
Annexes

Annexe 1

Processus photophysiques fondamentaux

Dans cette annexe, plusieurs rappels de base sur les processus photophysiques intervenant dans le cadre de cette thèse : absorption, fluorescence...

7.1 Généralités

Déjà cause de débat entre Huygens et Newton au XVII^e siècle, la dualité onde-corpuscule est postulée par Louis De Broglie en 1924 afin de donner une représentation adéquate de la lumière. Cette théorie vient en aval des travaux de Einstein entrepris entre 1905 et 1917 au cours desquels il développe la notion de particules de lumière et le concept de « photons » (quanta d'énergie).¹ Un « photon » est alors une particule de lumière de charge et de masse nulle. Parallèlement, les premiers modèles de l'atome (Thompson, Rutherford, Bohr puis Sommerfeld) et les recherches menées par Rydberg introduisent la notion d'état excité en opposition à l'état fondamental. Cette notion est confirmée ensuite par l'avènement de la mécanique quantique de Schrödinger et les principes de Pauli ou encore les règles de Klechkovski et Hund qui de plus introduisent l'idée d'état électronique. Ces concepts sont par la suite étendus aux molécules suite aux travaux de Lewis, Hund, Mulliken, Slater ou encore Lennard-Jones et le développement de la théorie des Orbitales Moléculaire en 1933. L'interaction de la lumière avec une molécule peut alors conduire à l'absorption de ces photons : la molécule est alors excitée. L'ensemble des processus intervenant suite à l'excitation d'une **molécule sans interaction avec son environnement** à partir de son état fondamental sont répertoriés dans le diagramme de Perrin-Jablonski (Figure A1-1).^{2,3}

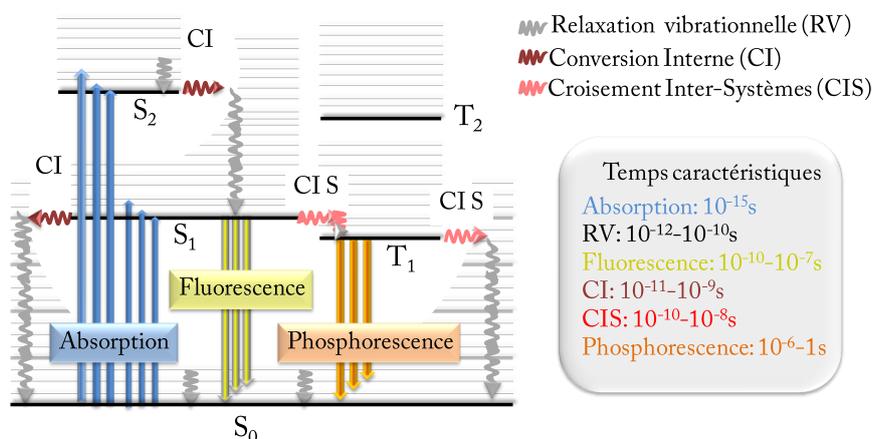


Figure A1-1 : Diagramme de Perrin-Jablonski.^{4,5}

Toutefois, une fois portée à l'état excité (M*), la molécule possède d'autres voies de désexcitation plus complexes qui ne sont pas détaillées dans ce diagramme comme par exemple

l'interaction avec l'environnement (solvant) ou avec d'autres molécules (Q) par transfert d'énergie ou d'électron (**Figure A1-2**).

