 2-6A**. La distribution en taille selon l'axe Z a été calculée pour un nombre de particules proche de 150 (**Figure 2-6B**). Le profil des particules en **Figure 2-6A** montre qu'elles possèdent des tailles essentiellement inférieures à 100nm. Leur taille médiane est de 70nm pour la photofragmentation laser à 355nm, ce qui est compatible avec la distribution obtenue par DLS.

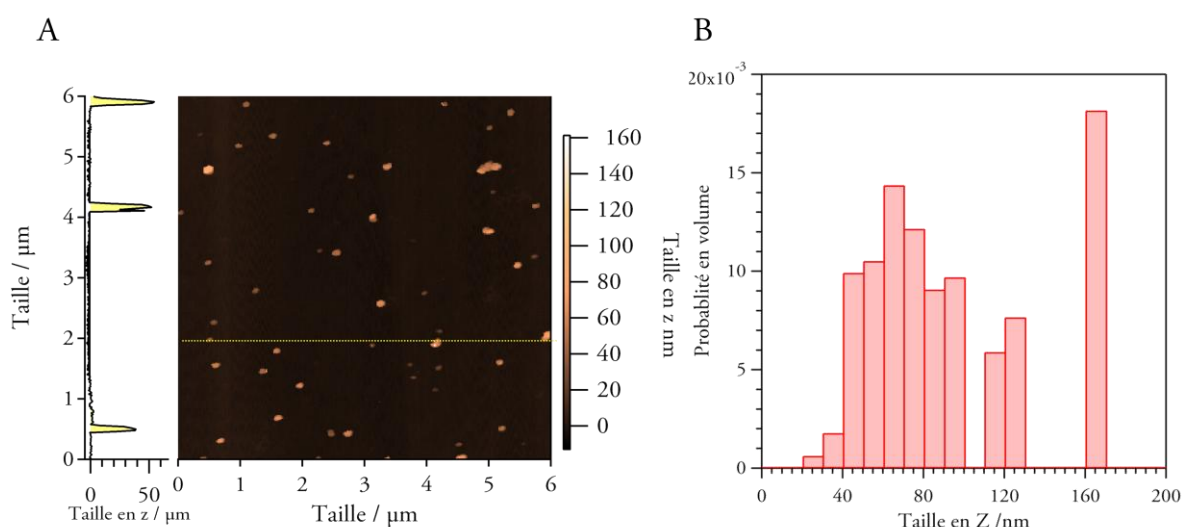


Figure 2-6 : (A) Image AFM de nanoparticules issues de la photofragmentation laser à 355nm et profil latéral obtenu selon l'axe en pointillé jaune. (B) Distribution en taille calculée à partir de l'image précédente ($[P_1]=1,7\times 10^{-4}\text{mol.L}^{-1}$ et $[DTAB]=0,08\text{mol.L}^{-1}$).

Microscopie électronique à balayage (MEB)

Des images MEB (cf Annexe2) de suspensions colloïdales avant et après photofragmentation laser à 355nm ont été réalisées (**Figure 2-7**).

Initialement, la taille des particules est de l'ordre de 400nm. Après photofragmentation laser à 355nm, il apparaît que 90% des particules possèdent une taille comprise entre 100 et 250nm, pour une taille médiane de 170nm. Ces résultats très différents de ceux obtenus par DLS et AFM et peuvent s'expliquer par la faible sensibilité et la résolution restreinte d'objets de petite taille.

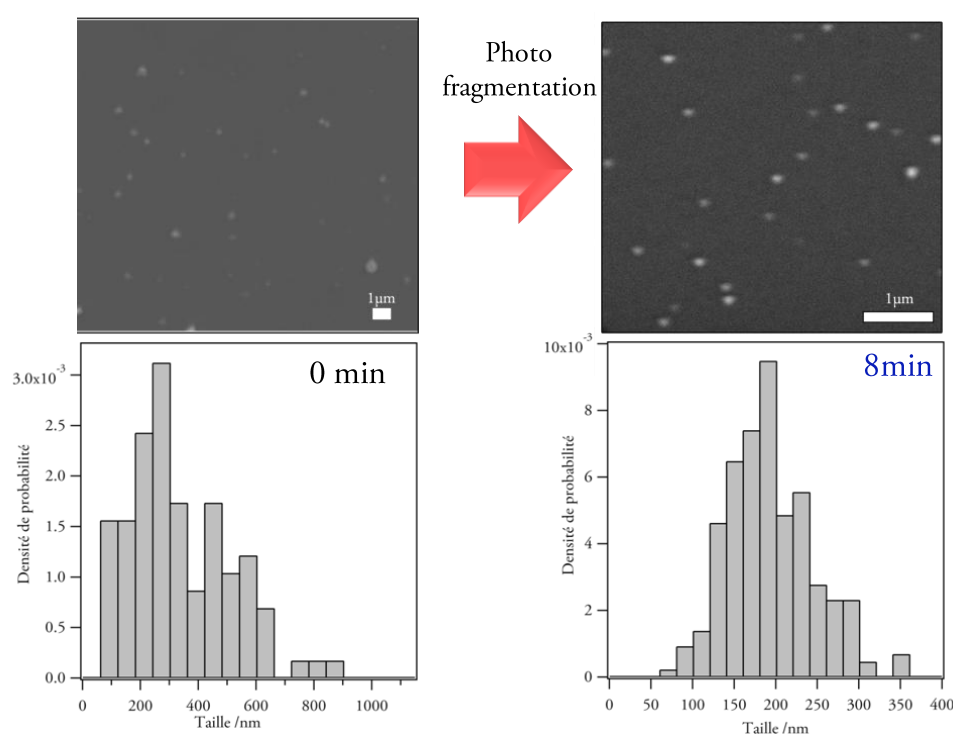


Figure 2-7: Images MEB et distributions en taille correspondantes des particules avant (à gauche) et après (à droite) photofragmentation laser à 355nm. Les distributions en taille ont été obtenues à partir d'environ 200 particules ($[P_1]=1,7 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[DTAB]=0,08 \text{ mol.L}^{-1}$).

2.1.4 Méthode de suivi du processus de photofragmentation laser

Comme décrit plus haut (paragraphe 2.1.3) le suivi de la photofragmentation laser par spectroscopie UV-visible permet d'obtenir de précieuses informations sur la formation de nanoparticules. Toutefois, celui-ci n'a pas permis d'extraire d'informations précises sur l'évolution de la taille au cours du processus ou encore le mécanisme de fragmentation. Un suivi de la taille par les techniques d'AFM, MEB et DLS a donc été mis en œuvre afin de caractériser cette évolution. La **Figure 2-8A** met en évidence les suivis de l'évolution de la taille médiane par microscopie AFM et MEB (A). Dans le cas de la DLS, l'évolution de la taille médiane et de l'indice de polydispersité (PDI) avec le temps de photofragmentation laser sont détaillés en **Figure 2-8B** et les distributions en taille obtenues au cours du processus de fragmentation sont rapportées dans la **Figure 2-9**. Le PDI est calculé selon l'équation suivante :

$$\text{PDI} = \frac{R_{90\%} - R_{10\%}}{R_{50\%}} \quad \text{Équation 2}$$

avec $R_{X\%}$ =Valeur du rayon hydrodynamique pour lequel X% des particules possèdent une taille inférieure à celle-ci.

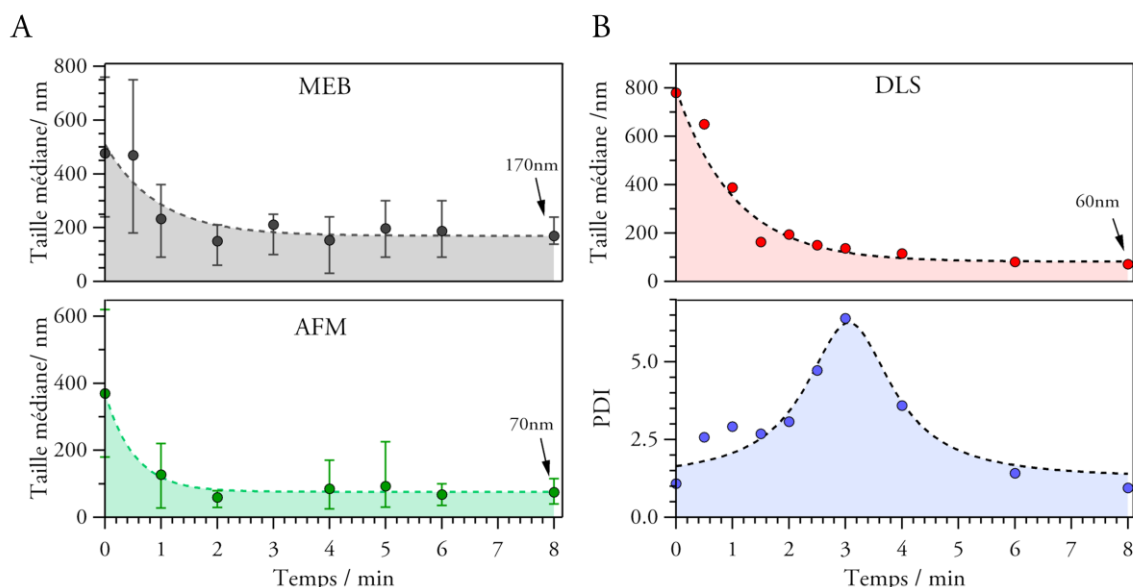


Figure 2-8 : (A) Suivi de l'évolution de la taille médiane par MEB (en haut) et AFM (en bas) au cours du processus de photofragmentation laser à 355nm ($[P_1]=1,7 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[DTAB]=0,08 \text{ mol.L}^{-1}$). La barre d'erreur correspond à l'intervalle de taille comprenant 80% des particules. (B) Suivi de l'évolution de la taille médiane (en haut) et de l'indice de polydispersité (en bas) par DLS à différents moments du processus de photofragmentation laser. Les courbes en pointillés ne constituent que des guides visuels.

La simple agitation ne permet donc pas d'obtenir de particules inférieures à 300nm. Si l'on s'attache plus particulièrement à la DLS, nous constatons qu'au départ ($t=0$) la distribution en taille est assez étroite (PDI faible) et que les particules sont de l'ordre du micromètre (entre 1 μm et 1,5 μm pour la plupart). Dès les premières impulsions laser ($t < 2 \text{ min}$), on observe une brusque diminution de la taille médiane pour atteindre une valeur de 120nm après 3 min. Cette réduction de taille est accompagnée par un étalement significatif de la distribution (**Figure 2-9**) et la valeur du PDI augmente (**Figure 2-8B**) pour atteindre une valeur maximale à 3min. Enfin, pour des temps supérieurs à 3min, la taille médiane diminue de manière beaucoup plus modérée pour finalement atteindre la valeur de 60nm après 8min d'exposition au laser. Parallèlement, l'indice de polydispersité chute pour retrouver une valeur proche de celle de départ à $t=8 \text{ min}$.

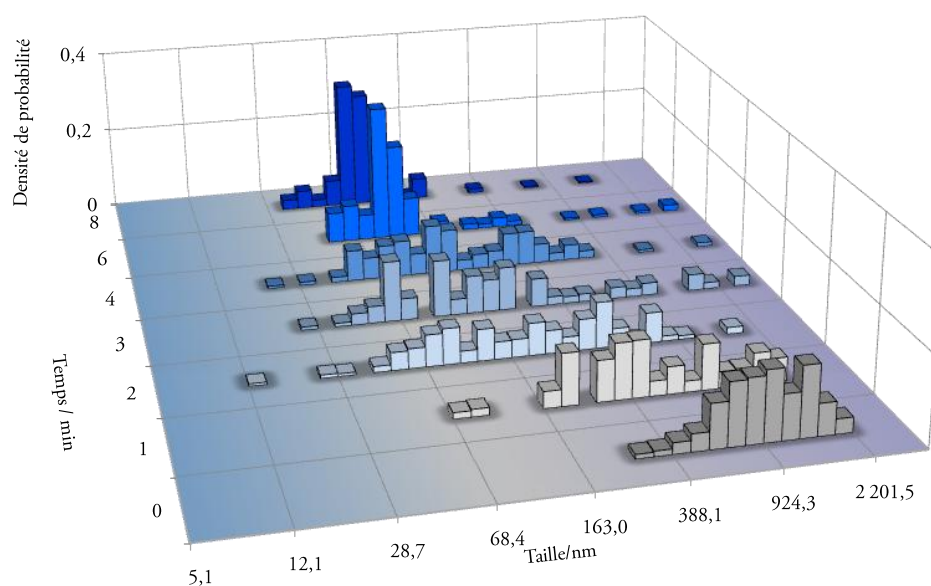


Figure 2-9 : Suivi de l'évolution de la distribution en taille des nanoparticules par DLS à différents moments du processus de photofragmentation laser ($[P_1]=1,7 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{DTAB}]=0,08 \text{ mol.L}^{-1}$).

Il apparaît donc que, dans un premier temps, le faisceau laser conduit à la fabrication de petites particules mais des particules de grandes tailles restent présentes dans le milieu. La distribution s'élargit. Puis à partir d'un certain temps, ces dernières sont fragmentées pour finalement conduire à une distribution assez fine. On peut parler d'un comportement de type « accordéon ».

En résumé, les conditions expérimentales des expériences de photofragmentation laser ont été détaillées. Plusieurs techniques de caractérisations ont été mises en œuvre afin d'obtenir des informations complètes sur la taille des nanoparticules de P_1 obtenue par cette méthode. Toutes ces techniques confirment la formation de nanoparticules. Les suivis des spectres d'extinction par spectrophotométrie apportent des informations qualitatives sur la fabrication de nano-objets. Les techniques de microscopie d'AFM et MEB permettent respectivement une bonne détection des petites et grosses particules. La DLS apparaît comme la technique de choix dans l'optique d'une caractérisation de la distribution en taille de façon pratique et systématique. De plus, une analyse approfondie du processus de photofragmentation par AFM, MEB et DLS a permis de mettre en évidence la diminution de la taille des particules associée à un comportement de type « accordéon » de la distribution en taille lors de l'exposition au laser. Nous allons maintenant mettre en avant le rôle de certains paramètres expérimentaux afin d'obtenir des informations précieuses sur le mécanisme de formation des nanoparticules par photofragmentation laser.

2.2 Etudes mécanistiques de la photofragmentation laser

2.2.1 Le mécanisme photothermique

Le mécanisme de la photofragmentation laser de composés organiques a fait l'objet de nombreux travaux,⁵⁻¹⁵ conduisant à la proposition d'un processus photothermique pour expliquer la formation de nanoobjets dans le cas d'un laser pulsé nanoseconde (**Figure 2-10**).⁶

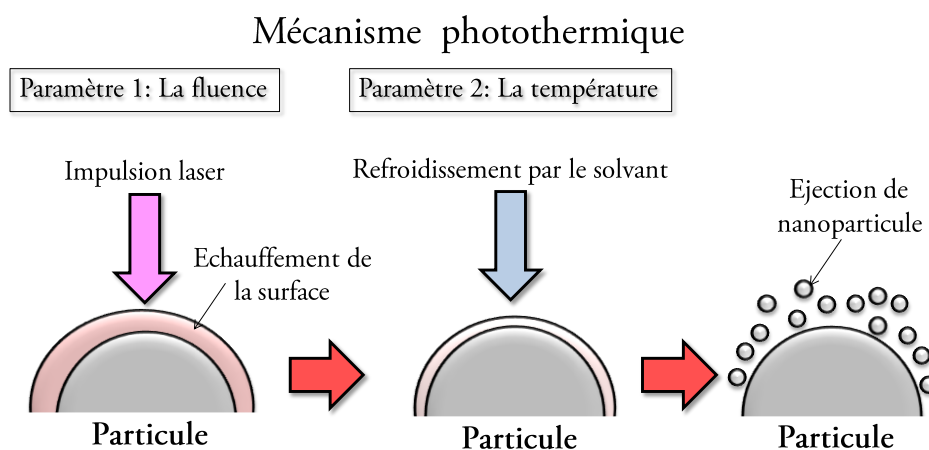


Figure 2-10: Schéma illustrant les différentes étapes de la photofragmentation laser dans le cas d'une impulsion nanoseconde (mécanisme photothermique).

Lorsque le solide organique en suspension est soumis au faisceau laser, les molécules du solide – principalement celles à la surface – passent à un état électronique excité puis relaxent rapidement à l'état fondamental par un processus généralement non radiatif. Cette désactivation non-radiative se produit généralement en quelques dizaines de picosecondes.^{6,7} Dans le cas d'une excitation par un laser pulsé nanoseconde, plusieurs cycles d'excitation-relaxation peuvent avoir lieu durant une impulsion laser, induisant un échauffement au niveau de la surface du matériau. Si l'élévation de la température est suffisante, les nanoparticules sont alors éjectées de la surface (**Figure 2-10**) par sublimation. Dans le cadre d'un tel mécanisme, la taille des particules obtenues dépend de la compétition entre l'accroissement de la température à la surface des particules par le laser et le refroidissement provoqué par le solvant.

L'impact de la fluence sur la phase cristalline^{8,9,15-18} et la taille des particules obtenues,^{5,9} l'existence d'une fluence seuil,^{5,8,16,18-21} l'influence de la nature du solvant⁸ ou encore de la longueur d'onde⁹ sont autant d'indices confirmant l'hypothèse d'un mécanisme photothermique (**Figure 2-11**). En effet, une diminution de la taille avec la fluence s'explique (**Figure 2-11A**) par une augmentation plus importante de la température à la surface des particules. L'existence d'un effet de seuil corrobore donc l'idée d'une température locale limite à franchir pour produire efficacement des nanoparticules. L'influence de la nature du solvant sur la taille (**Figure 2-11B**) s'interprète par l'étude de la diffusivité thermique. Plus cette dernière est faible (cas de l'eau), plus l'accroissement de température sera confiné à la surface de la matière, entraînant une formation plus efficace de nanoparticules.

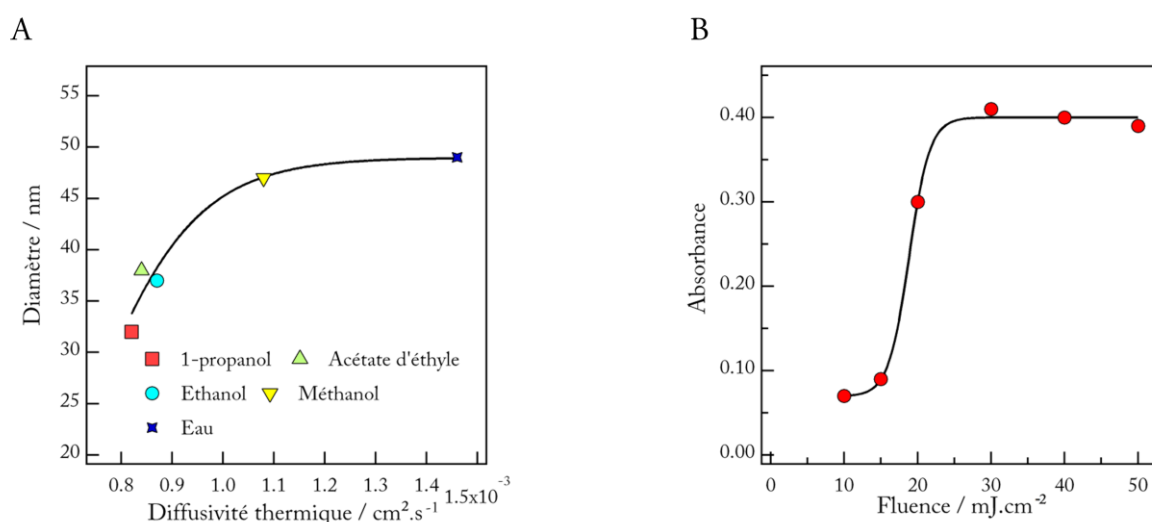


Figure 2-11: (A) Illustration de l'influence de la nature du solvant⁸ et (B) de la fluence⁵ sur la taille des particules.

Partant de ces observations et pour mieux comprendre l'effet de chaque paramètre expérimental sur les caractéristiques des nanoparticules formées, il nous est apparu nécessaire de vérifier sur le composé P_1 la validité de ce mécanisme. Une étude systématique de l'influence de la fluence du laser (paramètre 1, **Figure 2-10**) et de la température du milieu (paramètre 2, **Figure 2-10**) sur les distributions en taille obtenues par DLS et des spectres d'extinction des suspensions colloïdales a été réalisée.

2.2.2 Evolution de la taille pendant la photofragmentation laser

Avant d'étudier l'influence de la fluence et de la température, il est intéressant de rappeler (paragraphe 2.1.4) qu'après 6min de photofragmentation laser la distribution en taille obtenue par DLS n'évolue pratiquement plus. Ceci peut être interprété comme une première preuve d'un mécanisme de type photothermique. En effet, le rapport surface/volume augmente lorsque la taille diminue, conduisant à une exposition au solvant de plus en plus importante. Par conséquent, à partir d'une certaine taille, le refroidissement par le solvant devient prépondérant devant l'augmentation de température par le laser en surface, si bien que la fragmentation n'a plus lieu.

2.2.3 Mise en œuvre expérimentale

Dans ce paragraphe, plusieurs expériences de photofragmentation laser ont alors été menées ($[P_1]=1,7 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{DTAB}]=0,08 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) en faisant varier un paramètre par rapport aux conditions standards (paragraphe 2.1.2) à savoir la fluence (paragraphe 2.2.4) et la température (paragraphe 2.2.5). Chacune d'entre elles a été suivie par spectroscopie UV-Vis. Dans le cas de la **fluence**, les photofragmentations ont été réalisées à énergie cumulée égale, les intervalles de temps ont donc été choisis en conséquence pour conduire à des temps d'expériences allant de 4min ($30 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$) à 1h ($2 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$). Concernant la **température**, les photofragmentations ont été suivies pendant **8min** (pour éviter une éventuelle dégradation de la suspension) à des intervalles de temps de 30s ou 1min. Pour plus de détails sur les conditions

expérimentales, on pourra se référer à l'Annexe 2. La caractérisation en taille des suspensions colloïdales a été effectuée au moyen de la DLS.

2.2.4 Influence de la fluence

Dans un premier temps, l'objectif a été de faire varier la fluence afin de jouer sur l'accroissement de la température en surface induite par le laser (**Figure 2-10**). Les spectres d'extinction des suspensions colloïdales obtenues à l'issue de l'expérience et le suivi de l'extinction à 344nm pendant l'exposition au laser pour plusieurs fluences sont donnés en **Figure 2-12**. On observe qu'un accroissement de la fluence entraîne une augmentation de l'extinction des suspensions colloïdales tout au long du processus. Pour des fluences comprises entre 2 et 6 $\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$, les spectres présentent un front de diffusion important et les bandes correspondant aux maxima d'absorption (à 334nm et 581nm) sont larges. Ces effets sont notamment très marqués pour une fluence de 2 $\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$.

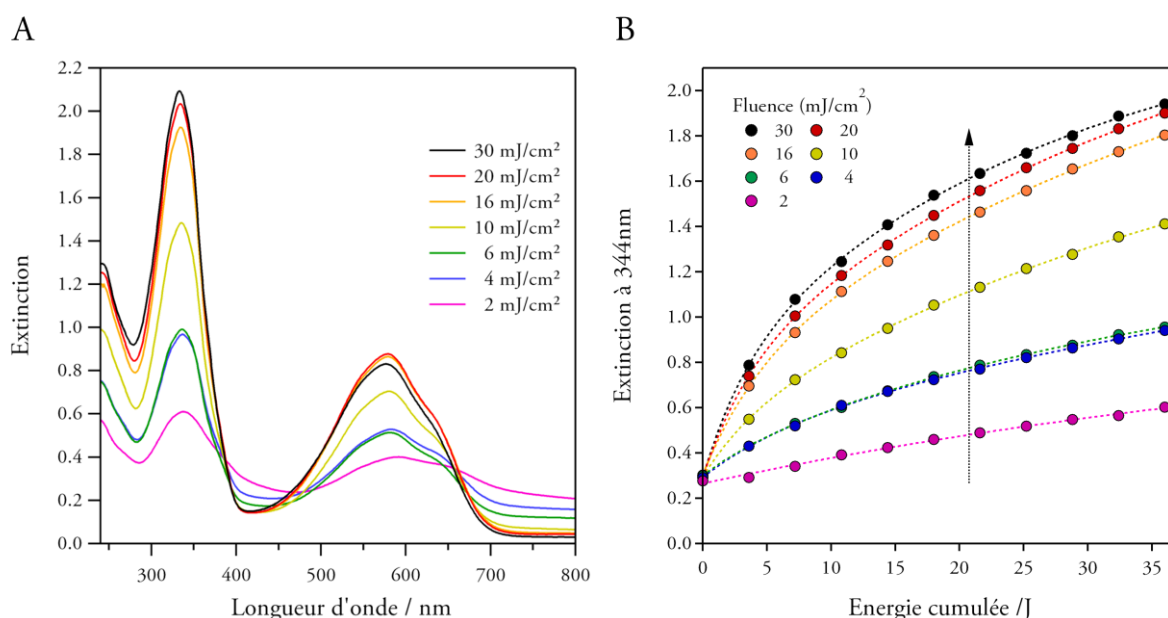


Figure 2-12: (A) Spectres de suspensions colloïdales issues d'une photofragmentation à 355nm de la FO pour différentes fluences ($[P_1]=1,7\times 10^{-4}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $[\text{DTAB}]=0,08\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$). (B) Evolution de l'extinction à 344nm pour différentes suspensions colloïdales au cours de la photofragmentation laser.

Afin d'évaluer de manière plus complète l'influence de la fluence sur l'efficacité de la photofragmentation, les valeurs de l'extinction à 344nm et 800nm des suspensions obtenues en fin d'expérience ont été tracées en fonction de la fluence (**Figure 2-13A**). Par ailleurs, une caractérisation de ces mêmes suspensions a été effectuée par DLS. Les distributions en taille sont représentées en **Figure 2-14** et l'évolution de la taille médiane et du PDI avec la fluence en **Figure 2-13B**.

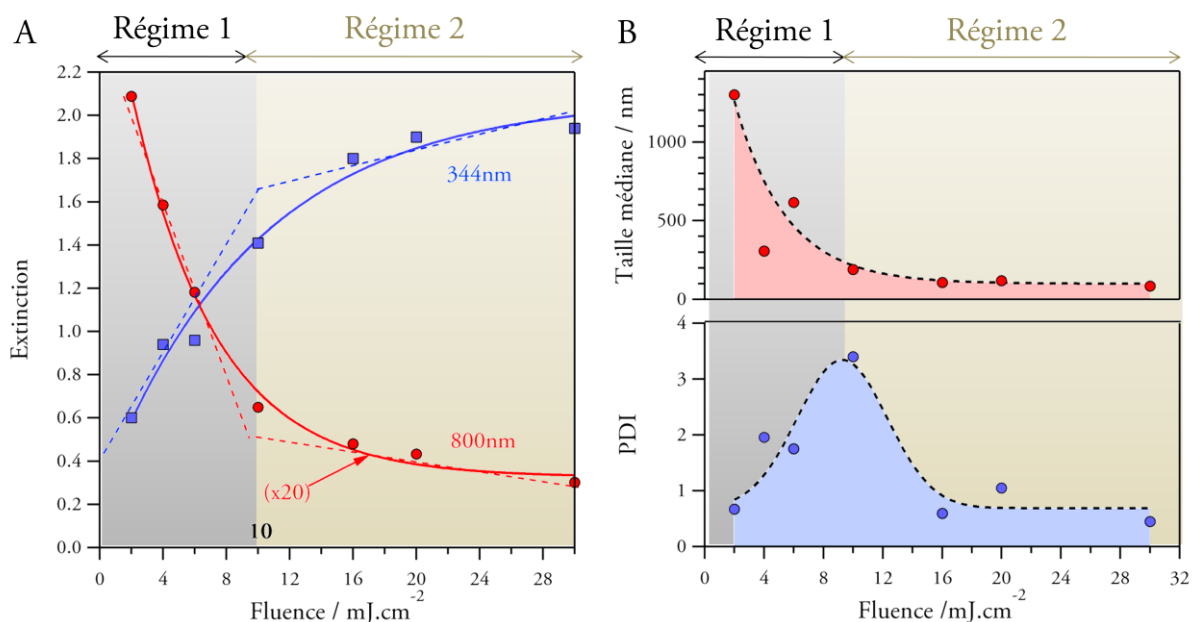


Figure 2-13 : (A) Extinction à 344nm et 800nm des suspensions colloïdales obtenues en fin d'expérience en fonction de la fluence. (B) Variation de la taille médiane et du PDI obtenus par DLS en fonction de la fluence. Les courbes en pointillés ou traits pleins ne sont que des guides visuels.

On constate une évolution monotone de l'extinction avec la fluence. L'extinction à 800nm diminue alors que celle à 344nm augmente, ce qui met en évidence la formation de particules de plus petite taille lorsque la fluence est élevée. Ceci est confirmé par la DLS en **Figure 2-13B**. L'évolution de la polydispersité en taille est quant à elle plus complexe avec une augmentation du PDI avec la fluence jusqu'à $10\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$, puis une réduction du PDI aux fluences supérieures. Deux régimes peuvent alors être distingués :

- un premier (régime 1), marqué par une évolution rapide de l'extinction, une diminution notable de la taille médiane et une augmentation du PDI lorsque la fluence augmente,
- un deuxième (régime 2), marqué par une évolution plus lente de l'extinction, une diminution faible de la taille médiane et une stabilisation du PDI à une valeur faible ($\sim 0,8$) avec la fluence.

Le passage d'un régime à l'autre se situe à une fluence d'environ $10\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$. Cette valeur peut alors être assimilée à une fluence critique. En dessous de cette valeur, la photofragmentation est peu efficace. En revanche, au dessus de cette valeur, la photofragmentation est très efficace.

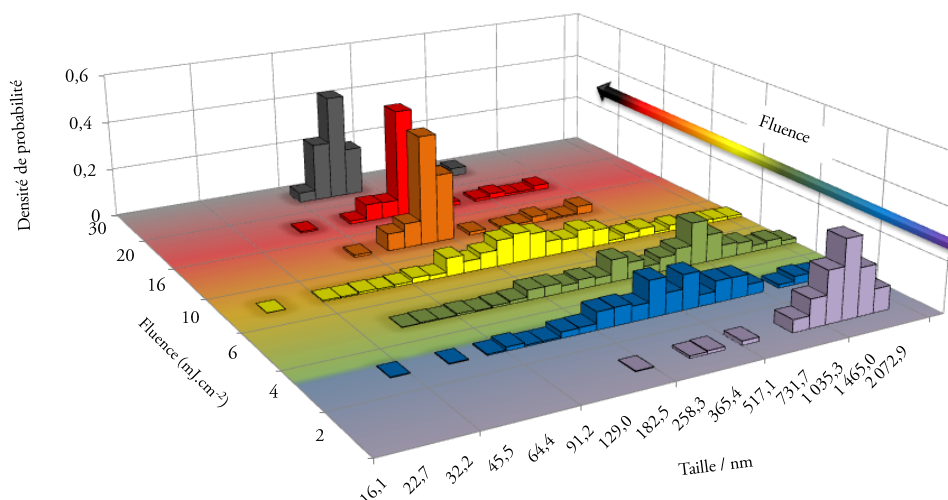


Figure 2-14: Distributions en taille obtenues pour différentes fluences dans le cas d'une photofragmentation laser à 355nm ($[P_1]=1,7 \times 10^{-4} \text{mol.L}^{-1}$ et $[DTAB]=0,08 \text{mol.L}^{-1}$).

La variation de la taille avec la fluence est donc en accord avec l'hypothèse d'un mécanisme photothermique dans la mesure où plus la fluence augmente, plus l'accroissement de la température à la surface s'accroît, conduisant à la formation de nombreuses nanoparticules. La mise en évidence d'une fluence critique s'interprète par le fait qu'au-delà d'une certaine valeur, une augmentation de la fluence n'est plus suffisante. Un phénomène de saturation apparaît. Les particules ne peuvent en quelque sorte absorber qu'une quantité donnée d'énergie provenant du faisceau laser, l'excès étant donné au milieu. Pour effectuer une photofragmentation laser dans les conditions optimales, la fluence doit donc être supérieure à 10mJ.cm^{-2} . Dans le cas des conditions standards, celle-ci est de 22mJ.cm^{-2} .

L'évolution du PDI peut, quant elle, être interprétée en se rappelant que la distribution en taille évolue en « accordéon » pendant la photofragmentation (paragraphe 2.1.4). Pour des fluences inférieures à 10mJ.cm^{-2} , la photofragmentation est peu efficace et les distributions obtenues correspondent à un instant où la distribution est très étalée. En revanche, pour des fluences supérieures à 10mJ.cm^{-2} , la photofragmentation est efficace et l'on se situe à la fin du processus d'« accordéon », au moment où la distribution redevient étroite.

2.2.5 Influence de la température

Dans l'hypothèse du mécanisme proposé au paragraphe 2.2.1, la taille des nanoparticules est contrôlée par la compétition entre l'accroissement de température à la surface du matériau et le refroidissement par le solvant. Bien que l'influence du solvant ait déjà été étudiée en fonction de sa diffusivité thermique,⁸ on ne trouve aucune étude en fonction de la température du milieu. La **Figure 2-15A** représente l'ensemble des spectres d'extinction des suspensions colloïdales obtenues en fin d'expérience pour diverses températures entre 5°C et 80°C . La variation de l'extinction à 344nm durant la photofragmentation pour ces différents essais est décrite en **Figure 2-15B**. On remarque que tous les spectres conservent la même allure mais pas la même intensité. Plus la température augmente, plus l'extinction de la suspension colloïdale est importante.

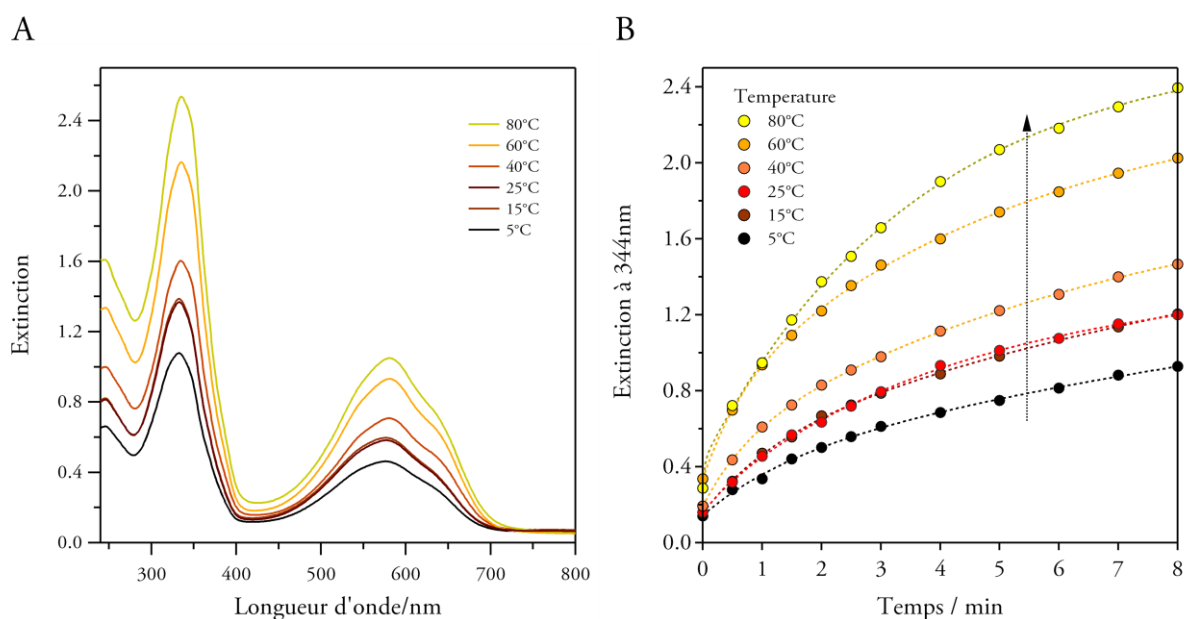


Figure 2-15 : (A) Spectres de suspensions colloïdales issues d'une photofragmentation laser à 355nm pour différentes températures ($[P_1]=1,7\times 10^{-4}\text{mol.L}^{-1}$ et $[DTAB]=0,08\text{mol.L}^{-1}$). (B) Evolution de l'extinction à 344nm à différentes températures.

Par ailleurs, les évolutions de l'extinction à 344nm et 800nm des suspensions obtenues en fin d'expérience ont été tracées en fonction de la température (Figure 2-16A) et l'évolution de la taille médiane et du PDI avec la température en Figure 2-16B. Les distributions en taille correspondantes sont représentées en Figure 2-17.

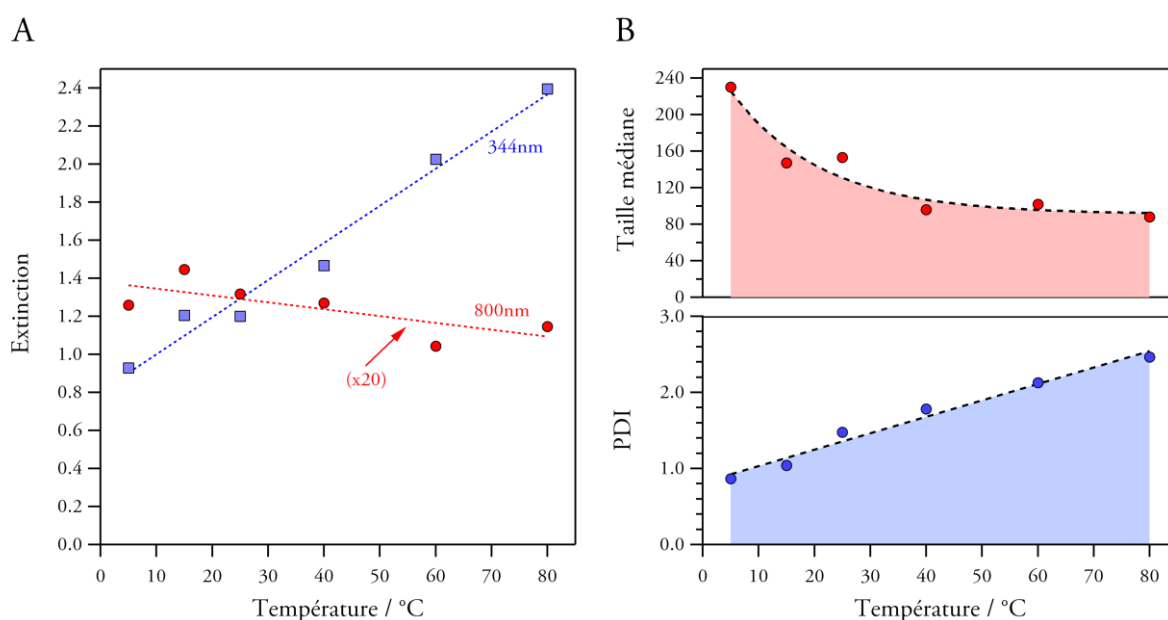


Figure 2-16: (A) Evolution de l'extinction à 344nm et 800nm des suspensions colloïdales obtenues en fin d'expérience en fonction de la température. (B) Variation de la taille médiane et du PDI obtenus par DLS en fonction de la température. Les courbes en pointillés ne sont que des guides visuels.

L'examen de la **Figure 2-16A** montre qu'un accroissement de la température conduit à une diminution de la diffusion finale (extinction à 800nm) conjointement à une augmentation de l'extinction à 344nm. Ces observations sont révélatrices de la formation de particules de plus en plus de petites avec l'accroissement de la température. Ceci est confirmé par la diminution de la taille médiane (230nm à 90nm) lorsque la température augmente (**Figure 2-16B**). Parallèlement à cette diminution en taille, le PDI augmente. Les résultats présentés en **Figure 2-17** permettent de s'apercevoir que dans tous les cas une polydispersité en taille persiste.

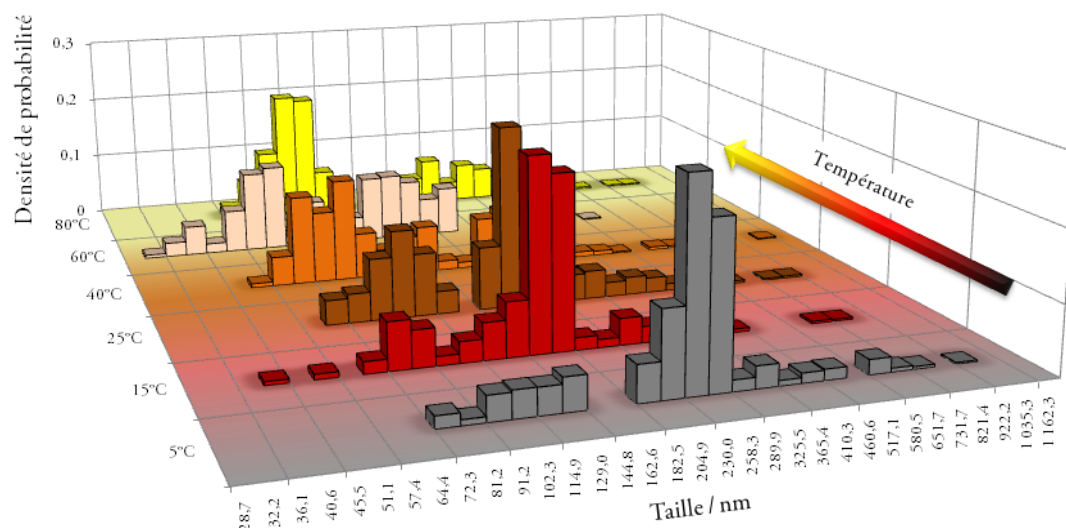


Figure 2-17 : Distributions en taille obtenues pour différentes températures dans le cas d'une photofragmentation laser à 355nm ($[P_1]=1,7 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[DTAB]=0,08 \text{ mol.L}^{-1}$).

Ainsi, une augmentation de la température engendre la formation de particules de plus petites tailles et améliore l'efficacité de la photofragmentation laser. Ceci est en parfait accord avec un mécanisme photothermique dans la mesure où une augmentation de la température engendre un refroidissement moins important de la surface par le milieu environnant et permet donc d'accroître l'effet du faisceau laser incident.

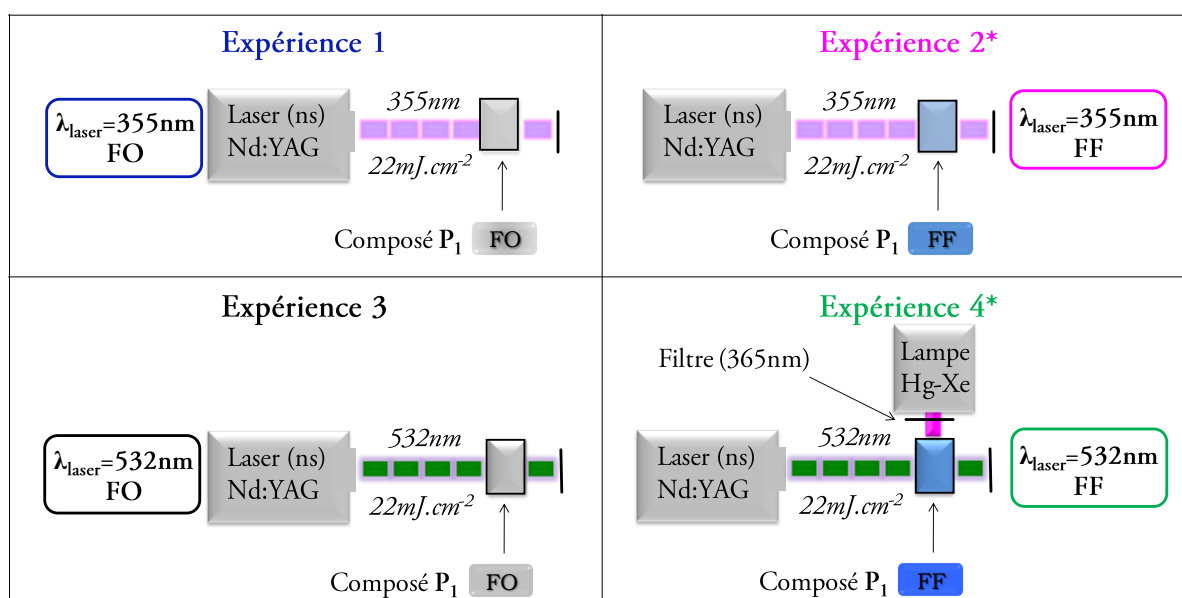
Nous avons donc montré au cours de cette partie la validité du mécanisme photothermique pour expliquer la formation de nanoparticules par photofragmentation laser au moyen d'un laser pulsé nanoseconde. D'une part, le suivi de la taille par DLS obtenu au paragraphe 2.1.4 montre que la stabilisation de la taille observée après un certain temps d'exposition au laser est en accord avec ce mécanisme. Ensuite, l'influence de la fluence des impulsions laser a été évaluée. L'augmentation de la fluence entraîne une meilleure élévation locale de la température et une diminution notable de la taille des particules. De plus, la présence d'une fluence critique a été mise en évidence. Enfin nous avons montré que l'accroissement de la température du milieu conduit à une diminution de la taille des particules mais également à un élargissement de la distribution. Jusqu'ici, l'étude s'est principalement attachée à la fabrication des nanoparticules dans un souci de compréhension du mécanisme. L'étude des paramètres expérimentaux spécifiques au photochromisme fera l'objet du paragraphe suivant.

2.3 Photochromisme : influence et mise à profit dans la fabrication de nanoparticules

2.3.1 La longueur d'onde d'excitation : un choix critique

Mise en œuvre expérimentale

Avant d'analyser l'effet du photochromisme sur le processus de photofragmentation laser, il nous est apparu important de revenir sur une condition importante pour la fabrication efficace de nanoparticules : la molécule doit absorber suffisamment à la longueur d'onde du laser (λ_{laser}). Jusqu'ici, toutes les expériences de photofragmentation laser ont été effectuées en utilisant $\lambda_{\text{laser}}=355\text{nm}$ et comme forme de départ, la FO du composé P_1 . Néanmoins, les propriétés photochromes de P_1 et l'utilisation de la deuxième harmonique à 532nm du laser permettent d'envisager d'autres types d'expériences de photofragmentation. L'ensemble des possibilités et les montages associés sont détaillés en **Figure 2-18**.



*Dans le cas des expériences 2 et 4 la FF est générée au préalable par une irradiation à 365nm au moyen de la lampe continue Hg-Xe.

Figure 2-18 : Montages expérimentaux des différentes expériences de photofragmentation laser envisageables.

Dans le cas de l'expérience 2 et de l'expérience 4, on forme au préalable la FF du composé P_1 . Une lampe d'irradiation continue Hg-Xe munie d'un filtre interférentiel à 365nm (120mW) est utilisée à cet effet (Figure 2-18). Dans le cas de l'expérience 4, le laser est susceptible d'induire la réaction de cycloréversion (formation de FO). Par conséquent, l'irradiation par la lampe continue est maintenue tout au long du processus de fragmentation pour conserver la FF (Figure 2-18). Dans le cas de l'expérience 1, la réaction photochrome de cyclisation s'effectue de manière simultanée à la formation de nanoparticules.

Evaluation de l'efficacité du processus de photofragmentation laser

Afin d'évaluer l'influence de la longueur d'onde du laser et des propriétés d'absorption du composé photochrome P_1 , les expériences décrites ci-dessus ont été suivies par spectroscopie UV-visible (**Figure 2-19**) et les suspensions colloïdales caractérisées par DLS (**Figure 2-20**). Les évolutions des spectres d'extinction et la conversion (X_{FF}) au cours de l'exposition au laser pour **l'expérience 2**, **l'expérience 3** et **l'expérience 4** sont données respectivement en **Figure 2-19A**, **Figure 2-19B** et **Figure 2-19C**. Une comparaison des spectres d'extinction des suspensions colloïdales obtenues à la fin de chacune des expériences et de l'évolution de la conversion est détaillée en **Figure 2-19D**. Le cas de **l'expérience 1** a été traité au paragraphe 2.1.3 et le suivi du processus de photofragmentation par spectroscopie UV-visible mentionné en **Figure 2-3**. Les résultats issus de la DLS et les valeurs des coefficients d'absorption molaire des formes de départ à λ_{laser} sont regroupés dans le **Tableau 2-1**. L'examen de la **Figure 2-19D** permet de constater que dans le cas des expériences **1**, **2** et **4**, les spectres des suspensions colloïdales en fin d'expérience présentent de grandes similitudes tant dans l'allure que la position des bandes d'extinction. En effet, la bande dans l'UV est située à $336 \pm 2 \text{ nm}$ et celle dans le visible à $581 \pm 1 \text{ nm}$. De par ces observations, le point isobestique (344 nm) et les valeurs R_{FO} et R_{FF} seront considérés comme identiques pour ces trois expériences. Le calcul du taux de conversion est alors effectué selon l'**Équation 2-1** (paragraphe 2.1.2).

L'étude du **Tableau 2-1** permet de distinguer d'une part, les expériences **1**, **2** et **4** pour lesquelles la forme de départ absorbe suffisamment ($\epsilon > 8000 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$) à λ_{laser} et d'autre part, **l'expérience 3**, pour laquelle la forme mise en jeu n'absorbe pas ($\epsilon \approx 0$).

Dans le cas de **l'expérience 3**, le faible accroissement des absorbances à 334 nm , 582 nm et 800 nm (**Figure 2-19B**) indique clairement l'absence d'une quelconque formation de nanoparticules. La photofragmentation est inefficace, ce qui est en accord avec l'analyse DLS de la suspension colloïdale finale (**Tableau 2-1** et **Figure 2-20**). La distribution en taille reste principalement localisée autour de $1 \mu\text{m}$ et ne fait état d'aucune population en taille inférieure à 900 nm . X_{FF} conserve une valeur proche de 0 pendant toute l'irradiation.

Dans le cas des expériences **2** et **4**, l'analyse conjointe des **Figure 2-19A** et **C** permet de mettre en évidence que l'augmentation de l'extinction à 344 nm et 582 nm –ou 581 nm – est accompagnée par une diminution du front de diffusion à 800 nm . Ces résultats sont à comparer à ceux obtenus pour **l'expérience 1** (**Figure 2-3**) et indiquent la formation de nanoparticules. La photofragmentation laser est efficace. Ceci est confirmé par DLS avec l'obtention de distributions ayant pour taille médiane 90 nm et 100 nm respectivement pour les expériences **2** et **4**. De plus, dans **l'expérience 4**, la caractérisation en taille des particules a été complétée par l'utilisation des techniques de microscopie. Les images AFM et MEB obtenues sont données en **Figure 2-21** pour des valeurs de tailles médianes respectivement de 105 nm et 150 nm . On peut remarquer également que, dans ces deux cas, X_{FF} garde une valeur constante proche de 1 sur toute la durée de **l'expérience 4**. La FF est donc efficacement et intégralement conservée tout au long du processus. L'utilisation de la lampe d'irradiation continue pendant l'exposition au laser dans le cas de **l'expérience 4** est donc concluante. Finalement, il est intéressant de remarquer que, plus la valeur de $\epsilon(\lambda_{laser})$ de la forme de départ est élevée, plus la taille médiane atteinte après fragmentation est faible (**Tableau 2-1**). Dans tous les cas, la polydispersité est assez faible.

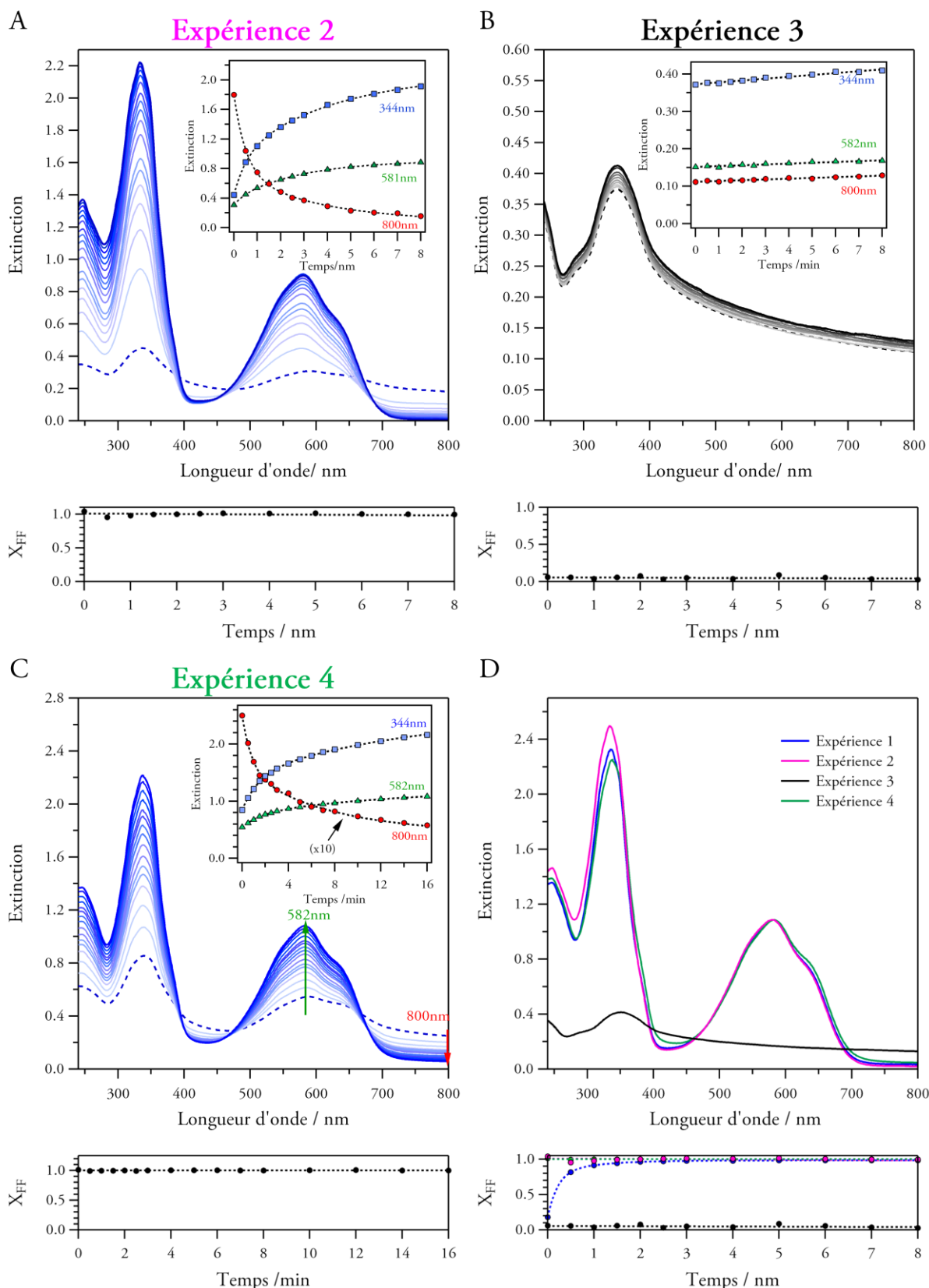


Figure 2-19 : Evolution des spectres d'extinction du composé P₁ et du taux de conversion lors de (A) l'expérience 2, (B) l'expérience 3 et (C) l'expérience 4. Les spectres en pointillé correspondent à t=0 (avant fragmentation). En insert : Evolution de l'extinction à 344nm (point isobestique), 582nm (ou 581nm) et 800nm au cours de la photofragmentation laser.

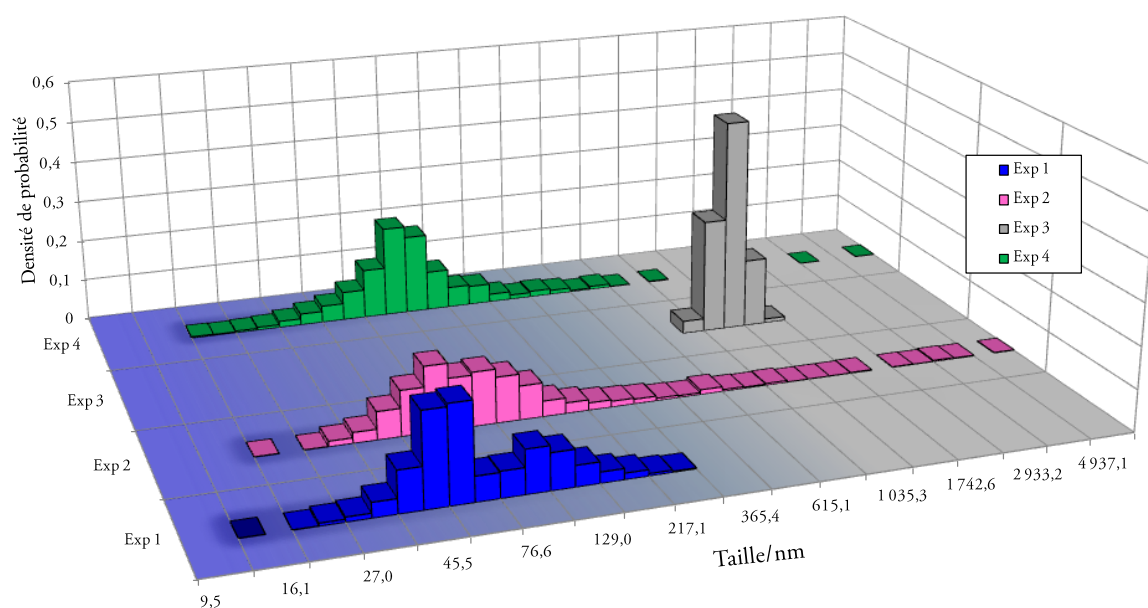


Figure 2-20 : Comparaison des distributions en taille obtenues par DLS pour les différentes expériences 1, 2, 3 et 4 ($[P_1]=1,7 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[DTAB]=0,08 \text{ mol.L}^{-1}$).

	$\epsilon(\lambda_{\text{laser}})$ en solution ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Taille médiane* (nm)	Intervalle de taille contenant 80% des particules *(nm)
Expérience 1	32338	60	40-130
Expérience 2	13838	90	50-270
Expérience 3	217	1000	900-1200
Expérience 4	8597	100	60-220

* Les valeurs rapportées sont extraites des distributions en taille obtenues par DLS.

Tableau 2-1 : Récapitulatif des résultats issus de la DLS pour les différentes expériences.

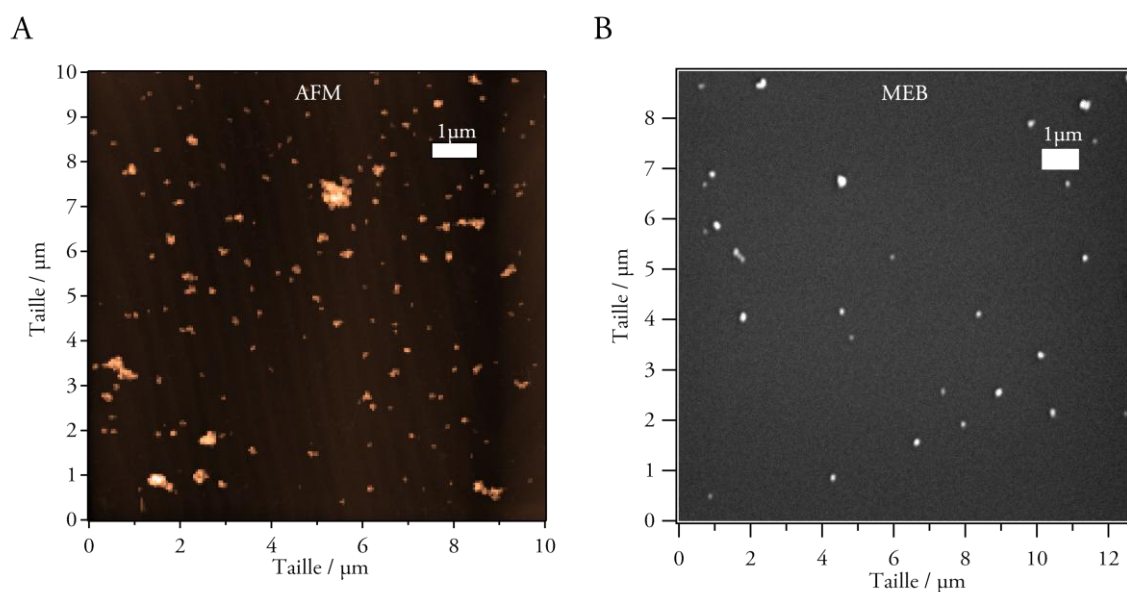


Figure 2-21: (A) Images AFM et (B) MEB des nanoparticules issues de la photofragmentation laser à 532nm (expérience 4).

En définitive, on peut conclure de ces expériences que la valeur du coefficient d'absorption molaire à λ_{laser} est un paramètre influant sur l'efficacité de la photofragmentation laser et de la taille des nanoparticules obtenues. En effet, plus la molécule absorbe à la longueur d'onde du laser, plus le processus de fragmentation s'avère efficace et la taille des particules petite. Dans le cas de composés photochromes, la variation des propriétés d'absorption permet d'offrir un choix plus important de longueur d'onde d'excitation. Le photochromisme peut alors être mis à profit pour contrôler l'efficacité de la photofragmentation et par conséquent la taille des nanoparticules. Dans le cas du composé P_1 , des photofragmentations lasers à 355nm et 532nm sont ainsi réalisables et permettent la fabrication de nanoparticules de tailles variées.

Suivi de la photofragmentation laser par DLS

Comme pour l'expérience 1 (paragraphe 2.1.4), un suivi de la photofragmentation laser par DLS a été mis en œuvre pour les expérience 2 et expérience 4. Les évolutions de la taille médiane et du PDI sont alors données respectivement en Figure 2-22A et Figure 2-22B.

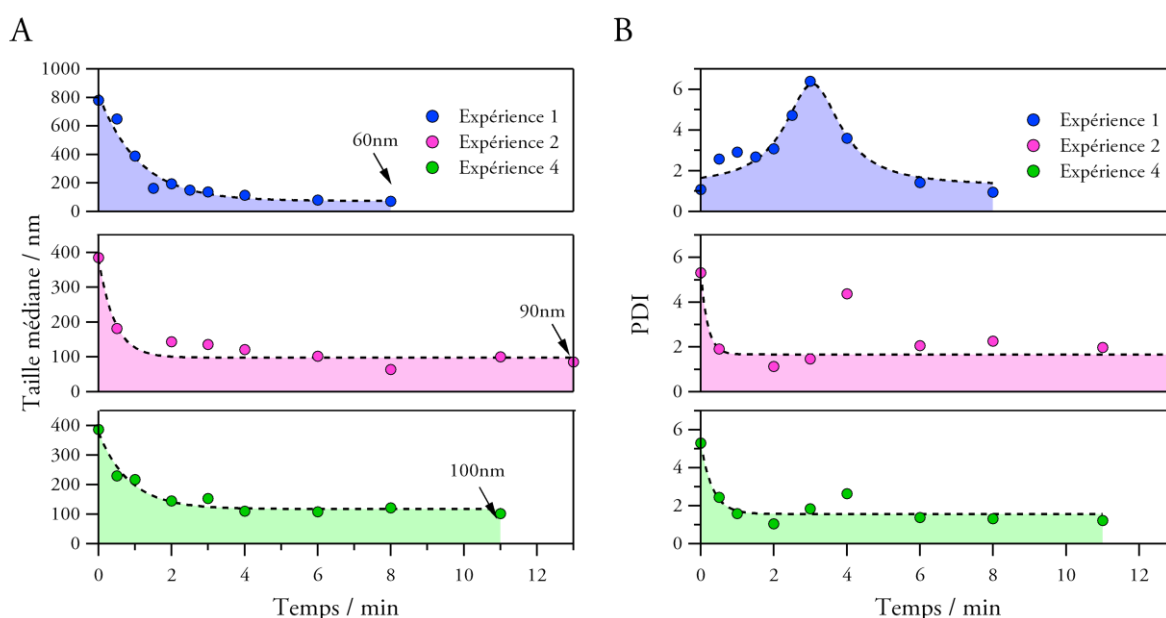


Figure 2-22: (A) Evolution de la taille médiane et (B) du PDI pendant le processus de photofragmentation pour les expériences 1, 2 et 4 ($[P_1]=1,7 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[DTAB]=0,08 \text{ mol.L}^{-1}$).

Plusieurs différences sont à noter pour les expériences 2 et 4 en comparaison de l'expérience 1. D'une part, l'état initial est constitué de particules de plus petites tailles. La distribution en taille est alors très polydisperse (PDI élevé) et la taille médiane d'environ 400nm. On peut alors considérer que l'irradiation préalable pour former la FF entraîne une pré-fragmentation de la matière. D'autre part, le phénomène d'« accordéon » n'apparaît pas de manière évidente. Dès les premières impulsions lasers, la fragmentation est donc très efficace et peu de grosses particules subsistent dans le milieu. La taille médiane des particules et le PDI diminuent très rapidement pour atteindre après 1 minute des valeurs réduites.

Après avoir vu comment mettre à profit le photochromisme pour fabriquer des nanoparticules selon plusieurs configurations de photofragmentation laser, nous verrons de quelle manière celui-ci peut-être influencé lors de la photofragmentation.

2.3.2 Etude du paramètre fluence du laser : mise en évidence de l'influence de la photofragmentation sur le photochromisme

Au paragraphe 2.2.4, l'impact de la fluence des impulsions laser lors de la photofragmentation laser a permis de confirmer la nature photothermique du mécanisme. L'étude de l'évolution de l'absorbance à 344nm (**Figure 2-12A**) pour différentes valeurs de la fluence (rappelée en **Figure 2-23A**) a notamment permis de montrer l'efficacité croissante de la photofragmentation avec la fluence. Le taux de conversion X_{FF} a également été calculé (**Équation 2-1**, paragraphe 2.1.2) pour ces mêmes fluences afin de suivre le photochromisme lors du processus de photofragmentation laser (**Figure 2-23B**).

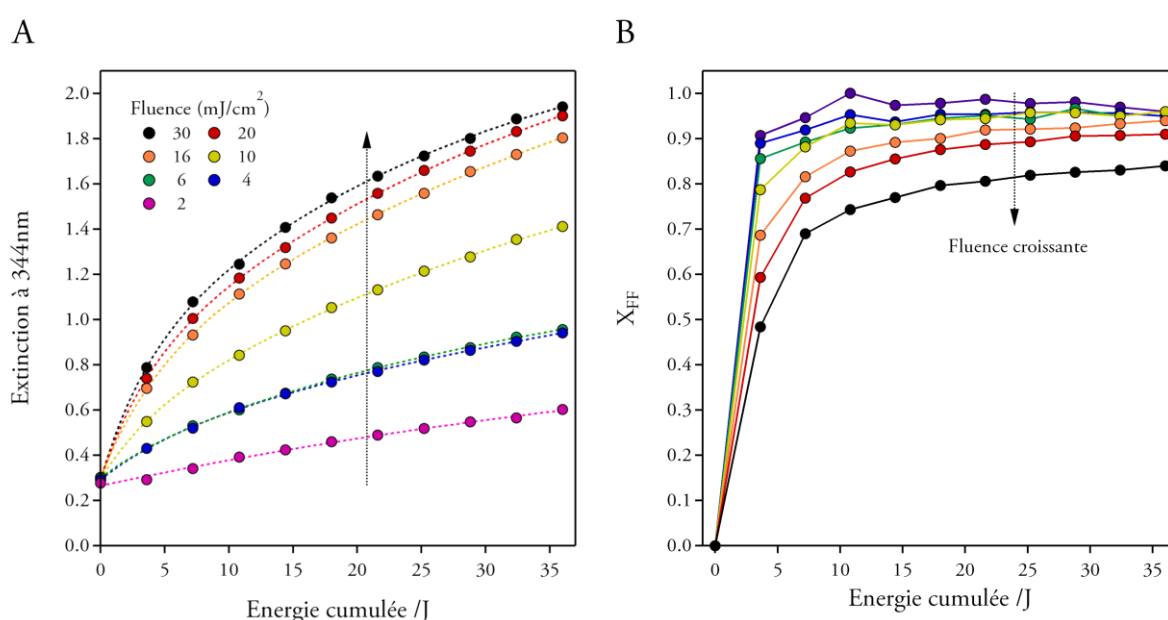


Figure 2-23: (A) Evolution de l'extinction à 344nm et (B) de X_{FF} pour différentes suspensions colloïdales obtenues pendant le processus de photofragmentation laser à 355nm, pour différentes fluences des impulsions laser ($[P_1]=1,7 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[DTAB]=0,08 \text{ mol.L}^{-1}$).

Pour la plupart des fluences, la conversion augmente très fortement au début de la fragmentation. La réaction photochrome est pratiquement achevée pour une énergie cumulée d'environ 10J. La **Figure 2-23B** met également en évidence le fait qu'une augmentation de la fluence du laser diminue la vitesse de la conversion photochrome. Pour des fluences faibles, la formation de la FF nécessite globalement moins d'énergie que dans le cas d'une fluence forte. Le cas de la fluence maximale (30 mJ.cm^{-2}) s'avère révélateur de cette tendance, puisque, contrairement aux autres fluences, X_{FF} est plus faible, indiquant que la réaction photochrome n'est pas complète.

On peut alors estimer qu'il existe, lors de l'exposition au laser, une compétition entre le processus de photofragmentation et le photochromisme. L'énergie du faisceau laser est partagée

entre ces deux voies et d'autres relaxations thermiques qui ne donnent lieu ni au photochromisme ni à la photofragmentation. Afin de quantifier la proportion d'énergie consommée par chacun des processus, un ajustement numérique de l'évolution de la conversion en fonction du temps d'exposition au laser a été effectué pour chacune des fluences représentées en **Figure 2-23** (cf Annexe 3). Les résultats obtenus sont illustrés en **Figure 2-24A** et un exemple d'ajustement est donné en **Figure 2-24B**. Il est important de préciser que cet ajustement numérique permet de quantifier uniquement la part de l'énergie consommée pour la réaction photochrome. La proportion d'énergie attribuée à la photofragmentation n'est donc pas mesurable directement. On observe alors que plus la fluence augmente, plus la proportion d'énergie de l'impulsion laser employée pour induire la réaction photochrome diminue au détriment des autres processus et en particulier de la photofragmentation. Ainsi, pour des fluences inférieures à $6\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$, la grande majorité de l'énergie est dédiée au photochromisme. Ceci explique alors la faible efficacité de la photofragmentation (**Figure 2-12A**) et la facilité de formation de la FF (**Figure 2-12B**) dans ces cas. En revanche, pour des fluences plus élevées ($\geq 6\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$), une part plus importante de l'énergie est utilisée pour la photofragmentation laser. L'établissement de l'état photostationnaire est donc plus lent.

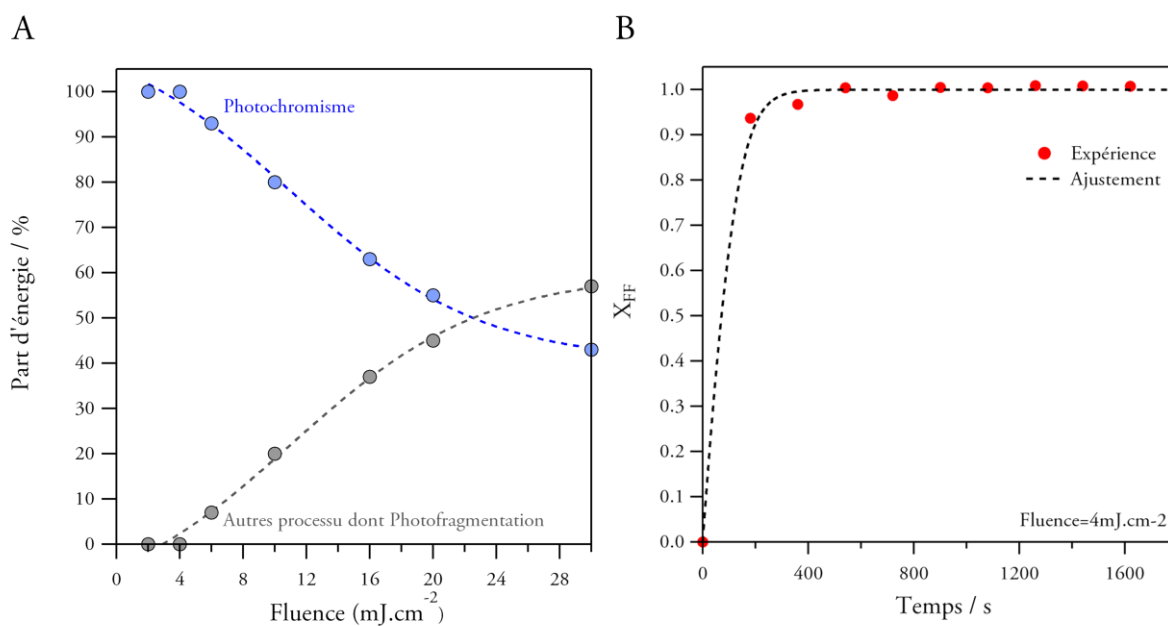


Figure 2-24: (A) Pourcentage d'énergie du faisceau laser employé pour induire la réaction photochrome ou les autres processus dont la photofragmentation en fonction de la fluence. (B) Exemple d'ajustement numérique opéré sur une courbe d'évolution de la conversion X_{FF} avec le temps d'exposition au laser (fluence= $4\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$). Les ajustements pour les autres fluences sont donnés en Annexe 3.

Cette étude montre donc que le processus de photofragmentation peut avoir des conséquences importantes sur l'efficacité de la réaction photochrome. La réciproque est également envisageable comme nous allons le démontrer par la suite.

2.3.3 Influence du photochromisme sur la photofragmentation : vers un contrôle de la photofragmentation laser par la réaction photochrome.

Dans le cadre de **l'expérience 4** ($\lambda_{\text{laser}}=532\text{nm}$, FF), nous avons décrit dans le paragraphe 2.3.1 la nécessité d'utiliser une lampe d'irradiation continue ($\lambda_{\text{irr}}=365\text{nm}$) en complément du laser (**Figure 2-18**). Des conditions de photofragmentation optimales sont alors garanties par la formation au préalable de la FF de P_1 et sa conservation au moyen de cette même lampe d'irradiation continue pendant l'exposition au laser. La FF est alors conservée à un taux proche de 100% comme en atteste la valeur constante autour de 1,0 du taux de conversion X_{FF} lors de la photofragmentation laser (**Figure 2-19C**). Dans de telles circonstances, la lampe d'irradiation continue et le laser jouent des rôles opposés dans la réaction photochrome : la première favorise la formation de molécules de FF (réaction de cyclisation) tandis que le second tend à produire de la FO (réaction de cycloréversion).

Partant de ces constatations, notre objectif est double : d'une part, étudier la compétition entre la lampe et le laser dans l'établissement de l'état photostationnaire et d'autre part d'évaluer l'influence de la puissance de la lampe d'irradiation sur l'efficacité du processus de photofragmentation. Dans cette optique, plusieurs expériences dans les mêmes conditions que **l'expérience 4** ont été menées avec comme forme de départ la FO du composé P_1 , mais avec des puissances différentes de la lampe continue. La suspension est alors exposée à des irradiations simultanées par le laser ($\lambda_{\text{laser}}=532\text{nm}$) et la lampe continue ($\lambda_{\text{irr}}=365\text{nm}$) pendant le même temps. La durée totale de l'expérience a été fixée à 16min et la photofragmentation suivie par spectroscopie UV-visible à intervalles de temps réguliers. L'évolution de l'extinction à 344nm et de la conversion X_{FF} pendant le processus de photofragmentation laser font l'objet respectivement des **Figure 2-26A** et **Figure 2-26B**. Le cas où la puissance de lampe d'irradiation est nulle (correspondant à l'expérience 3 du paragraphe 2.3.1) est mentionné sur les figures à titre indicatif mais ne sera pas rediscuté ici. Par ailleurs, à l'issue de l'expérience, la distribution en taille des particules a été déterminée par une analyse DLS (**Figure 2-27**).

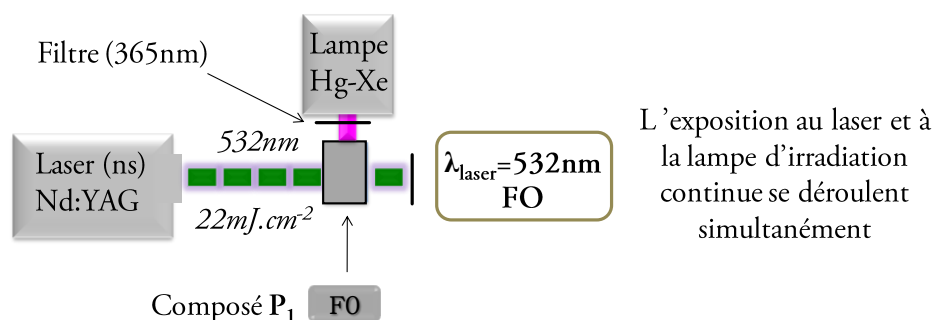


Figure 2-25 : Montage expérimental décrit dans le paragraphe 2.3.3

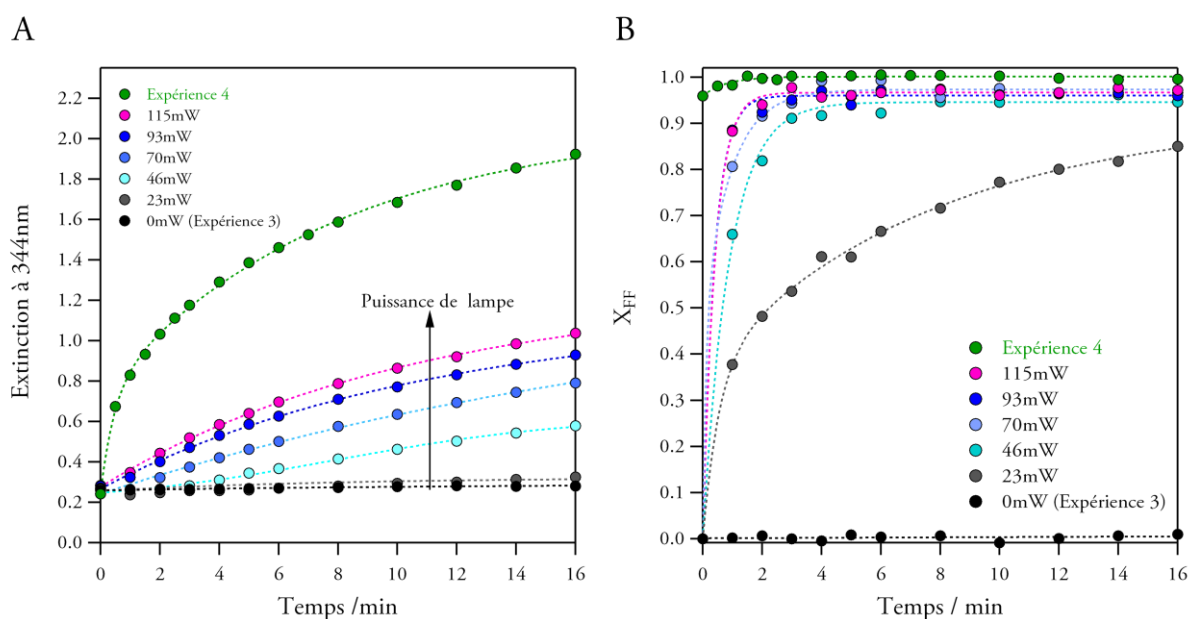


Figure 2-26 : (A) Evolution de l'extinction à 344nm et (B) de la conversion X_{FF} durant le processus de photofragmentation laser à 532nm (Figure 2-25) pour plusieurs puissances de la lampe d'irradiation continue à 365nm ($[P_1]=1,7 \times 10^{-4} \text{mol.L}^{-1}$ et $[DTAB]=0,08 \text{mol.L}^{-1}$). L'évolution en vert correspond à une photofragmentation laser à 532nm en partant de 100% de FF ($X_{FF}=100\%$) (Expérience 4).

L'analyse de l'évolution de l'extinction à 344nm (Figure 2-26A) montre qu'un accroissement de la puissance de la lampe d'irradiation conduit à une augmentation de l'extinction des suspensions colloïdales. L'efficacité de la photofragmentation laser est donc corrélée à la puissance de la lampe d'irradiation continue. Plus la puissance de la lampe d'irradiation continue est élevée, plus la photofragmentation laser est efficace. Cependant, en terme de formation de nanoparticules, une irradiation UV préalable (Expérience 4 du paragraphe 2.3.1) accroît l'efficacité de la photofragmentation en comparaison d'une apparition progressive de la FF seule susceptible d'être fragmentée pendant l'exposition au laser.

Concernant l'évolution de la conversion (Figure 2-26B), on observe qu'une augmentation de la puissance de la lampe d'irradiation continue entraîne une accélération de la réaction photochrome. L'état photostationnaire constitué très majoritairement de FF est atteint de plus en plus rapidement. Pour une puissance de 23 mW, la réaction photochrome est très lente et l'état photostationnaire n'est pas atteint en fin d'expérience. Dans tous les cas, la réaction de cyclisation se déroule de manière prépondérante par rapport à la réaction inverse de cycloréversion. En effet, la faible valeur du rendement quantique de la réaction de cycloréversion conduit à un faible retour de la FO par le laser. Le cas d'une puissance de lampe fixée à 115mW illustre cette constatation dans la mesure où la lampe et le laser délivrent la même énergie par unité de temps : la réaction photochrome est rapide (état photostationnaire atteint en moins de 2 min). On en déduit donc que plus la réaction photochrome est lente, plus l'efficacité de la photofragmentation laser à 532nm est réduite.

Les résultats issus de la DLS (Figure 2-27) permettent par ailleurs d'identifier deux types de population de particules à partir des distributions en taille : l'une correspondant aux particules

de taille comprises entre $5\mu\text{m}$ et 400nm (population 1) et l'autre aux particules de taille inférieures à 400nm (population 2). On note alors qu'un accroissement de la puissance de la lampe continue conduit à la formation de petites particules de plus en plus nombreuses au détriment des plus grosses. De plus, la relativement faible efficacité de la photofragmentation évoquée plus haut se matérialise dans les distributions en taille par la présence résiduelle systématique de la population 1. Dans le cas de l'expérience 4, seule les particules de la population 2 sont effectivement présentes.

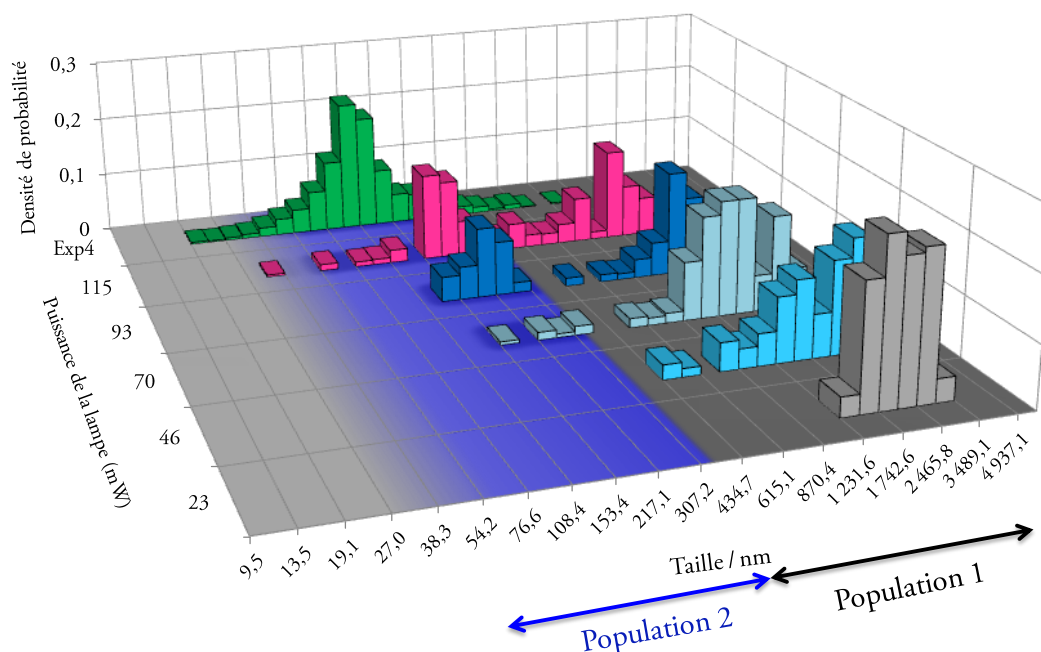


Figure 2-27 : Distributions en taille obtenues pour différentes puissance de lampe dans le cas d'une photofragmentation laser à 532nm selon la Figure 2-25 ($[P_1]=1,7 \times 10^{-4}\text{mol.L}^{-1}$ et $[\text{DTAB}]=0,08\text{mol.L}^{-1}$).

Tous ces résultats montrent qu'il est possible de moduler l'efficacité de la photofragmentation laser à 532nm par la réaction photochrome *via* la puissance de la lampe d'irradiation continue à 365nm . Le photochromisme permet de contrôler la proportion des populations 1 et 2 et par conséquent la quantité de nanoparticules formées. Pour expliquer ce photocontrôle de la photofragmentation laser, il faut se rappeler qu'à $\lambda_{\text{laser}}=532\text{nm}$ seule la FF absorbe. La proportion de FF formée influe donc directement sur l'efficacité de la photofragmentation laser et la quantité de nanoparticules formées. La Figure 2-28 schématise les différentes étapes qui interviennent lors de l'expérience. Dans un premier temps, une partie des molécules sous FO est convertie en FF par l'irradiation continue à 365nm . Puis l'exposition au laser à 532nm entraîne la fragmentation de la matière. Seules les molécules préalablement converties sont alors affectées par le faisceau laser entraînant une division supplémentaire de la matière. Cette approche peut permettre d'expliquer la présence des populations de particule 1 et 2 mises en évidence dans les distributions en taille.

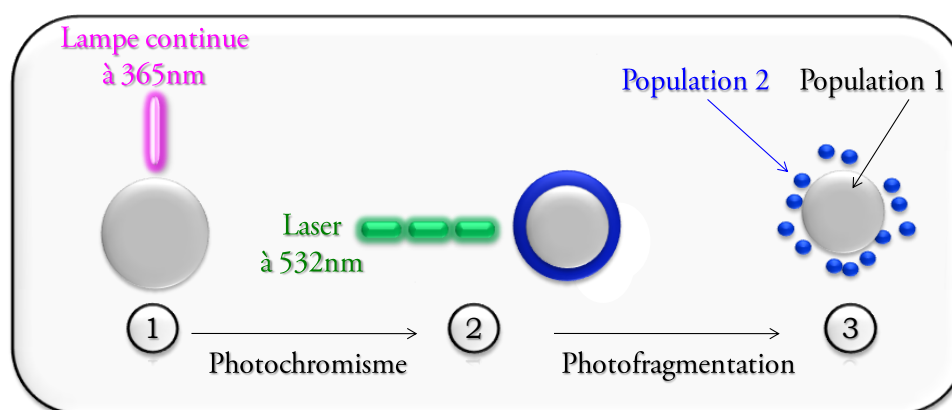


Figure 2-28 : Schéma du mécanisme de photocontrôle de la fragmentation par le photochromisme.

En conclusion, il apparaît que l'aptitude des molécules à absorber le faisceau laser a une incidence sur la fabrication des nanoparticules. L'efficacité de la photofragmentation et par conséquent la distribution en taille (taille médiane et PDI) des particules sont ainsi directement reliées à la valeur du coefficient d'absorption molaire à la longueur d'onde d'excitation. Dans ce contexte, la photofragmentation laser à 355nm de la FO (*expérience 1*) est un cas optimal et celle à 532nm de cette même FO totalement inefficace (*expérience 3*). Les photofragmentations à 355nm (*expérience 2*) et 532nm de la FF (*expérience 4*) sont quant à elle moins performantes que la première citée mais il est possible de moduler la formation de nanoparticules par photochromisme. Les changements de propriétés entre les deux isomères de P_1 a de plus été mis à profit pour mettre en œuvre des expériences de photofragmentation à différentes longueurs d'onde. L'influence mutuelle des processus de photochromisme et de photofragmentation a également été démontrée. D'une part, l'étude de l'évolution du taux de conversion pour plusieurs fluences a mis en évidence l'influence de la photofragmentation sur le photochromisme, l'augmentation de la fluence conduisant à un ralentissement du photochromisme. D'autre part, une modulation de la puissance de la lampe d'irradiation continue à 365nm dans le cadre d'une photofragmentation laser à 532nm de la FO a permis de mettre en évidence l'influence du photochromisme sur la photofragmentation laser. Un photocontrôle de la photofragmentation laser par la réaction photochrome a été démontré. Une modulation de la proportion de nanoparticules formées est alors rendue possible par variation de la puissance de la lampe d'irradiation continue.

2.4 Conclusion et perspectives

En conclusion, dans la première partie de ce chapitre, plusieurs techniques de caractérisations (absorption UV-Visible, AFM, MEB et DLS) ont été mises en œuvre afin de caractériser la taille des nanoparticules de P_1 obtenues par la méthode de photofragmentation laser. Si la spectroscopie UV-visible permet une évaluation rapide de la formation de nanoparticules, la DLS est apparue comme la technique de choix pour caractériser la distribution en taille de façon pratique et systématique. Ainsi, son utilisation dans le cadre du suivi du processus de photofragmentation a permis de mettre en évidence un comportement de type « accordéon » de la distribution en taille au cours du processus.

Dans une deuxième partie, la validité du mécanisme photothermique communément admis pour la photofragmentation laser nanoseconde a été évaluée. Dans cette optique, une étude de l'impact de la fluence des impulsions laser et de la température du solvant sur l'efficacité de la photofragmentation laser a été menée. Il apparaît qu'un accroissement de la fluence du laser et de la température engendre une diminution notable de la taille des particules. Ces résultats confirment bien la formation de nanoparticules par un mécanisme photothermique. La taille des particules est alors liée à la compétition entre un accroissement de la température à la surface de la matière et le refroidissement par le solvant.

La dernière partie, l'influence du photochromisme sur la photofragmentation laser a été étudiée. L'efficacité de la photofragmentation a été reliée à l'aptitude des molécules à absorber le faisceau laser. Dans ce contexte, le photochromisme du composé P_1 a été mis à profit pour mettre en œuvre plusieurs types de photofragmentations laser. L'étude de l'évolution du taux de conversion pour plusieurs fluences a permis de mettre en évidence une compétition entre les processus de photofragmentation et de photochromisme dans le cas d'une photofragmentation à 355nm de la FO. Finalement, un photocontrôle de la photofragmentation laser par la réaction photochrome a été démontrée, permettant de moduler la proportion de nanoparticules formées.

Références

- (1) Spangenberg, A.; Metivier, R.; Gonzalez, J.; Nakatani, K.; Yu, P.; Giraud, M.; Leautic, A.; Guillot, R.; Uwada, T.; Asahi, T. *Advanced Materials* **2009**, *21*, 309-313.
- (2) Kobatake, S.; Uchida, K.; Tsuchida, E.; Irie, M. *Chemical Communications* **2002**, 2804-2805.
- (3) Sun, F.; Zhang, F. S.; Zhao, F. Q.; Zhou, X. H.; Pu, S. Z. *Chemical Physics Letters* **2003**, *380*, 206-212.
- (4) Ibanez, A.; Maximov, S.; Guin, A.; Chaillout, C.; Baldeck, P. L. *Advanced Materials* **1998**, *10*, 1540-1543.
- (5) Kita, S.; Masuo, S.; Machida, S.; Itaya, A. *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Brief Communications & Review Papers* **2006**, *45*, 6501-6507.
- (6) Hosokawa, Y.; Yashiro, M.; Asahi, T.; Masuhara, H. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry* **2001**, *142*, 197-207.
- (7) Hosokawa, Y.; Yashiro, M.; Asahi, T.; Fukumura, H.; Masuhara, H. *Applied Surface Science* **2000**, *154*, 192-195.
- (8) Tamaki, Y.; Asahi, T.; Masuhara, H. *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers* **2003**, *42*, 2725-2729.
- (9) Sugiyama, J.; Asahi, T.; Takeuchi, H.; Masuhara, H. *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Brief Communications & Review Papers* **2006**, *45*, 384-388.
- (10) Sugiyama, T.; Asahi, T.; Masuhara, H. *Chemistry Letters* **2004**, *33*, 724-725.
- (11) Fujiwara, H.; Nakajima, Y.; Fukumura, H.; Masuhara, H. *Journal of Physical Chemistry* **1995**, *99*, 11481-11488.
- (12) Fujiwara, H.; Fukumura, H.; Masuhara, H. *Journal of Physical Chemistry* **1995**, *99*, 11844-11853.
- (13) Fujiwara, H.; Hayashi, T.; Fukumura, H.; Masuhara, H. *Applied Physics Letters* **1994**, *64*, 2451-2453.
- (14) Fukumura, H.; Masuhara, H. *Chemical Physics Letters* **1994**, *221*, 373-378.
- (15) Asahi, T.; Sugiyama, T.; Masuhara, H. *Accounts of Chemical Research* **2008**, *41*, 1790-1798.
- (16) Tamaki, Y.; Asahi, T.; Masuhara, H. *Applied Surface Science* **2000**, *168*, 85-88.
- (17) Jeon, H. G.; Sugiyama, T.; Masuhara, H.; Asahi, T. *Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 14658-14663.
- (18) Tamaki, Y.; Asahi, T.; Masuhara, H. *Journal of Physical Chemistry A* **2002**, *106*, 2135-2139.
- (19) Li, B.; Kawakami, T.; Hiramatsu, M. *Applied Surface Science* **2003**, *210*, 171-176.
- (20) Yasukuni, R.; Asahi, T.; Sugiyama, T.; Masuhara, H.; Sliwa, M.; Hofkens, J.; De Schryver, F. C.; Van der Auweraer, M.; Herrmann, A.; Muller, K. *Applied Physics a-Materials Science & Processing* **2008**, *93*, 5-9.
- (21) Asahi, T.; Yuyama, K.; Sugiyama, T.; Masuhara, H. *Review of Laser Engineering* **2005**, *33*, 41-46.

Table des matières

Chapitre 2

Fabrication de nanoparticules photochromes par photofragmentation laser

2.1	Fabrication et caractérisation des nanoparticules.....	67
2.1.1	Molécule étudiée.....	67
2.1.2	Définition des conditions standards pour la photofragmentation.....	68
2.1.3	Caractérisation des particules : présentation des méthodes employées.....	69
2.1.4	Méthode de suivi du processus de photofragmentation laser.....	74
2.2	Etudes mécanistiques de la photofragmentation laser.....	77
2.2.1	Le mécanisme photothermique.....	77
2.2.2	Evolution de la taille pendant la photofragmentation laser.....	78
2.2.3	Mise en œuvre expérimentale.....	78
2.2.4	Influence de la fluence.....	79
2.2.5	Influence de la température.....	81
2.3	Photochromisme : influence et mise à profit dans la fabrication de nanoparticules.....	84
2.3.1	La longueur d'onde d'excitation : un choix critique.....	84
2.3.2	Etude du paramètre fluence du laser : mise en évidence de l'influence de la photofragmentation sur le photochromisme.....	89
2.3.3	Influence du photochromisme sur la photofragmentation : vers un contrôle de la photofragmentation laser par la réaction photo-chrome.....	91
2.4	Conclusion et perspectives.....	95

Chapitre 3 :

Dynamique photochrome et processus multiphotoniques en nanoparticules



Chapitre 3

Dynamique photochrome et processus multiphotoniques en nanoparticules

Après l'étude détaillée de la fabrication par photofragmentation laser de nanoparticules organiques photochromes au chapitre précédent, ce chapitre abordera l'analyse de leurs propriétés photophysiques. La première partie de ce chapitre est consacrée à l'introduction des notions sur la spectroscopie d'absorption transitoire UV-Vis et du processus dit de « multiphoton-gated photochromism » (Photochromisme Multiphotonique à Seuil, MGP). La seconde partie est ensuite destinée à l'étude comparative par **spectroscopie d'absorption transitoire UV-Vis** du composé P_1 en solution (chloroforme) et sous forme de nanoparticules. Les particularités liées à l'échelle nanométrique sont exposées dans une dernière partie.

3.1 Etude du photochromisme par spectroscopie d'absorption transitoire UV-Vis

3.1.1 La spectroscopie d'absorption transitoire UV-Vis

Introduction

Depuis l'avènement des lasers dans les années 1960, plusieurs domaines des sciences et technologies se sont profondément développés. Grâce leur grande longueur de cohérence, leur bande passante spectrale étroite, leur polarisation bien définie et leur irradiance importante, les sources laser sont apparues très vite comme très prometteuses pour de nombreuses applications.¹ Durant la période 1960-1990, de nombreux efforts ont été entrepris afin de générer des impulsions ultra-courtes à partir de ces sources lasers. Au départ de l'ordre de la microseconde au début des années 1960, ces impulsions ont été raccourcies à l'ordre de la picoseconde au milieu des années 1960, puis à la centaine de femtosecondes au cours des années 1970. Finalement, c'est au début des années 1990, avec les travaux de Sibbett et coll.,² que la génération d'impulsions de quelques femtosecondes fut réalisée, ouvrant ainsi un nouveau domaine de la chimie : la femtochimie.^{1,3,4}

L'échelle de temps caractéristique de mouvements dynamiques au sein de molécules ou d'édifices moléculaires sont de l'ordre de la centaine de femtosecondes (fs) jusqu'à quelques nanosecondes (**Figure 3-1**). Or il n'existe pas de détecteur avec une résolution temporelle suffisante (< quelques dizaine de ps) pour mesurer des phénomènes ultra rapides (fs ou ps) à cause de la réponse induite par les composants électroniques. Par conséquent, l'utilisation d'une technique toute optique telle que la technique pompe-sonde s'avère nécessaire.

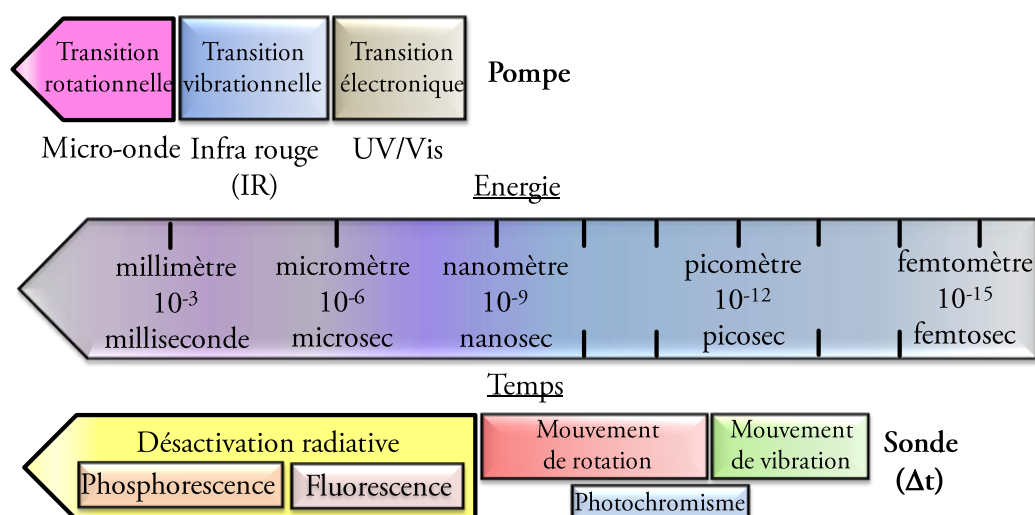


Figure 3-1 : Echelle de temps caractéristique et d'énergie de processus rencontrés au sein d'édifices moléculaires.⁴

Principe du montage pompe-sonde

Le principe général de ce type de montage est explicité en **Figure 3-2**. Dans un premier temps, l'échantillon est exposé à une impulsion laser monochromatique : la pompe. Celle-ci a pour objet de porter un certain nombre de molécules à l'état excité au sein de l'échantillon. Puis, ce même échantillon est soumis à une seconde impulsion de lumière blanche et d'intensité plus faible que la précédente : la sonde. Un décalage temporel entre ces deux impulsions est introduit et contrôlé par une ligne à retard optique micrométrique sur la voie de sonde. Un déplacement ΔL sur la ligne implique un décalage temporel pompe-sonde Δt de $2\Delta L/c$. Ainsi, un temps de délai de $\Delta t=1\text{fs}$ correspond à une différence de chemin optique de $\Delta L=0,15\mu\text{m}$.

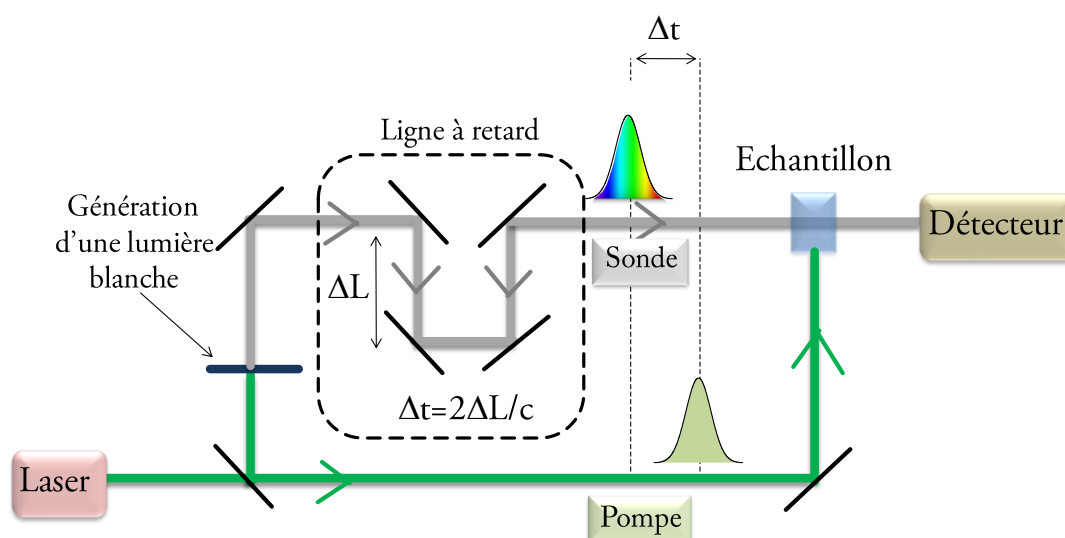


Figure 3-2 : Schéma de principe d'un montage pompe-sonde. Un décalage temporel Δt entre l'impulsion laser de pompe et de sonde est fixé par une ligne à retard optique.

Plusieurs types de transitions sont alors envisageables suivant la longueur d'onde du faisceau de pompe (excitation) comme le montre la **Figure 3-1**. Dans notre cas, nous nous

intéresserons exclusivement à une excitation dans le visible. Cette méthode permet alors d'observer et de mesurer des évolutions spectrales et cinétiques d'espèces à très courte durée de vie ($\leq 1,0\text{ns}$) impliquées dans des phénomènes photophysiques et photochimiques. De plus, une caractérisation en temps réel de ces processus ainsi que des informations sur la nature et la structure des espèces transitoires mises en jeu sont alors accessibles par l'utilisation de différentes techniques spectroscopiques (les spectroscopies d'absorption et de fluorescence sont les plus communément utilisées). Dans notre cas, l'absence de propriétés de fluorescence pour P_1 nous a amené à envisager exclusivement l'étude des propriétés d'absorption. On parle alors de **spectroscopie d'absorption transitoire UV-Vis**. L'impulsion de pompe conduit donc à l'excitation des molécules de l'échantillon dans un état électronique excité (S_1). A partir de cet état, une réaction chimique peut avoir lieu. Les propriétés d'absorption des états transitoires de la molécule lors de la réaction sont sondées en faisant varier le délai temporel entre la pompe et la sonde (**Figure 3-3**). On notera néanmoins que l'on ne peut étudier par cette technique que des réactions initiées par la lumière (réactions photochimiques).

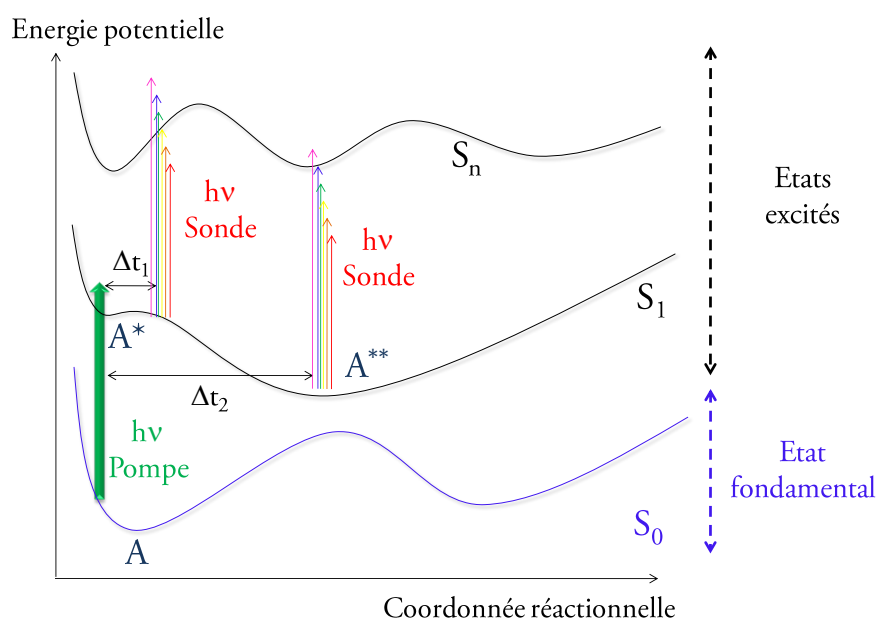


Figure 3-3 : Principe de l'absorption transitoire UV-Visible pompe-sonde.

Deux principes peuvent être utilisés pour la détection du signal suivant le type de spectromètre utilisé :

1. Le type **monocanal** : l'impulsion de pompe est quasi monochromatique et la détection est effectuée par l'intermédiaire d'une photodiode à une seule longueur d'onde (monochromateur). En balayant la ligne à retard optique, la dynamique du système est obtenue à la longueur d'onde d'analyse. On répète l'expérience pour plusieurs longueurs d'onde de détection pour reconstruire les spectres d'absorption transitoire à partir des différentes courbes cinétiques. Dans cette configuration, un nombre important de cinétiques à différentes longueurs d'onde permet d'obtenir une meilleure résolution spectrale.

2. Le type **multicanal** : l'impulsion de sonde est un supercontinuum de lumière blanche et la détection est effectuée par l'intermédiaire d'une caméra CCD. Le spectre d'absorption à toutes les longueurs d'onde couvertes par le continuum est alors enregistré pour un retard Δt donné. On réitère alors l'expérience précédente pour plusieurs délais temporels Δt pour reconstruire les dynamiques à différentes longueurs d'onde. Dans cette configuration, plus on enregistre un nombre important de spectres à différents délais, plus les cinétiques seront précises.

Comme le suggère la **Figure 3-2**, nous nous sommes placés dans la configuration de type multicanal qui présente l'avantage de pouvoir suivre directement l'évolution des spectres d'absorption transitoire au cours du temps. Les processus intervenant à l'échelle de quelques picosecondes jusqu'à la centaine de picosecondes ont alors été étudiés au moyen de lasers pulsés femtoseconde et picoseconde. Leurs caractéristiques ainsi que les montages expérimentaux correspondants sont détaillés en Annexe 2.

Interprétation des spectres d'absorption transitoire

La variation de la densité optique en fonction du délai pompe-sonde Δt et de la longueur d'onde se calcule alors grâce à la formule suivante pour un composé non fluorescent :

$$\Delta \text{Abs}(\lambda, \Delta t) = -\log\left(\frac{I_0^{\text{ap}} - I_n}{I_0^{\text{sp}} - I_n}\right) - \left(-\log\left(\frac{I_0^{\text{sp}} - I_n}{I_0^{\text{sp}} - I_n'}\right)\right) = \log\left(\frac{I_0^{\text{sp}} - I_n}{I_0^{\text{sp}} - I_n'} \times \frac{I_0^{\text{ap}} - I_n'}{I_0^{\text{ap}} - I_n}\right)$$

Équation 3-1

où I_0^{ap} et I_0^{sp} correspondent aux intensités du faisceau de sonde respectivement avec et sans pompe et I_0^{ap} et I_0^{sp} aux intensités du faisceau sonde de référence (ne passant pas par l'échantillon) respectivement avec et sans pompe. I_n et I_n' sont les intensités du bruit de fond recueillies sans les faisceaux de référence et de sonde pour chacun des détecteurs correspondants (cf Annexe 2).

En spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde et picoseconde, trois types de signaux en ΔAbs peuvent être rencontrés comme schématisés sur la **Figure 3-4** ci-dessous.

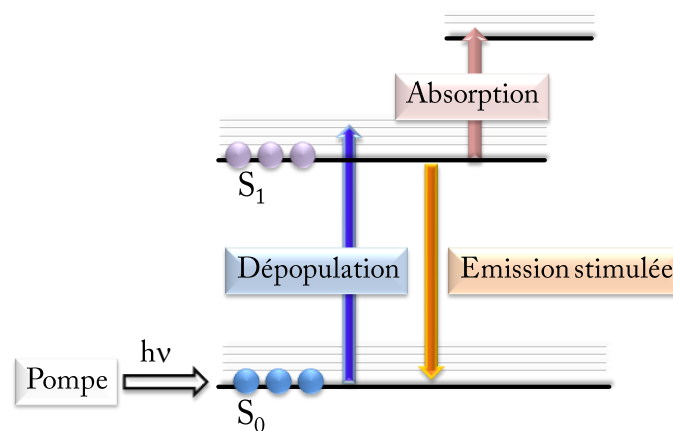


Figure 3-4 : Schéma des différents types de processus susceptibles d'être observés en spectroscopie d'absorption transitoire.⁵ Le signal de fluorescence est enregistré avant l'expérience. Il est donc pris en compte et n'est donc pas observé.

1. Un **signal négatif de dépopulation** correspondant à une quantité plus faible de molécules à l'état fondamental après excitation. Ce signal a la même caractéristique (longueur d'onde et forme spectrale) que le spectre obtenu par spectroscopie d'absorption stationnaire.
2. Un **signal négatif d'émission stimulée** correspondant au retour à l'état fondamental de molécules depuis l'état excité sous l'effet du faisceau sonde. Il en résulte l'émission de photons d'énergies égales à la différence entre l'état fondamental et le premier état excité. Le processus d'émission stimulée est à distinguer de la fluorescence (émission spontanée). Généralement le spectre d'émission stimulée est quasiment identique au signal de fluorescence obtenu par spectroscopie stationnaire de fluorescence.
3. Un **signal positif d'absorption** des nouvelles espèces formées qui absorbent vers des états excités supérieurs.

3.1.2 Les processus d'absorption à un photon et à deux photons

La spectroscopie d'absorption transitoire permet donc de suivre les processus intervenant suite à l'excitation par le faisceau de pompe. Toutefois, ce dernier peut également induire des réactions chimiques. Celles-ci peuvent être consécutives à l'absorption d'un ou de plusieurs photons.

Généralement, l'absorption de la lumière par une molécule consiste en l'absorption d'un photon par la molécule pour passer de son état fondamental à un état excité par une transition électronique. L'absorbance de la solution suit alors la loi de Beer-Lambert (cf Annexe 1) pour laquelle il apparaît que le nombre de molécules excitées dépend **linéairement** du flux lumineux incident. Le processus est alors du **premier ordre**. Toutefois, un autre type d'absorption de la lumière peut également avoir lieu dans certaines conditions : l'absorption à deux photons (aussi appelée absorption biphotonique). Cette dernière diffère de la précédente en cela que le nombre de molécules excitées dépend quadratiquement du flux lumineux incident. Le processus est alors **non-linéaire** et du **second ordre**. Une très haute densité en photons s'avère donc nécessaire pour que ce processus ait effectivement lieu. Ainsi, la focalisation du faisceau grâce à un objectif à grande ouverture numérique et l'utilisation de lasers pulsés femtoseconde ou picoseconde permettent de se placer dans les conditions précédentes. Ce phénomène peut alors se classer en deux types suivant le mécanisme d'absorption mis en jeu (**Figure 3-5**):

1. L'absorption des deux photons est **simultanée**. La différence d'énergie entre l'état initial (état fondamental) et l'état final (états excités) est égale à la somme des énergies des deux photons. Dans ce cas, les photons peuvent être identiques ou différents. Il en résulte le peuplement de l'état excité S_1 , l'énergie étant divisée de moitié. L'état fondamental peut alors être excité à une longueur d'onde dans une région où il n'y a pas de bande d'absorption (à un photon).
2. L'absorption des deux photons est **successive**. L'espèce transitoire S_1 , produite par l'absorption à un photon à partir de l'état fondamental, absorbe une nouvelle fois un photon pour peupler un état excité plus haut en énergie (S_n). Le mécanisme peut alors être

vu comme la succession de deux processus à un photon sous condition que suffisamment de molécules soit présentes à l'état excité S_1 .

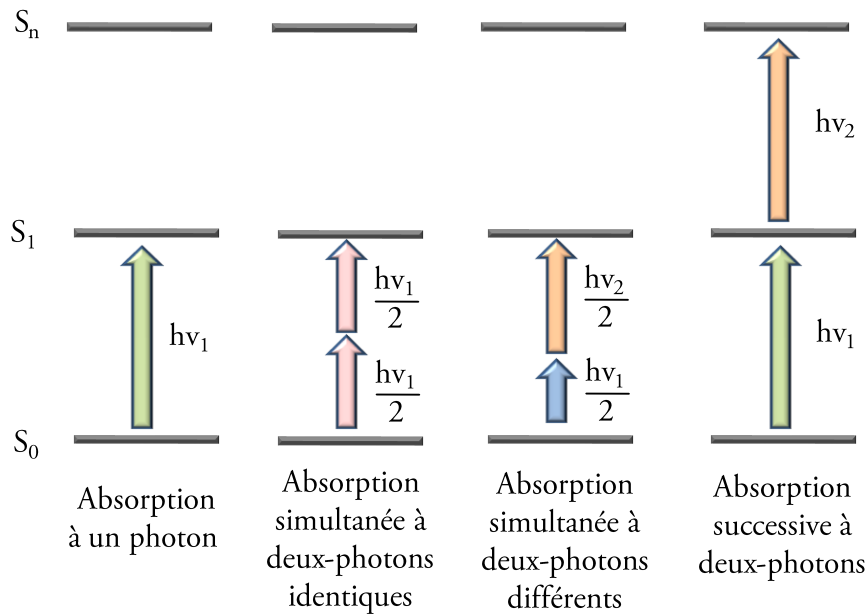


Figure 3-5 : Schéma de principe des différents processus d'absorption de la lumière.

De manière générale, pour un processus biphotonique, le nombre de molécules excitées N_e est donné par l'équation suivante :

$$N_e = \sigma N_g I^2$$

Équation 3-2

où σ et N_g représentent respectivement la section efficace d'absorption à deux-photons et le nombre de molécules à l'état fondamental. I est l'intensité de l'impulsion d'excitation en nombre de photons par unité de surface et de temps. Si l'on s'intéresse plus particulièrement au processus de l'absorption successive à deux photons, il est important de comprendre que le nombre de photons contenus dans une impulsion laser est un facteur important car l'absorption du deuxième photon ($S_1 \rightarrow S_n$) se fait en compétition avec l'absorption à un photon ($S_0 \rightarrow S_1$). La durée d'impulsion joue également un rôle important car de manière schématique, on peut considérer que le début de l'impulsion excite les molécules à l'état S_1 et la fin de l'impulsion les porte à des états excités supérieurs S_n . Les conditions pour qu'un tel phénomène ait lieu sont : une irradiance et une durée d'impulsion suffisamment importantes.

Les caractéristiques des lasers d'excitation rapportées dans le **Tableau 3-1** indiquent que l'énergie par impulsion et la durée d'impulsion pour un laser picoseconde sont presque cent fois plus importantes que pour un laser femtoseconde à des puissances-crêtes comparables. En revanche, si on rapporte ces valeurs à la taille du point focal, on s'aperçoit que l'irradiance-crête est dix fois plus grande dans le cas du laser femtoseconde que picoseconde. Concernant le laser nanoseconde, bien que la durée d'impulsion soit bien supérieure à celle des lasers femtoseconde et picoseconde (respectivement 4×10^4 et 400 fois), la puissance-crête est 400 fois inférieure. Pour ce qui est de l'irradiance-crête, sa valeur est nettement inférieure à celle des deux autres lasers, de 2×10^5 et 2×10^4 fois comparée respectivement au laser femtoseconde et picoseconde.

Laser	Longueur d'onde	Durée d'impulsion	Energie par impulsion	Puissance - crête	Irradiance-crête
ns (Nd ³⁺ :YAG)	532nm	6ns	10,0mJ	1,7×10 ⁶ W	3,4×10 ⁶ W/cm ²
ps (Nd ³⁺ :YAG)	532nm	15ps	0,5-1,0mJ	6,7×10 ⁷ W (1 mJ)	7,0×10 ⁹ W/cm ²
fs (OPA/ Ti:Sapphire)	540-610nm	150fs	5-15μJ	6,7×10 ⁷ W (10μJ)	7,0×10 ¹⁰ W/cm ²
Ratio ps/fs	1	100	100	1	0,1
Ratio ns/fs	1	4,0×10 ⁴	1000	2,5×10 ⁻²	5,0×10 ⁻⁵
Ratio ns/ps	1	400	10	2,5×10 ⁻²	5,0×10 ⁻⁴

Tableau 3-1 : Caractéristiques des différents lasers d'excitation utilisés.⁶

On peut donc déduire de ces observations qu'une irradiation par le laser femtoseconde est susceptible de conduire à une absorption simultanée à deux photons de par sa focalisation et son irradiance importante. En revanche, ce processus s'avère peu probable dans le cas des deux autres lasers car leurs irradiances-crête sont trop faibles. L'absorption successive à deux photons peut également quant à elle être envisagée dans le cas d'un laser femtoseconde et picoseconde. Toutefois, dans le premier cas cité, la faible durée d'impulsion en limite l'efficacité. En effet, le nombre total de photons contenu dans une impulsion laser picoseconde est de deux voire trois ordres de grandeur supérieurs à celui d'une impulsion laser femtoseconde. Finalement, dans le cas d'un laser nanoseconde, l'irradiance-crête n'est pas suffisante pour pouvoir conduire à une absorption à deux photons successifs. Dans le cadre de notre étude, ce dernier phénomène ne sera considéré que dans le cas d'une impulsion laser picoseconde.

Si l'on s'attache maintenant au phénomène de photochromisme, un processus d'absorption à deux photons successifs peut conduire à l'établissement d'un nouveau type de photochromisme, le « Multiphoton Gated Photochromism » (Photochromisme Multiphotonique à Seuil).

3.1.3 Le « Multiphoton Gated Photochromism » (MGP) : vers une amélioration de l'efficacité de la réaction photochrome

Dans le cas d'une irradiation par un laser pulsé picoseconde, nous avons évoqué la possibilité d'un phénomène d'absorption par deux photons successifs. Partant de cette constatation, Miyasaka et coll. ont démontré en 2001 que, dans le cas d'un diaryléthène dont la réaction de cycloréversion est très peu efficace ($\Phi_{FF-FO}=0,013$), un phénomène d'absorption à deux photons successifs pouvait conduire à une multiplication par 50 du rendement quantique ($\Phi_{FF-FO}=0,40$)(Figure 3-7A).⁷ L'excitation s'effectue dans la bande visible (532nm). On parle alors de « Multiphoton Gated Photochromism » (MGP). Dans cette étude, il est montré qu'un tel phénomène n'a effectivement lieu que dans le cas d'une irradiation par un laser pulsé picoseconde, un laser pulsé femtoseconde ne conduisant à aucune amélioration du rendement quantique par rapport à une irradiation continue. Une analyse quantitative plus approfondie du

phénomène fut ensuite effectuée en 2004 : le Schéma 2 de la **Figure 3-6** est alors proposé pour expliquer le phénomène d'accroissement du rendement quantique de la réaction de cycloréversion par MGP,⁶ le passage par un état excité haut en énergie (S_n) permettant d'ouvrir un chemin réactionnel plus favorable à la réaction de cycloréversion.

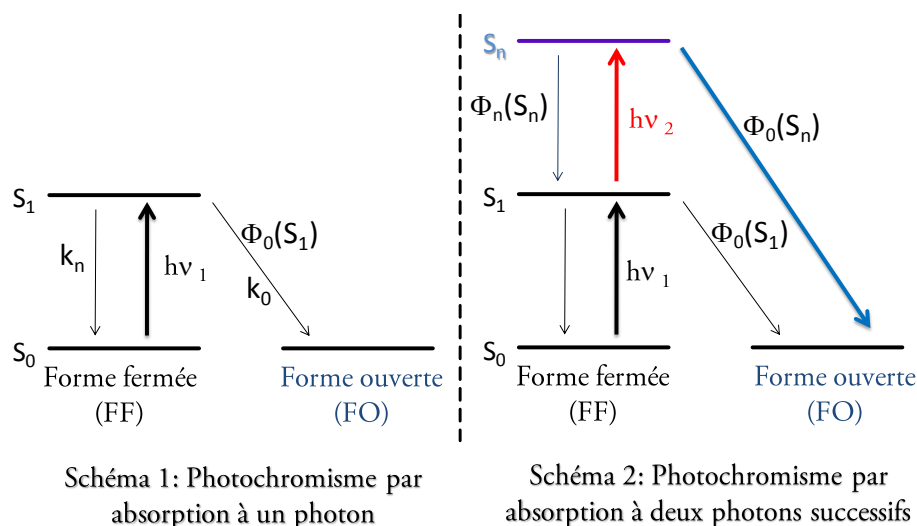


Figure 3-6 : Schémas d'un photochromisme par absorption à un photon (Schéma 1) et deux photons successifs (Schéma 2) pour une réaction de cycloréversion des diaryléthènes. Dans le cas du Schéma 2 on parle alors de « Multiphoton Gated Photochromism », MGP.

Durant les années suivantes, ce processus fut démontré pour d'autres diaryléthènes⁸⁻¹⁰ et des dérivés de fulgides^{11,12} tant en solution qu'en phase solide,¹³ polycristaline¹⁴ ou en matrice polymère (**Figure 3-7**).¹⁵ Une amélioration du rendement quantique est observée à la fois pour des réactions quasiment bloquées et pour des réactions plus efficaces par une excitation à un photon. Finalement, en 2009, une corrélation entre les rendements quantiques mesurés par absorption à un et deux photons fut établie, mettant ainsi en évidence l'importance des propriétés électroniques des états électroniques peuplés lors de ces transitions électroniques.¹² Il est démontré que la symétrie de la structure moléculaire a une influence sur le MGP.

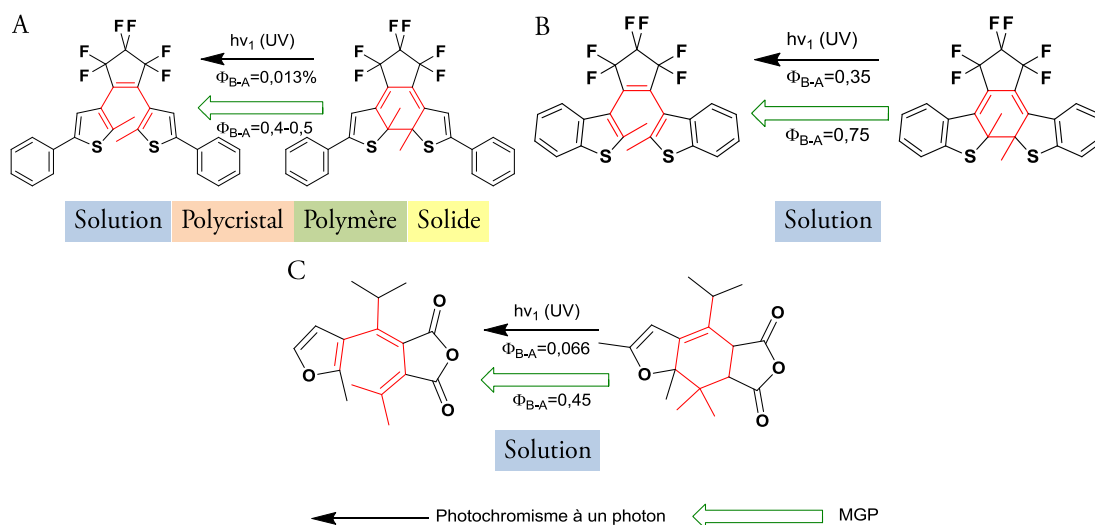


Figure 3-7: Exemples de composés pour lesquels le phénomène de MGP a été démontré. Composé A,^{6,7,14,15} composé B⁸ et composé C.¹¹

Finale­ment, en termes d'applications aux systèmes de stockage, dans le cas des photochromes ayant un faible rendement quantique de cycloréversion, ce type de processus peut conduire à des systèmes à lecture non destructive de l'information. L'écriture est alors effectuée *via* la réaction photochrome par une irradiation continue dans l'UV et l'effacement par une irradiation à haute fluence dans le visible par le MGP *via* les états S_n . La lecture à basse intensité dans le visible qui porte les molécules à l'état S_1 permet alors de lire pratiquement sans induire efficacement la réaction photochrome et la perte des données.

Puisqu'aucune analyse quantitative approfondie des propriétés photochromes à l'état de nanoparticules n'a été mentionnée dans la littérature à ce jour, il nous est apparu intéressant d'étudier le photochromisme de suspensions colloïdales fabriquées par photofragmentation laser (Chapitre 2). Dans cette perspective, la très faible efficacité de la réaction de cycloréversion pour le composé P_1 s'est avérée très prometteuse pour une étude du phénomène de MGP. Une étude sur le composé P_1 a donc été menée lors de mission à Osaka dans le groupe du Professeur H. Miyasaka (Division of Frontier Materials Science, Graduate School of Engineering Science, Osaka University). Les résultats obtenus en solution et en suspension colloïdale ont été comparés afin de mettre en évidence d'éventuelles propriétés particulières à l'échelle nanométrique. Cette étude fait l'objet des paragraphes 3.2 et 3.3 et sera exclusivement consacrée au composé P_1 .

Dans un premier temps, des notions sur la spectroscopie résolue en temps et plus particulièrement sur l'absorption transitoire UV-Visible et le montage pompe-sonde ont été introduites. Les processus d'absorption à deux photons sont susceptibles d'intervenir au sein de nos systèmes. Le mécanisme de « Multiphoton Gated Photochromism » (MGP) a été décrit. L'ensemble des travaux rapportés à ce jour sur ce phénomène ont été mentionnés afin de définir le cadre et les objectifs de notre étude.

3.2 Dynamique de la réaction de cycloréversion en solution

Les caractéristiques de la réaction photochrome par spectroscopie stationnaire pour le composé P_1 ont fait l'objet du paragraphe 2.1 (Chapitre 2). Pour rappel, les rendements quantiques des réactions de cyclisation et cycloréversion en solution dans le chloroforme sont respectivement de 0,32 et $1,3 \times 10^{-3}$. Pour l'étude suivante, l'ensemble des expériences en solution ont été réalisées dans le chloroforme à température ambiante ($22 \pm 2^\circ\text{C}$). Avant chaque étude, la solution contenant exclusivement la FF du composé P_1 a été préalablement dégazée pendant 10 minutes sous flux de d'azote.

3.2.1 Absorption transitoire femtoseconde

Dans un premier temps, une étude par spectroscopie transitoire UV-Vis femtoseconde a été menée afin d'obtenir des informations sur la dynamique de la réaction de cycloréversion en solution dans le chloroforme. Les spectres d'absorption transitoire de P_1 (FF) ont été obtenus pour une excitation à 580nm d'énergie par impulsion de 1,0 μJ ($10\mu\text{J}/\text{mm}^2$, $\text{Ø}=0,35\text{mm}$). La solution de P_1 a une concentration de $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. La largeur temporelle de l'impulsion a été estimée à 150fs. L'ensemble des spectres est représenté en **Figure 3-8A** sous forme d'image tridimensionnelle pour des retards entre la pompe et la sonde allant jusqu'à 50ps. La couleur (axe des z) donne la valeur de ΔAbs . La **Figure 3-8B** constitue une sélection de spectres d'absorption transitoire obtenus pour des délais allant de -1,0ps à 20ps et résultant de coupes horizontales de la **Figure 3-8A** à des temps de délai donnés. On observe tout d'abord que les processus dynamiques mis en jeu sont très rapides dans la mesure où, à partir d'un temps de délai de 10ps, plus aucun signal n'est détecté. Comme le montre l'insert de la **Figure 3-8B**, les spectres obtenus à 20ps et avant excitation (-1ps) sont superposables, signifiant que toutes les molécules excitées par l'impulsion laser ont relaxé à l'état fondamental.

Pendant la fenêtre de temps 0-5ps, on remarque que les spectres sont constitués de deux signaux positifs dans les régions $\lambda < 508\text{nm}$ et $620\text{nm} < \lambda < 880\text{nm}$ et deux signaux négatifs dans les régions $500\text{nm} > \lambda > 570\text{nm}$ et $\lambda > 880\text{nm}$. Le signal positif à $\lambda > 620\text{nm}$ est dédoublé en deux bandes centrées à 750nm et 830nm dont le rapport des intensités varie peu avec le temps. Pour des temps de délai supérieurs à 5,0ps, le signal devient très faible pour disparaître à partir de 10ps. Par ailleurs, l'évolution temporelle du spectre met en évidence la diminution de l'intensité des signaux positifs de façon concomitante à celle des signaux négatifs et l'on note la présence de trois points isobestiques à 508nm, 608nm et 875nm. Comme explicité au paragraphe 3.1.1 (**Figure 3-4**), les signaux positifs sont des signaux d'**absorption** attribuables aux états excités, ici plus particulièrement à l'état S_1 . Le signal négatif centré autour de 530nm est pour sa part un signal de **dépopulation de S_0** car localisé au même endroit que la bande visible du spectre d'absorption stationnaire (cf Chapitre 2). Le signal négatif centré à 925nm est quant à lui clairement attribuable à une **émission stimulée** de l'état excité S_1 .

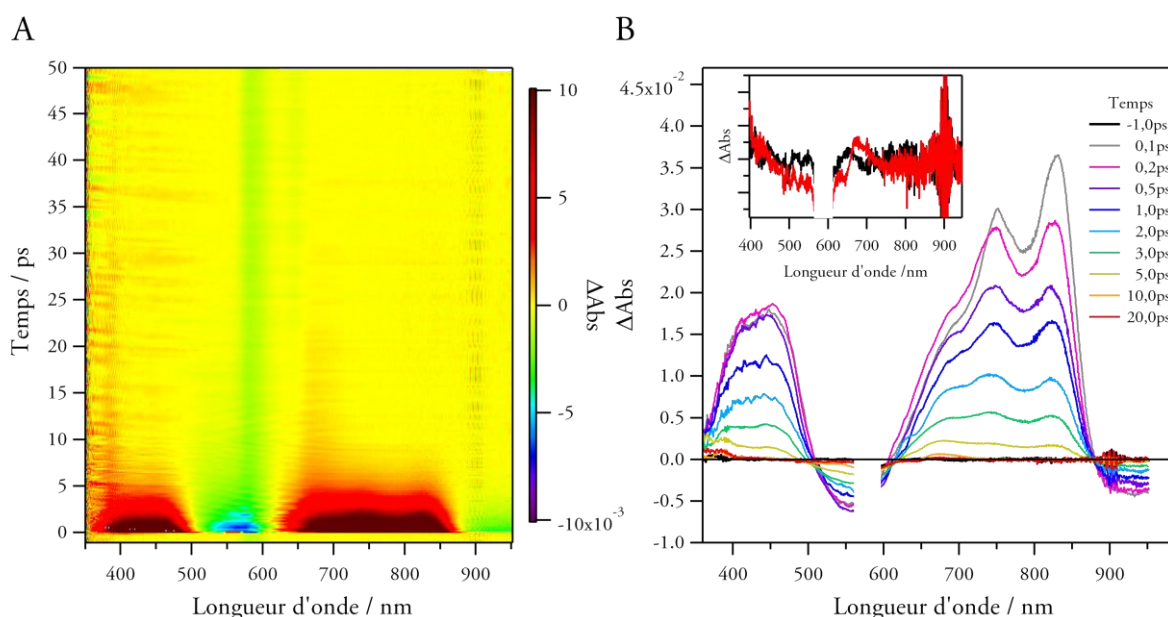


Figure 3-8 : (A) Evolution des spectres d'absorption transitoire femtoseconde représentée sous forme d'image tridimensionnelle et (B) quelques exemples de spectres d'absorption transitoire femtoseconde d'une solution de P₁ (FF) dans le chloroforme. En insert, comparaison des spectres 1ps avant et 20ps après excitation par le faisceau de pompe.

La cinétique des différents processus mis en évidence précédemment est donnée en **Figure 3-9**. Les déclins d'absorption à 525nm (**dépopulation de S₀**) et 700nm (**absorption de S₁**) sont représentés en **Figure 3-9A** et ceux à 815nm (**absorption de S₁**) et 925nm (**émission stimulée**) en **Figure 3-9B**. Ces cinétiques résultent de coupes verticales de la **Figure 3-8A** aux longueurs d'onde d'intérêt.

S'agissant de la cinétique de disparition du signal négatif de dépopulation à 525nm, un ajustement numérique par une double exponentielle a permis de mettre en évidence deux temps caractéristiques pour ce processus ($1,95 \pm 0,02\text{ps}$ et $8,00 \pm 0,26\text{ps}$). Les facteurs pré-exponentiels sont pour leur part tous deux égaux à 0,50. Si l'on s'attache à la dynamique de l'état excité, on retrouve pour la décroissance à 700nm (excentrée par rapport au maximum à 730nm) des temps caractéristiques proches des précédents avec une composante courte à $2,16 \pm 0,03\text{ps}$ et une plus longue à $8,94 \pm 1,70\text{ps}$ de facteurs pré-exponentiels 0,96 et 0,04 respectivement. Pour ce qui est de la cinétique à 815nm, un déclin monoexponentiel de temps caractéristique $1,81 \pm 0,01\text{ps}$ a été déterminé. On notera par ailleurs qu'une valeur de $2,06 \pm 0,01\text{ps}$ a été mesurée pour le suivi de la cinétique à 730nm. Finalement, dans le cas de l'émission stimulée à 925nm, un ajustement numérique a montré que l'évolution temporelle pouvait être analysée par une fonction monoexponentielle de temps caractéristique $1,95 \pm 0,03\text{ps}$.

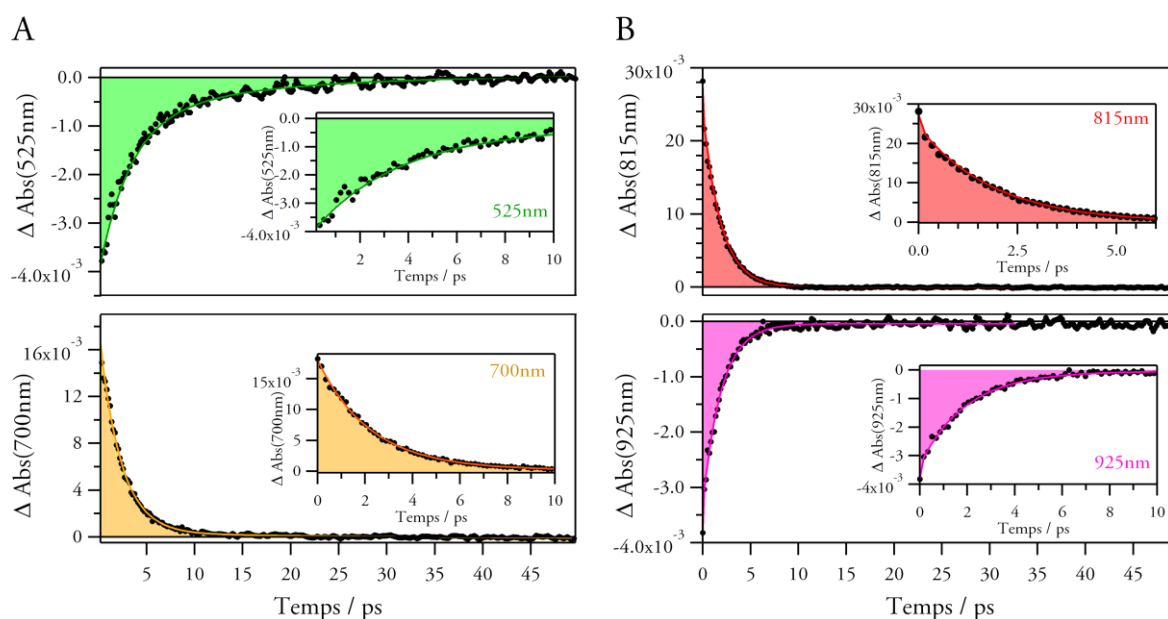


Figure 3-9 : Cinétiques (points noirs) extraites des spectres d'absorption transitoire à (A) 525nm (haut) et 700nm (bas) et (B) 815nm (haut) et 925nm (bas). En insert, cinétiques pour des temps courts. Pour chacune des cinétiques, la courbe en couleur représente le meilleur ajustement numérique en mono-ou bi-exponentielle.

De l'analyse de ces cinétiques peuvent être extraites plusieurs informations. D'une part, une composante de temps caractéristique d'environ **2ps** est dans tous les cas identifiable et constitue la composante majoritaire. Cette valeur est attribuée au **temps de vie de l'état excité S_1** , comme l'atteste la cinétique de l'émission stimulée. D'autre part, la composante plus longue de **8-9ps** est quant à elle attribuée au **retour vibrationnel (RV)** intervenant lors de la relaxation des états vibrationnels excités de S_0 (**Figure 3-10B**). En effet, lors du retour à l'état fondamental, la désactivation non-radiative peut conduire au peuplement d'états vibrationnels élevés de l'état fondamental. Les molécules dans ces états possèdent alors généralement un spectre d'absorption plus large décalé vers les plus grandes longueurs d'onde que pour l'état fondamental totalement relaxé.^{16,17} Les spectres transitoires obtenus soutiennent donc cette hypothèse dans la mesure où une partie du signal positif obtenu pour $\lambda > 620\text{nm}$ est localisé dans une région où l'état fondamental n'absorbe pas. Le processus de retour vibrationnel (thermalisation) au niveau vibrationnel fondamental peut alors durer quelques dizaines de picosecondes. La valeur obtenue dans notre cas (8-9ps) est en accord avec des valeurs caractéristiques de ce processus¹⁶⁻¹⁹ ainsi qu'avec des valeurs de la littérature concernant les composés photochromes.²⁰ Finalement, sachant que la bande à 525nm est attribuable à une dépopulation de l'état fondamental S_0 de la FF et qu'après une vingtaine de picosecondes ce signal a disparu, on peut en déduire qu'une excitation femtoseconde ne conduit à aucune formation notable de FO. En effet – comme nous le verrons dans le cas d'une excitation par un laser picoseconde – la formation de FO entraînerait la conservation d'une bande négative même après plusieurs secondes. Le faible rendement quantique de la réaction de cycloréversion ($1,3 \times 10^{-3}$) associé à la faible énergie par impulsion du laser femtoseconde (1,0 μJ par impulsion) explique l'absence de formation de FO.

En résumé, l'analyse des spectres d'absorption transitoire UV-Vis femtoseconde a permis d'évaluer le temps caractéristique de l'état excité (2ps) ainsi que celui de retour vibrationnel (8-9ps) (**Figure 3-10A**).

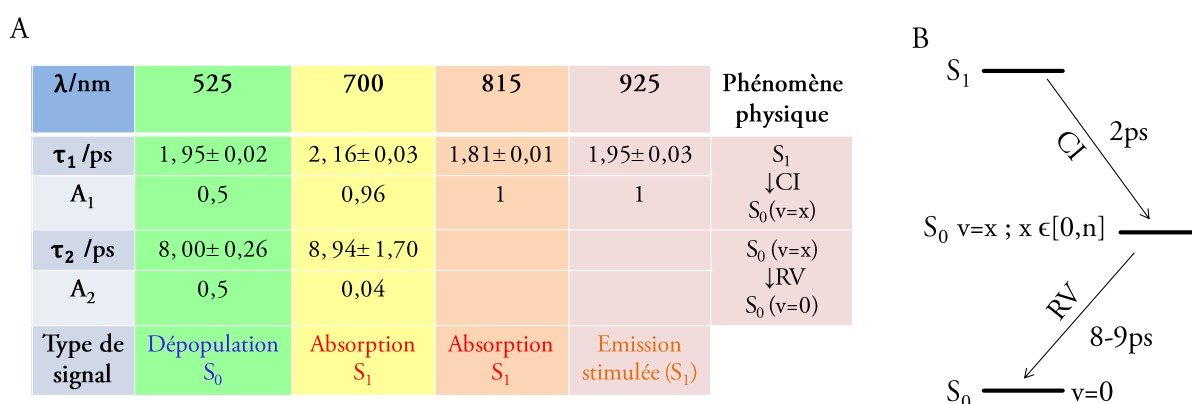


Figure 3-10 : (A) Récapitulatif des résultats obtenus par spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde UV-Visible pour le composé P₁(FF) en solution dans le chloroforme. (B) Schéma des différents processus mis en évidence (CI=Conversion Interne ; RV=Retour Vibrationnel).

3.2.2 Absorption transitoire picoseconde

Evolution temporelle des spectres d'absorption transitoire

Les spectres d'absorption transitoire de P₁ (FF) ont été obtenus pour une excitation à 532nm, d'énergie par impulsion 1,1mJ (0,35 mJ/mm², Ø=1mm). La concentration en P₁ dans le chloroforme est de 1,0×10⁻⁴ mol.L⁻¹. La largeur temporelle de l'impulsion est estimée à 16ps. La **Figure 3-11A** montre un échantillon de spectres d'absorption transitoire obtenu pour le composé P₁(FF) pour des délais entre la pompe et la sonde allant jusqu'à 120ps. La **Figure 3-11B** montre la comparaison des spectres normalisés à 570nm pour des temps de délai de 20ps et 120ps ainsi que l'image négative de la FF à l'état stationnaire (S₀). On observe l'apparition de bandes positives dans les régions $\lambda < 500\text{nm}$ et $650\text{nm} < \lambda < 870\text{nm}$ dès les premiers instants après l'excitation laser ainsi que d'une bande négative autour de 570nm. L'évolution temporelle des spectres se traduit par une diminution en intensité des bandes mentionnées. Comme dans le cas de l'excitation femtoseconde, la bande positive dans la région $650\text{nm} < \lambda < 870\text{nm}$ présente plusieurs composantes. Celles-ci semblent néanmoins beaucoup moins marquées que pour une excitation femtoseconde même si des maxima à 690nm, 760nm et 820nm peuvent être localisés (**Figure 3-11A**). Peu de variation avec le temps du rapport en intensité pour ces bandes est observée.

Par comparaison avec les résultats obtenus par une excitation femtoseconde, les bandes positives sont attribuables à l'état excité S₁ (**absorption**) et au retour vibrationnel (RV) alors que la bande négative est assignable au signal de **dépopulation de S₀** de l'état fondamental. Pour des temps supérieurs à 60ps, les spectres n'ont plus aucune bande positive (voir le spectre à 120ps, en rouge). En revanche, une bande négative entre 400 et 700nm est conservée après plusieurs centaines de picoseconde. Cette bande perdure pendant plusieurs secondes si la solution n'est pas agitée. Une irradiation dans l'UV permet de faire disparaître cette bande négative permanente. Par conséquent, il apparaît de manière claire que cette bande s'explique par la formation de FO.

Cette hypothèse est confortée par le fait que cette bande est similaire dans sa forme et sa localisation à celle de l'image négative de la bande visible du spectre stationnaire de la FF (**Figure 3-11B**). Nous pouvons donc en conclure que, contrairement au cas du laser femtoseconde, une excitation par un laser picoseconde conduit à la formation de FO en quantité significative par la réaction de cycloréversion comme cela a déjà été mentionné dans la littérature.^{6-15,21}

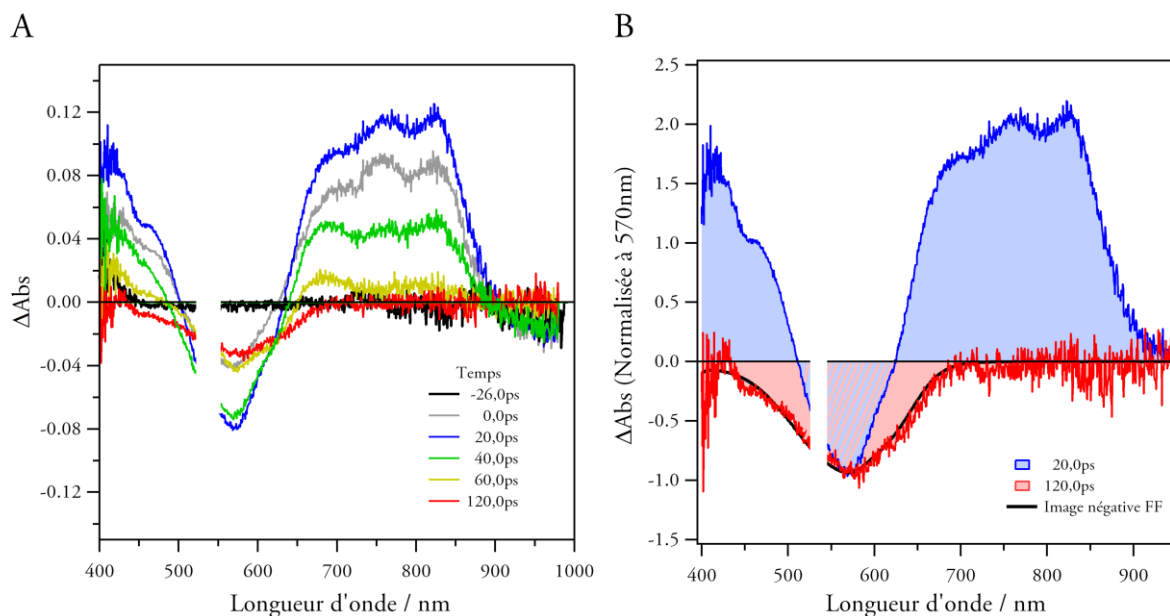


Figure 3-11 : (A) Spectres d'absorption transitoire picoseconde d'une solution de P_1 (FF) dans le chloroforme. (B) Comparaison des spectres pour des temps de délai de 20ps et 120ps et de l'image négative de la bande d'absorption dans le visible de la FF à l'état fondamental. Les spectres ont été normalisés à 570nm.

L'analyse des cinétiques à 580nm et 750nm pour une excitation picoseconde est donnée en **Figure 3-12A** et **Figure 3-12B**. Dans le cas de l'absorption à 750nm, le signal disparaît après environ 60ps. Le profil cinétique peut être reproduit numériquement en tenant compte de la largeur temporelle de l'impulsion (16ps). Le paramètre ajustable est alors la constante de temps de l'état excité et de la relaxation vibrationnelle. La courbe rouge représentée en **Figure 3-12B** constitue le meilleur ajustement numérique trouvé, correspondant à un temps caractéristique de 12ps. Cette valeur est compatible avec les résultats obtenus par une excitation femtoseconde dans la mesure où dans le cas actuel, les deux processus de désexcitation de l'état S_1 et de relaxation vibrationnelle ne peuvent être distingués à cause de la largeur temporelle d'impulsion du laser.

Pour ce qui est de la cinétique à 580nm (**dépopulation de S_0**), le signal ne revient pas à zéro et une bande négative persiste même après plusieurs centaines de picosecondes. La formation de la FO par la réaction de cycloréversion est à l'origine de ce phénomène. L'analyse numérique de l'évolution temporelle est alors effectuée en postulant un schéma d'excitation à un photon (Schéma 1, **Figure 3-6**) pour lequel la FF de P_1 peut soit relaxer à l'état fondamental de la FF (k_n), soit conduire à la formation de FO par la réaction photochrome (k_0). Dans ce cas le rendement quantique de cycloréversion $\Phi_0(S_1)$ apparent s'exprime par :

$$\phi_0(S_1) = \frac{k_0}{k_0 + k_n} \quad \text{Équation 3-3}$$

où k_n et k_0 sont respectivement les constantes de temps des processus de désexcitation à l'état fondamental de la FF et de la réaction photochrome FF→FO. Les ajustements numériques de $\Delta\text{Abs}=f(t)$ mentionnés en **Figure 3-12A** (traits pleins) ont été obtenus en considérant $1/(k_0 + k_n)$ comme fixe et égal à 12ps (d'après la valeur issue du traitement de la cinétique à 750nm mentionnée ci-avant) et en faisant varier k_0 . Les courbes de $\Delta\text{Abs}=f(t)$ théoriques sont tracées afin de sélectionner celle qui reproduit au mieux les résultats expérimentaux. On s'aperçoit que la valeur du rendement quantique obtenue sous irradiation continue ($1,3 \times 10^{-3}$) ne permet pas de reproduire la cinétique obtenue expérimentalement (courbe rouge, **Figure 3-12A**). Le meilleur ajustement est alors obtenu pour une valeur de rendement quantique apparent de $\phi_0=0,08$ (courbe bleue, **Figure 3-12A**).

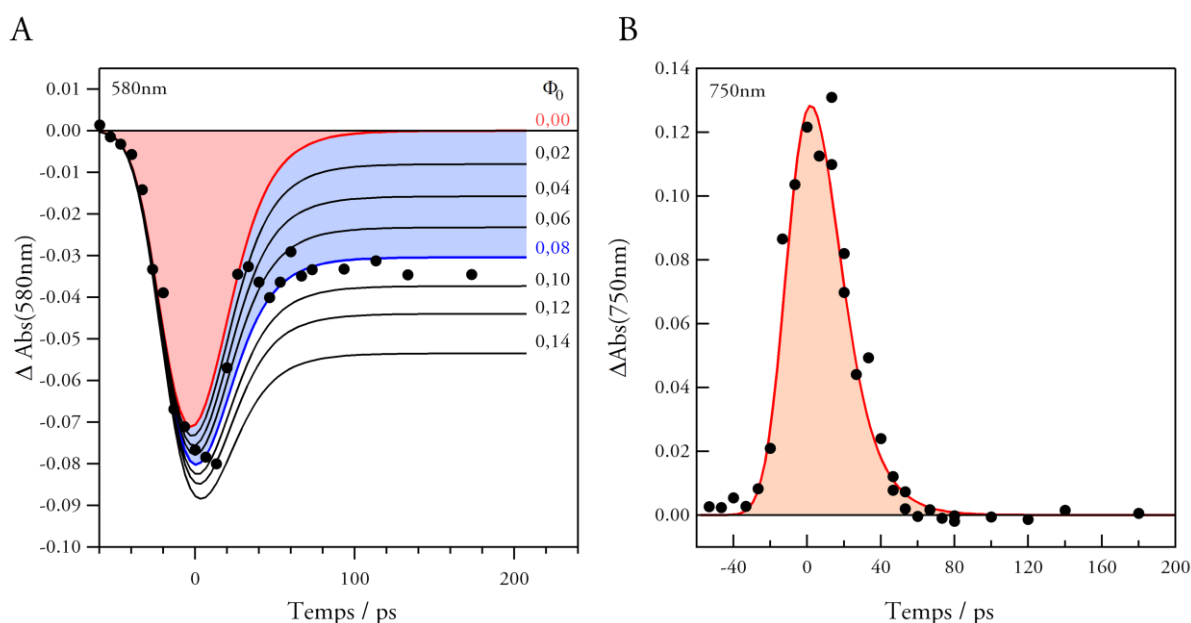


Figure 3-12 : Cinétiques extraites des spectres d'absorption à (A) 580nm et (B) 750nm. Les courbes continues de la Figure (A) correspondent aux courbes issues de calculs avec comme paramètre la constante cinétique k_0 de la réaction de cycloréversion. La courbe en rouge correspond à $\phi_0=0$ et celle en bleu à 0,08.

L'analyse de la dynamique par spectroscopie d'absorption transitoire picoseconde a donc permis de confirmer les constantes de temps pour les processus de désexcitation de l'état excité obtenues par spectroscopie femtoseconde. De plus, il apparaît qu'une irradiation par un laser picoseconde engendre une amélioration notable de la réaction de cycloréversion avec un rendement quantique apparent (0,08) supérieur de pratiquement deux ordres de grandeurs ($\times 60$) à celui obtenu par une irradiation continue ($1,3 \times 10^{-3}$).

Origine de l'amélioration du rendement quantique de photochromisme

Afin de comprendre l'origine de cette amélioration du rendement quantique, une étude de l'influence de l'intensité d'excitation sur l'efficacité de conversion α (**Équation 3-4**) et sur

ΔAbs (paragraphe 3.1.1) a été menée. La **Figure 3-13A** représente la relation entre l'intensité d'excitation (en mJ/mm^2) et l'efficacité de conversion de FF en FO mesurée à un délai temporel de 200ps, lorsque la réaction est terminée.

$$\alpha = \frac{-\Delta A_{\text{max}}(200\text{ps})}{A_{\text{max}}} \quad \text{Équation 3-4}$$

où $\Delta A_{\text{max}}(200\text{ps})$ et A_{max} sont respectivement l'absorption transitoire à un délai temporel de 200ps et l'absorbance à l'état fondamental à 570nm (**dépopulation de S_0**), maximum d'absorption dans le visible pour P_1 (FF) avant l'impulsion laser. On déduit alors de la **Figure 3-13A** (pour laquelle les deux axes x et y sont en échelle logarithmique) que α dépend de l'intensité à une puissance supérieure à 1,5 (pente du nuage de points) pour les faibles intensités d'excitations ($<0,7 \text{ mJ}/\text{mm}^2$). Pour des intensités plus élevées, l'efficacité de conversion évolue moins rapidement (effet de saturation). Il apparaît donc qu'un processus non-linéaire est susceptible d'intervenir. Dans le cas d'une irradiation par un laser picoseconde, comme nous l'avons vu au paragraphe 3.1.3, le mécanisme d'absorption à deux photons successifs est alors envisageable.

L'étude de la dépendance de l'absorption transitoire vis-à-vis de l'intensité d'excitation peut alors nous permettre de confirmer ou d'infirmer cette hypothèse. Dans cette optique, la **Figure 3-13B** décrit la relation entre l'absorption transitoire à 20ps et l'intensité d'excitation pour des longueurs d'onde d'observation à 570nm (**dépopulation de S_0**) et 750nm (**absorption de S_1**). Pour un délai de 20ps, l'intensité du spectre d'absorption transitoire de l'état S_1 se trouve être maximale et tous les processus mis en jeu encore inachevés. D'une part, pour l'absorption à 750nm, correspondant à l'état excité de P_1 (FF), on peut remarquer qu'une augmentation de l'intensité d'excitation conduit à un accroissement de l'absorbance pour des faibles valeurs d'intensité suivi d'une décroissance dès que cette dernière dépasse une valeur de $1\text{mJ}/\text{mm}^2$. L'état excité se dépeuple pour des valeurs importantes d'intensité d'excitation. D'autre part, l'absorption à 570nm, correspondant au signal de dépopulation, augmente de manière monotone avec l'intensité d'excitation, ce qui indique qu'aucune relaxation de l'état excité vers l'état fondamental (par exemple par émission stimulée) et ne permet pas d'expliquer la dépopulation de l'état S_1 aux fortes valeurs d'intensité d'excitation. La diminution observée à 750nm confirme alors la présence d'un mécanisme d'absorption à deux photons successifs capable d'expliquer l'amélioration de l'efficacité de la réaction photochrome par MGP (**Figure 3-14**).

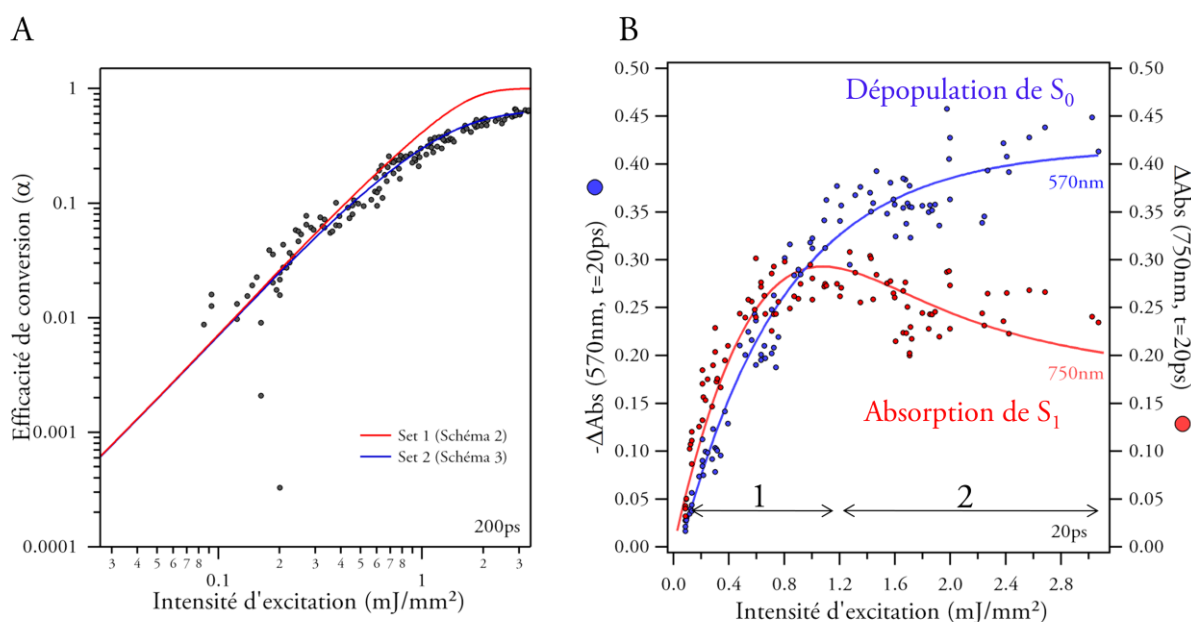


Figure 3-13 : (A) Dépendance en intensité de l'efficacité de conversion 200ps après l'excitation. Les lignes colorées correspondent à des calculs opérés avec les paramètres du Tableau 3-2. (B) Dépendance en intensité de $\Delta\text{Abs}(20\text{ps})$ après l'excitation pour des longueurs d'onde d'observation à 570nm (bleu) et 750nm (rouge). Les courbes continues colorées ne correspondent à aucun calcul et ne constituent que des supports visuels.

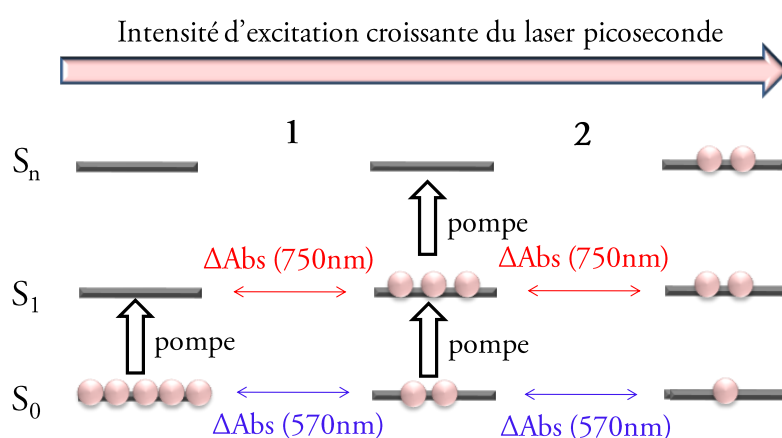


Figure 3-14 : Schéma explicatif de l'évolution de l'absorbance en fonction de l'intensité d'excitation à 750nm et 570nm dans la Figure 3-13B. $\Delta\text{Abs}(570\text{nm})$ croît de manière monotone avec l'intensité alors que $\Delta\text{Abs}(760\text{nm})$ atteint une valeur limite lorsqu'on augmente l'intensité.

Afin d'améliorer notre compréhension du phénomène de MGP et plus particulièrement d'évaluer l'état absorbant le deuxième photon lors du processus biphotonique, une expérience d'excitation par deux impulsions picosecondes à 532nm a été mise en œuvre. L'efficacité du processus de MPG en fonction du délai temporel entre les deux impulsions d'excitation a ensuite été évaluée. Le principe de l'expérience^{12,13} est détaillé en **Figure 3-15A**. Pour réaliser ce montage, une impulsion laser à 532nm est divisée en deux impulsions de même énergie ($1,2\text{mJ}/\text{mm}^2$) et l'une d'elles est envoyée vers une ligne à retard afin de la décaler temporellement (Δt). Ces deux impulsions jouent alors le rôle de pompe et la quantité d'espèces converties en FO (efficacité de la réaction de cycloréversion) est évaluée par la valeur de l'absorption transitoire à 570nm (bande de

dépopulation de S_0) après un temps de délai de 300ps entre la pompe 2 et l'impulsion de sonde. Pour ce délai temporel, la réaction de cycloréversion est achevée.

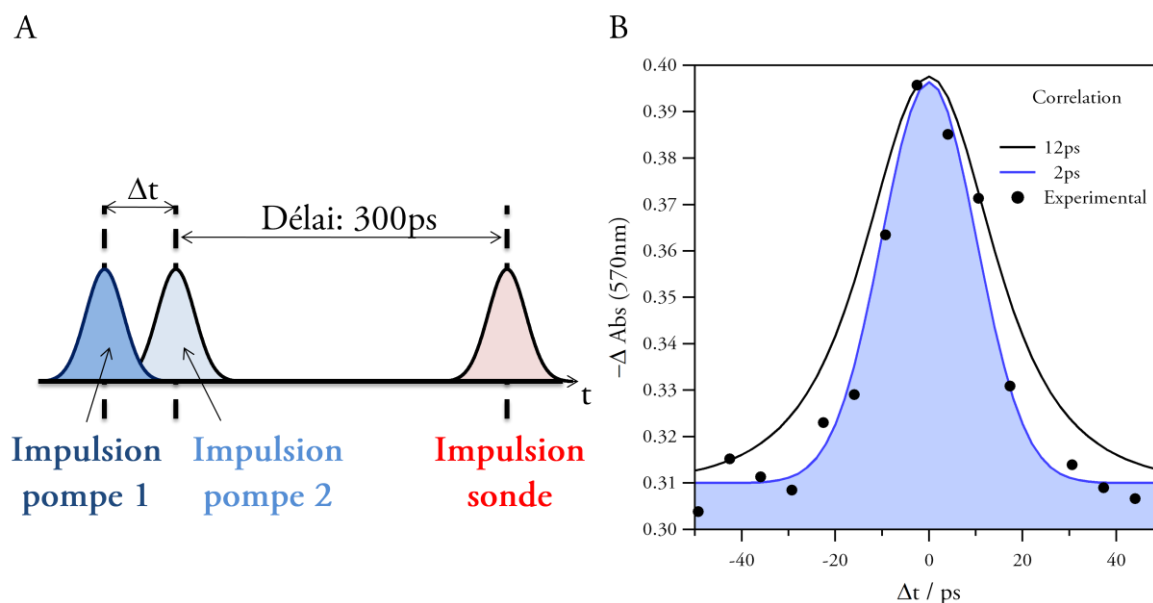


Figure 3-15 : (A) Schéma de l'expérience d'excitation à deux impulsions pompes picoseconde. Le délai entre la pompe 2 et la sonde a été fixée à 300ps. (B) Relation entre l'absorption transitoire à 570nm et le temps de délai entre les deux impulsions de pompe. Les courbes en noir et en bleu sont le résultat du calcul obtenu pour des temps caractéristiques de désexcitation de l'état excité de 12ps et 2ps.

La relation entre l'absorption transitoire à 570nm observée à 300ps et le temps de délai entre les impulsions d'excitation est donnée en **Figure 3-15B**. On observe alors que cette courbe montre un maximum lorsque les deux impulsions arrivent en même temps sur l'échantillon ($\Delta t=0$). Pour des délais plus grands ou plus faibles, l'efficacité diminue. Des calculs ont alors été effectués en considérant que les espèces intermédiaires produites par la première impulsion sont à nouveau excitées par la deuxième impulsion pour finalement peupler des états excités hauts en énergie et conduire à la réaction de cycloréversion. Pour ces simulations, le temps de vie de l'espèce intermédiaire est variable. La **Figure 3-15B** expose les résultats obtenus pour des temps de vie de 2ps (courbe bleue) et 12ps (courbe noire) qui sont les valeurs déterminées respectivement dans le cas d'un processus d'excitation de l'état excité respectivement sans et avec prise en compte de la relaxation vibrationnelle (cf paragraphe 3.2.1). On observe alors que le meilleur accord avec les données expérimentales est obtenu pour un temps de 2ps, la courbe correspondant à 12ps étant plus éloignée des résultats expérimentaux. On en déduit donc que l'état absorbant majoritairement le deuxième photon est l'état S_1 de durée de vie 2ps et participe donc à l'amélioration de l'efficacité de la réaction de photochromisme (MGP). En revanche, les états vibrationnels de l'état fondamental ($S_0, v \neq 0$) peuplés par relaxation de S_1 , ne contribuent pas au processus de MGP. En conclusion, l'absorption d'un premier photon permet de préparer l'état S_1 à une deuxième excitation et permet ainsi de peupler des états excités supérieurs S_n , ouvrant la voie à une réaction de photochromisme plus favorable.

Détermination du schéma réactionnel

Ayant établi de manière claire l'origine de l'amélioration du rendement quantique de cycloréversion comme le résultat d'un mécanisme d'absorption à deux photons successifs, il nous est apparu nécessaire de la quantifier par la détermination du rendement quantique de cycloréversion à partir d'un état excité S_n . Pour cela, nous avons ajusté numériquement la courbe de variation de α avec l'intensité d'excitation représentée en **Figure 3-13A**. Pour réaliser ces ajustements, un schéma faisant intervenir des états excités hauts en énergie atteints par absorption à deux photons successifs a été postulé (Schéma 2, **Figure 3-6**). Les paramètres variables sont ϵ_e (532nm), $\Phi_n(S_n)$ et $\Phi_0(S_n)$ représentant respectivement le coefficient d'absorption molaire de S_1 à 532nm, le rendement quantique de désexcitation de S_n vers S_1 et le rendement quantique de photochromisme à partir de S_n .

Pour obtenir le coefficient d'absorption molaire de S_1 à 532nm, ϵ_e (532nm) il est normalement nécessaire d'étudier les cinétiques des spectres d'absorption transitoire pour une excitation femtoseconde. L'absorption transitoire est alors donnée par :

$$\Delta\text{Abs}(t) = \left(\epsilon_e - \frac{k_n}{k_n + k_0} \epsilon_g \right) l C_{\text{ex}}(t) - \left(\epsilon_g \frac{k_0}{k_n + k_0} \right) l C_{\text{ex}}(0)$$

Molécules à l'état excité S_1 Molécules revenues à l'état fondamental S_0 Molécules formées par la réaction photochrome

Équation 3-5

où ϵ_e , ϵ_g sont respectivement les coefficients d'absorption molaire de l'état excité et de l'état fondamental, l le trajet optique de l'échantillon, k_n et k_0 les constantes de temps respectivement du processus de désactivation de S_1 vers S_0 et de la réaction de cycloréversion et $C_{\text{ex}}(t)$ la concentration à l'état excité. $C_{\text{ex}}(0)$ peut être déterminé par l'analyse des déclinés si le signal fait état d'un signal permanent mesuré pour de longs délais. Dans ce cas ce dernier est égal au second terme de l'expression. Finalement, on en déduit ϵ_e sachant que $\Delta A(0) = (\epsilon_e - \epsilon_g) l C_{\text{ex}}(0)$. Dans notre cas l'Équation 3-5 doit s'appliquer à $\lambda = 532\text{nm}$.

Toutefois, dans notre cas, le rendement quantique de la réaction de cycloréversion étant trop faible, aucun signal persistant n'est observé pour les signaux issus d'une excitation femtoseconde. Ainsi, la valeur de $\epsilon_e(532\text{nm})$ a été estimée par l'étude des spectres d'absorption transitoire de la **Figure 3-8B** de la manière suivante :

- Pour des temps courts après l'excitation, la FO n'est pas encore produite, l'absorption transitoire peut alors être vue comme $(\epsilon_e - \epsilon_g) l C_{\text{ext}}$.
- Par conséquent, la présence d'une bande négative à 532nm pour des délais inférieure à 0,5ps indique que ϵ_e (532nm) est inférieure à la valeur à ϵ_g (532nm) qui est égale à 8600 mol⁻¹.L.cm⁻¹.
- Par ailleurs l'existence d'un point isobestique à 508nm montre qu'à cette longueur d'onde les coefficients d'absorption molaire à l'état excité et fondamental sont égaux (7000 mol⁻¹.L.cm⁻¹).

On en déduit donc que ϵ_e (532nm) est donc compris entre $8600 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ et $7000 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$. Pour nos calculs une valeur de $8000 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ est apparue comme la plus adaptée pour reproduire au mieux le comportement expérimental de la courbe.

Le **Tableau 3-2** détaille les résultats obtenus en s'appuyant sur le **Schéma 2 (Figure 3-6)** avec $\Phi_n(S_n)$ et $\Phi_0(S_n)$ comme paramètres (**Set 1**). La courbe théorique correspondante est représentée en rouge dans la **Figure 3-13A**. Bien que la courbe soit en accord avec les données expérimentales pour des intensités d'excitation inférieure à $0,7 \text{ mJ/mm}^2$, une déviation importante apparaît pour des valeurs plus élevées d'intensité. Pour modéliser celle-ci, il est nécessaire de considérer un schéma mécanistique plus sophistiqué incluant notamment un processus de relaxation de l'état S_n vers un état électronique S'_1 (Schéma 3, **Figure 3-16**). Ce dernier processus est en compétition avec la réaction de cycloréversion. La désexcitation vers l'état S_1 est alors considérée comme négligeable et $\Phi_n(S_n)$ fixé à une valeur nulle. La présence d'un tel état (S'_1) au voisinage de l'état S_1 ainsi que son peuplement par absorption à deux photons successifs ont été démontrés par des calculs théoriques pour des composés comparables de la famille des diaryléthènes (cf Chapitre 5).^{22,23} De plus, l'accès à cet état est optiquement interdit à partir de l'état fondamental et ne conduit à aucune réaction photochrome. Des calculs s'appuyant sur le Schéma 3 ont alors été effectués avec comme variables d'ajustement $\Phi'_n(S_n)$, $\Phi_0(S_n)$ et $\tau(S'_1)$, où $\Phi'_n(S_n)$ et $\tau(S'_1)$ sont respectivement le rendement quantique de relaxation de S_n vers S'_1 et le temps caractéristique de l'état S'_1 . Les résultats obtenus sont reportés dans le **Tableau 3-2 (Set 2)** et la courbe correspondante représentée en bleu dans la **Figure 3-13A**. Dans ce cas, la courbe expérimentale est bien reproduite par les simulations numériques. Le mécanisme décrit par le Schéma 3 apparaît donc compatible avec les résultats expérimentaux.

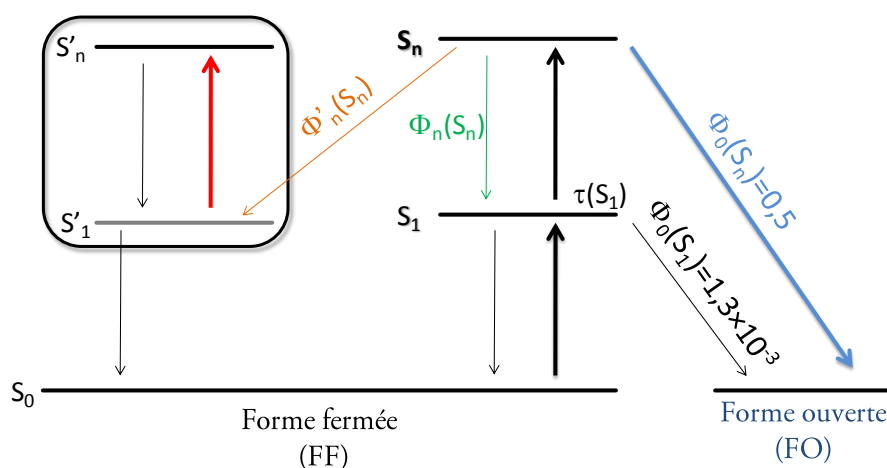


Schéma 3: Photochromisme par absorption à deux photons successifs et présence d'un état S'_1

Figure 3-16 : Schéma d'un processus d'absorption à deux photons successifs tenant compte de la présence d'un état S'_1 au voisinage de S_1 .

	$\Phi_0(S_1)$	$\tau(S_1)$ /ps	$\epsilon_g(532\text{nm})$ /mol ⁻¹ .L.cm ⁻¹	$\epsilon_c(532\text{nm})$ /mol ⁻¹ .L.cm ⁻¹	$\Phi_0(S_n)$	$\Phi_n(S_n)$	$\Phi'_n(S_n)$	$\tau(S'_1)$ /ps	Δt /ps	Δl /μm
Set 1	1,3×10 ⁻³	2,0	8600	8000	0,5	0,5	-	-	0,1	10,0
Set 2						-	0,5	20,0		

Tableau 3-2 : Paramètres utilisés pour les ajustements numériques de la Figure 3-13A.

En conclusion, dans le cas de la solution, un mécanisme d'absorption à deux photons successifs conduit à l'excitation de molécules P₁(FF) vers des états excités S_n hauts en énergie. A partir de ceux-ci, le mécanisme de MGP se trouve donc être observable en solution dans le chloroforme. Une amélioration de plus de deux ordres de grandeur (×380) de la réaction de cycloréversion par une irradiation laser picoseconde en comparaison d'une irradiation stationnaire est observable.

Une étude approfondie par spectroscopie transitoire femtoseconde et picoseconde a permis de mettre en évidence un phénomène de « Multiphoton Gated Photochromism » (MGP). L'analyse des spectres d'absorption transitoire femtoseconde a tout d'abord permis de déterminer le temps caractéristique de l'état excité S₁ (2ps) et de la relaxation vibrationnelle (RV) d'états vibrationnels excités vers l'état fondamental (8-9ps). Ces résultats ont été par la suite utilisés afin de modéliser les cinétiques obtenues par excitation picoseconde. La présence d'un signal négatif permanent vers 570nm a alors été interprétée par la formation de FO selon la réaction de cycloréversion. Une analyse de l'influence de l'intensité d'excitation picoseconde a ensuite été menée afin de démontrer la présence d'un phénomène d'absorption à deux photons successifs. Par ce processus, des états excités supérieurs sont atteints et ouvrent la voie à une réaction de photochromisme plus efficace qu'à partir de l'état excité S₁. Une excitation par deux impulsions de pompe a démontré que les molécules atteignant ces états proviennent exclusivement de l'état S₁. Par un mécanisme de MGP, l'efficacité de la réaction de cycloréversion apparente est améliorée de deux ordre de grandeur par rapport à une excitation à un photon.

3.3 Dynamique de la réaction de cycloréversion en nanoparticules

L'étude suivante a été menée sur des suspensions colloïdales de P_1 (FF) dans le DTAB ($0,08 \text{ mol.L}^{-1}$, $6 \times \text{CMC}$) obtenues par photofragmentation laser à 22 mJ.cm^{-2} pendant 8 minutes. Toutefois, par rapport au chapitre 2, la concentration en molécule de P_1 a été augmentée considérablement ($1,3 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) pour permettre son étude par spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde et picoseconde. Les suspensions préparées ont été analysées par DLS. Les particules présentent une taille médiane de 100nm et 80% d'entre elles possèdent une taille comprise entre 50nm et 300nm (cf Annexe 5). La légère différence de taille de particules comparée au chapitre 2 peut s'expliquer par la concentration différente en espèce P_1 lors de la photofragmentation laser et par l'utilisation d'un laser pulsé nanoseconde différent de celui utilisé pour l'étude présentée au chapitre 2 puisque ce travail a été réalisé au sein de l'équipe du Pr H. Miyasaka (Osaka University).

La réaction photochrome sous irradiation continue pour les solutions colloïdales du composé P_1 a été caractérisée au cours de la thèse de A. Spangenberg et publiée en 2009.²⁴ Il a été établi que les rendements quantiques pour les réactions de cyclisation et cycloréversion sont respectivement de 0,60 et $5,4 \times 10^{-4}$. L'ensemble des expériences en suspension colloïdale a été réalisé à température ambiante ($22 \pm 2^\circ \text{C}$). En revanche, les suspensions n'ont pas été préalablement dégazées sous flux de d'azote à cause de la présence de tensioactifs dans le milieu. Les résultats obtenus dans ce chapitre seront discutés et comparés à ceux obtenus en solution dans le chloroforme.

3.3.1 Absorption transitoire femtoseconde

De manière analogue à l'étude menée en solution (paragraphe 3.2), une étude par spectroscopie d'absorption femtoseconde a tout d'abord été mise en œuvre. Les spectres d'absorption transitoire de P_1 (FF) ont été obtenus dans des conditions identiques à l'étude en solution (3.2.1). Les **Figure 3-17A** et **Figure 3-17B** illustrent les résultats obtenus pour des suspensions colloïdales de P_1 (FF) avec respectivement la représentation tridimensionnelle de l'ensemble des spectres d'absorption transitoire et une sélection de spectres pour des délais allant de -5ps à 300ps.

On observe alors que l'allure des spectres est assez proche de celle obtenue pour la solution pendant la fenêtre de temps 0-20ps avec la présence de deux bandes positives dans les régions $\lambda < 500 \text{ nm}$ et $\lambda > 620 \text{ nm}$ et un signal négatif entre 510 et 550nm. De même, le signal positif pour $\lambda > 620 \text{ nm}$ est dédoublé en deux bandes centrées à 735nm et 815nm dont le rapport s'avère différent de celui en solution (prédominance de la bande à plus haute longueur d'onde en suspension de nanoparticules). En revanche aucun signal négatif n'est noté pour des longueurs d'onde supérieures à 850nm, signalant l'absence de processus d'**émission stimulée** de l'état excité S_1 . Par analogie avec l'étude menée en solution, les signaux positifs sont attribués à l'**absorption de S_1** et les états issus d'une relaxation vibrationnelle de l'état fondamental et le signal négatif à un signal de **dépopulation** de l'état fondamental. L'évolution temporelle de ces spectres est

également assez similaire à celle obtenue en solution dans le chloroforme : diminution de l'intensité des signaux positifs et négatifs lorsque le délai entre la pompe et la sonde augmente et présence de trois points isobestiques à 513nm, 632nm et 880nm. En revanche, pour des délais supérieurs à la centaine de picosecondes, un signal positif autour de 680nm persiste ainsi que le signal négatif de **dépopulation de S_0** (insert **Figure 3-17B**). De plus, le rapport entre les deux bandes du signal positif à $\lambda > 620\text{nm}$ varie avec le délai temporel.

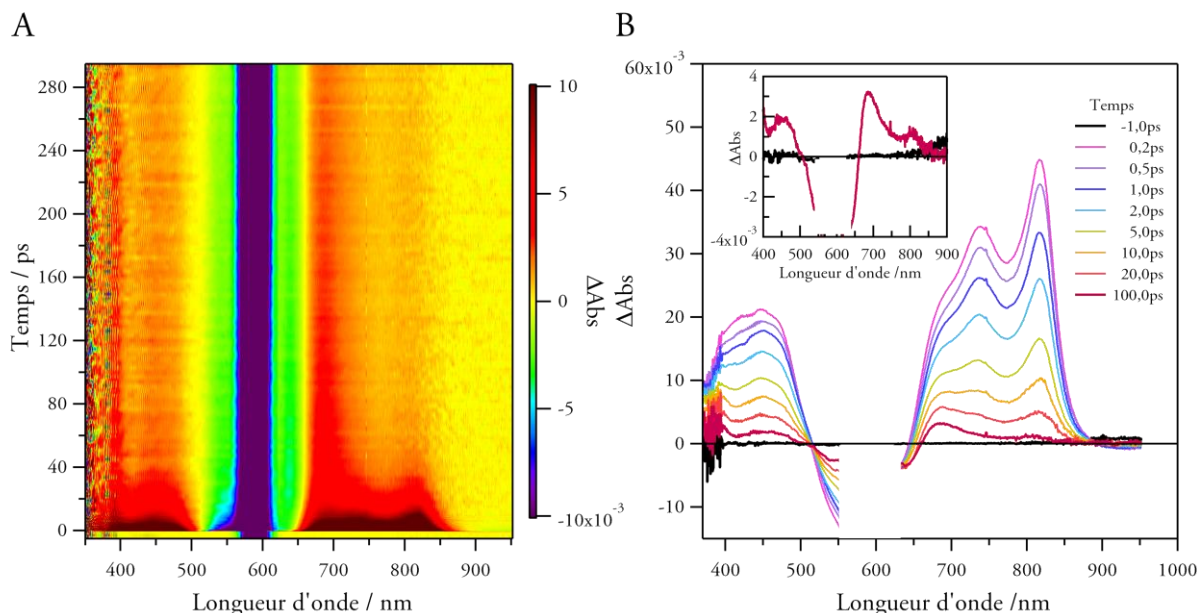


Figure 3-17 : (A) Evolution des spectres d'absorption transitoire femtoseconde représentée selon une image tridimensionnelle et (B) quelques exemples de spectres d'absorption transitoire femtoseconde d'une suspension colloïdale de P₁ (FF). En insert, comparaison des spectres 1ps avant et 100ps après excitation par le faisceau de pompe.

Les cinétiques des différents processus évoqués précédemment sont illustrées en **Figure 3-18**. Les déclin d'absorption transitoire ΔAbs à 525nm (**dépopulation de S_0**) et 680nm (**absorption de S_1** + bande positive persistante) sont représentés en **Figure 3-18A** et ceux à 725nm (**absorption de S_1** + extrémité de la bande positive persistante) et 815nm (**absorption de S_1**) en **Figure 3-18B**.

Concernant la cinétique de disparition du signal négatif de dépopulation à 525nm, un ajustement numérique par une double exponentielle n'a pas permis d'obtenir un accord suffisant avec les données expérimentales. Un déclin tri-exponentiel a donc été utilisé pour reproduire les résultats expérimentaux. Des temps caractéristiques de $1,85 \pm 0,2\text{ps}$, $11,8 \pm 1,5\text{ps}$ et $146 \pm 66\text{ps}$ et d'amplitudes respectives 0,48, 0,41 et 0,11 ont ainsi été obtenus. Il est important de noter que le signal ne revient pas à zéro même après plusieurs centaines de picosecondes ce qui montre que, contrairement au cas de la solution, une irradiation par un laser femtoseconde conduit à la formation de FO. La contribution de ce signal négatif permanent a été évaluée à 11% de l'absorption transitoire maximale à $t=0\text{ps}$.

Lorsqu'on s'attache à la dynamique de l'état excité, on remarque que pour la décroissance à 680nm, où le signal positif persistant est localisé, on retrouve des temps caractéristiques proches

de ceux trouvés ci-avant avec une composante courte à $1,85 \pm 0,3 \text{ps}$, une plus longue à $11,7 \pm 1,70 \text{ps}$ et une très longue de $189 \pm 15 \text{ps}$ pour des amplitudes respectives de $0,58$, $0,31$ et $0,11$. Les cinétiques à 725nm et 815nm sont peu affectées par la bande positive persistante et sont ajustables par des fonctions doublement exponentielles. Des temps caractéristiques de $1,9 \pm 0,03 \text{ps}$ ($0,63$) et $15,9 \pm 0,19 \text{ps}$ ($0,37$) à 725nm et $1,98 \pm 0,03 \text{ps}$ ($0,60$) et $13,6 \pm 0,12 \text{ps}$ ($0,40$) à 815nm ont ainsi été déterminés.

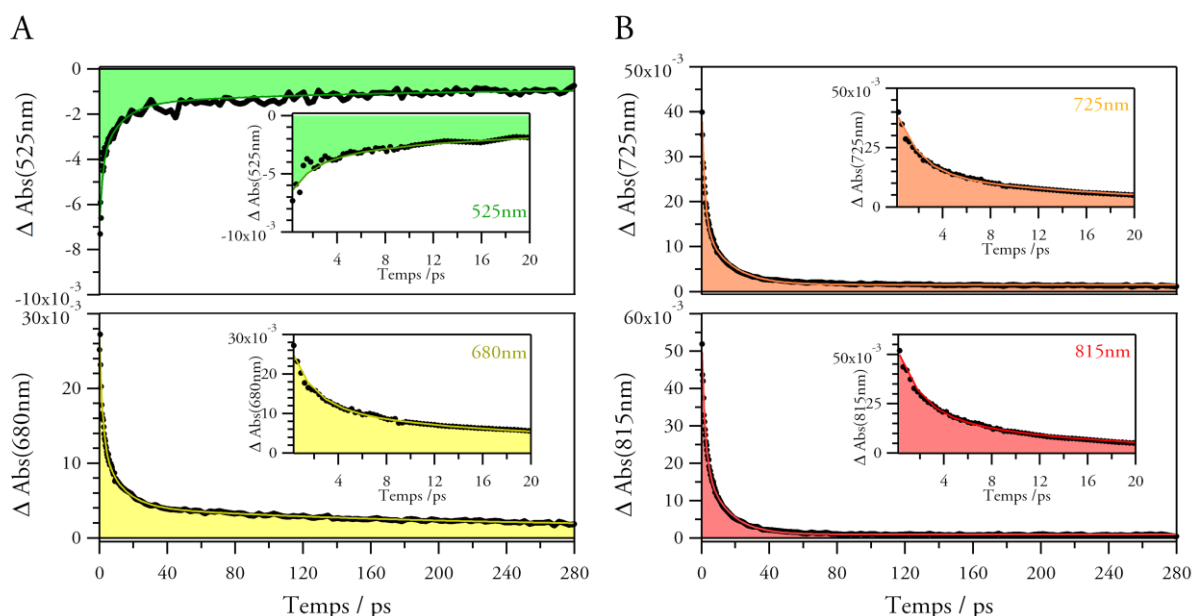


Figure 3-18 : Cinétiques (point noirs) extraites des spectres d'absorption transitoire à (A) 525nm (en haut) et 680nm (en bas) et (B) 725nm (en haut) et 815nm (en bas). En insert, cinétiques aux temps courts. Pour chacune des cinétiques la courbe en couleur représente le meilleur ajustement numérique trouvé.