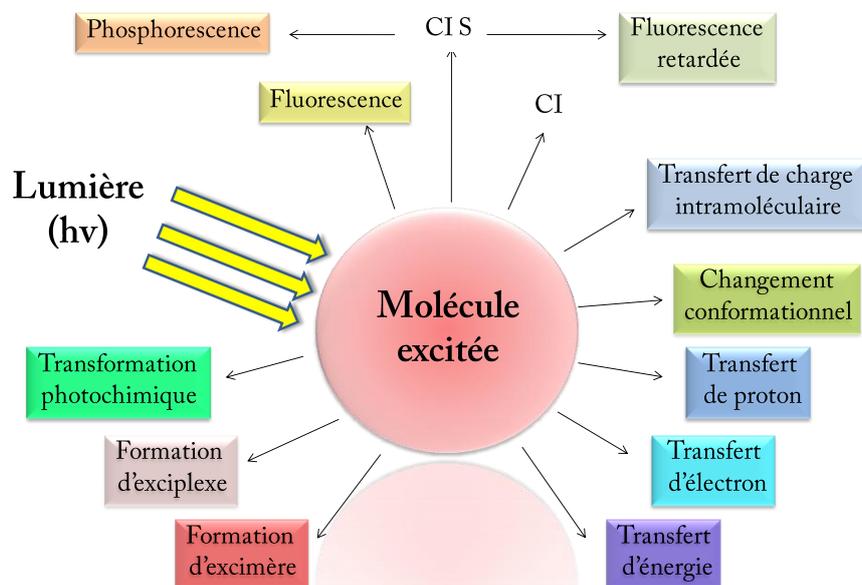


Figure A1-2 : Processus de désexcitation envisageables pour une molécule portée à l'état excité.^{4,5}

Parmi tous les processus mentionnés en **Figure A1-2**, nous rencontrerons les voies de désexcitation :

- par une transformation photochimique avec le photochromisme (Chapitres 1 à 3),
- par conversion interne lors de la photofragmentation laser (Chapitre 2),
- par la fluorescence (Chapitres 4 à 6),
- par transfert d'énergie (Chapitres 4 à 6).

Les deux premiers processus sont largement expliqués dans les chapitres correspondants. Après un rappel sur l'absorption, le processus de fluorescence est évoqué en détail.

7.2 Le phénomène d'absorption de la lumière

L'absorption est un phénomène très rapide (10^{-15} s) en comparaison des autres processus (**Figure A1-1**) notamment des vibrations moléculaires (10^{-10} - 10^{-12} s). De cette constatation découle l'approximation de Born-Oppenheimer : lors d'une transition électronique (réorganisation des électrons), les noyaux sont considérés comme fixes. Le principe de Franck-Condon – s'appuyant sur cette hypothèse – stipule qu'une transition électronique est plus susceptible de se produire sans modifications des positions des noyaux dans l'entité moléculaire et son environnement. L'état résultant est appelé état Franck-Condon et la transition prise en compte est une transition verticale.

En solution, l'absorption de la lumière se traduit par une décroissance exponentielle de l'intensité lumineuse incidente, selon la loi de Beer-Lambert (**Figure A1-3**) :

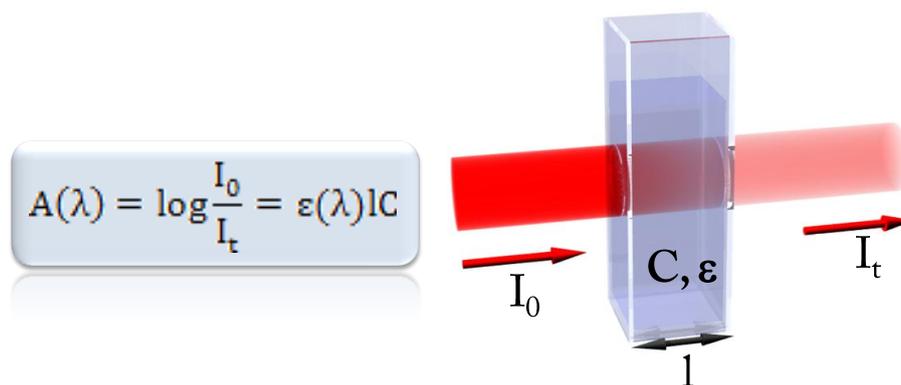


Figure A1-3 : Loi de Beer-Lambert.

où $A(\lambda)$ est l'absorbance à la longueur d'onde λ (sans unité), I_0 l'intensité du faisceau incident (en u.a), I_t l'intensité du faisceau transmis (en u.a), l le chemin optique (en cm), $\epsilon(\lambda)$ le coefficient d'absorption molaire à la longueur d'onde λ (en $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$) et C la concentration en chromophores (en $mol \cdot L^{-1}$).