L'analyse de ces cinétiques peut fournir des informations en comparaison des résultats obtenus pour la solution. D'une part, une composante à 2ps majoritaire et une composante plus longue entre 11 et 15ps sont déterminées systématiquement et attribuables respectivement à la durée de vie de l'état excité et à celle des états vibrationnels « chauds » peuplés par relaxation vibrationnelle (RV) que ce soit au niveau de S_0 ou de S_1 . L'augmentation notable de ce dernier temps par rapport à la solution peut être expliquée par une restriction des mouvements intramoléculaires en phase solide, réduisant les voies de désexcitation comme cela a déjà été montré.^{25,26} D'autre part, la contribution d'une composante longue (centaine de picosecondes) pour les cinétiques mesurées à 525nm et 680nm ainsi que la présence d'une bande positive persistante s'avère spécifique aux suspensions colloïdales. On attribue alors ce signal et le temps long correspondant à une relaxation vibrationnelle fortement contrainte au sein des nanoparticules pour les mêmes raisons qu'évoquées précédemment. Finalement le signal négatif permanent à 525nm permet d'envisager une éventuelle formation de FO sous irradiation femtoseconde et par conséquent un rendement quantique de la réaction de cycloréversion étonnamment élevé dans le cas des suspensions colloïdales.

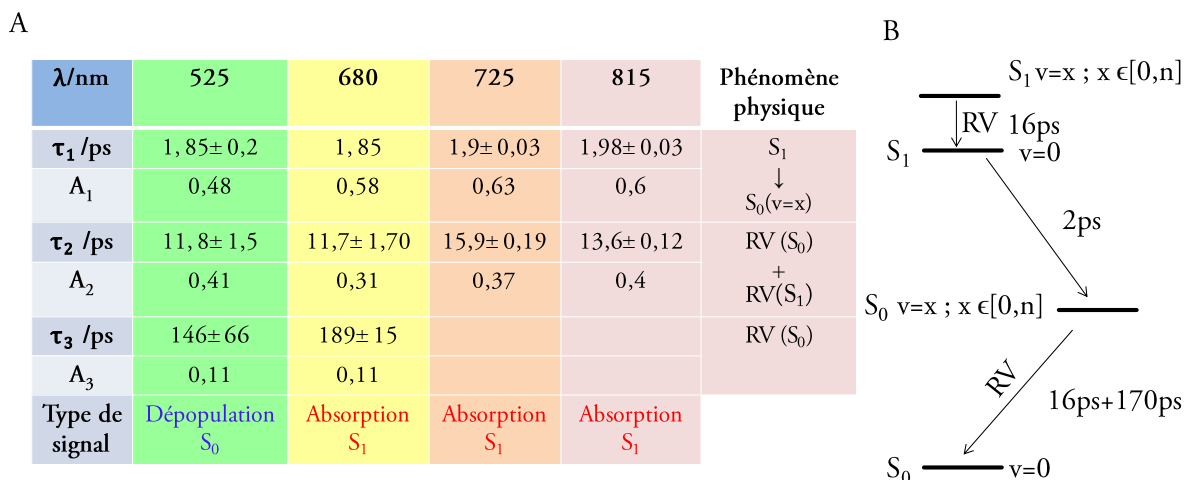


Figure 3-19 : (A) Tableau 3-récapitulatif des résultats obtenus par spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde UV-Visible pour une suspension colloïdale de $P_1(\text{FF})$. (B) Schéma des différents processus mis en évidence pour les nanoparticules.

3.3.2 Absorption transitoire picoseconde

Pour cette étude, les spectres d'absorption transitoire de $P_1(\text{FF})$ ont été obtenus pour une excitation à 532nm d'énergie par impulsion de $0,63\text{mJ}$ ($0,2\text{ mJ}/\text{mm}^2$, $\varnothing=1\text{mm}$). La solution a une concentration en P_1 de $1,0 \times 10^{-3}\text{ mol.L}^{-1}$. La largeur temporelle de l'impulsion est quant à elle estimée à 16ps comme dans le cas de la solution. La Figure 3-20A représente les spectres d'absorption transitoire obtenus pour une suspension colloïdale du composé $P_1(\text{FF})$ pour des délais entre la pompe et la sonde allant jusqu'à 160ps . La Figure 3-20B montre la comparaison des spectres normalisés à 580nm pour des temps de délai de $10, 20, 160\text{ps}$ et 2s ainsi que l'image négative de la FF (à l'état stationnaire).

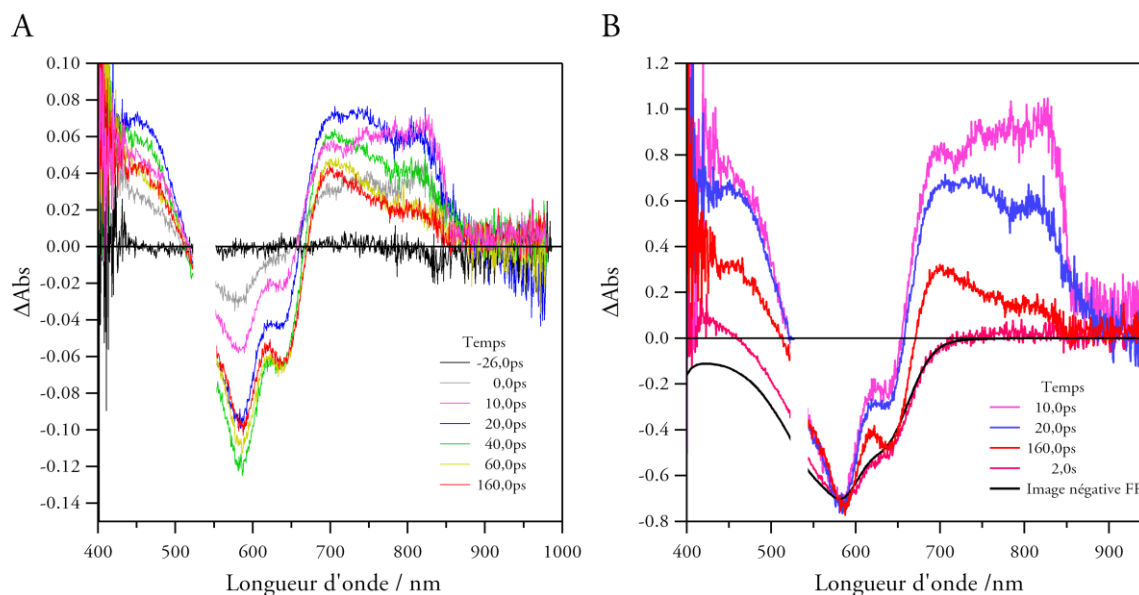


Figure 3-20 : (A) Spectres d'absorption transitoire picoseconde d'une suspension de $P_1(\text{FF})$. (B) Comparaison des spectres pour des temps de délai de 10ps , 20ps , 160ps et $2,0\text{s}$ et l'image négative de la FF à l'état fondamental. Les spectres ont été normalisés à 580nm .

Dès les premiers instants après l'excitation, on observe l'apparition de bandes positives dans les régions $\lambda < 500\text{nm}$ et $\lambda > 680\text{nm}$ ainsi que d'une bande négative autour de 580nm , de manière comparable aux résultats obtenus en solution. Ces bandes sont attribuables à l'absorption de S_1 et aux états relaxant vibrationnellement à l'état fondamental pour les bandes positives et au signal de dépopulation de S_0 pour la bande négative. Comme en solution, il existe plusieurs maxima dans la bande à $\lambda > 680\text{nm}$. Dans le cas présent, leurs maxima respectifs sont néanmoins difficilement déterminables. On note ensuite une diminution des bandes négatives et positives lorsque le temps de délai augmente. Un examen attentif de la **Figure 3-20B** montre une dissymétrie dans l'évolution des bandes constituant la bande positive à $\lambda > 680\text{nm}$. En effet, la bande située à 825nm décroît plus rapidement que sa voisine à 750nm et une composante à 700nm persiste plusieurs centaines de picosecondes après l'excitation comme dans le cas de l'excitation femtoseconde. Cette bande positive persistante est attribuée comme précédemment à l'absorption d'états vibrationnels « chauds » peuplés par relaxation vibrationnelle dans le cas d'une phase solide. Après plusieurs secondes, cette bande positive a disparu, mais une bande négative de dépopulation de S_0 peut être mise en évidence (**Figure 3-20B**). Comme dans le cas de la solution, celle-ci provient de la formation de FO par la réaction de cycloréversion, ce qui confirme le processus de MGP. Des perturbations liées à l'irradiation du milieu environnant (en particulier du tensioactif) en contact avec les nanoparticules sont susceptibles d'expliquer la petite déviation observée pour $\lambda < 580\text{nm}$ entre l'image négative et ΔAbs à $2,0\text{s}$.

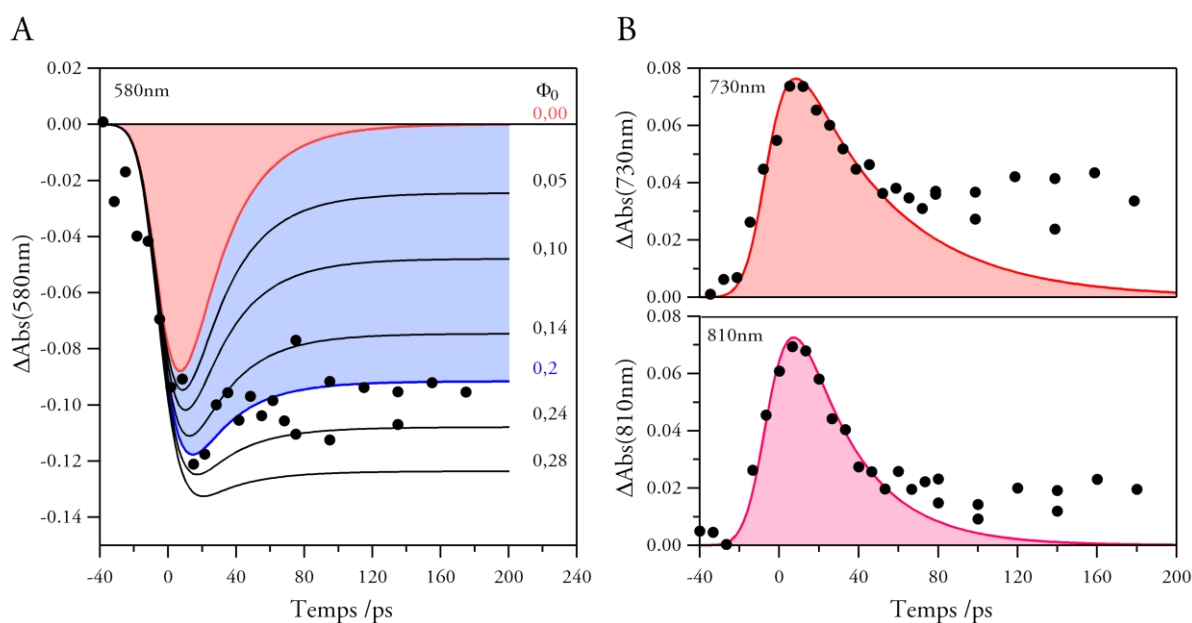


Figure 3-21 : Cinétiques extraites des spectres d'absorption transitoire à (A) 580nm , (B) 730nm et 810nm . Les courbes de la Figure (A) sont issues des calculs avec comme paramètre le rendement quantique de la réaction de cycloréversion. La courbe en rouge correspond à $\phi_0=0$ et celle en bleue à $0,2$.

Les profils des cinétiques à 580nm (dépopulation de S_0), 730nm (absorption de S_1) et 810nm (absorption de S_1) pour une excitation picoseconde sont donnés en **Figure 3-21**. On note alors que, dans le cas de l'absorption à 730nm et 810nm (**Figure 3-21B**), l'apparition rapide du signal pendant la durée d'impulsion est suivie par une décroissance pour finalement atteindre une valeur constante de $0,02-0,03$ après 50ps . Les profils cinétiques peuvent être reproduits

numériquement comme dans le cas de la solution avec une constante de temps de l'état excité et de la relaxation vibrationnelle comme seuls paramètres à ces longueurs d'onde. Les courbes rouge et mauve présentées en **Figure 3-21B** constituent les meilleurs ajustements numériques respectivement à 730nm et 810nm sans tenir compte de l'influence de la bande positive persistante (pour $t < 50\text{ps}$). Des valeurs de temps caractéristiques de 50ps et 25ps sont obtenues respectivement pour 730nm et 810nm. Ces valeurs sont nettement supérieures à celles obtenues en solution (12ps) et se rapprochent de celles obtenues pour des diaryléthènes en phase solide.^{13,14} Par ailleurs, dans le cas de la cinétique à 810nm, la valeur de 25ps est de l'ordre de grandeur de la combinaison des constantes de désexcitation de S_1 (1,98ps,) et de RV (13,6ps) obtenus par spectroscopie d'absorption femtoseconde (cf paragraphe 3.3.1). On considère de plus que la perturbation de la bande persistante à 700nm engendre une incertitude non négligeable sur la valeur de 25ps.

Par ailleurs, le signal d'absorption transitoire à 580nm (**dépopulation de S_0**) ne retourne pas à zéro. Une bande négative perdure même après plusieurs centaines de picosecondes, ce qui révèle la formation de la FO par la réaction de cycloréversion. Comme dans le cas de la solution, l'évolution temporelle est ajustée numériquement en utilisant le modèle décrit par le Schéma 1 de la **Figure 3-6**. Les courbes calculées numériquement sont mentionnées en **Figure 3-21A** (traits pleins) et ont été obtenues en considérant $1/(k_0 + k_n)$ égal à 25ps, en accord avec la valeur issue du traitement du profil de la cinétique à 810nm mentionné ci-avant. Le meilleur ajustement numérique est alors obtenu pour une valeur de rendement quantique apparent de cycloréversion de $\phi_0=0,2$ (courbe bleue, **Figure 3-21A**). On constate que le rendement quantique déterminé sous irradiation stationnaire ($5,4 \times 10^{-4}$) est largement inférieur à l'observation expérimentale sous excitation laser picoseconde.

Ainsi, comme dans le cas de la solution, une augmentation remarquable de l'efficacité de la réaction de cycloréversion est observée par une irradiation *via* un laser pulsé picoseconde (400 fois). Par analogie avec l'étude effectuée en solution, il apparaît légitime d'estimer qu'un processus de MGP est à l'origine de ce phénomène. Toutefois, aucune étude de la dépendance en intensité par une excitation pulsée picoseconde n'a pu être menée. En effet, pour des intensités supérieures à $1,2\text{mJ}/\text{mm}^2$, le spectre d'absorption transitoire fait apparaître un signal positif pour l'ensemble des longueurs d'onde que nous avons attribué à une perturbation du milieu environnant et plus particulièrement du tensioactif. Les résultats restent néanmoins favorables à une interprétation de mécanisme *via* un processus d'absorption à deux photons successifs.

L'étude par absorption transitoire femtoseconde et picoseconde UV-Vis a été réalisée pour des suspensions colloïdales de $P_1(\text{FF})$. Si des similitudes spectrales avec la solution apparaissent évidentes, l'étude des cinétiques femtosecondes a permis de monter l'apparition d'un phénomène de longue durée de vie (environ 140-190ps), assimilable à une relaxation vibrationnelle au sein des nanoparticules ainsi que la persistance d'un signal positif vers 700nm après plusieurs centaines de picosecondes. Par ailleurs, contrairement à la solution, un signal négatif vers 580nm est conservé, indiquant la formation de FO par la réaction de cycloréversion par une excitation femtoseconde. La réaction photochrome est exaltée par rapport à la solution comme le confirme également l'étude des spectres et des cinétiques par une excitation picoseconde. Un rendement quantique apparent de 0,2 est alors déterminé, représentant une amélioration plus de deux ordres de grandeur par rapport à une irradiation stationnaire (370 fois).

3.4 Etude comparative de la solution et des nanoparticules : influence de l'annihilation S_1 - S_1

Les études de spectroscopie d'absorption transitoire picoseconde et femtoseconde menées sur le composé $P_1(\text{FF})$ en solution dans le chloroforme (paragraphe 3.2) et en nanoparticules (paragraphe 3.3) nous ont permis de dégager quelques particularités liées à l'échelle nanométrique. Ainsi, nous avons pu noter que :

1. Sous **irradiation laser picoseconde**, une exaltation de l'efficacité de la réaction de cycloréversion a lieu tant en solution qu'en suspension colloïdale de nanoparticules. Cette amélioration s'avère plus importante dans ce dernier cas. Pour justifier ce phénomène d'exaltation, un processus de MGP a été démontré en solution dans le chloroforme (paragraphe 3.2). Dans le cas des nanoparticules, ce dernier mécanisme, s'il n'a pu être complètement vérifié, reste néanmoins envisageable mais est insuffisant pour expliquer la grande efficacité de la réaction de cycloréversion à l'échelle nanométrique.
2. Sous **irradiation laser femtoseconde**, une exaltation de l'efficacité de la réaction de cycloréversion est observée en suspension colloïdale, contrairement à la solution. Pour expliquer cela, un processus d'absorption à deux photons successifs s'avère peu probable d'une part à cause de la faible durée d'impulsion (cf paragraphe 3.1.2) et d'autre part parce que l'absorption du deuxième photon par une molécule excitée et en compétition avec l'absorption de molécules à l'état fondamental. (cf paragraphe 3.2.2 et **Figure 3-14**).

Nous avons donc été amenés à envisager d'autres mécanismes pouvant expliquer ces constations expérimentales. Par conséquent, une analyse de l'influence de l'intensité d'excitation femtoseconde a été effectuée afin d'évaluer la possibilité d'une participation d'un processus d'annihilation S_1 - S_1 à l'exaltation de la réaction photochrome.

3.4.1 Le processus d'annihilation S_1 - S_1

Définition et principes

Dans le cas de systèmes contenant une grande densité de chromophores et dans des conditions d'irradiation assez forte, un mécanisme d'annihilation S_1 - S_1 peut avoir lieu. Comme illustré en **Figure 3-22**, lorsque deux molécules M_1 et M_2 voisines sont portées simultanément dans leur état excité S_1 , la relaxation de M_1 vers son état fondamental S_0 peut accompagner l'excitation de la molécule M_2 dans un état excité supérieur S_n .^{27,28} Dans certains cas, ce phénomène est modélisé par un mécanisme de type Förster (cf Chapitre 4) et nécessite la présence d'une espèce émettrice. Ceci n'est pas le cas du composé P_1 (uniquement photochrome). On peut alors noter que d'autres modèles s'appuyant sur la diffusion des excitons sont également décrits dans la littérature.²⁸

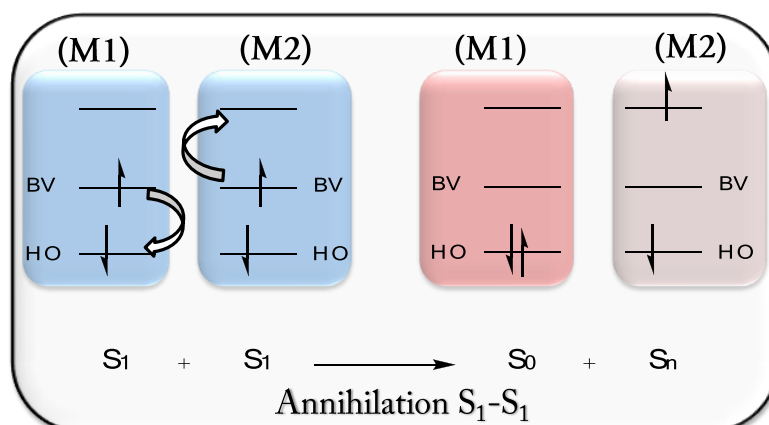


Figure 3-22 : Principe schématique du mécanisme d'annihilation S_1-S_1 .²⁷

L'efficacité d'un tel phénomène est proportionnelle au carré de l'intensité d'excitation et constitue donc un processus non-linéaire du second ordre. Une caractéristique importante de ce mécanisme consiste en la diminution du temps de vie de l'état excité S_1 . Ce type de processus a notamment été démontré dans le cas de la phase solide ou encore en polymère.²⁹ Finalement, pour que ce phénomène ait lieu, une distance réduite entre les molécules s'avère nécessaire. Toutefois, dans le cas des composés photochromes et plus particulièrement des diaryléthènes, aucune mise en évidence d'annihilation S_1-S_1 n'a pu être démontrée et sa participation à une éventuelle amélioration de l'efficacité de la réaction photochrome n'a jamais pu être mise en évidence.^{13,14} Concernant le composé $P_1(\text{FF})$, il a été démontré par diffraction de rayons-X que celui-ci cristallise dans un système monoclinique (cf Annexe 5).²⁴ Le paramètre de maille indique que les molécules sont espacées d'environ 8,8 Å au sein du cristal. Si on considère en première approximation les nanoparticules comme étant cristallines, cette distance est alors compatible avec l'établissement d'un processus d'annihilation S_1-S_1 au sein de celles-ci.

Equations mathématiques

Le phénomène d'annihilation S_1-S_1 consiste, à partir de l'état excité, de la relaxation simultanée d'un exciton vers l'état fondamental et d'un autre vers un état haut en énergie. Ce processus peut donc se traduire par l'équation suivante³⁰⁻³³ :

$$\frac{dC(t)}{dt} = G(t) - \frac{1}{\tau}C(t) - Na\gamma C(t)^2 \quad \text{Équation 3-6}$$

où $C(t)$ représente la concentration de molécules à l'état excité, τ le temps de déclin à l'état fondamental en l'absence d'annihilation, $G(t)$ le taux d'exciton générés, N_a le nombre d'Avogadro et γ la constante de temps d'annihilation.

La solution d'une telle équation est alors la suivante :

$$C(t) = \frac{C(0)\exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)}{1 + C(0)\frac{Na\gamma t}{\tau}\left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)\right)} \quad \text{Équation 3-7}$$

3.4.2 Influence de l'intensité d'excitation femtoseconde sur l'allure spectrale

Cas de la solution

Afin de mettre en évidence la présence éventuelle d'un phénomène d'annihilation S_1-S_1 , une étude de la dépendance des spectres d'absorption transitoire femtoseconde avec l'intensité d'excitation a été menée. La **Figure 3-23** représente les spectres obtenus pour différentes énergies d'excitations par impulsion (de 100nJ à 3000nJ) dans le cas du composé $P_1(\text{FF})$ dans une solution de chloroforme pour différents délais temporels entre la pompe et la sonde (0ps ; 2ps ; 5ps et 9ps). Les spectres normalisés sont tracés en insert des **Figure 3-23A** à **Figure 3-23CD** correspondant à chaque délai. De manière évidente, une augmentation de l'intensité d'excitation conduit à un accroissement global du signal détecté (**Figure 3-23A** à **Figure 3-23D**). Dans tous les cas, aucune influence de l'énergie d'excitation sur l'allure des spectres n'est observable. Aucune variation du rapport entre les bandes à 830nm et 750nm du signal positif n'est mesurée, ce qui indique que l'état excité n'est pas affecté par la variation de l'intensité d'excitation. Finalement, comme cela a déjà été mentionné au paragraphe 3.2.1, aucun signal n'est observé pour des délais supérieurs à 10ps, même pour des énergies élevées. En particulier, aucun signal négatif autour de 550nm ne persiste au-delà d'un délai de 10ps, ce qui démontre que même pour de fortes intensités d'excitation, la formation de FO n'est pas observable.

Cas des nanoparticules

Le même type d'étude a ensuite été mené pour une suspension colloïdale de $P_1(\text{FF})$ avec des énergies par impulsion s'étendant de 250nJ à 2000nJ. Les spectres d'absorption transitoire femtoseconde pour différentes énergies sont donnés en **Figure 3-24** pour des délais temporels de 0 ; 2 ; 10 ; 200ps (spectres normalisés en insert). Comme pour l'étude en solution, une augmentation de l'énergie d'excitation se traduit par un accroissement global du signal. En revanche, de profondes modifications de l'allure des spectres sont observées avec la variation de l'intensité d'excitation, en particulier dans la région $\lambda > 650\text{nm}$. En effet, dans le cas présent, le rapport entre les deux bandes du signal positif évolue en fonction de l'intensité d'excitation (**Figure 3-24A** à **Figure 3-24D**).

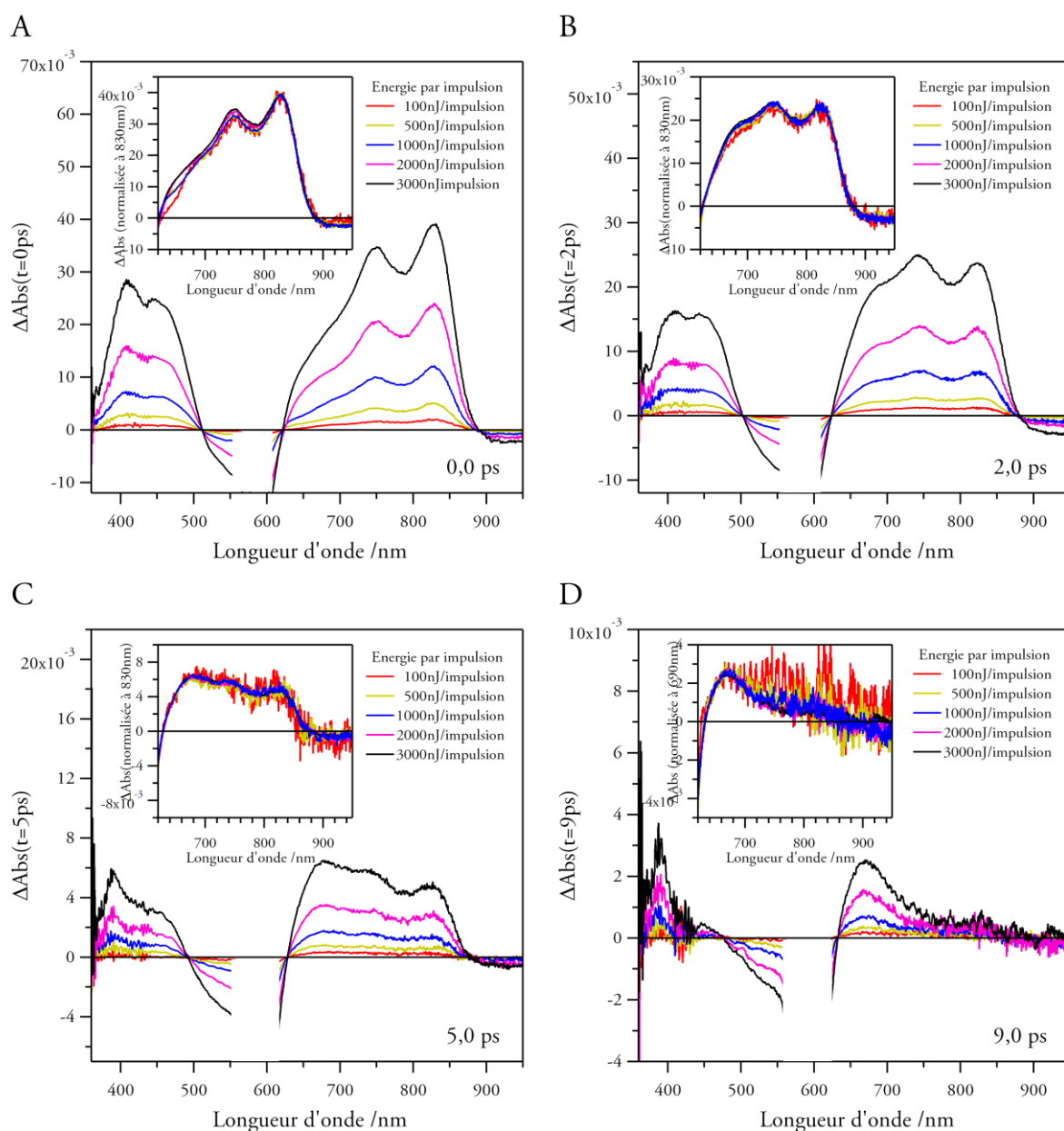


Figure 3-23 : Spectres d'absorption transitoire femtoseconde d'une solution de P₁ (FF) dans le chloroforme pour des énergies par impulsions variant de 100 nJ/impulsion jusqu'à 3 μJ/impulsion et des temps de délai de (A) 0 ps, (B) 2,0 ps, (C) 5,0 ps et (D) 9,0 ps. En insert sont représentés ces mêmes spectres normalisés à 830 nm pour (A), (B) et (C) et 690 nm pour (D). Pour un délai de 9,0 ps, le signal à 830 nm est très faible si bien que dans ce cas la normalisation a été effectuée à 690 nm.

On constate plus particulièrement que, plus l'énergie d'excitation augmente, plus la bande à faible longueur d'onde gagne en importance et plus le rapport entre les deux bandes se rapproche de l'unité. De plus, l'allure des spectres pour un temps de délai de 200 ps montre un signal positif persistant autour de 700 nm attribué à des états vibrationnellement excités qui relaxent très lentement (centaine de ps, cf paragraphe 3.3.1). L'importance de ce signal est accrue par une augmentation de l'énergie (**Figure 3-24D**). Par conséquent, ce signal peut affecter l'allure de la bande positive à $\lambda > 620$ nm, même pour des courts délais. Une augmentation de l'intensité d'excitation semble donc affecter l'état excité S₁ avec notamment un accroissement de l'intensité de la bande à 735 nm et du signal positif persistant à 700 nm.

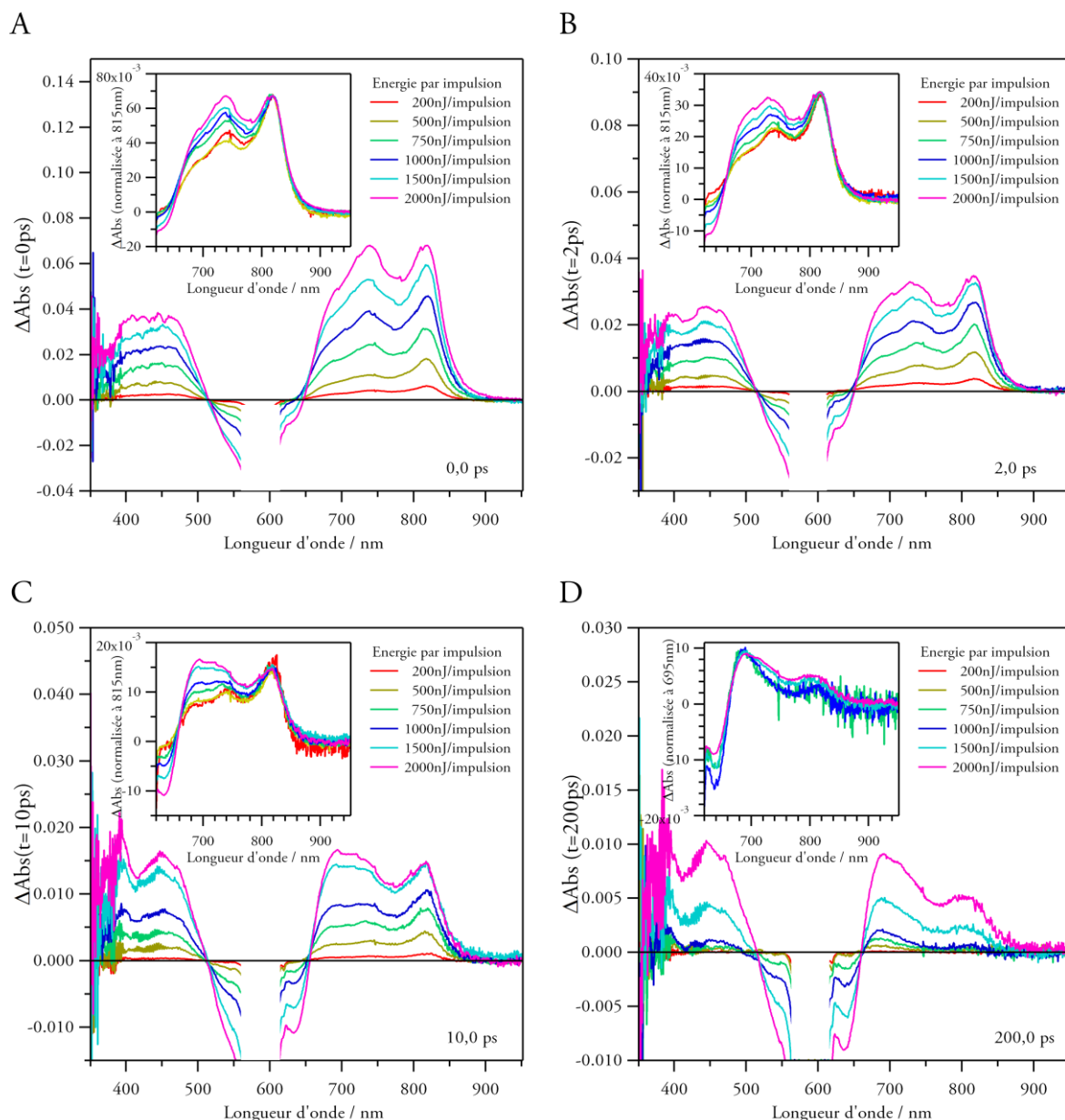


Figure 3-24: Spectres d'absorption transitoire femtoseconde d'une suspension colloïdale de P₁ (FF) pour des énergies par impulsion variant de 200nJ/impulsion jusqu'à 2μJ/impulsion et des temps de délai de (A) 0ps, (B) 2,0ps, (C) 10,0ps et (D) 200,0ps. En insert sont représentés ces mêmes spectres normalisés à 815nm dans les cas (A), (B) et (C) et 695nm dans le cas de (D). Dans ce dernier cas, les signaux pour des énergies de 200nJ/impulsion et 500nJ/impulsion étant trop faibles, aucune normalisation de ceux-ci n'a été effectuée.

Concernant le signal négatif permanent autour de 525nm lié à l'efficacité de la réaction de cycloréversion, on constate que son intensité devient de plus en plus importante avec celle de l'excitation (Figure 3-24D). La réaction de cycloréversion apparaît donc de plus en plus efficace.

En conclusion, si l'influence de l'intensité d'excitation sur l'allure des spectres s'avère quasiment négligeable en solution, la bande positive persistante (vers 700nm) et celle négative permanente (525nm) semblent s'intensifier lorsqu'on accroît l'énergie d'excitation dans le cas des nanoparticules. Dans cette dernière situation, l'allure des spectres est également affectée et le

rendement quantique de photochromisme considérablement amélioré par une augmentation de l'intensité d'excitation. L'analyse des cinétiques décrites dans le paragraphe suivant (3.4.3) pourra nous donner des informations sur l'origine de cette exaltation.

3.4.3 Influence de l'intensité d'excitation femtoseconde sur la cinétique

Pour quantifier une éventuelle participation d'un processus d'annihilation S_1-S_1 dans le processus de formation de la FO sous excitation laser femtoseconde, une analyse des cinétiques à 815nm correspondant au signal **d'absorption de S_1** a été réalisée tant en solution (**Figure 3-25A**) qu'en suspension de nanoparticules (**Figure 3-25B**) pour différentes énergies d'excitation. Les déclinés ont été normalisés à 1 au maximum (à $t=0$ ps). Comme décrit aux paragraphes 3.2.1 et 3.3.1, le temps de vie caractéristique de l'état excité S_1 a été évalué à environ 2ps. Par conséquent, une attention particulière a été portée à l'analyse de la composante de courte durée de vie. Les inserts des **Figure 3-25A** et **Figure 3-25B** se concentrent ainsi sur la cinétique pour des délais temporels courts.

Cinétiques à 815nm : absorption de S_1

Dans le cas de la solution, les déclinés à 815nm (**Figure 3-25A**) montrent une allure identique quelle que soit l'énergie d'excitation. En effet, dans tous les cas, un unique temps caractéristique de 1,8ps est mesuré et aucune influence de l'énergie d'excitation n'est observée. Ces résultats sont à rapprocher des observations effectuées au paragraphe précédent où aucun effet sur l'allure des spectres n'avait été noté. Enfin, ces cinétiques reviennent dans tous les cas à zéro après environ 10ps, ce qui démontre l'absence de signal positif persistant quelle que soit l'énergie d'excitation. A l'opposé, dans le cas d'une suspension colloïdale (**Figure 3-25B**), on peut remarquer que la variation de l'intensité d'excitation induit une variation notable des cinétiques. Un signal positif est également visible même pour des temps de délai de la centaine de picosecondes. On retrouve alors la bande positive caractéristique des nanoparticules, attribuée à une relaxation vibrationnelle propre à l'échelle nanométrique. Pour des énergies supérieures à 500nJ, on note ainsi une diminution du temps de vie de la contribution de temps courte (attribuable à la désexcitation de l'état excité S_1) avec l'intensité d'excitation (insert, **Figure 3-25B**). Ce phénomène peut être interprété comme la présence d'un processus d'annihilation S_1-S_1 conformément au paragraphe 3.4.1.

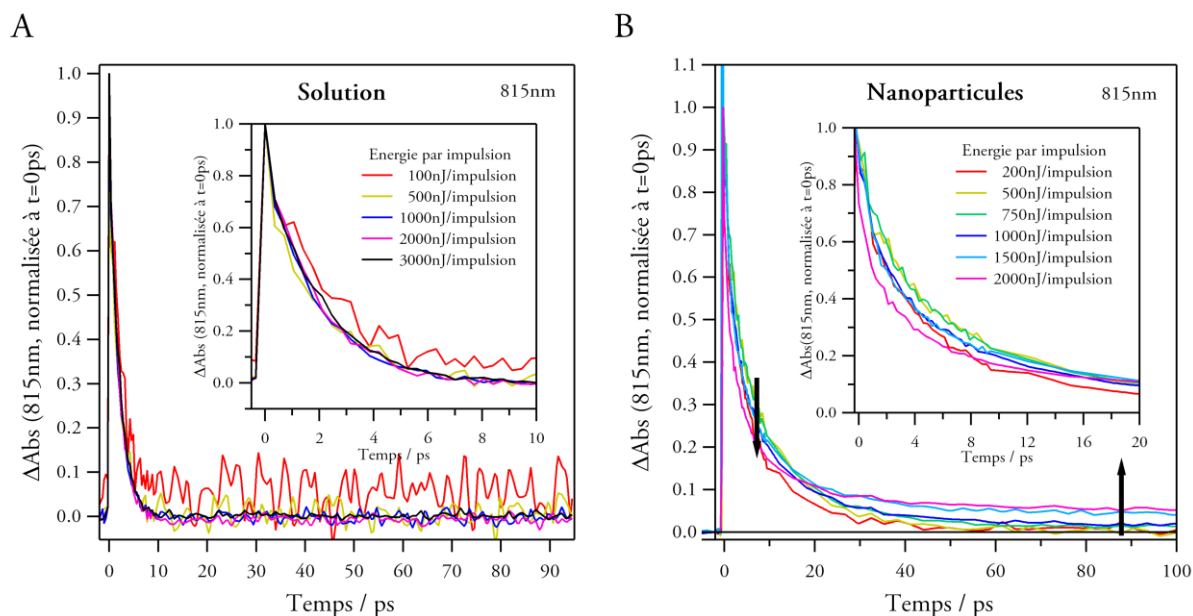


Figure 3-25 : Cinétiques à 815nm extraites des spectres d'absorption transitoire femtoseconde normalisées à $t=0\text{ps}$ pour des énergies par impulsion variables dans le cas (A) de la solution et (B) des nanoparticules. En insert, zoom sur les temps courts.

Cinétiques à 525nm : dépopulation de S_0

A 525nm, le signal est attribuable au signal de **dépopulation de S_0** et, dans le cas des nanoparticules, à l'efficacité de la réaction de cycloréversion. A ce titre, les **Figure 3-26A** et **Figure 3-26B** décrivent les cinétiques à 525nm pour différentes intensités d'excitation respectivement en solution et en nanoparticules.

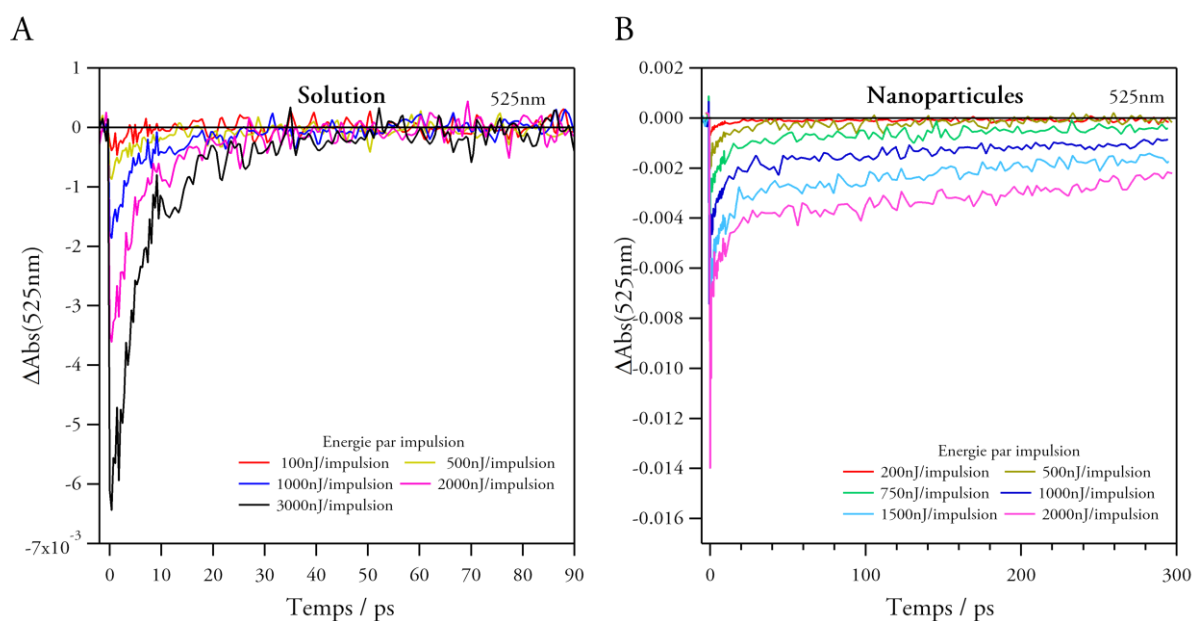


Figure 3-26 : Cinétiques à 525nm extraites des spectres d'absorption transitoire femtoseconde pour des énergies par impulsion variables dans le cas (A) de la solution et (B) des nanoparticules.

Dans le cas de la solution, pour des temps de délai supérieurs à 50ps, le signal retourne à zéro, indiquant que, quelle que soit l'intensité d'excitation, aucune amélioration de la réaction de photochromisme n'est observable. En revanche, en suspension colloïdale, la contribution du signal négatif permanent augmente avec l'intensité d'excitation.

Mise en évidence de l'annihilation S_1-S_1

Afin de confirmer la présence d'un phénomène d'annihilation S_1-S_1 , une analyse approfondie des déclin d'absorption transitoire pour les suspensions colloïdales a été effectuée en utilisant l'Équation 3-7 sous la forme suivante (puisque $Abs(t)=\epsilon dC(t)$):

$$\frac{1}{Abs(t)} = \left[\frac{1}{Abs(0)} + \frac{Na\gamma\tau}{\epsilon d} \right] \exp\left(\frac{t}{\tau}\right) - \frac{Na\gamma\tau}{\epsilon d} \quad \text{Équation 3-8}$$

où $Abs(t)$ représente l'absorbance au temps t , ϵ le coefficient d'extinction molaire, d le chemin optique (dans notre cas celui-ci a été estimé à 100nm), $C(0)$ représente la concentration de molécules à l'instant initial, τ le temps de déclin à l'état fondamental en l'absence d'annihilation, Na le nombre d'Avogadro et γ la constante de temps d'annihilation.

Par conséquent, pour les déclin à 815nm (non normalisés) les courbes $1/\Delta Abs(t)=f(\exp(t/\tau))$ ont été tracées pour chaque intensité d'excitation avec $\tau = 13ps$ (cf paragraphe 3.3.1) et sont données en **Figure 3-27A**.

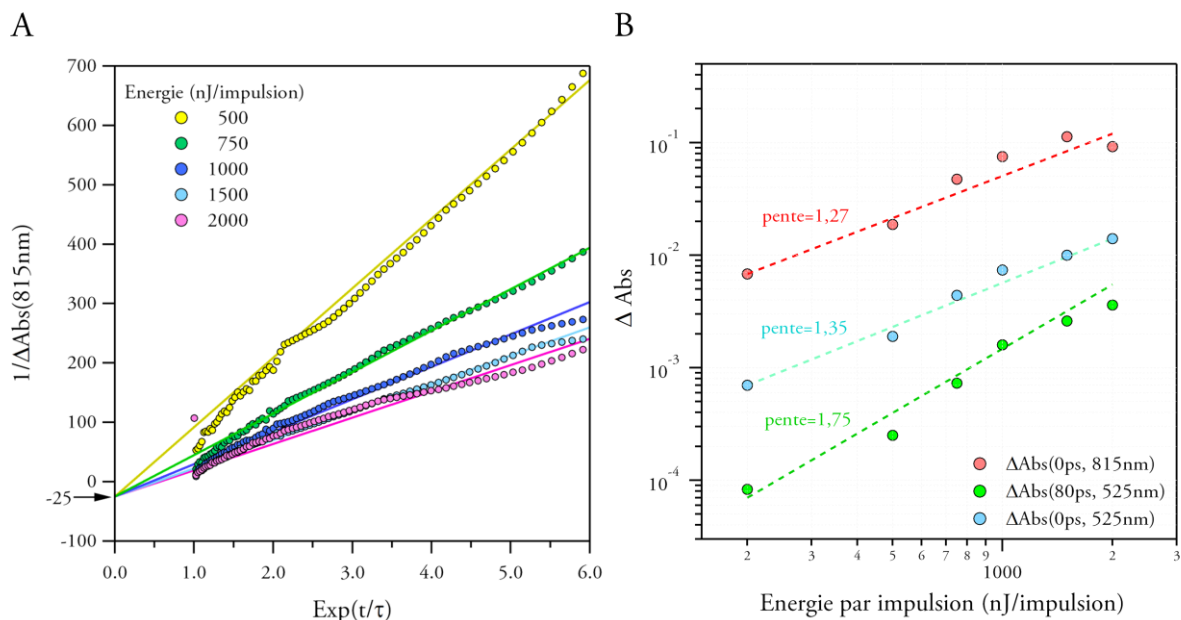


Figure 3-27 : (A) Tracé de $1/\Delta Abs=f(\exp(t/\tau))$ pour chaque intensité d'excitation. (B) Evolution de ΔAbs avec l'intensité d'excitation pour les déclin à 525nm (0ps et 80ps) et 815nm (0ps). Les axes des abscisses et des ordonnées sont en échelle logarithmique.

On note alors que toutes ces courbes peuvent être modélisées par des droites de pente $\left[\frac{1}{\epsilon dC(0)} + \frac{Na\gamma\tau}{\epsilon d} \right]$ et se rejoignant en une valeur commune de $1/\Delta Abs$ indépendante de l'intensité

d'excitation pour $\exp(t/\tau)=0$. Cette valeur est de -25. Ceci indique donc que les déclin à 815nm suivent la cinétique de l'Équation 3-6 pour chacune des intensités d'excitation et confirme par conséquent la présence d'un processus d'annihilation S_1-S_1 . De plus, en considérant que $\epsilon=20000 \text{ mol}^{-1}.\text{L}.\text{cm}^{-1}$ (coefficient d'extinction molaire de l'état excité à 815nm) et $d=100\text{nm}$, on obtient $\gamma=6,4\times 10^{-10}\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$, ce qui correspond à une valeur compatible avec celles rapportées dans la littérature.³⁰

Finalement, dans le cas des déclin à 525nm, on peut considérer que pour un temps de délai de 80ps, la réaction n'est pas encore achevée et que l'absorption transitoire dépend de l'annihilation S_1-S_1 . En revanche, l'absorption à $t=0\text{ps}$, tant à 525nm que 815nm, est quant à elle proportionnelle au nombre de molécules excitées (signal de dépopulation de S_0 et population de S_1) et donc à l'intensité d'excitation. Le tracé de l'évolution de l'absorbance en fonction de l'intensité d'excitation pour $\Delta\text{Abs}(0\text{ps})$ à 815nm et 525nm et $\Delta\text{Abs}(80\text{ps})$ à 525nm en échelle logarithmique (Figure 3-27B) peut alors nous donner des informations sur l'origine du signal permanent à 525nm. En effet, $\Delta\text{Abs}(0\text{ps})$ est linéairement dépendante de l'intensité d'excitation alors que $\Delta\text{Abs}(80\text{ps})$ à 525nm dépend quadratiquement de l'intensité. Ceci montre donc qu'un processus à deux photons est responsable de ce signal permanent et par conséquent de l'exaltation du rendement quantique de cycloréversion. Ainsi, même si des études complémentaires doivent être réalisées, plusieurs indices forts conduisent à envisager la présence d'un processus d'annihilation S_1-S_1 intervenant au sein des nanoparticules de $P_1(\text{FF})$, ce qui pourrait contribuer à une efficacité accrue de la réaction photochrome. Tout comme dans le cas de l'absorption à deux photons successifs, des états excités hauts en énergie (S_n) et très réactifs seraient atteints grâce à un tel mécanisme.

Nous pouvons donc légitimement penser que, dans le cas des nanoparticules, ce phénomène vient s'ajouter au processus d'absorption à deux photons successifs dans le cas d'une excitation picoseconde. Par conséquent, les états excités hauts en énergie (S_n) ouvrant la voie à une réaction de cycloréversion plus efficace sont atteints par une proportion plus importante de molécules excitées. Le rendement quantique de photochromisme s'en trouve encore amélioré. Le mécanisme de Multiphoton Gated Photochromism devient alors prépondérant.

En résumé, après avoir introduit le principe de l'annihilation S_1-S_1 , une étude de l'influence de l'intensité d'excitation sur les spectres d'absorption transitoire femtoseconde a été réalisée tant en solution qu'en suspensions colloïdales de nanoparticules. Les résultats ont alors été comparés afin de mettre en évidence ce phénomène au sein des nanoparticules. Tant l'allure des spectres que les cinétiques en solution et suspensions colloïdales sont sensiblement différentes. En effet, au contraire de la solution, on remarque pour des temps de délai assez longs (centaines de picosecondes), un signal positif vers 700nm et un signal de dépopulation vers 525nm sont observés, synonyme d'amélioration de la réaction de cycloréversion. En solution, aucune influence notable de l'intensité d'excitation n'a été notée. En revanche, pour les suspensions colloïdales, l'analyse de l'influence de l'intensité d'excitation a finalement permis de confirmer la présence d'un processus d'annihilation S_1-S_1 probablement partiellement responsable de l'exaltation du rendement quantique sous irradiation picoseconde et femtoseconde.

3.5 Conclusion et perspectives

Dans le cas de la solution (chloroforme), l'analyse des spectres d'absorption transitoire femtoseconde a tout d'abord permis de déterminer le temps caractéristique de l'état excité (2ps) et de la relaxation vibrationnelle de l'état fondamental (8-9ps). Une étude par spectroscopie d'absorption transitoire picoseconde a été effectuée pour laquelle une amélioration de l'efficacité de la réaction de cycloréversion a pu être observée. Une analyse de l'influence de l'intensité d'excitation picoseconde a ensuite été mise en œuvre afin de démontrer la présence d'un phénomène d'absorption à deux photons successifs. Par ce processus, des états excités hauts en énergie sont atteints et ouvre la voie à une réaction de photochromisme facilitée. Par un mécanisme de « Multiphoton Gated Photochromism », l'efficacité de la réaction de cycloréversion est améliorée de plus de deux ordres de grandeur par rapport à une excitation stationnaire en solution.

Dans le cas des suspensions colloïdales, une étude similaire à la précédente a été entreprise tant par absorption transitoire femtoseconde et picoseconde. Un phénomène de longue durée de vie (environ 170ps), assimilable à une relaxation vibrationnelle au sein des nanoparticules et la présence d'un signal positif persistant vers 700nm ont été mis en évidence. Contrairement à la solution, sous irradiation femtoseconde, un signal négatif vers 520nm est conservé, signalant la formation de FO par la réaction de cycloréversion. Un rendement quantique apparent de 0,2 est alors déterminé, représentant une amélioration plus de trois ordres de grandeur par rapport à une irradiation stationnaire.

En dernier lieu, afin d'identifier les origines d'une telle exaltation de l'efficacité à l'échelle nanométrique, une étude de l'influence de l'intensité d'excitation sur les spectres d'absorption transitoire femtoseconde a été réalisée en solution et nanoparticules. En solution, aucune influence notable de l'intensité d'excitation n'a été notée tant sur l'allure des spectres que les cinétiques des signaux d'absorption et dépopulation. En revanche, dans le cas des nanoparticules, des analyses approfondies des déclin ont permis de mettre en évidence la présence d'un processus d'annihilation S_1-S_1 pouvant, tout comme l'absorption à deux photons successifs, conduire à peupler des états excités hauts en énergie (S_n) plus favorables à l'établissement de la réaction de cycloréversion. Dans le cas d'une excitation femtoseconde, ce processus pourrait permettre d'expliquer l'efficacité remarquable de la réaction de cycloréversion. Toutefois, des analyses complémentaires sont en cours afin de confirmer cette dernière hypothèse.

Références

- (1) Bloembergen, N. *Reviews of Modern Physics* **1999**, *71*, S283-S287.
- (2) Spence, D. E.; Kean, P. N.; Sibbett, W. *Optics Letters* **1991**, *16*, 42-44.
- (3) Bhattacharjee, Y. *Nature* **2001**, *412*, 474-476.
- (4) Zewail, A. H. *Pure and Applied Chemistry* **2000**, *72*, 2219-2231.
- (5) Debus, B. *Rapport de fin d'études- Département IC2M -, LASIR, Laboratoire de Spectroscopie Infrarouge et Raman, Université Lille 1*, 2010.
- (6) Murakami, M.; Miyasaka, H.; Okada, T.; Kobatake, S.; Irie, M. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 14764-14772.
- (7) Miyasaka, H.; Murakami, M.; Itaya, A.; Guillaumont, D.; Nakamura, S.; Irie, M. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 753-754.
- (8) Miyasaka, H.; Murakami, M.; Okada, T.; Nagata, Y.; Itaya, A.; Kobatake, S.; Irie, M. *Chemical Physics Letters* **2003**, *371*, 40-48.
- (9) Ishibashi, Y.; Mukaida, M.; Falkenstrom, M.; Miyasaka, H.; Kobatake, S.; Irie, M. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2009**, *11*, 2640-2648.
- (10) Ishibashi, Y.; Okuno, K.; Ota, C.; Umesato, T.; Katayama, T.; Murakami, M.; Kobatake, S.; Irie, M.; Miyasaka, H. *Photochem Photobiol Sci* **2010**, *9*, 172-80.
- (11) Ishibashi, Y.; Murakami, M.; Miyasaka, H.; Kobatake, S.; Irie, M.; Yokoyama, Y. *Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 2730-2737.
- (12) Ishibashi, Y.; Katayama, T.; Ota, C.; Kobatake, S.; Irie, M.; Yokoyama, Y.; Miyasaka, H. *New Journal of Chemistry* **2009**, *33*, 1409-1419.
- (13) Tani, K.; Ishibashi, Y.; Miyasaka, H.; Kobatake, S.; Irie, M. *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 11150-11157.
- (14) Ishibashi, Y.; Tani, K.; Miyasaka, H.; Kobatake, S.; Irie, M. *Chemical Physics Letters* **2007**, *437*, 243-247.
- (15) Ryo, S.; Ishibashi, Y.; Murakami, M.; Miyasaka, H.; Kobatake, S.; Irie, M. *Journal of Physical Organic Chemistry* **2007**, *20*, 953-959.
- (16) Greene, B. I.; Hochstrasser, R. M.; Weisman, R. B. *Journal of Chemical Physics* **1979**, *70*, 1247-1259.
- (17) Miyasaka, H.; Hagihara, M.; Okada, T.; Mataga, N. *Chemical Physics Letters* **1992**, *188*, 259-264.
- (18) Iwata, K.; Hamaguchi, H. *Journal of Physical Chemistry A* **1997**, *101*, 632-637.
- (19) *Ultrashort Laser Pulses and applications*; Kaiser, A. S. a. W., Ed.; Springer: Berlin, 1988; Vol. 279.
- (20) Malkmus, S.; Koller, F. O.; Heinz, B.; Schreier, W. J.; Schrader, T. E.; Zinth, W.; Schulz, C.; Dietrich, S.; Ruck-Braun, K.; Braun, M. *Chemical Physics Letters* **2006**, *417*, 266-271.
- (21) Uchida, K.; Takata, A.; Ryo, S. I.; Saito, M.; Murakami, M.; Ishibashi, Y.; Miyasaka, H.; Irie, M. *Journal of Materials Chemistry* **2005**, *15*, 2128-2133.
- (22) Asano, Y.; Murakami, A.; Kobayashi, T.; Goldberg, A.; Guillaumont, D.; Yabushita, S.; Irie, M.; Nakamura, S. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 12112-12120.
- (23) Guillaumont, D.; Kobayashi, T.; Kanda, K.; Miyasaka, H.; Uchida, K.; Kobatake, S.; Shibata, K.; Nakamura, S.; Irie, M. *Journal of Physical Chemistry A* **2002**, *106*, 7222-7227.

- (24) Spangenberg, A.; Metivier, R.; Gonzalez, J.; Nakatani, K.; Yu, P.; Giraud, M.; Leautic, A.; Guillot, R.; Uwada, T.; Asahi, T. *Advanced Materials* **2009**, *21*, 309-313.
- (25) Fidler, H.; Rini, M.; Nibbering, E. T. J. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 3789-3794.
- (26) Mandal, D.; Tahara, T.; Meech, S. R. *Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108*, 1102-1108.
- (27) Hofkens, J.; Cotlet, M.; Vosch, T.; Tinnefeld, P.; Weston, K. D.; Ego, C.; Grimsdale, A.; Müllen, K.; Beljonne, D.; Bredas, J. L.; Jordens, S.; Schweitzer, G.; Sauer, M.; De Schryver, F. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2003**, *100*, 13146-13151.
- (28) Engel, E.; Leo, K.; Hoffmann, M. *Chemical Physics* **2006**, *325*, 170-177.
- (29) Masuhara, H.; Eura, S.; Fukumura, H.; Itaya, A. *Chemical Physics Letters* **1989**, *156*, 446-449.
- (30) Ribierre, J. C.; Ruseckas, A.; Samuel, I. D. W.; Barcena, H. S.; Burn, P. L. *Journal of Chemical Physics* **2008**, *128*.
- (31) Ma, Y. Z.; Valkunas, L.; Dexheimer, S. L.; Bachilo, S. M.; Fleming, G. R. *Physical Review Letters* **2005**, *94*.
- (32) Ma, Y. Z.; Stenger, J.; Zimmermann, J.; Bachilo, S. M.; Smalley, R. E.; Weisman, R. B.; Fleming, G. R. *Journal of Chemical Physics* **2004**, *120*, 3368-3373.
- (33) Reid, P. J.; Higgins, D. A.; Barbara, P. F. *Journal of Physical Chemistry* **1996**, *100*, 3892-3899.

Table des matières

Chapitre 3

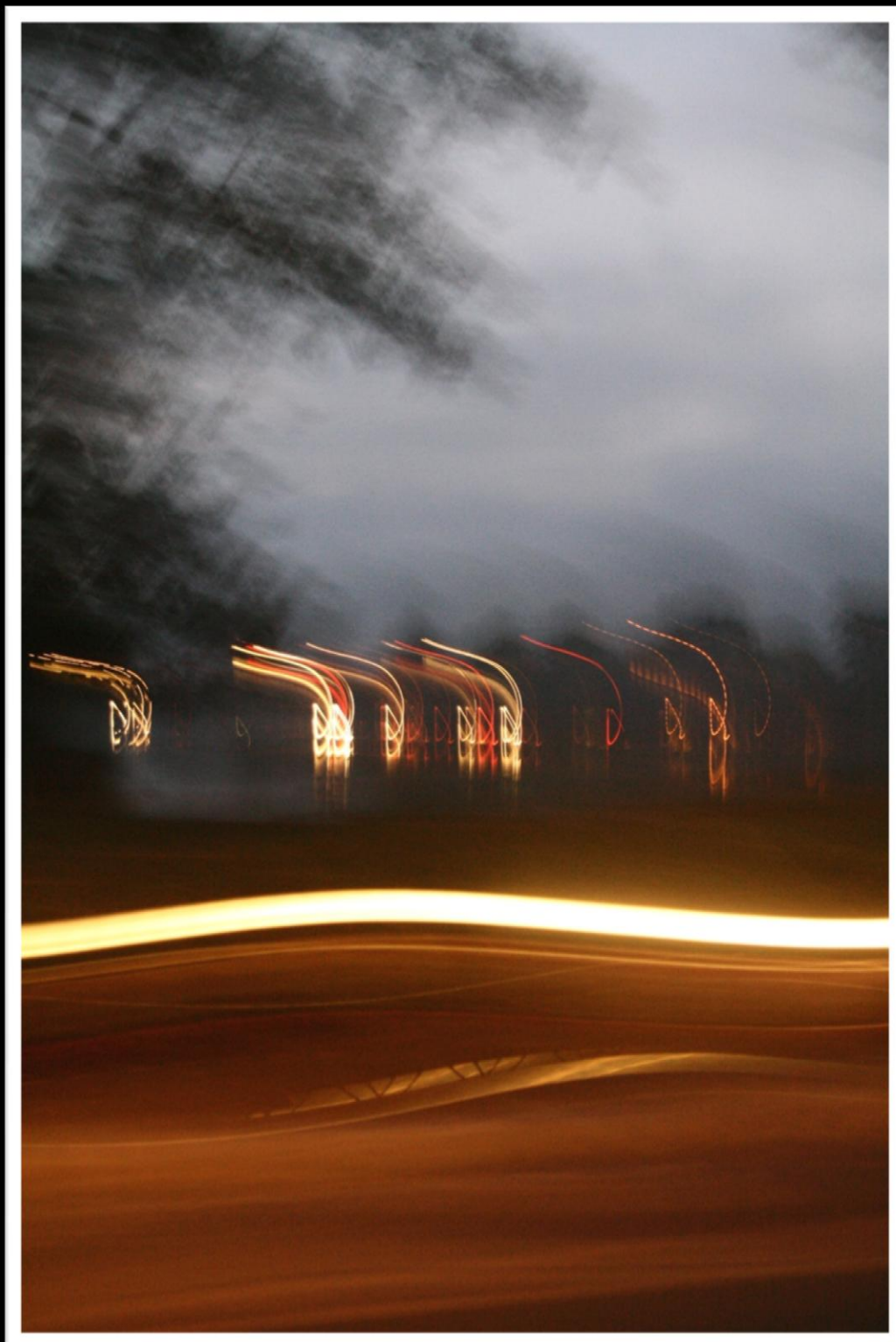
Dynamique photochrome et processus multiphotoniques en nanoparticules	101
3.1 Etude du photochromisme par spectroscopie d'absorption transitoire UV-Vis.....	101
3.1.1 La spectroscopie d'absorption transitoire UV-Vis.....	101
3.1.2 Les processus d'absorption à un photon et à deux photons.....	105
3.1.3 Le « Multiphoton Gated Photochromism » (MGP) : vers une amélioration de l'efficacité de la réaction photochrome.....	107
3.2 Dynamique de la réaction de cycloréversion en solution	110
3.2.1 Absorption transitoire femtoseconde.....	110
3.2.2 Absorption transitoire picoseconde	113
3.3 Dynamique de la réaction de cycloréversion en nanoparticules	122
3.3.1 Absorption transitoire femtoseconde.....	122
3.3.2 Absorption transitoire picoseconde	125
3.4 Etude comparative de la solution et des nanoparticules : influence de l'annihilation S_1-S_1	128
3.4.1 Le processus d'annihilation S_1-S_1	128
3.4.2 Influence de l'intensité d'excitation femtoseconde sur l'allure spectrale	130
3.4.3 Influence de l'intensité d'excitation femtoseconde sur la cinétique.....	133
3.5 Conclusion et perspectives	137

Partie 2

Nanoparticules photochromes et fluorescentes

Chapitre 4 :

Combinaison photochromisme- fluorescence



Chapitre 4

Combinaison photochromisme-fluorescence

Ce chapitre a pour but d'introduire quelques processus liés à l'émission de fluorescence. Un bref historique des premières observations et de ses applications est donné. Puis, les processus d'inhibition de la fluorescence sont discutés et appliqués à des systèmes combinés photochrome-fluorophore. Un état de l'art concernant ces assemblages à l'échelle nanométrique est détaillé en dernier lieu.

4.1 La fluorescence

4.1.1 Historique



L'histoire de la fluorescence remonte au XVI^e siècle et l'étude des propriétés optiques des extraits de plantes. En 1565, Nicolás Monardes, physicien et botaniste espagnol, fit état pour la première fois de l'observation du phénomène de fluorescence dans « *Historia medicinal de las cosas que se traen de nuestras Indias Occidentales* ». ¹⁻³ Dans cet article, il y décrit l'opalescence bleutée d'infusion de bois de *Lignum nephriticum* (image ci-contre) dans certaines conditions. A la même époque, Bernardino de Sahagun (1499-1590), un missionnaire franciscain, décrit la couleur bleutée prise par des infusions d'un bois nommé « *coatli* » par les Aztèques. Au XVII^e, inspiré par les travaux de Monardes et consorts, ³ de nombreux scientifiques parmi lesquels Kircher, ⁴ Grimaldi, Boyle ^{5,6} ou encore Newton ^{7,8} se penchèrent sur les propriétés optiques uniques des infusions de *Lignum nephriticum*. De nombreuses

avancées quant à la compréhension du phénomène ont alors lieu. Kircher et Boyle établissent par des biais différents, une corrélation directe entre le pH de la solution d'infusion et la couleur bleutée observée. Ils s'aperçoivent ainsi qu'une addition d'acide conduit à la disparition de la couleur bleutée et que cette dernière peut être retrouvée par ajout de base. Néanmoins, comme le prouvent les explications erronées de Newton et Grimaldi, s'appuyant sur la réflexion ou la réfraction de la lumière, les causes du phénomène restent au XVII^e siècle encore très mal comprises. Il faut alors attendre le XIX^e siècle et les travaux de Brewster, Becquerel et Herschel pour que de nouvelles manifestations du phénomène soient décrites. Ainsi, en 1833, Brewster mentionna la couleur rouge prise par des solutions alcooliques de chlorophylle lors de l'exposition à un faisceau de lumière blanche et la rapprocha de la couleur bleue observée lors de l'irradiation de cristaux de fluorspar (CaF₂). Il considère alors que cet effet est dû à la « dispersion ». ⁹ Suivirent en 1845 les premières observations d'émission de lumière par des solutions de sulfate de quinine

(Figure 4-1) par Herschel. Il employa alors le terme de « dispersion épipolique » pour qualifier cette émission de lumière.^{10,11}

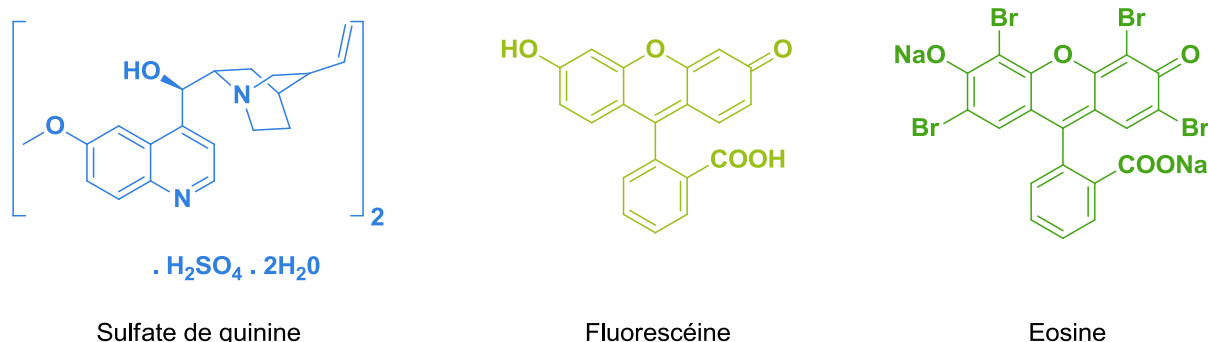


Figure 4-1 : Exemples de molécules fluorescentes

C'est à Stokes dans « On the refrangibility of Light » (1852) que l'on doit la première véritable compréhension du phénomène.^{12,13} En effet, en s'appuyant sur les observations faites par Herschel, celui-ci démontra pour la première fois que l'émission est consécutive à une absorption de lumière. Pour cela, il dispersa la lumière du soleil au moyen d'un prisme et illumina alors une solution de sulfate de quinine avec cette lumière. Il nota alors que l'émission de lumière n'a réellement lieu que lors d'une irradiation dans la région de l'ultraviolet (UV). Dans les autres régions, aucun phénomène particulier ne se produit (Figure 4-2).

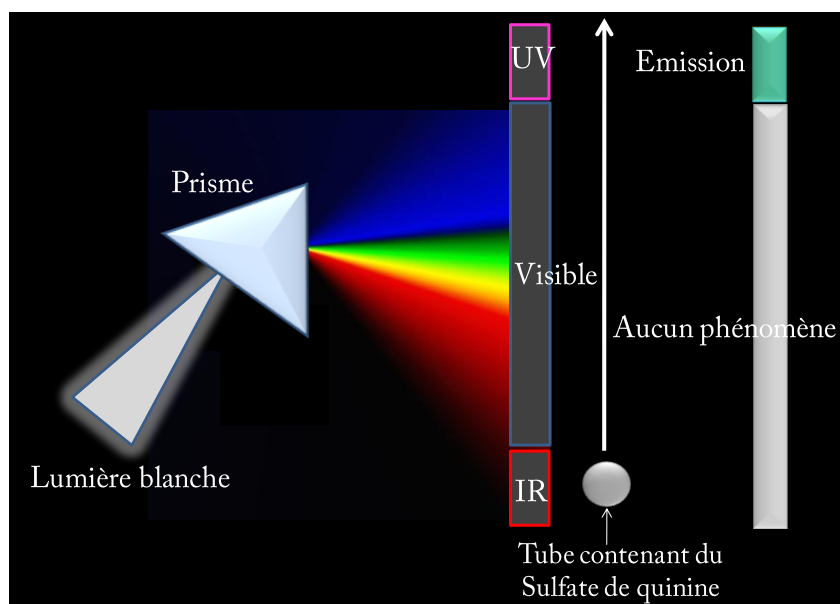


Figure 4-2 : Expériences de Stokes. Lorsque le tube est déplacé le long de la flèche (de l'IR à l'UV), une émission de lumière est observée pour un faisceau UV.

Il introduit alors le terme de fluorescence. « Fluor » car il est connu à cette époque que la plupart des variétés de fluorine (Figure 4-3) mettent en évidence ce phénomène et « escence » qui se rapproche de opalescence.¹³ Des études ont par la suite montré que la fluorescence des fluorines est due à des impuretés (Yttrium, Diyprosium ...) contenues dans le cristal. Par conséquent, l'étymologie du mot fluorescence n'est plus scientifiquement justifiée aujourd'hui. Tout comme Becquerel auparavant (voir ci-après), Stokes mit en évidence que la longueur d'onde d'émission

est supérieure à celle d'excitation. On parle alors aujourd'hui de déplacement de Stokes. L'étude du phénomène ne s'arrête pas là puisque la fin du XIX^e siècle voit la synthèse de nombreuses molécules fluorescentes. En 1871, Von Baeyer synthétise la fluorescéine (**Figure 4-1**).¹⁴ Viennent ensuite l'éosine (**Figure 4-1**) (Caro, 1874)¹⁵ et des hydrocarbures aromatiques polycycliques (Liebermann, 1880).¹⁶ En 1887, Noack répertoria déjà plus de 660 composés fluorescents et, en 1897, Meyer introduisit le terme « fluorophore » pour décrire les groupements chimiques susceptibles de conduire à une émission de fluorescence.¹⁷

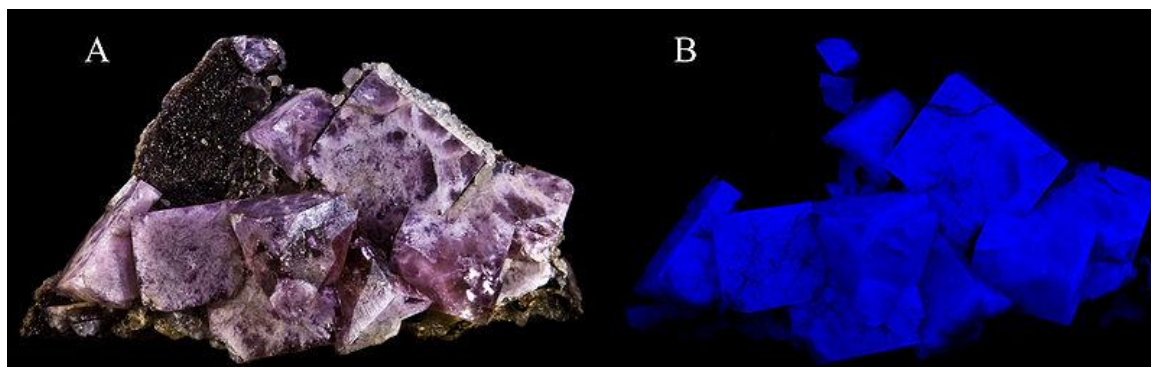


Figure 4-3 : Fluorite (A) à la lumière du jour et (B) dans le noir.

Si la fluorescence des infusions de bois du *Lignum nephriticum* a beaucoup éveillé la curiosité des scientifiques du XVI^e et XVII^e siècle, ses causes sont néanmoins longtemps restées un mystère. Perdue au fil des siècles, la trace de cet arbre a été retrouvée au début du XX^e siècle par Stapf¹⁸ et Safford¹⁹ notamment. Finalement, Beltrami et coll. identifièrent en 1982 la molécule responsable des propriétés de fluorescence des infusions de bois de *Lignum nephriticum*.²⁰ Il s'agit de la coatline B (**Figure 4-4**), dont l'émission de fluorescence ne se manifeste qu'en milieu basique.

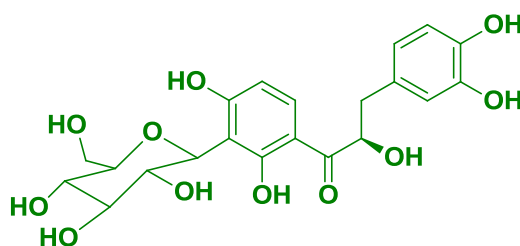


Figure 4-4 : Structure de la Coatline B responsable de la fluorescence des infusions de bois du *Lignum nephriticum*.^{3,20}

De manière conjointe, un autre phénomène d'émission de lumière a, dès le début du XVI^e siècle fait l'objet d'une attention particulière : la phosphorescence. En 1602, Cascariolo, un cordonnier italien, découvrit qu'une pierre constituée de sulfure de baryum (BaS) émettant une lumière bleue dans le noir. On la désigne alors sous le nom de « phosphore de Bologne ». ^{1,2} De l'étude de cette même pierre, Licetus proposa pour la première fois en 1640 le concept d'émission de lumière d'origine non thermique.²¹ Puis, en 1842, Becquerel est le premier à identifier – de ces études sur un composé phosphorescent le sulfure de calcium (CaS) – une caractéristique fondamentale des processus d'émission de lumière : la longueur d'onde de la lumière émise est plus élevée que celle de la lumière incidente.²² C'est également au XIX^e siècle que la distinction

entre fluorescence et phosphorescence apparaît. Mais ce n'est qu'en 1929 que les premiers fondements théoriques de cette distinction sont postulés par Perrin.²³

Bien qu'historiquement les phénomènes de fluorescence et phosphorescence furent les premiers observés, de nombreux autres phénomènes d'émission de lumière ont ensuite été mis en évidence. En 1888, Wiedemann invente le terme de « Luminescenz » pour qualifier les processus d'émission de lumière d'origine non thermique que l'on distingue alors de l'incandescence.²⁴ On classe alors les différents phénomènes d'émission de lumière suivant le mode d'excitation (**Figure 4-5**). Dans le cas de la fluorescence et de la phosphorescence l'émission résulte de l'absorption de la lumière (photons). On parle alors de photoluminescence. On peut noter par exemple la triboluminescence²⁵ (frottement, rupture, déformation...), la chimiluminescence²⁶ (réaction chimique), la bioluminescence²⁷ (réaction enzymatique) comme chez les vers luisants ou certains champignons, l'électroluminescence²⁸ (champ électrique) ou encore la thermoluminescence²⁹ (élévation de température) qui est utilisé pour la datation.

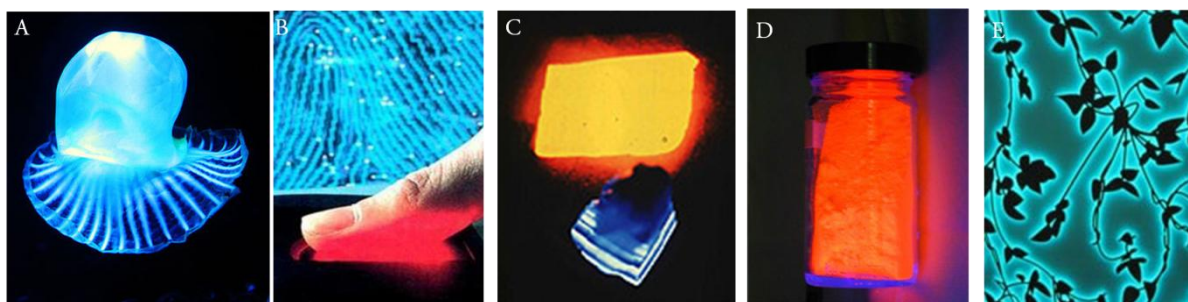


Figure 4-5 : Exemples de phénomènes de luminescence. (A) Bioluminescence d'une méduse; (B) chimiluminescence du luminol pour la détection d'empreinte digitale; (C) électroluminescence pour la datation de poteries antiques; (D) triboluminescence du bonbon WintOGreen LifeSavers ; (E) électroluminescence d'un textile.

4.1.2 Applications de la fluorescence

Les premières applications de la fluorescence remontent au XIX^e siècle et sont concomitantes à la compréhension du processus mis en jeu.³⁰ Ainsi, en 1857, Becquerel fabriqua les premiers tubes fluorescents en tout point similaires (dans l'idée) à ceux que l'on trouve de nos jours. Quelques années plus tard, Pierre et Stokes sont les premiers à envisager la fluorescence comme outil d'analyse sans pour autant illustrer leurs propos d'actes concrets.³ C'est finalement en 1867 que Goppelsröder introduit le terme de « *Fluoreszenzanalyse* » suite à ses travaux sur la détection d'aluminium (III) par complexation avec la morine (dérivée de l'hydroxyflavone). Cette découverte constitue la première sonde fluorescente (**Figure 4-6**).¹

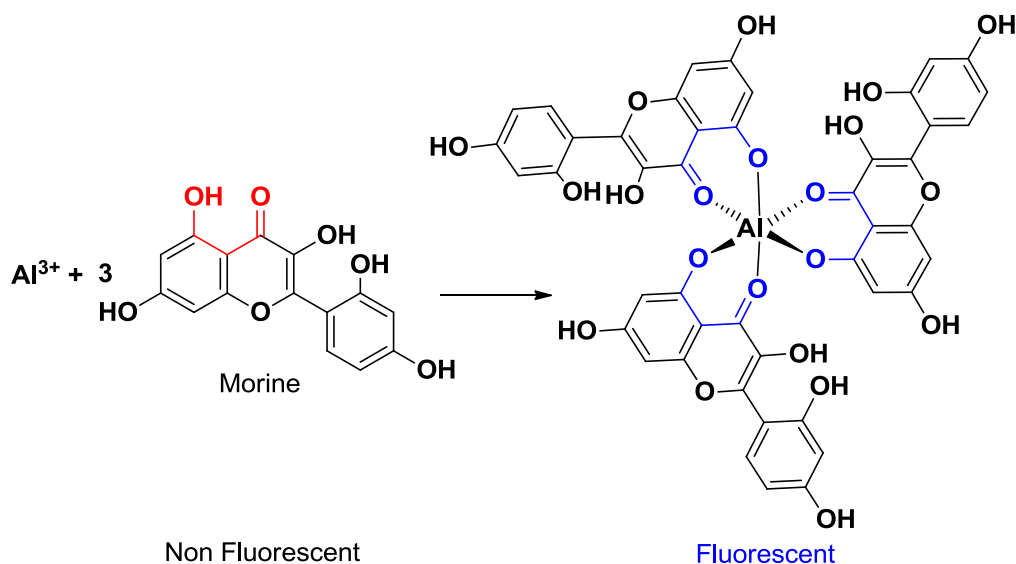


Figure 4-6 : Complexation des cations Al(III) par la morine. Premier exemple de sonde fluorescentes.³⁰

Une des plus anciennes applications de la fluorescence à grande échelle est à mettre au compte de Knop en 1877 dans son entreprise de suivi du courant du fleuve Danube. Pour cette expérience, 10 kg d'Uranin (sel disodique de la fluorescéine) furent déversés dans les eaux du fleuve! Depuis le début XX^e siècle, le nombre d'applications de la fluorescence n'a fait que croître. De nos jours, elle est utilisée dans divers domaines (**Figure 4-7**) tels que la biologie médicale et la biotechnologie ³¹ (sonde fluorescente, imagerie...), la physique (microscopie...), l'art (datation des sculptures ou peintures), la criminologie (détection d'empreintes), l'environnement (détection de cations, étude de phytoplanctons ou de la chlorophylle...), la toxicologie (détection de cations toxiques) ou encore dans l'industrie (tubes fluorescents, textiles, surligneurs, lampes fluorescentes...).

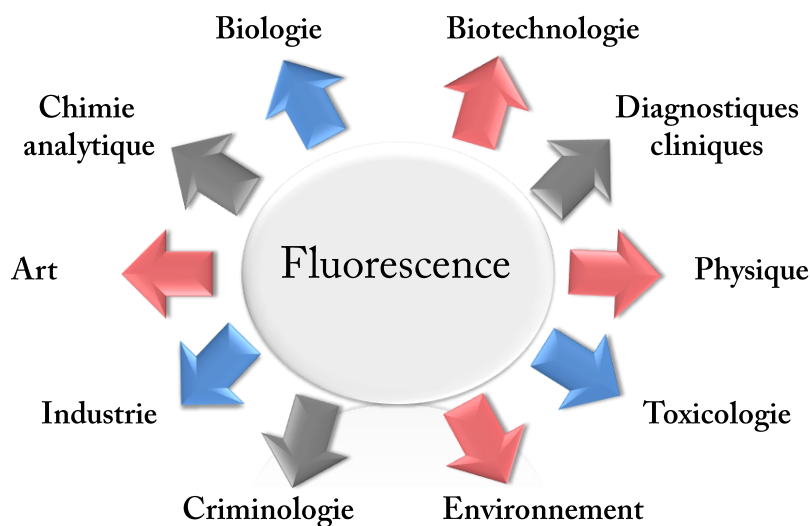


Figure 4-7: Applications de la fluorescence

Le succès considérable de la détection par fluorescence dans des domaines divers peut s'expliquer par sa haute sensibilité de détection, sa sélectivité et sa réponse temporelle. De plus, la

grande sensibilité de détection de la fluorescence d'une molécule à son environnement proche explique l'utilisation extensive des **sondes fluorescentes** dans de nombreux domaines : physique, chimie, biochimie, biologie, médecine, environnement, toxicologie.

Un des exemples les plus marquants est l'utilisation de la protéine fluorescence verte (Green Fluorescent Protein, GFP). La découverte de cette protéine par Shimomura et coll. dans des méduses (*Aequorea victoria*) en 1962 a constitué une véritable révolution dans le domaine du marquage biologique (**Figure 4-8**).³² En 2008, Chalfie, Shimomura et Tsien obtiennent le prix Nobel de chimie « pour la découverte et le développement de la GFP ». De nombreuses variantes spectrales de cette protéine du bleu-cyan, au vert-jaune, en passant par le rouge élargissent le panel de couleurs utilisables en imagerie.



Figure 4-8 : (A) *Aequorea victoria*; (B) structure de la GFP

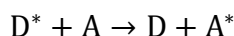
Découverte au XVI^e siècle, la fluorescence a fait l'objet de nombreux questionnements scientifiques qui ont mené les chercheurs du XIX^e siècle à une première explication simple du phénomène. C'est finalement dans la première moitié du XX^e siècle que de nombreuses avancées vont permettre d'aboutir à une compréhension quasi-complète des caractéristiques photophysiques de ces phénomènes. Par ailleurs, grâce aux développements technologiques intervenus au XX^e siècle ont conduit à une utilisation massive de la fluorescence dans de nombreux domaines tant scientifiques qu'industriels. Ses caractéristiques en font aujourd'hui un outil indispensable dans le développement de nouvelles techniques de détection (sonde et capteurs) et en microscopie. La photomodulation de fluorescence par association avec le photochromisme apparaît depuis plusieurs années comme une voie prometteuse.

4.2 Interaction entre photochromes et fluorophores

4.2.1 Processus d'extinction de la fluorescence

Principe

Les caractéristiques de la fluorescence d'une molécule dépendent étroitement de son environnement mais peuvent aussi être influencées (durée de vie, rendement quantique) par l'interaction avec d'autres molécules (cf Annexe 1). Ces interactions entraînent souvent une diminution de l'intensité de fluorescence. On parle alors d'**extinction** (ou d'inhibition) de **fluorescence**. Parmi les processus susceptibles de conduire à ce phénomène (cf Annexe 1), nous nous limiterons à la description du transfert d'énergie qui est le processus le plus important pour la molécule que nous étudierons aux chapitres suivants. Ce type de processus s'effectue entre une molécule excitée (donneur, D) et une autre molécule (accepteur, A) selon la réaction :



Si $D \neq A$, on parle d'hétérotransfert. Si $D=A$, il s'agit d'un homotransfert. Si le processus se répète, l'excitation migrant successivement sur plusieurs molécules, on parle de transport de l'énergie d'excitation ou de **migration d'énergie**. Ce phénomène physique nécessite une compatibilité énergétique entre les molécules. Cela signifie que le spectre d'émission du donneur doit recouvrir, au moins partiellement, le spectre d'absorption de l'accepteur (**Figure 4-9**).

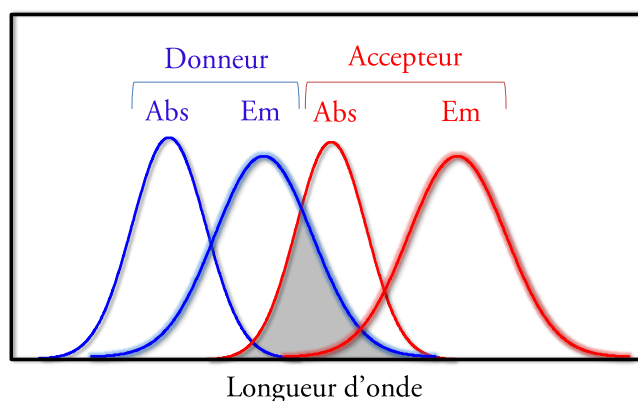


Figure 4-9 : Illustration du recouvrement spectral entre le spectre d'émission du donneur et le spectre d'absorption de l'accepteur ^{1,2}

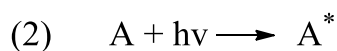
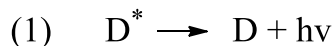
Ce recouvrement spectral est défini par l'intégrale de recouvrement :

$$J = \int_0^{\infty} I_f(\lambda) \varepsilon_A(\lambda) \lambda^4 d\lambda \text{ en } L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{nm}^4 \quad \text{Equation 4-1}$$

où $I_f(\lambda)$ représente l'intensité de fluorescence du donneur normalisée, $\varepsilon_A(\lambda)$ le coefficient d'absorption molaire à la longueur d'onde λ (en $L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). On distingue deux types de transfert d'énergie : radiatif et non radiatif.

Transfert radiatif

Dans ce cas le processus se déroule en deux étapes avec l'absorption par l'accepteur d'un photon émis par le donneur D selon le schéma réactionnel suivant :



Ce transfert ne nécessite aucune interaction entre le donneur et l'accepteur et se manifeste par une diminution de l'intensité de fluorescence dans la région de recouvrement spectral. Le spectre d'émission du donneur est alors déformé mais il n'y a pas de modification du temps de vie de l'espèce D^* . On parle d'**effet de filtre interne en émission**. Celui-ci se produit essentiellement pour des solutions concentrées en accepteur. On peut noter par ailleurs que, lorsque la solution est trop concentrée en donneur, la pénétration du faisceau d'excitation devient limitée. On parle alors de **filtre interne en excitation**. Ce phénomène ne résulte pas d'un transfert d'énergie.

Transfert non-radiatif

Ce processus requiert pour sa part une interaction entre le donneur et l'accepteur ainsi qu'une correspondance en énergie entre des transitions vibroniques des deux espèces mises en jeu. De telles transitions sont couplées, c'est-à-dire en résonance. Le terme **transfert d'énergie résonant (Resonant Energy Transfer, RET)** est souvent employé. Deux types de mécanisme d'interaction sont envisageables :

- Les interactions impliquent un *recouvrement d'orbitales* moléculaires (système π généralement). Elles s'établissent à courte distance et conduisent à un échange d'électrons (mécanisme de Dexter) entre le donneur et l'accepteur (**Figure 4-10**). L'efficacité de cet échange décroît exponentiellement avec la distance intermoléculaire.³³ On parle de mécanisme d'interaction orbitalaire.

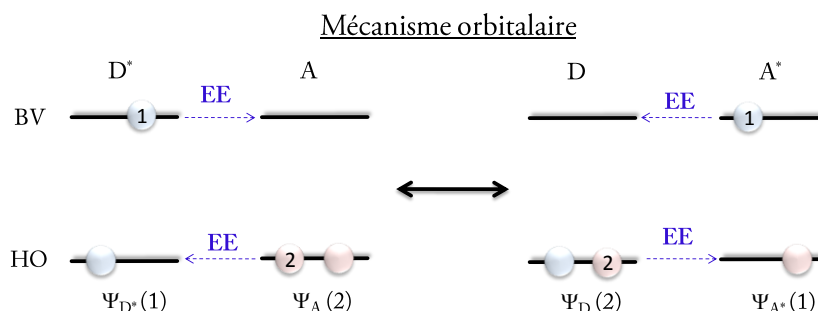


Figure 4-10 : Mécanisme d'échange lors d'un transfert d'énergie non radiatif. EE : échange d'électron.^{1,2}

- Les *interactions coulombiennes* peuvent être du type interaction dipôle-dipôle à longue distance (mécanisme de Förster³⁴) ou d'interaction multipolaire à courte distance. Le processus de transfert d'énergie s'effectue par la promotion simultanée de l'accepteur vers un niveau excité et la relaxation du donneur excité D^* vers l'état fondamental D (**Figure**

4-11). Dans le cas d'une interaction de type dipôle-dipôle, on parle alors de **transfert d'énergie résonant de Förster (Forster Resonance Energy Transfer, FRET)**.

Mécanisme coulombien

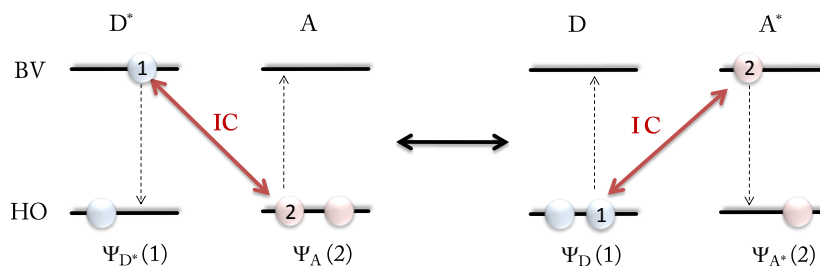


Figure 4-11 : Mécanismes coulombien lors d'un transfert d'énergie non radiatif. IC : interaction coulombienne.^{1,2}

4.2.2 Transfert d'énergie résonant de Förster

Concernant le mécanisme par interaction dipôle-dipôle, un formalisme a été effectué par Förster en 1948.³⁵ La constante de vitesse du transfert k_T^{dd} peut être définie par :

$$k_T^{dd} = k_D \left(\frac{R_0}{r} \right)^6 \quad \text{Equation 4-2}$$

où k_D est la constante de vitesse de désactivation du donneur en l'absence d'accepteur, r la distance entre le donneur et l'accepteur (que l'on suppose inchangée pendant la durée de vie du donneur) et R_0 est la distance critique ou rayon de Förster, distance à laquelle le transfert d'énergie et la désexcitation spontanée du donneur sont équiprobables ($k_T^{dd} = k_D$). On note alors que pour ce type de transfert, la variation de k_T^{dd} est en $1/r^6$.

R_0 peut être déterminé expérimentalement à partir de mesures spectroscopiques grâce à la relation :

$$R_0 = 0,2108 \left(\kappa^2 \phi_D n^{-4} \int_0^\infty I_f(\lambda) \varepsilon_A(\lambda) \lambda^4 d\lambda \right)^{\frac{1}{6}} = 0,2108 (\kappa^2 \phi_D n^{-4})^{\frac{1}{6}} \quad \text{Equation 4-3}$$

où κ est le facteur d'orientation entre les moments de transition ($D^* \rightarrow D$) et ($A^* \rightarrow A$). κ^2 peut prendre en principe des valeurs entre 0 (moments de transition perpendiculaires) à 4 (moments de transition colinéaires). Pour un milieu isotrope fluide (solution), $\kappa^2 = 2/3$. Pour un milieu isotrope solide $\kappa^2 = 0,476$ (film homogène) (**Figure 4-12C**). ϕ_D est le rendement quantique du donneur en l'absence de transfert, n est l'indice de réfraction moyen du milieu dans la région du recouvrement spectral, $I_f(\lambda)$ représente l'intensité de fluorescence du donneur normalisée telle que $\int_0^\infty I_f(\lambda) d\lambda = 1$, $\varepsilon_A(\lambda)$ le coefficient d'absorption molaire à la longueur d'onde λ (en $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$) et J , l'intégrale de recouvrement (**Equation 4-1**).

Finalement, le rendement de transfert est défini par :

$$\phi_{ET} = \frac{k_T^{dd}}{k_D + k_T^{dd}} = \frac{1}{1 + \left(\frac{r}{R_0} \right)^6} \quad \text{Equation 4-4}$$

On en déduit donc que plus un donneur est proche de l'accepteur, plus le transfert d'énergie est efficace (**Figure 4-12 B**). L'évolution du rendement de transfert en fonction de r est donnée en **Figure 4-12 A**. On en déduit que la distance R_0 définit alors une sphère autour du donneur pour laquelle :

-si $r > R_0$: le transfert est inférieur à 50%. Le rendement quantique de fluorescence du donneur diminue de moins de la moitié,

-si $r = R_0$: le transfert est de 50%. Le rendement quantique de fluorescence du donneur diminue de moitié,

-si $r < R_0$: le transfert est supérieur à 50%. Le rendement quantique de fluorescence du donneur diminue de plus de la moitié.

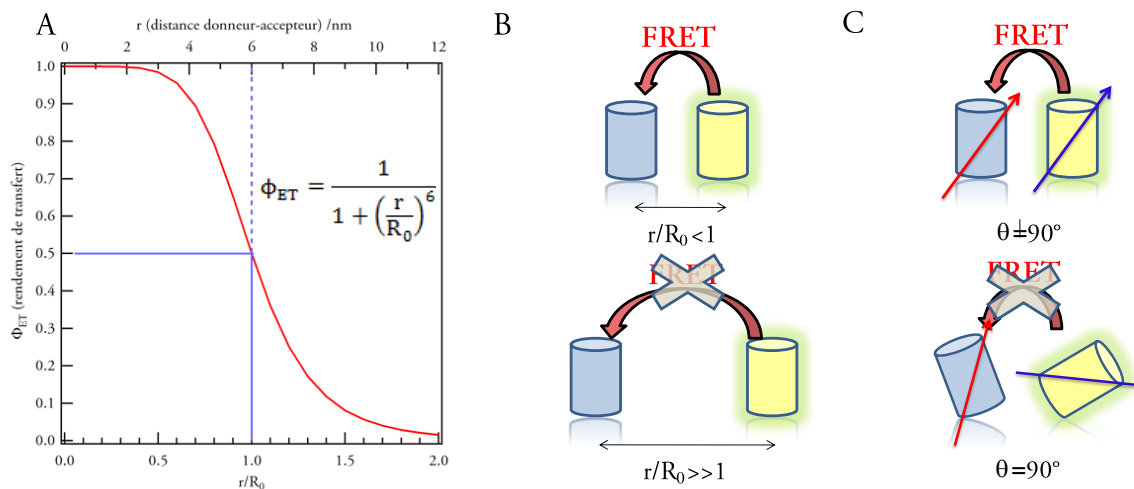


Figure 4-12 : (A) Rendement de transfert Φ_{ET} en fonction du rapport r/R_0 et de r . dans cet exemple, R_0 est pris égale à 6nm. (B) Illustration de l'importance de la distance r entre l'accepteur et le donneur et (C) de l'orientation des moments de transition dans le cas d'un transfert non radiatif de type Förster.

Les valeurs de R_0 sont en général de l'ordre de 1,5 à 10 nm. Dans le cas où $R_0=6$ nm, on s'aperçoit (**Figure 4-12 A**) qu'au-delà d'une distance correspondant à $1,3R_0$ (8nm), l'efficacité du transfert est drastiquement diminuée et qu'au delà de $2R_0$ (12nm), le transfert d'énergie n'a quasiment plus lieu.

Les processus précédents sont généralement des phénomènes intermoléculaires mais peuvent également être intramoléculaires comme nous le verrons par la suite.

4.2.3 Assemblages fluorophores-photochromes : vers le photocontrôle de la fluorescence

Principe

Un transfert d'énergie a lieu entre deux molécules : un donneur et un accepteur. Le cas d'un accepteur de type photochrome nous intéresse particulièrement dans l'optique d'un contrôle

de l'émission du donneur. Les différences de propriétés photophysiques entre les deux états induits par la réaction photochrome permettent d'envisager un transfert d'énergie avec l'un des états (par exemple l'état B, **Figure 4-13**). La fluorescence du fluorophore est alors inhibée. Dans l'autre état, aucun transfert n'a lieu (par exemple l'état A) et le fluorophore (F) peut émettre de la lumière (**Figure 4-13**). Le caractère réversible de la transformation ouvre la possibilité à une commutation réversible et photoinduite de la fluorescence, voire de la phosphorescence (**Figure 4-13**). Pour qu'un tel phénomène ait lieu avec un bon contraste entre les deux états, il est nécessaire de faire en sorte que le spectre d'absorption de la forme B (resp. A) possède un fort (resp. faible) recouvrement avec le spectre d'émission du fluorophore.

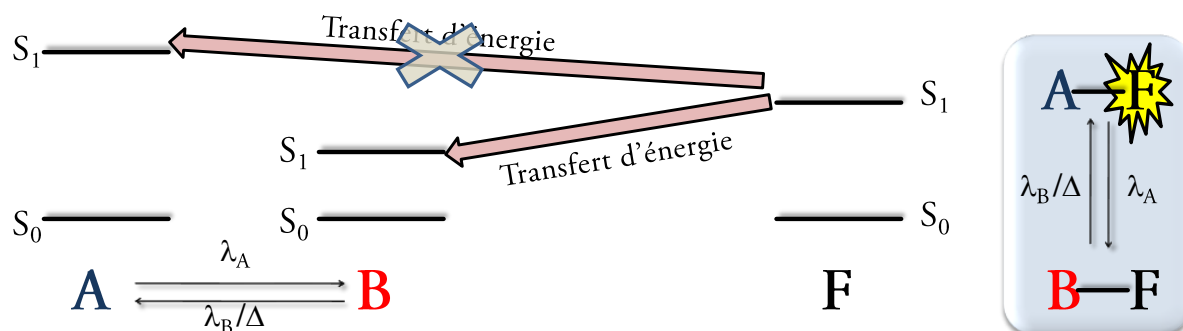


Figure 4-13 : Schéma de principe d'une photocommutation de la fluorescence par le transfert d'énergie entre un fluorophore et un photochrome

Ces dix dernières années, le nombre de publications concernant l'association des propriétés photochromes aux propriétés de fluorescence n'a cessé de croître et fait l'objet de nombreuses revues.³⁶⁻⁴¹ Divers **assemblages photochrome-fluorophore** ont été synthétisés et peuvent être classés en trois grands types (**Figure 4-14**):

- 1- **Type I** : l'entité chromophore possède à elle seule la propriété d'être à la fois photochrome et fluorescente. Les processus de transfert **sont intermoléculaires** (entre les deux isomères).
- 2- **Type II** : les entités photochromes et fluorescentes sont liées de manière covalente pour former des molécules hybrides. On parle de dyade (2 entités), triade (3 entités). Les processus de transfert **sont intramoléculaires**.
- 3- **Type III** : les entités photochromes et fluorescentes sont liées de manière non covalente. Les processus de transfert **sont intermoléculaires** (entre les deux entités).

Assemblages photochrome-fluorophore

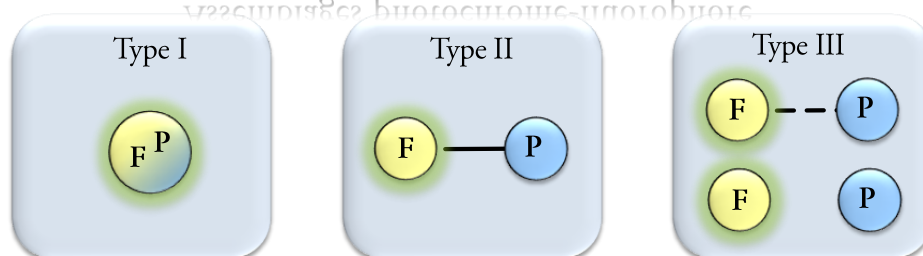


Figure 4-14 : Les différents types d'assemblages photochrome-fluorophore.

Les composés photochromes constituent une catégorie d'accepteurs modulables puisque le transfert d'énergie avec un fluorophore peut être actif ou inactif suivant le recouvrement entre les spectres des isomères du photochrome (Accepteur, A) et le spectre d'émission du fluorophore (Donneur, D). De plus, nous nous concentrerons principalement sur l'émission de lumière par fluorescence tout en gardant à l'esprit que les propriétés de phosphorescence peuvent également être amenées à être modulées.^{42,43} Finalement, on notera la découverte en 2004⁴⁴ de la protéine Dronpa, dont la fluorescence est photocommutable.

Assemblages de type I

Dans le cas des **molécules de type I**, comme nous l'avons déjà vu (Chapitre 1), la réaction de photochromisme induit le changement de nombreuses propriétés photophysiques. Ces profondes variations structurales ou électroniques peuvent être accompagnées par une modification des propriétés d'émission, notamment la fluorescence. Ainsi, les deux états du photochrome diffèrent à la fois dans leur capacité à absorber mais également à émettre la lumière.^{36,45} Dans la plupart des cas, seul un des isomères possède des propriétés de fluorescence, le rendement quantique de fluorescence restant généralement assez faible (de l'ordre de 10^{-1} - 10^{-2}). La modulation de la fluorescence peut être contrôlée par le passage d'une espèce émissive à une autre qui ne l'est pas. Parmi les différentes familles de photochromes, on trouve naturellement de nombreux diaryléthènes, soit possédant intrinsèquement ces propriétés de fluorescence⁴⁶⁻⁶⁰ (**Figure 4-15**) soit l'acquérant par incorporation de métaux de tungstène^{42,43}, rhénium^{43,61} ou ruthénium⁴³ au sein de la molécule. De plus, des études à l'état solide,^{51,62-64} amorphe^{48,62-64} ou monocristallin⁴⁹ de diaryléthènes fluorescents ont également été décrites sans qu'aucune modulation de la fluorescence ne soit mentionnée. D'autres exemples appartenant à la famille des spiropyranes,^{65,66} spirooxazines,⁶⁷ dihydropyrènes,⁶⁸ chromènes,⁶⁹ fulgides⁷⁰⁻⁷⁵ ou d'autres types de photochromes⁷⁶⁻⁷⁹ montrent également des propriétés d'émission (**Figure 4-15**). Finalement, les réactions de photocyclisation [2+2] et de dimérisation peuvent également engendrer des isomères fluorescents.^{80,81}

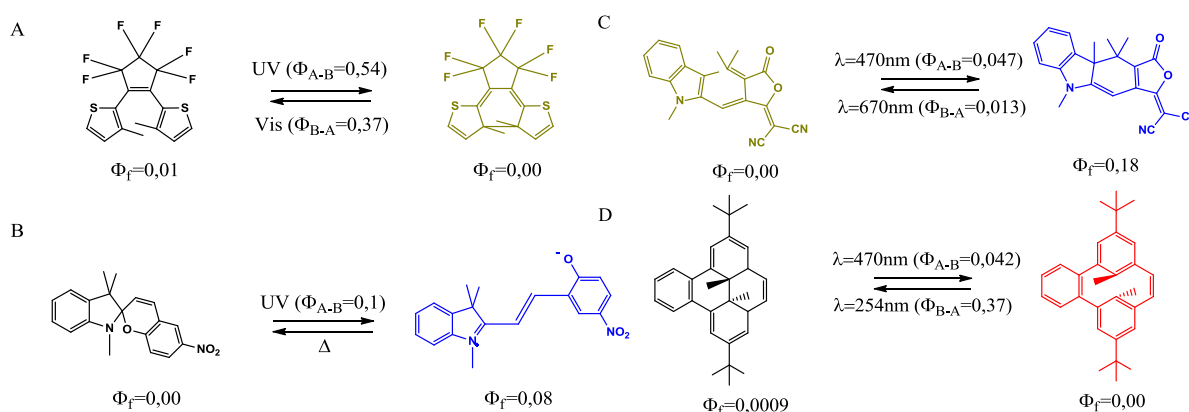


Figure 4-15 : Exemples de molécules intrinsèquement photochromes et fluorescentes. Exemple d'un diaryléthène⁴⁹ (A), spiropyrane⁶⁵ (B), fulgide⁷⁵ (C) et dihydropyrène⁶⁸ (D).

On notera que, pour ce type de photochromes, le rendement quantique de fluorescence reste généralement faible, puisque dans la plupart des cas il n'excède pas 10%. Cette faible

fluorescence peut s'expliquer par le fait que le processus d'émission est en compétition avec le photochromisme et que ce dernier est beaucoup plus rapide (ps vs ns).

Assemblages de type II

Les molécules **appartenant aux types II** sont des assemblages pour lesquels les parties photochromes et fluorescentes appartiennent au même squelette moléculaire. Chaque unité est liée par un espaceur (liaisons conjuguées ou non) qui garantit une certaine proximité spatiale et qui permet d'envisager un transfert d'énergie. L'excitation du fluorophore (donneur) est ainsi suivie par le transfert d'énergie vers l'un des états du photochrome ou, dans certains exemples, vers un composé tiers (accepteur). De manière occasionnelle, le fluorophore peut aussi jouer le rôle d'accepteur. Dans tous les cas, puisque le processus s'effectue au sein de la même molécule, le **transfert d'énergie est intramoléculaire**.

Le premier exemple d'une photomodulation de la fluorescence induite par photochromisme (1993) concerne une molécule triade composée de deux fluorophores (une coumarine et un anthracène) séparés par un composé photochrome, en l'occurrence un fulgide (**Figure 4-16**).⁸² Lorsque le composé est sous sa forme ouverte (FO), l'excitation de l'anthracène (258nm ou 400nm) est suivie par un transfert d'énergie vers la coumarine conduisant à l'émission de celle-ci (450-550nm). Lorsqu'il est sous sa forme fermée (FF), l'énergie est transférée vers l'unité photochrome et aucune fluorescence provenant de la coumarine n'est observée. Ainsi, l'intensité de fluorescence issue de la coumarine est régulée par un contrôle de la quantité d'énergie transférée entre les deux fluorophores (**Figure 4-16**). Les propriétés photophysiques de cette molécule ont également été étudiées en milieu polymère.⁸³⁻⁸⁵

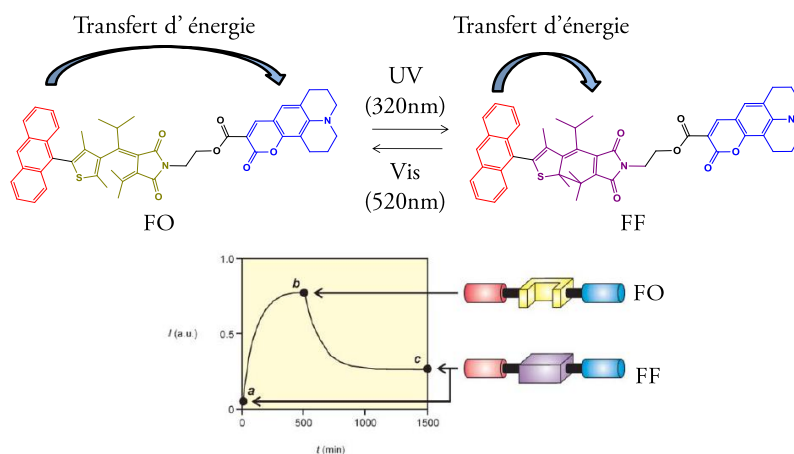


Figure 4-16: Premier exemple de photomodulation de la fluorescence par une réaction photochrome impliquant un transfert d'énergie intramoléculaire.^{40,82}

Néanmoins, une autre stratégie, alternative au transfert inter-fluorophores, est aujourd'hui principalement privilégiée avec la simple extinction de la fluorescence d'un donneur par un ou plusieurs inhibiteurs photochromes. La **Figure 4-17** répertorie les différents édifices synthétisés à ce jour. Dans la même lignée que l'exemple précédent, des triades constituées d'un photochrome (diaryléthène) lié à deux fluorophores (naphthalimide,^{86,87} porphyrine,⁸⁸⁻⁹⁰ pyrazole,⁹¹ Bodipy⁹² ou complexe de ruthénium⁹³) ont été décrites. Cependant, contrairement au cas précédent, le transfert d'énergie s'effectue uniquement entre les fluorophores et le photochrome (cas A, **Figure**

4-17).⁹⁴ Des systèmes moléculaires du type photochrome-fluorophore-photochrome symétriques (cas B, **Figure 4-17**) tels que diaryléthène-anthracène-diaryléthène,⁹⁵ diaryléthène-pérylènediimide-diaryléthène,⁹⁶ spiropyrane-fluorescéine-spiropyrane,⁹⁷ diaryléthène-bisacrylamide de zinc-diaryléthène,⁹⁸ spiropyrane-pérylènediimide-spiropyrane⁹⁹ ou asymétrique^{98,100}(cas C, **Figure 4-17**) ont également été développés.

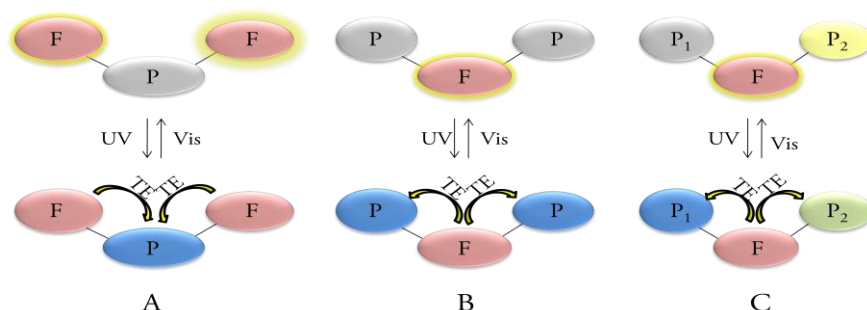


Figure 4-17 : Différents types de triades : (A) deux fluorophores et un photochrome, (B) un fluorophore et deux photochromes identiques ou (C) différents.

De nombreuses familles de photochromes (notamment celles induisant des variations importantes des spectres d'absorption entre les deux isomères) ont été utilisées pour mettre en œuvre ce type de système (**Figure 4-18**). Ainsi, on peut noter mentionner des dyades à base de fulgide¹⁰¹ (Cas B, **Figure 4-18**) ou encore de spiropyrane (Cas C, **Figure 4-18**).^{66,102-104} Néanmoins, grâce à leur caractère bistable, ce sont les diaryléthènes qui apparaissent les plus prometteurs pour ce type d'assemblages. A ce titre, la **Figure 4-18** (cas A) illustre un exemple de système quasi-optimal dans la mesure où, lorsque que le diaryléthène est ouvert, la fluorescence a un très bon rendement ($\Phi_f=0,73$) et, lorsqu'il est fermé, celle-ci est pratiquement nulle.¹⁰⁵ D'autres assemblages à base de diaryléthènes sont mentionnés dans la littérature¹⁰⁶⁻¹¹⁰ et certains s'avèrent très proches de celui mentionné en **Figure 4-18**.¹¹¹⁻¹¹⁴

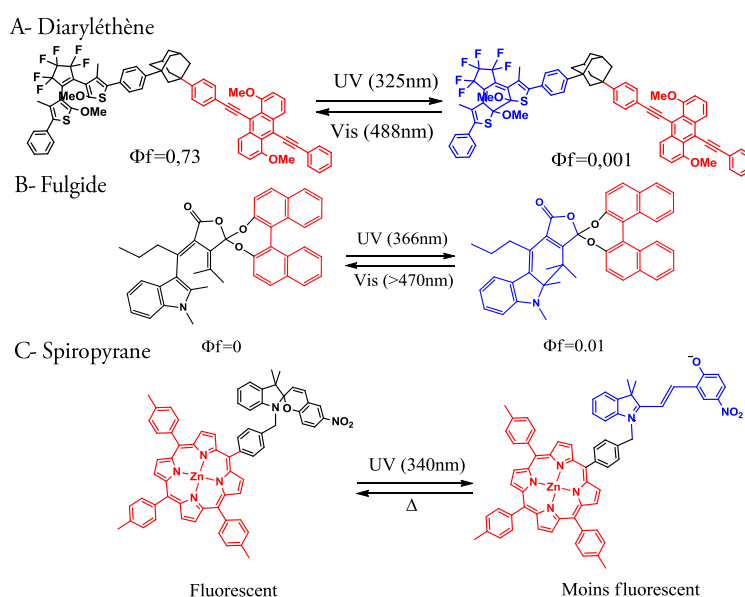


Figure 4-18 : Exemples de dyades au sein desquelles un transfert d'énergie s'effectue. Cas (A) d'un diaryléthène,¹⁰⁵ (B) d'un fulgide¹⁰¹ et (C) d'un spiropyrane.⁶⁶

Jusqu'à présent, nous avons considéré que l'extinction de la fluorescence est la conséquence d'un transfert d'énergie mais ce processus n'est pas le seul possible. En effet, l'émission du fluorophore au sein d'édifices tels que ceux rencontrés précédemment peut être perturbée par des variations de propriétés électroniques ou de polarité qui ont lieu lors de la réaction photochrome. En effet, dans certains cas, la transformation du photochrome peut induire une modification de la structure électronique du fluorophore quand la délocalisation électronique *via* l'espaceur est possible.^{55,115-123} Un photocontrôle de l'intensité de fluorescence ou de la longueur d'onde d'émission du fluorophore suivant l'état du photochrome est alors envisageable. De plus, même lorsque le connecteur empêche la délocalisation des électrons, une modification des propriétés de fluorescence peut être obtenue du fait de la différence de polarité entre les deux états du photochrome.^{124,125} Ce type de processus est notamment observé pour les diaryléthènes (**Figure 4-19A**),^{115,121,122} les dihydropyrènes,¹¹⁶ les spirooxazines,¹¹⁷ les azobenzènes (**Figure 4-19B**)¹²⁰ ou encore les fulgimides (**Figure 4-19C**).^{124,125}

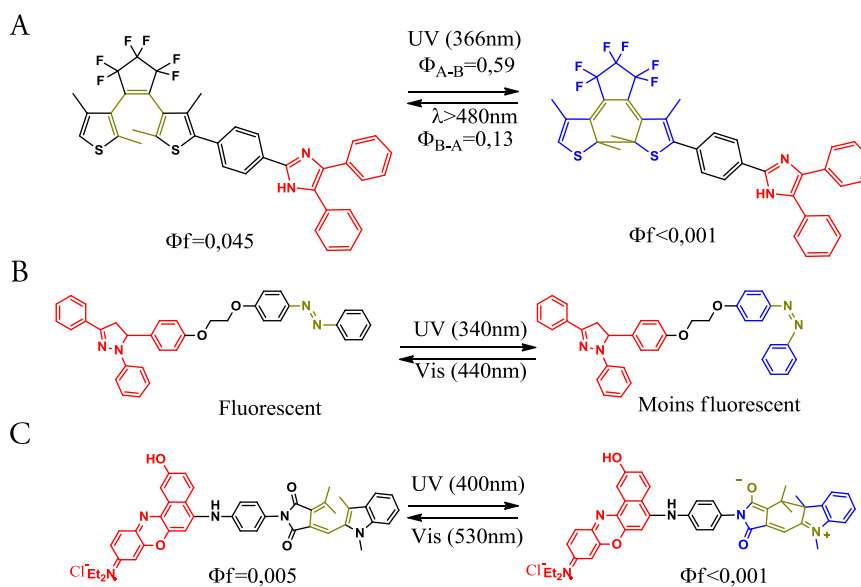


Figure 4-19 : Exemples de dyades fluorescentes. Cas d'un (A) diaryléthène,¹¹⁵ (B) azobenzène¹²⁰ et (C) fulgimide.¹²⁴

La présence au sein d'un même édifice moléculaire d'un accepteur et d'un donneur garantit une faible distance entre ceux-ci. Toutefois, une alternative consiste à essayer de favoriser le rapprochement des deux unités par l'intermédiaire de liaisons non covalentes.

Assemblages de type III

Pour les **assemblages photochrome-fluorophore de type III**, les unités ne sont plus étroitement liées, ce qui empêche d'envisager une modification des propriétés de fluorescence par la modification de l'état électronique ou de la polarité du photochrome. Néanmoins, tout comme dans le cas des molécules de type II, une proximité spatiale des deux unités permet d'envisager un transfert d'énergie **intermoléculaire**. Plusieurs options sont alors envisageables pour garantir un rapprochement des espèces. La première d'entre elles consiste à doper un polymère avec un fluorophore et un photochrome aux propriétés spectrales adéquates. Si les concentrations sont bien choisies, une faible distance entre les molécules au sein du polymère peut être garantie.¹²⁶

Des assemblages coumarine-diaryléthène,¹²⁷ Bodipy-diaryléthène,^{127,128} coumarine-fulgimide¹²⁹ ou fluorène-diaryléthène^{130,131} ont ainsi été décrits dans la littérature. En comparaison des assemblages de type I ou II où la proportion entre fluorophores et photochromes est fixée, ce type de mélange en polymère permet de moduler la concentration de chaque espèce.

Une approche statistique est alors possible afin de modéliser les échanges intervenant au sein de ces systèmes. En se basant sur cette démarche, Métivier et coll. ont ainsi effectué une étude approfondie du transfert d'énergie opérant au sein d'un polymère de PMMA dopé par un diaryléthène et un Bodipy (**Figure 4-20A**).¹²⁸ De plus, des effets coopératifs peuvent avoir lieu avec la possibilité de moduler l'intensité de fluorescence de plusieurs fluorophores par la commutation d'un seul photochrome.

La génération de la FF s'effectue de manière classique par une irradiation dans l'UV (334nm ou 343nm) et le retour à la FO par une irradiation dans le visible (547nm ou 515nm). Comme illustré en **Figure 4-20B**, une modulation de la fluorescence est observée lors de l'irradiation du photochrome. Des calculs théoriques de rayon de Förster, et la détermination de la distance entre les molécules ainsi que des études de spectroscopie résolue en temps permettent d'attribuer sans équivoque cette extinction de la fluorescence à un transfert d'énergie intermoléculaire. La **Figure 4-20C** met également en exergue la capacité d'un tel système à supporter plusieurs cycles d'irradiation sans perte des propriétés de fluorescence. La migration d'énergie entre fluorophores a été prise en compte lors de l'évaluation des différents processus de transfert pouvant intervenir au sein de ces systèmes.

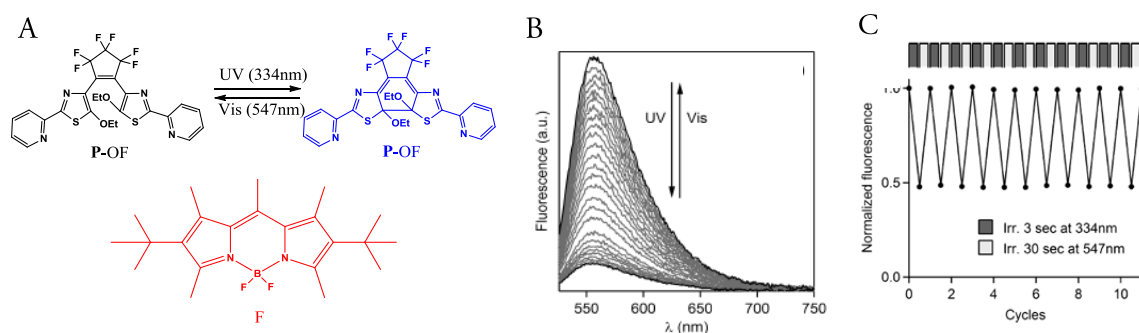


Figure 4-20 : Exemple d'assemblage photochrome-fluorophore de type III. (A) Présentation des molécules choisies; (B) évolution de la fluorescence pour différents temps d'irradiation du photochrome; (C) cycles d'irradiations.¹²⁸

Une alternative consiste à rapprocher les espèces au sein d'un édifice supramoléculaire de type cyclodextrine¹³² ou par le moyen de liaisons hydrogène.¹³³ Un exemple est donné **Figure 4-21** où l'unité photochrome (spiropyrane) est accrochée à l'extrémité d'une cavité cyclodextrine. L'unité fluorophore (Rhodamine B) est insérée dans la cavité, garantissant le rapprochement entre les deux partenaires (**Figure 4-21A**). Classiquement, la forme mérocyanine, induite sous irradiation à 365nm, inhibe efficacement la fluorescence de la Rhodamine B par un transfert d'énergie intermoléculaire. La forme spiropyrane ne permet aucun transfert d'énergie et la Rhodamine B peut fluorescer (**Figure 4-21B**). Cette photomodulation de la fluorescence s'avère répétable pour plusieurs cycles d'irradiation (**Figure 4-21C**).

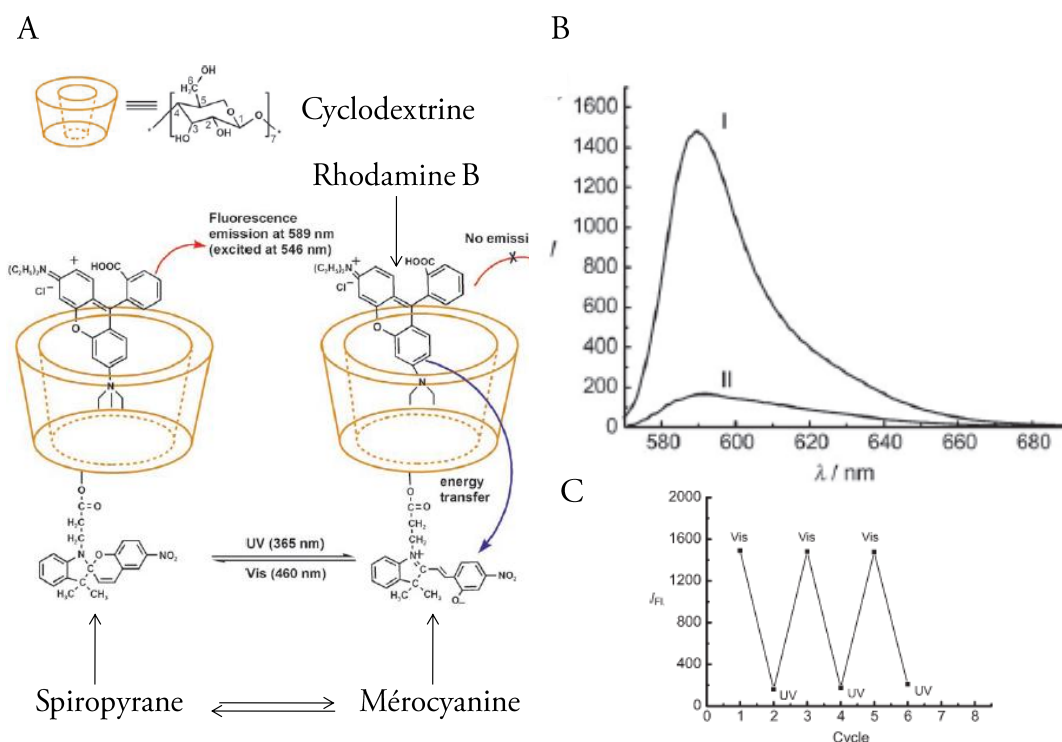


Figure 4-21 : Exemple d'édifice supramoléculaire à base de cyclodextrine. (A) Présentation du système et des processus mis en jeu; (B) spectres de fluorescence et (C) cycles d'irradiation.¹³²

Par opposition aux processus non radiatifs exposés précédemment, des processus radiatifs peuvent également avoir lieu en solution¹³⁴⁻¹³⁶ ou en phase polymère.^{131,137-139} On distingue alors les effets de **filtre externe** pour lequel le faisceau incident se trouve absorbé par le photochrome,¹³⁷ diminuant le nombre de photons effectivement reçu par l'espèce émettrice et les effets de **filtre interne** où l'émission de fluorescence du fluorophore est absorbée par l'unité photochrome dans un de ses deux états.^{138,139}

Un exemple de dispositif mettant à profit ces effets a été développé par Tomasulo et coll. et illustré par la **Figure 4-22**. Ainsi, une espèce fluorescente (benzofurazane) et un photochrome (spiropyrane) ont été incorporés dans deux films différents de PMMA (**Figure 4-20B**). Ces films ont ensuite été judicieusement accolés entre deux plaques de quartz pour former le dispositif présenté en **Figure 4-22A**. La source 1 excite la fluorescence du fluorophore alors que la source 2 permet de convertir l'espèce photochrome. Une modulation de la fluorescence est alors observée lors du passage d'un isomère à l'autre (**Figure 4-22C**). Dans ce cas, il est important de mentionner qu'aucun transfert d'énergie n'est envisageable car les unités fluorescentes et photochromes sont disjointes. La modulation de fluorescence observée consiste donc en une simple réabsorption de l'émission du fluorophore par le photochrome sous la forme mérocyanine (filtre interne en émission). On notera qu'ici, aucun effet de filtre interne en excitation n'est possible car aucune des deux formes du photochrome n'absorbe à la longueur d'onde de la source 1.

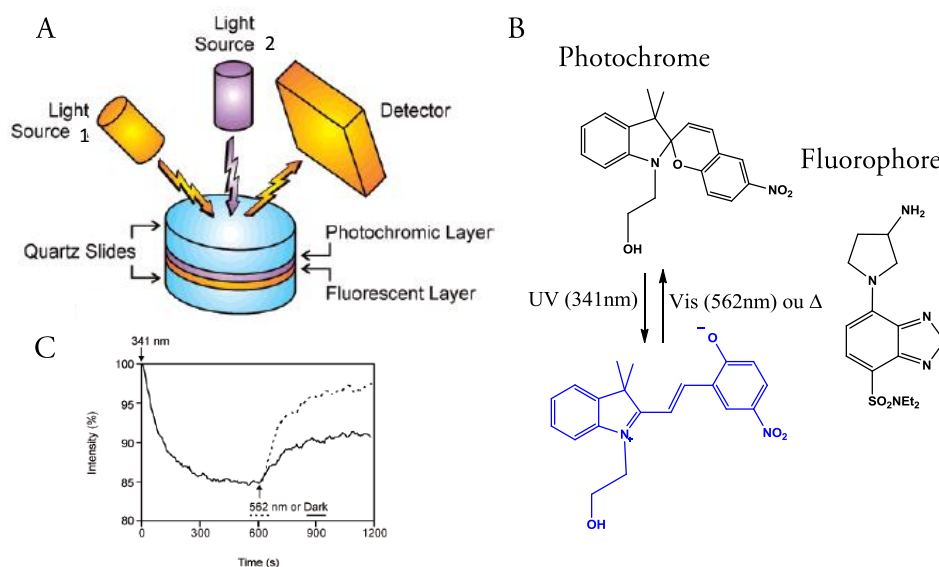


Figure 4-22 : Exemple de dispositif s'appuyant sur un effet de filtre interne. Présentation (A) du dispositif et (B) des molécules mise en jeu. (C) Evolution de l'intensité de fluorescence lors de l'irradiation à 341nm (formation de l'espèce mérocyanine) et 562nm – ou pour un retour thermique dans l'obscurité – (formation de l'espèce spiropyran).^{39,138,139}

4.2.4 La photocommutation de la fluorescence : applications

Applications aux systèmes de stockage

Comme nous l'avons vu dans le Chapitre 1, le domaine du stockage de l'information s'avère être un champ d'application très actif et prometteur pour les composés photochromes. Néanmoins, une des limites majeures de systèmes uniquement constitués de photochromes résulte dans le fait que la lecture doit s'effectuer à une longueur d'onde identique à celle de l'écriture, si elle doit être basée sur l'absorption. Il en résulte une lecture qualifiée de **destructive** puisque celle-ci peut induire la réaction photochrome et donc la perte de l'information. C'est le cas pour les assemblages de type I, ce qui est un de leurs inconvénients majeurs.

Une des solutions consiste notamment à déterminer l'état du photochrome non plus par l'absorption mais par la fluorescence. L'objectif est alors de mettre en œuvre des systèmes pour lesquels les longueurs d'onde d'écriture (photochromisme, λ_1 et λ_2) soient découplées de celle de l'excitation de fluorescence (λ_3) (Figure 4-23). La lecture à la longueur d'onde d'émission (λ_4) est alors **non destructive**, puisque qu'elle n'interfère pas avec la réaction photochrome. Il s'agit alors de faire en sorte que, suivant l'état du photochrome, les propriétés de fluorescence diffèrent, le cas idéal correspondant à un état A (resp « 0 ») pour lequel la fluorescence est intense et un état B (resp « 1 ») pour lequel la fluorescence est totalement inhibée. Par analogie avec un interrupteur, le système alterne entre un état allumé (« ON ») lorsqu'il y a émission de fluorescence et éteint (« OFF ») lorsque la fluorescence est éteinte. Dans cette optique, les assemblages photochrome-fluorophore de type II ou III apparaissent très intéressants et constituent des composés modèles dans l'élaboration de nouveaux types de systèmes de stockage.

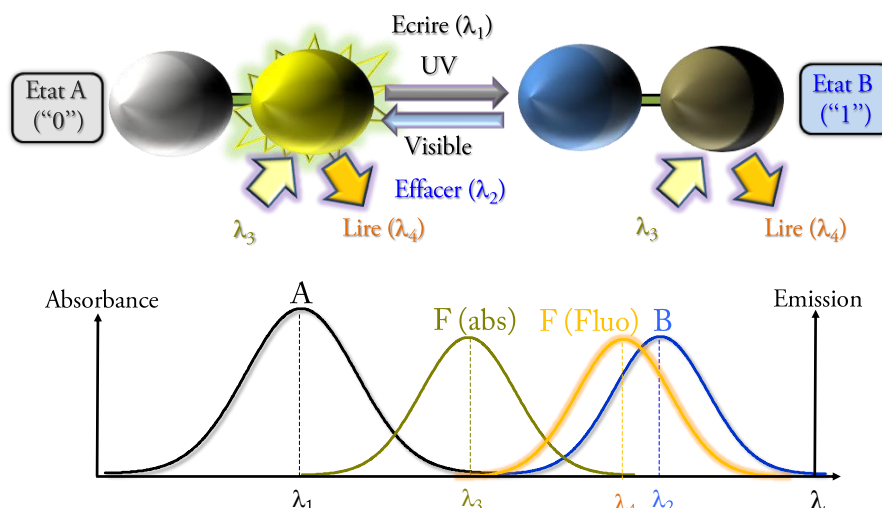


Figure 4-23 : Schéma de l'utilisation des photochromes et fluorophores dans les systèmes de stockage de l'information.

Des protéines photochromes et fluorescentes telles que la protéine Dronpa par exemple peuvent également être utilisées pour fabriquer des systèmes de stockage (Figure 4-24).^{44,140}

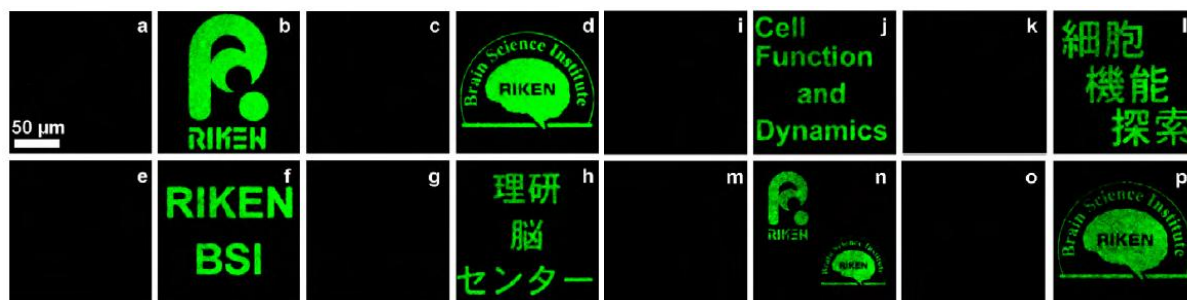


Figure 4-24 : Dispositif de stockage optique de l'information en utilisant la protéine Dronpa.¹⁴⁰

La fabrication de mémoires optiques s'appuyant sur des systèmes photochrome-fluorophore a ainsi fait l'objet de nombreux travaux et leur application démontrée à l'échelle du prototype.^{124,125,128,138,139,141,142} Les dispositifs détaillés en Figure 4-25 auxquels peut s'ajouter le système développé par Raymo et coll.(cf paragraphe 4.2.3) en sont des exemples.

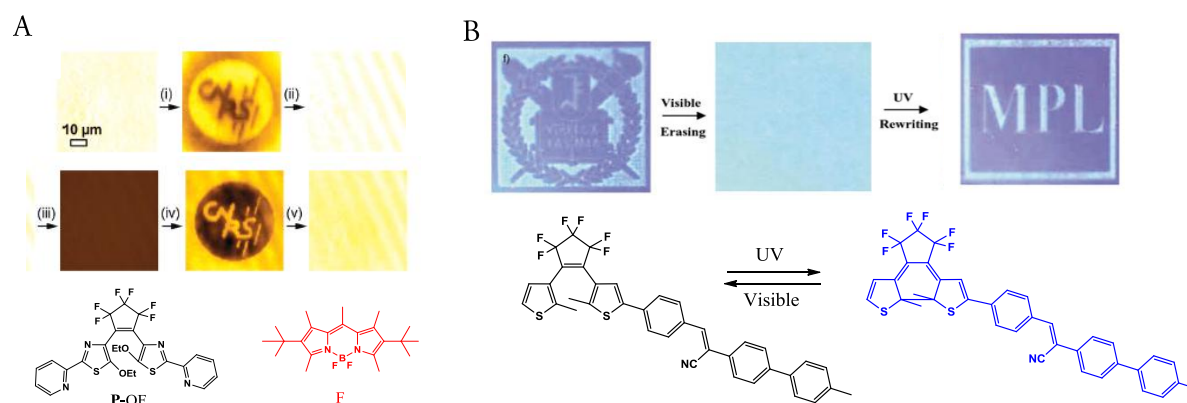


Figure 4-25 : Intensité de fluorescence d'assemblages (A) de type III observé sous microscope¹²⁸ ou (B) de type II. Les zones sombres correspondent aux zones irradiées sous UV.¹²²

Il est également important de noter que la fluorescence peut également influencer la réaction de photochromisme comme c'est le cas notamment pour les systèmes mettant en jeu un transfert d'énergie. Ainsi, Métivier et coll. ont démontré quantitativement par la modélisation de suivis cinétiques, une accélération de la réaction photochrome de cycloréversion au transfert d'énergie.¹²⁸

Haute sensibilité de détection de la fluorescence

La fluorescence possède l'avantage d'une excellente sensibilité de détection, jusqu'à la molécule unique.¹⁴³⁻¹⁴⁷ Dans cette optique, le travail de Irie et coll. datant de 2002, consistant en l'observation sous microscope de la photomodulation de la fluorescence de molécules uniques, se trouve être l'un des exemples les plus symboliques de l'utilisation de composés photochromes et fluorescents. Dans cet exemple, les unités photochrome et fluorophore sont reliées par un espaceur adamantane (type II) (**Figure 4-26**). Lorsque le diaryléthène (en bleu) est sous sa forme ouverte, l'émission du fluorophore est caractérisée par un rendement de fluorescence de 0,73 qui s'effondre à 0,001 lorsque la forme fermée est induite par une irradiation UV. Une irradiation dans le visible restore la fluorescence et/ou engendre la formation de la forme ouverte. La **Figure 4-26** présente plusieurs images obtenues par microscopie confocale, montrant l'évolution de la fluorescence au cours de cycles d'irradiation UV-visible de quatre molécules.

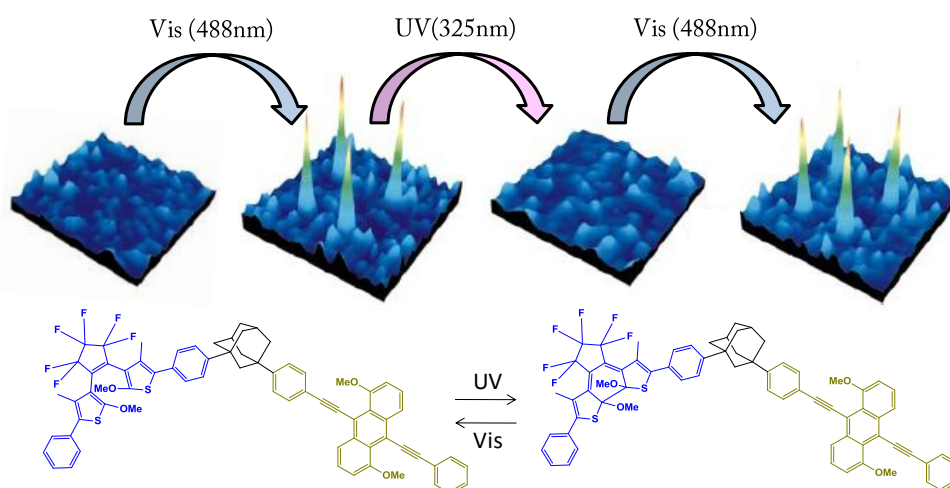


Figure 4-26 : Illustration de la sensibilité de détection de la fluorescence avec la photocommutation de molécules uniques observées par microscopie de fluorescence.¹⁴⁸

Par ailleurs, dans ce cas, il a été montré que la lumière qui sert à sonder la fluorescence ne perturbe pas l'état du système photochrome. Cette condition *sine qua non* à une lecture non destructive se trouve vérifiée dans de nombreuses études^{128,130,148} et dépend étroitement des rendements quantiques de photochromisme mis en jeu. La puissance du faisceau de lecture peut également jouer un rôle mais la très grande sensibilité de détection de la fluorescence permet l'utilisation d'une faible intensité d'excitation pour la lecture.

Dispositifs à excitation biphotonique

Cette grande sensibilité de détection de la fluorescence permet d'envisager la mise en œuvre de mémoires à haute densité d'information avec comme « Eldorado »¹⁴⁹ le stockage d'un

bit d'information sur un nm^3 (ordre de grandeur du volume occupé par une molécule). Pour gagner en densité d'information, le développement des dispositifs à excitation biphotonique et des techniques permettant une super-résolution attire depuis une dizaine d'années l'attention de la communauté scientifique.

Dans la mesure où l'absorption à deux photons est proportionnelle au carré de l'intensité du faisceau incident, l'excitation des molécules n'a lieu qu'au point focal où l'intensité est très importante.^{150,151} Cette technique apparaît alors très attractive car l'adressage des molécules peut s'effectuer en profondeur dans le volume. Ainsi, il est possible d'écrire (resp. effacer) de l'information dans un volume restreint de l'échantillon sans perturber les données contenues au voisinage de ce volume. Une capacité de stockage optimale allant jusqu'à 10^{12} bits par cm^3 est même envisageable pour ce type de support de stockage.¹⁵²

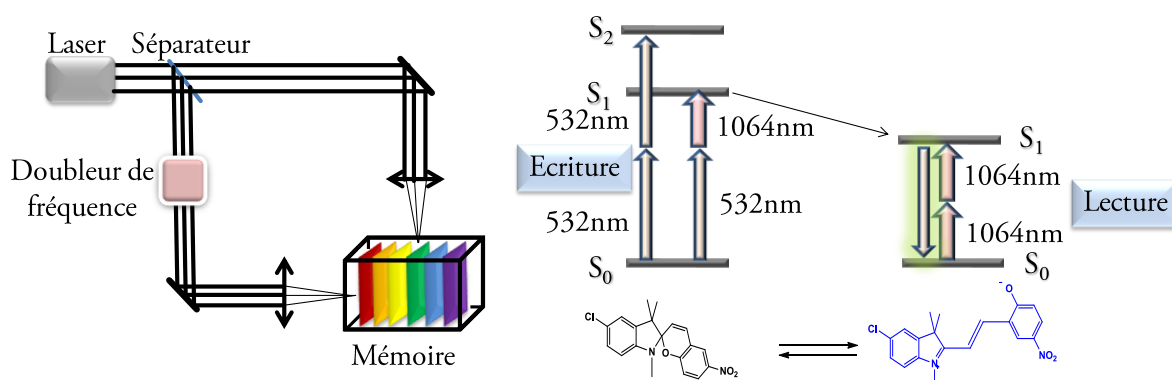


Figure 4-27: Principe de mémoire optique 3D proposé par Parthenopoulos et Rentzepis. (A) Schéma du dispositif pour l'écriture des données et (B) diagramme d'énergie des molécules mises en jeu.¹⁵⁰

En 1989, Parthenopoulos et Rentzepis furent les premiers à démontrer l'utilisation d'espèces photochromes et fluorescentes pour le développement de mémoires optiques 3D (Figure 4-27).¹⁵⁰ Le processus d'écriture s'effectue par la formation de l'espèce mérocyanine, par absorption simultanée à deux photons soit d'un photon à 1064nm et un à 532nm (combinaison de deux irradiations simultanées), soit de 2 photons à 532nm. La lecture est opérée par une excitation à deux photons à 1064nm qui provoque la fluorescence de la forme mérocyanine. Toutefois, pour ce système, la lecture est destructive puisque l'excitation pour produire la fluorescence peut conjointement provoquer le retour vers la forme spiropyrane.

Depuis cette expérience historique, de nombreux progrès ont été fait dans ce domaine^{153,154} et différents types de photochromes ont été utilisés tels que des diaryléthènes,¹³¹ spiropyranes,¹⁵⁵ des composés aromatiques polycycliques,¹⁵⁶ des azobenzènes,¹⁴² des fulgides⁷⁰ ou encore des fulgimides.^{71,124,125} Pour chacun des composés, un des deux états du photochrome est fluorescent pour permettre sa lecture (composé de type I). Une autre possibilité consiste à séparer le fluorophore et le photochrome en utilisant, par exemple, des assemblages photochromes-fluorophores de type III. Les travaux récents de Corredor et coll. en sont un exemple. En effet, un diaryléthène et un fluorène, aux propriétés photophysiques bien choisies, sont incorporés au sein d'un polymère de PMMA (Figure 4-28).^{130,157} Le transfert d'énergie entre les deux espèces est démontré lorsque le photochrome est sous sa forme fermée. Dans l'optique d'une détection de la

fluorescence à deux photons non destructive, la section efficace d'absorption (à 2 photons) du fluorophore doit être sensiblement supérieure à celle du photochrome (ici, 1185GM contre 120GM¹) à la longueur d'onde d'excitation. Par ailleurs, le fluorophore doit aussi avoir un bon rendement quantique (proche de l'unité dans cet exemple). Ainsi, une excitation de faible intensité conduit à une émission de fluorescence notable, sans pour autant être suffisante pour engendrer la réaction photochrome qui conduirait à une perte des données.

La **Figure 4-28B** démontre qu'une lecture en volume est possible par l'utilisation de ce type de dispositif, puisque l'information contenue dans 38 plans successifs a ainsi pu être mesurée par détection de la fluorescence du fluorène. Cet exemple représente donc un prototype convaincant dans la perspective du développement de systèmes de stockage 3D.

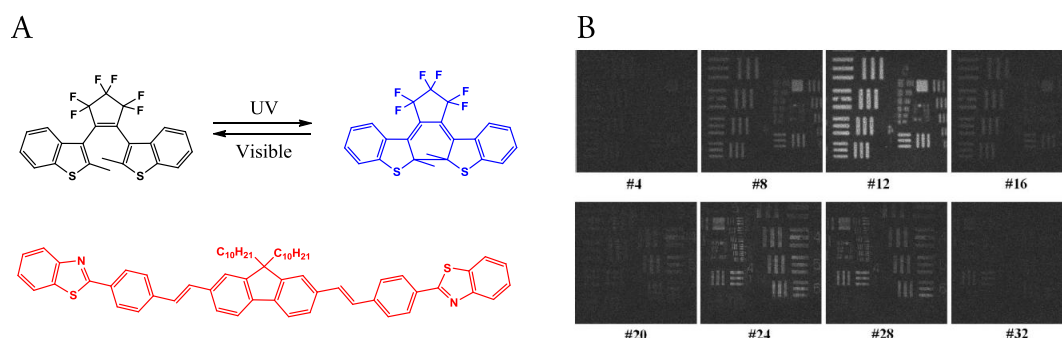


Figure 4-28 : (A) Présentation des molécules et (B) démonstration de la lecture par la fluorescence excitée à deux photons de 38 plans consécutifs de l'échantillon.¹⁵⁷

Applications à la microscopie de fluorescence

L'utilisation d'assemblages photochromes-fluorophores ne se limite néanmoins pas aux seuls systèmes de stockage de l'information et sont également prometteurs dans le domaine de la microscopie^{113,119,129,158} pour dépasser la limite de diffraction de la lumière et conduire à des systèmes de haute résolution spatiale. La photocommutation permet alors un photocontrôle du clignotement de la fluorescence. La protéine Dronpa a ainsi été utilisée pour la microscopie super-résolue de type PALM (photo-activated localization microscopy)¹⁵⁹ et permet d'obtenir des images plus résolues en comparaison par exemple de celles obtenues par TIRF (Total Internal Reflection Fluorescence) (**Figure 4-29**).

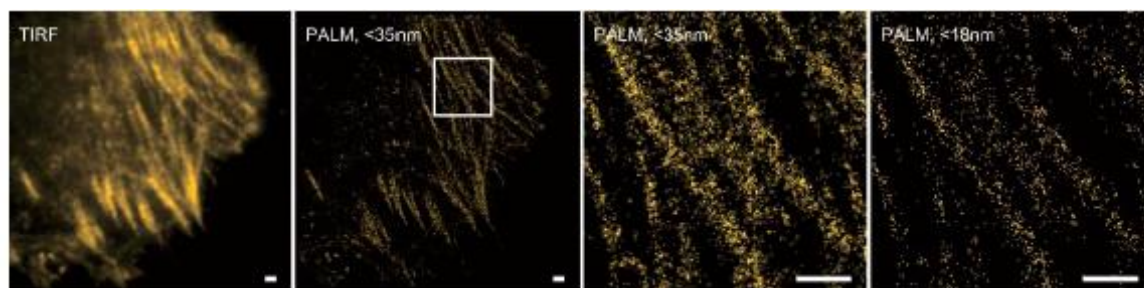


Figure 4-29 : Comparaison d'images TIRF (Total Internal Reflection Fluorescence) et PALM obtenues à l'aide de la protéine Dronpa. La barre blanche correspond à 1µm.¹⁵⁹

¹ GM : Goepfert-Mayer (unité de la section efficace d'absorption à deux photons)

D'autres applications en biologie peuvent également être mentionnées. Un marquage par ces assemblages au sein de cellules peut notamment permettre le suivi de certains processus biologiques.¹⁶⁰⁻¹⁶⁵ En effet, les modifications induites par le processus peuvent entraîner une modification de la fluorescence. Dans le cas de l'exemple de la **Figure 4-30**, un fulgide fluorescent (type I) est introduit dans des cellules. La variation de la polarité entraîne un déplacement de l'équilibre entre les deux formes du photochrome et donc une modulation de la fluorescence.

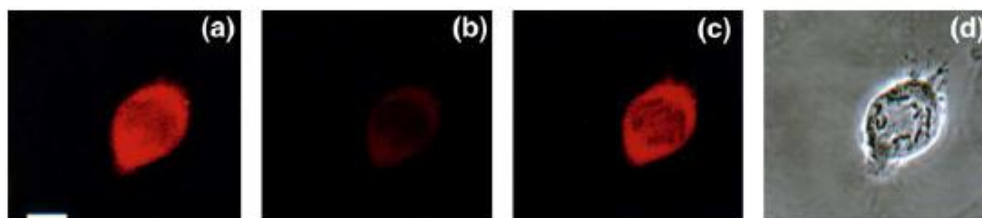


Figure 4-30 : Photocommutation de la fluorescence au sein d'une cellule par variation de la polarité du milieu. (a, c) Milieu polaire et (b) diminution de la polarité. (d) Image en transmission sous microscope. La barre blanche correspond à 10µm.¹⁶⁰

Les protéines fluorescentes de type GFP qui servent de marqueurs sont souvent de taille assez grande (dizaine voire centaine de nm) et peuvent donc perturber la fonction de la protéine ciblée. Par conséquent, une alternative consiste à lier des fluorophores et photochromes directement aux protéines. La **Figure 4-31** représente une illustration dans laquelle un assemblage de type II est lié à une protéine dans le but de marquer des bio-molécules.

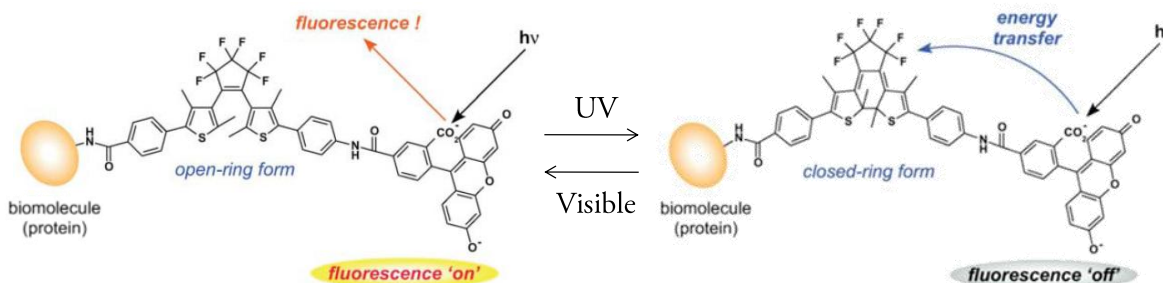


Figure 4-31 : Applications d'assemblages photochromes-fluorophores au marquage de bio-molécules.¹⁶⁶

Les processus d'extinction de fluorescence par transfert d'énergie peuvent suivre plusieurs types de mécanismes : radiatif ou non radiatif. Une condition nécessaire pour le transfert d'énergie non radiatif est la compatibilité énergétique entre un donneur et un accepteur (recouvrement spectral). Dans le cadre d'un transfert d'énergie non radiatif coulombien de type dipôle-dipôle, la formulation de Förster a permis de dégager quelques principes fondamentaux à l'établissement de celui-ci en termes de distance et d'orientation entre les dipôles. Une photomodulation de la fluorescence peut être effectuée par l'élaboration de différents types d'assemblages photochromes-fluorescents : photochrome intrinsèquement fluorescent (type I), photochrome et fluorophore liés de manière covalente au sein d'une même molécule (type II) ou interagir de manière non covalente (type III). La photocommutation de la fluorescence peut être mise à profit dans de nombreux dispositifs aux applications variées comme le stockage optique de l'information ou l'imagerie biomédicales.

4.3 Les nano-assemblages photochrome –fluorophore

Les systèmes développés jusqu'ici sont majoritairement hydrophobes et étudiés dans des solvants presque exclusivement organiques. Des stratégies pour augmenter leurs caractères hydrophiles ou pour opérer en milieu aqueux doivent être développées pour d'éventuelles applications en milieu biologique. L'élaboration de nanoparticules peut constituer une voie prometteuse. De plus, la fluorescence présente un moyen très efficace de détection du photochromisme à l'échelle du nanomètre. En effet, le suivi « classique » des variations d'absorbance est rendu difficile aux petites échelles. L'association du photochromisme et de la fluorescence au sein de nanomatériaux se trouve donc être une des voies les plus couramment utilisées de par la grande sensibilité de détection de cette dernière.

4.3.1 Les nano-assemblages photochrome-fluorophores : état de l'art

L'utilisation des nanoparticules pour moduler la fluorescence *via* le photochromisme est relativement récente puisque les premiers travaux de ce type datent de 2004.^{122,167} On peut toutefois distinguer plusieurs approches.

Greffage de molécules organiques photochromes sur des nanoparticules inorganiques

Dans cette approche, les nanoparticules inorganiques servent de surface d'ancrage. Une organisation des molécules à l'échelle nanométrique autour des particules est ainsi opérée au sein de ces systèmes hybrides organiques-inorganiques. Les premiers nanomatériaux fondés sur ce principe furent développés à partir de nanoparticules semi-conductrices (quantum dots).^{167,168} Le caractère fluorescent des particules permet d'envisager un transfert d'énergie avec l'un des états du photochrome.

A l'heure actuelle, les seuls photochromes ayant été greffés à des quantum dots appartiennent à la famille des spiropyranes. Un exemple est présenté **Figure 4-32 A** dans lequel un composé spiropyrane a été modifié pour pouvoir être ancré sur une particule cœur-couronne de CdSe/ZnS. La dépendance des propriétés de fluorescence en fonction du rayon du cœur et de l'épaisseur de la coquille permet d'accorder le spectre d'émission avec le spectre d'absorption du photochrome. Pour une particule de 5nm, un transfert d'énergie peut ainsi avoir lieu et une inhibition de la fluorescence observée lorsque le photochrome est sous forme mérocyanine (après irradiation dans l'UV). Comme représenté en **Figure 4-32 A**, une modulation de la fluorescence sur plusieurs cycles a été démontrée.

Un autre type de systèmes hybrides a été mis en œuvre par Yamaguchi et coll. en 2007 avec la mise en contact de molécules photochromes-fluorescentes (diaryléthène-anthracène) avec des nanoparticules d'argent de 3nm **Figure 4-32 B**.¹⁶⁹ Dans ce cas, il apparaît que la particule métallique inhibe fortement la réaction de cyclisation du photochrome ($\Phi_{\text{OF-CF}}=0,015$ contre 0,18 en solution), alors que la réaction de cycloréversion est peu perturbée (0,018 contre 0,019 en solution). En ce qui concerne les propriétés de fluorescence, une chute drastique du rendement quantique de fluorescence est observée entre la solution et les nanoparticules (respectivement $6,8 \times 10^{-4}$ contre $9,0 \times 10^{-2}$). L'arrangement final apparaît donc peu fluorescent et le

photochromisme altéré par la particule d'argent. Une autre voie consiste à utiliser des particules inertes constituées par exemple de silice.

Cette alternative a été privilégiée par Folling et coll. en 2008.¹⁰⁸ Dans cette étude (**Figure 4-32 C**), une dyade diaryléthène-rhodamine est incluse dans une particule de silice de 30nm. Les propriétés de fluorescence de ces nanostructures apparaissent inchangées en comparaison de la dyade en solution dans l'éthanol. Le rendement quantique de fluorescence a été évalué à 0,52. Pour ce qui est du photochromisme, un taux de conversion à 0,59 a été mesuré en nanoparticules contre 0,98 en solution, ce qui constitue une modification importante. Toutefois, ceci ne semble avoir qu'une faible influence sur le transfert d'énergie, puisqu'une modulation de fluorescence à hauteur de 94% a été calculée (contre 92% pour la dyade en solution). Des images de microscopie de fluorescence de ces nanoobjets ont également été obtenues. De plus, on notera qu'aucun effet de taille (30, 120, 250 et 600nm) n'a été observé sur leurs propriétés photophysiques.

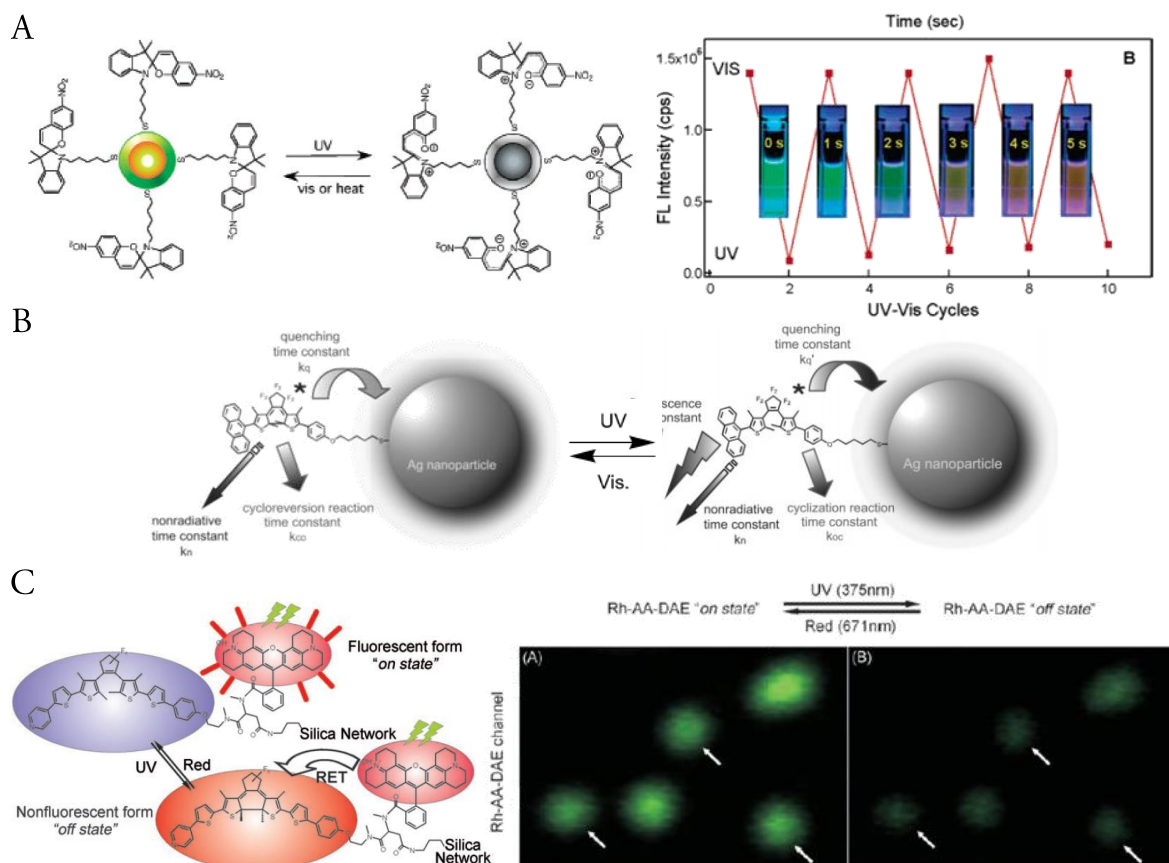


Figure 4-32 : (A) A gauche : schéma de nanoparticules de CdSe/ZnS greffées par des spiropyrans. A droite : illustration de la modulation de l'intensité de fluorescence par des irradiations successives dans l'UV et le visible.¹⁶⁸ (B) Schéma des processus photophysiques intervenant au sein de systèmes constitués de dyades diaryléthène-anthracène greffées sur une nanoparticule d'argent.¹⁶⁹ (C) A gauche : schéma des processus photophysiques intervenant au sein de systèmes constitués de dyades diaryléthène-rhodamine liées à une particule de silice. A droite : image de microscopie de fluorescence. ¹⁰⁸

Utilisation de la chimie des polymères

La deuxième approche consiste à mettre à profit la chimie des polymères et des émulsions pour fabriquer des nanoparticules contenant des fluorophores et des photochromes. De la sorte, Zhu et coll. ont démontré la possibilité d'incorporer des photochromes et des fluorophores au sein de cavités hydrophobes de nanoparticules de polymères préparées par émulsion et de tailles comprises entre 40 à 400nm. Des spiropyranes de fluorescence modulable¹⁷⁰⁻¹⁷² ont été utilisés comme composés photochromes. Dans un premier temps, l'étude photophysique des nanoparticules dopées en spiropyrane a démontré une exaltation de la fluorescence de la forme mérocyanine d'un facteur 2 ($\phi_f=0,24$) au sein du polymère en comparaison des propriétés en solution aqueuse du monomère seul. La **Figure 4-33** montre le caractère photomodulable de la fluorescence. Des études en particules uniques ont également été menées. Il a été montré très récemment que des nanoparticules du même type pouvaient être utilisées en imagerie biomédicale^{172,173} comme marqueur d'anticorps par fluorescence à deux photons.

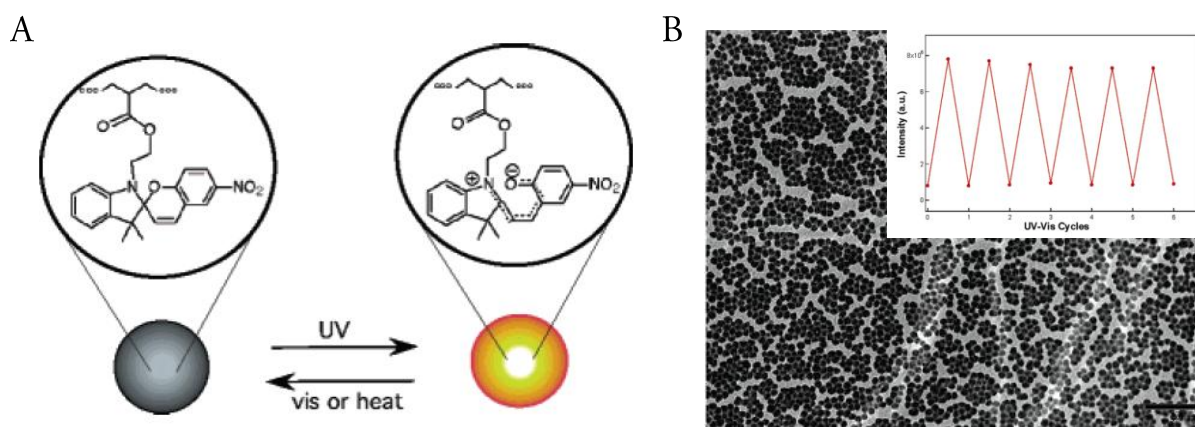


Figure 4-33 : (A) Schéma de principe des nanoparticules de polymères dopées avec un composé spiropyrane et (B) images en MET (Microscope Electronique à Transmission). En insert, illustration de la photomodulation de la fluorescence.¹⁷⁰

Par la suite, un fluorophore de type perylènediimide a été incorporé de manière conjointe au composé photochrome, afin d'améliorer le système précédent. Comme explicitée dans la **Figure 4-34**, cette méthode permet d'accéder à des systèmes dont l'émission de fluorescence modulable en longueur d'onde. En effet, lorsque le composé photochrome est sous forme spiropyrane, l'émission provient du fluorophore (fluorescence verte), alors que, lorsque celui-ci est sous forme mérocyanine, un transfert d'énergie conduit à l'extinction de la fluorescence du fluorophore mais aussi simultanément à l'émission du photochrome (fluorescence rouge). Finalement, par des méthodes de miniémulsion¹⁷⁴⁻¹⁷⁶ et d'émulsion,^{177,178} des nanoparticules cœur-coquille incorporant des photochromes et des fluorophores ont été synthétisées.

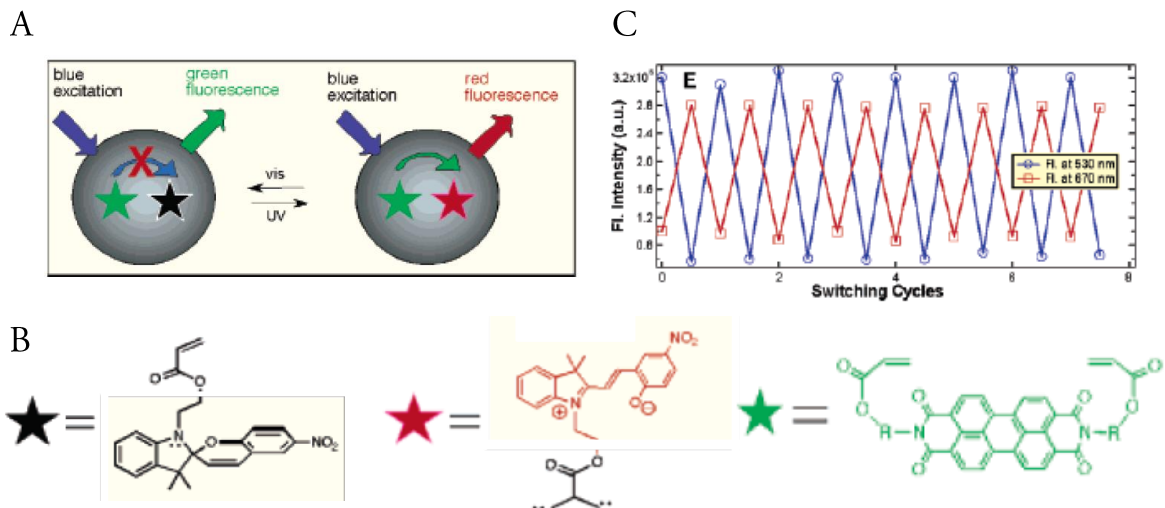


Figure 4-34 : (A) Schéma de principe des nanoparticules de polymère contenant des fluorophores et des photochromes et (B) illustration de la modulation à double émission dans le vert ou le rouge suivant la forme du photochrome.¹⁷¹

Nanoparticules moléculaires organiques obtenues par la méthode de reprecipitation

Une autre voie pour créer des nanoparticules photochromes et fluorescentes consiste à utiliser la **méthode de reprecipitation** pour fabriquer des nanoobjets purement organiques. Park et coll. furent les premiers à utiliser cette méthode pour préparer des nanoparticules de dyades photochrome-fluorophore dans un mélange eau/THF (Figure 4-35).¹²²

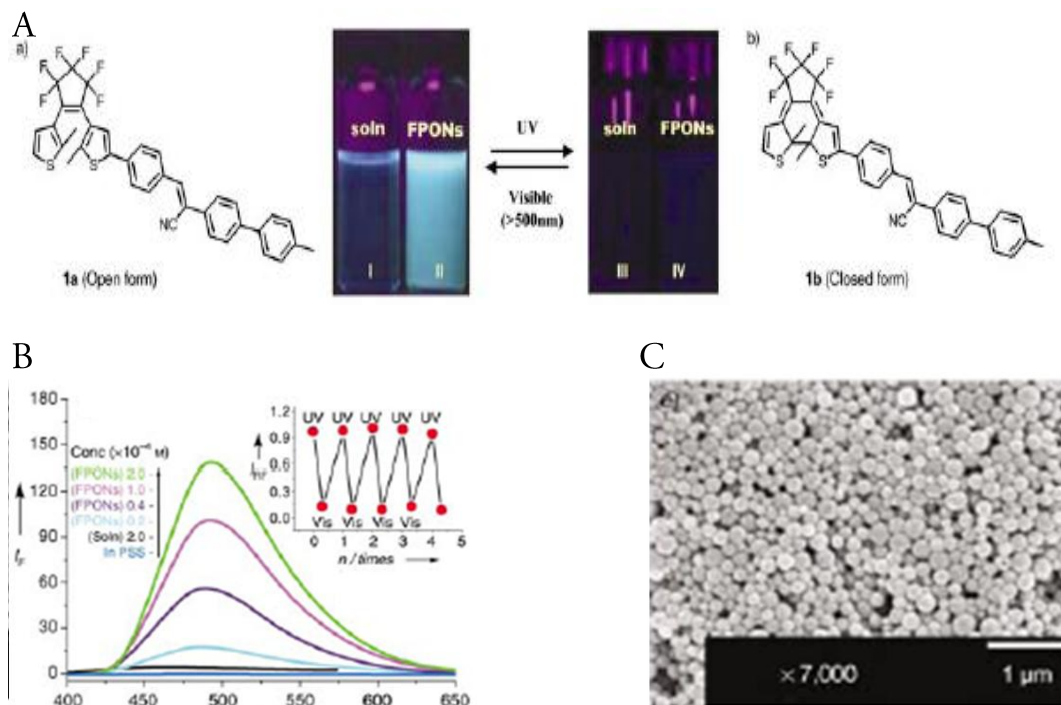


Figure 4-35 : (A) Illustration de l'exaltation de la fluorescence des nanoparticules. (B) Spectres comparés de la solution et des nanoparticules et (C) image MEB des nanoparticules fluorescentes et. En insert : photomodulation de la fluorescence pour plusieurs cycles UV-Visible.¹²²

Selon la concentration, des agrégats nanométriques de 40, 125, 200 ou 275nm sont obtenus. Les nanoparticules présentent une efficacité de fluorescence 700 fois supérieure à celle de la molécule correspondante en solution (0,032-0,051 contre $2,0 \times 10^{-4}$) par un effet AIEE (« aggregation induced enhanced emission »)¹⁷⁹⁻¹⁸¹ (**Figure 4-35**). La photomodulation de la fluorescence est démontrée et une diminution du rendement quantique de la réaction de cyclisation par rapport à la solution est rapporté.¹²² On notera finalement qu'aucune dépendance en taille des propriétés photophysiques n'a été observée.

En 2007, Sheng et coll. emploient une méthode intitulée « Composite Organic Nanoparticles »,¹⁸² proche de la **reprécipitation** pour obtenir des nanoparticules de plusieurs espèces ayant des propriétés physiques et/ou chimiques différentes (fluorescence, photochromisme).¹⁸³ L'originalité de cette technique consiste à faire reprécipiter simultanément des espèces initialement en solution dans le méthanol. Les particules obtenues possèdent des tailles de 70-100nm. Dans un premier temps, des nanoparticules constituées de DCM (4-(dicyanométhylène)-2-méthyl-6-(p-diméthyl-aminostyryle)-4H-pyrane) et de spirooxazine ont été préparées par cette technique (**Figure 4-36A**). Toutefois, une inhibition de la fluorescence a été observée, conduisant à des nanoobjets très peu fluorescents ($\Phi_f < 0,001$). Pour résoudre ce problème, des molécules de BPP (1,3-bis (pyrène) propane) ont été employées pour solubiliser les molécules de DCM et éviter leur agrégation. La co-précipitation de ces molécules avec celles de DCM et de spiropyrane entraîne la formation de nanoparticules contenant ces trois espèces et dont l'intensité ($\Phi_f = 0,26$) et la photomodulation de la fluorescence sont nettement améliorées (**Figure 4-36C**). Un transfert d'énergie **intra-particule** entre le DCM et l'état mérocyanine du photochrome permet d'expliquer cette photomodulation de la fluorescence (**Figure 4-36A**). Le confinement des espèces au sein d'un volume restreint garantit une faible distance entre l'accepteur et le donneur d'énergie. On notera de plus que le BPP possède des propriétés de fluorescence dont les caractéristiques permettent d'observer un transfert d'énergie efficace avec le DCM. En conséquence, on observe un transfert entre le BPP et le DCM, puis entre le DCM et la forme mérocyanine. On parle alors de FRET « en cascade ».¹⁸⁴ Dans la perspective d'une application aux systèmes de stockage, ce type de nano-arrangement possède l'avantage de pouvoir être « lu » à deux longueurs d'onde bien distinctes selon que l'on excite le BPP ou le DCM. En ce qui concerne les propriétés de photochromisme, des expériences préliminaires ont conduit à la fabrication de nanoparticules de spirooxazines. Il est signalé que, de manière similaire à Ibanez et coll.¹⁸⁵ (cf Chapitre 1, paragraphe 1.6.2) que le retour thermique est grandement ralenti à l'état de nanoparticules, mais aucune analyse cinétique n'est décrite. Finalement des films polymères de ces nanoparticules dispersées dans le poly(vinyl) alcool, PVA ont été réalisés (**Figure 4-36B**).

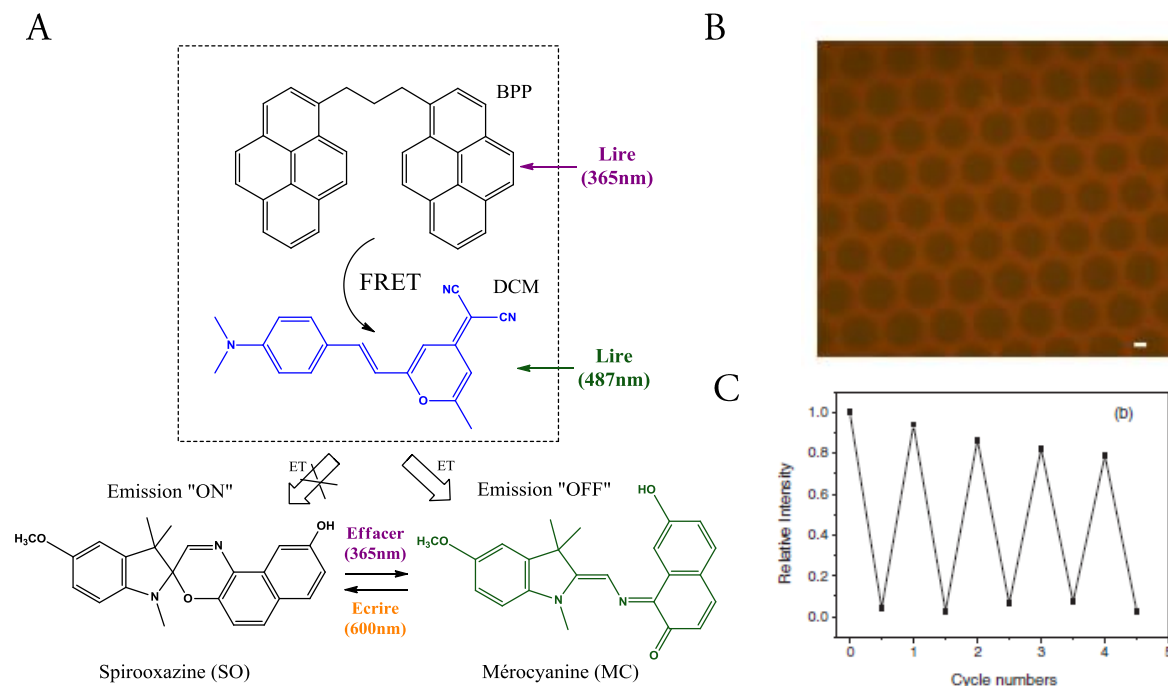


Figure 4-36 : (A) Schéma de principe de nanoparticules hybrides DCM, BPP, spirooxazine. (B) Image de microscopie de fluorescence et (C) photomodulation de la fluorescence pour plusieurs cycles d'irradiation UV-Visible de nanoparticules hybrides incorporées dans le poly(vinyl) alcool, PVA.¹⁸³

Toujours en 2007, Xiao et coll. détaillent la formation de nanostructures photochromes-fluorophores par **reprécipitation** dans un mélange eau/THF.¹³³ Dans cette étude, les unités photochromes (diaryléthène) et fluorophores (dérivé d'acide benzoïque) sont liées par des liaisons hydrogène pour former des agrégats moléculaires (**Figure 4-37**). Des suspensions de nanoparticules de 200nm sont obtenues et leurs propriétés de fluorescence font apparaître qu'en comparaison de la solution, la modulation des nanoparticules est sensiblement améliorée. Toutefois, aucune analyse quantitative n'a été menée.

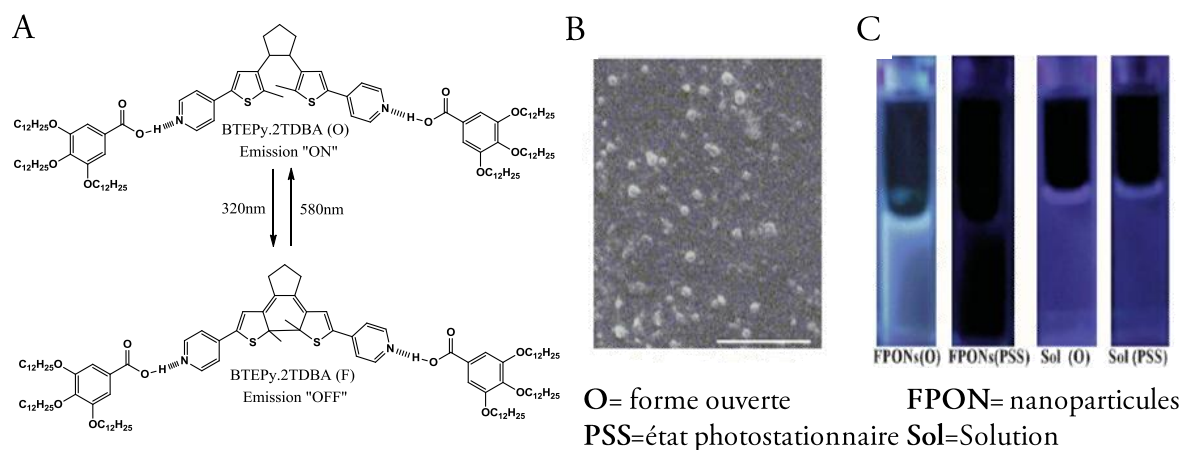


Figure 4-37 : (A) Structure des molécules mise en jeu et mise en évidence de la formation de liaisons hydrogènes. (B) Image MEB et (C) photographies des suspensions de nanoparticules.¹³³

Nanoparticules organiques obtenus par la méthode sol-gel

Très récemment, Sanz-Menez et coll. ont synthétisé par la méthode sol-gel des nanoparticules de composé de type I de taille comprise entre 200 et 350nm (**Figure 4-38B**).¹⁸⁶ La fluorescence des nanoparticules de la FO a été mise en évidence par microscopie de fluorescence (**Figure 4-38A**) et sa modulation par la réaction photochrome réalisée pour plusieurs cycles d'irradiation. Une diminution de la vitesse de la réaction photochrome à l'état de nanoparticules en comparaison des microcristaux est également mentionnée.

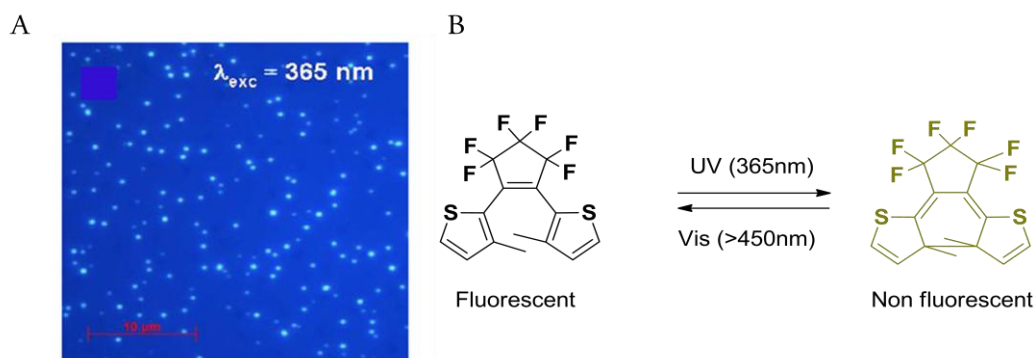


Figure 4-38 : (A) Image par microscopie de fluorescence de nanoparticules fluorescentes de la FO du composé représenté en (B).¹⁸⁶

4.3.2 Objectifs de l'étude

Comme mentionné dans le paragraphe 4.3.1., plusieurs voies de synthèse de systèmes photochromes-fluorophores ont été explorées : greffage sur des nanoparticules inorganiques, incorporation dans des nanoparticules de polymères, réprécipitation de nanoparticules organiques ou exploitation de la méthode sol-gel. Néanmoins, malgré cet engouement récent, peu d'études s'attachent à une analyse poussée des processus photophysiques intervenant au sein de ces nanomatériaux. Par ailleurs, à ce jour, une seule étude a mis en évidence la présence d'un effet coopératif à l'échelle nanométrique.¹⁰⁸ En effet, des processus de **migration d'énergie** ou d'éventuels **effets coopératifs (effet d'amplification)** pourraient être mis en jeu (**Figure 4-39**). Ces effets pourraient permettre de gagner en temps et/ou énergie nécessaires à la photocommutation et constituer des atouts pour le développement de nouveaux systèmes de stockage de l'information.

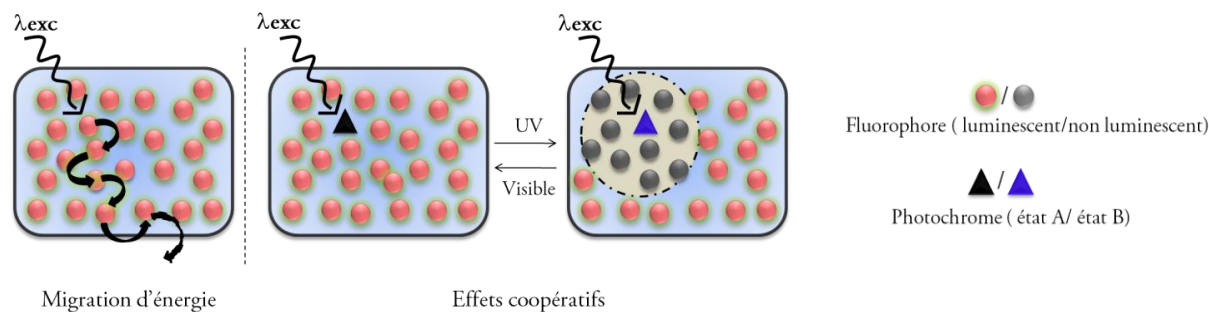


Figure 4-39: Schéma illustrant les processus de migration d'énergie (à gauche) et de coopérativité entre les molécules.¹²⁸

Comme il a été déjà mentionné au Chapitre 1, la dépendance en taille des propriétés photophysiques de nanoparticules organiques reste encore à démontrer. Si des études de nanoparticules organiques établissent une corrélation entre la taille et la longueur d'onde du maximum d'absorption¹⁸⁷ ou d'émission,^{188,189} ou encore le rendement quantique de fluorescence,¹⁹⁰ aucune n'a été entreprise au sujet du photochromisme. Concernant le transfert d'énergie au sein de nano-assemblages photochromes-fluorophores, les différentes études menées jusqu'à présent n'ont pas permis de mettre en évidence une telle dépendance en taille.^{108,122}

Dans ce contexte, il nous est apparu intéressant d'étudier de manière approfondie les propriétés photophysiques d'un **diaryléthène intrinsèquement fluorescent (type I)** afin d'évaluer les interactions entre la fluorescence et le photochromisme. Dans cette optique, des calculs théoriques ont été menés et une attention particulière a été portée quant à l'analyse des propriétés d'absorption et de fluorescence en **solution**. Cette étude constitue le Chapitre 5.

Ensuite, des nanoparticules de ce composé ont été fabriquées par la méthode de photofragmentation laser. A notre connaissance, il s'agit d'une première pour des composés photochromes-fluorescents. Une grande partie de cette étude a été consacrée à l'élaboration des **nanoparticules** et à l'étude de leurs propriétés photophysiques. La comparaison avec la solution et l'état solide ainsi qu'une analyse détaillée du transfert d'énergie intra-particule et des effets coopératifs ont été effectuées. Une étude approfondie de la dépendance des propriétés photophysiques avec la taille des nanoparticules a été menée. L'ensemble de cette étude fait l'objet du Chapitre 6.