7.3 Le phénomène de fluorescence

7.3.1 Introduction à la fluorescence moléculaire

Par conversion interne (processus non radiatif - CI) et relaxation vibrationnelle (processus non radiatif - RV), la molécule retombe vers le plus bas niveau vibrationnel de l'état électronique excité de plus basse énergie S_0 (respectivement S_1). Néanmoins, la conversion interne de S_1 vers S_0 est moins efficace que celle entre S_2 et S_1 en raison de la plus grande différence d'énergie entre les états.

Par conséquent, celle-ci entre en concurrence avec la transition entre S_1 et S_0 (retour vers l'état fondamental) accompagnée d'une émission de lumière appelée **fluorescence** et le croisement intersystème vers un état triplet (CIS). A partir de ce dernier une éventuelle émission de photon peut être observée lors du passage de l'état T_1 à l'état S_0 : la **phosphorescence**.

Dans le cas de la fluorescence – et de la phosphorescence – on parle alors de photoluminescence car le mode d'excitation consiste en l'absorption de photons. Ces phénomènes photophysiques sont à distinguer de l'incandescence liée à la chaleur, on parle ainsi parfois de lumière froide. Alors qu'au XIX^e siècle ces deux processus radiatifs n'avaient été distingués que de manière phénoménologique (la fluorescence disparaît quand cesse l'excitation alors que la phosphorescence perdure), nous savons maintenant que la distinction est fondée sur des critères photophysiques. En effet, la fluorescence provient de la relaxation radiative entre deux états de même multiplicité (S) de spin alors que la phosphorescence est une relaxation radiative entre deux états de multiplicités de spin différentes (S et T). La différence de durée d'émission (10^{-10} - 10^{-7} s pour la fluorescence et 10^{-6} -1s pour la phosphorescence) s'explique par les règles de Laplace qui stipulent que les transitions entre états de multiplicités différentes sont interdites. De la différence d'ordre de grandeur des temps caractéristiques des processus mis en jeu dans ce diagramme découle également la loi empirique de Kasha. Celle-ci stipule qu'après l'absorption d'un photon dans l'état fondamental et le peuplement résultant des états excités, l'émission

radiative qui s'ensuit (fluorescence ou phosphorescence) se fait depuis l'état excité de plus basse énergie.

Par l'intermédiaire du diagramme de la **Figure A1-1** on retrouve également les observations sur les longueurs d'onde d'excitation et d'émission faites conjointement par Herschel et Stokes respectivement pour la phosphorescence et la fluorescence. En effet, il apparaît que le spectre de fluorescence est généralement situé à des longueurs d'onde plus grandes que celles du spectre d'absorption (soit à des énergies plus basses car une partie de l'énergie est dissipée par relaxation vibrationnelle de l'état excité. On définit alors le déplacement de Stokes comme l'écart entre le maximum d'absorption et le maximum d'émission relatif à un même état excité. Ce dernier dépend fortement du solvant utilisé et de la géométrie intrinsèque de la molécule.

Le diagramme de Perrin-Jablonski représente donc une vision synthétique de l'ensemble des processus photophysiques mis en jeu après l'excitation d'une molécule dans son état fondamental. Il permet de plus d'expliquer les phénomènes de fluorescence et de phosphorescence en termes de transitions énergétiques et d'expliquer quelques caractéristiques de ces processus entrevues avant le XX^e siècle. D'autres grandeurs caractéristiques propres aux phénomènes de photoluminescence sont exposées par la suite.

7.3.2 Grandeurs caractéristiques de la fluorescence

Une simplification du diagramme de Perrin-Jablonski permet d'introduire les différentes constantes de vitesses relatives aux différents processus pour une molécule en solution (**Figure A1-4**).