Références

- (1) Valeur, B. *Molecular Fluorescence. Principles and Applications*; Wiley-VCH: Weinheim, 2002.
- (2) Valeur, B. *Invitation à la fluorescence moléculaire*; De Boeck: Bruxelles, 2004.
- (3) Acuña, A. U.; Amat-Guerri, F. In *Fluorescence of Supramolecules, Polymers, and Nanosystems*; Berberan-Santos, M. N., Ed.; Springer-Verlag: Berlin Heidelberg, 2008.
- (4) Kircher, A. Amsterdam, 1646, p 77.
- (5) Boyle In *Experiments and Considerations touching Colours* London, 1664, p 199–216
- (6) Boyle, R. In *Short Memoirs for the Natural History of Mineral Waters* London, 1684, p 85–86.
- (7) Newton, I. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **1671**, *6*, 3075.
- (8) Newton, I. *Optics or a Treatise of the Reflexions, Refractions, Inflexions and Colours of Light* London, 1704.
- (9) Brewster, D. *Transactions of the Royal Society of Edinburgh* **1833**, *12*, 538.
- (10) Herschel, J. F. W. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **1845**, *135*, 143.
- (11) Herschel, J. F. W. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **1845**, *135*, 147.
- (12) Stokes, G. G. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **1852**, *142*, 463.
- (13) Stokes, G. G. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **1853**, *143*, 385.
- (14) Baeyer, A. V. *Chemische Berichte* **1871**, *5*, 255.
- (15) Travis, A. S. *Journal of the Society of Dyers and Colourists* **1992**, *108*, 311.
- (16) Liebermann, C.; Lindenmann, L. *Berichte der Deutschen Chemische Gesellschaft* **1880**, *13*, 1584.
- (17) Meyer, R. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1897**, *24*, 468.
- (18) Stapf, O. *Bulletin of Miscellaneous Information* **1909**, 293.
- (19) Safford, W. E. *Annual Report of Smithsonian Institution* **1915**, 271.
- (20) Beltrami, E.; Debernardi, M.; Fronza, G.; Mellerio, G.; Vidari, G.; Vitafinzi, P. *Phytochemistry* **1982**, *21*, 2931–2933.
- (21) Licetus, F. *Litheosphorus, sive de lapide Bononiensi lucem*, 1640.
- (22) Becquerel, E. *Annales de Chimie et Physique* **1842**, *9*, 257.
- (23) Perrin, F. *Annales de Physique* **1929**, *12*, 2252.
- (24) Wiedemann, E. *Wiedemann's Annalen* **1888**, *34*, 446.
- (25) Sweeting, L. M.; Cashel, M. L.; Dott, M.; Gingerich, J. M.; Guido, J. L.; Kling, J. A.; Pippin, R. F.; Rosenblatt, M. M.; Rutter, A. M.; Spence, R. A. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **1992**, *211*, 389–396.
- (26) Rauhut, M. M. In *Kirk-Othmer Concise Encyclopedia of Chemical Technology* 3ed.; Grayson, M., Ed.; John Wiley and Sons: 1985, p 247.
- (27) Shimomura, O. *Bioluminescence: Chemical Principles And Methods*; World Scientific, 2006.
- (28) Miyata, S. *Organic Electroluminescent Materials and Devices* CRC Press, 1997.
- (29) Furetta, C. *Handbook of Thermoluminescence*, 2 ed.; World Scientific, 2010.

- (30) Valeur, B. In *Fluorescence of Supramolecules, Polymers, and Nanosystems*; Berberan-Santos, M. N., Ed.; Springer-Verlag: Berlin Heidelberg, 2008.
- (31) Goldys, E. M. *Fluorescence Applications in Biotechnology and Life Sciences* John Wiley and Sons Hoboken (New Jersey), 2009.
- (32) Shimomura, O.; Johnson, F.; Saiga, Y. *Journal of cellular and Comparative Physiology* **1962**, *59*, 223.
- (33) Dexter, D. L. *Journal of Chemical Physics* **1953**, *21*, 836.
- (34) Kramer, H. E. A.; Fischer, P. *Chemphyschem*, *12*, 555-558.
- (35) Forster, T. *Annalen Der Physik* **1948**, *2*, 55-75.
- (36) Irie, M. *Chemical Reviews* **2000**, *100*, 1685-1716.
- (37) Matsuda, K.; Irie, M. *Journal of Photochemistry and Photobiology C-Photochemistry Reviews* **2004**, *5*, 169-182.
- (38) Tian, H.; Yang, S. J. *Chemical Society Reviews* **2004**, *33*, 85-97.
- (39) Raymo, F. M.; Tomasulo, M. *Journal of Physical Chemistry A* **2005**, *109*, 7343-7352.
- (40) Raymo, F. M.; Tomasulo, M. *Chemical Society Reviews* **2005**, *34*, 327-336.
- (41) Szacilowski, K. *Chemical Reviews* **2008**, *108*, 3481-3548.
- (42) Fernandez-Acebes, A.; Lehn, J. M. *Advanced Materials* **1998**, *10*, 1519-+.
- (43) Fernandez-Acebes, A.; Lehn, J. M. *Chemistry-a European Journal* **1999**, *5*, 3285-3292.
- (44) Ando, R.; Mizuno, H.; Miyawaki, A. *Science* **2004**, *306*, 1370-1373.
- (45) Kuz'min, M. G.; Koz'menko, M. V. In *Organic Photochromes*; Elitsov, A. V., Ed.; Consultants Bureau: New York, 1990, p 245.
- (46) Tsivgoulis, G. M.; Lehn, J. M. *Angewandte Chemie-International Edition in English* **1995**, *34*, 1119-1122.
- (47) Takeshita, M.; Irie, M. *Chemistry Letters* **1998**, 1123-1124.
- (48) Kawai, T.; Koshido, T.; Kaneuchi, Y.; Yoshino, K. *Thin Solid Films* **1996**, *273*, 195-198.
- (49) Fukaminato, T.; Kawai, T.; Kobatake, S.; Irie, M. *Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107*, 8372-8377.
- (50) Jeong, Y. C.; Yang, S. I.; Ahn, K. H.; Kim, E. *Chemical Communications* **2005**, 2503-2505.
- (51) Giraud, M.; Leautic, A.; Charlot, M. F.; Yu, P.; Cesario, M.; Philouze, C.; Pansu, R.; Nakatani, K.; Ishow, E. *New Journal of Chemistry* **2005**, *29*, 439-446.
- (52) Giraud, M.; Leautic, A.; Guillot, R.; Yu, P.; Lacroix, P. G.; Nakatani, K.; Pansu, R.; Maurel, F. *Journal of Materials Chemistry* **2007**, *17*, 4414-4425.
- (53) Tsivgoulis, G. M.; Lehn, J. M. *Chemistry-a European Journal* **1996**, *2*, 1399-1406.
- (54) Yagi, K.; Irie, M. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **2003**, *76*, 1625-1628.
- (55) Kawai, T.; Kim, M. S.; Sasaki, T.; Irie, M. *Optical Materials* **2003**, *21*, 275-278.
- (56) Frigoli, M.; Welch, C.; Mehl, G. H. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 15382-15383.
- (57) Feng, Y. F.; Yan, Y. L.; Wang, S.; Zhu, W. H.; Qian, S. X.; Tian, H. *Journal of Materials Chemistry* **2006**, *16*, 3685-3692.
- (58) Pu, S. Z.; Xu, J. K.; Shen, L.; Xiao, Q.; Yang, T. S.; Liu, G. *Tetrahedron Letters* **2005**, *46*, 871-875.
- (59) Kim, E.; Choi, Y. K.; Lee, M. H. *Macromolecules* **1999**, *32*, 4855-4860.
- (60) Yagi, K.; Irie, M. *Chemistry Letters* **2003**, *32*, 848-849.

- (61) Yam, V. W. W.; Ko, C. C.; Zhu, N. Y. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 12734-12735.
- (62) Kasatani, K.; Kambe, S.; Irie, M. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry* **1999**, *122*, 11-15.
- (63) Kasatani, K.; Kambe, S.; Irie, M. In *3rd International Symposium on Organic Photochromism (ISOP99)* Fukuoka, Japan, 1999, p 369-374.
- (64) Kasatani, K.; Kambe, S.; Irie, M. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **2000**, *345*, 369-374.
- (65) Chibisov, A. K.; Gorner, H. *Journal of Physical Chemistry A* **1997**, *101*, 4305-4312.
- (66) Bahr, J. L.; Kodis, G.; de la Garza, L.; Lin, S.; Moore, A. L.; Moore, T. A.; Gust, D. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 7124-7133.
- (67) Ko, C. C.; Wu, L. X.; Wong, K. M. C.; Zhu, N. Y.; Yam, V. W. W. *Chemistry-a European Journal* **2004**, *10*, 766-776.
- (68) Sheepwash, M. A. L.; Mitchell, R. H.; Bohne, C. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 4693-4700.
- (69) Moorthy, J. N.; Venkatakrishnan, P.; Sengupta, S.; Baidya, M. *Organic Letters* **2006**, *8*, 4891-4894.
- (70) Liang, Y. C.; Dvornikov, A. S.; Rentzepis, P. M. *Research on Chemical Intermediates* **1998**, *24*, 905-914.
- (71) Liang, Y. C.; Dvornikov, A. S.; Rentzepis, P. M. *Journal of Materials Chemistry* **2000**, *10*, 2477-2482.
- (72) Liang, Y. C.; Dvornikov, A. S.; Rentzepis, P. M. *Chemical Communications* **2000**, 1641-1642.
- (73) Liang, Y. C.; Dvornikov, A. S.; Rentzepis, P. M. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry* **2001**, *146*, 83-93.
- (74) Liang, Y. C.; Dvornikov, A. S.; Rentzepis, P. M. *Macromolecules* **2002**, *35*, 9377-9382.
- (75) Liang, Y. C.; Dvornikov, A. S.; Rentzepis, P. M. *Journal of Materials Chemistry* **2003**, *13*, 286-290.
- (76) Davis, R.; Tamaoki, N. *Chemistry-a European Journal* **2007**, *13*, 626-631.
- (77) Gross, H.; Durr, H.; Rettig, W. *Journal of Photochemistry* **1984**, *26*, 165-178.
- (78) Weber, C.; Rustemeyer, F.; Durr, H. *Advanced Materials* **1998**, *10*, 1348-+.
- (79) Gorner, H.; Fischer, C.; Gierisch, S.; Daub, J. *Journal of Physical Chemistry* **1993**, *97*, 4110-4117.
- (80) Li, F.; Zhuang, J. P.; Jiang, G. Y.; Tang, H. H.; Xia, A. D.; Jiang, L.; Song, Y. L.; Li, Y. L.; Zhu, D. B. *Chemistry of Materials* **2008**, *20*, 1194-1196.
- (81) Bouas-Laurent, H.; Castellan, A.; Desvergne, J. P.; Lapouyade, R. *Chemical Society Reviews* **2000**, *29*, 43-55.
- (82) Walz, J.; Ulrich, K.; Port, H.; Wolf, H. C.; Wonner, J.; Effenberger, F. *Chemical Physics Letters* **1993**, *213*, 321-324.
- (83) Ramsteiner, I. B.; Hartschuh, A.; Port, H. *Chemical Physics Letters* **2001**, *343*, 83-90.
- (84) Port, H.; Hartschuh, A.; Hennrich, M.; Wolf, H. C.; Endtner, J. M.; Effenberger, E. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **2000**, *344*, 145-150.
- (85) Seibold, M.; Port, H.; Wolf, H. C. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology Section a-Molecular Crystals and Liquid Crystals* **1996**, *283*, 75-80.

- (86) Jiang, G. Y.; Wang, S.; Yuan, W. F.; Zhao, Z.; Duan, A. J.; Xu, C. M.; Jiang, L.; Song, Y. L.; Zhu, D. B. *European Journal of Organic Chemistry* **2007**, 2064-2067.
- (87) Wang, S.; Shen, W.; Feng, Y. L.; Tian, H. *Chemical Communications* **2006**, 1497-1499.
- (88) Myles, A. J.; Branda, N. R. *Advanced Functional Materials* **2002**, *12*, 167-173.
- (89) Norsten, T. B.; Branda, N. R. *Advanced Materials* **2001**, *13*, 347-349.
- (90) Norsten, T. B.; Branda, N. R. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 1784-1785.
- (91) Jiang, G. Y.; Wang, S.; Yuan, W. F.; Jiang, L.; Song, Y. L.; Tian, H.; Zhu, D. B. *Chemistry of Materials* **2006**, *18*, 235-237.
- (92) Golovkova, T. A.; Kozlov, D. V.; Neckers, D. C. *Journal of Organic Chemistry* **2005**, *70*, 5545-5549.
- (93) Belser, P.; De Cola, L.; Hartl, F.; Adamo, V.; Bozic, B.; Chriqui, Y.; Iyer, V. M.; Jukes, R. T. F.; Kuhni, J.; Querol, M.; Roma, S.; Salluce, N. *Advanced Functional Materials* **2006**, *16*, 195-208.
- (94) Saika, T.; Iyoda, T.; Honda, K.; Shimidzu, T. *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications* **1992**, 591-592.
- (95) Kawai, T.; Sasaki, T.; Irie, M. *Chemical Communications* **2001**, 711-712.
- (96) Tan, W. J.; Li, X.; Zhang, J. J.; Tian, H. *Dyes and Pigments* **2011**, *89*, 260-265.
- (97) Guo, X. F.; Zhang, X. F.; Zhang, D. Q.; Zhou, Y. C.; Zhu, D. B. *Journal of Organic Chemistry* **2003**, *68*, 5681-5687.
- (98) Zhao, H.; Al-Atar, U.; Pace, T. C. S.; Bohne, C.; Branda, N. R. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry* **2008**, *200*, 74-82.
- (99) Guo, X. F.; Zhang, D. Q.; Zhu, D. B. *Advanced Materials* **2004**, *16*, 125-+.
- (100) Andreasson, J.; Straight, S. D.; Bandyopadhyay, S.; Mitchell, R. H.; Moore, T. A.; Moore, A. L.; Gust, D. *Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 14274-14278.
- (101) Inada, T.; Uchida, S.; Yokoyama, Y. *Chemistry Letters* **1997**, 321-322.
- (102) Tomasulo, M.; Deniz, E.; Alvarado, R. J.; Raymo, F. M. *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 8038-8045.
- (103) Ahmed, S. A.; Tanaka, M.; Ando, H.; Tawa, K.; Kimura, K. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 6029-6036.
- (104) Tomasulo, M.; Kaanumal, S. L.; Sortino, S.; Raymo, F. M. *Journal of Organic Chemistry* **2007**, *72*, 595-605.
- (105) Fukaminato, T.; Irie, M. *Advanced Materials* **2006**, *18*, 3225-3228.
- (106) Chen, B. Z.; Wang, M. Z.; Wu, Y. Q.; Tian, H. *Chemical Communications* **2002**, 1060-1061.
- (107) Berberich, M.; Krause, A. M.; Orlandi, M.; Scandola, F.; Wurthner, F. *Angewandte Chemie-International Edition* **2008**, *47*, 6616-6619.
- (108) Folling, J.; Polyakova, S.; Belov, V.; van Blaaderen, A.; Bossi, M. L.; Hell, S. W. *Small* **2008**, *4*, 134-142.
- (109) Bossi, M.; Belov, V.; Polyakova, S.; Hell, S. W. *Angewandte Chemie-International Edition* **2006**, *45*, 7462-7465.
- (110) Giordano, L.; Jovin, T. M.; Irie, M.; Jares-Erijman, E. A. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 7481-7489.
- (111) Fukaminato, T.; Umemoto, T.; Iwata, Y.; Yokojima, S.; Yoneyama, M.; Nakamura, S.; Irie, M. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 5932-5938.

- (112) Fukaminato, T.; Sasaki, T.; Kawai, T.; Tamai, N.; Irie, M. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 14843-14849.
- (113) de Meijere, A.; Zhao, L. G.; Belov, V. N.; Bossi, M.; Noltemeyer, M.; Hell, S. W. *Chemistry-a European Journal* **2007**, *13*, 2503-2516.
- (114) Fukaminato, T.; Tanaka, M.; Doi, T.; Tamaoki, N.; Katayama, T.; Mallick, A.; Ishibashi, Y.; Miyasaka, H.; Irie, M. *Photochemical & Photobiological Sciences* **2010**, *9*, 181-187.
- (115) Yagi, K.; Soong, C. F.; Irie, M. *Journal of Organic Chemistry* **2001**, *66*, 5419-5423.
- (116) Daub, J.; Beck, M.; Knorr, A.; Spreitzer, H. *Pure and Applied Chemistry* **1996**, *68*, 1399-1404.
- (117) Yuan, W. F.; Sun, L.; Tang, H. H.; Wen, Y. Q.; Jiang, G.; Huang, W.; Jiang, L.; Song, Y. L.; Tian, H.; Zhu, D. B. *Advanced Materials* **2005**, *17*, 156+.
- (118) Mitchell, R. H.; Bohne, C.; Robinson, S. G.; Yang, Y. H. *Journal of Organic Chemistry* **2007**, *72*, 7939-7946.
- (119) Ferri, V.; Scoponi, M.; Bignozzi, C. A.; Tyson, D. S.; Castellano, F. N.; Doyle, H.; Redmond, G. *Nano Letters* **2004**, *4*, 835-839.
- (120) Jin, M.; Lu, R.; Bao, C. Y.; Xu, T. H.; Zhao, Y. Y. *Optical Materials* **2004**, *26*, 85-88.
- (121) Lim, S. J.; An, B. K.; Park, S. Y. *Macromolecules* **2005**, *38*, 6236-6239.
- (122) Lim, S. J.; An, B. K.; Jung, S. D.; Chung, M. A.; Park, S. Y. *Angewandte Chemie-International Edition* **2004**, *43*, 6346-6350.
- (123) Spreitzer, H.; Daub, J. *Liebigs Annalen* **1995**, 1637-1641.
- (124) Liang, Y. C.; Dvornikov, A. S.; Rentzepis, P. M. *Optics Communications* **2003**, *223*, 61-66.
- (125) Dvornikov, A. S.; Liang, Y.; Cruse, C. S.; Rentzepis, P. M. *Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108*, 8652-8658.
- (126) Berberan-Santos, M. N. *American Journal of Physics* **1986**, *54*, 1139.
- (127) Murase, S.; Teramoto, M.; Furukawa, H.; Miyashita, Y.; Horie, K. *Macromolecules* **2003**, *36*, 964-966.
- (128) Metivier, R.; Badre, S.; Meallet-Renault, R.; Yu, P.; Pansu, R. B.; Nakatani, K. *Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 11916-11926.
- (129) Bossi, M.; Folling, J.; Dyba, M.; Westphal, V.; Hell, S. W. *New Journal of Physics* **2006**, *8*.
- (130) Corredor, C. C.; Huang, Z. L.; Belfield, K. D.; Morales, A. R.; Bondar, M. V. *Chemistry of Materials* **2007**, *19*, 5165-5173.
- (131) Belfield, K. D.; Bondar, M. V.; Corredor, C. C.; Hernandez, F. E.; Przhonska, O. V.; Yao, S. *Chemphyschem* **2006**, *7*, 2514-2519.
- (132) Wu, S. Z.; Luo, Y. L.; Zeng, F.; Chen, J.; Chen, Y. N.; Tong, Z. *Angewandte Chemie-International Edition* **2007**, *46*, 7015-7018.
- (133) Xiao, S. Z.; Zou, Y.; Wu, J. C.; Zhou, Y. F.; Yi, T.; Li, F. Y.; Huang, C. H. *Journal of Materials Chemistry* **2007**, *17*, 2483-2489.
- (134) Raymo, F. M.; Giordani, S. *Organic Letters* **2001**, *3*, 1833-1836.
- (135) Raymo, F. M.; Giordani, S. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 4651-4652.
- (136) Raymo, F. M.; Giordani, S.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *Journal of Organic Chemistry* **2003**, *68*, 4158-4169.
- (137) Chen, Y.; Xie, N. *Journal of Materials Chemistry* **2005**, *15*, 3229-3232.

- (138) Tomasulo, M.; Giordani, S.; Raymo, F. M. *Advanced Functional Materials* **2005**, *15*, 787-794.
- (139) Tomasulo, M.; Raymo, F. M. *Journal of Materials Chemistry* **2005**, *15*, 4354-4360.
- (140) Adam, V.; Mizuno, H.; Grichine, A.; Hotta, J. I.; Yamagata, Y.; Moeyaert, B.; Nienhaus, G. U.; Miyawaki, A.; Bourgeois, D.; Hofkens, J. *Journal of Biotechnology* **2010**, *149*, 289-298.
- (141) Dvornikov, A.; Liang, Y. C.; Rentzepis, P. *Journal of Materials Chemistry* **2005**, *15*, 1072-1078.
- (142) Ishow, E.; Brosseau, A.; Clavier, G.; Nakatani, K.; Pansu, R. B.; Vachon, J. J.; Tauc, P.; Chauvat, D.; Mendonca, C. R.; Piovesan, E. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 8970-8971.
- (143) Basché, T. *Journal of Luminescence* **1998**, *76-7*, 263-269.
- (144) Gensch, T.; Hofkens, J.; Heirmann, A.; Tsuda, K.; Verheijen, W.; Vosch, T.; Christ, T.; Basche, T.; Müllen, K.; De Schryver, F. C. *Angewandte Chemie-International Edition* **1999**, *38*, 3752-3756.
- (145) Koberling, F.; Mews, A.; Philipp, G.; Kolb, U.; Potapova, I.; Burghard, M.; Basche, T. *Applied Physics Letters* **2002**, *81*, 1116-1118.
- (146) Metivier, R.; Christ, T.; Kulzer, F.; Weil, T.; Mullen, K.; Basche, T. *Journal of Luminescence* **2004**, *110*, 217-224.
- (147) Hofkens, J.; Maus, M.; Gensch, T.; Vosch, T.; Cotlet, M.; Kohn, F.; Herrmann, A.; Müllen, K.; De Schryver, F. *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122*, 9278-9288.
- (148) Irie, M.; Fukaminato, T.; Sasaki, T.; Tamai, N.; Kawai, T. *Nature* **2002**, *420*, 759-760.
- (149) Voltaire *Candide*, 1759.
- (150) Parthenopoulos, D. A.; Rentzepis, P. M. *Science* **1989**, *245*, 843-845.
- (151) Denk, W.; Strickler, J. H.; Webb, W. W. *Science* **1990**, *248*, 73-76.
- (152) Toriumi, A.; Herrman, J. M.; Kawata, S. *Optical Letters* **1997**, *22*, 555.
- (153) Dvornikov, A. S.; Walker, E. P.; Rentzepis, P. M. *J Phys Chem A* **2009**, *113*, 13633-44.
- (154) Kawata, S.; Kawata, Y. *Chemical Reviews* **2000**, *100*, 1777-1788.
- (155) Dvornikov, A. S.; Malkin, J.; Rentzepis, P. M. *Journal of Physical Chemistry* **1994**, *98*, 6746-6752.
- (156) Dvornikov, A. S.; Rentzepis, P. M. *Research on Chemical Intermediates* **1996**, *22*, 115-128.
- (157) Corredor, C. C.; Huang, Z. L.; Belfield, K. D. *Advanced Materials* **2006**, *18*, 2910-2914.
- (158) Hell, S. W. In *Topics in Fluorescence Spectroscopy*; Lakowicz, J. R., Ed.; Plenum Press: New York, 1997, p 361.
- (159) Mizuno, H.; Dedecker, P.; Ando, R.; Fukano, T.; Hofkens, J.; Miyawaki, A. *Photochemical & Photobiological Sciences* **2010**, *9*, 239-248.
- (160) Berns, M. W.; Krasieva, T.; Sun, C. H.; Dvornikov, A.; Rentzepis, P. M. *Journal of Photochemistry and Photobiology B-Biology* **2004**, *75*, 51-56.
- (161) Kocer, A.; Walko, M.; Meijberg, W.; Feringa, B. L. *Science* **2005**, *309*, 755-758.
- (162) Loudwig, S.; Bayley, H. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 12404-12405.
- (163) Saito, M.; Musha, K.; Yokoyama, Y.; Yokoyama, Y. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **2003**, *76*, 2423-2429.
- (164) Sakata, T.; Yan, Y. L.; Marriott, G. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2005**, *102*, 4759-4764.

- (165) Willner, I.; Rubin, S. *Angewandte Chemie-International Edition in English* **1996**, *35*, 367-385.
- (166) Soh, N.; Yoshida, K.; Nakajima, H.; Nakano, K.; Imato, T.; Fukaminato, T.; Irie, M. *Chemical Communications* **2007**, 5206-5208.
- (167) Medintz, I. L.; Trammell, S. A.; Mattoussi, H.; Mauro, J. M. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 30-31.
- (168) Zhu, L. Y.; Zhu, M. Q.; Hurst, J. K.; Li, A. D. Q. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 8968-8970.
- (169) Yamaguchi, H.; Matsuda, K.; Irie, M. *Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 3853-3862.
- (170) Zhu, M.-Q.; Zhu, L.; Han, J. J.; Wu, W.; Hurst, J. K.; Li, A. D. Q. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 4303-4309.
- (171) Zhu, L. Y.; Wu, W. W.; Zhu, M. Q.; Han, J. J.; Hurst, J. K.; Li, A. D. Q. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 3524-3526.
- (172) Zhu, M. Q.; Zhang, G. F.; Li, C.; Aldred, M. P.; Chang, E.; Drezek, R. A.; Li, A. D. Q. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 365-372.
- (173) Yildiz, I.; Impellizzeri, S.; Deniz, E.; McCaughan, B.; Callan, J. F.; Raymo, F. M. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, null.
- (174) Hu, Z.; Zhang, Q.; Xue, M.; Sheng, Q.; Liu, Y. G. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2008**, *69*, 206-210.
- (175) Hu, Z. K.; Zhang, Q.; Xue, M. Z.; Sheng, Q. R.; Liu, Y. G. *Optical Materials* **2008**, *30*, 851-856.
- (176) Chen, J.; Zeng, F.; Wu, S.; Su, J.; Tong, Z. *Small* **2009**, *5*, 970-978.
- (177) Chen, J.; Zeng, F.; Wu, S. Z.; Chen, Q. M.; Tong, Z. *Chemistry-a European Journal* **2008**, *14*, 4851-4860.
- (178) Chen, J.; Zeng, F.; Wu, S. *ChemPhysChem* **2010**, *11*, 1036-1043.
- (179) Luo, J. D.; Xie, Z. L.; Lam, J. W. Y.; Cheng, L.; Chen, H. Y.; Qiu, C. F.; Kwok, H. S.; Zhan, X. W.; Liu, Y. Q.; Zhu, D. B.; Tang, B. Z. *Chemical Communications* **2001**, 1740-1741.
- (180) Deans, R.; Kim, J.; Machacek, M. R.; Swager, T. M. *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122*, 8565-8566.
- (181) An, B. K.; Kwon, S. K.; Jung, S. D.; Park, S. Y. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 14410-14415.
- (182) Peng, A. D.; Xiao, D. B.; Ma, Y.; Yang, W. S.; Yao, J. N. *Advanced Materials* **2005**, *17*, 2070-+.
- (183) Sheng, X. H.; Peng, A. D.; Fu, H. B.; Liu, Y. Y.; Zhao, Y. S.; Ma, Y.; Yao, J. N. *Nanotechnology* **2007**, *18*.
- (184) Frigoli, M.; Ouadahi, K.; Larpent, C. *Chemistry-a European Journal* **2009**, *15*, 8319-8330.
- (185) Spagnoli, S.; Block, D.; Botzung-Appert, E.; Colombier, I.; Baldeck, P. L.; Ibanez, A.; Corval, A. *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 8587-8591.
- (186) Sanz-Menez, N.; Monnier, V.; Colombier, I.; Baldeck, P. L.; Irie, M.; Ibanez, A. *Dyes and Pigments* **2011**, *89*, 241-245.
- (187) Xie, R. M.; Fu, H. B.; Ji, X. H.; Chen, Z. H.; Yao, J. N. *Applied Physics a-Materials Science & Processing* **2002**, *74*, 239-242.

(188) Kasai, H.; Kamatani, H.; Okada, S.; Oikawa, H.; Matsuda, H.; Nakanishi, H. *Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters* **1996**, *35*, L221-L223.

(189) Kasai, H.; Kamatani, H.; Yoshikawa, Y.; Okada, S.; Oikawa, H.; Watanabe, A.; Itoh, O.; Nakanishi, H. *Chemistry Letters* **1997**, 1181-1182.

(190) Yasukuni, R.; Sliwa, M.; Hofkens, J.; De Schryver, F. C.; Herrmann, A.; Mullen, K.; Asahi, T. *Japanese Journal of Applied Physics* **2009**, *48*.

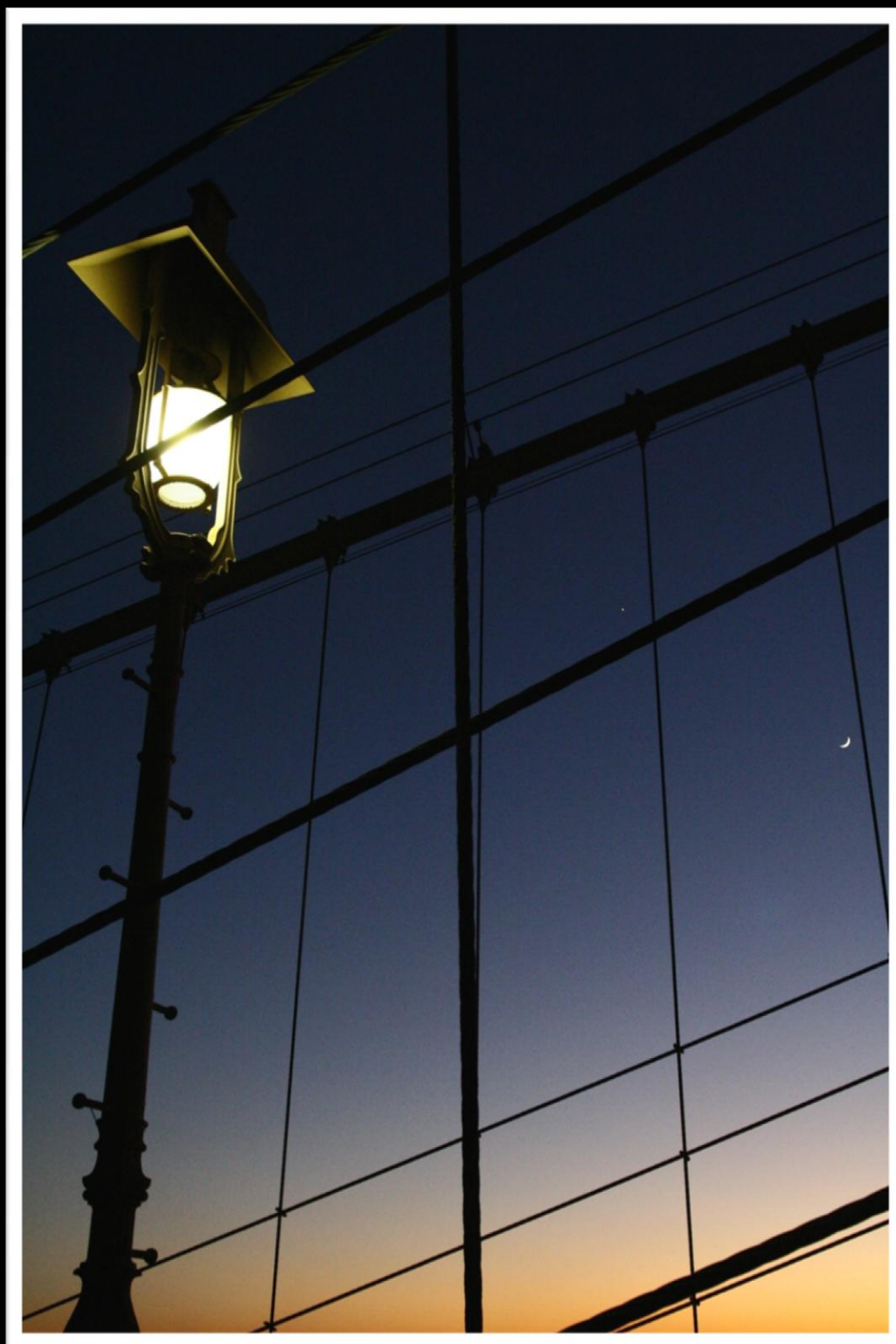
Table des matières

Chapitre 4

Combinaison photochromisme-fluorescence.....	147
4.1 La fluorescence.....	147
4.1.1 Historique.....	147
4.1.2 Applications de la fluorescence.....	150
4.2 Interaction entre photochromes et fluorophores	153
4.2.1 Processus d’extinction de la fluorescence.....	153
4.2.2 Transfert d’énergie résonant de Förster	155
4.2.3 Assemblages fluorophores-photochromes : vers le photocontrôle de la fluorescence	156
4.2.4 La photocommutation de la fluorescence : applications.....	164
4.3 Les nano-assemblages photochrome –fluorophore	170
4.3.1 Les nano-assemblages photochrome-fluorophores : état de l’art.....	170
4.3.2 Objectifs de l’étude	176

Chapitre 5 :

Etude théorique et photophysiques d'un diaryléthène inverse



Chapitre 5

Etude théorique et photophysique d'un diaryléthène inverse

Après une brève introduction du composé étudié (PF_1), nous verrons comment les calculs théoriques menés sur les diaryléthènes depuis les années 90 ont permis d'appréhender la dynamique de la réaction photochrome. Ensuite, l'étude théorique du diaryléthène (PF_1) qualifié d'« inverse » est décrite et comparée à celle de son homologue « normal » (P_2). Finalement, ces résultats confrontés aux mesures expérimentales menées en solution, ce qui nous a permis en détail d'interpréter les propriétés photophysiques et la réactivité du composé PF_1 .

5.1 Présentation des systèmes étudiés et objectifs

5.1.1 Les diaryléthènes « inverses »

Les dithiényléthènes constituent la sous-famille de diaryléthènes la plus répandue. On trouve deux types de composés (**Figure 5-1**):

1. Ceux pour lesquels les groupements thiophènes sont connectés à la partie éthène en position 3. Ces composés sont qualifiés de « normaux » et l'on parle de bis(3-thiényl)éthènes. Ils constituent la très grande majorité des dithiényléthènes et des diaryléthènes étudiés à ce jour.
2. Ceux pour lesquels les groupements thiophènes sont connectés à la partie éthène en position 2. Ces composés sont qualifiés de « inverses » et l'on parle de bis(2-thiényl)éthènes. La première synthèse de ce type de composés date de 1995.¹ Pour ce type de composé, on trouve dans la littérature principalement des composés à coeur perfluorocyclopentène, à quelques exceptions près.^{2,3}

Conjointement à la synthèse des premiers diaryléthènes « inverses », des composés dithiényléthènes possédant un groupement thiophène lié en position 2 et un autre en position 3 ont été développés.¹ On qualifiera ces composés de « mixtes ». Si ces derniers ont d'abord été fabriqués dans un but de comparaison avec les espèces « normales » et « inverses »,¹ des composés entièrement nouveaux ont par la suite été synthétisés.⁴⁻⁸

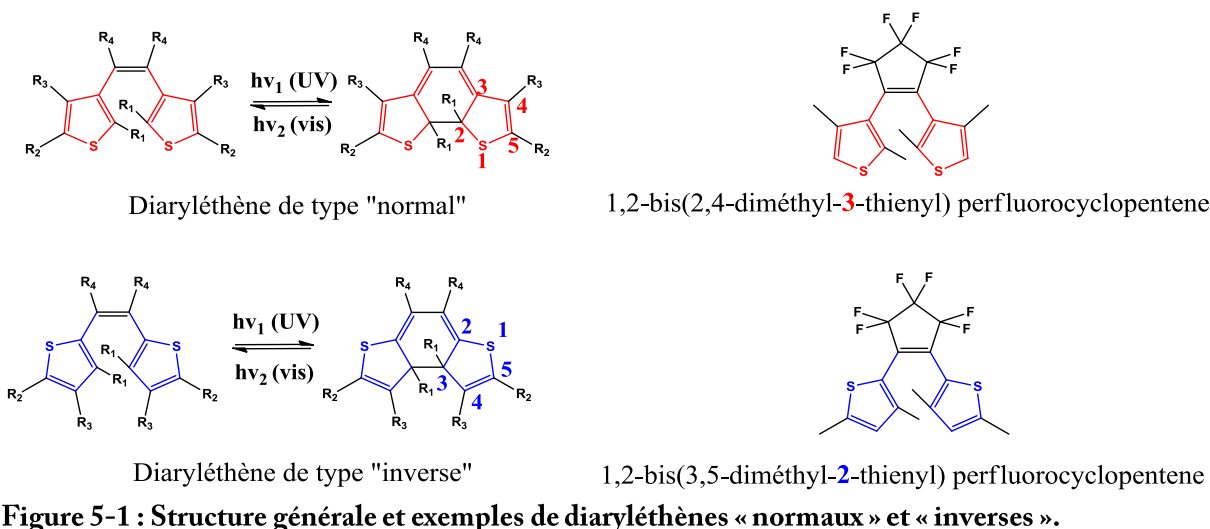


Figure 5-1 : Structure générale et exemples de diaryléthènes « normaux » et « inverses ».

5.1.2 Molécules étudiées

Dans le cadre de ce travail, nous avons retenu le diaryléthène « inverse » PF_1 et nous l'avons comparé à son homologue « normal », le composé P_2 (Figure 5-2). Outre l'atome de soufre, les cycles à 5 comportent un atome d'azote. Ces sont donc des cycles thiazoles. Le passage du composé PF_1 au composé P_2 se fait par inversion des positions des atomes d'azote et de soufre. Tout comme le composé P_1 (Chapitre 2 et Chapitre 3), ces composés ont été synthétisés par le Dr Pei Yu du Laboratoire de Chimie Inorganique (LCI, ICMMO, Université Paris XI).⁹

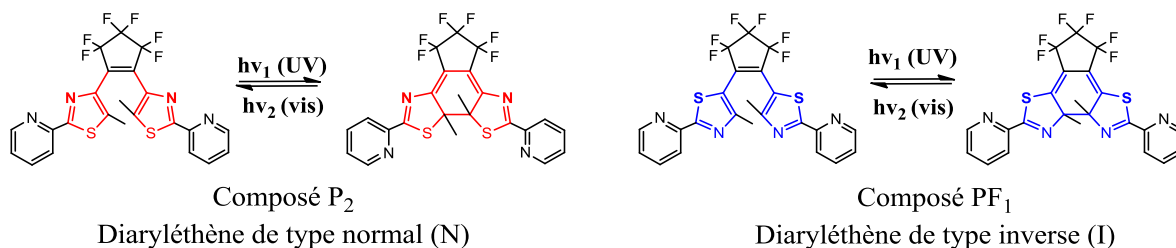


Figure 5-2 : Comparaison des structures moléculaires de P_2 et PF_1 .

Composé PF_1

Le composé PF_1 , 1,2-bis(4'-méthyl-2'-(2''pyridyl)thiazolyl)perfluorocyclopentène (ou 1,2-bis(3-méthyl-5-pyridine-2-thiazolyl)perfluorocyclopentène) présente deux formes stables (Figure 5-3) : une forme jaune pâle (forme ouverte-FO) qui présente deux maxima d'absorption dans l'UV à 317nm et 358nm et une forme orange (forme fermée-FF) qui se caractérise par une forte diminution de l'absorbance entre 300nm et 400nm et par l'apparition d'une bande dans le visible à 414nm.⁹ Le passage de la FO vers la FF (irradiation dans l'UV à 365nm) tout comme la réaction retour (irradiation dans le visible à 439nm) sont efficaces avec des rendements quantiques respectifs de 0,36 et 0,60. A l'état photostationnaire sous irradiation à 365nm, 85% de la FO sont convertis en FF (cf paragraphe 5.4.1). Par ailleurs, contrairement à P_1 , ce composé possède des propriétés de fluorescence tant en solution qu'en phase solide dont les caractéristiques sont rapportées dans le Tableau 5-1 : la FO se trouve être plus fluorescente que la FF, pratiquement non fluorescente. Le rendement quantique de la FO est très faible en solution

($\Phi_f=0,005$) mais beaucoup plus significatif en phase solide ($\Phi_f=0,20$). La structure cristallographique de la FO est connue,¹⁰ mais pas celle de FF, cette dernière n'ayant pas été isolée sous forme de cristaux (cf Annexe 5).

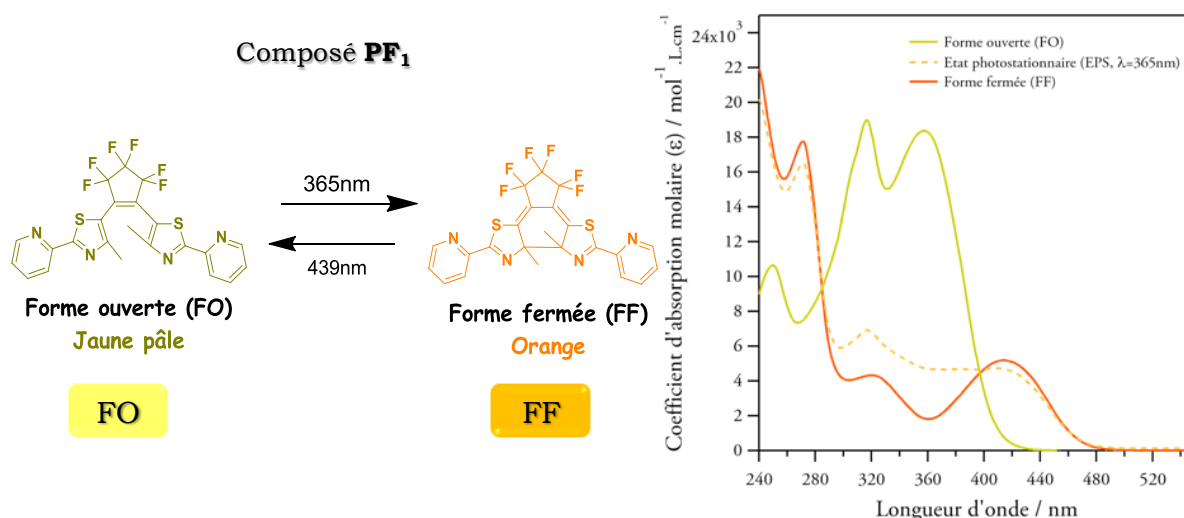


Figure 5-3 : A gauche : équilibre entre forme ouverte (FO) et forme fermée (FF) du composé PF₁. A droite : spectres d'absorption de PF₁ (FO, état photostationnaire et FF) en solution dans l'acétonitrile. L'état photostationnaire noté EPS correspond à l'état obtenu par une irradiation prolongée à 365nm.

	Photochromisme	Fluorescence
PF ₁ FO en solution (MeCN)	Oui ($\Phi_{A \rightarrow B}=0,35$)	Oui ($\Phi_f=0,005$)
PF ₁ FF en solution (MeCN)	Oui ($\Phi_{B \rightarrow A}=0,60$)	Très faible ($\Phi_f < 0,0005$)
PF ₁ FO sous forme cristalline	Non observé	Oui ($\Phi_f=0,2$)

Tableau 5-1 : Récapitulatif des propriétés photophysiques de PF₁ en solution et à l'état solide.⁹

Composé P₂

Le composé P₂, 1,2-bis(5'-méthyl-2' (2'' pyridyl)thiazolyl)perfluorocyclopentène (ou 1,2-bis(2-méthyl-5-pyridine-3-thiazolyl)perfluorocyclopentène) présente deux formes stables (**Figure 5-4**) : une FO incolore qui présente un maximum d'absorption dans l'UV à 310nm et une FF bleu-violet qui présente pour sa part deux maxima à 314nm et à 545nm. Les rendements quantiques de cyclisation et cycloréversion sont respectivement de 0,17 et 0,035 et à l'état photostationnaire pour $\lambda=313$ nm, 90% de la FO sont convertis en FF. Ce composé est photochrome à l'état solide et ne possède pas de propriété de fluorescence.⁹ Les propriétés photophysiques de P₂ sont proches de celles de P₁ (cf Chapitre 2 et Chapitre 3). En revanche, la comparaison avec le composé PF₁ (son homologue « inverse ») fait apparaître de nombreuses différences : des rendements quantiques bien plus faibles, un photochromisme à l'état solide et une absence de propriétés de fluorescence pour P₂.

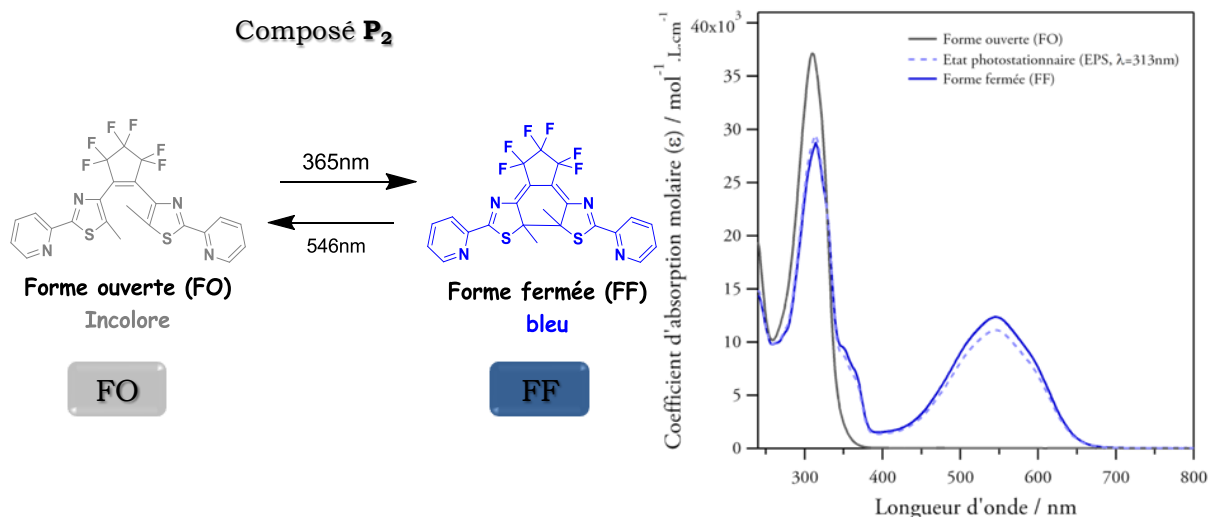


Figure 5-4 : A gauche : équilibre entre forme ouverte FO et FF du composé P₂. A droite : spectres d'absorption de P₂ (FO, état photostationnaire et FF) en solution dans l'acétonitrile. L'état photostationnaire noté EPS correspond à l'état obtenu par une irradiation prolongée à 365nm.

5.1.3 Objectifs

Les diaryléthènes « inverses » apparaissent donc comme des composés aux propriétés photophysiques très spécifiques en comparaison des diaryléthènes « normaux ». En effet, ceux-ci semblent plus réactifs en terme de photochromisme mais également enclin à posséder des propriétés de fluorescence plus marquées. Dans ce cadre, le composé PF₁ nous est apparu comme un composé de choix du fait de son rendement quantique de cycloréversion particulièrement élevé (0,60) et ses propriétés originales de fluorescence tant à l'état solide qu'en solution. Le caractère très faiblement fluorescent de la FF en solution (voire pratiquement non-fluorescent) permet également de garantir une photomodulation efficace de la fluorescence, ce qui en fait un système intéressant dans l'optique d'une application au stockage de l'information.

Par ailleurs, à ce jour aucune étude théorique ou expérimentale réellement poussée n'a été effectuée sur le mécanisme de ce type de composé. On relève uniquement, pour quelques uns d'entre eux, la prévision théorique de spectres d'absorption par des calculs DFT et TD-DFT.¹¹ Par conséquent, des calculs de ce type ont dans un premier temps été menés sur le composé PF₁ et son analogue « normal » P₂. Les résultats obtenus ont été comparés et confrontés à ceux de la littérature¹² et aux propriétés de PF₁ et P₂ déterminées expérimentalement (absorption et fluorescence stationnaire, fluorimétrie résolue en temps, cinétiques et rendements quantiques des réactions photochromes de cyclisation et de cycloréversion)

La notion de diaryléthène « inverse » a été introduite, puis la structure et les propriétés photophysiques du composé « inverse » PF₁ et de son homologue « normal » P₂, objets de l'étude suivante, ont été présentées. Les objectifs de notre travail ont été détaillés.

5.2 Etude théorique du photochromisme des diaryléthènes

« normaux » et « inverses ».

5.2.1 Introduction

Depuis les années 1990 et la découverte des diaryléthènes par Irie et coll.,¹³ de nombreux efforts ont été fournis pour étudier la réaction de photochromisme de ces systèmes. Les diaryléthènes possédant un groupement thiophène, appelés dithiényléthènes, sont notamment apparus comme très prometteurs de par leur grande résistance à la fatigue et leur bistabilité. Des études expérimentales sur l'influence de la structure moléculaire ont alors permis d'évaluer l'importance des substituants liés aux atomes de carbone réactifs ou au thiophène sur les rendements quantiques (cf Chapitre 1). En outre, il a été démontré que la réaction de cyclisation ne peut procéder qu'à partir de la conformation anti-parallèle (a-p) de la FO, la conformation parallèle (p) étant pour sa part non réactive. Par conséquent, la valeur du rendement quantique dépend étroitement de la proportion entre ces deux conformations et augmente avec la température.¹⁴ Pour ce qui est de la réaction de cycloréversion, des valeurs de rendement quantique souvent plus faibles que pour la réaction de cyclisation (<0,5) et indépendantes de la température¹⁴ sont rapportées. Par ailleurs, des travaux sur la dynamique de la réaction photochrome tant en solution (influence du solvant¹⁵) qu'en polymère¹⁶⁻¹⁸ ou à l'état solide¹⁹⁻²¹ par spectroscopie d'absorption transitoire picoseconde ou femtoseconde ont notamment permis de montrer que la réaction se déroule à l'échelle de temps de la picoseconde sans participation d'un état triplet. Des constantes de temps de 1-10ps sont alors mentionnées dans la littérature pour la réaction de cyclisation.^{15,16,19,22-29} Pour la réaction de cycloréversion celles-ci dépendent de la nature du composé et varient de quelques picosecondes^{15,24,25,30-33} à quelques dizaines de picosecondes,^{17,18,20,21,23,34-38} voire à plusieurs centaines de picosecondes.³⁴ On notera de plus que l'étude de la dynamique du photochromisme a également été effectuée pour d'autres types de familles de photochromes et donne des résultats comparables en terme d'échelle de temps.³⁹⁻⁴⁷

Pour interpréter les constatations précédentes tant en termes de rendement quantique que de dynamique, des calculs théoriques basés sur des modèles semi-empiriques ou *ab initio* ont été entrepris depuis une dizaine d'années sur de nombreux diaryléthènes.

5.2.2 Les calculs semi-empiriques

Mécanisme de la réaction

Les premiers calculs théoriques sur les diaryléthènes remontent à 1988 (seulement quelques mois après la découverte du photochromisme de ceux-ci) et sont à mettre à l'actif de Nakamura et coll.⁴⁸ Dans ce travail, le type de processus capable d'induire la réaction de cyclisation (thermique ou photochimique) ainsi que la bistabilité des diaryléthènes sont discutés sur la base de diagrammes de corrélation obtenus par des calculs semi-empiriques MNDO (*Modified Neglect of Differential Overlap*) selon une méthode SCF-LCAO (*Self Consistent Field-Linear Combination of Atomic Orbitals*). Les fondements théoriques sont alors posés mais il faut attendre dix ans avant que d'autres études théoriques soient effectuées en support des études expérimentales de la dynamique. Ern et coll. sont les premiers à effectuer des calculs semi-

empiriques de surfaces d'énergie potentiels afin d'interpréter les résultats de dynamique obtenus tant pour la réaction de cycloréversion^{30,34} que de cyclisation.²⁹ Les calculs SCF réalisés suivant une méthode CEO (*Collective Electronic Oscillator*)^{49,50}-AM1 ont notamment permis d'établir le diagramme d'énergie potentiel décrit en **Figure 5-5** pour un diaryléthène. Les surfaces d'énergie potentielle des états S_0 , S_1 et S_2 sont calculées le long d'une coordonnée réactionnelle q représentant la distance entre les atomes de carbone réactifs.

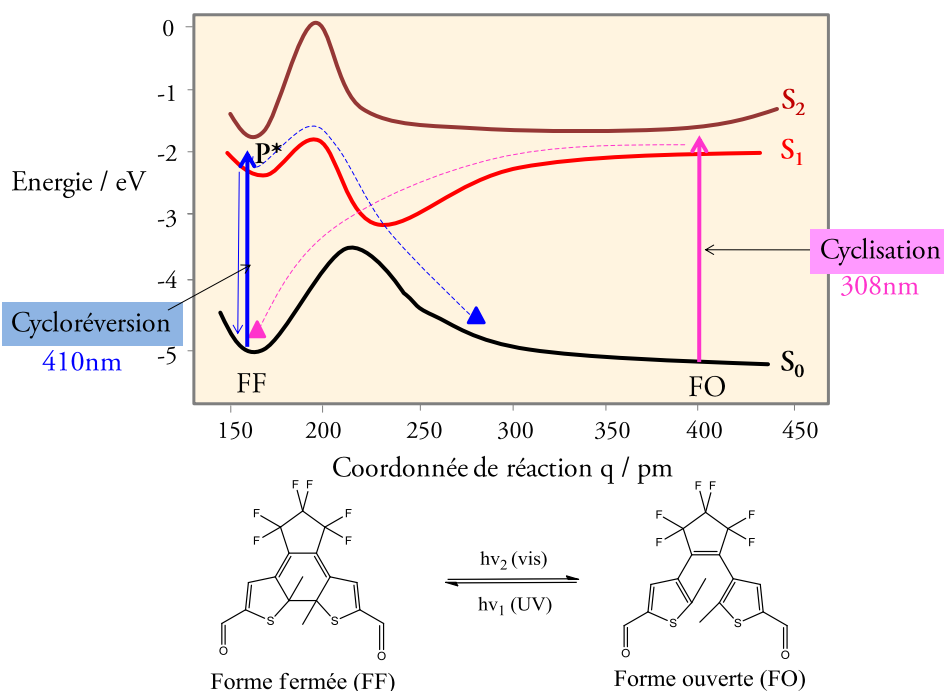


Figure 5-5 : Schéma illustratif des surfaces d'énergie potentielles des états S_0 , S_1 et S_2 selon la coordonnée réactionnelle q . P^* correspond au précurseur de la réaction de cycloréversion.^{29,34}

La confrontation de ce modèle théorique avec les résultats expérimentaux issus d'une expérience pompe-sonde d'absorption transitoire femtoseconde permet d'aboutir aux scénarii suivants :

- 1- Lors de la réaction de cyclisation, l'irradiation à 308nm (UV) de la FO entraîne l'excitation de l'état fondamental (S_0 -FO) vers l'état excité S_1 -FO (flèche mauve, **Figure 5-5**). S'ensuit alors une désexcitation de cet état en 2,3ps vers l'état S_0 -FF et ainsi conduire à la formation de la FF.²⁹ L'absence de barrière d'activation permet d'expliquer la rapidité du processus ainsi que la forte valeur du rendement quantique (0,86).
- 2- Lors de la réaction de cycloréversion, l'irradiation à 610nm (ou 410nm) de la FF entraîne l'excitation de l'état fondamental (S_0 -FF) vers l'état excité S_1 -FF (flèche bleu, **Figure 5-5**). Cet état excité relaxe alors tout d'abord vers un état P^* situé au minimum de la surface énergie potentiel de S_1 -FF en environ 1ps. S'ensuit alors soit une désexcitation non radiative en 13ps vers S_0 -FF, soit le passage de la barrière d'activation vers S_0 -FO en 325ps pour conduire à la formation de FO.³⁴ P^* est alors vue comme un précurseur de la réaction de cycloréversion. La présence de cette barrière permet alors d'expliquer la faible valeur du rendement quantique (0,04) et la relative lenteur du processus de cycloréversion.³⁴

Les calculs précédents ne tiennent pas compte du solvant et s'appuient sur une approximation adiabatique. Ils permettent néanmoins d'aboutir à une description qualitative du chemin réactionnel suivi lors de la réaction photochimique⁵¹ le long d'une certaine coordonnée de réaction. On notera que, lors de l'étude de la réaction de cycloréversion, il est fait état pour la première fois d'une intersection conique au sein de systèmes photochromes pour expliquer le passage de la barrière d'activation.³⁴

Conformations parallèle (p) et anti-parallèle (a-p)

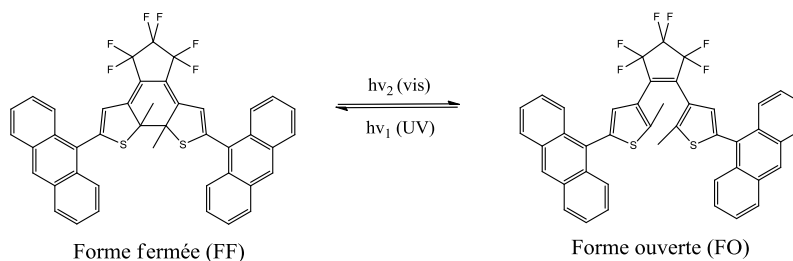


Figure 5-6 : Structure de la molécule utilisée afin d'évaluer l'influence des conformations sur la réactivité.³¹

En parallèle de ces études mécanistiques, des premiers calculs effectués par une méthode AM1 ont permis d'évaluer la proportion de conformations a-p et p pour deux diaryléthènes et ainsi d'interpréter l'influence de la nature du groupement lié aux atomes de carbone réactifs sur le rendement quantique de la réaction de cyclisation.⁵² En 2001, ces mêmes types de calculs ont été combinés aux prévisions de surfaces d'énergie potentielle par Ern et coll. dans le but d'étudier la dynamique d'un composé photochrome et fluorescent de type II (cf Chapitre 4) (**Figure 5-6**).³¹ Pour ce composé, seule la FO est fluorescente. Un ratio de 1:4 entre les conformations p et a-p est alors calculé sans toutefois exclure une sous-distribution des conformations. Une barrière d'activation de 330meV entre ces conformations est indiquée. Concernant le diagramme d'énergie potentielle, celui-ci s'avère assez similaire à celui détaillé en **Figure 5-5**. Les dynamiques des réactions photochromes sont alors identiques à celle présentées plus haut, la seule exception provenant du caractère fluorescent de la FO, celui-ci étant attribué à des conformations non réactives dont la conformation p.

5.2.3 Les calculs *ab initio* et DFT

Dynamique de la réaction de cyclisation : influence des conformations p et a-p

Si, jusqu'ici, seuls des résultats de calculs semi-empiriques ont été détaillés, on peut citer les travaux de Majumdar et coll. et Kwon et coll. comme étant les premiers calculs DFT menés sur des composés diaryléthènes. Dans les deux cas, la méthode B3LYP est utilisée afin de prévoir les propriétés optiques non linéaires⁵³ et d'interpréter la valeur des rendements quantiques.⁵⁴ Avec l'accroissement de la capacité de calcul des ordinateurs, les calculs *ab initio* et DFT se sont généralisés dans le cas des diaryléthènes au détriment des calculs semi-empiriques.

A partir de 2002, l'estimation des surfaces d'énergie potentielle se fait alors à l'aide de méthodes multi-références. Des calculs MCSCF (*Multiconfiguration Self Consistent Field*) avec une base STO-3G sont ainsi réalisés par Uchida et coll. afin d'interpréter des résultats

expérimentaux alors difficilement compréhensibles. En effet, alors qu'il semblait admis qu'une augmentation de la proportion de conformation a-p entraîne une augmentation de la valeur du rendement quantique de cyclisation (molécule 1, **Figure 5-7**)⁵², des résultats expérimentaux sur un autre composé (molécule 2, **Figure 5-7**) sont venus battre en brèche ce principe. En effet, dans ce cas, l'augmentation du ratio a-p : p ne semble pas affecter la valeur du rendement quantique de cyclisation. Pour expliquer ces constatations expérimentales, l'analyse des surfaces d'énergie potentielle obtenues par les calculs théoriques pour ces deux molécules a permis de mettre en évidence la présence de deux minima aux niveaux de l'état excité $S_1(2A)$: l'un réactif et conduisant à la formation de FF (minimum de gauche, **Figure 5-7**), l'autre inactif et conduisant au retour à l'état fondamental de la FO (minimum de droite, **Figure 5-7**).

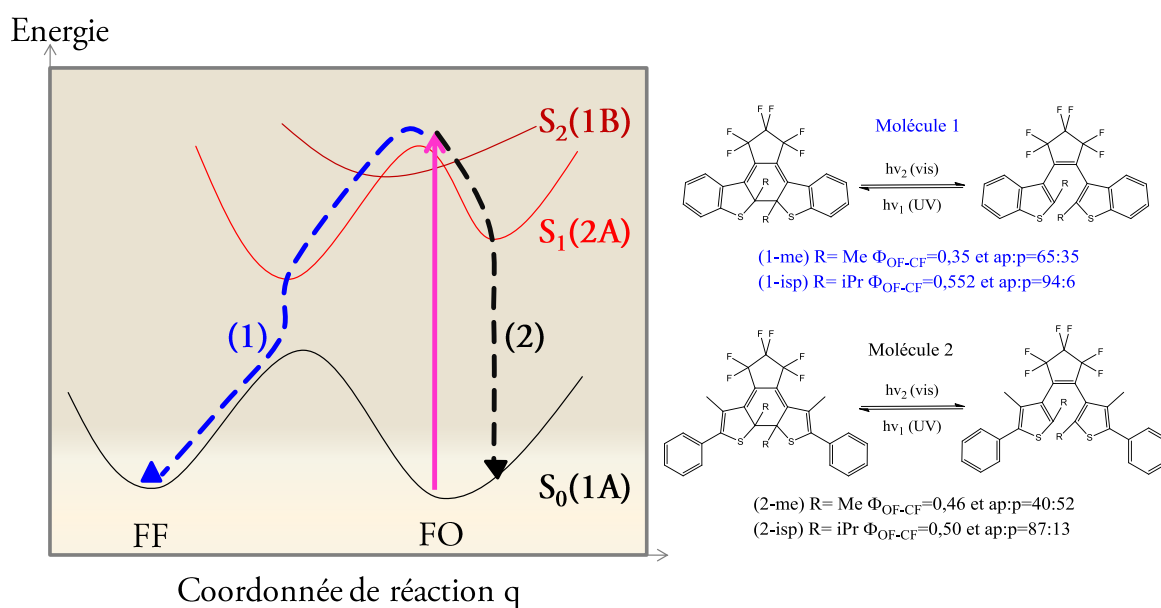


Figure 5-7 : Surfaces d'énergie potentielle dans le cas d'une réaction de cyclisation. Pour les molécule 1 (1-me et 1-isp) une irradiation dans l'UV conduit à la formation de FF (flèche bleue) alors que dans le cas des molécules 2 (2-me et 2-isp), la réaction est moins efficace (flèche noire).^{12,52,55}

Une irradiation dans l'UV de la FO entraîne son excitation dans l'état excité $S_2(1B)$ suivie par un rapide passage à l'état $S_1(2A)$. En effet, bien que possible, l'excitation de $S_0(1A)$ vers l'état $S_1(2A)$ se trouve être bien moins favorable par symétrie et donc moins probable que celle vers $S_2(1B)$. Une fois dans l'état $S_1(2A)$ deux voies de désexcitation sont alors envisageables suivant la position de l'état $S_2(1B)$ par rapport au deux minima de $S_1(2A)$:

- 1- Si l'état $S_2(1B)$ est situé du côté du minimum réactif, alors la réaction de cyclisation est favorisée et la proportion de forme a-p directement liée à la valeur du rendement quantique. C'est par exemple le cas des molécules 1-Me et 1-isp de la **Figure 5-7**.⁵²
- 2- Si l'état $S_2(1B)$ est situé du côté du minimum non réactif, alors la réaction de cyclisation n'est pas favorisée et les molécules excitées retournent à l'état fondamental, quelle que soit la conformation de la FO. La proportion de forme a-p ne suffit alors plus à expliquer la valeur du rendement quantique. C'est par exemple le cas des molécules 2-Me et 2-isp de la **Figure 5-7**.⁵⁵

Ces résultats ont par la suite été confirmés par des calculs DFT sur un composé de structure voisine de 1-me.²⁶ La présence de deux intersections coniques entre un état excité 1B et un état fondamental 1A – l'un réactive conduisant à la formation de FF et l'autre non réactive – a été démontrée. Finalement, pour les molécules 1-me et 2-me, la prévision des énergies potentielles d'états excités et des fréquences de vibration par calculs DFT (B3LYP, 6-31G) a également été menée afin d'expliquer les résultats obtenus en phase solide.⁵⁶

Dynamique de la réaction de cycloréversion : présence d'une barrière d'activation à l'état excité

Conjointement à l'étude de la réaction de cyclisation, des calculs *ab initio* sur la FF ont été opérés, afin d'interpréter les résultats expérimentaux issus d'une réaction de cycloréversion. Comme mentionné par les travaux de Ern et coll. (Figure 5-5), la dynamique de cette réaction s'avère complexe par la présence d'une barrière d'activation à franchir à l'état S_1 pour évoluer vers la FO. Les calculs théoriques CASSCF (*Complete Active Space Self Consistent Field*) réalisés en 2002 et 2003 respectivement par Guillaumont et coll.⁵⁷ et Morimitsu et coll.⁵⁸ confirment la présence de cette barrière et l'attribuent à l'énergie nécessaire pour rompre la liaison C-C centrale (Figure 5-8A). Cette étude complète celle de Ern et coll. par la prévision des structures des états excités ainsi que de leurs symétries. Ces calculs ont également permis de mettre en évidence une corrélation entre le rendement quantique de cycloréversion et la valeur de la barrière d'activation (Figure 5-8B).^{57,58}

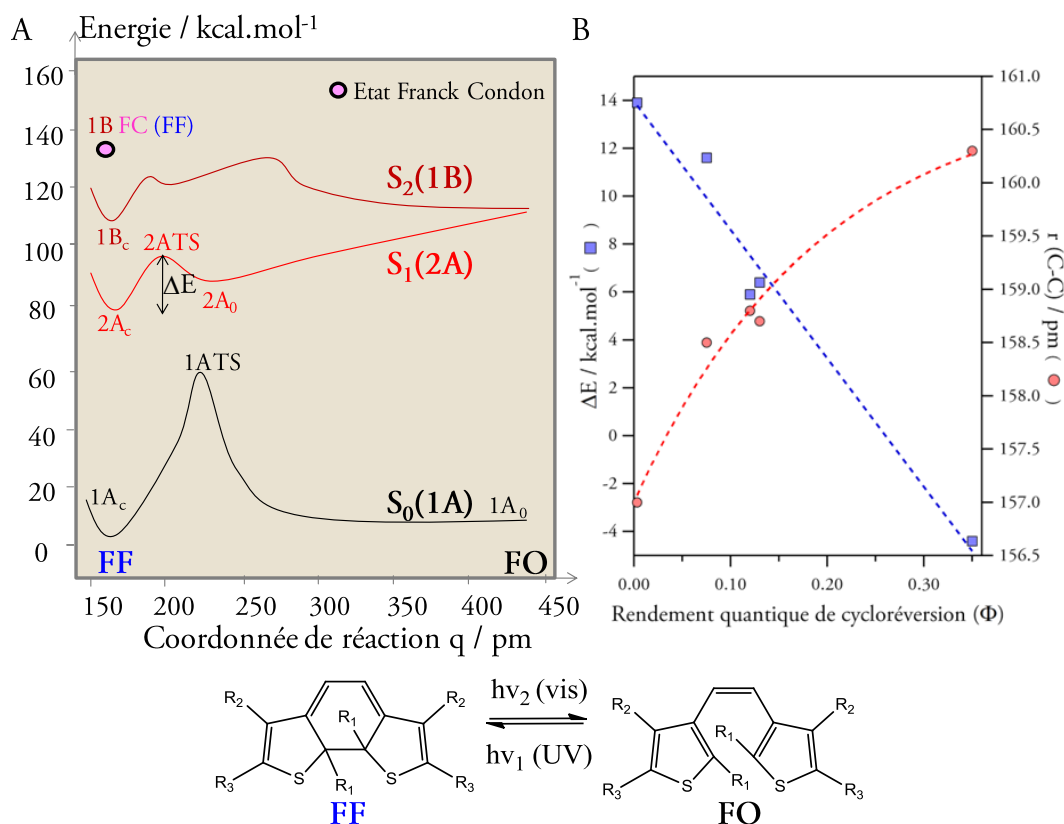


Figure 5-8: (A) Energie potentielle des états S_0 , S_1 et S_2 selon une coordonnée réactionnelle q (liaison C-C entre les atomes de carbone réactifs) et (B) relation entre le rendement quantique, la barrière d'activation ΔE et $r(C-C)$ lorsque la molécule est dans l'état $2A_c$.⁵⁷

Il est également démontré que la position et la nature orbitale de l'état de transition (**2ATS**) joue un rôle direct sur l'efficacité de la réaction de cycloréversion.⁵⁷ En outre, la nature du groupement situé sur les atomes de carbone réactifs permet de moduler la valeur de la barrière d'activation et donc la valeur du rendement quantique. Ainsi, un groupement méthoxy annihile la réaction de cycloréversion, alors qu'un groupement cyano la favorise. Finalement, en relation avec l'étude de l'absorption à deux photons successifs du composé **P₁** (Chapitre 3), il a été montré que la population d'un état **S₃** (**3A**) pouvait conduire à une réaction plus efficace de par l'absence de barrière d'activation. De plus, l'état **S'₁** décrit au Chapitre 3 s'apparente ici à l'état **S₂** et la présence de groupement éthoxy dans le composé **P₁** permet d'expliquer la faible valeur du rendement quantique de cycloréversion.

5.2.4 Les intersections coniques : vers une compréhension totale du mécanisme

Mise en évidence d'intersections coniques

Maintes fois évoquée, la présence d'intersections coniques (IC) au sein des surfaces d'énergie potentielle permet d'envisager le passage de la barrière d'activation vers l'état fondamental de la FF dans le cas des diaryléthènes. Si ce type de mécanisme réactionnel par passage *via* une IC a été démontré vers la fin des années 90 sur le butadiène,⁵⁹ cyclohexadiène,^{51,60-62} hexatriène^{60,62,63}, ce n'est qu'en 2003 qu'une étude est réalisée sur les composés diaryléthènes. Des calculs CASSCF menés par Boggio-Pasqua et coll⁶⁴ ont ainsi permis d'obtenir, conjointement aux courbes d'énergie potentielle, la localisation des IC spatiales pour quatre diaryléthènes (**Figure 5-9**).

En complément de ces calculs, une analyse dynamique théorique a été réalisée au moyen d'une méthode de mécanique moléculaire nommée MMVB (*Molecular Mechanics-Valence Bond*).⁶⁵ Cinq IC ont alors été mises en évidence et la géométrie des molécules dans ces états explicitée. L'une d'entre elles apparaît particulièrement intéressante du fait de sa position sur le chemin réactionnel et sa similitude avec celle trouvée dans le cas de la cycloréversion du cyclohexa-1,3-diène^{61,66} : l'**IC₃** (**Figure 5-9**). On retrouve également la forme des surfaces d'énergie potentielle de la **Figure 5-8A** avec notamment la présence d'une barrière d'activation (**2ATS**) à franchir lors de la réaction de cycloréversion. Aucune barrière n'est par contre observée dans le cas de la réaction de cyclisation. Les études par MMVB à partir des états **2A₀** et **2ATS** permettent alors d'envisager la dynamique respectivement des réactions de cyclisation et cycloréversion comme suit ¹:

- 1- Pour la réaction de cyclisation, l'excitation à l'état **S₁** par irradiation UV est suivie par un déclin jusqu'au minimum local **2A₀** puis passage par **IC₃** pour rejoindre l'état **1Ac** (**S₀** de la FF). L'excitation peut également conduire au passage par **IC₄** ou **IC₅** avant le déclin vers **2A₀**. Dans ce cas, il s'ensuit un retour à l'état fondamental **1A₀** (**S₀**, FO). On note de plus qu'aucun passage par **2ATS** n'est observé. Ce mécanisme permet d'expliquer la rapidité du processus de cyclisation (quelques ps), la valeur élevée du rendement quantique ainsi

¹ Le chemin réactionnel peut être suivi plus aisément par la visualisation en trois dimensions des surfaces d'énergie potentielle détaillée **Figure 5-9B**.

que l'absence de dépendance de ce dernier vis-à-vis de la température. Par ailleurs, certaines molécules restent pendant plusieurs dizaine de ps dans l'état S_1 , si bien que des propriétés de fluorescence sont envisageables.

- 2- Pour la réaction de cycloréversion, l'excitation peut soit conduire au déclin vers les IC_1 et IC_2 , soit le déclin vers $2Ac$ (minimum local de S_1 vers la FF). Dans le premier cas, il s'ensuit un retour à l'état fondamental (S_0 de la FF) alors que dans le deuxième cas, il peut y avoir franchissement de la barrière d'activation (passage par $2ATS$) pour rejoindre IC_3 puis $1A_0$. Les autres voies de désexcitation ne conduisent quant à elles pas à IC_3 . On explique alors de cette façon la plus faible valeur du rendement quantique par rapport à la cyclisation ainsi que sa dépendance vis-à-vis de la température. Par ailleurs, l'absence de propriétés de fluorescence de la FF s'explique par le passage efficace *via* IC_1 ou IC_2 , ne laissant pas le temps au système de rester suffisamment longtemps dans l'état S_1 .

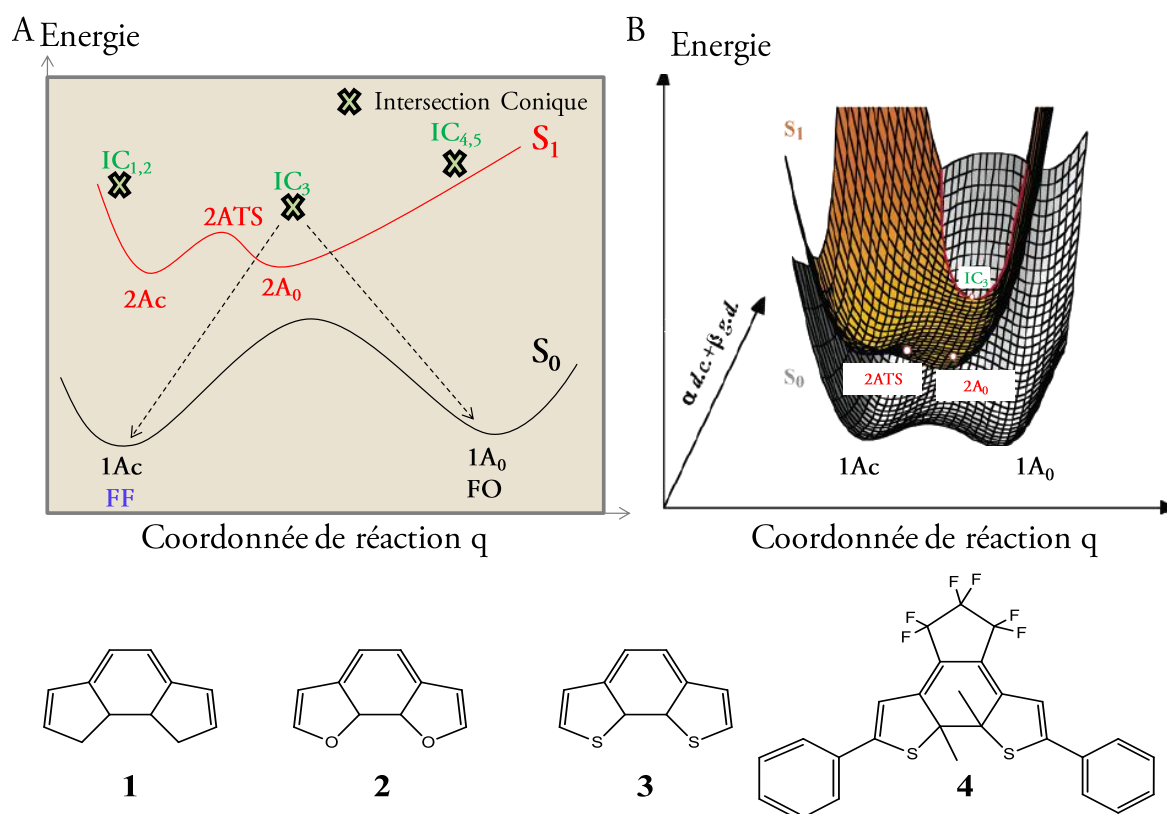


Figure 5-9: Diagramme d'énergie potentielle des états S_0 et S_1 des diaryléthènes selon une coordonnée réactionnelle q (liaison C-C entre les atomes de carbone réactifs) et visualisée (A) en deux dimensions et (B) trois dimensions. Les surfaces d'énergie potentielle présentées sont le résultat de l'étude des quatre diaryléthènes représentés en bas de la figure.⁶⁴

Détermination des caractéristiques détaillées des intersections coniques

Finalement, en 2004, par des méthodes CASSCF et CASPT2 (*Complete Active Space Perturbation Theory 2*) et une base 6-31G, Asano et coll. ont permis de confirmer la structure des molécules, la position et le nombre d'IC.⁶⁷ Ces dernières informations, ajoutées à celle déjà établies par Guillaumont et coll.,⁵⁷ permettent d'aboutir au diagramme d'énergie potentielle

complet donné en **Figure 5-10A**. L'analyse de la redistribution intramoléculaire de l'énergie vibrationnelle permet d'expliquer la dynamique de la réaction de cycloréversion (**Figure 5-10B**). La dynamique de réactions photochromes détaillée en 5.2.3 est confirmée,² mais quelques points sont néanmoins précisés concernant la réaction de cycloréversion notamment grâce à la prise en compte de la symétrie des états excités :

1. L'état $S_2(1B)$ est peuplé très majoritairement en comparaison de l'état $S_1(2A)$.
2. Seule une intersection conique (assimilable à IC_1 ou IC_2 dans l'étude précédente) du côté de la FF peut être atteinte ($1B/2A IC (FF)$) et celle-ci conduit à une désexcitation vers l'état $2A_c$.
3. Les passages par des intersections coniques hautes en énergie du « côté » de la FO (assimilable à IC_4 et IC_5 dans l'étude précédente) sont envisagés et permettent de justifier l'accroissement de l'efficacité de la réaction par le peuplement d'états excités supérieurs.

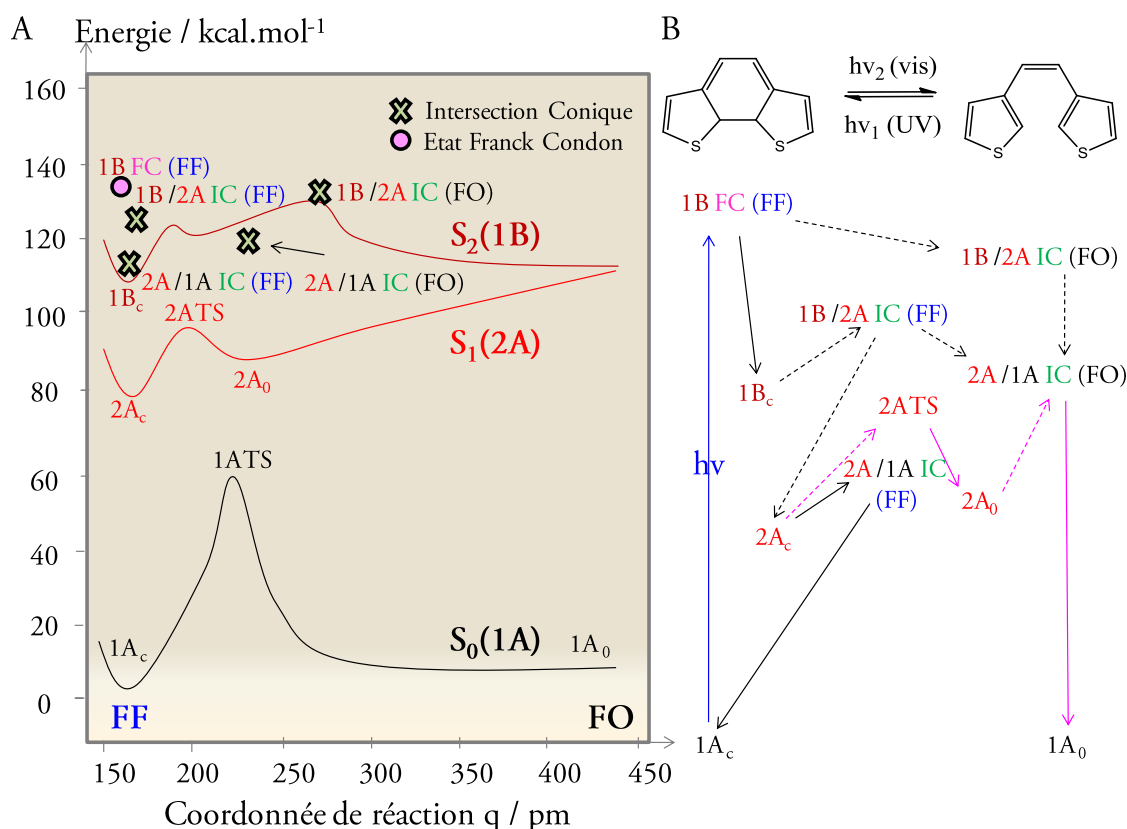


Figure 5-10: (A) Energie potentielle des états S_0 , S_1 et S_2 selon une coordonnée réactionnelle q (liaison C-C entre les atomes de carbone réactifs) et (B) schéma proposé de la dynamique de la réaction de cycloréversion dans le cas du motif diaryléthène représenté en haut de la figure.^{12,67} Les flèches en mauve correspondent aux processus déjà rencontrés dans l'étude de Boggio-Pasqua et coll.⁶⁴

Nous avons donc vu que, depuis 1998, de nombreux calculs théoriques ont été menés afin de comprendre la dynamique des réactions photochromes dans le cas des diaryléthènes. Le

² Les flèches mauves de la **Figure 5-10B** mettent par ailleurs en évidence la dynamique postulée par l'examen des surfaces potentielles dans le cadre de l'étude précédente (**Figure 5-8**).

développement de la méthode de la DFT conjointement à la diminution des temps de calculs a, de plus, conduit à une utilisation plus systématique de ces méthodes, notamment comme support à une compréhension plus fine des résultats expérimentaux. En conséquence, une prédiction du rendement quantique par des calculs préliminaires s'avère aujourd'hui possible. On notera aussi qu'une étude théorique a aussi permis de démontrer par des calculs DFT l'irréversibilité thermique des diaryléthènes⁶⁸ comme cela avait déjà été fait auparavant par des calculs semi-empiriques.⁴⁸ A la suite de ces études d'ordre mécanistique, il a été question pour la communauté scientifique de pouvoir prévoir les propriétés d'absorption de tels systèmes. Des calculs DFT et TDDFT sur un nombre et une variété de diaryléthènes importants ont ainsi pu mettre en exergue le bon accord de ces derniers avec les spectres expérimentaux^{11,69} et établir une corrélation claire des propriétés optiques avec la nature des groupements liés au thiophène.⁷⁰ Aujourd'hui, les calculs DFT et TDDFT apparaissent comme des outils supplémentaires capables d'expliquer et/ou prévoir les spectres d'absorption et la réactivité des diaryléthènes.^{9,71,72}

5.2.5 Cas des diaryléthènes « inverse »

Les études mécanistiques présentées jusqu'ici concernent les dithienyléthènes qualifiés de « normaux ». Dans le cas des dithienyléthènes de type « inverse », la dynamique et l'efficacité des réactions photochromes ainsi que leurs propriétés optiques se trouvent être très différentes et sont discutées par la suite.

Propriétés photophysiques

Tout comme les diaryléthènes « normaux », les diaryléthènes « inverses » et « mixtes » possèdent une bonne résistance à la fatigue, des rendements quantiques convenables et sont généralement bistables (irréversibles thermiquement). Toutefois, il apparaît que les bandes d'absorption de la FO montrent un déplacement bathochrome dans le cas des « inverses » en comparaison de celles des composés « normaux ». A l'opposé, un déplacement hypsochrome est observé dans le cas des bandes d'absorption de la FF. On attribue ces effets à une conjugaison plus importante (resp. moins étendue) au sein de la FO (resp FF) des diaryléthènes « inverses » comparé aux « normaux ».^{1,73-75} Ces différences spectrales ont notamment permis le développement de diaryléthènes multicolores par la synthèse de composés hybrides « inverses » et « normaux ».^{76,77} Une co-cristallisation de composés « inverses » et « normaux » de structures proches a notamment permis de mettre en œuvre un cristal photochrome multicolore⁷⁸ et un prototype de système de stockage de l'information par dispersion conjointe dans un polymère.^{79,80} Pour ce qui est de la fluorescence, tout comme pour certains diaryléthènes « normaux », la fluorescence de la FO a été montrée dans plusieurs cas de composés « inverses ».^{9,81-83} En revanche, aucune FF fluorescente n'a été mentionnée à ce jour pour ces composés « inverses ». Finalement, on note la synthèse d'un composé de type « inverse » possédant des propriétés magnétiques par Matsuda et coll.⁸⁴

Dynamique des réactions de cyclisation et de cycloréversion

En ce qui concerne l'efficacité des réactions photochromes, on remarque que, si les rendements quantiques de cyclisation des composés « inverses » sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus pour les composés « normaux », ceux de cycloréversion s'avèrent bien plus

élevés pour les composés « inverses » et peuvent dépasser 0,5.¹ Cette amélioration du rendement quantique est d'autant plus significative que l'introduction d'un groupement méthoxy sur les atomes de carbones réactifs⁸³ n'entraîne pas de blocage de la réaction de cycloréversion, contrairement au cas des diaryléthènes de type « normal ». Pour expliquer de telles différences, des calculs *ab initio* CASSCF ont été réalisés par Nakamura et coll.¹² pour aboutir au diagramme d'énergie potentielle donné en **Figure 5-11B**.

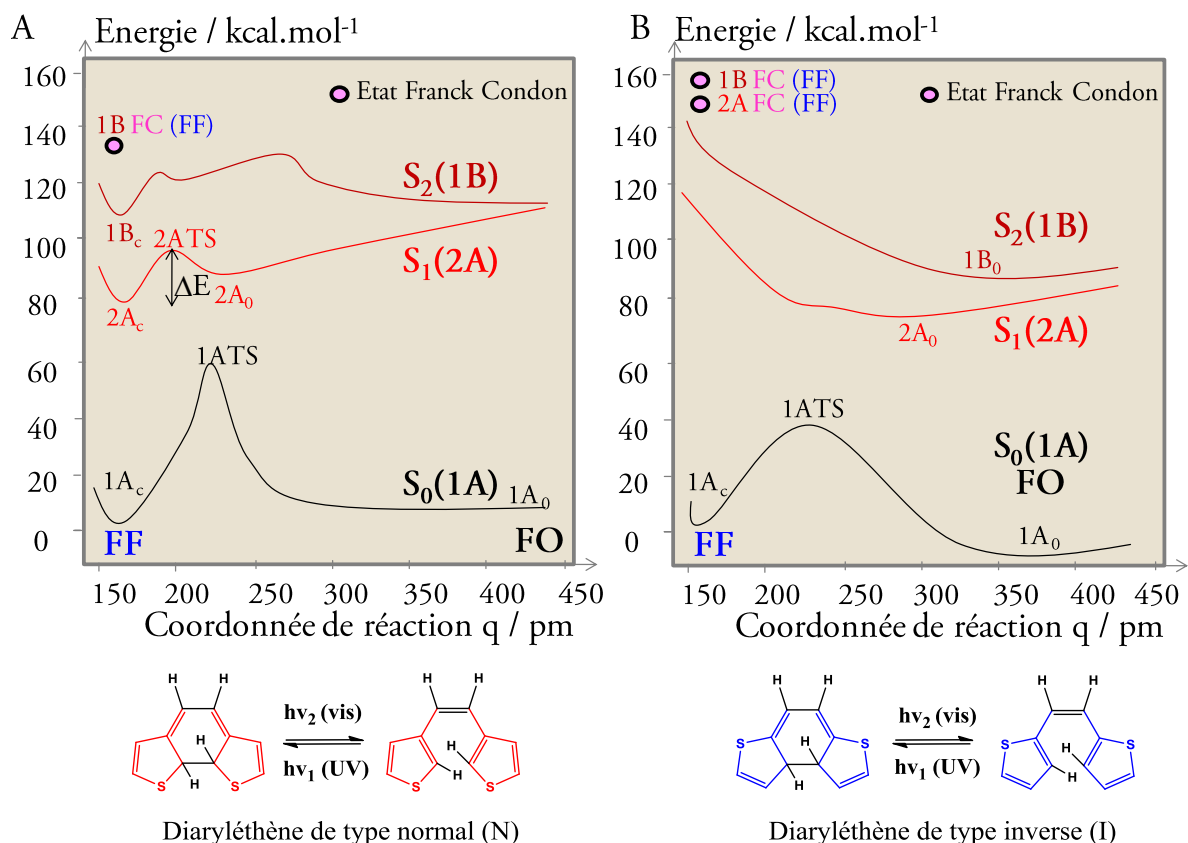


Figure 5-11 : Comparaison des surfaces d'énergie potentielle obtenues par une méthode CASSCF dans le cas (A) des diaryléthènes « normaux » et (B) des diaryléthènes « inverses ».^{12,67}

La comparaison des diagrammes d'énergie potentielle des diaryléthènes « normaux » et « inverses » (**Figure 5-11**) montre l'absence de barrière d'activation de l'état $S_1(2A)$ dans le cas ces derniers. Une excitation de la FF conduit sans difficulté à la formation de FO et permet donc d'expliquer la valeur élevée du rendement quantique de cycloréversion ainsi que le rôle négligeable joué par les substituants des atomes de carbones réactifs. Par ailleurs, l'examen des énergies à l'état fondamental des FO et FF et la symétrie des orbitales permet de proposer les diagrammes de corrélation de la **Figure 5-12**. On observe alors que, dans le cas des diaryléthènes « inverses », les énergies de l'état fondamental A et excité 2A pour la FF sont plus élevées que dans le cas des diaryléthènes « normaux », alors que les mêmes énergies sont inchangées dans le cas de la FO. Dans des diaryléthènes « normaux », on observe de plus que l'état fondamental de la FO est corrélé avec un état excité haut en énergie (**Figure 5-12A**), ce qui permet d'expliquer la présence d'une barrière d'activation. A l'opposé, ce même état fondamental corrèle avec le premier état excité pour le type « inverse » (**Figure 5-12B**) justifiant ainsi l'absence de barrière d'activation. Finalement, des calculs théoriques ont permis de montrer qu'aucun état de type Ac ne pouvait être déterminé dans le cas des diaryléthènes de type « inverse » (**Figure 5-11**).

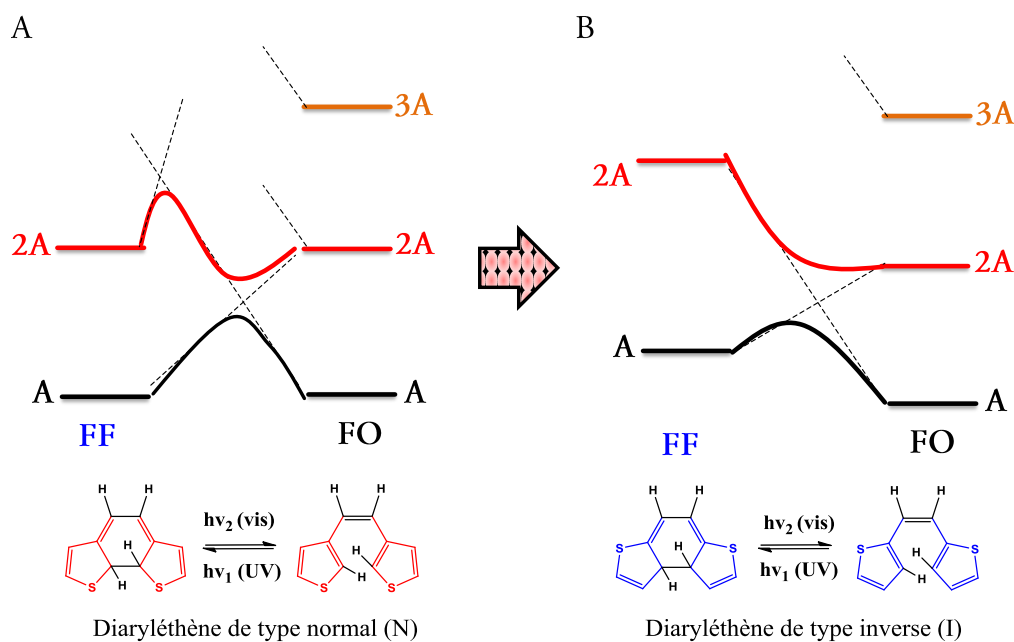


Figure 5-12 : Diagramme de corrélation pour les diaryléthènes de type (A) « normal » et (B) « inverse ».¹²

Mise en évidence de plusieurs conformations de la FO

Pour finir, nous avons vu que, dans le cas des diaryléthènes de type « normaux », les valeurs de rendements quantiques de cyclisation pouvaient s'expliquer non seulement par l'examen des surfaces d'énergie potentielle, mais également par l'étude conformationnelle des formes p et a-p de la FO.^{52,55} Dans cette optique, on peut noter que des calculs DFT (B3LYP) effectués par Tanaka et coll. sur une structure simplifiée de type « inverse » ont mis en évidence la présence possible d'un nombre important de conformations de la FO à l'état fondamental.⁸² Parmi ces différentes conformations, on compte quatre formes p et deux formes a-p. De plus, il est mentionné que, parmi celles-ci, deux d'entre elles (une p et une a-p) semblent prédominantes à hauteur de 85%, au vu des valeurs des énergies potentielles. Pour confirmer ce dernier point et tenter d'évaluer la population en chaque conformation, une étude par spectroscopie Raman de la FO a été effectuée. Toutefois la complexité des spectres obtenus n'a pas permis l'établissement de conclusions claires par Okabe et coll.⁸⁵ Dans le cas des types « inverses », la présence d'un nombre plus important de conformations que dans le cas des types « normaux » est démontrée. Il apparaît en dernier lieu que la nature du solvant ou de la structure moléculaire peut induire de profondes variations des énergies des différentes conformations. La dynamique de la réaction de cyclisation dans le cas de tels composés se trouve donc être relativement complexe du fait de la participation probable de plusieurs espèces. La dépendance en température des spectres de fluorescence de la FO observée en solution par Fukaminato et coll. en est une preuve.⁸¹

Objectif de notre étude

Ainsi, la structure sensiblement différente des diaryléthènes de type « inverse » par rapport à ceux de type « normal » entraîne de profondes différences de réactivité. L'absence de barrière d'activation à l'état S_1 permet d'expliquer les fortes valeurs de rendement quantique de cycloréversion des composés « inverses » en comparaison des composés de type « normal ». De

nombreuses questions relatives à la dynamique de la réaction ou encore l'influence des différentes conformations à l'état fondamental restent encore mal comprises.

Par conséquent, l'étude du composé PF_1 a été menée dans le but, dans un premier temps de mettre en évidence par des calculs théoriques la présence de plusieurs conformations de la FO comme suggéré dans la littérature,^{82,85} puis d'évaluer dans un second temps l'influence sur les propriétés photophysiques de ces différentes espèces. Les résultats ont été comparés à ceux de la littérature et à ceux obtenus pour son homologue P_2 . Concernant la dynamique de la réaction photochrome, des premiers calculs sur la FF ont été effectués afin de mieux comprendre les résultats expérimentaux en terme de rendement quantiques. Dans le cadre de cette thèse, aucune étude par spectroscopie d'absorption transitoire n'a été effectuée. Les hypothèses quant au mécanisme de la réaction photochrome ne seront donc déduits qu'à partir de calculs théoriques DFT simples. La détermination des intersections coniques et des surfaces d'énergie potentielles par des calculs de type CASSCF dépasse le cadre de cette thèse.

En résumé, nous avons vu dans une première partie que de nombreuses études théoriques (semi-empiriques puis ab initio) de la littérature permettent d'expliquer l'influence du rapport entre les formes p et a-p sur la valeur du rendement quantique de cyclisation ou encore d'interpréter les fortes valeurs de rendements quantiques de cycloréversion dans le cas des composés « inverses » en comparaison des « normaux » par la présence ou l'absence de barrière d'activation à l'état excité. Toutefois, peu de calculs théoriques ont été menés à l'heure actuelle sur les diaryléthènes « inverses ». L'influence de la présence de plusieurs conformations de la FO sur les propriétés photophysiques reste encore floue et fait donc l'objet des études décrites dans la suite de ce chapitre.

5.3 Etude théorique de PF₁

Deux constatations claires apparaissent à la lecture du paragraphe 5.2.5. D'une part, un nombre important de conformations de la FO à l'état fondamental a été mis en évidence pour ces composés « inverses ». ⁸² D'autre part, les surfaces d'énergie potentielle des composés « inverses » sont très différentes de celles des composés « normaux ». Afin de confirmer ces observations, des calculs DFT ont été menés dans le cas du composé PF₁ et confrontés à ceux de du composé P₂. Par la suite, ces données théoriques seront des éléments importants pour comprendre la réactivité et les propriétés du composé PF₁.

5.3.1 Mise en œuvre des calculs DFT et TD-DFT

Les calculs théoriques ont été effectués avec le logiciel Gaussian 03. ⁸⁶ L'optimisation de géométrie et les calculs d'énergie de l'état fondamental ont été réalisés en utilisant la méthode DFT avec la fonctionnelle PBE0 et une base 6-31G(d,p). Le calcul des transitions électroniques a été effectué par la méthode TD-DFT sur les structures optimisées en géométrie. Pour ces calculs, l'influence du solvant (l'acétonitrile) a été prise en compte par une approche PCM (Polarizable Continuum Model) et les représentations graphiques des orbitales moléculaires ont été obtenues à l'aide du logiciel Gaussview. A l'issue des calculs, les structures moléculaires des FO et FF du composé PF₁ ont été caractérisées par les angles dièdres ξ_1 et ξ_2 ainsi que la distance entre les atomes de carbone réactifs notée d(C-C) (**Figure 5-13**). Lorsque les angles dièdres ont des signes opposés, il s'agit de la conformation p et la réaction se fait par un mouvement disrotatoire alors que lorsqu'ils sont de mêmes signes, il s'agit de la conformation a-p et la réaction s'effectue selon un mouvement conrotatoire. Ces calculs théoriques ont été effectués à l'ENS Cachan avec l'aide d'Aurélié Périer de l'ITODYS (Université Paris Diderot).

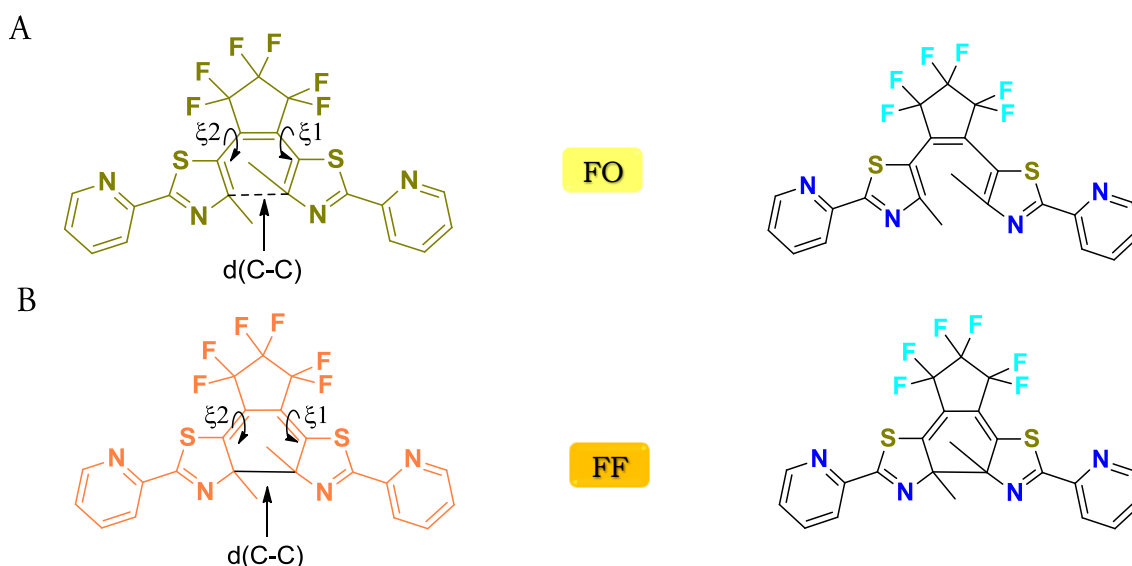


Figure 5-13 : Conventions choisies pour les angles dièdres (ξ_1 et ξ_2) et la distance entre les atomes de carbone réactifs (d(C-C)) dans le cadre des calculs DFT (à gauche) et convention de couleur des atomes pour les géométries issues des calculs DFT (à droite) pour (A) la FO et (B) la FF.

5.3.2 Mise en évidence de plusieurs conformations pour la FO.

Dans un premier temps, nous avons procédé à une optimisation de la géométrie de la FO à partir de la structure moléculaire issue des données de diffraction RX (cf Annexe 5).⁹ La conformation obtenue est appelée **conformation A** et possède des angles dièdres ξ_1 et ξ_2 de 42° et une distance $d(\text{C-C})$ de $3,59\text{\AA}$ (**Tableau 5-2**). Il s'agit d'une conformation a-p. Par la suite, des optimisations de géométrie et des calculs d'énergie ont été réalisés sur d'autres structures moléculaires de départ. Pour ces dernières, les angles dièdres et les distances $d(\text{C-C})$ ont tout d'abord été fixés aux mêmes valeurs que celles décrites dans la littérature,⁸² puis par la suite choisies de manière aléatoire afin de recouvrir un maximum de possibilités. Il en résulte l'obtention de trois conformations supplémentaires (**conformation B** à **conformation D**). Leurs représentations spatiales sont détaillées en **Figure 5-14**. L'ensemble des informations relatives à ces conformations en termes de géométrie, énergie ou polarité sont données en **Tableau 5-2**.

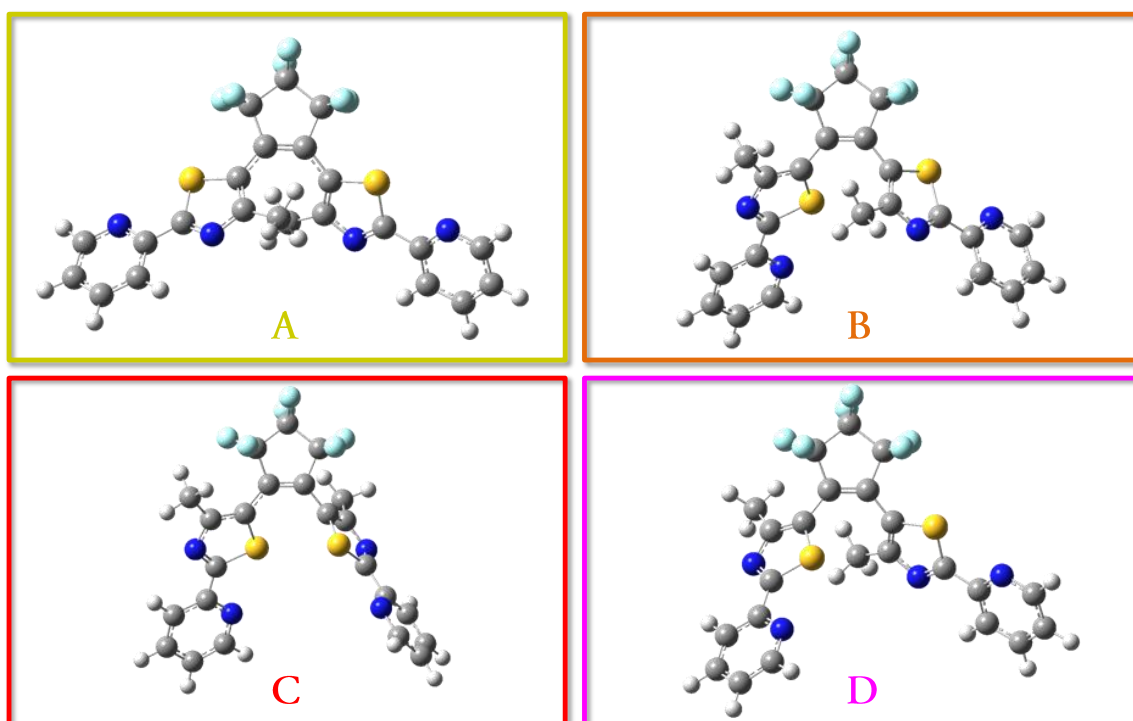


Figure 5-14 : Structure des différentes conformations de la FO (A à D).

Conformère	FO			
	A	B	C	D
Symétrie	C ₁ (a-p)	C ₁ (p)	C ₁ (a-p)	C ₁ (p)
Pseudo-symétrie	C ₂	-	-	-
ξ ₁ / °	42	-47	106	46
ξ ₂ / °	42	151	158	-129
d(C-C) / Angström	3,59	4,5	5,43	4,25
ΔE / kcal.mol ⁻¹	0	1,14	2,38	1,87
ΔG / kcal.mol ⁻¹	0	1,02	2,39	2,12
μ / Debye	8,97	8,63	8,33	8,59
Distribution de Boltzmann / %	83	12	1,5	3,5

Tableau 5-2 : Tableau récapitulatif: symétrie, pseudo-symétrie, angles dièdres (ξ₁ et ξ₂), distance entre les atomes de carbone réactifs (d(C-C)), écart énergétique avec la conformation la plus stable (A), moment dipolaire μ et distribution de Boltzmann pour les différentes conformations de la FO (A à D) (Équation 5-1). *La pseudo-symétrie est la symétrie déterminée en excluant le cycle perfluorocyclopentène.

Géométrie et polarité

On note que, parmi les cinq conformations, deux sont a-p (A et C) et deux sont p (B et D). Sachant que la réaction de photocyclisation ne peut se produire que par un mouvement conrotatoire, seules les conformations a-p sont susceptibles de conduire à la formation de la FF. Si l'on s'attache plus particulièrement à la **conformation C**, on peut remarquer que l'un des bras du diaryléthène se trouve quasiment perpendiculaire par rapport au plan du cyclopentène (ξ₁=106°) et que la distance d(C-C) est très élevée (5,43 Å). De toute vraisemblance, il apparaît donc que seule la **conformation A** soit réactive. Par ailleurs, on note que, la valeur du moment dipolaire se situe autour de 8,5D avec des valeurs allant de 8,33 à 8,97 D.

Energies relatives

Parmi ces conformations, la **conformation A** possède l'énergie minimale et peut donc à cet égard être considérée comme étant située au minimum global de la surface d'énergie potentielle. Par conséquent, la valeur d'énergie pour cette conformation est choisie comme référence (ΔE=E-E_A). On remarque alors que toutes les conformations possèdent une énergie relative inférieure à 2,5kcal/mol). Une représentation des énergies relatives de ces différentes conformations selon la coordonnée réactionnelle (d(C-C)) est détaillée en **Figure 5-15**. Selon ces seuls critères énergétiques, la distribution de Boltzmann des différentes conformations a été calculée en utilisant l'équation suivante :

$$\% \text{ population } i = \frac{e^{-\Delta E_i/RT}}{\sum_i e^{-\Delta E_i/RT}} \quad \text{Équation 5-1}$$

où ΔE_i représente l'énergie relative de la conformation i en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, T la température en K et R la constante des gaz parfaits. D'après ce modèle, pour une température de 25°C , la **conformation A** est la plus peuplée (83%), même si la **conformation B** est également très accessible (12%). Les **conformation D** et **conformation C** sont quant à elles légèrement plus hautes en énergie, ce qui conduit à une probabilité plus faible de trouver la FO dans ce type de conformation (3,5% et 1,5% respectivement). Finalement, si l'on ne retient qu'une forme majoritaire pour les conformations a-p et p, à savoir respectivement la **conformation A** et la **conformation B**, le ratio a-p/p est de 87:13.

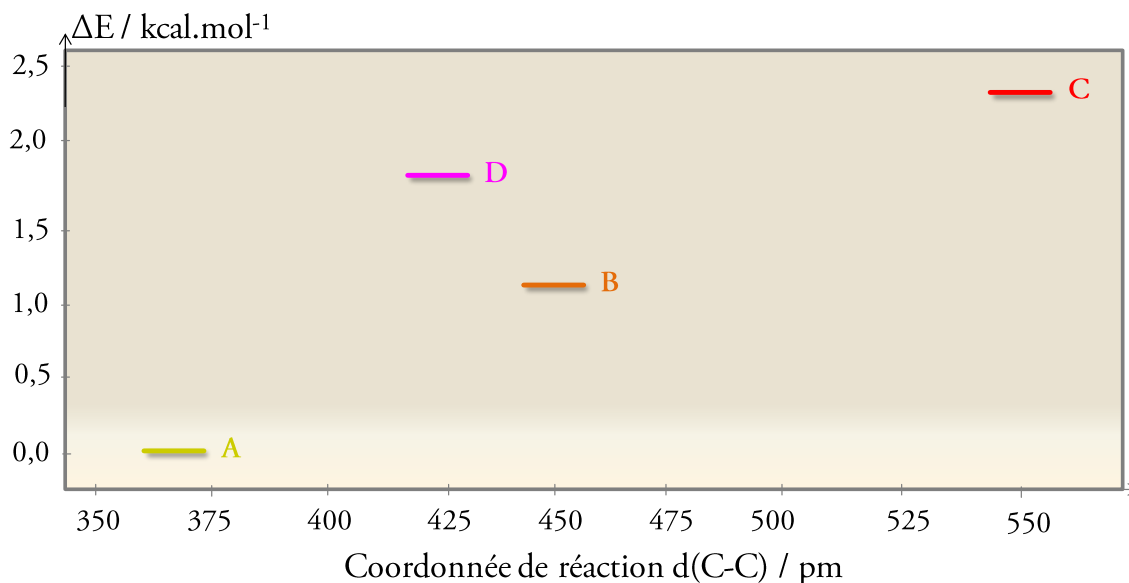


Figure 5-15 : Energies relatives des différentes conformations de la FO du composé PF₁.

Détermination des états de transitions

Afin d'évaluer les barrières d'activation intervenant entre chaque conformation, les différents états de transition ont été calculés en utilisant les méthodes QST2 ou QST3 (Quadratic Synchronous Transit). Ces calculs ont été effectués par le Dr Aurélie Perrier à L'ITODYS (Université Paris Diderot). Pour faciliter certains calculs, une **conformation H** de géométrie similaire à la **conformation A**, mais dont les angles dièdres sont opposés, a été introduites (**Tableau 5-3**). La géométrie et les énergies relatives des différents états de transition sont répertoriées dans le **Tableau 5-3**.

	FO		Etat de transition		
	A	H	H→B	H→C	A→D
$\xi_1 / ^\circ$	42	-42	-97	2	97
$\xi_2 / ^\circ$	42	-42	-80	-90	80
d(C-C) / Angström	3,59	3,59	4,70	4,13	4,70
ΔE kcal.mol ⁻¹	0	0	4,37	8,12	4,37

Tableau 5-3 : Tableau récapitulatif : angles dièdres (ξ_1 et ξ_2), distance entre les atomes de carbone réactifs (d(C-C)), écart énergétique avec la conformation la plus stable (A) pour les différents états de transition à partir des conformations A ou H de la FO.

Comme nous l'avons vu précédemment, à température ambiante, toutes les conformations se trouvent être accessibles, puisque les énergies relatives restent relativement faibles (inférieures à 3 kcal.mol⁻¹). Dans les cas des états de transitions H-B ou A-D, les énergies des états de transitions apparaissent également assez faibles et les barrières d'activation peuvent être franchies pour des températures de l'ordre de 100°C. En revanche, pour l'états de transition H-C, l'énergie d'activation s'avère trop élevée. L'exemple de l'état de transition entre H et B est représenté en **Figure 5-16**. Les autres états de transitions sont donnés en Annexe 5.

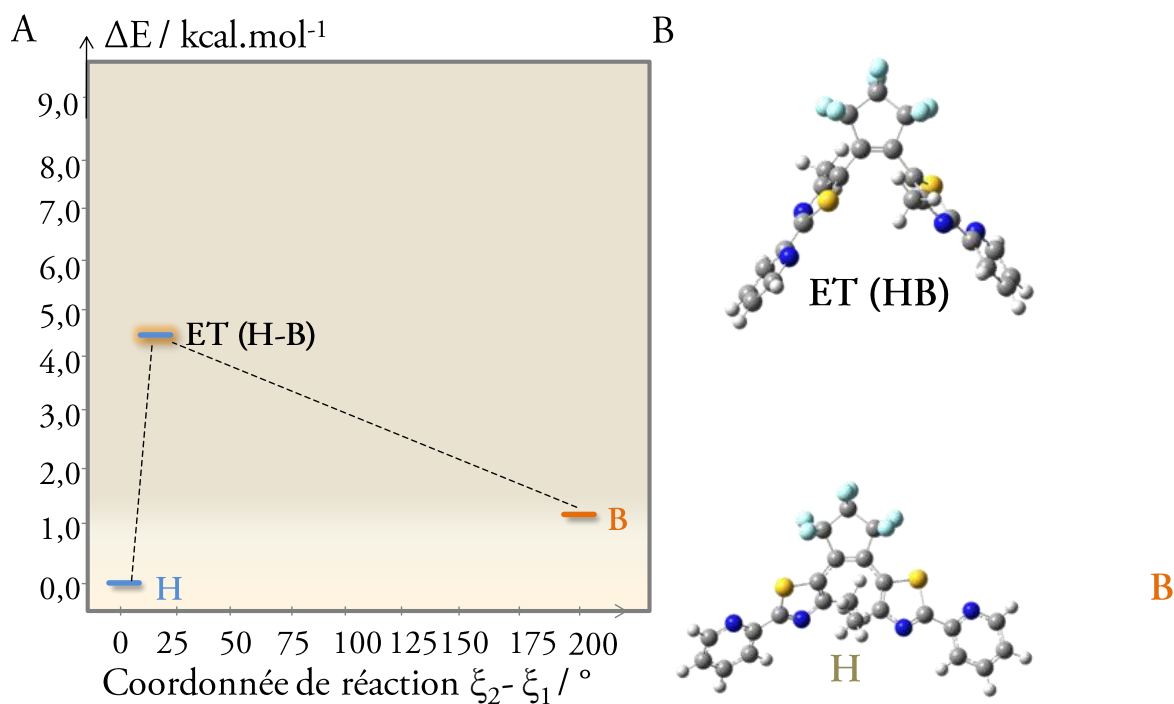


Figure 5-16 : (A) Energie relatives et (B) structure des conformations H et B et de l'état de transition permettant de passer d'une conformation à l'autre. Dans ce cas, la coordonnée réactionnelle la plus adéquate est $\xi_2 - \xi_1$.

Transitions électroniques et spectres d'absorption

Des calculs TD-DFT ont été menés à partir des structures optimisées pour l'ensemble des conformations. Un récapitulatif des trois premières transitions pour chaque conformation est détaillé en **Tableau 5-4**. Par ailleurs, la représentation graphique des orbitales mises en jeu pour ces transitions est précisée en **Figure 5-17**. Les spectres d'absorption calculés sont tracés en attribuant à chaque transition électronique une gaussienne de largeur à mi-hauteur de 1800cm⁻¹. Les spectres des conformations de la FO (**Figure 5-18** et **Figure 5-19A**) ont ainsi été déterminés à l'issue du calcul TD-DFT des 30 premières transitions électroniques.

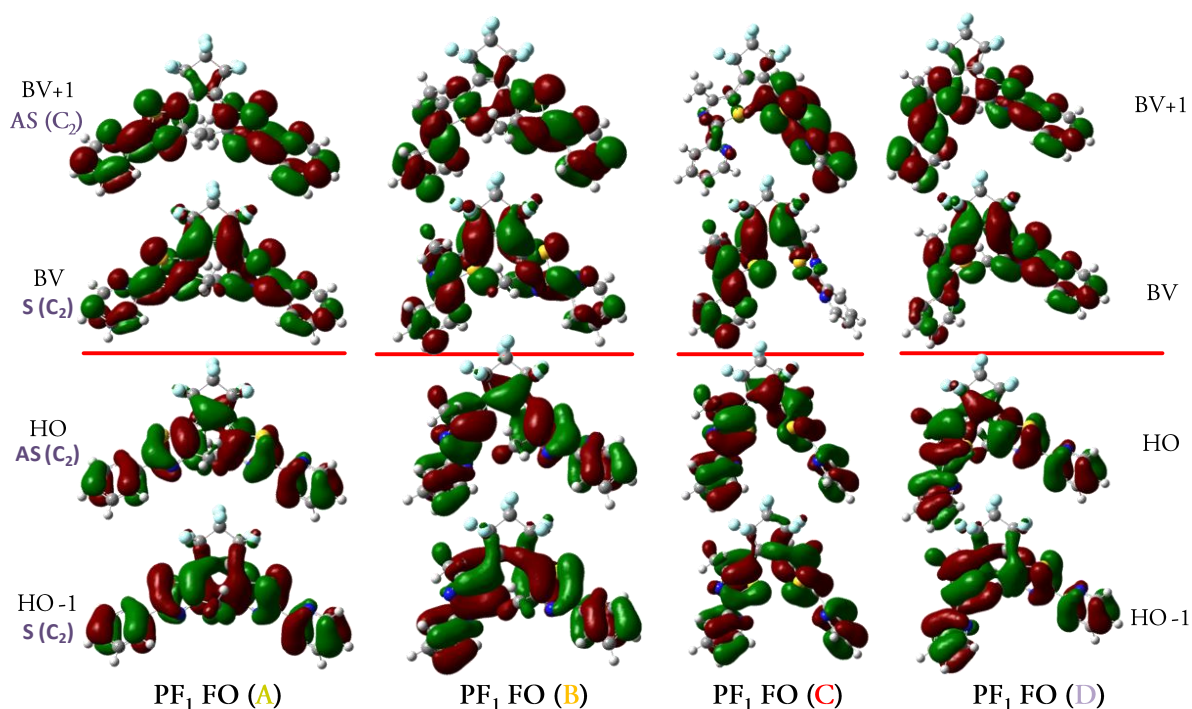


Figure 5-17 : Représentation graphique des orbitales mises en jeu dans les quatre premières transitions électroniques pour les différentes conformations de la FO.

		Forme ouverte (FO)			
		A	B	C	D
S_0-S_1	$f=0,83$	$f=0,51$	$f=0,14$	$f=0,52$	
	HO→BV	HO→BV	HO→BV	HO→BV	
	100%	100%	73%	100%	
S_0-S_2	$f=0,08$	$f=0,14$	$f=0,49$	$f=0,12$	
	HO-1→BV	HO-1→BV	HO-1→BV	HO-1→BV	
	87%	90%	76%	94%	
S_0-S_3	$f=0,31$	$f=0,46$	$f=0,26$	$f=0,40$	
	HO→BV+1	HO→BV+1	HO→BV+1	HO→BV+1	
	91%	94%	97%	97%	

Tableau 5-4 : Tableau récapitulatif de la nature des orbitales et de la force d'oscillateur (f) mises en jeu pour les trois premières transitions électroniques des différentes conformations de la FO.

Dans le cas des conformations les plus probables **A** (a-p) et **B** (p) (Figure 5-18), on note une forte similitude des spectres d'absorption avec notamment la présence d'une bande de force d'oscillateur élevée autour de 400nm (S_0-S_1) et d'une bande de plus faible force d'oscillateur vers 320nm (S_0-S_3). Pour les conformations **C** et **D** (p) (Figure 5-18), on retrouve la présence de ces deux mêmes bandes relatives aux mêmes transitions, avec un déplacement hypsochrome comparé aux cas précédents (375nm et 310nm). Néanmoins, la conformation **C** semble montrer une transition S_0-S_2 dont la force d'oscillateur est plus intense que pour les trois autres conformations.

Pour toutes ces conformations (**A** à **D**), S_0-S_1 correspond à une transition $\pi-\pi^*$ entre la HO et la BV et S_0-S_3 correspondant à une transition $\pi-\pi^*$ entre la HO et la BV+1. Ces transitions

possèdent des forces d'oscillateurs élevées. On peut alors remarquer (**Figure 5-17**) que ces transitions s'effectuent entre deux orbitales dont les charges sont délocalisées sur l'ensemble de la molécule pour les conformations **A**, **B** et **D** (**Figure 5-17**). En revanche, pour la **conformation C**, on note majoritairement un transfert de charge dans les deux cas : du bras perpendiculaire (bras droit) vers le bras non perpendiculaire (bras gauche) pour la transition S_0-S_1 et vice-versa pour la transition S_0-S_3 . La transition $\pi-\pi^*$ S_0-S_2 (HO-1 \rightarrow BV) de la **conformation C** possède également un caractère de transfert de charge important. Ceci s'explique essentiellement par la géométrie particulière de la **conformation C**, dont l'un des bras est pratiquement perpendiculaire au reste de la molécule, ce qui tend à confiner la délocalisation électronique sur une fraction de la molécule.

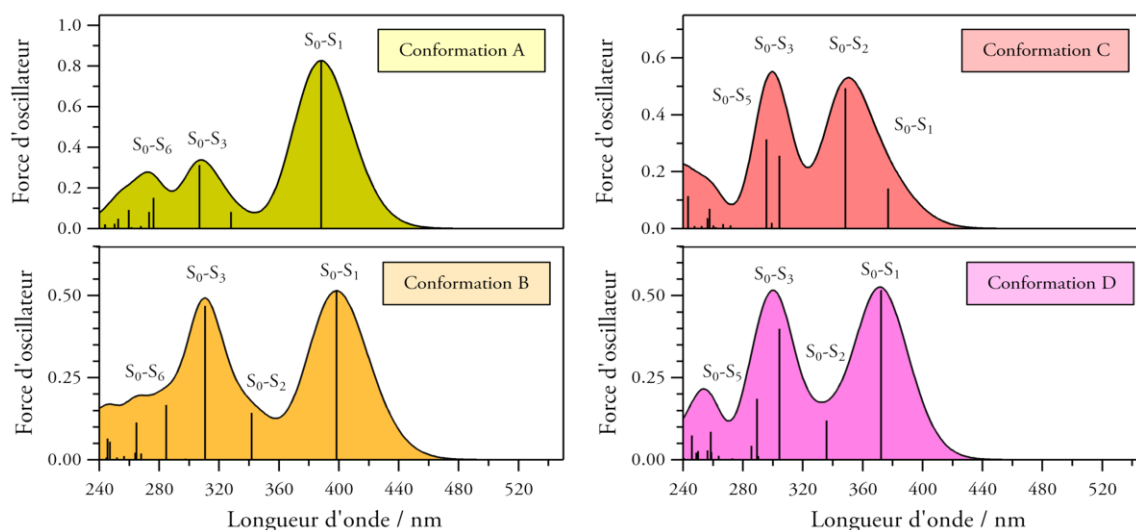
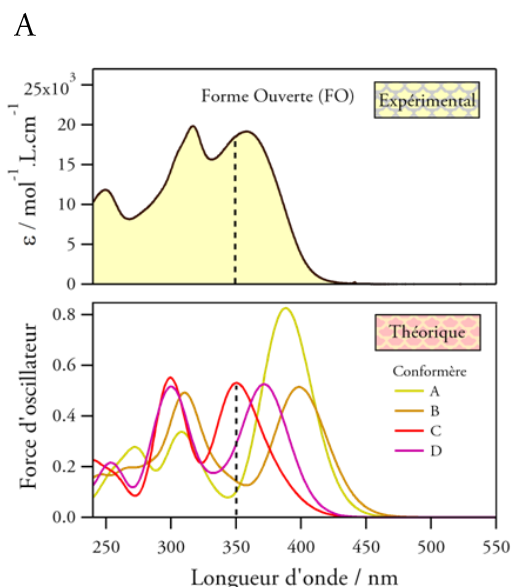


Figure 5-18 : Spectres d'absorption calculés par TD-DFT et forces d'oscillateur (barres) pour les conformations **A**, **B**, **C** et **D**.



B

Conformation	FO				
	Exp	A	B	C	D
λ_1 max	317	308	310	299	300
Ecart th-exp / eV	-	0,11	0,09	0,24	0,22
λ_2 max	358	388	399	350	371
Ecart th-exp / eV	-	0,27	0,36	0,08	0,12

Figure 5-19 : (A) Comparaison entre les résultats issus des calculs TD-DFT pour les différentes conformations et le spectre d'absorption expérimental de la FO (MeCN). (B) Comparaison des résultats expérimentaux et théoriques pour les différentes conformations de la FO du composé PF₁. Il est admis qu'une bonne adéquation entre expérience et théorie correspond à une différence d'énergie inférieure à 0,2eV.

La comparaison de ces résultats théoriques avec le spectre expérimental (MeCN) de la FO en solution (**Figure 5-19A**) conduit à constater que les conformations **A** et **B**, bien que plus probables, ne reproduisent pas le spectre expérimental de manière satisfaisante (**Figure 5-19B**). Dans le cas de la **conformation D**, la longueur d'onde de la transition S_0-S_1 s'avère plus proche du spectre expérimental. Néanmoins, pour ces trois conformations on peut remarquer que l'écart entre les deux bandes majoritaires est beaucoup plus élevé (70-90nm) qu'en solution (42nm). Finalement, la **conformation C** semble mieux correspondre au spectre expérimental avec des bandes situées à 300nm et 350nm (**Figure 5-19B**).

En conclusion, nous avons donc vu que plusieurs conformations de la FO sont accessibles, même à température ambiante (cf énergies relatives et états de transition). Par ailleurs, les spectres d'absorption apparaissent très dépendants de la géométrie des structures et le spectre expérimental semble donc englober cette diversité conformationnelle. La prise en compte d'une seule conformation ne peut donc pas expliquer à elle seule les mesures expérimentales. Néanmoins, on peut identifier la **conformation A** comme majoritaire.

5.3.3 Calculs théoriques : cas de la FF.

Géométrie

Dans le cas de la FF, contrairement à la FO, aucune résolution structurale par diffraction de rayons X sur monocristal n'a été réalisée. Par conséquent, l'optimisation de la géométrie a été effectuée en tenant compte de la littérature⁸² et des structures cristallographiques pour la FF du composé **P1**.⁸⁷ A l'issue des calculs, une unique conformation pour la FF a été mise en évidence. Sa structure géométrique, son énergie relative et sa polarité sont détaillées en **Figure 5-20**.

Polarité et énergie relative

La FF possède une distance entre les atomes de carbones réactifs $d(C-C)$ de 1,54 Å et la structure est quasiment plane avec des angles dièdres proches de zéro (-4°). Cette planéité entraîne une forte valeur du moment dipolaire de 12,0 D. En comparaison de la FO, la FF se trouve très haute en énergie avec une valeur de ΔE de 16,3 kcal/mol (**Figure 5-20B**). Cette valeur est en accord avec les études de Nakamura et coll. sur d'autres diaryléthène de type « inverse ».¹²

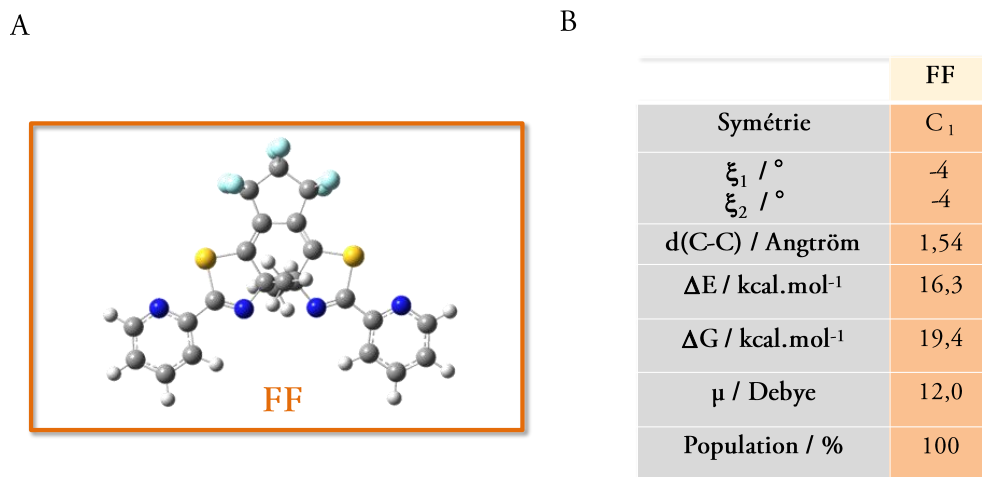


Figure 5-20 : (A) Structure de la FF et (B) tableau récapitulatif: symétrie, angles dièdres (ξ_1 et ξ_2), distance entre les atomes de carbone réactifs (d(C-C)), écart énergétique avec la conformation le plus stable (A) de la FO, moment dipolaire μ et pourcentage de probabilité pour la FF.

Transitions électroniques et spectres d'absorption

Pour la FF, les spectres théoriques et expérimentaux sont donnés en **Figure 5-21A** et les orbitales mises en jeu dans les quatre premières transitions en **Figure 5-22**. On observe la présence de transitions $\pi-\pi^*$ vers 430nm (S_0-S_1 , HO \rightarrow BV) et 340nm (S_0-S_3 la HO \rightarrow BV+2). Ces transitions correspondent à un transfert de charge partiel du cœur de la molécule vers les groupes pyridine aux extrémités (**Figure 5-22A**). La comparaison de ces résultats théoriques avec le spectre expérimental est présentée en **Figure 5-21B**. On note alors un bon accord entre les spectres avec un écart assez satisfaisant en terme de maxima d'absorption. L'allure générale du spectre est respectée et ces résultats seront utilisés dans la suite.

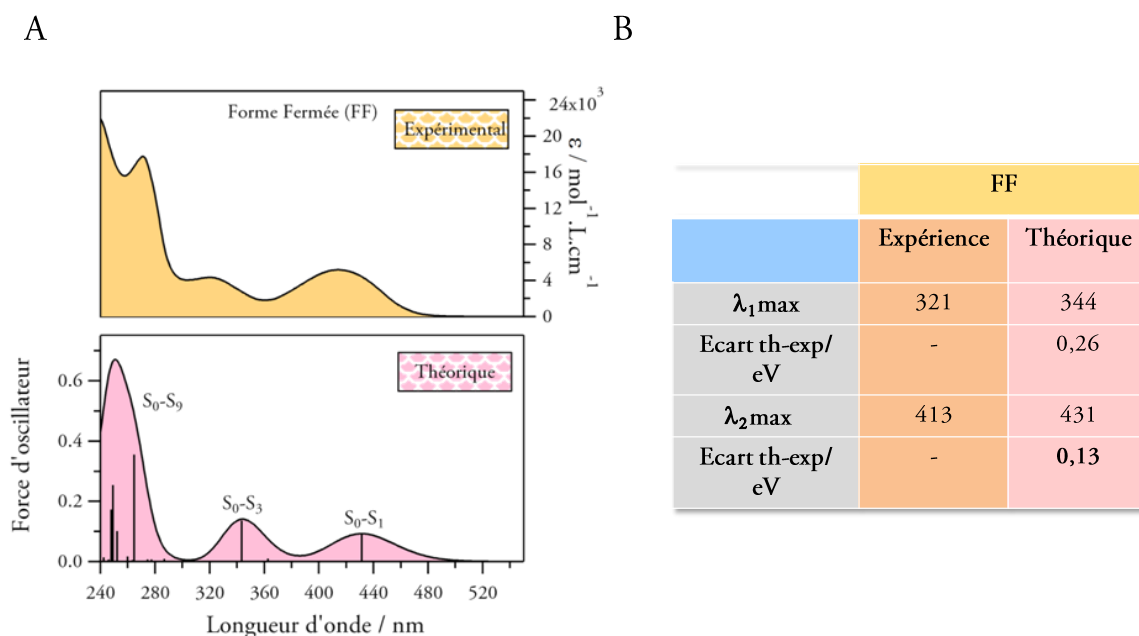


Figure 5-21 : (A) Comparaison entre les résultats issus des calculs et le spectre d'absorption expérimental pour la FF (MeCN). (B) Comparaison des résultats expérimentaux et théoriques de la FF du composé PF₁.

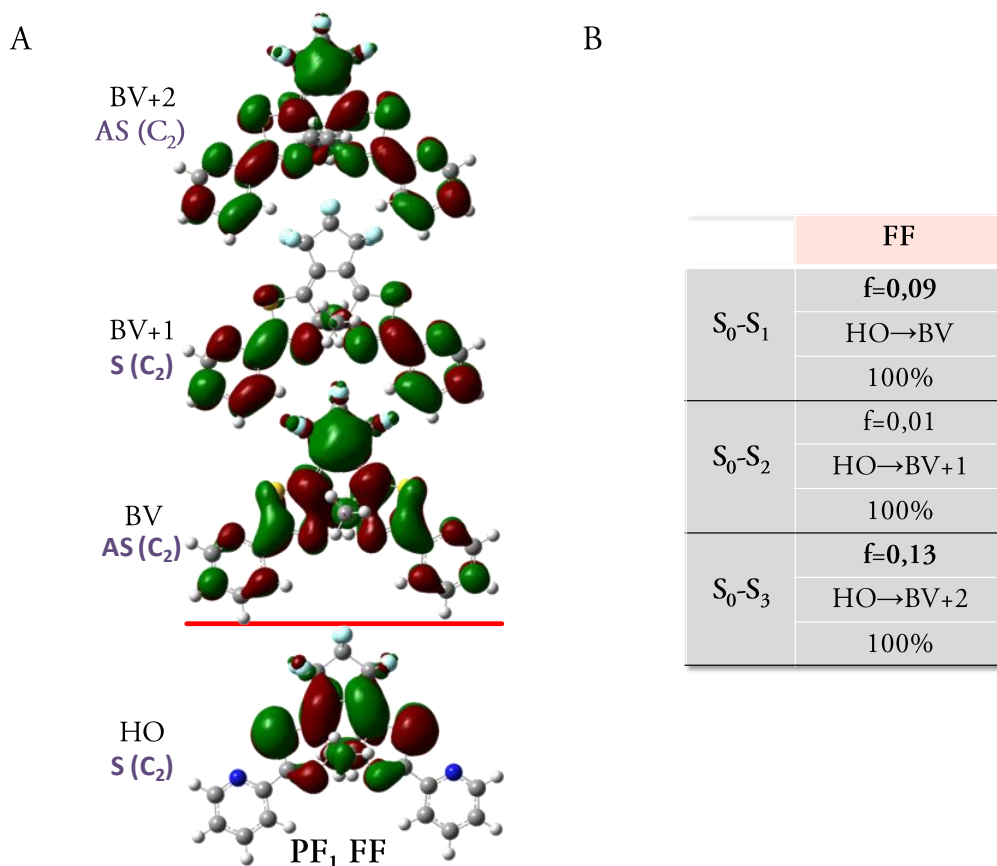


Figure 5-22 : (A) Représentation graphique et (B) nature des orbitales mises en jeu dans les trois premières transitions pour la FF

5.3.4 Comparaison entre diaryléthènes « inverse » et « normal »

Comme nous l'avons vu au 5.2.5, les diaryléthènes de type « inverse » possèdent une réactivité particulière avec notamment un rendement quantique pour la réaction de cycloréversion plus élevé en général que pour leurs homologues « normaux ». L'absence de barrière d'activation à l'état excité (S_1) démontrée par calculs théoriques permet de justifier cette originalité. Afin de confirmer cette tendance, les propriétés photophysiques et les calculs théoriques du composé PF_1 ont été comparés à ceux de son homologue « normal » P_2 .

Mise en œuvre des calculs

De même que pour le composé PF_1 , des calculs DFT (PBE0, 6-31G(d,p), PCM, MeCN) ont été réalisés sur les FO et FF du composé P_2 . Néanmoins, la recherche approfondie des conformations de la FO n'a pas été effectuée et les structures moléculaires de départ ont été choisies en accord avec les résultats issus de la diffraction de rayon X.⁹ Une seule conformation dans chaque forme (FO et FF) a donc été déterminée et les calculs TD-DFT ont été menés sur les structures optimisées géométriquement.

Transitions électroniques et spectres d'absorption

De la même manière que pour PF₁, les spectres d'absorption des FO et FF de P₂ ont été calculés (Figure 5-24). Les orbitales mises en jeu dans les principales transitions sont représentées en Figure 5-23.

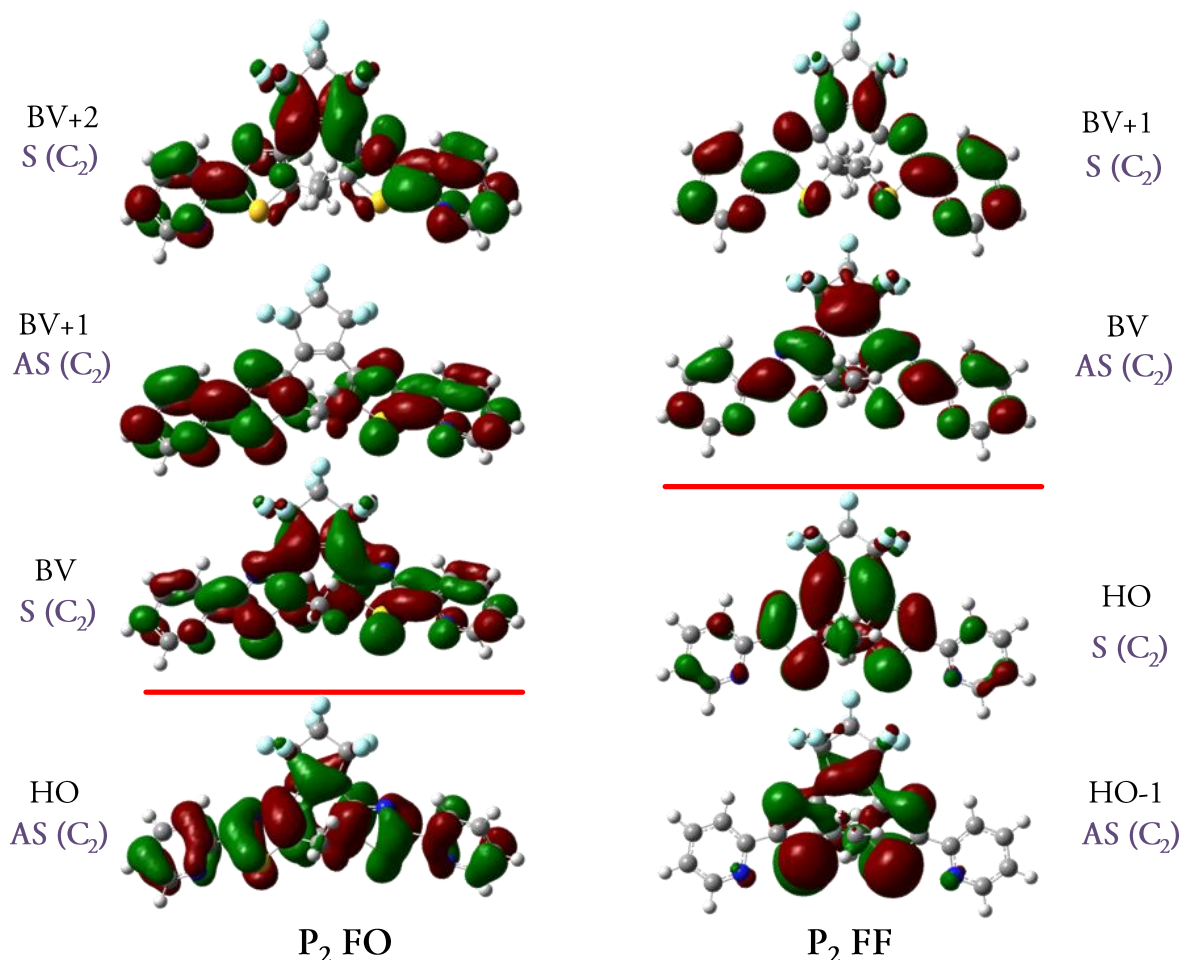


Figure 5-23 : Représentation graphique des orbitales mises en jeu dans les principales transitions électroniques pour la FF (à gauche), et la FO (à droite) du composé P₂.

Forme ouverte (FO)				FF			
S ₀ -S ₁	f=0,19	S ₀ -S ₃	f=0,02	S ₀ -S ₁	f=0,40	S ₀ -S ₃	f=0,09
	HO→BV		HO→BV+1		HO→BV		HO-1→BV
	64%		89%		100%		86%
S ₀ -S ₂	f=0,85	S ₀ -S ₄	f=0,01	S ₀ -S ₂	f=0,04	S ₀ -S ₄	f=0,10
	HO→BV+2		HO-1→BV		HO→BV+1		HO-4→BV
	60%		87%		81%		70%

Tableau 5-5 : Récapitulatif de la nature des orbitales et de la force d'oscillateur (f) mises en jeu pour les 4 premières transitions pour la FO et la FF pour le composé P₂.

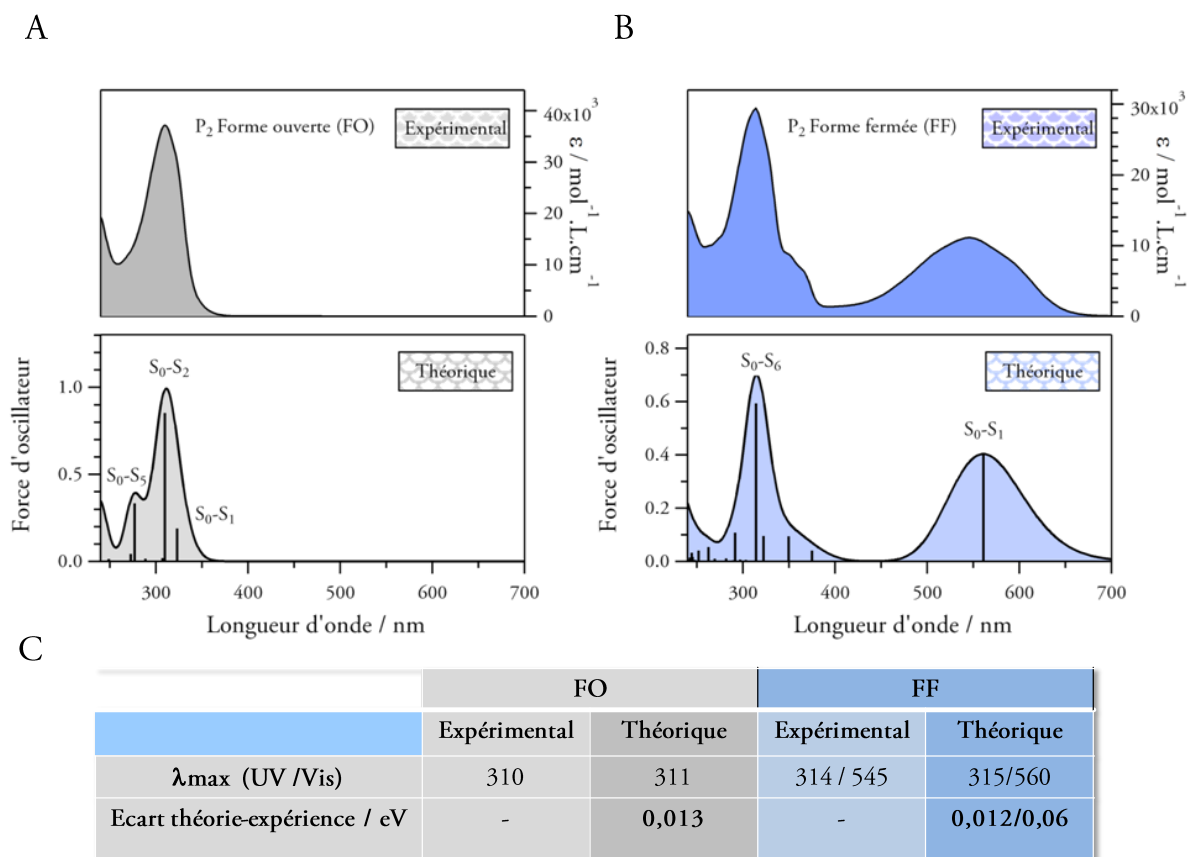


Figure 5-24 : Comparaison entre le spectre d'absorption calculé et expérimental (solvant= MeCN) pour (A) la FO et (B) la FF du composé P₂. (C) Comparaison des résultats expérimentaux et théoriques pour la FO et la FF du composé P₂.

La **Figure 5-24** met en évidence la grande similitude entre les spectres calculés et expérimentaux (MeCN) tant pour la FO (**Figure 5-24A**) que la FF (**Figure 5-24B**). Un accord tant au niveau de l'allure que de la position des bandes est ainsi observé. Les orbitales mises en jeu dans les trois premières transitions sont détaillées dans la **Figure 5-23**. Pour la FO, les deux transitions majoritaires (S_0-S_1 et S_0-S_2) correspondent au passage de la HO vers la BV et BV+2. Il s'agit donc d'une transition $\pi-\pi^*$ entre deux orbitales délocalisées sur l'ensemble de la molécule. Pour la FF, la transition $\pi-\pi^*$ dans le visible est la conséquence d'une transition HO-BV avec un transfert de charge modéré du cœur de la molécule vers les pyridines et une délocalisation électronique sur l'ensemble de la molécule. Si l'on compare ces résultats avec ceux obtenus pour le composé PF₁, on s'aperçoit que les transitions responsables des bandes UV des FO et FF sont radicalement différentes et ne font pas intervenir les mêmes orbitales. En revanche, la bande dans le visible pour la FF correspond dans les deux cas à une transition HO-BV avec un transfert de charge du cœur de la molécule vers les bras pyridines. Ces différences de propriétés optiques permettent d'expliquer en partie la différence de réactivité des composés « inverses » et « normaux », ce que reflète également l'étude des énergies relatives des états excités.

Dans un premier temps, les calculs DFT entrepris sur le composé PF₁ (diaryléthènes « inverses ») ont permis de mettre en évidence la présence à l'état fondamentale de nombreuses conformations. Plusieurs d'entre elles semblent accessibles à température ambiante. Il en résulte que la prise en compte d'une seule conformation ne peut expliquer à elle seule les mesures expérimentales même si un conformation

semble majoritaire. Le spectre d'absorption expérimental « recouvre » donc cette diversité conformationnelle. Par ailleurs, un bon accord entre les résultats théoriques et expérimentaux est observé pour la FF. Finalement, des calculs DFT ont été réalisés sur le composé P₂, analogue « normal » de PF₁, afin de confirmer les premières tendances établies dans la littérature pour expliquer la différence de réactivité entre les composés « normaux » et « inverses ». Ces résultats théoriques serviront de support pour comprendre les propriétés photophysiques du composé PF₁ en solution.

5.4 Etude des propriétés photophysiques en solution

5.4.1 Etude approfondie du photochromisme

Si l'efficacité des réactions photochromes a longtemps été supposée comme indépendante de la longueur d'onde, des études récentes sur les cyclophanes⁸⁸ ou une dyade photochrome-fluorophore⁸⁹ sont venues battre en brèche cette idée. Un examen plus attentif de la nature des conformations et des états excités mis en jeu lors de l'irradiation s'avère nécessaire afin de comprendre la dépendance du rendement quantique avec la longueur d'onde d'excitation.

Dans le cadre de cette étude, une méthode photocinétique s'appuyant sur un montage de photolyse continue détaillé en Annexe 3 a été utilisée pour la détermination des rendements quantiques de cyclisation et de cycloréversion. Les analyses cinétiques de l'évolution de l'absorbance au cours du temps issues de l'expérience ont été traitées à l'aide d'une procédure développée au sein de l'équipe (cf Annexe 3). Une détermination des rendements quantiques a donc été effectuée pour plusieurs longueurs d'onde d'irradiation allant de l'UV (313nm) au visible (439nm). Afin d'accroître la précision des mesures, une analyse cinétique à partir des FO, FF et EPS correspondants a été mise en œuvre pour chaque longueur d'onde d'excitation. Au total, on compte quatre longueurs d'onde d'irradiation différentes dans l'UV (313nm, 334nm, 365nm et 405nm) auxquelles on ajoute 439nm dans le visible pour revenir à la FO à partir des EPS et de la FF. L'ensemble des évolutions de l'absorbance à 415nm avec le temps et des ajustements numériques correspondants sont répertoriés **Figure 5-25** et **Tableau 5-6**.

Les spectres d'absorption pour chaque état photostationnaire, la FO et la FF (obtenue par séparation sur colonne chromatographique) ont été déterminés par spectroscopie UV-Visible (**Figure 5-26A**). Les cinétiques ont été obtenues par le suivi de l'évolution de l'absorbance à 415nm. Afin de comparer les différents suivis cinétiques, l'absorbance est donnée en unité de coefficients d'absorption molaire grâce à l'équation suivante :

$$\text{Abs}(415, \text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}) = \frac{\text{Abs}(415\text{nm})}{l \times C_0} \quad \text{Équation 5-2}$$

où C_0 représente la concentration totale en composé PF_1 dans le milieu et l la longueur de cuve.

EPS1, EPS1', EPS2, EPS3 sont les états photostationnaires obtenus respectivement par une irradiation à 313nm, 334nm, 365nm et 405nm. Comme constaté **Figure 5-25**, les ajustements numériques permettent de reproduire les données cinétiques de façon satisfaisante. Pour chaque longueur d'onde d'irradiation, l'EPS est rejoint en partant de la FO ou de la FF. Une irradiation à 439nm permet de retrouver la FO initiale. Finalement, l'ensemble des résultats relatifs aux rendements quantiques de cycloréversion et cyclisation ainsi qu'aux taux de conversion pour chaque longueur d'onde sont répertoriés dans le **Tableau 5-6**. Pour plus d'information sur les valeurs des différents paramètres utilisés pour chaque expérience, on se référera à l'Annexe 3.

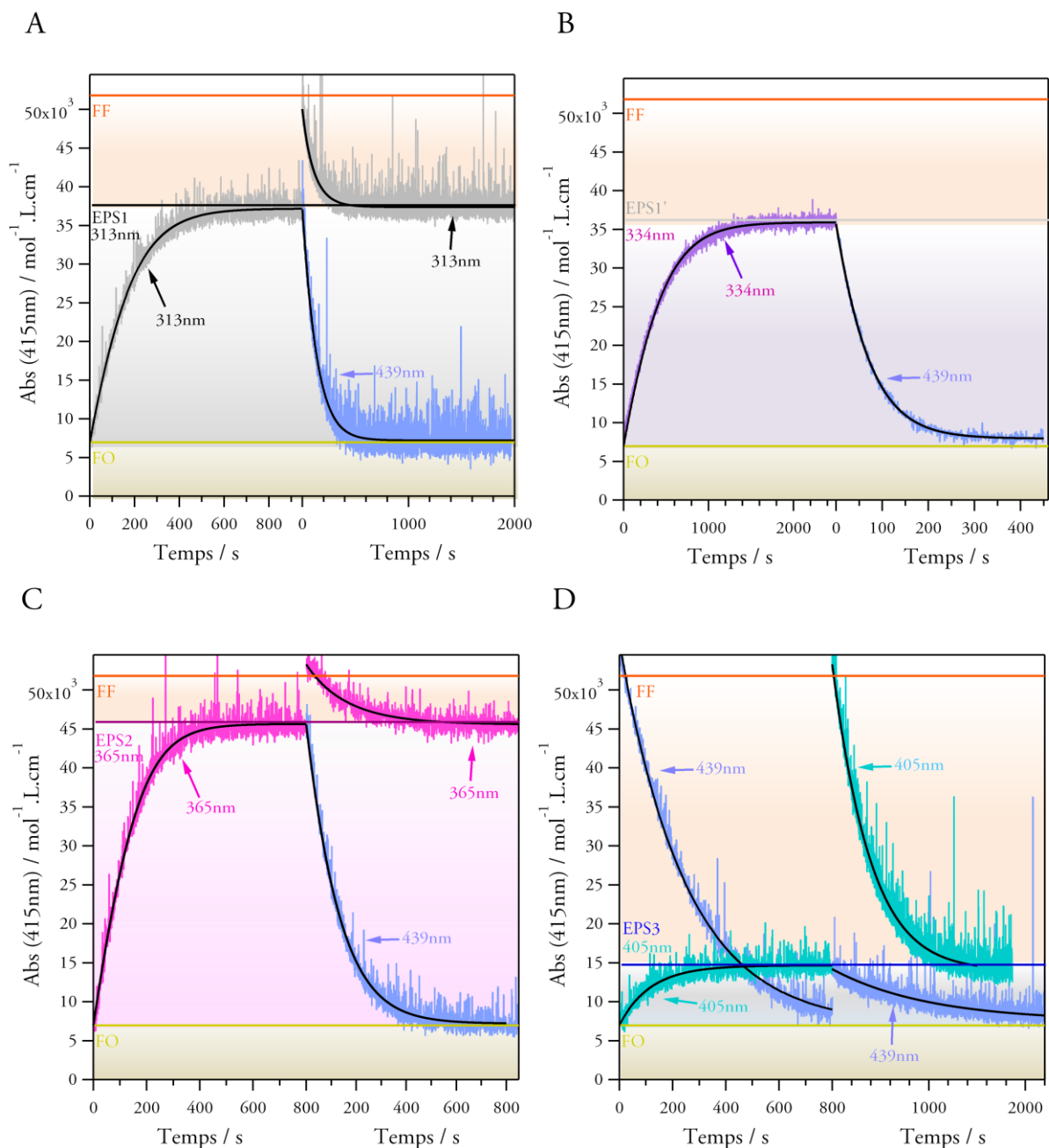


Figure 5-25 : Evolution de l'absorbance à 415nm (exprimée en unité de coefficients d'absorption molaire) et ajustements numériques pour (A) une irradiation de la FO et de la FF à 313nm et de l'EPS1 à 439nm, (B) une irradiation de la FO à 334nm et de l'EPS1' à 439nm, (C) une irradiation de la FO, de la FF à 365nm et de l'EPS2 à 439nm et (D) une irradiation de la FO à 405nm, de l'EPS3 à 439nm et la FF à 405nm et 439nm.

Etat de départ / X_{FF}	FO / 0				FF / 1					EPS1	EPS1'	EPS2	EPS3
Longueur d'onde d'irradiation / nm	313	334	365	405	313	334	365	405	439	439	439	439	439
Φ_{FO-FF}	0,31	0,20	0,36	0,35	0,31	n.d	0,36	0,35	0,30	-	-	-	-
Φ_{FF-FO}	0,66	0,47	0,60	0,85	0,66	n.d	0,60	0,85	0,97	0,93	0,83	0,99	0,85
X_{FF}	0,67	0,65	0,85	0,16	0,67	n.d	0,85	0,15	0	0	0	0	0
Etat final	EPS1	EPS1'	EPS2	EPS3	EPS1		EPS2	EPS3	FO	FO	FO	FO	FO

EPS1=Etat photostationnaire pour une irradiation à 313nm ; EPS1'=Etat photostationnaire pour une irradiation à 334nm
 EPS2=Etat photostationnaire pour une irradiation à 365nm; EPS3=Etat photostationnaire pour une irradiation à 405nm
 n.d=non déterminé

Tableau 5-6 : Récapitulatif des résultats issus de mesures de photolyse continue du composé PF₁ pour plusieurs longueurs d'onde d'irradiation. L'état initial est la FO, la FF ou différents EPS.

Avant d'étudier plus en détail les résultats, il est important de bien comprendre que pour les longueurs d'onde d'irradiation allant de 313nm à 405nm, les deux formes (FO et FF) de PF₁ possèdent des propriétés d'absorption différentes et les deux réactions de cyclisation et de cycloréversion interviennent simultanément (**Figure 5-26B**). A ce titre, les cinétiques pour ces longueurs d'ondes d'irradiation nous renseignent sur les valeurs des rendements quantiques de cyclisation et cycloréversion. En revanche, à 439nm, seule la FF absorbe (**Figure 5-26B**). Dans ce cas, seule la valeur du rendement quantique de cycloréversion peut être déterminée.

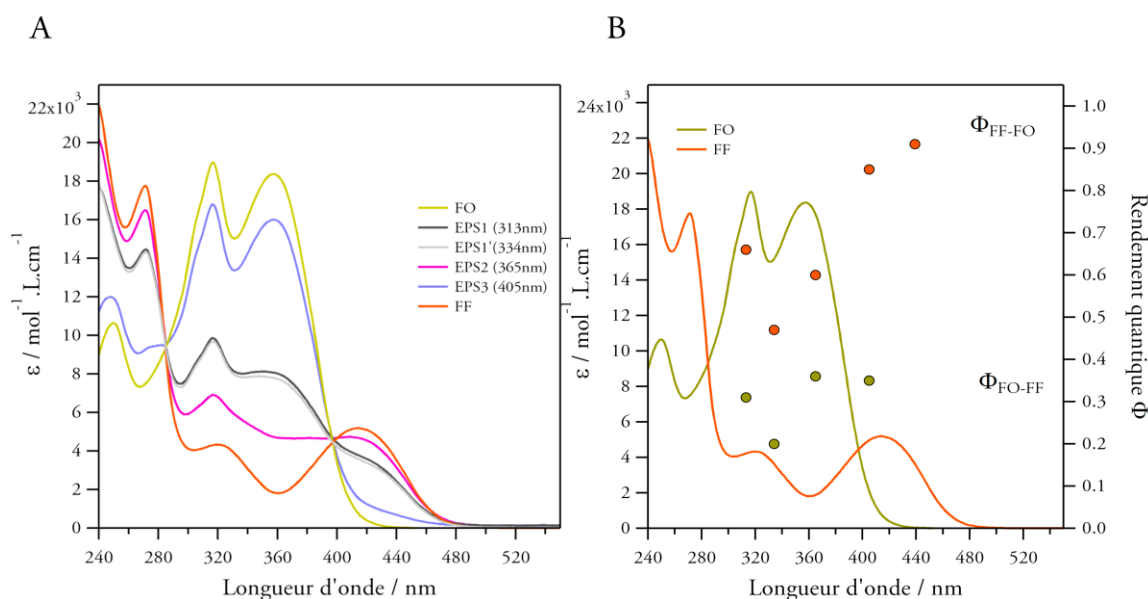


Figure 5-26 : (A) Spectres d'absorption des FO, EPS1, EPS1', EPS2, EPS3 et FF du composé PF₁ et (B) Evolution des rendements quantiques de cyclisation (en jaune) et cycloréversion (en orange) en fonction de la longueur d'onde d'irradiation.

Tout d'abord, on peut remarquer (**Tableau 5-6**) que, pour chaque longueur d'onde d'irradiation, des valeurs de rendements quantiques comparables ont été obtenues quel que soit l'état de départ (FO, FF), ce qui montre la cohérence entre chacune des mesures effectuées. Concernant la réaction de cycloréversion, on remarque que la tendance générale est à une augmentation de la valeur du rendement quantique avec la longueur d'onde d'irradiation pour des valeurs allant de 0,47 à 334nm à 0,91 à 439nm. Pour expliquer ce phénomène, l'examen des calculs théoriques réalisés sur la FF de PF₁ et présentés en 5.3.3 permet d'envisager une différence

de réactivité suivant la nature des transitions mises en jeu lors de l'irradiation. En effet, on peut imaginer que pour une irradiation à 313nm, 334nm ou 365nm, l'excitation vers S_2 et S_3 puisse conduire à un chemin réactionnel différent de celui à partir de S_1 , obtenu par irradiation à 439nm et dans une moindre mesure à 405nm. Dans cette hypothèse, l'état S_1 serait alors plus efficace que les états S_2 et S_3 pour conduire à la formation de FO.

Pour ce qui est de la réaction de cyclisation, si l'on excepte 334nm, aucune dépendance avec la longueur d'onde n'est observée (Figure 5-26B). Il apparaît donc, qu'il n'existe probablement pas le même type d'effet que celui observé pour le FF avec le peuplement d'états excités supérieurs plus réactifs. En revanche, un effet lié à la présence de plusieurs conformations peut avoir lieu. Ces dernières peuvent posséder des réactivités différentes et ne pas absorber la lumière aux mêmes endroits. Ceci peut expliquer les faibles variations du rendement quantique de cyclisation avec la longueur d'onde d'excitation.

5.4.2 Etude de la fluorescence

Fluorescence stationnaire

Parallèlement aux propriétés photochromes, une étude de la fluorescence du composé PF_1 a été menée. Les spectres d'émission pour $\lambda_{exc}=397nm$ (point isobestique) pour les FO, EPS2 et FF dans l'acétonitrile sont détaillés en Figure 5-27A. Des rendements quantiques de fluorescence de $5,0 \times 10^{-3}$, $1,5 \times 10^{-3}$ et $5,0 \times 10^{-4}$ ont été de plus mesurés respectivement pour la FO, l'EPS2 et la FF. La fluorescence du composé PF_1 est donc très faible avec des valeurs inférieures à 1%. Par ailleurs, il apparaît que la FO est au minimum dix fois plus fluorescente que la FF ($5,0 \times 10^{-3}$ contre $5,0 \times 10^{-4}$). Cette différence de rendement quantique d'émission entre les FO et FF peut donc être mise à profit pour moduler la fluorescence grâce à la réaction photochrome (cf Chapitre 6).

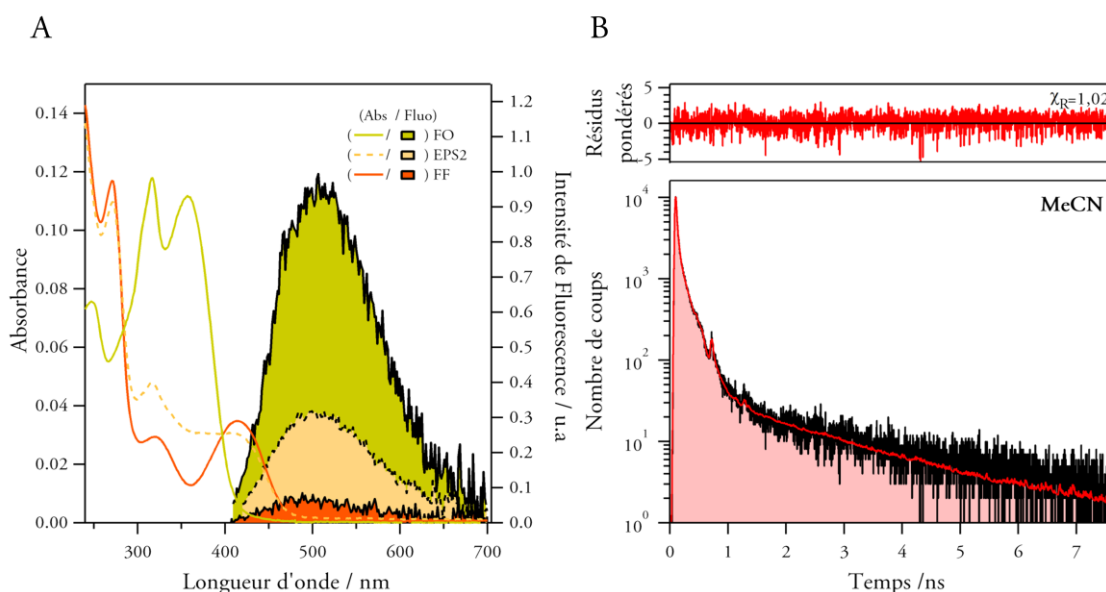


Figure 5-27 : (A) Spectres d'absorption et d'émission de fluorescence ($\lambda_{exc}=397nm$) des FO, FF et EPS2 dans MeCN. (B) Déclin de fluorescence du composé PF_1 (FO) (MeCN, $\lambda_{exc}=365nm$). La courbe en rouge correspond au meilleur ajustement numérique. Les résidus pondérés pour cet ajustement sont donnés en haut de cette figure.

Fluorescence résolue en temps

Suite à l'analyse de la fluorescence stationnaire, une étude par fluorimétrie impulsionnelle (cf Annexe 2) a été menée sur la FO du composé **PF₁**. La longueur d'onde d'excitation a été choisie égale à 365nm et la fluorescence récoltée dans sa globalité (absence de monochromateur en détection), afin d'obtenir un maximum de signal. La fluorescence de la FF s'est avérée trop faible pour qu'un signal puisse être exploitable. Le déclin de fluorescence obtenu dans l'acétonitrile pour la FO de **PF₁** est représenté en **Figure 5-27B**. Ce déclin a été analysé par une somme de trois exponentielles discrètes grâce au logiciel *Globals* (cf Annexe 2). Le bon accord entre cet ajustement et la courbe expérimentale est démontré par l'examen des résidus pondérés donnés en haut de la **Figure 5-27B** et la valeur du χ_R^2 (1,02). Les trois constantes de temps sont évaluées à 15s±10ps, 132±13ps et 1,09±0,30ns avec des amplitudes normalisées respectives de 90% (0,9), 9% (0,09) et 1% (0,01) et des fractions d'intensité de 0,47, 0,49 et 0,04 (**Tableau 5-9**). Pour plus d'informations sur le calcul des amplitudes normalisées et les fractions d'intensité, on se référera à l'Annexe 2.

L'apparente complexité de ces déclins de fluorescence et la nécessité d'un ajustement par trois exponentielles peut s'expliquer par la présence de plusieurs conformères (cf paragraphe 5.3.2) au sein de la solution et la variété des mécanismes de désexcitation.^{15,19,90,91} On note néanmoins qu'une fraction représentant 90% des molécules et participant à 47% de la fluorescence correspond à un processus photochimique rapide (15ps). Il s'agit de toute vraisemblance de la réaction photochrome de cyclisation. En effet, la valeur du temps caractéristique est en accord avec celles issues de la littérature (1-10ps). Ce temps court peut donc être attribué à une espèce photochrome et fluorescente majoritairement présente, vraisemblablement la **conformation A** (paragraphe 5.3.2). Par ailleurs, les constantes de temps de 132ps et 1,09ns sont à rapprocher de celles obtenues pour d'autres diaryléthènes fluorescents.^{15,19,91} Le premier temps est attribuable à 10% des molécules présentes et participant à 49% du signal de fluorescence. Il s'agit d'une espèce fluorescente mais non photochrome, ce qui serait compatible avec la **conformation B** (paragraphe 5.3.2). La dernière composante très minoritaire peut, quant à elle, être attribuée à la **conformation C** ou à la **conformation D**. Il est intéressant de remarquer que des déclins de fluorescence similaires ont été obtenus par des excitations à **313nm**, **334nm** et **405nm** ainsi que par l'analyse de la fluorescence à 500nm (monochromateur sur le faisceau d'émission). Ces mesures sont donc indépendantes de la longueur d'onde d'excitation.

5.4.3 Influence du solvant sur les propriétés photophysiques

Afin de compléter l'étude des propriétés photophysiques de **PF₁** en solution, une étude de l'influence du solvant a été réalisée. Six solvants de polarités différentes ont été choisis. Leurs caractéristiques optiques et électriques sont répertoriées dans le **Tableau 5-7**.

Solvant	CyHex	CHCl ₃	THF	MeCN	EtOH	DMSO
ϵ / S.I	2,02	4,81	7,58	37,5	24,5	46,7
μ / D	0,0	1,15	1,75	3,45	1,75	3,9
n	1,426	1,445	1,407	1,344	1,362	1,478

Tableau 5-7 : Récapitulatif des valeurs de constante diélectrique (ϵ),^{92,93} moment dipolaire (μ)^{92,93} et indice de réfraction (n). CyHex correspond au cyclohexane.

Les spectres d'absorption (**Figure 5-28A**) et de fluorescence (**Figure 5-28B**) des FO et FF ont été enregistrés et les rendements quantiques de photochromisme pour chacun des solvants ont été déterminés. Le **Tableau 5-8** regroupe l'ensemble des données photophysiques mesurées par absorption et fluorescence stationnaires ainsi que par photolyse continue.

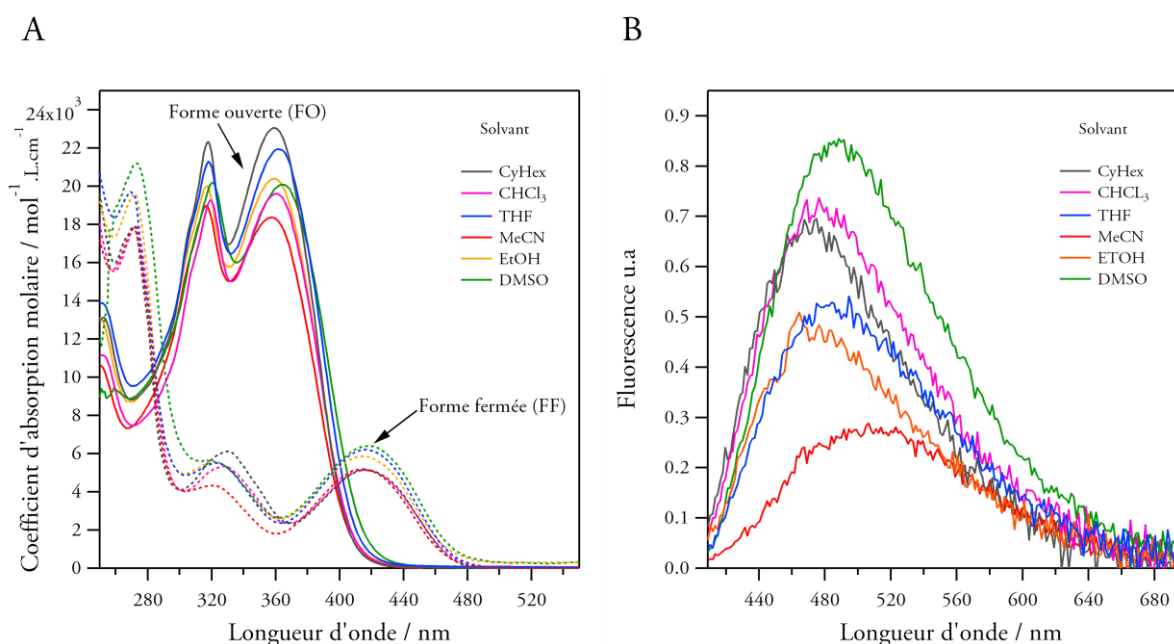


Figure 5-28 : (A) Spectres d'absorption des FO et FF et (B) spectres d'émission de fluorescence de la FO de PF₁ en solution dans différents solvants ($\lambda_{exc}=397$ nm).

La forme et la position des spectres d'absorption pour les FO et FF sont tout à fait comparables pour tous les solvants (**Figure 5-28A**), avec des maxima pour la FO se situant à 319 ± 2 nm et 362 ± 2 nm et pour la FF de 416 ± 2 nm (**Tableau 5-8**). Les valeurs de coefficients d'absorption molaires se trouvent être également très proches avec un écart relatif entre les valeurs extrêmes de 20% environ tant pour la FF que la FO. Par ailleurs, l'allure des spectres de fluorescence est conservée (**Figure 5-28B**), même si des variations du maximum d'émission sont observées, de 465nm pour l'EtOH à 505nm pour MeCN. Des détails supplémentaires au sujet de ce faible solvatochromisme sont disponibles en Annexe 5.

Solvant	CyHex	CHCl ₃	THF	MeCN	EtOH	DMSO
$\epsilon_{FO}(355) / \text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$	22789	19277	21341	18323	20189	19290
$\epsilon_{FF}(415) / \text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$	5141	5124	6205	5362	5851	6395
$\lambda_{\text{abs}_{\text{max}}}(\text{FO}) / \text{nm}$	318	319	318	317	317	321
	359	360	361	358	359	365
$\lambda_{\text{abs}_{\text{max}}}(\text{FF}) / \text{nm}$	416	416	416	414	416	418
$\lambda_{\text{flu}_{\text{max}}}(\text{FO}) / \text{nm}$	470	474	484	505	465	489
$\Delta\lambda$ (Déplacement de Stokes) / nm	111	114	123	147	106	124
$\phi_{A-B} / \phi_{B-A 365\text{nm}}$	0,38/0,26	0,41/0,64	0,35/0,50	0,36/0,60	0,40/0,68	0,28/0,80
$\phi_{B-A 439\text{nm}}$	0,91	0,93	0,75	0,95	0,85	0,91
$\alpha(\text{EPS2})$	0,92	0,82	0,85	0,85	0,80	0,70
$\phi_f(\text{FO})$	$8,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-2}$	$7,0 \times 10^{-3}$	$5,0 \times 10^{-3}$	$6,0 \times 10^{-3}$	$1,1 \times 10^{-2}$
$\phi_f(\text{FF})$	$4,0 \times 10^{-4}$	$9,0 \times 10^{-4}$	$6,0 \times 10^{-4}$	$5,0 \times 10^{-4}$	$5,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-3}$

Tableau 5-8 : Propriétés photophysiques des FO et FF du composé PF₁ dans divers solvants.

Rendements quantiques

En termes de rendements quantiques de photochromisme, les valeurs obtenues sont assez semblables d'un solvant à l'autre pour la réaction de cyclisation ($\phi_{A-B}=0,38 \pm 0,03$) à l'exception du DMSO dans lequel la réaction est particulièrement peu efficace (0,28). Comme cela a déjà été montré dans la littérature,¹⁵ la forte viscosité de ce dernier solvant peut expliquer un tel comportement. Pour la réaction de cycloréversion, les résultats semblent plus disparates avec des valeurs allant de 0,26 à 0,80 pour ϕ_{B-A} par irradiation à 365nm et de 0,75 à 0,95 par irradiation à 439nm. La forte dépendance de ϕ_{B-A} avec la longueur d'onde observée pour le MeCN (paragraphe 5.4.1) ainsi que la valeur élevée de celui-ci sous irradiation à 439nm semblent donc généralisables à tous les solvants. Une influence du solvant sur les taux de conversion sous irradiation à 365nm est observée avec des valeurs allant de 0,70 à 0,92, en accord avec les valeurs de ϵ_{FO} , ϵ_{FF} , ϕ_{A-B} et $\phi_{B-A365\text{nm}}$. Les variations notables observées en fonction du solvant relèvent probablement d'une modification de la proportion des différentes conformations présentes à l'état fondamental. En effet, comme nous l'avons vu au paragraphe 5.3.2, seule la **conformation A** s'avère favorable au photochromisme. Par conséquent, le rapport entre cette conformation et les autres est susceptible d'influer notablement sur la valeur du rendement quantique et le taux de conversion.

Finalement, les rendements quantiques de fluorescence restent faibles, quel que soit le solvant, tant pour la FO ($8,0 \pm 3,0 \times 10^{-3}$) que pour la FF ($8,0 \pm 3,0 \times 10^{-4}$). Une diminution d'un ordre de grandeur minimum est par ailleurs observée entre la FO et la FF dans tous les cas.

Fluorescence résolue en temps

Les déclins de fluorescence ont été également enregistrés pour une excitation à 365nm de la FO dans différents solvants en intégrant sur tout le spectre (**Figure 5-29**). Les résultats issus des

ajustements numériques sont répertoriés au **Tableau 5-9**. Pour tous les solvants, la composante prédominante ($92\pm 2\%$) correspond à un temps très court attribuable à la réaction photochrome. Une composante minoritaire ($6\pm 3\%$) de temps plus long (120-200ps) est également présente pour tous les solvants. Deux catégories de solvants se distinguent alors suivant l'apparition ou non d'une troisième constante de temps longue (de l'ordre de la ns) pour l'ajustement du déclin. Ainsi, pour MeCN, EtOH et DMSO, un troisième temps caractéristique respectivement de 1,09ns, 0,69ns et 9,90ns est constaté. Cette composante est absente dans le cas de CyHex, CHCl_3 et THF (solvants peu polaires).

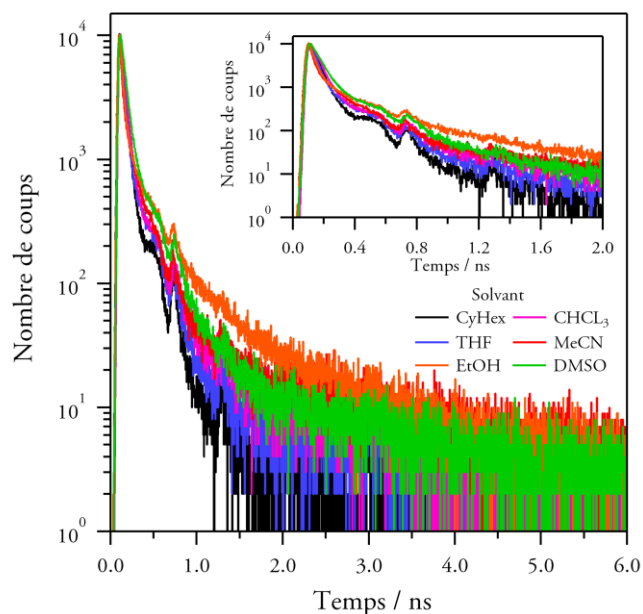


Figure 5-29 : Déclins de fluorescence du composé PF₁ (FO) pour plusieurs solvants. En insert, agrandissement sur les temps courts.

	τ_1 (ps)	a_1	f_1	τ_2 (ps)	a_2	f_2	τ_3 (ps)	a_3	f_3	χ^2
CyHex	40	0,94	0,84	120	0,06	0,16				0,63
CHCl_3	45	0,95	0,83	196	0,04	0,17				0,63
THF	30	0,93	0,70	151	0,07	0,30				0,67
MeCN	15	0,90	0,46	132	0,09	0,49	1090	0,01	0,04	1,02
EtOH	20	0,92	0,60	138	0,06	0,34	695	0,02	0,06	0,85
DMSO	45	0,90	0,67	183	0,09	0,31	996	0,01	0,02	1,04

Tableau 5-9 : Résultats issus des ajustements numériques des déclins de fluorescence pour différents solvants. τ_i correspond à un temps caractéristique, a_i à une amplitude normalisée et f_i à une fraction d'intensité. Les erreurs sur les mesures sont données en Annexe 5.

Comme dans le cas des rendements quantiques de photochromisme, aucune corrélation avec les caractéristiques des solvants n'a pu être établie, même si l'influence de la polarité sur les déclins de fluorescence permet de confirmer l'hypothèse d'une distribution de conformations à l'état fondamental. En effet, comme nous l'avons déjà vu dans l'acétonitrile (paragraphe 5.4.2), on retrouve un temps caractéristique court (15-45ps) qui peut être attribué à la **conformation A**, qui est très majoritaire et à la fois photochrome et fluorescente. La composante d'environ 120-

200ps attribuable à environ 5-10% des molécules correspond vraisemblablement à la **conformation B**. La composante la plus longue (0,7-1,1ns), lorsqu'elle existe, pourrait provenir des conformations **C** ou **D**.

5.4.4 Influence de la température sur les propriétés photophysiques

Les calculs théoriques détaillés au paragraphe 5.3.2 ont permis non seulement de mettre en évidence la présence de quatre conformations à l'état fondamental pour la FO mais également de démontrer le faible écart énergétique entre celles-ci. Afin de confirmer ces observations, l'influence de la température sur les propriétés d'absorption (**Figure 5-30A**) et de fluorescence de **PF₁** (**Figure 5-30B**) a été examinée dans le DMSO.

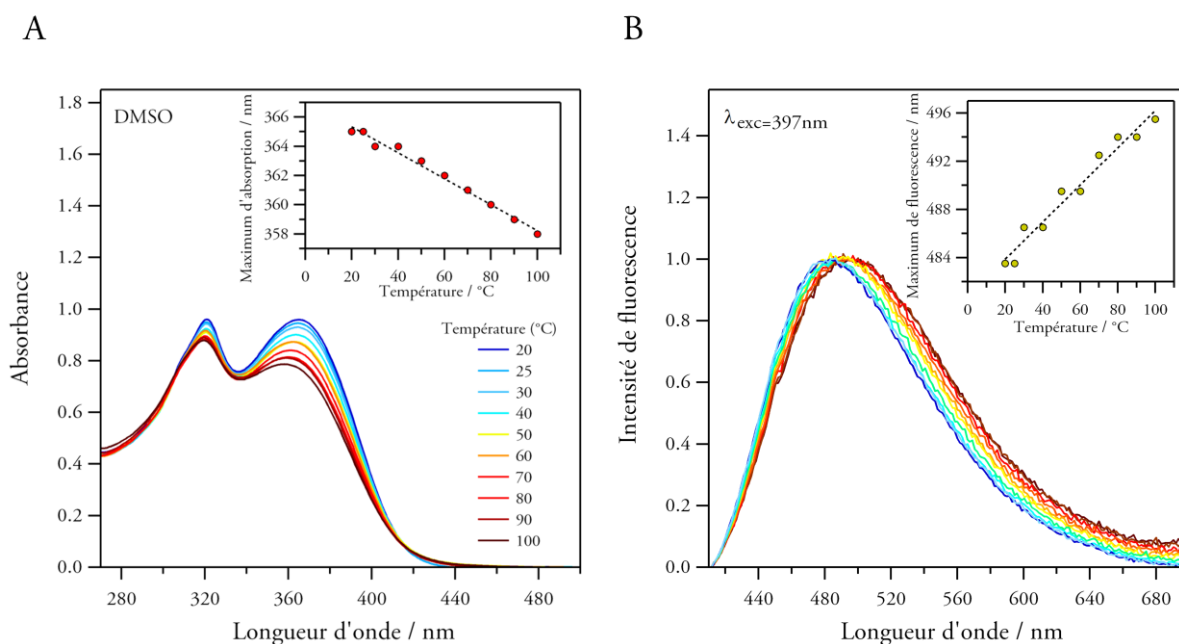


Figure 5-30 : (A) Spectres d'absorption et (B) de fluorescence ($\lambda_{exc}=397\text{nm}$) de la FO du composé **PF₁ dans le DMSO pour plusieurs températures. En insert, évolutions du maximum (A) d'absorption et (B) d'émission en fonction de la température.**

Au niveau de l'absorption, plusieurs observations peuvent être relevées lorsque la température augmente: diminution globale de l'absorbance et donc du coefficient d'absorption, évolution du rapport en intensité entre les deux maximum d'absorption et un déplacement hypsochrome du maxima d'absorption situé autour de 360nm (insert, **Figure 5-30A**). Comme nous l'avons vu, le spectre d'absorption théorique de la **conformation A** (**Figure 5-18A**) possède une bande d'absorption majoritaire vers 400nm tandis que pour les autres conformations, deux bandes d'absorption d'amplitudes comparables sont attendues. Ces constatations apparaissent donc cohérentes avec une diminution de la proportion en **conformation A** avec une augmentation de la température. Il est également important de remarquer que la variation de 6nm du maximum d'absorption de la bande autour de 360nm ne peut être due qu'à la seule variation de la constante diélectrique avec la température (cf Annexe 5).⁹⁴.

Concernant les spectres d'émission, un déplacement bathochrome du maximum d'émission apparaît lorsque la température augmente (**Figure 5-30B**). Le déplacement de Stokes augmente donc avec la température. Ces dernières constatations restent à ce stade difficilement exploitables. Des calculs théoriques susceptibles de nous informer sur les longueurs d'ondes éventuelles des maxima d'émission pour les différentes conformations sont actuellement en cours.

L'étude en solution du composé PF₁ a donc permis de mettre en évidence la dépendance du rendement quantique de photochromisme avec la longueur d'onde d'excitation dans le cas de la réaction de cycloréversion. Ce phénomène a été confronté aux calculs DFT entrepris au paragraphe précédent en considérant que différents chemins réactionnels peuvent être envisagés suivant l'état excité atteint. Le rendement quantique de cyclisation n'a pour sa part montré aucune variation notable avec la longueur d'onde d'excitation. L'analyse par fluorimétrie impulsionnelle a par ailleurs mis en évidence la complexité des déclin de fluorescence puisqu'un ajustement par trois exponentielles discrètes est nécessaire pour reproduire au mieux les résultats expérimentaux. Chacune des composantes des déclin a pu être attribuée à une conformation de la FO. Ensuite, une étude de l'influence du solvant et de la température sur les propriétés photophysiques a été réalisée. Les variations observées – pour la FO notamment – sont attribuées à une variation de la distribution des conformations à l'état fondamental.

5.5 Conclusion et perspectives

Ce chapitre a donc été consacré à l'étude théorique approfondie d'un diaryléthène de type « inverse », PF₁. Les calculs DFT ont permis de mettre en évidence la présence à l'état fondamental de plusieurs conformations (quatre au total) de symétries différentes pour la FO. La détermination des états de transition montre que toutes ces conformations sont accessibles à température ambiante. Par ailleurs, les spectres d'absorption théoriques obtenus pour ces conformations ont montré que seul un ensemble de conformations aux propriétés photophysiques diverses était capable de rendre compte du spectre d'absorption observé expérimentalement. Ces résultats théoriques nous ont permis de comprendre les propriétés photophysiques du composé PF₁ en solution. La dépendance du rendement quantique de photochromisme avec la longueur d'onde d'excitation observée dans le cas de la cycloréversion a pu être expliquée par l'excitation de la FF vers des états excités différents. Par ailleurs, l'observation de déclin de fluorescence multiexponentiels, et l'influence de la température et du solvant sur ces propriétés sont compatibles avec la présence de plusieurs conformations.