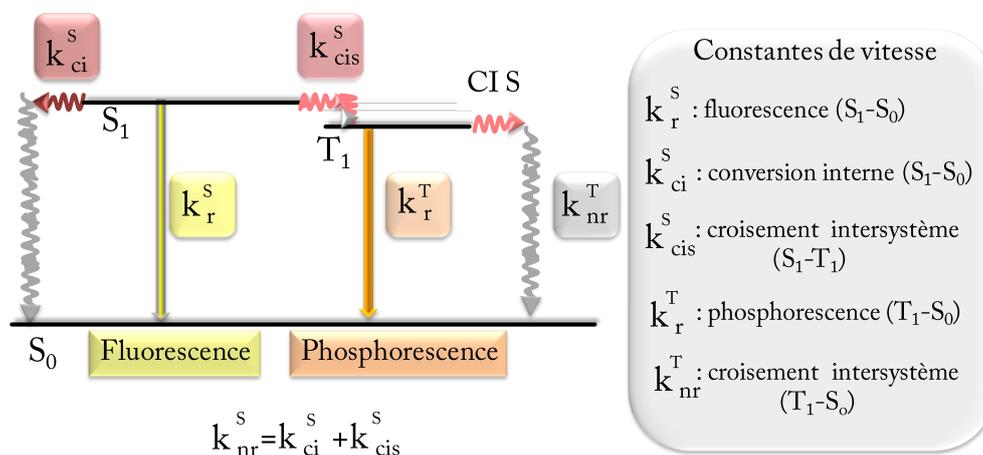


Figure A1-4 : Constantes de vitesse des différents processus de relaxation de S₁.^{4,5}

La **durée de vie** correspond au temps moyen de résidence des molécules à l'état excité. Dans le cas de nombreux composés, le déclin de fluorescence est monoexponentiel : si N₀ molécules sont portées à l'état excité par une impulsion lumineuse infiniment courte à l'instant t=0, le nombre N de molécules à l'état excité à l'instant t est donné par la relation :

$$N(t) = N_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \text{ avec } \tau = \frac{1}{k_r^S + k_{nr}^S} \text{ où } k_{nr}^S = k_{ci}^S + k_{cis}^S$$

Équation A1-1

où k_r^S , k_{nr}^S , k_{ci}^S et k_{cis}^S sont respectivement les constantes de vitesse de désactivation radiative, de désactivation non radiative, de conversion interne et de croisement intersystème.

Le **rendement quantique de fluorescence**, noté ϕ_f , est la fraction de molécules excitées à l'état S_1 relaxant à l'état fondamental S_0 en émettant un photon. Il permet de caractériser l'importance relative de l'émission de fluorescence par rapport aux autres processus de désactivation. Il s'exprime alors simplement comme le rapport entre le nombre de photons émis et le nombre de photons absorbés mais peut également être formulé à l'aide des constantes de vitesses des processus de désactivation (Équation A1-2).

$$\phi_f = \frac{\text{nbre de photons émis}}{\text{nbre de photons absorbés}} = \frac{k_r^S}{k_r^S + k_{nr}^S} = k_r^S \tau_S$$

Équation A1-2

$$\frac{\phi_f}{\tau_S} = k_r^S \text{ et } \frac{1 - \phi_f}{\tau_S} = k_{nr}^S$$

Équation A1-3

Connaissant les valeurs de ϕ_f et de la durée de vie τ_S , accessibles par l'expérience, les valeurs des différentes constantes de vitesse k_r^S et k_{nr}^S peuvent être calculées (Équation A1-3). La constante d'appareil et l'intensité incidente étant pratiquement impossible à déterminer, le rendement quantique de l'échantillon à caractériser est déterminé par comparaison avec celui d'un composé fluorescent de référence dont le rendement quantique est connu suivant l'Équation A1-4 :

$$\frac{\phi_f}{\phi_{fr}} = \frac{n^2}{n_R^2} \times \frac{\int_0^\infty I_f(\lambda_E, \lambda_F) d\lambda_F}{\int_0^\infty I_{fr}(\lambda_E, \lambda_F) d\lambda_F} \times \frac{1 - 10^{-A_R(\lambda_E)}}{1 - 10^{-A(\lambda_E)}}$$