Si les calculs théoriques permettent d'expliquer la grande réactivité des espèces « inverses » (absence de barrière d'activation), aucune étude d'absorption transitoire n'a à ce jour été rapportée. Cette dernière permettrait de mieux comprendre la dynamique de la réaction photochrome pour ce type de composé et de confirmer ou infirmer les résultats théoriques (conformations, rendement quantiques) obtenus au cours de ce chapitre. Par ailleurs, l'absence de réactivité en phase solide reste à ce jour inexplicable (comportement contraire à la règle établie par Kobatake et coll. en 2002⁹⁵ relative à la distance entre les atomes de carbone réactifs). Il est à ce stade impossible de conclure à une absence de propriétés photochromes, ou à une réaction de cycloréversion très rapide à l'état solide. On peut noter récemment la synthèse d'un composé inverse au comportement similaire.⁸³

Références

- (1) Uchida, K.; Irie, M. *Chemistry Letters* **1995**, 969-970.
- (2) Shirinian, V. Z.; Krayushkin, M. M.; Nabatov, B. V.; Kuznetsova, O. Y.; Shimkin, A. A. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **2006**, *79*, 889-893.
- (3) Uchida, K.; Kido, Y.; Yamaguchi, T.; Irie, M. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1998**, *71*, 1101-1108.
- (4) Takami, S.; Irie, M. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 6155-6161.
- (5) Higashiguchi, K.; Matsuda, K.; Matsuo, M.; Yamada, T.; Irie, M. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry* **2002**, *152*, 141-146.
- (6) Sun, F.; Zhang, F. H.; Guo, H. B.; Zhou, X. H.; Wang, R. J.; Zhao, F. Q. *Tetrahedron* **2003**, *59*, 7615-7621.
- (7) Liu, G.; Pu, S. Z.; Wang, X. M. *Tetrahedron* **2010**, *66*, 8862-8871.
- (8) Yamaguchi, T.; Nomiyama, K.; Isayama, M.; Irie, M. *Advanced Materials* **2004**, *16*, 643-+.
- (9) Giraud, M.; Leautic, A.; Charlot, M. F.; Yu, P.; Cesario, M.; Philouze, C.; Pansu, R.; Nakatani, K.; Ishow, E. *New Journal of Chemistry* **2005**, *29*, 439-446.
- (10) Piard, J.; Metivier, R.; Giraud, M.; Leautic, A.; Yu, P.; Nakatani, K. *New Journal of Chemistry* **2009**, *33*, 1420-1426.
- (11) Maurel, F.; Perrier, A.; Perpete, E. A.; Jacquemin, D. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry* **2008**, *199*, 211-223.
- (12) Nakamura, S.; Kobayashi, T.; Takata, A.; Uchida, K.; Asano, Y.; Murakami, A.; Goldberg, A.; Guillaumont, D.; Yokojima, S.; Kobatake, S.; Irie, M. *Journal of Physical Organic Chemistry* **2007**, *20*, 821-829.
- (13) Irie, M.; Mohri, M. *Journal of Organic Chemistry* **1988**, *53*, 803-808.
- (14) Irie, M.; Lifka, T.; Kobatake, S.; Kato, N. *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122*, 4871-4876.
- (15) Miyasaka, H.; Nobuto, T.; Murakami, M.; Itaya, A.; Tamai, N.; Irie, M. *Journal of Physical Chemistry A* **2002**, *106*, 8096-8102.
- (16) Takata, A.; Saito, M.; Uchida, K.; Miyasaka, H.; Murakami, M.; Irie, M. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **2005**, *431*, 315-320.
- (17) Uchida, K.; Takata, A.; Ryo, S. I.; Saito, M.; Murakami, M.; Ishibashi, Y.; Miyasaka, H.; Irie, M. *Journal of Materials Chemistry* **2005**, *15*, 2128-2133.
- (18) Ryo, S.; Ishibashi, Y.; Murakami, M.; Miyasaka, H.; Kobatake, S.; Irie, M. *Journal of Physical Organic Chemistry* **2007**, *20*, 953-959.
- (19) Miyasaka, H.; Nobuto, T.; Itaya, A.; Tamai, N.; Irie, M. *Chemical Physics Letters* **1997**, *269*, 281-285.
- (20) Ishibashi, Y.; Tani, K.; Miyasaka, H.; Kobatake, S.; Irie, M. *Chemical Physics Letters* **2007**, *437*, 243-247.
- (21) Tani, K.; Ishibashi, Y.; Miyasaka, H.; Kobatake, S.; Irie, M. *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 11150-11157.
- (22) Tamai, N.; Saika, T.; Shimidzu, T.; Irie, M. *Journal of Physical Chemistry* **1996**, *100*, 4689-4692.

- (23) Miyasaka, H.; Araki, S.; Tabata, A.; Nobuto, T.; Mataga, N.; Irie, M. *Chemical Physics Letters* **1994**, *230*, 249-254.
- (24) Ern, J.; Bens, A. T.; Martin, H. D.; Kuldova, K.; Trommsdorff, H. P.; Kryschi, C. *Journal of Physical Chemistry A* **2002**, *106*, 1654-1660.
- (25) Okabe, C.; Nakabayashi, T.; Nishi, N.; Fukaminato, T.; Kawai, T.; Irie, M.; Sekiya, H. *Journal of Physical Chemistry A* **2003**, *107*, 5384-5390.
- (26) Hania, P. R.; Telesca, R.; Lucas, L. N.; Pugzlys, A.; van Esch, J.; Feringa, B. L.; Snijders, J. G.; Duppen, K. *Journal of Physical Chemistry A* **2002**, *106*, 8498-8507.
- (27) Hania, P. R.; Pugzlys, A.; Lucas, L. N.; de Jong, J. J. D.; Feringa, B. L.; van Esch, J. H.; Jonkman, H. T.; Duppen, K. *Journal of Physical Chemistry A* **2005**, *109*, 9437-9442.
- (28) Shim, S.; Eom, I.; Joo, T.; Kim, E.; Kim, K. S. *Journal of Physical Chemistry A* **2007**, *111*, 8910-8917.
- (29) Ern, J.; Bens, A.; Martin, H. D.; Mukamel, S.; Schmid, D.; Tretiak, S.; Tsiper, E.; Kryschi, C. *Journal of Luminescence* **2000**, *87-9*, 742-744.
- (30) Ern, J.; Bens, A. T.; Bock, A.; Martin, H. D.; Kryschi, C. *Journal of Luminescence* **1998**, *76-7*, 90-94.
- (31) Ern, J.; Bens, A. T.; Martin, H. D.; Mukamel, S.; Tretiak, S.; Tsyganenko, K.; Kuldova, K.; Trommsdorff, H. P.; Kryschi, C. *Journal of Physical Chemistry A* **2001**, *105*, 1741-1749.
- (32) Ishibashi, Y.; Mukaida, M.; Falkenstrom, M.; Miyasaka, H.; Kobatake, S.; Irie, M. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2009**, *11*, 2640-2648.
- (33) Ishibashi, Y.; Okuno, K.; Ota, C.; Umesato, T.; Katayama, T.; Murakami, M.; Kobatake, S.; Irie, M.; Miyasaka, H. *Photochem Photobiol Sci* **2010**, *9*, 172-80.
- (34) Ern, J.; Bens, A. T.; Martin, H. D.; Mukamel, S.; Schmid, D.; Tretiak, S.; Tsiper, E.; Kryschi, C. *Chemical Physics* **1999**, *246*, 115-125.
- (35) Miyasaka, H.; Murakami, M.; Itaya, A.; Guillaumont, D.; Nakamura, S.; Irie, M. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 753-754.
- (36) Miyasaka, H.; Murakami, M.; Okada, T.; Nagata, Y.; Itaya, A.; Kobatake, S.; Irie, M. *Chemical Physics Letters* **2003**, *371*, 40-48.
- (37) Murakami, M.; Miyasaka, H.; Okada, T.; Kobatake, S.; Irie, M. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 14764-14772.
- (38) Shim, S. D.; Joo, T. H.; Bae, S. C.; Kim, K. S.; Kim, E. Y. *Journal of Physical Chemistry A* **2003**, *107*, 8106-8110.
- (39) Tamai, N.; Miyasaka, H. *Chemical Reviews* **2000**, *100*, 1875-1890.
- (40) Ishibashi, Y.; Murakami, M.; Miyasaka, H.; Kobatake, S.; Irie, M.; Yokoyama, Y. *Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 2730-2737.
- (41) Satoh, Y.; Ishibashi, Y.; Ito, S.; Nagasawa, Y.; Miyasaka, H.; Chosrowian, H.; Taniguchi, S.; Mataga, N.; Kato, D.; Kikuchi, A.; Abe, J. *Chemical Physics Letters* **2007**, *448*, 228-231.
- (42) Ishibashi, Y.; Katayama, T.; Ota, C.; Kobatake, S.; Irie, M.; Yokoyama, Y.; Miyasaka, H. *New Journal of Chemistry* **2009**, *33*, 1409-1419.
- (43) Miyasaka, H.; Satoh, Y.; Ishibashi, Y.; Ito, S.; Nagasawa, Y.; Taniguchi, S.; Chosrowjan, H.; Mataga, N.; Kato, D.; Kikuchi, A.; Abe, J. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 7256-7263.
- (44) Koller, F. O.; Schreier, W. J.; Schrader, T. E.; Malkmus, S.; Schulz, C.; Dietrich, S.; Ruck-Braun, K.; Braun, M. *Journal of Physical Chemistry A* **2008**, *112*, 210-214.

- (45) Malkmus, S.; Koller, F. O.; Heinz, B.; Schreier, W. J.; Schrader, T. E.; Zinth, W.; Schulz, C.; Dietrich, S.; Ruck-Braun, K.; Braun, M. *Chemical Physics Letters* **2006**, *417*, 266-271.
- (46) Koller, F. O.; Schreier, W. J.; Schrader, T. E.; Sieg, A.; Malkmus, S.; Schulz, C.; Dietrich, S.; Ruck-Braun, K.; Zinth, W.; Braun, M. *Journal of Physical Chemistry A* **2006**, *110*, 12769-12776.
- (47) De Waele, V.; Beutter, M.; Schmidhammer, U.; Riedle, E.; Daub, J. *Chemical Physics Letters* **2004**, *390*, 328-334.
- (48) Nakamura, S.; Irie, M. *Journal of Organic Chemistry* **1988**, *53*, 6136-6138.
- (49) Mukamel, S.; Tretiak, S.; Wagersreiter, T.; Chernyak, V. *Science* **1997**, *277*, 781-787.
- (50) Chernyak, V.; Mukamel, S. *Journal of Chemical Physics* **1996**, *104*, 444-459.
- (51) Celani, P.; Ottani, S.; Olivucci, M.; Bernardi, F.; Robb, M. A. *Journal of the American Chemical Society* **1994**, *116*, 10141-10151.
- (52) Uchida, K.; Tsuchida, E.; Aoi, Y.; Nakamura, S.; Irie, M. *Chemistry Letters* **1999**, 63-64.
- (53) Majumdar, D.; Lee, H. M.; Kim, J.; Kim, K. S.; Mhin, B. J. *Journal of Chemical Physics* **1999**, *111*, 5866-5872.
- (54) Kwon, D. H.; Shin, H. W.; Kim, E.; Boo, D. W.; Kim, Y. R. *Chemical Physics Letters* **2000**, *328*, 234-243.
- (55) Uchida, K.; Guillaumont, D.; Tsuchida, E.; Mochizuki, G.; Irie, M.; Murakami, A.; Nakamura, S. *Journal of Molecular Structure-Theochem* **2002**, *579*, 115-120.
- (56) Asano, Y.; Murakami, A.; Kobayashi, T.; Kobatake, S.; Irie, M.; Yabushita, S.; Nakamura, S. *Journal of Molecular Structure-Theochem* **2003**, *625*, 227-234.
- (57) Guillaumont, D.; Kobayashi, T.; Kanda, K.; Miyasaka, H.; Uchida, K.; Kobatake, S.; Shibata, K.; Nakamura, S.; Irie, M. *Journal of Physical Chemistry A* **2002**, *106*, 7222-7227.
- (58) Morimitsu, K.; Kobatake, S.; Nakamura, S.; Irie, M. *Chemistry Letters* **2003**, *32*, 858-859.
- (59) Olivucci, M.; Ragazos, I. N.; Bernardi, F.; Robb, M. A. *Journal of the American Chemical Society* **1993**, *115*, 3710-3721.
- (60) Garavelli, M.; Celani, P.; Fato, M.; Bearpark, M. J.; Smith, B. R.; Olivucci, M.; Robb, M. A. *Journal of Physical Chemistry A* **1997**, *101*, 2023-2032.
- (61) Garavelli, M.; Page, C. S.; Celani, P.; Olivucci, M.; Schmid, W. E.; Trushin, S. A.; Fuss, W. *Journal of Physical Chemistry A* **2001**, *105*, 4458-4469.
- (62) Celani, P.; Bernardi, F.; Robb, M. A.; Olivucci, M. *Journal of Physical Chemistry* **1996**, *100*, 19364-19366.
- (63) Boggio-Pasqua, M.; Bearpark, M. J.; Hunt, P. A.; Robb, M. A. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 1456-1470.
- (64) Boggio-Pasqua, M.; Ravaglia, M.; Bearpark, M. J.; Garavelli, M.; Robb, M. A. *Journal of Physical Chemistry A* **2003**, *107*, 11139-11152.
- (65) Smith, B. R.; Bearpark, M. J.; Robb, M. A.; Bernardi, F.; Olivucci, M. *Chemical Physics Letters* **1995**, *242*, 27-32.
- (66) Olivucci, M.; Bernardi, F.; Celani, P.; Ragazos, I.; Robb, M. A. *Journal of the American Chemical Society* **1994**, *116*, 1077-1085.
- (67) Asano, Y.; Murakami, A.; Kobayashi, T.; Goldberg, A.; Guillaumont, D.; Yabushita, S.; Irie, M.; Nakamura, S. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 12112-12120.
- (68) Liu, Y.; Wang, Q.; Yang, X. Z. *Chemical Physics Letters* **2003**, *373*, 338-343.

- (69) Perpete, E. A.; Jacquemin, D. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry* **2007**, *187*, 40-44.
- (70) Perrier, A.; Maurel, F.; Aubard, J. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry* **2007**, *189*, 167-176.
- (71) Giraud, M.; Leautic, A.; Guillot, R.; Yu, P.; Lacroix, P. G.; Nakatani, K.; Pansu, R.; Maurel, F. *Journal of Materials Chemistry* **2007**, *17*, 4414-4425.
- (72) Spangenberg, A.; Perez, J. A. P.; Patra, A.; Piard, J.; Brosseau, A.; Metivier, R.; Nakatani, K. *Photochemical & Photobiological Sciences* **2010**, *9*, 188-193.
- (73) Irie, M. *Chemical Reviews* **2000**, *100*, 1685-1716.
- (74) Uchida, K.; Ishikawa, T.; Takeshita, M.; Irie, M. *Tetrahedron* **1998**, *54*, 6627-6638.
- (75) Iwata, S.; Ishihara, Y.; Qian, C. P.; Tanaka, K. *Journal of Organic Chemistry* **1992**, *57*, 3726-3727.
- (76) Higashiguchi, K.; Matsuda, K.; Tanifuji, N.; Irie, M. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 8922-8923.
- (77) Higashiguchi, K.; Matsuda, K.; Irie, M. *Angewandte Chemie-International Edition* **2003**, *42*, 3537-3540.
- (78) Morimoto, M.; Kobatake, S.; Irie, M. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 11080-11087.
- (79) Uchida, K.; Saito, M.; Murakami, A.; Kobayashi, T.; Nakamura, S.; Irie, M. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **2005**, *430*, 31-36.
- (80) Uchida, K.; Saito, M.; Murakami, A.; Kobayashi, T.; Nakamura, S.; Irie, M. *Chemistry-a European Journal* **2005**, *11*, 534-542.
- (81) Fukaminato, T.; Kawai, T.; Kobatake, S.; Irie, M. *Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107*, 8372-8377.
- (82) Tanaka, N.; Okabe, C.; Sakota, K.; Fukaminato, T.; Kawai, T.; Irie, M.; Goldberg, A.; Nakamura, S.; Sekiya, H. *Journal of Molecular Structure* **2002**, *616*, 113-118.
- (83) Uchida, K.; Sumino, H.; Shimobayashi, Y.; Ushioji, Y.; Takata, A.; Kojima, Y.; Yokojima, S.; Kobatake, S.; Nakamura, S. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **2009**, *82*, 1441-1446.
- (84) Matsuda, K.; Matsuo, M.; Mizoguti, S.; Higashiguchi, K.; Irie, M. *Journal of Physical Chemistry B* **2002**, *106*, 11218-11225.
- (85) Okabe, C.; Tanaka, N.; Fukaminato, T.; Kawai, T.; Irie, M.; Nibu, Y.; Shimada, H.; Goldberg, A.; Nakamura, S.; Sekiya, H. *Chemical Physics Letters* **2002**, *357*, 113-118.
- (86) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; M. A. Robb; R. Cheeseman, J.; Montgomery, J. A.; Jr., T. V.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; M. Millam, J.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; J. Jaramillo; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; C. Pomelli; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; J. J. Dannenberg; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; K. Malick, D.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; G. Baboul, A.; Cliford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; P. Piskorz; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara,

A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; W.Wong, M.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. Gaussian 03, Revision C.02. Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.

(87) Spangenberg, A.; Metivier, R.; Gonzalez, J.; Nakatani, K.; Yu, P.; Giraud, M.; Leautic, A.; Guillot, R.; Uwada, T.; Asahi, T. *Advanced Materials* **2009**, *21*, 309-313.

(88) Aloise, S.; Sliwa, M.; Pawlowska, Z.; Rehault, J.; Dubois, J.; Poizat, O.; Buntinx, G.; Perrier, A.; Maurel, F.; Yamaguchi, S.; Takeshita, M. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 7379-7390.

(89) Fukaminato, T.; Doi, T.; Tanaka, M.; Irie, M. *Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 11623-11627.

(90) Tamai, N.; Ishikawa, M.; Kitamura, N.; Masuhara, H. *Chemical Physics Letters* **1991**, *184*, 398-403.

(91) Irie, M.; Sayo, K. *Journal of Physical Chemistry* **1992**, *96*, 7671-7674.

(92) <http://www.sigmaldrich.com>.

(93) <http://www.acros.com>.

(94) Kharlanov, V.; Rettig, W. *Journal of Physical Chemistry A* **2009**, *113*, 10693-10703.

(95) Kobatake, S.; Uchida, K.; Tsuchida, E.; Irie, M. *Chemical Communications* **2002**, 2804-2805.

Table des matières

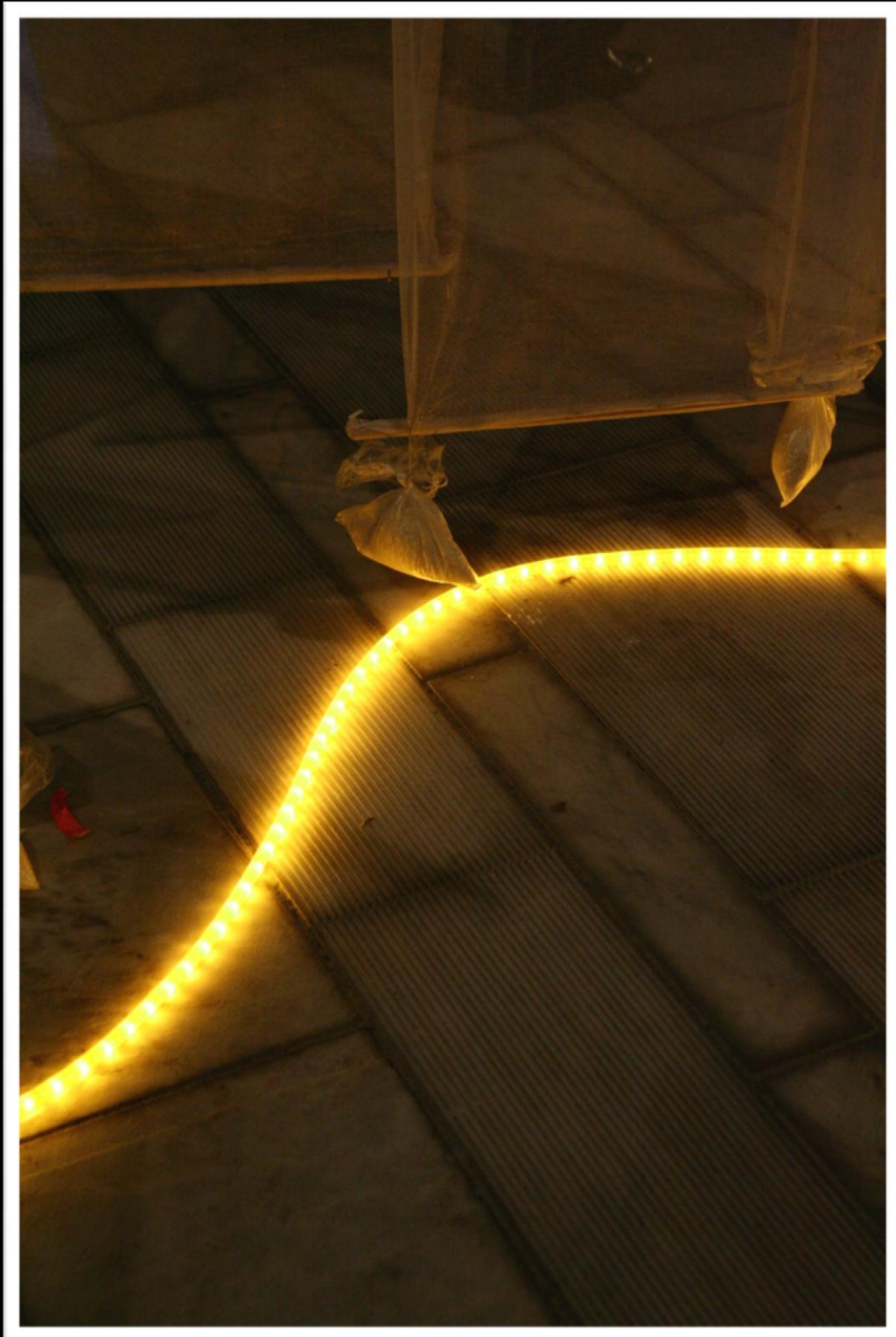
Chapitre 5

Etude théorique et photophysique d'un diaryléthène inverse

5.1	Présentation des systèmes étudiés et objectifs	191
5.1.1	Les diaryléthènes « inverses »	191
5.1.2	Molécules étudiées	192
5.1.3	Objectifs	194
5.2	Etude théorique du photochromisme des diaryléthènes « normaux » et « inverses »	195
5.2.1	Introduction	195
5.2.2	Les calculs semi-empiriques	195
5.2.3	Les calculs <i>ab initio</i>	197
5.2.4	Les intersections coniques : vers une compréhension totale du mécanisme	200
5.2.5	Cas des diaryléthènes « inverse »	203
5.3	Etude théorique de PF ₁	207
5.3.1	Mise en œuvre des calculs DFT et TD-DFT	207
5.3.2	Mise en évidence de plusieurs conformations pour la FO	208
5.3.3	Calculs théoriques : cas de la FF	214
5.3.4	Comparaison entre diaryléthènes « inverse » et « normal »	216
5.4	Etude des propriétés photophysiques en solution	220
5.4.1	Etude approfondie du photochromisme	220
5.4.2	Etude de la fluorescence	223
5.4.3	Influence du solvant sur les propriétés photophysiques	224
5.4.4	Influence de la température sur les propriétés photophysiques	228
5.5	Conclusion et perspectives	230

Chapitre 6 :

Interaction entre photochromisme et fluorescence au sein de nanoparticules



Chapitre 6

Interaction entre photochromisme et fluorescence au sein de nanoparticules

Dans un premier temps, le rappel des propriétés photophysiques du composé PF₁ en solution et à l'état solide sera exposé. Puis, la fabrication de nanoparticules de PF₁ et leurs études photophysiques seront détaillées dans une deuxième partie avec notamment l'évaluation du transfert d'énergie intermoléculaire. Finalement, la dernière partie de ce chapitre sera dédiée à l'examen de la dépendance en taille des propriétés photophysiques et de la compétition entre fluorescence et photochromisme.

6.1 Position du problème

6.1.1 Molécule étudiée

Au chapitre précédent (Chapitre 5), notre étude a principalement concerné le composé PF₁, 1,2-bis(4'-méthyl-2'-(2''pyridyl)thiazolyl)perfluorocyclopentène (ou 1,2-bis(3-méthyl-5-pyridine-2-thiazolyl)perfluorocyclopentène) synthétisé par le Dr Pei Yu du Laboratoire de Chimie Inorganique (LCI, Université Paris XI).¹ La structure des FO et FF ainsi que leurs spectres d'absorption en solution sont rappelés en **Figure 6-1**. Le récapitulatif des propriétés photophysiques en solution et phase solide est rapporté dans le **Tableau 6-1**.

PF₁ a été choisi pour ses propriétés optiques originales. En effet, en solution, ce composé photochrome possède des propriétés de fluorescence photomodulables, quoique faibles (**Tableau 6-1**). En phase solide, en revanche, le photochromisme n'est pas observé mais la fluorescence est exaltée. Une étude à l'échelle nanométrique nous est alors apparue judicieuse et prometteuse pour approfondir nos connaissances à cette échelle de la matière et fabriquer des nanoparticules susceptibles de posséder à la fois des propriétés photochromes et fluorescentes satisfaisantes, en vue de l'élaboration de nanosystèmes fluorescents photocommutables.

	Photochromisme	Fluorescence
PF ₁ FO en solution (MeCN)	Oui ($\Phi_{A \rightarrow B}=0,35$)	Oui ($\Phi_f=0,005$)
PF ₁ FF en solution (MeCN)	Oui ($\Phi_{B \rightarrow A}=0,60$)	Très faible ($\Phi_f < 0,0005$)
PF ₁ FO sous forme cristalline	Non observé	Oui ($\Phi_f=0,2$)

Tableau 6-1 : Récapitulatif des propriétés photophysiques des diverses forme de PF₁ en solution et en solide.¹

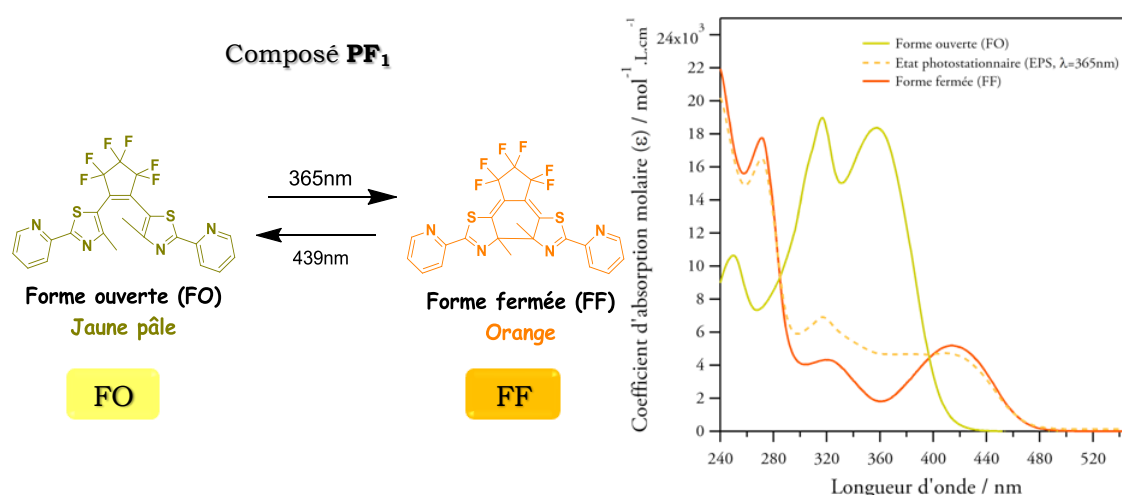


Figure 6-1 : A gauche : équilibre entre FO et FF du composé PF₁. A droite : spectres d'absorption de PF₁ (FO, EPS à 365nm et FF) en solution dans l'acétonitrile.

6.1.2 Etude des propriétés photophysiques en solution

Photocommutation de la fluorescence

Dans le chapitre précédent (Chapitre 5), le photochromisme en solution a été démontré pour plusieurs solvants et étudié de manière approfondie dans l'acétonitrile. Les propriétés de fluorescence ont également été mentionnées avec des rendements quantiques de fluorescence de 0,005, 0,0015 et <0,0005 respectivement pour la FO, l'EPS2 et la FF (**Tableau 6-1**). Les spectres d'émission pour $\lambda_{exc}=397\text{nm}$ (point isobestique) pour les FO, FF et EPS2 sont rappelés en **Figure 6-2A**. Malgré la fluorescence très faible du composé, il apparaît que la FO est plus fluorescente que la FF d'au moins un ordre de grandeur ($5,0 \times 10^{-3}$ contre $5,0 \times 10^{-4}$). Cette différence de rendement quantique d'émission entre les FO et FF peut donc être mise à profit pour mettre en oeuvre une photocommutation de la fluorescence par la réaction photochrome.

Ainsi, comme le montre la **Figure 6-2B**, où la fluorescence à 500nm (maximum d'émission) a été suivie pour plusieurs cycles d'irradiation à 365nm (A→EPS2) et 439nm (EPS2→A), la photocommutation de la fluorescence par la réaction photochrome s'avère possible pour le composé PF₁. Une diminution globale de 70% du signal d'émission est observée lors de la réaction de cyclisation (irradiation à 365nm). La fluorescence est ensuite restaurée en intégralité par la réaction de cycloréversion (irradiation à 439nm). Une dizaine de cycles d'irradiation ont été réalisés sans qu'aucune variation notable des propriétés photophysiques ne soit observée, démontrant ainsi l'absence de dégradation.

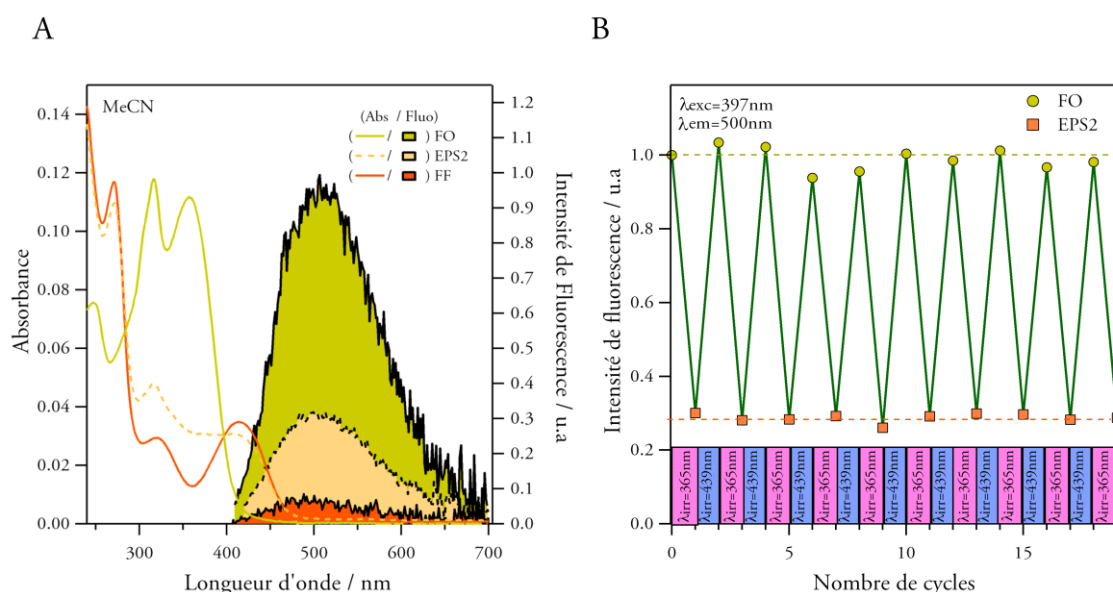


Figure 6-2 : (A) Spectres d'absorption et d'émission de fluorescence dans l'acétonitrile ($\lambda_{exc}=397nm$, point isobestique) des FO et FF ainsi que de l'EPS2. (B) Evolution de la fluorescence à 500nm ($\lambda_{exc}=397nm$) pour plusieurs cycles d'irradiation (365nm/439nm).

Corrélation entre photochromisme et fluorescence

Un recouvrement spectral non négligeable existe entre le spectre d'absorption de la FF et le spectre d'émission de la FO : l'intégrale de recouvrement est de $J=1,58945 \times 10^{13} \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{nm}^4$, ce qui correspond à un rayon de Förster de 10,6Å pour un paramètre d'orientation κ^2 de 2/3 (cf **Equation 4-3** du Chapitre 4). Par conséquent, un transfert d'énergie peut être envisagé entre la FO fluorescente (donneur) et la FF (accepteur) si les deux espèces sont suffisamment proches l'une de l'autre. Pour évaluer la possibilité d'un tel processus, un suivi simultané de la fluorescence ($\lambda_{exc}=397nm$) et de l'absorbance en fonction du temps a été effectué pour les réactions de cyclisation (**Figure 6-3A**) et cycloréversion (**Figure 6-3B**).

Le taux de conversion X_{FF} a ensuite été calculé à l'aide de l'**Equation 2-1** utilisée au Chapitre 2 pour le composé P_1 et transposable au composé PF_1 :

$$X_{FF} = \frac{R - R_{FO}}{R_{FF} - R_{FO}} \quad \text{où } R = \frac{\text{Abs}(355nm) - \text{Abs}(800nm)}{\text{Abs}(397nm) - \text{Abs}(800nm)} \quad \text{Équation 6-1}$$

avec $R_{FO}=4,3$ et $R_{FF}=0,41$.

L'évolution de l'intensité de fluorescence normalisée et du taux de conversion en fonction du temps est tracée en **Figure 6-3C**. Puis, l'évolution de la fluorescence en fonction du taux de conversion a permis d'établir une corrélation entre le photochromisme et la fluorescence (**Figure 6-3D**) : la fluorescence suit linéairement le taux de conversion X_{FF} , tant pour la réaction de cyclisation que la cycloréversion. Les molécules sont donc indépendantes les unes des autres : la conversion d'une molécule de FO en FF entraîne une diminution de la fluorescence correspondante à la transformation de cette seule molécule, sans interaction avec ses voisines. On en déduit donc qu'en solution aucun transfert d'énergie intermoléculaire n'a lieu entre les FO et

FF du composé PF₁. L'absence d'un tel phénomène peut s'expliquer en grande partie par la distance trop importante entre molécules (estimé à 37nm pour une concentration de $5,6 \times 10^{-6}$ mol.L⁻¹ en utilisant l'Équation 6-2) en comparaison du rayon de Forster ($R_0 = 10,6 \text{ \AA}$).

$$d = 0,554n^{-1/3}$$

Équation 6-2

avec d , la distance moyenne minimal entre deux molécule et n le nombre de molécules par unité de volume.

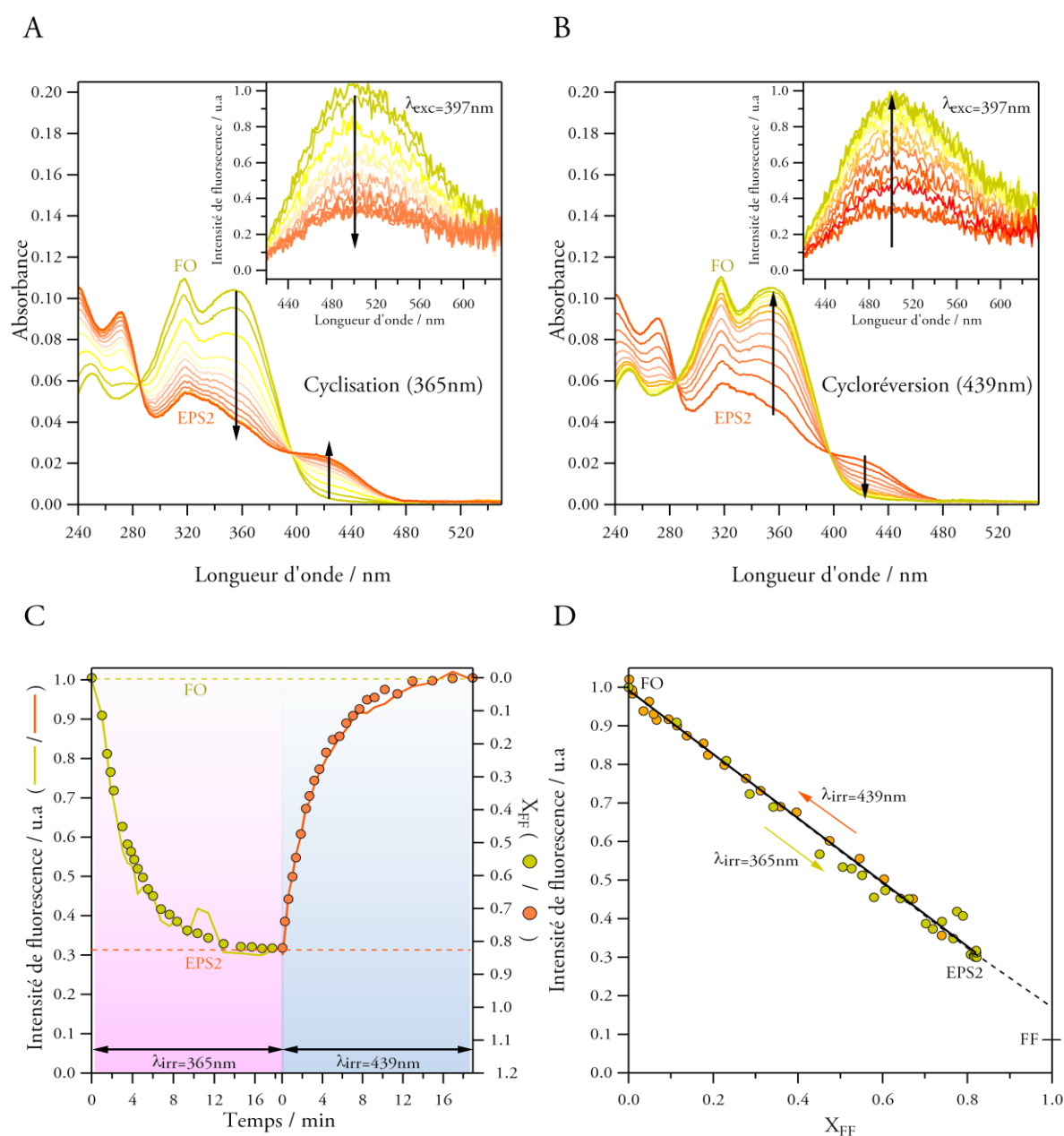


Figure 6-3 : Evolution de l'absorbance et de la fluorescence ($\lambda_{exc} = 397 \text{ nm}$) (en insert) pour (A) une irradiation à 365nm (cyclisation) et (B) 439nm (cycloréversion). (C) Evolution de l'intensité de fluorescence normalisée (aire sous la courbe) et du taux de conversion X_{FF} en fonction du temps pour la réaction de cyclisation (en jaune) et de cycloréversion (en orange). (D) Evolution de l'intensité de fluorescence normalisée en fonction du taux de conversion. La ligne noire correspond à un ajustement numérique des points expérimentaux par une droite affine.

6.1.3 Propriétés photophysiques de l'état solide

Avant de considérer le cas des nanoparticules, il est nécessaire d'approfondir nos connaissances sur le composé PF_1 à l'état solide comme nous l'avons fait pour la solution. Trois types de phases solides de la FO ont alors été examinés : la poudre polycristalline issue de la synthèse, des films obtenus par solidification du composé fondu entre deux lames de verre (film solide, FS) et des films minces obtenus par dépôt sous vide (films évaporés, FE). Expérimentalement, le film solide (FS) est obtenu par fusion du composé cristallin sur une lame de verre, puis par recouvrement d'une seconde lame, permettant de confiner le solide en couche mince entre les deux lames (cf Annexe 2). Par ailleurs, l'épaisseur du film FE a été évaluée à 200nm par AFM. Les spectres d'émission et d'excitation de ces phases solides sont donnés en **Figure 6-4A** et les déclin de fluorescence en **Figure 6-4B**.

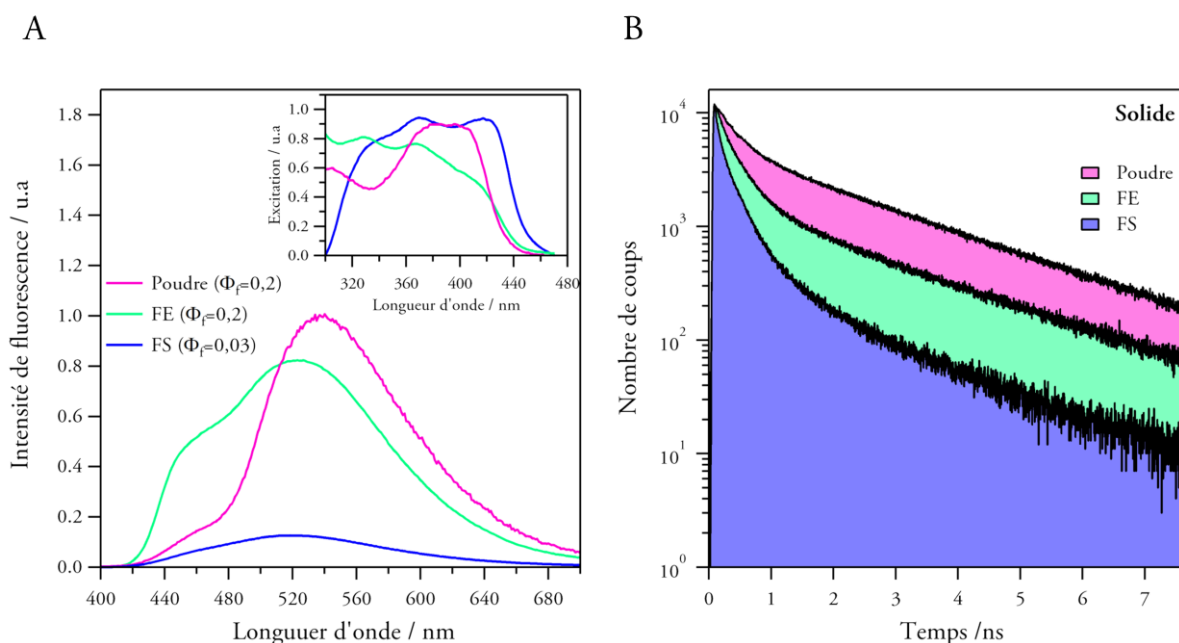


Figure 6-4 : (A) Spectres d'émission et (B) déclin de fluorescence de la poudre ($\lambda_{exc}=365\text{nm}$), de FE ($\lambda_{exc}=380\text{nm}$) et FS ($\lambda_{exc}=370\text{nm}$) sous la FO. En insert : Spectre d'excitation de la poudre ($\lambda_{em}=530\text{nm}$), FE ($\lambda_{em}=524\text{nm}$) et FF ($\lambda_{em}=520\text{nm}$).

Dans le cas de la poudre et du film évaporé (FE), une fluorescence importante est mise en évidence avec un rendement quantique de fluorescence calculé en sphère d'intégration de 0,2 (cf Annexe 2). Les maxima de fluorescence se situent pour la poudre et FE respectivement à 538nm et 524nm. On observe également la présence d'un épaulement à 450nm pour ces deux échantillons. De plus, le spectre d'excitation s'avère assez proche du spectre d'absorption en solution pour FE avec la présence de deux bandes à 330nm et 365nm (**Figure 6-4A**). Pour le FS, la fluorescence est nettement plus faible ($\Phi_f=0,03$). Le maximum est situé à 520nm et l'on retrouve dans le spectre d'excitation deux bandes à 370nm et 418nm. En dernier lieu, l'analyse par fluorimétrie impulsionnelle de la fluorescence a été réalisée (**Figure 6-4B**). Le déclin est ajusté ($\chi^2=1,12$) par une somme de trois exponentielles discrètes de temps caractéristiques 220 ± 20 ps (82%), 895 ± 500 ps (9%) et $2,55\pm 0,1$ ns (9%) pour FE. L'ajustement numérique s'est révélé assez médiocre pour FS ($\chi^2=1,39$) avec des temps caractéristiques de 50 ± 20 ps (56%), 260 ± 20 ps (41%)

et $1,63 \pm 0,15$ ns (3%). Pour la poudre, aucun ajustement numérique satisfaisant n'a été obtenu. Dans tous les cas, aucune manifestation du photochromisme n'est observée comme cela est exposé pour FS et FE en **Figure 6-5A**.

Pour expliquer les différences observées entre les trois échantillons solides, une analyse thermique par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) (cf Annexe 2) a été réalisée sur le solide à l'état de poudre polycristalline (**Figure 6-5B**). Lors de la première montée en température (1^{er} cycle, courbe en rouge, **Figure 6-5B**) la courbe montre un pic de fusion à 162°C. En revanche, lors du refroidissement (courbe en bleu marine, **Figure 6-5B**), aucune discontinuité notable de la puissance n'est observée, ce qui suggère qu'aucune cristallisation n'a lieu. Cette hypothèse est confirmée par l'absence de pic de fusion lors de la deuxième montée en température (2^{ème} cycle, courbe en orange, **Figure 6-5B**) effectuée à partir de l'état final du 1^{er} cycle. Néanmoins, une transition vitreuse à 44°C est mise en évidence. Le refroidissement est, quant à lui, identique au cycle précédent : aucune phase cristalline n'est présente. On peut donc déduire de cette expérience qu'il n'est pas exclu que la phase solide du composé PF₁ puisse exister sous plusieurs formes : cristalline et amorphe. Celles-ci peuvent coexister pour conduire à des échantillons polymorphes.

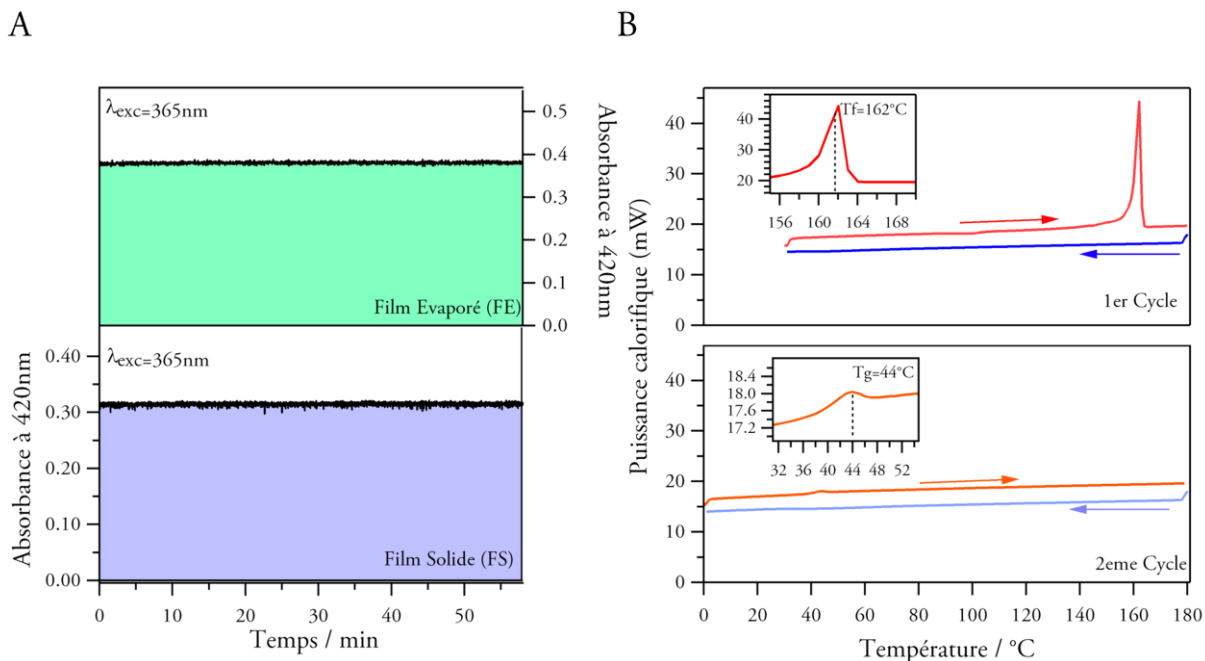


Figure 6-5 : (A) Evolution de l'absorbance à 420nm en fonction du temps d'irradiation à 365nm pour FE (en haut) et FS (en bas). (B) Courbes de calorimétrie différentielle à balayage pour le composé PF₁ sous forme de poudre polycristalline de la FO.

L'existence de facettes cristallines visibles au niveau de l'échantillon de FE (cf photo, Annexe 5), non observée pour FS permet d'envisager un caractère majoritairement cristallin pour les FE et amorphe pour les FS. Ces hypothèses sont confortées par l'obtention d'un rendement quantique de fluorescence pour la poudre cristalline similaire à celui des FE ($\Phi_f=0,2$), la phase amorphe se révélant beaucoup moins fluorescente.

En définitive, deux phases solides différentes (cristalline et amorphe) non photochromes ont été mises en évidence par DSC pour la FO. Chacune d'entre elles possède des propriétés de

fluorescence (émission et excitation) et d'absorption distinctes. Par ailleurs il apparaît qu'en comparaison de la solution ($\phi_f=5,0\times 10^{-3}$ - $1,1\times 10^{-2}$), la fluorescence est accrue ($\phi_f=0,03/0,2$) et la longueur d'onde maximale d'émission déplacée vers le rouge (512-524nm contre 465-505nm). L'épaule observé pour les spectres de fluorescence de la FE et de la poudre se situe à une longueur d'onde comparable à celle de la longueur d'onde maximale d'émission en solution. Concernant les déclin de fluorescence, les composantes de temps longs sont plus importantes dans le cas du solide. On notera de plus une grande similitude dans la valeur des temps caractéristiques obtenus pour les FS et la solution avec notamment une composante courte attribuable au photochromisme (48ps). La flexibilité et l'arrangement des molécules dans le cas d'une phase amorphe semblent pouvoir autoriser un peu de photochromisme même si celui-ci s'avère non détectable à l'échelle macroscopique.

Le caractère non photochrome de la phase solide et la faible quantité de FO disponible n'a pas permis d'extraire une quantité suffisante de FF. Par conséquent, aucune étude de cette forme à l'état solide n'a été rendue possible.

6.1.4 Objectifs

L'objectif de notre étude consiste à fabriquer des nanoparticules du composé PF_1 par la méthode de photofragmentation laser, ce qui représente à cet égard la première tentative de fabrication de suspensions colloïdales de composé photochrome-fluorophore de type I (cf Chapitre 4). Il s'agit par la suite de s'appuyer sur les études effectuées à l'état solide et en solution pour étudier les propriétés photophysiques des nanoparticules obtenues. Comme nous l'avons vu, ces deux états possèdent des propriétés très distinctes. En solution, une photocommutation de la fluorescence est rendu possible par le caractère fluorescent et photochrome des molécules mais la fluorescence reste très faible ($\phi_f=0,5\%$). A l'état solide, bien que la fluorescence se trouve être plus élevée ($\phi_f=20\%$) aucune photocommutation n'est possible car le photochromisme n'est pas observé.

Notre attention s'est particulièrement tournée vers l'élaboration de nanoobjets capables de montrer des propriétés intermédiaires entre le solide et la solution et ainsi permettre un contraste plus important lors de la photocommutation de fluorescence. La recherche d'une forme aux propriétés photochromes et fluorescentes optimisées est aussi une motivation. Finalement, la détermination d'un éventuel transfert d'énergie et d'effets coopératifs au sein de ces nanoobjets ainsi que d'une éventuelle dépendance en taille des propriétés photophysiques a également été à la source de nos motivations dans l'élaboration de tels systèmes.

Après un rappel succinct sur les propriétés photophysiques du composé PF_1 en solution, il a été montré qu'une photocommutation de la fluorescence par la réaction photochrome s'avère possible pour plusieurs cycles d'irradiation dans MeCN. Une évaluation de la corrélation entre le photochromisme et la fluorescence a fait état d'une corrélation linéaire entre le taux de conversion de la réaction photochrome et l'intensité d'émission, ce qui démontre l'absence de transfert d'énergie entre la FO et la FF en solution. Puis, une étude de l'état solide a été réalisée sur trois échantillons sous la forme de poudre polycristalline, de film solide (FS) et de film évaporé (FE). Ceci a permis de mettre en évidence son caractère non photochrome mais très fluorescent. Les objectifs de notre étude en nanoparticules ont été explicités dans une dernière partie.

6.2 Etude des propriétés photophysiques des nanoparticules

6.2.1 Mise en œuvre expérimentale de la fabrication de nanoparticules

La fabrication de nanoparticules du composé PF_1 a été réalisée par la méthode de photofragmentation laser à 355nm (**expérience 1**, Chapitre 2) en suivant la même procédure que pour le composé P_1 (cf Annexe 2). Les conditions opératoires standards utilisées sont détaillées **Figure 6-6** et sont en tout point similaires à celles de utilisées pour le composé P_1 , à l'exception de la pré-agitation qui est absente dans cette étude. De plus, aucune photofragmentation à 532nm (**expérience 4**, Chapitre 2) n'a été réalisée dans la mesure où aucun des deux isomères (FO et FF) ne possède de propriétés d'absorption à 532nm.

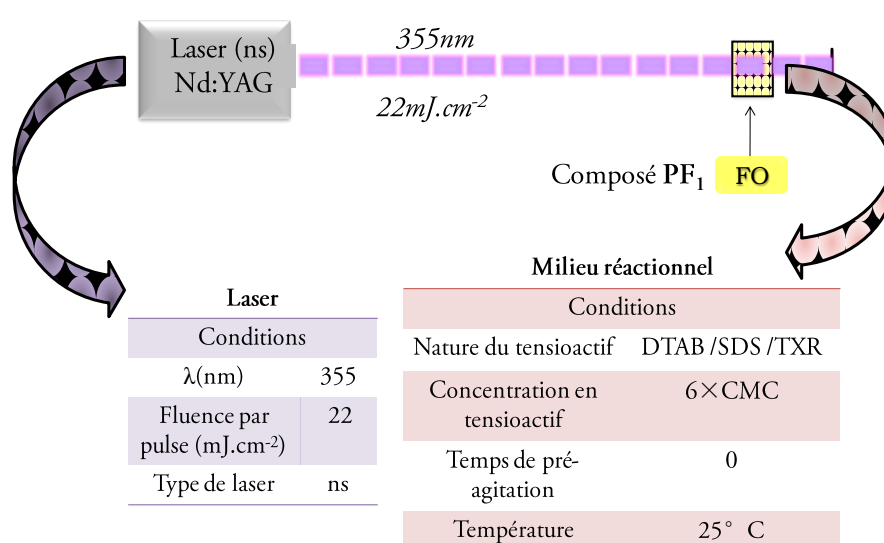


Figure 6-6 : Conditions opératoires de la photofragmentation laser à 355nm du composé PF_1 (expérience 1**, cf Chapitre 2).**

6.2.2 Influence du tensioactif dans la fabrication des nanoparticules

Dans le cas du composé P_1 , l'influence de la nature du tensioactif sur la taille des nanoparticules a été mentionnée au Chapitre 2 et détaillé en Annexe 4. En vue d'étudier la dépendance en taille des propriétés photophysiques, il est apparu intéressant de tester de manière approfondie la photofragmentation laser de PF_1 pour plusieurs tensioactifs (**Figure 6-7**):

- 1- le DTAB (Bromure de dodécyltriméthylammonium), chaîne aliphatique chargée positivement,
- 2- le SDS (Dodécylsulfate de sodium), chaîne aliphatique chargée négativement,
- 3- le Triton X-100 réduit (Éther de polyéthylèneglycol et d'octylhexanol), non chargé que l'on abrègera par TXR par la suite.

L'augmentation de l'extinction à 399nm (point isobestique) et à 417nm (maximum d'absorption de la FF dans le visible) est révélatrice de la formation de nanoparticules tout comme la conservation de l'extinction à 800nm autour d'une valeur proche de zéro. La conversion atteint très rapidement une valeur d'environ 0,60 correspondant à l'EPS à 355nm (longueur d'onde du laser). On en déduit donc que, tout comme pour le composé P_1 , la réaction photochrome s'équilibre très rapidement (~ 1 min) et le processus de photofragmentation est le seul à opérer après quelques secondes d'irradiation laser. La suspension est ensuite irradiée sous lumière continue à 439nm pour obtenir la FO puis à 365nm pour obtenir l'EPS2. Pour ce dernier état, la conversion est égale à 0,66.

L'analyse AFM sur environ 200 particules (**Figure 6-9**) montre que 80% des particules sont comprises entre 20 et 40nm pour une taille médiane de 25nm d'après des mesures selon l'axe z (cf Annexe 2). Des caractérisations par MEB et DLS ont également été menées mais n'ont pas abouti : la petite taille des objets n'a pas permis une détection satisfaisante.

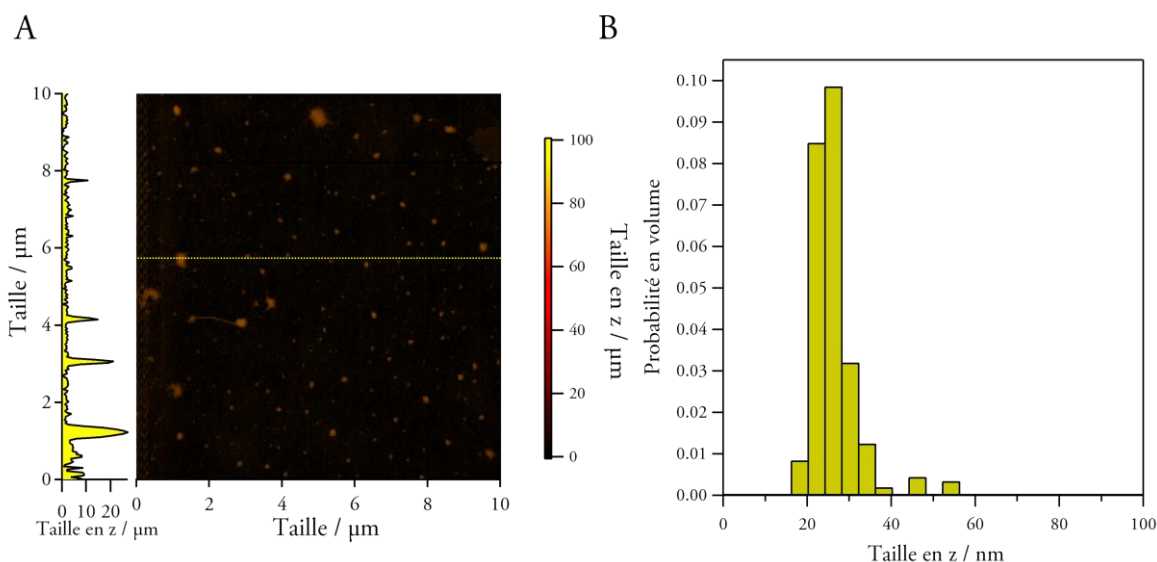


Figure 6-9 : (A) Image AFM de nanoparticules issues de la photofragmentation à 355nm de PF_1 dans le DTAB et profil selon l'axe horizontal en pointillé (trait jaune). (B) Distribution en taille de nanoparticules issues de la photofragmentation à 355nm (statistique sur environ 200 particules).

Utilisation du tensioactif SDS

Lors de la photofragmentation laser en présence de SDS ($6 \times CMC$, $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$), le même type de comportement que pour le DTAB est observé pour l'extinction à 397nm (point isobestique) et à 415nm (λ_{max} d'absorption de FF) et 800nm, démontrant ainsi la formation progressive de nanoparticules. Après environ 2min, le taux de conversion atteint un palier à 0,52. Ensuite, seule la photofragmentation a lieu sous irradiation laser. L'irradiation continue à 365nm de la suspension finale permet d'évaluer la conversion de l'EPS2 à 0,68.

L'étude par AFM sur une centaine de particules obtenues après 16min de photofragmentation laser révèle que 80% des particules possèdent une taille entre 20 et 50nm pour une taille médiane de 30nm. Les analyses par MEB et DLS n'ont, comme pour le DTAB, pas permis de caractériser les nanoparticules obtenues.

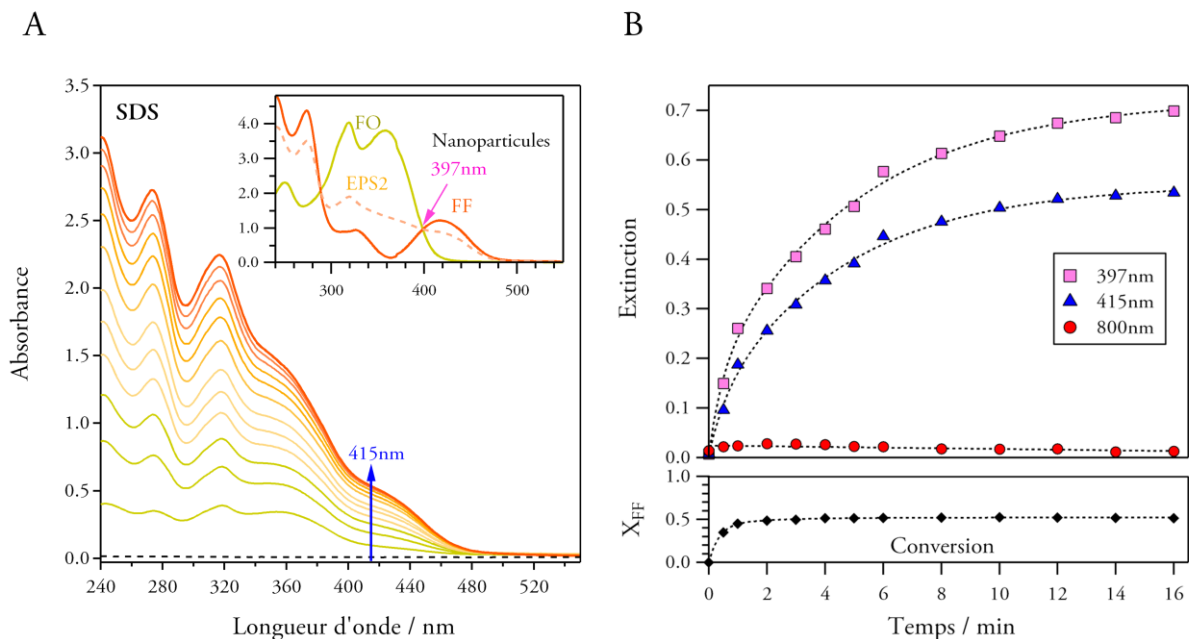


Figure 6-10: (A) Evolution des spectres d'extinction du composé PF₁ lors de la photofragmentation laser à 355nm (0,3mg de PF₁ dans 3mL d'eau, [P₁]=1,7×10⁻⁴mol.L⁻¹, [SDS]=0,05mol.L⁻¹, fluence par impulsion = 22mJ cm⁻²). Le spectre en pointillé correspond à t=0 (avant fragmentation). En insert : spectre de la FO, de l'EPS2 et la FF (calculée) de suspension colloïdales de PF₁. (B) Evolution de l'extinction à 397nm (point isobestique), 415nm et 800nm et de la conversion X_{FF} au cours de la photofragmentation laser.

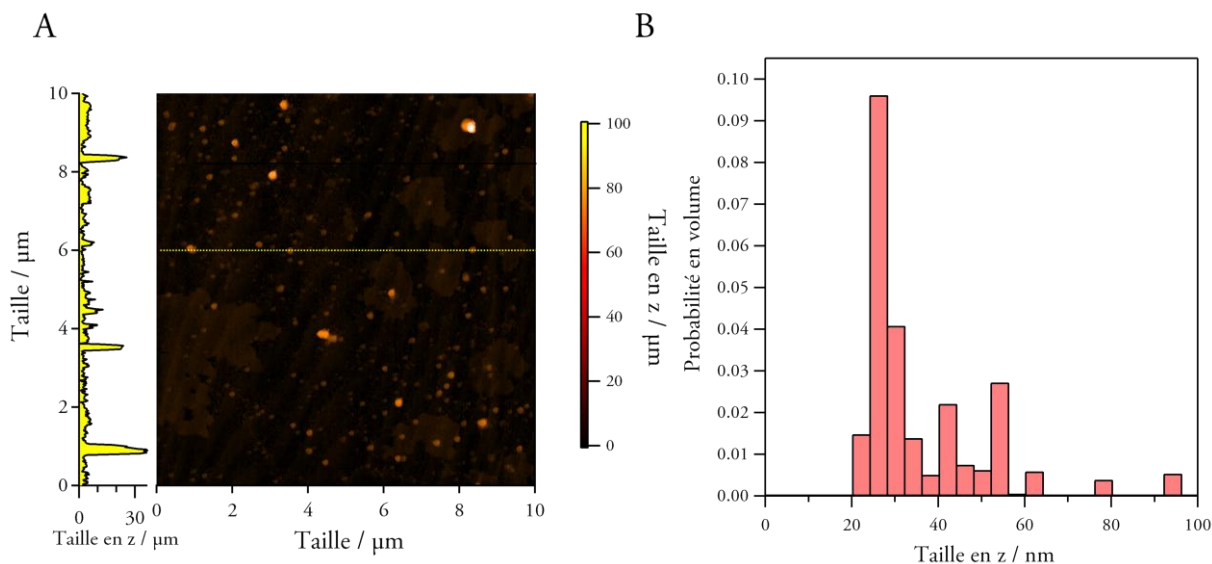


Figure 6-11: (A) Image AFM de nanoparticules issues de la photofragmentation à 355nm de PF₁ dans le SDS et profil selon l'axe horizontal en pointillé (trait jaune). (B) Distribution en taille de nanoparticules issues de la photofragmentation à 355nm (statistique sur environ 100 particules).

Utilisation du tensioactif TXR

La fabrication de nanoparticules par photofragmentation laser dans le TXR (6×CMC, 1,44×10⁻³mol.L⁻¹) montre que si les évolutions de l'extinction à 400nm (point isobestique) et

420nm (λ_{\max} d'absorption de FF) suggèrent la formation de nanoparticules, l'absence de diminution de l'extinction à 800nm révèlent la grande taille de celles-ci. La réaction photochrome est plus lente puisqu'il faut attendre près de 4min pour que le taux de conversion X_{FF} atteigne un palier à 0,16. A l'EPS2 (365nm), la conversion est de 0,20.

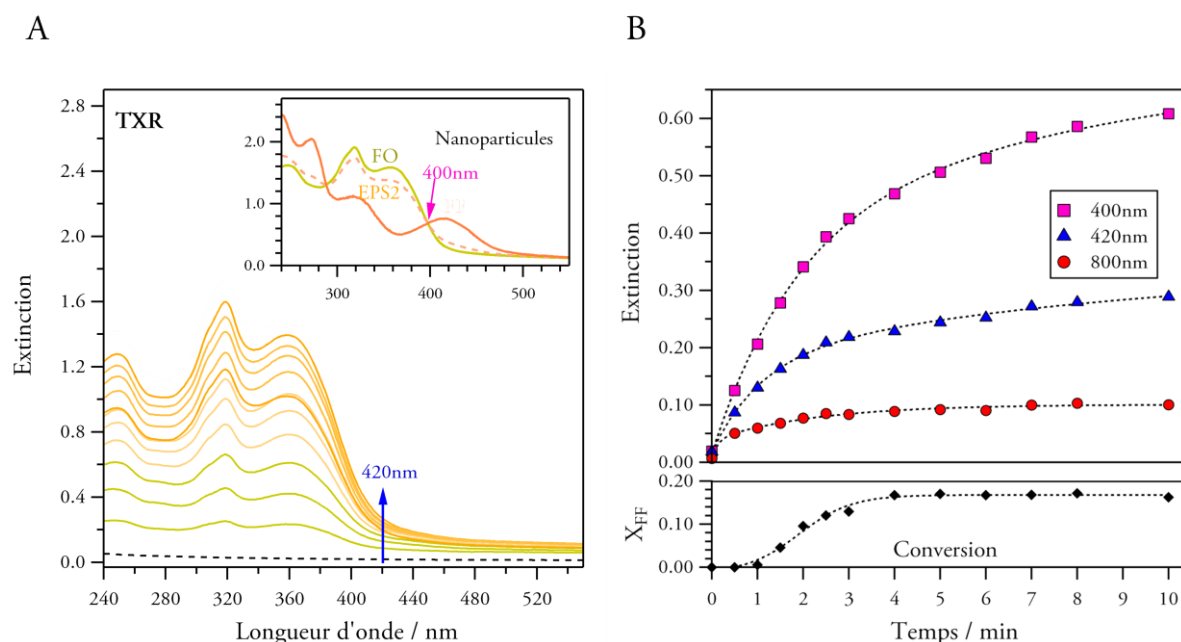


Figure 6-12: (A) Evolution des spectres d'extinction du composé PF_1 lors de la photofragmentation laser à 355nm (0,3mg de PF_1 dans 3mL d'eau, $[P_1]=1,7 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $[TXR]=1,44 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, fluence par impulsion = 22 mJ cm^{-2}). Le spectre en pointillé correspond à $t=0$ (avant fragmentation). En insert : spectre de la FO, de l'EPS2 et la FF (calculée) de suspension colloïdales de PF_1 . (B) Evolution de l'extinction à 397nm (point isobestique), 415nm et 800nm et de la conversion X_{FF} au cours de la photofragmentation laser.

La caractérisation en taille des nanoparticules par AFM sur une centaine de particules (Figure 6-13) montre que 80% des particules possèdent une taille comprise entre 150 et 270nm pour une taille médiane de 260nm. De plus, contrairement au cas du SDS et du DTAB, la taille des particules est dans une gamme pour laquelle les résultats de MEB (Figure 6-14A) et de DLS (Figure 6-14B) sont exploitables. L'analyse par MEB-FEG sur environ 200 particules (cf Annexe 2) révèle une taille médiane de 350nm avec 80% des particules comprises entre 250 et 425nm. La DLS, quant à elle illustre la grande polydispersité en taille des nanoparticules obtenues. Ainsi, 80% des particules ont une taille située entre 290 et 1,1 μm pour une taille médiane de 650nm.

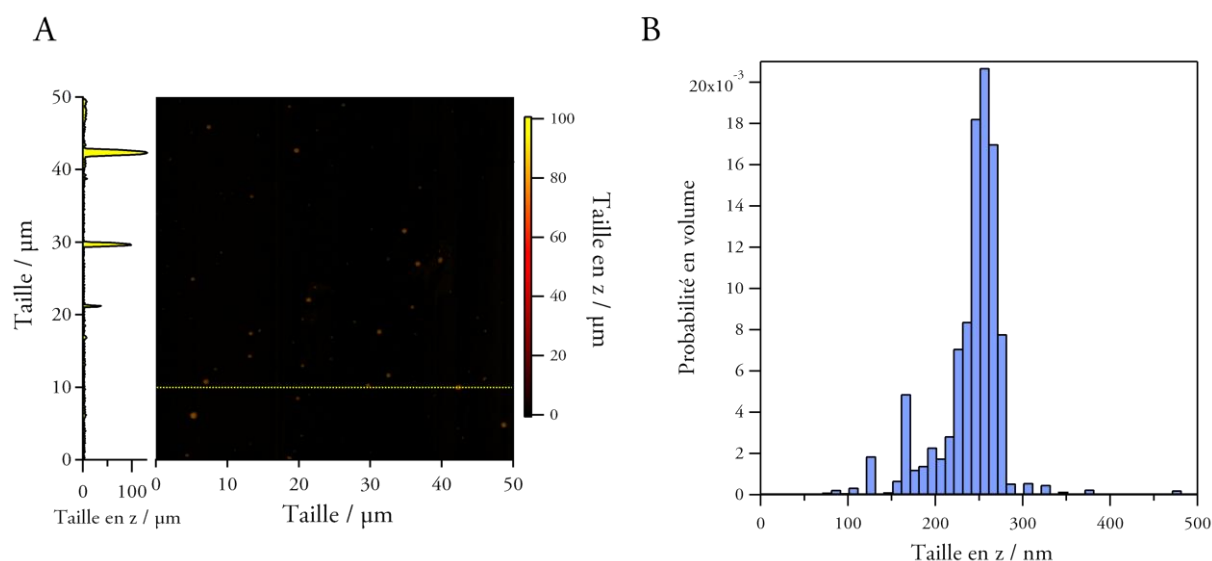


Figure 6-13 : (A) Image AFM de nanoparticules issues de la photofragmentation à 355nm de PF₁ dans le TXR et profil selon l'axe horizontal en pointillé (trait jaune). (B) Distribution en taille de nanoparticules issues de la photofragmentation à 355nm (statistique sur environ 100 particules)

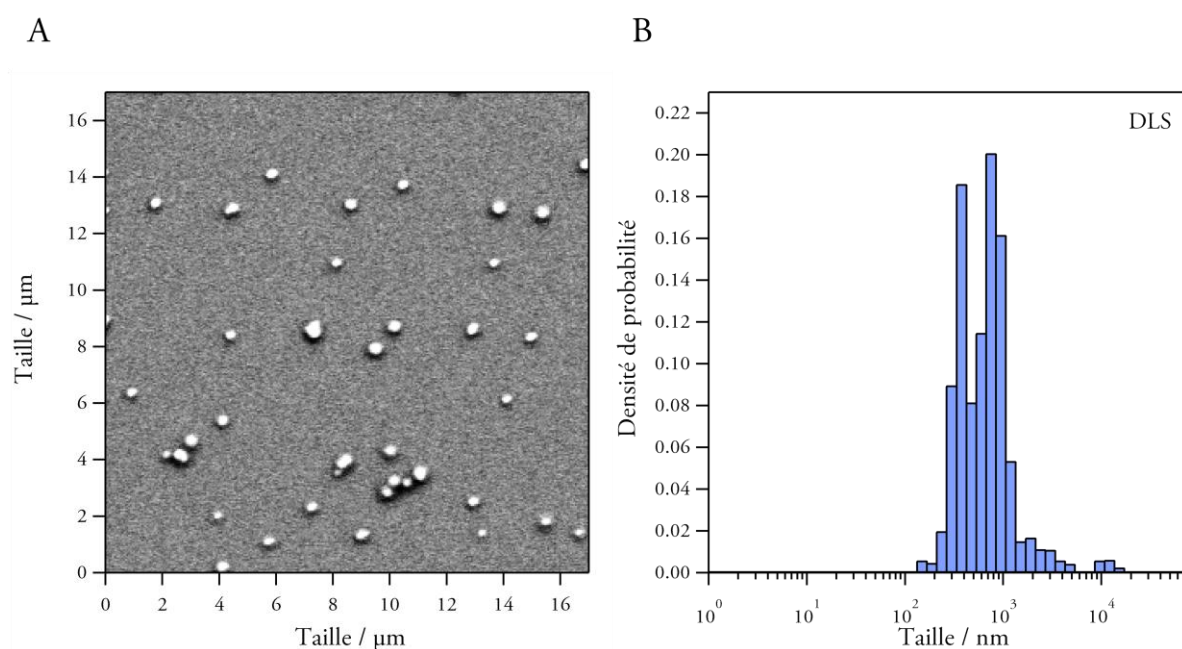


Figure 6-14 : (A) Image MEB et (B) distribution en taille de nanoparticules caractérisée par DLS pour une suspension colloïdale de PF₁ dans le TXR.

En résumé, il apparaît que, dans tous les cas, la photofragmentation s'avère très efficace. En revanche, la taille des particules obtenues varie d'un tensioactif à l'autre. Ainsi, dans le cas du DTAB et du SDS, des particules de très petites tailles (25-30nm) sont obtenues alors que dans le cas du TXR celles-ci sont de plus grande taille (250-1 μm). Finalement, on notera que ces suspensions mettent en évidence des propriétés photochromes des nanoparticules produites par photofragmentation laser.

6.2.3 Etude photophysique des nanoparticules

Photochromisme

Afin de quantifier les propriétés de photochromisme évoquées en 6.2.2, la détermination des rendements quantiques a été réalisée par l'utilisation du montage de photolyse continue pour la réaction de cyclisation. Dans le cas du DTAB et du SDS, l'irradiation a été effectuée à 365nm et le suivi de l'extinction à 415nm (**Figure 6-15**). Les valeurs des différents paramètres expérimentaux sont détaillées en Annexe 3.

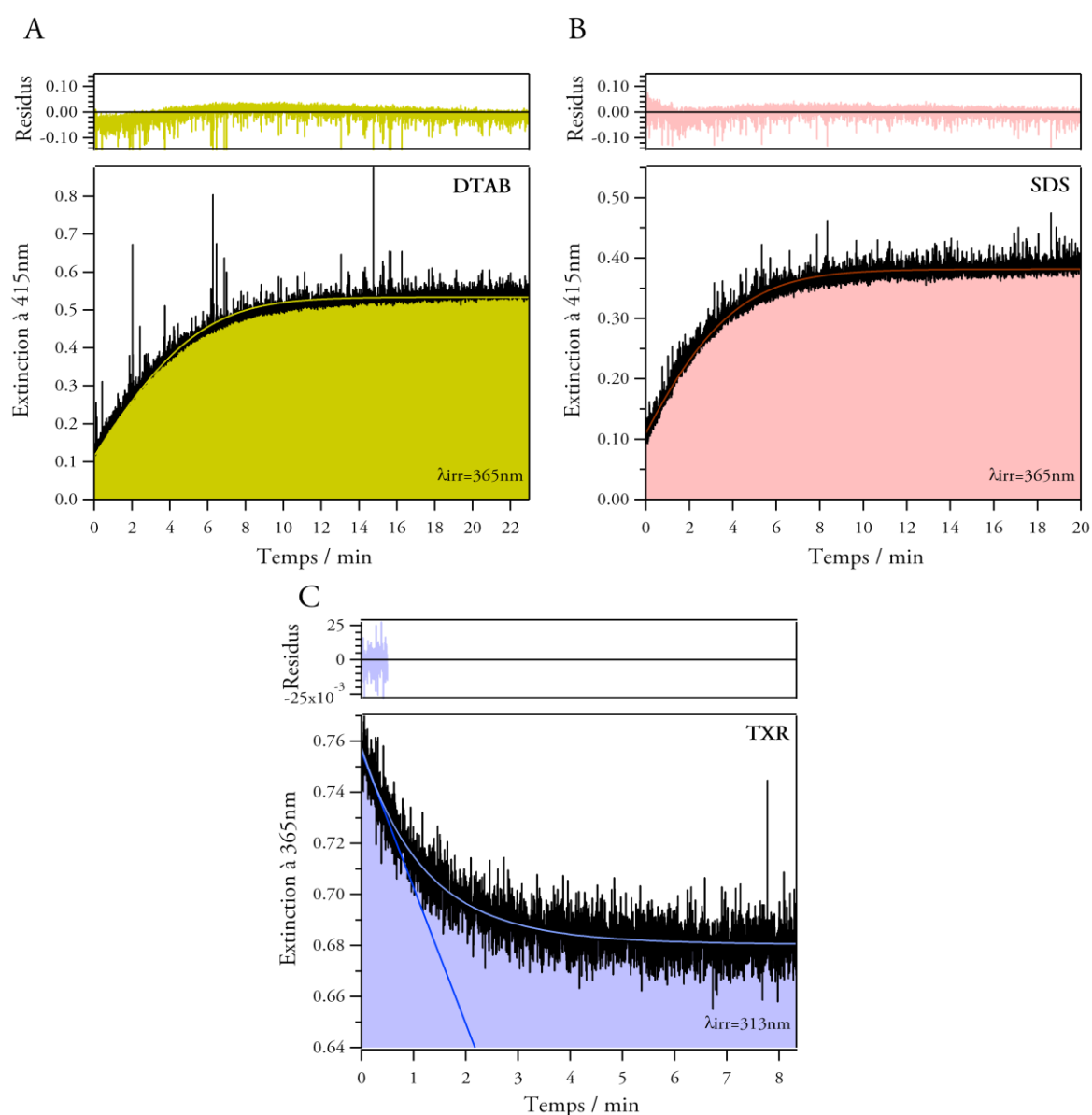


Figure 6-15 : Evolution de l'extinction à 415nm en fonction du temps d'irradiation ($\lambda_{irr}=3365\text{nm}$ ou 313nm) et ajustement numérique pour des suspensions colloïdales de PF₁ dans (A) le DTAB, (B) le SDS et (C) le TXR. La partie supérieure des figures fait état des résidus des ajustements numériques.

Le meilleur ajustement numérique est alors obtenu pour des rendements quantiques de cyclisation de 0,43 (resp. 0,53) et de cycloréversion de 0,96 (resp. 0,94) dans le cas du DTAB (resp. SDS). Ainsi l'efficacité de la réaction de cycloréversion se trouve accrue dans le cas des suspensions colloïdales alors que la réaction de cyclisation ne semble pas affectée, comparativement à la solution (cf Chapitre 5). Concernant le TXR, contrairement au DTAB et au SDS, le suivi de l'extinction a été mené à 365nm car la variation d'absorbance à 415nm entre la FO et l'EPS est très faible. Par conséquent, l'irradiation a été effectuée à 313nm pour ne pas perturber le suivi de l'absorption à 365nm. Toutefois, la faible conversion (0,16) conjuguée à la dégradation des suspensions lors de l'irradiation n'a pas permis d'ajuster correctement la totalité du profil cinétique : seuls les premiers instants ont été ajustés (**Figure 6-15C**). Un rendement quantique de cyclisation de 0,24 a été déterminé grâce à la pente de la tangente à l'origine. Pour plus de détails sur la méthode de détermination du rendement quantique, on se référera à l'Annexe 3.

Fluorescence stationnaire

Une étude de la fluorescence stationnaire a été réalisée dans le cas des trois tensioactifs pour des suspensions de concentrations faibles en composé PF₁ ($\sim 2,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$). Les spectres d'absorption et d'émission ont été enregistrés pour la FO et l'EPS2 (**Figure 6-16A, C et E**). Dans tous les cas, l'on observe un léger déplacement des spectres entre la FO et l'EPS2 si bien que la photocommutation de la fluorescence a été évaluée par un suivi ratiométrique. Nous avons considéré le rapport $I(430\text{nm})/I(600\text{nm})$ ou $I(430\text{nm})/I(630\text{nm})$. Le suivi ratiométrique est très intéressant car les rapports sont indépendants de la concentration totale en nanoparticules et l'on peut s'affranchir d'éventuelles fluctuations de l'intensité de la source lumineuse et de la sensibilité des appareils.³ La fluorescence est, par ailleurs, excitée au point isobestique pour plusieurs cycles d'irradiation 365nm/439nm (**Figure 6-16B, D et F**).

Dans le cas du DTAB, le maximum de fluorescence est localisé à environ 470nm pour la FO et 480nm pour l'EPS2. Les rendements quantiques de fluorescence de 0,014 et 0,006 respectivement pour la FO et l'EPS sont sensiblement supérieurs (3 à 6 fois) à ceux obtenus pour la solution. Au regard de la **Figure 6-16A**, une diminution de près de 60% de l'intensité de fluorescence est constatée lors d'une irradiation à 365nm. Une photocommutation de la fluorescence est également observée avec une amplitude d'environ 50% (**Figure 6-16B**). Une irréproductibilité de la photocommutation est néanmoins apparente.

Dans le cas du SDS, le spectre d'émission de la FO possède un maximum situé à 485nm pour un rendement quantique légèrement plus élevé que pour le DTAB ($\Phi_f=0,017$). Sous irradiation à 365nm, l'EPS2 est atteint. La fluorescence est alors réduite d'environ 30% (**Figure 6-16C**) et le rendement quantique obtenu est de 0,012. De plus, comme pour le DTAB, on observe un déplacement bathochrome du maximum d'émission à 495nm. Ce déplacement ainsi que la relativement forte valeur du rendement quantique à l'EPS2 peuvent être interprétés par une fluorescence assez importante de la FF ou comme un effet des conformations de la FO. En ce qui concerne la commutation de la fluorescence une amplitude de 40-45% est observée (**Figure 6-16D**) et la commutation apparaît beaucoup plus réversible que dans le cas du DTAB.

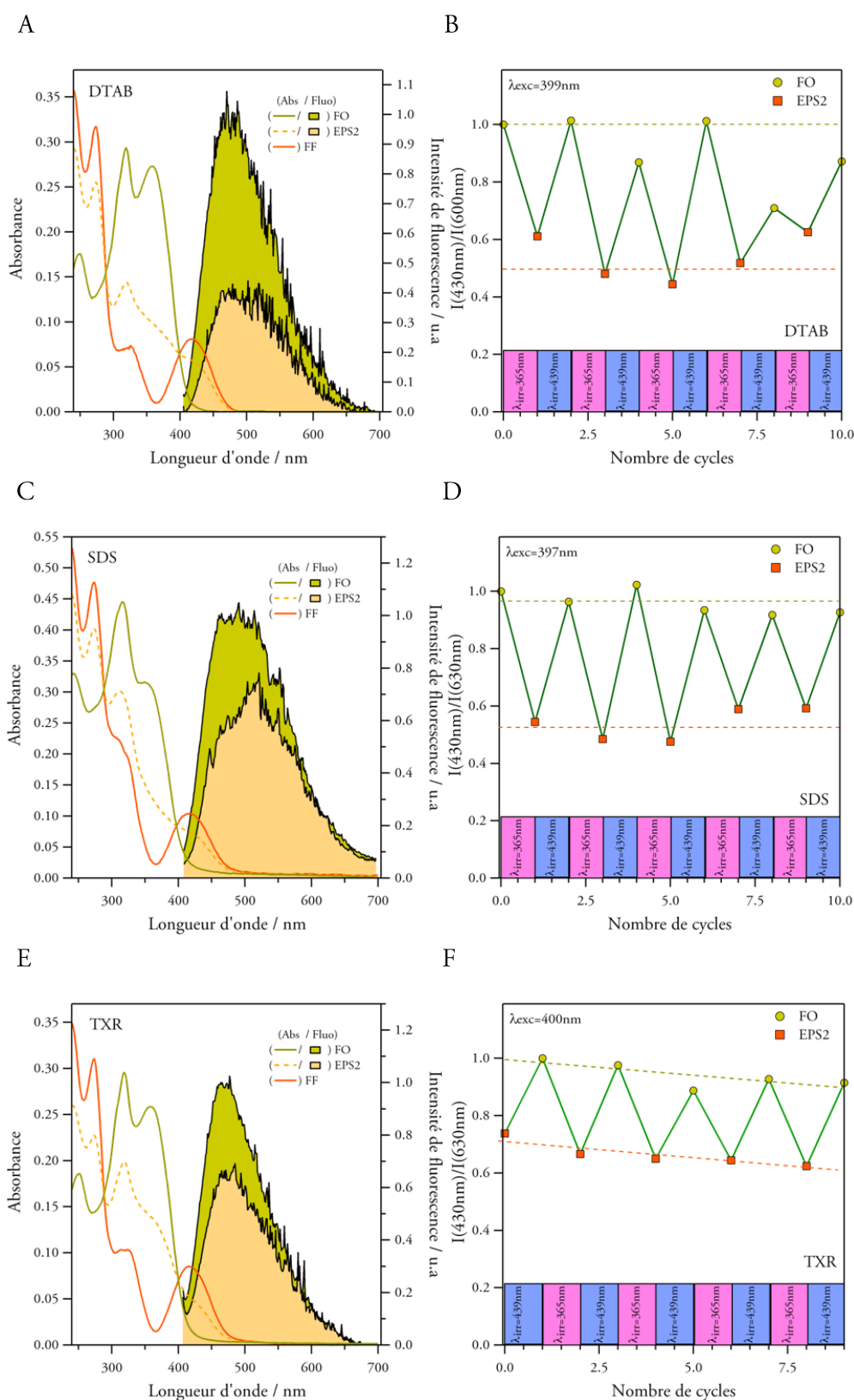


Figure 6-16 : Spectres d'absorption des FO, FF (calculé) et EPS2 et spectres de fluorescence de la FO et de l'EPS2 pour une suspension colloïdale de PF₁ dans (A) le DTAB, (C) le SDS et (E) le TXR. Evolution du ratio de l'intensité de fluorescence à 430nm et 600nm (ou 630nm) (λ_{exc} =point isobestique) pour plusieurs cycles d'irradiation (365nm/439nm) dans le cas (B) du DTAB, (D) du SDS et (F) du TXR.

Pour le TXR, en comparaison des autres milieux, le maximum d'émission se trouve être encore plus déplacé vers le bleu avec une valeur de 470nm. Par ailleurs, les rendements quantiques de fluorescence ont été évalués à 0,032 et 0,023 pour les FO et EPS2 dans le cas de solutions diluées ($2,0 \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$), ce qui constitue des valeurs très élevées en comparaison de la solution et des nanoparticules obtenues avec d'autres tensioactifs (DTAB, SDS). Le passage de la FO à l'EPS2 entraîne une faible diminution de l'intensité de fluorescence d'environ 35% (**Figure 6-16E et F**). La photocommutation de la fluorescence se trouve être d'amplitude plus faible en comparaison du SDS ou du DTAB ce qui peut s'expliquer par la faible proportion de FF dans le milieu. En effet, le taux de conversion est peu élevé dans le cas du TXR puisque seules 30% des molécules se trouvent être converties en FF contre plus de 60% pour le SDS ou le DTAB. On remarquera que pour des suspensions diluées la conversion s'avère plus élevée (0,3) que pour des suspensions concentrées (0,16, cas du paragraphe 6.2.2). Cette différence de réactivité peut être attribuée à la différence de taille des nanoparticules comme nous le verrons au paragraphe 6.3.1.

Fluorescence résolue en temps

En complément de la fluorescence stationnaire, une analyse de la fluorescence par fluorimétrie impulsionnelle a été entreprise pour la FO. Les déclin de fluorescence enregistrés ($\lambda_{\text{exc}}=365\text{nm}$) pour le DTAB, le SDS et le TXR sont donnés en **Figure 6-17** et **Figure 6-18**. Les résultats d'ajustements par une somme de trois exponentielles discrètes sont rapportés dans le **Tableau 6-2**. Comme pour la solution et le solide, le signal de fluorescence est intégré sur tout le spectre.

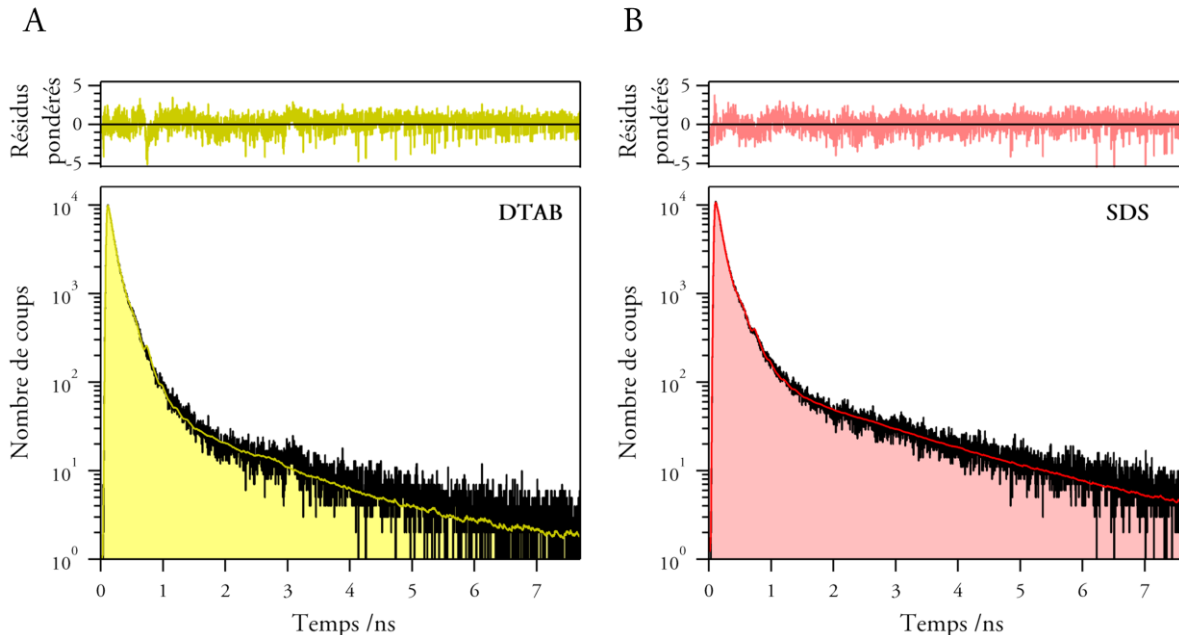


Figure 6-17 : Déclins de fluorescence de suspensions colloïdales du composé PF₁ (FO) dans (A) le DTAB et (B) le SDS. Les courbes en couleurs correspondent aux ajustements numériques. Les résidus pondérés pour ces ajustements sont donnés en haut de chaque figure.