Équation A1-4

où ϕ_f est le rendement quantique de fluorescence de la molécule d'intérêt, ϕ_{fr} est le rendement quantique de fluorescence de la molécule de référence, n et n_R les indices de réfraction du solvant contenant respectivement l'échantillon à mesurer et la référence, I_f et I_{fr} les intensités de fluorescence et A et A_R les absorbances à la longueur d'onde d'excitation. L'intégration de l'intensité de fluorescence à la longueur d'onde d'excitation pour toutes les longueurs d'onde d'émission correspond à l'aire sous la courbe du spectre de fluorescence.

Dans le cas de l'étude d'une solution très diluée en fluorophores, l'intensité de fluorescence I_f est proportionnelle à la concentration de la molécule et suit l'Équation A1-5 :

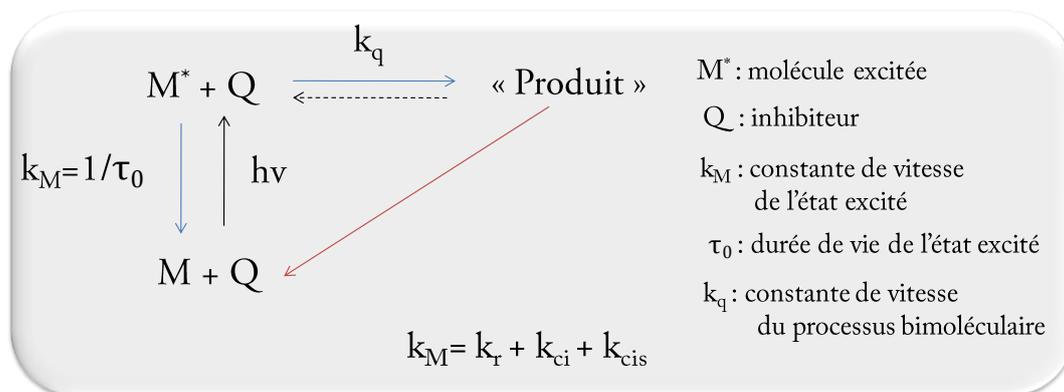
$$I_F = klI_0(\lambda_{exc})\phi_F \varepsilon(\lambda_{exc})C$$

Équation A1-5

où k est une constante d'appareil (sans unité), l le chemin optique (en cm), I_0 l'intensité du faisceau incident molaire à la longueur d'onde d'excitation λ_{exc} (en u.a), ϕ_F le rendement quantique de fluorescence de la molécule (sans unité), l le chemin optique (en cm), $\varepsilon(\lambda)$ le coefficient d'absorption molaire à la longueur d'onde d'excitation λ_{exc} (en $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$) et C la concentration en fluorophores (en $mol \cdot L^{-1}$). Il est important de faire remarquer que cette intensité est dépendante de l'appareil et du solvant choisi car le rendement quantique et le coefficient d'absorption molaire sont aussi fonctions du solvant (polarité, liaison hydrogène...).

7.3.3 Processus d'extinction de la fluorescence

D'une manière générale, il est important de noter qu'aux processus de désexcitation **intrinsèque** (fluorescence, conversion interne CI, croisement intersystème CIS) peuvent venir s'ajouter des processus **extrinsèques** provenant de l'interaction avec une autre molécule (Q). Les constantes de vitesses (resp durée de vie) symbolisées par k_M (resp τ_0) se trouvent être modifiées par la création d'une voie de désexcitation lié au processus bimoléculaire intervenant entre M^* et Q et symbolisé par k_q (**Figure A1-5**). Les principaux processus photophysiques intermoléculaires qui sont responsables d'une voie supplémentaire de désexcitation sont : collision avec un atome lourd (I, Br...) ou un composé, la formation d'excimère ou exciplexe, des transferts d'électron, charge et d'énergie. On note de plus que la plupart d'entre eux mettent en jeu un transfert rapide d'un donneur (D) vers un accepteur (A).