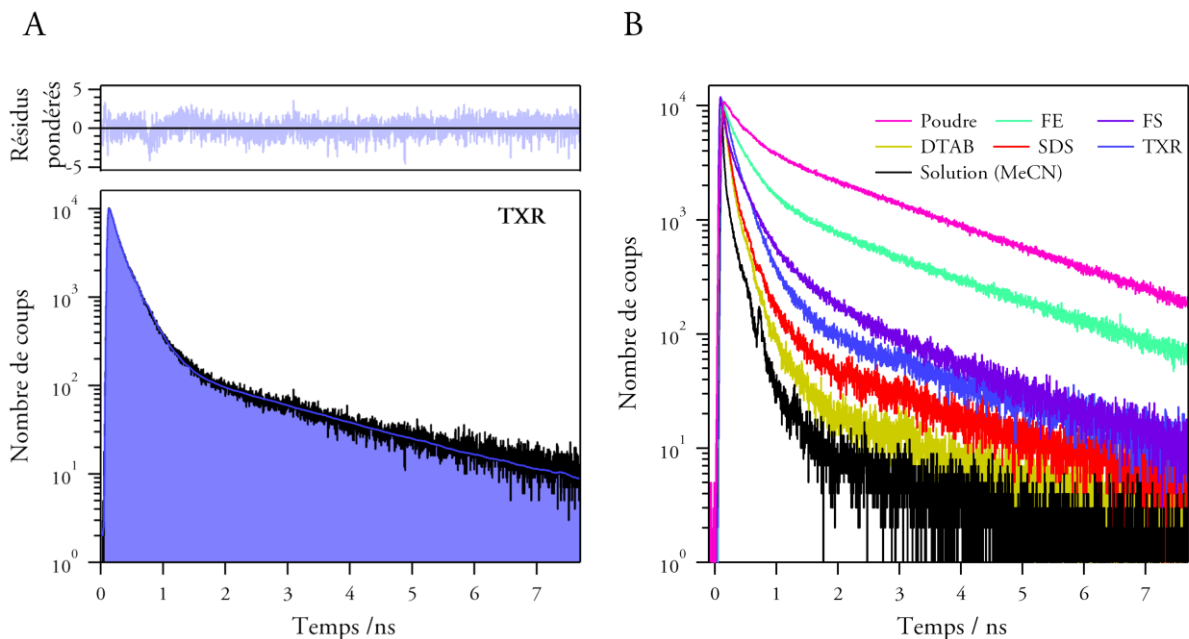


Figure 6-18 : (A) Déclin de fluorescence de suspensions colloïdales du composé PF₁ (FO) le TXR. Les courbes en couleurs correspondent aux ajustements numériques. Les résidus pondérés pour ces ajustements sont donnés en haut de chaque figure. (B) Comparaison des déclin de fluorescence du composé PF₁ (FO) pour les suspensions colloïdales, la solution et le solide (poudre, FE et FS).

Dans le cas du DTAB et du SDS, les déclin présentent une composante de temps courte (50/70ps) majoritaire et une autre plus longue de 140/200ps minoritaire. On note également la présence d’une composante très minoritaire de temps caractéristique très long de 1,5/2,0 ns. Pour le TXR, on retrouve trois temps caractéristiques du même ordre de grandeur que pour le SDS et le DTAB, à savoir 80ps, 220ps et 2,18ns. Néanmoins, pour ce tensioactif, les processus de temps caractéristiques intermédiaire (220ps) et long (2,18ns) sont plus importants que pour les autres.

	τ_1 (ps)	a_1	f_1	τ_2 (ps)	a_2	f_2	τ_3 (ps)	a_3	f_3	χ^2
DTAB	50	0,58	0,31	141	0,42	0,63	1490	0,003	0,06	1,23
SDS	75	0,79	0,50	202	0,20	0,39	1990	0,01	0,11	1,19
TXR	80	0,41	0,17	220	0,57	0,67	2185	0,01	0,16	1,20
MeCN	15	0,90	0,46	132	0,09	0,49	1090	0,01	0,04	1,02
Solide (FE)	220	0,82	0,37	895	0,09	0,15	2550	0,10	0,48	1,12
Solide (FS)	50	0,56	0,14	260	0,41	0,58	1630	0,03	0,28	1,39

Tableau 6-2 : Tableau récapitulatif des résultats issus des ajustements numériques des déclin de fluorescence pour la solution, la phase solide et les nanoparticules. Les erreurs sur la mesure sont données en Annexe 5.

La comparaison de ces résultats avec ceux obtenus pour la solution et le solide (Tableau 6-2 et Figure 6-18B) permet d’aboutir à plusieurs constats :

- 1- trois temps caractéristiques sont nécessaires pour ajuster les déclinés de fluorescence,
- 2- ces temps sont du même ordre de grandeur pour toutes les phases à l'exception des FE,
- 3- les composantes de temps longs deviennent de plus en plus importantes lorsque l'on passe de la solution aux nanoparticules puis au solide,
- 4- dans le cas des nanoparticules, la composante de temps long gagne en importance lorsqu'on passe du DTAB, au SDS puis au TXR.

Il est vraisemblable que, dans le cas des nanoparticules tout comme du solide, les valeurs de temps caractéristiques relatives à la composante courte (50-80ps) sont attribuables à une espèce photochrome située dans un environnement rigide et sont en accord avec celles issues de la littérature^{5,6} et celles déterminées au cours du Chapitre 3 pour le composé P₁ en nanoparticules. Les autres composantes de temps sont, quant à elles, le propre d'espèces fluorescentes mais probablement non photochromes. A ce stade, la présence de plusieurs populations de particules aux propriétés photophysiques différentes peut être évoquée pour expliquer l'apparente complexité des déclinés de fluorescence. Il peut alors s'agir de populations différentes :

- 1- de conformations à l'instar de la solution,
- 2- de taille,
- 3- de phase cristalline.

Les paramètres 2 et 3 pourraient entraîner une différence de liberté de mouvement des molécules au sein des nanoparticules et donc à des propriétés photophysiques se rapprochant soit de la solution, soit du solide.

6.2.4 Evaluation du transfert d'énergie

Dans le cas de la solution, nous avons démontré par le suivi conjoint du taux de conversion et de la fluorescence qu'aucun transfert d'énergie entre la FO et la FF ne pouvait avoir lieu (6.1.2) au regard de la trop grande distance moyenne séparant les molécules au sein de cette phase. Dans le cas des suspensions colloïdales, la distance entre particules peut être considérée comme du même ordre de grandeur qu'en solution. Un transfert d'énergie entre particules est alors improbable. En revanche, sachant que les nanoparticules sont constituées d'une assemblée de molécules très proches les unes des autres, un transfert d'énergie peut alors raisonnablement avoir lieu au sein de ces édifices nanométriques. Dans cette optique, la corrélation entre la conversion due au photochromisme et la variation de fluorescence a été effectuée pour des suspensions colloïdales dans le DTAB (**Figure 6-19**) SDS (**Figure 6-20**) et TXR (**Figure 6-21**) de la même manière qu'en solution. Pour plus d'informations sur l'évolution des spectres d'absorption et d'émission pour chacun de ces échantillons, on se référera à l'Annexe 5.

Corrélation entre photochromisme et fluorescence

Pour les tensioactifs DTAB et SDS, il apparaît que, tout comme en solution, l'évolution de l'intensité de fluorescence suit linéairement celle du taux de conversion en fonction du temps (**Figure 6-19** et **Figure 6-20**), ceci démontrant l'absence de transfert d'énergie au sein des nanoparticules. Pour expliquer un tel résultat, la petite taille des particules dispersées dans le DTAB et le SDS (25-30nm) peut être avancée, une grande flexibilité des molécules au sein de la

matrice permettant un réarrangement des molécules comme pour la solution. Par conséquent, dans le cas de nanoparticules de faible dimension, un cas similaire à celui de la solution (Figure 6-3D) est constaté.

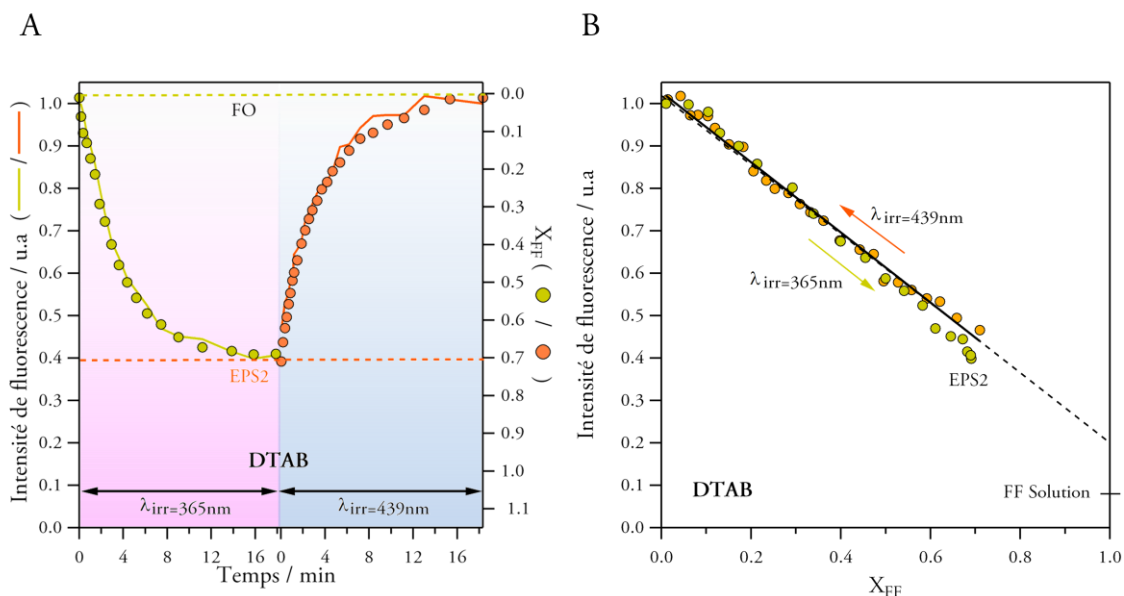


Figure 6-19: (A) Evolution de la fluorescence ($\lambda_{exc}=399nm$) avec le taux de conversion pour la réaction de cyclisation (en jaune) et de cycloréversion (en orange) pour une suspension colloïdale de nanoparticules de PF_1 dans le DTAB. (B) Evolution de l'intensité de fluorescence (aire sous la courbe) en fonction du taux de conversion X_{FF} . La ligne noire correspond à un ajustement numérique des points expérimentaux par une droite affine.

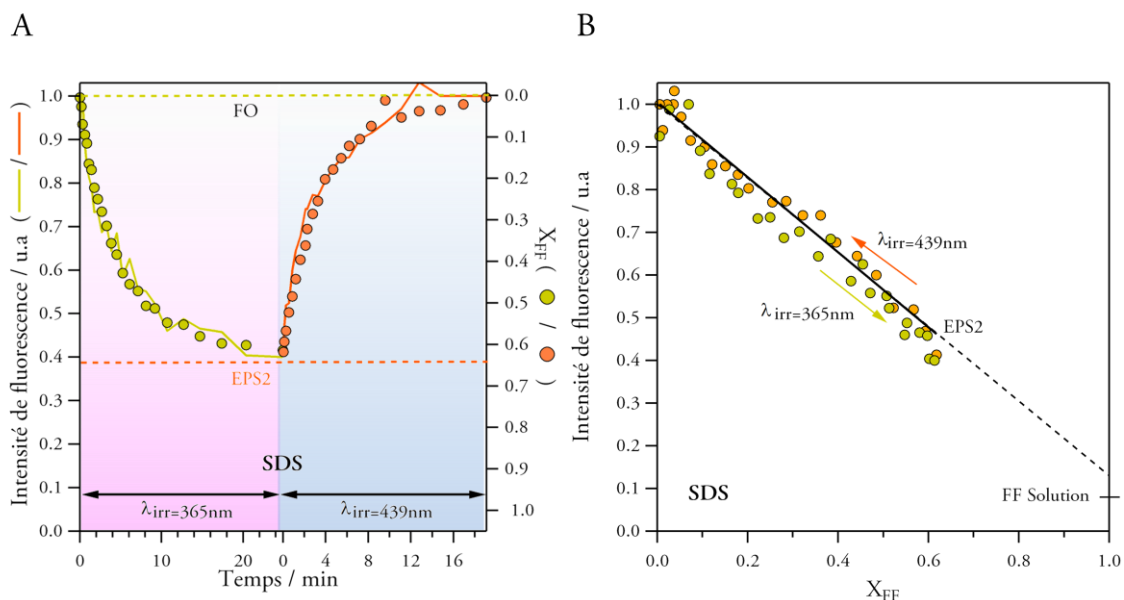


Figure 6-20: (A) Evolution de la fluorescence ($\lambda_{exc}=397nm$) avec le taux de conversion pour la réaction de cyclisation (en jaune) et de cycloréversion (en orange) pour une suspension colloïdale de nanoparticules de PF_1 dans le SDS. (B) Evolution de l'intensité de fluorescence (aire sous la courbe) en fonction du taux de conversion X_{FF} . La ligne noire correspond à un ajustement numérique des points expérimentaux par une droite affine.

Dans le cas du TXR, les particules obtenues sont de dimension plus importante (~200nm) que pour le DTAB et le SDS (paragraphe 6.2.2). Il apparaît que la fluorescence ne suit pas linéairement le taux de conversion (**Figure 6-21A**) et un écart à la linéarité (droite rouge) est observé (**Figure 6-21B**). Le comportement linéaire représenté par la droite rouge correspond au comportement suivi par des molécules isolées en tenant compte des résultats issus des déclin de fluorescence (paragraphe 6.2.3, **Tableau 6-2**) et en considérant que la population photochrome correspond uniquement à la population de temps court (a_1 , f_1). La valeur de a_1 indique la proportion de molécules photochromes et la fraction d'intensité, f_1 sa contribution à l'intensité de fluorescence globale. 41% des molécules photochromes contribuent à une diminution de 17% de l'intensité de fluorescence (trait plein rouge). La courbe en pointillé rouge est alors obtenue en considérant que toutes les molécules du milieu sont photochromes et constitue donc en une extrapolation de la courbe rouge en trait plein. On fera remarquer que ce type d'analyse peut être justifié par le fait que les déclin de fluorescence ont été intégrés sur la totalité du spectre et s'appuie sur l'hypothèse d'une structure rigide autour des molécules.

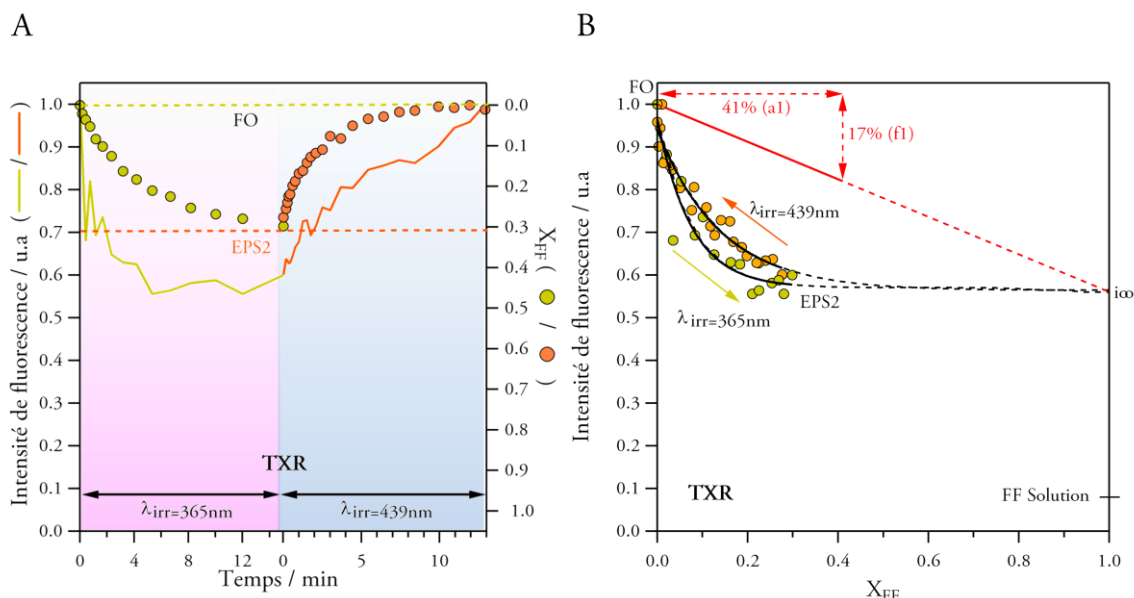


Figure 6-21: (A) Evolution de la fluorescence ($\lambda_{exc}=400nm$) avec le taux de conversion pour la réaction de cyclisation (en jaune) et de cycloréversion (en orange) pour une suspension colloïdale de nanoparticules de PF₁ dans le TXR. (B) Evolution de l'intensité de fluorescence (aire sous la courbe) en fonction du taux de conversion X_{FF} . Les courbes noires représentées sont des guides visuels et la courbe rouge a été tracée en tenant compte des résultats issus des déclin de fluorescence.

Ces constatations sont donc révélatrices d'un transfert d'énergie au sein des nanoparticules entre des molécules de FF (Accepteur) et de FO (Donneur) puisqu'une faible quantité de FF (faible conversion) conduit à une diminution importante de la fluorescence.

Quantification du transfert d'énergie intermoléculaire

Pour quantifier ce transfert d'énergie, l'évolution du rendement de transfert d'énergie intermoléculaire ϕ_{ET} en fonction du taux de conversion X_{FF} dans le cas de la réaction de cycloréversion (**Figure 6-22A**) est déterminée à partir de la **Figure 6-21B** à l'aide de la construction géométrique explicitée en Annexe 5 qui s'appuie sur l'équation suivante :

$$\phi_{ET} = 1 - \frac{I_f}{I_0} \quad \text{Équation 6-3}$$

où I_0 et I_f correspondent aux intensités de fluorescence respectivement en absence et en présence de transfert d'énergie.

L'Équation 6-3 est applicable lorsque la quantité de donneur est constante et l'inhibition de fluorescence totale. Toutefois, dans notre cas :

- 1- L'accepteur possède une fluorescence résiduelle ($i_{FF} \neq 0$).
- 2- L'intensité de fluorescence du donneur en absence de transfert n'est pas constante puisque dépend de X_{FF} .

L'Équation 6-3 devient :

$$\phi_{ET} = 1 - \frac{I_D}{I_D^0} = 1 - \left(\frac{1}{1 - X_{FF}} \right) \left(\frac{i_F - i_\infty}{1 - i_\infty} \right) \quad \text{Équation 6-4}$$

où I_D est la fluorescence du donneur en présence d'accepteur, I_D^0 la fluorescence du donneur en l'absence de transfert d'énergie, i_F l'intensité de fluorescence, X_{FF} le taux de conversion et i_∞ l'extrapolation à $X_{FF}=1$ de l'intensité de fluorescence pour une conversion complète de PF_1 dans l'hypothèse où le système ne serait constitué que de la population de PF_1 photochrome (Figure 6-21B).

Une modélisation de cette courbe à l'aide de l'Équation 4-4 (Chapitre 4, 4.2.2) correspondant à la courbe en pointillés de la Figure 6-22A. Elle a alors permis d'évaluer le rayon de Förster à $15,8\text{\AA}$ en considérant que $r=(C \times X_{FF})^{-1/3}$, C représentant la concentration dans le solide (obtenue à des résultats de diffraction de rayons X sur monocristal, cf Annexe 5). Par conséquent, selon l'Équation 4-3 (Chapitre 4, 4.2.2), un κ^2 de 2,45 a été calculé (cf Annexe 5). Finalement, le facteur d'amplification (FA) correspondant au nombre de molécules de la FO ayant transféré à leur énergie à la FF par molécule de FF a été déterminé grâce à l'équation suivante :

$$FA = \frac{\phi_{ET} \times (1 - X_{FF})}{(X_{FF})} \quad \text{Équation 6-5}$$

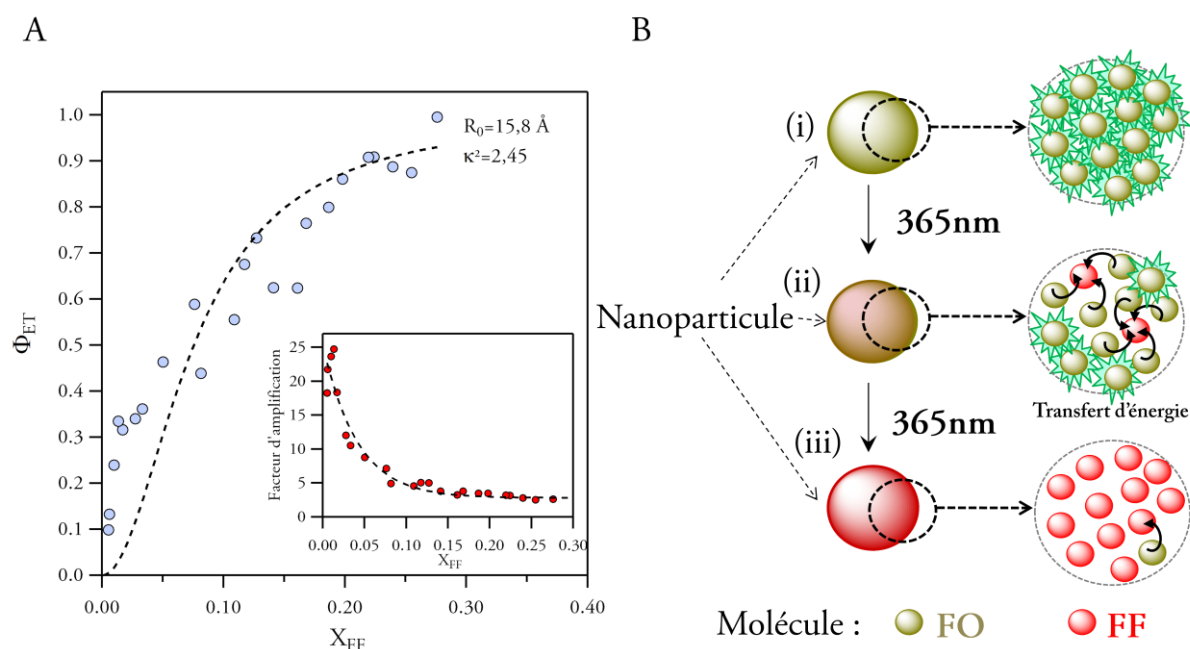


Figure 6-22 : (A) Evolution du rendement de transfert en fonction du taux de conversion dans le cas de la cycloréversion. La courbe en pointillé correspond à un ajustement numérique selon l'équation 4-4. En insert, évolution du facteur d'amplification en fonction du taux de conversion. (B) Représentation schématique du transfert d'énergie intermoléculaire au sein des nanoparticules.

L'évolution de FA en fonction de X_{FF} est tracée en insert de la **Figure 6-22A**. On note que FA est très important de l'ordre de 25 pour des valeurs de conversion faible ($<0,02$) puis que celui-ci chute drastiquement pour rejoindre une valeur assez faible après une conversion de 0,10. Cette évolution peut s'expliquer à l'aide du schéma de la **Figure 6-22B** de la manière suivante : (i) initialement, toutes les molécules sont sous la FO fluorescente, (ii) une petite proportion de FF est générée par une irradiation à 365nm, créant ainsi des accepteurs capables d'éteindre la fluorescence d'un nombre important de FO voisines et conduisant à un FA élevé et (iii) une irradiation prolongée conduit à la formation d'un nombre important d'inhibiteurs (FF) sans qu'un nombre important de FO ne subsiste dans le milieu, conduisant à un FA faible et tendant vers une valeur nulle.

Par ailleurs, la valeur élevée de R_0 et du facteur d'amplification (FA) pour des taux de conversion faible démontre la grande efficacité du transfert d'énergie. Au maximum, une molécule de FF peut donc inhiber près de 25 molécules de la FO. La valeur du κ^2 quant à elle reflète le caractère rigide de la matrice environnant les molécules au sein des nanoparticules car celui-ci se situe entre 0,66 (liquide) et 4 (solide organisé).

6.2.5 Conclusion et remarques

Nous avons donc vu que les nanoparticules issues de la photofragmentation du composé **PF₁** sont à la fois photochromes et fluorescentes. Plusieurs données relatives à ces processus sont récapitulées dans le **Tableau 6-3** pour la solution (MeCN), le solide et les nanoparticules dans différents tensioactifs.

Tensioactif	MeCN	DTAB	SDS	TXR	Solide
$\lambda_{\text{abs}_{\text{max}}}(\text{FO}) / \text{nm}$	317/359	319/359	316/350	319/358	-
$\lambda_{\text{abs}_{\text{max}}}(\text{FF}) / \text{nm}$	414	419	416	415	-
$\lambda_{\text{flu}_{\text{max}}}(\text{FO}) / \text{nm}$	505	470	485	470	520-538
Point isobestique	397	399	397	400	-
$\Phi_{\text{FO-FF}}/\Phi_{\text{FF-FO}}$	0,36/0,60	0,43/0,96	0,53/0,94	0,24/-	-/-
$\alpha(\text{EPS2})$	0,85	0,66	0,68	0,20	-
$\Phi_{\text{f}}(\text{FO})$	$5,0 \times 10^{-3}$	$1,4 \times 10^{-2}$	$1,7 \times 10^{-2}$	$3,1 \times 10^{-2}$	$3,0 \times 10^{-2}$ -0,2
Amplitude de photocommutation / %	70	50	40	35	-

Tableau 6-3 : Tableau récapitulatif des propriétés photophysiques des nanoparticules de PF₁ dans différents tensioactifs.

Tout d'abord, on peut noter que seules de faibles différences sont observables concernant les spectres d'absorption avec des valeurs de λ_{max} tant pour FF que FO assez proches entre la solution et les nanoparticules. Pour ce qui est des spectres d'émission, on observe un déplacement hypsochrome du λ_{max} d'émission, en passant du solide à la solution et aux nanoparticules.

Concernant le photochromisme, on peut observer que les valeurs de rendement quantique sont plus élevées en suspensions colloïdales qu'en solution tant pour $\Phi_{\text{FO-FF}}$ que $\Phi_{\text{FF-FO}}$, à l'exception du TXR pour lequel le rendement quantique est faible. On constate également que les suspensions colloïdales ont de meilleurs rendements quantiques de fluorescence que la solution, ceux-ci sont trois fois supérieurs pour le DTAB et le SDS et six fois supérieurs pour le TXR. Néanmoins, le contraste de fluorescence entre les FO et FF semble plus faible pour les nanoparticules que pour la solution.

De plus, il est de plus important de noter qu'en milieu aqueux les propriétés de fluorescence sont généralement plus faibles qu'en milieu organique.³ Les valeurs obtenues dans un mélange eau-tensioactif constitue donc une amélioration notable en comparaison de la solution (acétonitrile). Finalement, les différences de rendement quantique de fluorescence des nanoparticules pour les différents tensioactifs peuvent être interprétées par plusieurs facteurs tels qu'une différence de morphologie, de phase ou encore de taille des particules. Concernant ce dernier facteur, il est intéressant de constater qu'une corrélation directe entre la taille et la valeur du rendement quantique de fluorescence peut être établie dans le cas présent. L'émission est ainsi d'autant plus importante que la taille est élevée. Pour expliquer de tels résultats, Yasukuni et coll. ont démontré que l'inhibition de la fluorescence par le milieu aqueux environnant est un facteur prépondérant.⁴ L'augmentation du rapport surface/volume lorsque la taille des nanoparticules diminue permet donc d'expliquer une diminution de l'efficacité de fluorescence.

De plus, ces propriétés photophysiques se trouvent être intermédiaires entre celles de la solution et du solide, tant pour les rendements quantiques que pour la fluorescence résolue en temps. A cet égard, ces suspensions colloïdales peuvent être considérées comme de bons compromis entre les phases solides et solution.⁷

Dans cette partie, une attention particulière a été portée sur la fabrication et la caractérisation de nanoparticules de PF₁ par photofragmentation laser. L'influence du tensioactif sur la fabrication et les propriétés d'extinction des nanoparticules a été discutée. Des particules de 25, 30 et 200nm sont ainsi obtenues respectivement pour le DTAB, le SDS et le TXR. Une étude détaillée du photochromisme et de la fluorescence des suspensions colloïdales a été réalisée. La photocommutation de la fluorescence a été rendue possible dans tous les cas de par le caractère fluorescent et photochrome de ces suspensions colloïdales. Par ailleurs, sous cette forme, la fluorescence se trouve être plus élevée qu'en solution mais plus faible qu'en solide. L'échelle nanométrique peut alors être considérée comme une phase aux propriétés intermédiaires entre la solution et l'état massif. Finalement, un transfert d'énergie intra particule a été mis en évidence et quantifié à l'aide des mesures de fluorescence stationnaire et résolue en temps. Ce transfert se trouve alors très important dans le cas du TXR et absent pour le DTAB ou le SDS.

6.3 Etude de la dépendance en taille des propriétés photophysiques

6.3.1 Influence de la concentration sur la taille des nanoparticules

Jusqu'à présent, la quantité de composé introduite pour effectuer la photofragmentation a été fixée à une valeur arbitraire de 0,3mg tant pour P_1 (cf chapitre 2) que PF_1 . Les suspensions finales possèdent alors des extinctions finales de l'ordre de 1 à 2 suivant les composés et les conditions opératoires. Toutefois, dans l'optique d'une analyse des propriétés de fluorescence des suspensions colloïdales de PF_1 , une extinction inférieure à 0,1 s'avère nécessaire pour s'affranchir des effets de filtre interne en émission et excitation (cf Chapitre 4). En conséquence, la concentration se doit d'être assez faible ($\sim 2,0 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹) ce qui correspond à une masse introduite de 0,03mg. En ce qui concerne le tensioactif, sa concentration est fixe, [TXR]= $1,44 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹.

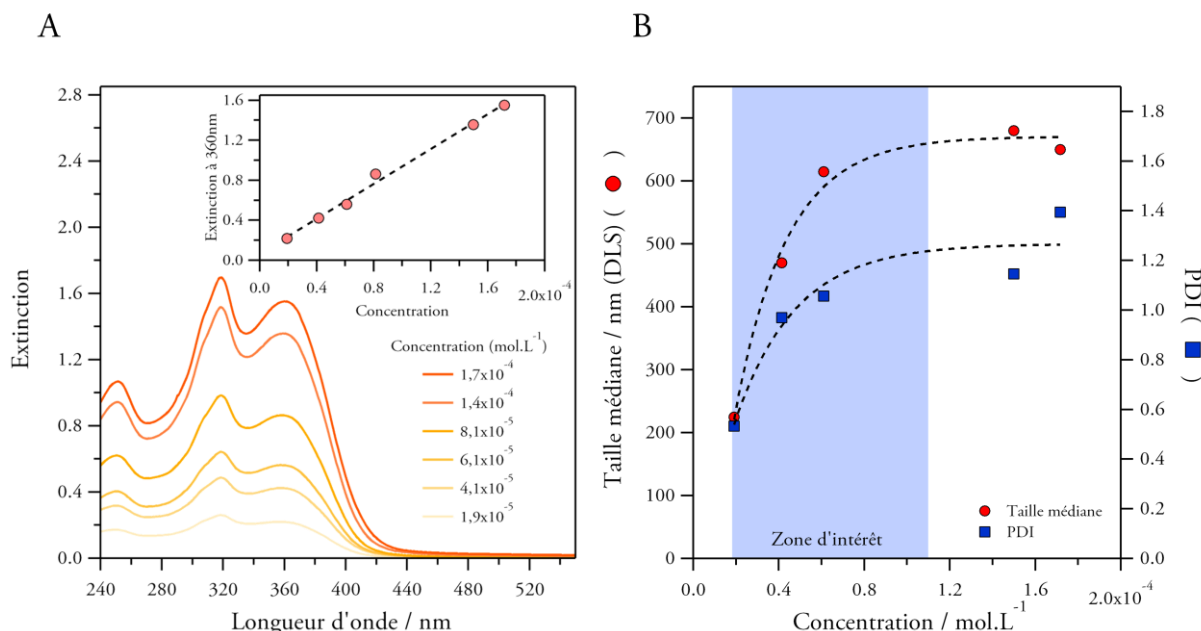


Figure 6-23 : (A) Spectre d'extinction de suspensions colloïdales de la FO du composé PF_1 issues d'une photofragmentation à 355nm pendant 10 minutes pour différentes concentrations. En insert, évolution de l'extinction à 360nm en fonction de la concentration. (B) Evolution de la taille médiane et du PDI déterminée par DLS en fonction de la concentration. La zone en bleu correspond à des concentrations utilisées lors de l'expérience décrite en 6.3.5.

Si, dans le cas du DTAB ou du SDS, il a été démontré (cf paragraphe 6.2.3) qu'aucune modification ni de propriétés photophysiques ni de taille des particules n'est engendrée par cette dilution, il en est tout autrement pour le TXR. Des suspensions nanoparticulaires pour différentes concentrations en composé PF_1 ont été réalisées par photofragmentation durant 10min. On note alors que l'extinction des suspensions pour la FO est proportionnelle à la masse de composé introduite (**Figure 6-23A**).^{*} En revanche, si l'on s'attache à l'évolution de la taille (déterminé par

^{*} La concentration correspond ici au rapport entre la quantité de matière de PF_1 introduite et le volume de la suspension

DLS), il apparaît que la taille médiane s'avère dépendante de la concentration (**Figure 6-23B**). En effet, on observe que pour des concentrations inférieures $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, la taille des particules semble augmenter linéairement avec la concentration avec des valeurs allant de 200nm à 600nm. Par contre, pour des concentrations supérieures à $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, la taille médiane semble indépendante de la concentration avec une valeur l'ordre de 600nm. On peut également remarquer que l'élargissement de la distribution quantifié par le PDI suit une évolution assez proche de celle suivie par la taille médiane. Pour plus d'informations sur les distributions en taille obtenues pour chaque concentration, on se référera à l'Annexe 5.

Cette variation de la taille avec la concentration constitue donc une voie intéressante dans l'optique d'une étude de la dépendance en taille des propriétés photophysiques.

6.3.2 Méthodologie employée

Il a été fait état dans le paragraphe précédent d'une influence de la concentration en composé sur la distribution en taille des nanoparticules issues d'une photofragmentation de PF_1 dans le TXR. Par conséquent, ceci a été mis à profit afin d'évaluer la dépendance en taille des nanoparticules.

La méthodologie adoptée est explicitée de manière schématique en **Figure 6-24**. Dans un premier temps, une photofragmentation laser à 355nm de PF_1 est effectuée pour différentes concentrations en composé, comprises entre $1,8 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ et $1,1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ et une concentration en tensioactif est fixe, $[\text{TXR}] = 1,44 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Il en résulte l'obtention de suspensions colloïdales de PF_1 dans un EPS noté EPSA. Une irradiation à 439nm permet alors de conduire ces nanoparticules dans l'état FO (suspensions I à VII). Dans un second temps, ces suspensions I à VII ont été diluées (suspensions I' à VII') afin de pouvoir :

1. Etudier la fluorescence dans de bonnes conditions avec une absorbance à 400nm inférieure à 0,1.
2. Obtenir une valeur fixe de l'absorbance à 313nm dans la perspective d'une étude du photochromisme des suspensions colloïdales dans des conditions comparables.

Les spectres d'absorption (étape A) et d'émission (étape B) de ces suspensions diluées (I' à VII') ont été enregistrés, ainsi que les déclins de fluorescence (étape C). Le photochromisme a pour sa part été étudié dans une dernière étape par photolyse continue ($\lambda_{\text{irr}}=313\text{nm}$ et $\lambda_{\text{em}}=365\text{nm}$) (étape D).

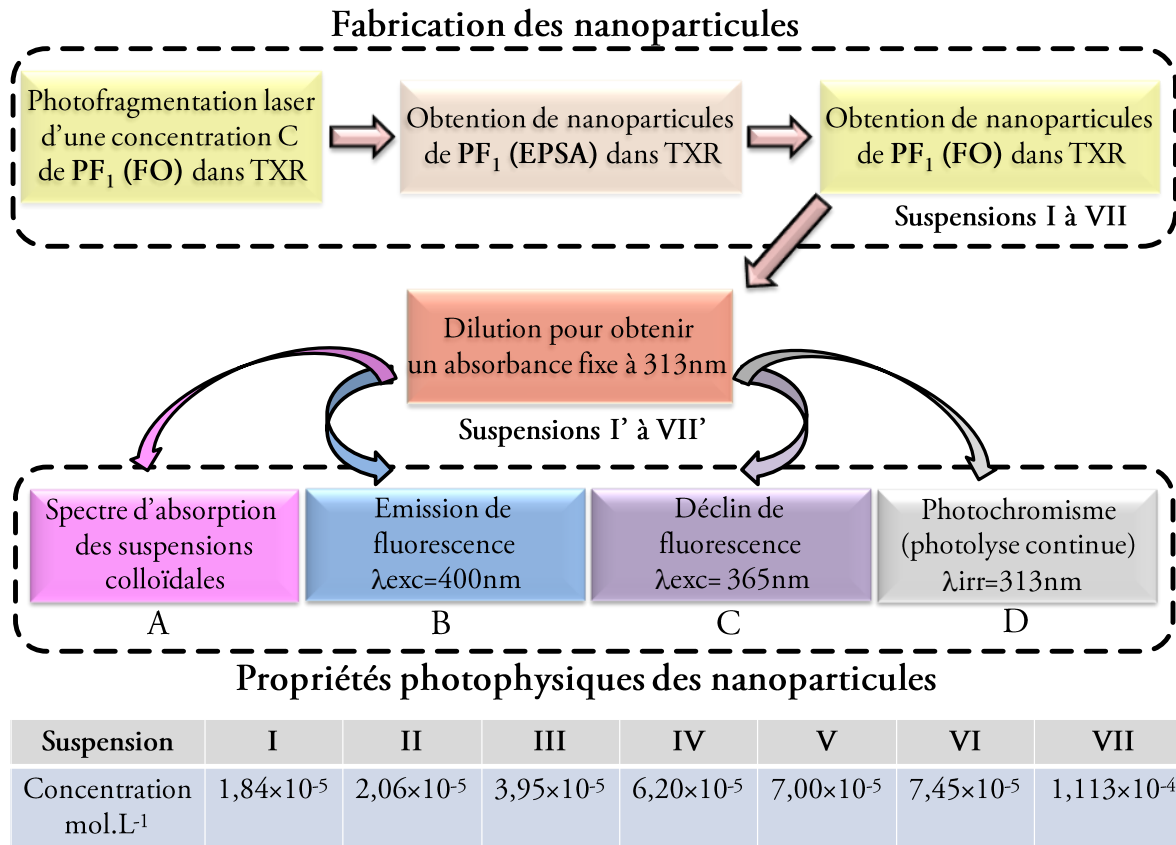


Figure 6-24: Schéma de principe de la méthodologie suivie afin d'évaluer la dépendance en taille des propriétés photophysiques.

Les concentrations pour les suspensions I à VII sont mentionnées en **Figure 6-24** et correspondent à des valeurs qui se situent dans la zone bleue de la **Figure 6-23B**. Il est intéressant de noter que, dans cet intervalle, la taille des nanoparticules varie très fortement avec la concentration.

6.3.3 Résultats des études stationnaires

Les spectres d'extinction des suspensions I à VII et I' à VII' sont donnés en **Figure 6-25A**. Avant dilution, l'extinction augmente avec la concentration de manière quasiment linéaire comme nous l'avons déjà vu au paragraphe précédent. Concernant les suspensions diluées I' à VII' (insert, **Figure 6-25A**), on note également une grande similitude dans l'allure des spectres et l'absorbance à 313nm est évaluée à $0,26 \pm 0,01$. Les spectres d'émission ($\lambda_{exc}=400nm$) des suspensions I' à VII' sont quant à eux détaillés en **Figure 6-25B**. Il est alors intéressant de noter un changement d'allure des spectres d'émission. En effet, à faible concentration (suspensions I' à III'), l'émission de fluorescence est constituée d'une bande centrée à 465nm alors que pour des concentrations plus élevées (suspension IV' à VII'), deux bandes à 465nm et 512nm sont observables. L'augmentation de la concentration conduit de plus à un accroissement de la bande d'émission centrée à 512nm.

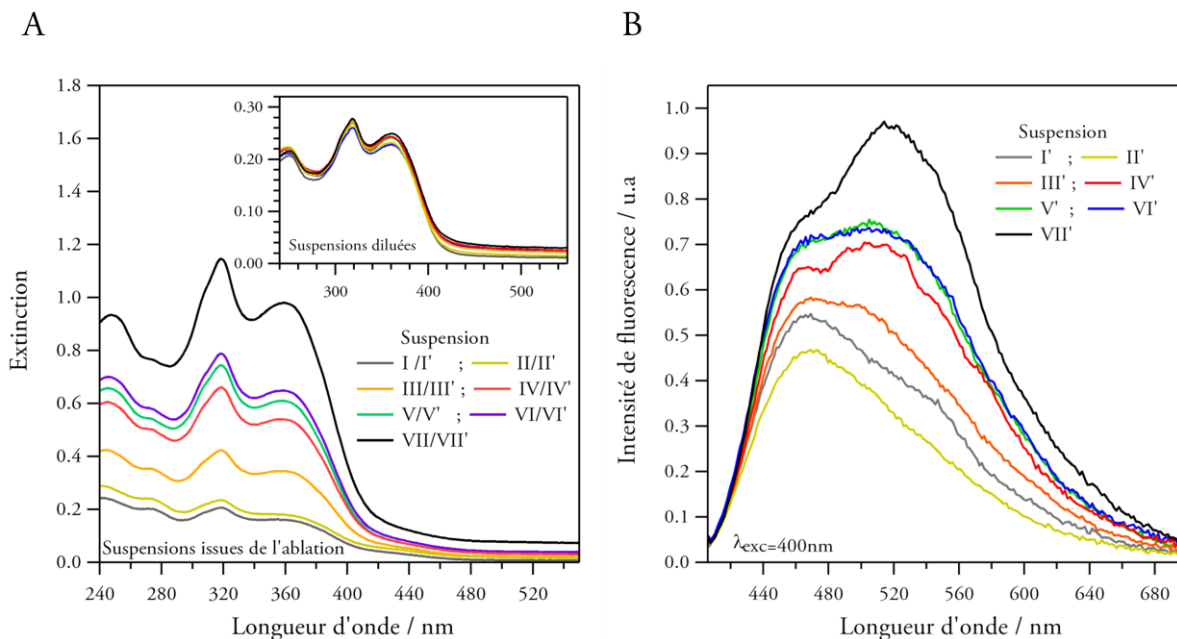


Figure 6-25: (A) Spectre d'extinction des suspensions colloïdales I à VII et I' à VII' (insert). (B) Spectres d'émission ($\lambda_{exc}=400nm$) des suspensions colloïdales I' à VII'.

6.3.4 Etude de l'émission de fluorescence

Le cas de la suspension IV' représente un cas intermédiaire pour lequel la contribution de chacune des bandes au spectre total semble assez proche. Les déclin de fluorescence enregistrés pour plusieurs longueurs d'onde d'observation ($\lambda_{exc}=365nm$) sont représentés en **Figure 6-26A**. (présence d'un monochromateur en sortie). De plus, l'analyse globale des déclin a permis de mettre en évidence trois temps caractéristiques (66ps, 191ps et 2,50ns). Les résultats des ajustements numériques sont détaillés dans le **Tableau 6-4** et l'évolution des fractions d'intensité avec la longueur d'onde d'observation tracée en **Figure 6-26B**.

On constate alors, pour des longueurs d'onde d'observation allant de 410-470nm : (i) des déclin très rapides, (ii) une contribution de temps long quasiment négligeable et (iii) une augmentation de l'importance de la composante de temps intermédiaire au détriment de celle à temps court avec la longueur d'onde. Pour des longueurs d'onde d'observation supérieures à 470nm, on note cette fois-ci un accroissement de l'importance de la composante de temps long simultanément à la diminution des contributions des deux autres composantes de temps. Au dessus de 540nm, plus aucune contribution du temps court n'est détectée. Ces observations semblent donc confirmer la présence de plusieurs populations de nanoparticules de nature et propriétés photophysiques différentes comme énoncé au paragraphe 6.2.3. En effet, la composante de temps court correspond à la population photochrome.

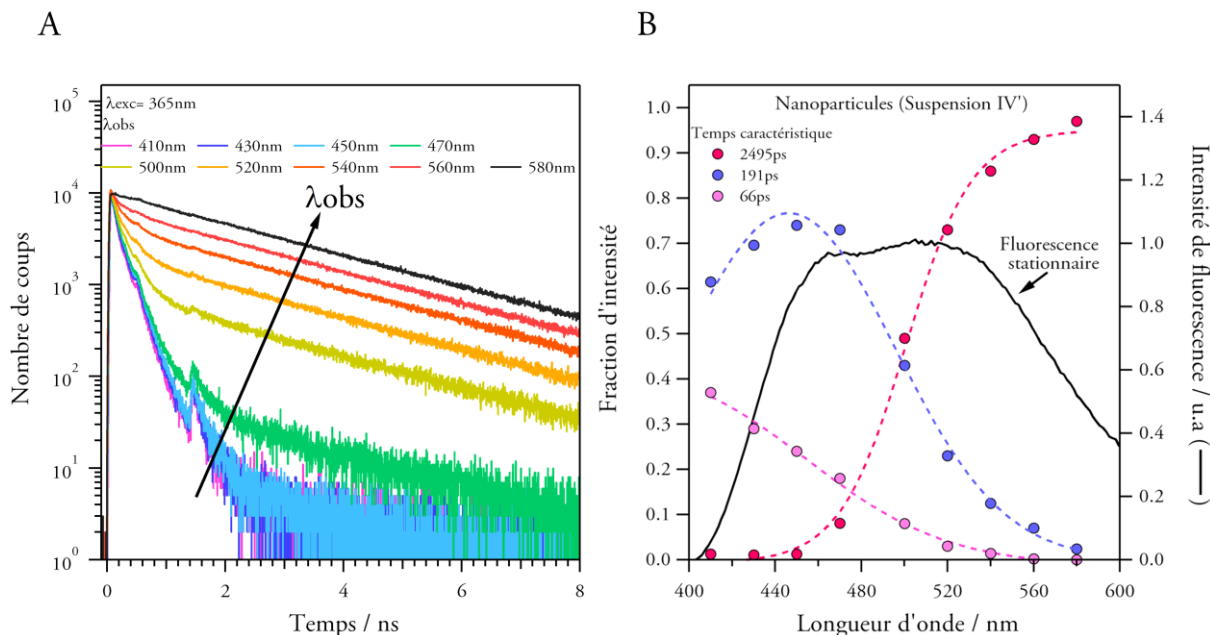


Figure 6-26: (A) Evolution des déclin de fluorescence ($\lambda_{exc}=365nm$) et (B) des fractions d'intensité pour plusieurs longueurs d'onde d'observation (de 410 à 580nm). Le spectre d'émission de fluorescence stationnaire est rappelé dans la figure (B).

λ_{em}/nm	$\tau_1=66ps$		$\tau_2=191ps$		$\tau_3=2495ps$		χ^2	χ^2_{global}
	a_1	f_1	a_2	f_2	a_3	f_3		
410	0,63	0,37	0,36	0,62	0,0006	0,011	1,27	1,16
430	0,55	0,29	0,45	0,70	0,0005	0,01	1,15	
450	0,49	0,24	0,51	0,74	0,0007	0,01	1,16	
470	0,42	0,19	0,57	0,73	0,005	0,08	1,31	
500	0,34	0,08	0,61	0,43	0,05	0,49	1,13	
520	0,27	0,04	0,59	0,23	0,14	0,73	1,08	
540	0,17	0,01	0,54	0,13	0,29	0,86	1,05	
560	0,04	0,002	0,46	0,07	0,50	0,93	1,08	
580	0,00	0,00	0,24	0,02	0,76	0,98	1,23	

Tableau 6-4: Récapitulatif des résultats issus des ajustements numériques des déclin de fluorescence s d'une suspension de type IV' pour plusieurs longueur d'onde d'émission.

Afin de compléter l'analyse précédente et d'identifier la présence d'une double bande de fluorescence, les spectres d'émission de fluorescence stationnaire obtenus pour la solution, le solide et les suspensions colloïdales avant et après photofragmentation ont confrontés (Figure 6-27). On remarque alors que tant pour la solution (éthanol) que le solide, le spectre d'émission est constitué d'une bande majoritaire avec des maxima respectifs de 465nm et 525nm. La comparaison entre la suspension I' (concentration très faible) et la suspension uniquement agitée montre la présence d'une bande supplémentaire pour cette dernière. Les bandes, situées à 465nm et 525nm, correspondent aux positions observées pour la solution et l'état solide.

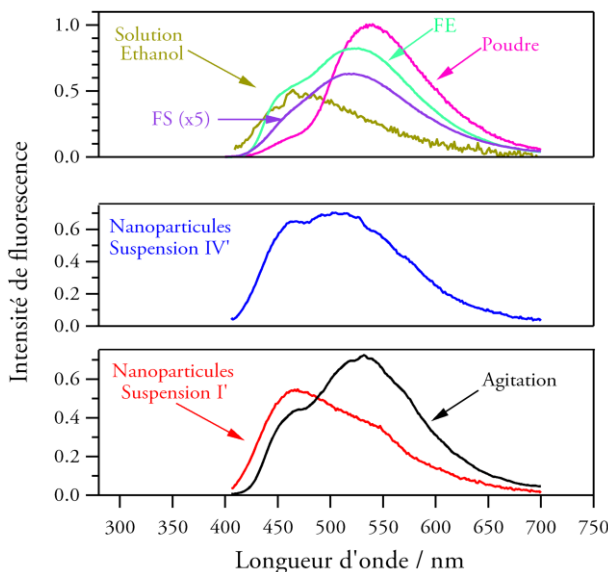


Figure 6-27 : Comparaison des spectres de fluorescence de la solution, du solide (poudre, FE et FS), d'une suspension de PF₁ (agitation, sans photofragmentation laser) et des nanoparticules.

On en déduit donc que les deux bandes d'émission observées dans le cas des nanoparticules sont donc attribuables à une polydispersité en taille des nanoparticules. Les particules de petite taille (émission centrée à 465nm) possèdent des propriétés photophysiques proches de la solution, puisque la composante de temps court correspond au photochromisme et est prépondérante pour $\lambda_{em} < 500\text{nm}$ (Figure 6-26B). Les particules de taille plus importante émettent pour leur part à 512nm et leur comportement se rapproche de celui de la phase solide car les composantes de temps plus longues sont très majoritaire (et lorsque $\lambda_{em} > 500\text{nm}$ (Figure 6-26B). Ces particules ne sont pas photochromes.

A ce stade, les différentes populations observées par l'étude des déclin de fluorescence (Figure 6-26) peuvent donc être interprétées comme étant différentes populations en taille de nanoparticules aux propriétés de fluorescence différentes.

6.3.5 Evolution comparée des propriétés photophysiques

En parallèle des mesures stationnaires présentées au paragraphe 6.3.3, les évolutions des propriétés de fluorescence et du photochromisme avec la concentration – et par conséquent la taille des particules – ont été effectuées afin d'établir la dépendance en taille des propriétés photophysiques ainsi que la corrélation entre le photochromisme et la fluorescence.

Fluorescence

De manière conjointe à la détermination de rendements quantiques de fluorescence à partir des spectres de fluorescence stationnaire de la Figure 6-25B, les déclin de fluorescence ($\lambda_{exc}=365\text{nm}$) ont été enregistrés sur tout le spectre (Figure 6-28A). Ces derniers ont été ensuite ajustés numériquement selon une analyse globale des déclin et les résultats mentionnés dans le Tableau 6-5. Des temps caractéristiques de 102ps, 233ps et 2,28ns sont alors apparus comme les plus adéquats avec des poids relatifs différents pour chaque suspension. On notera de plus la

valeur assez faible du χ^2 global (1,10), ce qui permet d'attester du bon accord des ajustements avec les données expérimentales. Les évolutions des fractions d'intensité issues de ces ajustements et du rendement quantique de fluorescence avec la concentration sont représentées en **Figure 6-28B**.

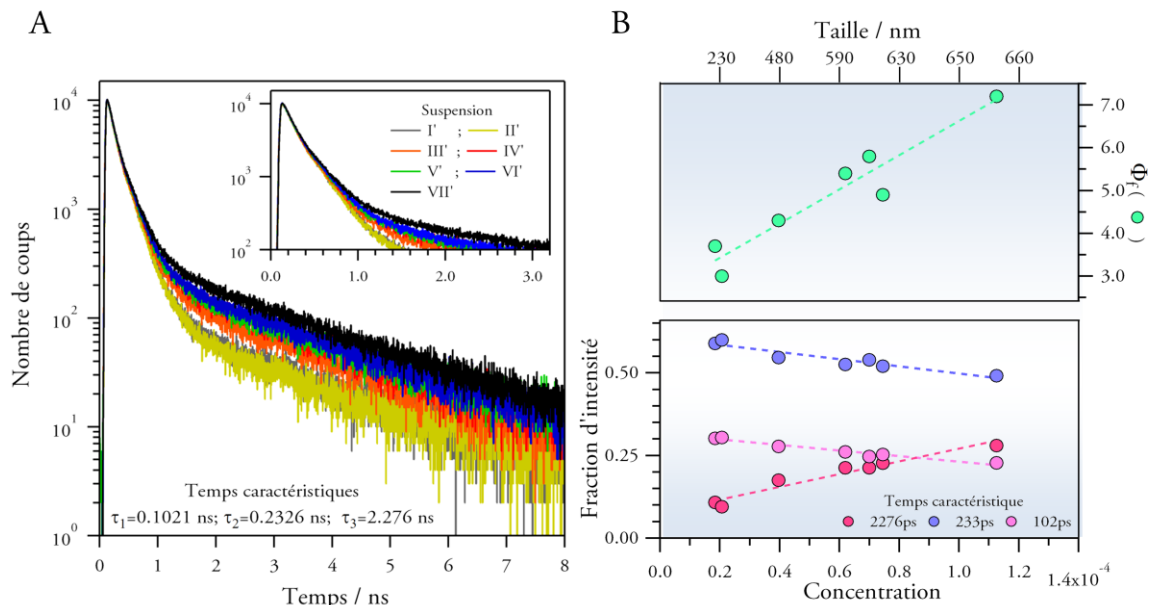


Figure 6-28 : (A) Déclins de fluorescence ($\lambda_{exc}=365$ nm) des suspensions I' à VII'. En insert, agrandissement sur les temps courts. (B) Evolutions conjointes du rendement quantique de fluorescence (partie basse) et des fractions d'intensité (partie haute) avec la concentration et la taille (suspensions I' à VII').

	$\tau_1=102$ ps		$\tau_2=233$ ps		$\tau_3=2276$ ps		χ^2	χ^2 global
	a_1	f_1	a_2	f_2	a_3	f_3		
Suspension I'	0,534	0,30	0,457	0,59	0,0086	0,11	1,12	1,10
Suspension II'	0,532	0,30	0,460	0,60	0,0074	0,10	1,22	
Suspension III'	0,528	0,28	0,456	0,55	0,0150	0,17	1,09	
Suspension IV'	0,520	0,26	0,460	0,53	0,0191	0,21	1,16	
Suspension V'	0,500	0,25	0,480	0,54	0,0193	0,21	1,08	
Suspension VI'	0,515	0,25	0,465	0,52	0,0207	0,23	1,08	
Suspension VII'	0,499	0,23	0,473	0,49	0,0276	0,28	1,05	

Tableau 6-5 : Récapitulatif des résultats issus des ajustements numériques des déclins de fluorescence des suspensions I' à VII'.

Dans un premier temps, une augmentation du rendement quantique de fluorescence avec la taille des nanoparticules peut être notée pour des valeurs allant de 3% à 7% (**Figure 6-28B**). Plusieurs explications peuvent être avancées pour justifier un tel comportement : (i) l'influence conjointe de l'inhibition de la fluorescence par le milieu aqueux et la variation du rapport surface/volume (comme dans le cas du paragraphe 6.2.3) et (ii) l'évolution des propriétés photophysiques vers celles du solide quand on augmente la taille des particules. Si maintenant l'on s'attache plus particulièrement à l'évolution des fractions d'intensités relatives à chaque temps caractéristique lors de l'augmentation de la taille (**Figure 6-28B**), on note une augmentation de la contribution

du temps long au profit des contributions des temps courts et moyens, qui pour leur part diminuent. Ces variations sont à rapprocher de celles observées au paragraphe 6.3.4 (**Figure 6-26B**) et peuvent donc être interprétées par la présence de plusieurs populations en taille et plus particulièrement de la variation de la proportion de chacune d'entre elles avec la concentration. Toutefois, à l'inverse du paragraphe 6.3.4, les déclin ont été ici enregistrés sur la totalité du spectre. Les évolutions observées peuvent alors se justifier par une augmentation de la proportion de grosses particules – de propriétés proches du solide – au détriment de plus petites – de propriétés proches de celle de la solution – lorsque l'on augmente la concentration.

Photochromisme

Le photochromisme des suspensions I' à VII' est évalué par le suivi de l'extinction à 365nm lors d'une irradiation à 313nm (**Figure 6-29A**). Les cinétiques obtenues sont alors ajustées numériquement (voir détails en Annexe 3) puis la pente de l'ordonnée à l'origine de ces ajustements est déterminée pour quantifier l'efficacité de la réaction de cyclisation (ϕ_{FO-FF}) (cf Annexe 3). En dernier lieu, le taux de conversion total (X_{FFtot}) a été calculé à partir des valeurs initiales et finales de l'extinction à 365nm. Ce dernier est ensuite rapporté à la quantité d'espèces photochromes dans le milieu en considérant que la population de temps court des déclin de fluorescence correspond aux espèces photochromes. On obtient ainsi X_{FF} par multiplication de X_{FFtot} par a_1 . Ce taux de conversion permet alors de déterminer ϕ_{FF-FO} (cf Chapitre 1). Son évolution, ainsi que celle de la pente à l'origine avec la concentration, sont données en **Figure 6-29B**.

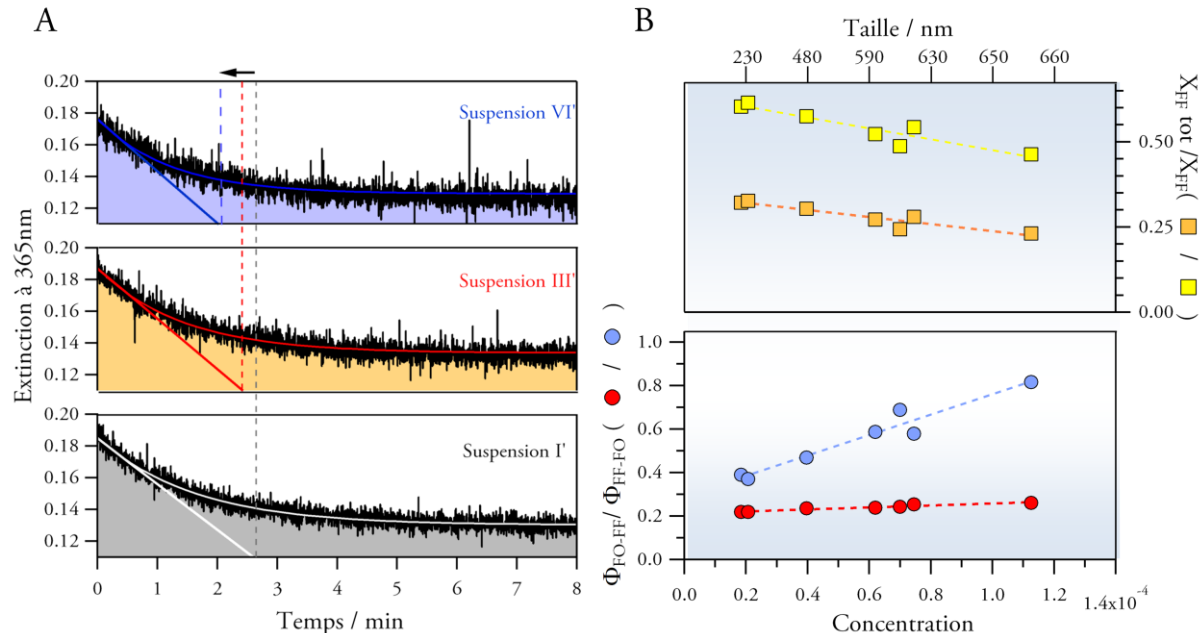


Figure 6-29: (A) Evolution de l'extinction à 365nm en fonction du temps (irradiation à 313nm) issue de l'expérience de photolyse continue pour les suspensions I', III' et VI'. Les courbes en couleur représentent le meilleur ajustement numérique et les tangentes à l'origine. (B) Evolution de ϕ_{FO-FF} et ϕ_{FF-FO} (partie basse) ainsi que $X_{FF tot}$ et X_{FF} avec la concentration et la taille des suspensions I' à VII'.

Il est alors intéressant de remarquer que le taux de conversion X_{FF} diminue avec la concentration, alors que Φ_{FO-FF} augmente (**Figure 6-29B**). Un tel comportement peut s'expliquer – en considérant les coefficients d'extinction molaire constants – par une augmentation conjointe de Φ_{FF-FO} de manière plus importante que celle de Φ_{FO-FF} (**Figure 6-29B**). Par conséquent, il en résulte qu'une augmentation de la taille des particules entraîne une augmentation de l'efficacité de la réaction photochrome. L'augmentation de Φ_{FF-FO} semble plus prononcée que pour Φ_{FO-FF} . La conséquence est la diminution du taux de conversion X_{FF} , ce qui se rapproche du comportement à l'état solide. On retrouve alors comme dans le cas de la fluorescence, l'idée qu'une augmentation de la taille conduit à un rapprochement des propriétés photophysiques avec celle du solide.

Phénomène d'agrégation des particules

En complément de l'étude précédente, une attention particulière a été portée à l'examen des spectres d'émission après une irradiation prolongée à 313nm (30min), les spectres d'absorption et d'émission ainsi que le déclin de fluorescence d'une suspension irradiée de la FO (à la suite d'une irradiation prolongée à 313nm puis d'une irradiation à 439nm) sont donnés en **Figure 6-30A** et sont comparés avec ceux de la suspension avant irradiation. Des images MEB de la suspension après irradiation prolongée ont par ailleurs été prises (**Figure 6-30B**). Plusieurs observations intéressantes peuvent alors être faites : (i) une augmentation du front de diffusion, (ii) une augmentation du rendement quantique de fluorescence (de 4,3 à 7,6%), (iii) l'apparition d'une bande à 525nm dans les spectres d'émission, (iv) une augmentation de la contribution du temps long dans le déclin de fluorescence et (v) la présence d'agrégats de nanoparticules au vu des images MEB. Ces constatations sont à rapprocher de celles de l'étude faites au paragraphe précédent et renforce donc l'idée d'une variation des propriétés photophysiques avec la taille des nanoparticules. Ces résultats apparaissent également cohérents avec la présence de plusieurs populations en taille au sein des suspensions.

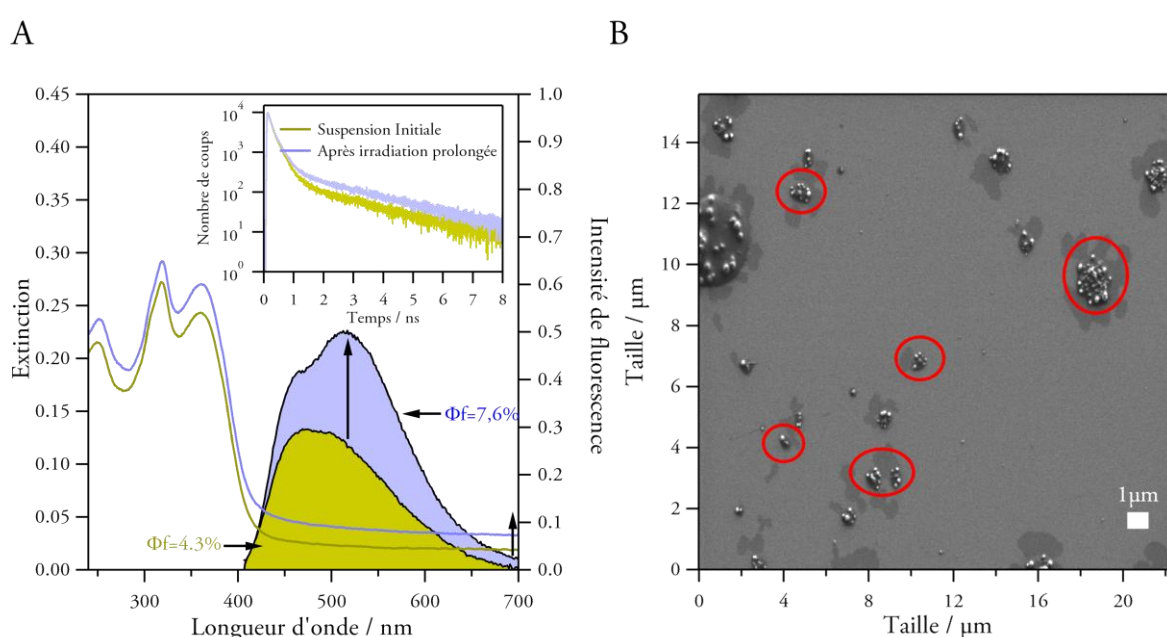


Figure 6-30 : (A) Comparaison des spectres d'extinction, d'émission et des déclin de fluorescence pour des suspensions de FO avant et après dégradation. (B) Image MEB d'une suspension après une irradiation prolongée. Les cercles rouges mettent en évidence la formation d'agrégats.

Conclusion

De ces résultats, nous pouvons déduire que plus la taille des particules s'accroît, plus l'efficacité du photochromisme et de la fluorescence augmente. Si l'on ajoute à cela l'augmentation de la composante de temps caractéristique long dans les déclinés de fluorescence, on peut alors considérer que, plus la taille des particules augmente, plus les propriétés photophysiques se rapprochent de celles du solide. En revanche, les particules de petites dimensions ont un comportement plus proche de la solution avec un taux de conversion plus élevé mais une fluorescence plus faible. L'évolution du rapport entre différentes populations de nanoparticules énoncée au paragraphe 6.3.4 peut alors permettre d'interpréter les déclinés de fluorescence observés. L'augmentation de la concentration conduit à la formation d'une quantité de plus en plus importante de particules de tailles importantes. Par ailleurs, dans le cas du composé PF₁, ces évolutions conjointes mettent en avant la corrélation entre le photochromisme et la fluorescence intervenant au sein de ce système.

Finalemnt, les différentes études permettent alors de conduire à deux hypothèses permettant d'expliquer la dépendance en taille des propriétés photophysiques ainsi que le comportement de type « solution » des petites particules et « solide » des particules de taille plus élevée. Ces deux hypothèses sont schématisées en **Figure 6-31** :

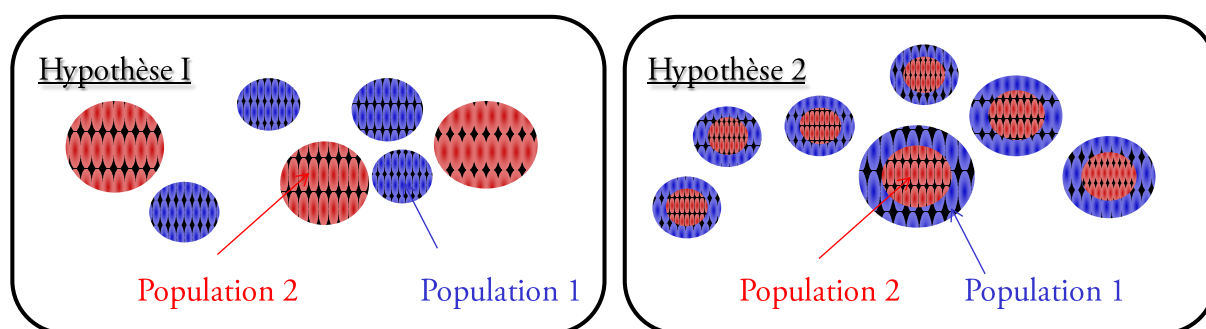


Figure 6-31 : Schéma de principe des différentes hypothèses envisagées pour expliquer l'évolution des propriétés photophysiques.

1. La différence de taille conduit à une différence de contraintes des molécules au sein des nanoparticules. Une faible taille favorise alors une plus grande flexibilité des molécules et on retrouve alors un comportement proche de la solution. Dans le cas des particules de taille plus élevée, la matrice est plus rigide et le comportement se rapproche de celui du solide.
2. Les nanoparticules sont constituées d'un cœur et d'une coquille de nature (cristallinité, conformation...) et de propriétés physiques différentes. Dans cette optique, le cœur posséderait des propriétés proches du solide et la coquille, proches de la solution. La différence de taille conduit à alors à une différence de rapport surface/volume. Dans le cas de grosses particules, le coeur prédomine et un comportement de type solide est observé, alors que pour les particules de petite taille, la surface est prépondérante, ce qui conduit à un comportement type « solution ».

Ces deux hypothèses apparaissent cohérentes avec les résultats issus des paragraphes 6.3.4 et 6.3.5 ainsi que la présence d'un transfert d'énergie intermoléculaire et la complexité des déclin de fluorescence. Toutefois, à l'heure actuelle, il apparait difficile d'évaluer la plus grande pertinence de l'une ou l'autre des hypothèses et rien n'exclut qu'elles puissent coexister. L'hypothèse évoquée au paragraphe 6.2.3 quant à la présence de plusieurs conformations reste quant à elle plus difficile à démontrer.

Lors de cette étude, nous avons tout d'abord mis en évidence que dans le cas du TXR, il est possible de moduler la taille des nanoparticules avec la concentration de composé PF₁. Puis, l'évolution des propriétés photophysiques avec cette dernière a été évaluée. L'étude de la fluorescence a ainsi permis de mettre en évidence la présence de plusieurs populations de propriétés photophysiques différentes. La comparaison des résultats obtenus en solution, en solide et en nanoparticules a ensuite permis de démontrer la présence de plusieurs populations en taille de nanoparticules. Finalement, l'évolution des propriétés avec la concentration a permis de confirmer les constatations précédentes et de corrélérer de manière évidente la taille avec les propriétés photophysiques. Il est également fait état dans ce chapitre d'une dépendance en taille des propriétés photophysiques ainsi que d'une corrélation entre le photochromisme et la fluorescence.

6.4 Conclusion et perspectives

Ce chapitre a donc été dédié à l'étude approfondie d'un diaryléthène de type « inverse », PF_1 , en solution, à l'état solide et sous forme de nanoparticules. Dans un premier temps, les propriétés photophysiques de la solution et du solide ont été exposées. Puis dans un second temps, le chapitre s'est porté sur la fabrication et l'étude de nanoparticules préparées par photofragmentation laser. Des particules de 25, 30 et 200nm ont été obtenues respectivement pour des suspensions dans le DTAB, le SDS et le TXR.

La photocommutation de la fluorescence par la réaction photochrome a été démontrée pour plusieurs cycles d'irradiation en nanoparticules avec une intensité de fluorescence plus élevée que pour la solution. Les suspensions colloïdales possèdent donc des propriétés ambivalentes entre la solution et le solide, ce qui en fait un bon compromis. Par ailleurs, dans tous les cas (solution, solide, nanoparticules), l'analyse par fluorimétrie impulsionnelle de la fluorescence de la FO fait état d'une apparente complexité des processus photophysiques mis en jeu puisqu'un ajustement par trois exponentielles discrètes est généralement nécessaire afin de reproduire les résultats expérimentaux. Une des hypothèses pour expliquer un tel comportement consiste en la présence de plusieurs populations de nanoparticules en fonction de leur taille ou de plusieurs populations de molécules au sein d'une nanoparticule.

Un transfert d'énergie intra particule a été mis en évidence dans le cas des suspensions colloïdales dans le TXR et ce processus s'est avéré en revanche absent dans le cas de la solution, du SDS et du DTAB. Une taille de particules suffisamment élevée se trouve être nécessaire pour qu'un tel phénomène ait lieu.

Finalement, dans le cas du TXR, la taille des nanoparticules dépend également de la masse en composé PF_1 introduite dans le milieu. Ceci a été exploité pour faire varier la taille des nanoparticules et étudier la dépendance en taille des propriétés photophysiques. L'examen attentif des spectres d'émission et des déclins de fluorescence a permis de démontrer la présence de plusieurs populations de nanoparticules et de corrélérer leurs propriétés photophysiques avec la taille. Finalement, une corrélation entre la fluorescence et le photochromisme a pu être démontrée.

Pour compléter cette étude, des mesures d'anisotropie de fluorescence pourraient être mises en œuvre afin d'évaluer la présence d'une éventuelle migration d'énergie au sein des nanoparticules. Des études en microscopie de fluorescence à un ou deux photons pourraient également s'avérer intéressantes.

Références

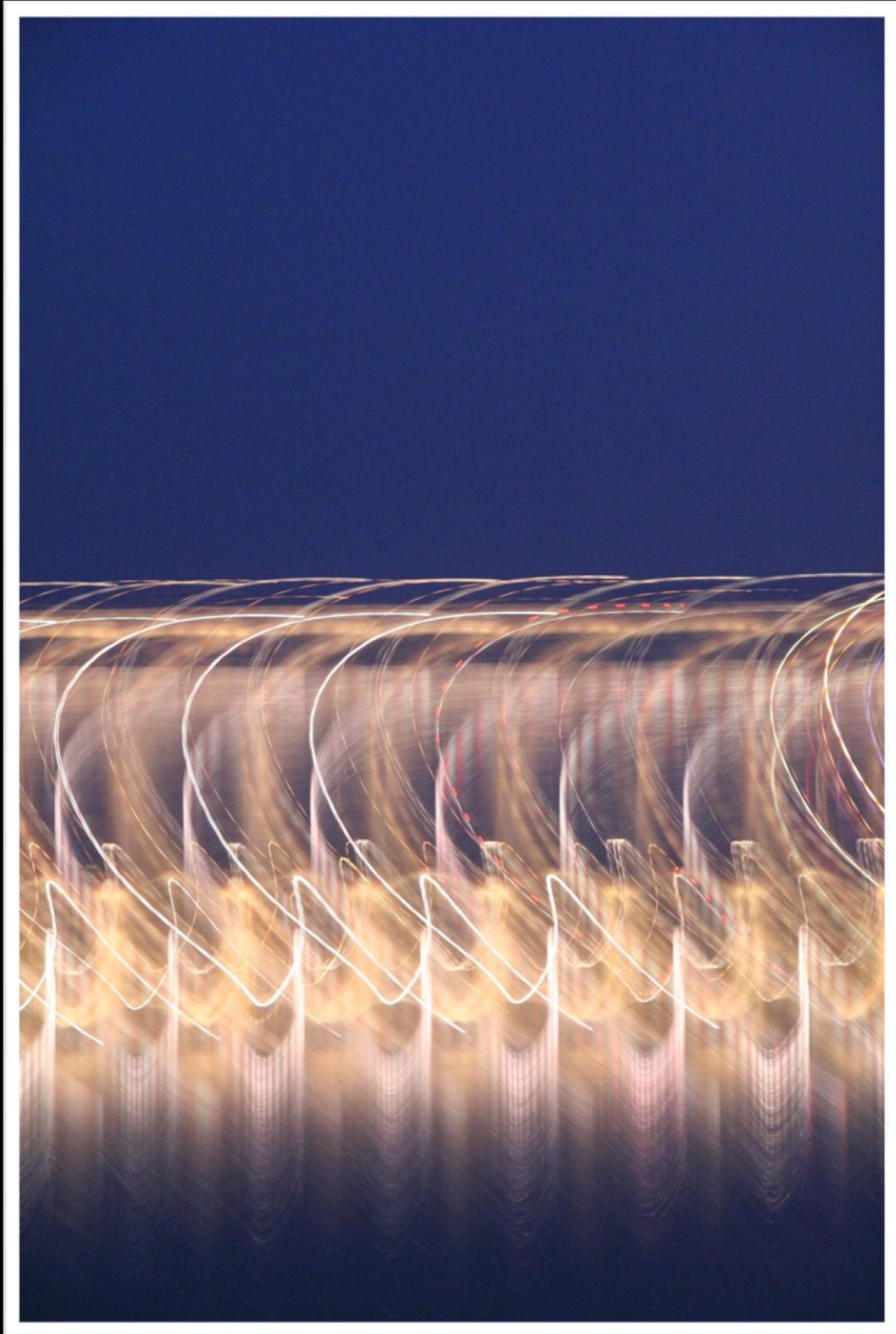
- (1) Giraud, M.; Leautic, A.; Charlot, M. F.; Yu, P.; Cesario, M.; Philouze, C.; Pansu, R.; Nakatani, K.; Ishow, E. *New Journal of Chemistry* **2005**, *29*, 439-446.
- (2) Kobatake, S.; Uchida, K.; Tsuchida, E.; Irie, M. *Chemical Communications* **2002**, 2804-2805.
- (3) Valeur, B. *Molecular Fluorescence. Principles and Applications*; Wiley-VCH: Weinheim, **2002**.
- (4) Yasukuni, R.; Sliwa, M.; Hofkens, J.; De Schryver, F. C.; Herrmann, A.; Mullen, K.; Asahi, T. *Japanese Journal of Applied Physics* **2009**, *48*.
- (5) Ishibashi, Y.; Tani, K.; Miyasaka, H.; Kobatake, S.; Irie, M. *Chemical Physics Letters* **2007**, *437*, 243-247.
- (6) Tani, K.; Ishibashi, Y.; Miyasaka, H.; Kobatake, S.; Irie, M. *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 11150-11157.
- (7) Piard, J.; Metivier, R.; Giraud, M.; Leautic, A.; Yu, P.; Nakatani, K. *New Journal of Chemistry* **2009**, *33*, 1420-1426.

Table des matières

Chapitre 6

Interaction entre photochromisme et fluorescence au sein de nanoparticules	241
6.1 Position du problème.....	241
6.1.1 Molécule étudiée.....	241
6.1.2 Etude des propriétés photophysiques en solution	242
6.1.3 Propriétés photophysiques de l'état solide	245
6.1.4 Objectifs	247
6.2 Etude des propriétés photophysiques des nanoparticules.....	248
6.2.1 Mise en œuvre expérimentale de la fabrication de nanoparticules.....	248
6.2.2 Influence du tensioactif dans la fabrication des nanoparticules.....	248
6.2.3 Etude photophysique des nanoparticules.....	254
6.2.4 Evaluation du transfert d'énergie.....	259
6.2.5 Conclusion et remarques.....	263
6.3 Etude de la dépendance en taille des propriétés photophysiques	266
6.3.1 Influence de la concentration sur la taille des nanoparticules.....	266
6.3.2 Méthodologie employée.....	267
6.3.3 Résultats des études stationnaires	268
6.3.4 Etude de l'émission de fluorescence.....	269
6.3.5 Evolution comparée des propriétés photophysiques	271
6.4 Conclusion et perspectives	277

Conclusion générale



Conclusion générale et perspectives

BILAN

Comme nous l'avons mentionné dans les **Chapitres 1** et **4**, malgré leur développement indéniable au cours de ces dernières années, les systèmes photochromes ont rarement été décrits de façon détaillée et quantitative à l'échelle nanométrique. Ce travail de thèse s'est concentré sur deux molécules diaryléthènes, P_1 et PF_1 . En particulier, nous avons travaillé sur l'apport du photochromisme dans la fabrication de nanoparticules par photofragmentation laser et réciproquement sur celui des nanoparticules au niveau des propriétés photochromes. D'autres aspects de nos travaux ont concerné la dépendance en taille des propriétés photophysiques ou encore l'exploitation des aspects « nano » et photochromes dans le transfert d'énergie, avec pour ambition d'apporter le maximum d'éléments quantitatifs. Le bilan est dressé dans les paragraphes suivants.

Dans un premier temps, dans le **Chapitre 2**, nous avons caractérisé la taille des nanoparticules de P_1 par plusieurs techniques (absorption UV-Visible, AFM, MEB et DLS). Un comportement de type « accordéon » de la distribution en taille lors de photofragmentation laser a été mis en évidence et des données allant dans le sens d'un mécanisme photothermique pour interpréter la formation de nanoparticules ont été apportées. Finalement, la compétition entre le photochromisme et la photofragmentation a été étudiée. L'énergie apportée par le laser se partage entre ces deux processus, dans des proportions qui dépendent de la fluence du laser. Pour terminer, le photochromisme du composé P_1 a été mis à profit pour mettre en œuvre des photofragmentations laser à différentes longueurs d'onde, mais également pour réaliser un photocontrôle de la photofragmentation laser par la réaction photochrome.

Suite à cette étape de fabrication, les propriétés photophysiques des suspensions colloïdales ont été étudiées et comparées à celles en solution.

Dans le **Chapitre 3**, la réaction de cycloréversion du composé P_1 a été étudiée tant en solution qu'en nanoparticules par spectroscopie transitoire UV-Visible. En solution, la présence d'un processus de Photochromisme Multiphotonique à Seuil (Multiphoton Gated Photochromism, MGP) a été démontrée lors d'une excitation de forte puissance par un laser pulsé picoseconde. Ce phénomène conduit à une amélioration de l'efficacité de la réaction ($\times 380$ par rapport à une irradiation stationnaire) par le peuplement d'états S_n hauts en énergie *via* une absorption à deux photons successifs. Les résultats obtenus en solution ont ensuite été comparés à ceux obtenus pour les suspensions colloïdales. Le même type d'exaltation de l'efficacité est mis en évidence, tant par excitation au laser femtoseconde que picoseconde. De plus, dans ce dernier cas, la réaction de cycloréversion se trouve être encore plus efficace qu'en solution. Un rendement quantique apparent de 0,2 est alors déterminé, représentant une amélioration de 2 ordres de grandeur par rapport à une irradiation stationnaire. D'après les résultats obtenus au cours de cette thèse, la présence d'un phénomène d'annihilation S_1-S_1 au sein des nanoparticules, conjointement

au MGP, est vraisemblablement responsable de cette exaltation. Ce résultat constitue la première mise en évidence d'un tel processus.

Dans le **Chapitre 5**, les propriétés photophysiques en solution d'un composé photochrome et fluorescent de type diaryléthène « inverse », PF₁, ont été étudiées et comparées à des calculs théoriques. En solution, la dépendance du rendement quantique de cycloréversion avec la longueur d'onde d'excitation a été montrée. Celles-ci ont, par ailleurs, permis de mettre en évidence la présence à l'état fondamental de plusieurs conformations de symétries différentes pour la FO.

Le **Chapitre 6** se situe dans la continuité du chapitre 5 : une étude conjointe des propriétés photophysiques de la solution, du solide et des nanoparticules de PF₁ a été réalisée. Des nanoparticules de 25, 30 et 200nm ont été obtenues en suspensions aqueuses, respectivement en présence de DTAB, de SDS et de TXR. Pour ce dernier, une dépendance de la taille des nanoparticules (obtenues par photofragmentation) avec la concentration en composé PF₁ dans le milieu a également été mise en évidence. La photocommutation de la fluorescence par la réaction photochrome a été démontrée dans le cas de la solution et des nanoparticules avec une fluorescence plus élevée pour ces dernières. Le solide s'est, pour sa part, avéré très fluorescent, mais non photochrome. Par conséquent, les suspensions colloïdales sont apparues comme un bon compromis entre ces deux phases. Par ailleurs, un transfert d'énergie intermoléculaire au sein des nanoparticules a été mis en évidence dans le cas des suspensions colloïdales dans le TXR et analysé par un modèle de type Förster. Une dépendance en taille des propriétés de fluorescence et de photochromisme a été démontrée et une corrélation claire a été dégagée entre ces deux processus.

PERSPECTIVES : APPROFONDISSEMENT DE NOTRE TRAVAIL

Une première série de perspectives concerne un approfondissement de notre travail. En effet, comme dans tout travail de recherche, chaque avancée apporte de nouvelles questions. Dans notre cas, des expériences ou analyses complémentaires seraient utiles pour lever quelques zones d'ombre ou conforter les interprétations de nos résultats.

D'une manière générale, il serait intéressant de pouvoir déterminer le caractère cristallin ou amorphe des nanoparticules obtenues par photofragmentation laser. Ces connaissances pourraient être très instructives afin de mieux comprendre le mécanisme de photofragmentation mais également les propriétés photophysiques des nanoparticules. Nous avons été freinés à cet égard par la faiblesse des quantités de matière mises en jeu, mais des analyses par diffraction de rayons X en suspension ou par nano-DSC seraient envisageables.

Concernant la fabrication des nanoparticules, une étude par spectroscopie transitoire (absorption et fluorescence) *in situ* pendant la photofragmentation laser pourrait être une source précieuse d'informations concernant le mécanisme de formation des nanoparticules. Par ailleurs, l'utilisation d'un laser accordable en longueur d'onde (Expérience A, **Figure 1**) pourrait permettre de généraliser l'étude de la dépendance en taille des particules avec la valeur du coefficient d'absorption molaire. Le protocole de photofragmentation laser pourrait être perfectionné, dans le but d'améliorer son efficacité et d'obtenir des nanoparticules de petites tailles. et/ou de maintenir la molécule photochrome dans la forme FO. Le montage présenté en **Figure 1** (Expérience B)

pourrait permettre de contrebalancer la formation de la FF: grâce à la présence du faisceau de deuxième harmonique (532nm), en plus de la troisième harmonique (355nm). Une autre possibilité afin de générer des nanoparticules de la FO serait d'effectuer la photofragmentation laser à l'aide d'un laser IR comme cela a été montré très récemment.¹

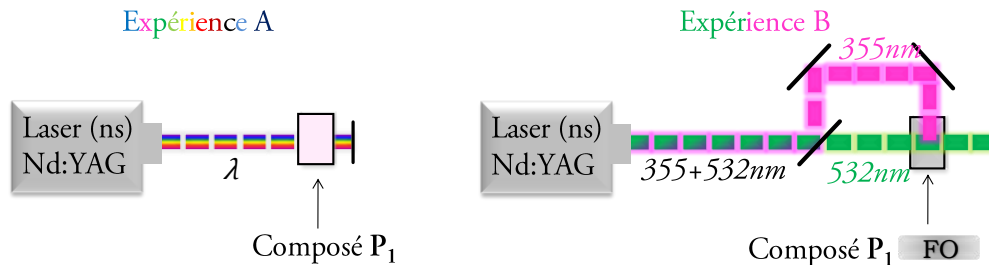


Figure 1 : Expériences de photofragmentation laser susceptibles d'être menées sur le composé P₁. (A) Utilisation d'un laser accordable et (B) perfectionnement du montage expérimental par double excitation laser.

Concernant les propriétés photophysiques, l'étude de la réaction de cycloréversion en solution du composé PF₁ pourrait être complétée par une analyse par spectroscopie transitoire UV-visible femtoseconde. Ainsi, des expériences pour plusieurs λ_{exc} (notamment 313nm, 365nm, 405nm et 439nm) pourraient être réalisées afin d'expliquer la dépendance en longueurs d'onde des rendements quantiques et de relier ces résultats avec les calculs théoriques. Egalement, une analyse de la dépendance en taille tant de l'annihilation S₁-S₁ (Chapitre 3) dans le cas du composé P₁ que le transfert d'énergie intermoléculaire au sein des nanoparticules (Chapitre 6) dans le cas du composé PF₁ pourrait être mis en œuvre. Les nanoparticules obtenues dans les suspensions en présence de TXR pourraient être déposées sur un substrat et étudiées par microscopie de particules uniques (Figure 2A). Un tel montage devrait permettre d'étudier simultanément les propriétés photophysiques et la taille de nanoparticules uniques par la combinaison de la microscopie et de l'AFM et analyser de manière plus directe la dépendance en taille des propriétés de fluorescence et de photochromisme. Des premiers tests préliminaires ont été effectués sur des nanoparticules de PF₁ et les premières images sont données en Figure 2B.

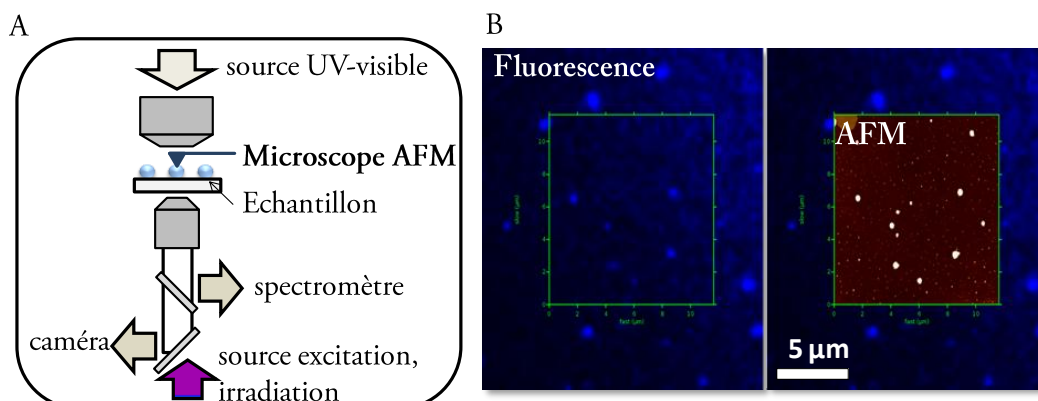


Figure 2: (A) Montage de microscopie-AFM permettant l'étude simultanée de la fluorescence et du photochromisme de particules uniques. (B) Image de microscopie de fluorescence (à gauche) et AFM (à droite) corrélées pour des nanoparticules de PF₁ extraites d'une suspension aqueuse contenant le TXR.

APPORT DANS LES PROBLEMES LIES A L'APPLICATION DES PHOTOCROMES,
EXTENSION VERS D'AUTRES SYSTEMES,

Finalement, les connaissances et résultats acquis lors de cette thèse permettent d'envisager la fabrication de nanoparticules d'autres composés organiques photochromes ou non photochromes par photofragmentation laser. Des premiers résultats (**Figure 3**) dans ce sens ont ainsi été obtenus sur des anils,² hexaarylbisimidazoles (HABI), d'autres diaryléthènes ou encore le pérylène diimide. Dans le cas des anils et HABI, la fabrication de nanoparticules a permis de moduler la cinétique de retour thermique, qui constitue un paramètre important dans l'utilisation des matériaux photochromes dans les systèmes ophtalmiques à transmission variable.

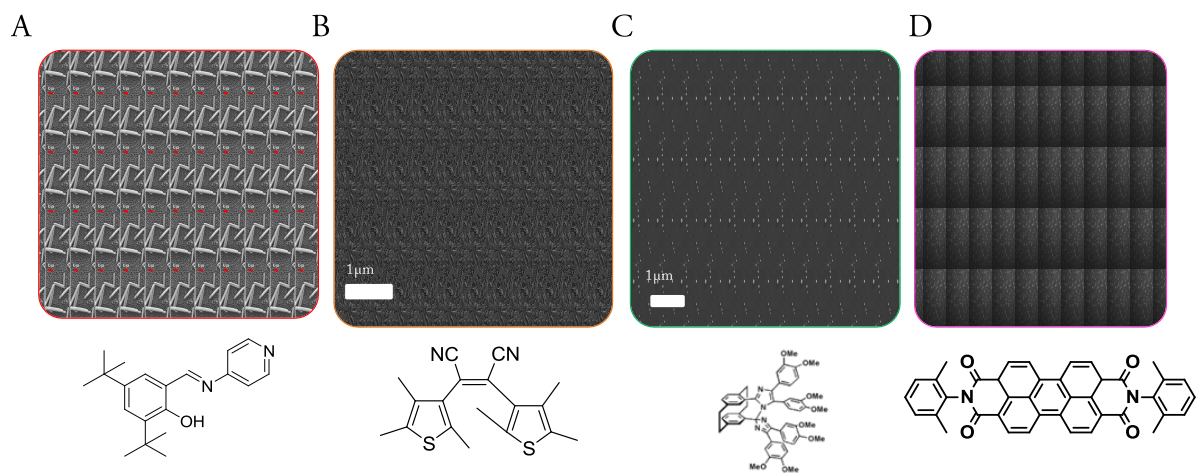


Figure 3: Nanoparticules de (A) anil,² (B) diaryléthène, (C) HABI et (D) pérylène diimide obtenues par photofragmentation laser.

Références

- (1) Yuyama, K.; Sugiyama, T.; Asahi, T.; Ryo, S.; Oh, I.; Masuhara, H. *Applied Physics a-Materials Science & Processing*, 101, 591-596.
- (2) Patra, A.; Metivier, R.; Piard, J.; Nakatani, K. *Chemical Communications* 2010, 46, 6385-6387.