Figure A1-5 : Processus de désexcitation à partir de l'état S_1 .^{4,5}

Si l'on considère maintenant que la molécule M est intrinsèquement fluorescente, l'interaction avec l'entité externe Q peut entraîner une modification des caractéristiques de la fluorescence (durée de vie et/ou rendement quantique) de l'état M^* . D'une part, l'intensité de fluorescence décroît plus rapidement en présence de Q (durée de vie plus courte) et d'autre part le rendement quantique diminue, entraînant une perte d'intensité de fluorescence. On parle alors d'**extinction** (ou d'inhibition) de fluorescence.

Références

- (1) Einstein, A. *Annalen der Physik* **1905**, *17*, 132.
- (2) *New Trends in Fluorescence Spectroscopy, Applications to Chemical and Life Sciences*; Valeur, B.; Brochon, J.-C., Eds.; Springer-Verlag: Berlin, 2001.
- (3) Lakowicz, J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*; third ed.; Springer-Verlag: New York, 2006.
- (4) Valeur, B. *Molecular Fluorescence. Principles and Applications*; Wiley-VCH: Weinheim, 2002.
- (5) Valeur, B. *Invitation à la fluorescence moléculaire*; De Boeck: Bruxelles, 2004.

Table des matières

Annexe 1

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

Méthodes expérimentales

Dans cette annexe, des informations sur les solvants, les conditions d'irradiation et la fabrication des films minces sont explicités dans une première partie. Puis dans une deuxième partie, le détail des appareils et l'exploitation des mesures spectroscopiques sont évoqués. Finalement, la dernière partie est consacrée aux protocoles de fabrication des nanoparticules et aux appareils utilisés pour la caractérisation de ces dernières.

8.1 Généralités

8.1.1 Solvants

Les solvants organiques employés lors de mesures photophysiques (acétonitrile, chloroforme, diméthylsulfoxyde, éthanol, hexane, tétrahydrofurane) sont de pureté spectrophotométrique supérieure à 99 % et commercialisés chez Aldrich, Sigma ou Merck.

L'eau est distillée puis desionisée grâce à un traitement sur appareil Milli-Q-plus. La conductivité de l'eau millipore obtenue est inférieure à $6 \times 10^{-8} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ à 20°C.

Le DTAB, SDS et TXR ont été utilisés sans purification préalable et sont commercialisés chez Sigma-Aldrich.

Les lamelles de verre utilisées pour la fabrication des films minces à l'état solide ou les analyses par AFM sont de marque Menzel-Glaser (20×20mm, # 1,5) et sont préalablement lavées avec un mélange eau millipore-tensioactif (9/1 en volume ; marque du tensioactif Hellmanex II).

8.1.2 Irradiation continue

Les **irradiations** continues à longueur d'onde fixe ont été réalisées avec une lampe UV-visible au mercure-xénon Hamamatsu "Lightningcure" LC6 munie d'une fibre en quartz et d'un collimateur. La lampe délivre un faisceau de lumière blanche continu d'une puissance de 200W. Pour sélectionner une longueur d'onde, un filtre interférentiel est placé à l'extrémité de la fibre. La puissance délivrée est alors de quelques mW.

Les filtres utilisés lors des diverses expériences sont référencés ci-dessous :

- Filtre passe-bande à 313nm Melles Griot 03FIM024 (300-330 ; $T_{\text{max}}(313\text{nm})=14\%$)
- Filtre passe-bande à 334nm Semrock FF01-335-7-25 (330-345nm ; $T_{\text{max}}(335\text{nm})=87\%$)
- Filtre interférentiel à 365nm Semrock Hg01-365-25 (358-368nm ; $T_{\text{max}}(365\text{nm})=98\%$)

- Filtre interférentiel à 405nm Ealing Electro-optics-Inc (395-420nm ; $T_{\max}(405\text{nm})=30\%$)
- Filtre interférentiel à 439nm Oriel 436FS10-25 (433-460nm ; $T_{\max}(439\text{nm})=6\%$)
- Filtre interférentiel à 546nm DMZ 20-2 (537-560nm ; $T_{\max}(546\text{nm})=60\%$)

8.1.3 Fabrication des films minces de l'état solide

Film mince évaporé (FE)

Les films minces évaporés ont été réalisés à l'aide d'un bâti d'évaporation Univex 300 de chez Leybold conçu spécialement pour réaliser des dépôts sur films minces de composés organiques par sublimation. L'épaisseur du dépôt peut être suivi directement pendant l'évaporation à l'aide d'un détecteur piézoélectrique à quartz, placé au même niveau que les substrats sur lesquels le produit photochrome est évaporé, et un contrôle de la température (25°C à 500°C) au niveau de la source (1cm³) et de l'échantillon.

Pour réaliser les films évaporés du composé PF₁, 15mg de produit issu de la synthèse, préalablement fondu, puis refroidi, sont placés dans un creuset en quartz. Ce traitement améliore la qualité du dépôt en évitant les projections de micro-cristaux. Le creuset est ensuite placé dans la chambre à vide. Quand la pression atteint environ 1×10⁻⁵millibare, le creuset est chauffé graduellement (10°C min⁻¹) par un filament de tungstène afin de contrôler la vitesse de déposition. Lorsque la température atteint 165°C, l'essentiel du produit photochrome est évaporé et le filament de tungstène est alors refroidi rapidement. Le vide est rompu quand la température interne est inférieure à 40°C pour éviter d'endommager le filament de tungstène.

Film mince solide (FS)

Pour réaliser les films évaporés du composé PF₁, 15 mg de produit issu de la synthèse sont déposés sur une lamelle de verre placée sur un Banc Köfler. Cette dernière est alors déplacée jusqu'à atteindre le point de fusion du composé. Lorsque l'intégralité du composé est en phase liquide, une deuxième lamelle de verre est plaquée sur la première afin de piéger le liquide entre les deux interfaces de verre. Le film mince est alors laissé au repos à température ambiante.

Analyse DSC (Calorimétrie Différentielle à Balayage)

Les analyses thermiques par calorimétrie différentielle à balayage ont été effectuées sur un Diamond DSC de chez Perkin-Elmer. Les expériences ont été réalisées sous flux d'azote. Expérimentalement, une masse de 10mg de composé PF₁ (FO) est déposée dans un creuset fermé dont le couvercle est percé par un trou pour permettre l'échange thermique avec le milieu extérieur. La poudre du composé organique est alors soumise à une rampe de température allant de 30°C à 180°C avec une vitesse de 10°C/min, puis conservée à 180°C pendant plusieurs minutes avant d'être ramenée à 0°C à une vitesse de 10°C/min. Finalement, le composé est une nouvelle fois chauffé jusqu'à 180°C à une vitesse de 10°C/min.

8.2 Mesures spectroscopiques

8.2.1 Instruments de spectroscopie stationnaire

a. Spectroscopie d'absorption UV-visible

Appareils

Les spectres d'absorption des solutions et d'extinctions des solutions colloïdales de nanoparticules ont été enregistrés sur un spectrophotomètre UV/visible à double faisceau (Uvikon 940-KONTRON) à température ambiante sans agitation. Les cuves utilisées sont de marque Starna en quartz suprasil (QS) de trajet optique 1cm. Les spectres d'absorption à l'état solide ont été enregistrés sur un spectrophotomètre UV/Visible/proche infra-rouge à double faisceau Cary-5000 de Varian. La mesure est possible de 175 à 3300nm avec une précision inférieure à 0,05nm. Les spectres d'absorption du composé PF_1 pour plusieurs températures (Chapitre 5) ont également été enregistrés sur le même spectrophotomètre muni d'un porte échantillon dont la température est contrôlée par effet Peltier. Le domaine de température accessible va de 0°C à 100°C. Dans tous les cas, les spectres sont généralement enregistrés de 200 à 800nm.

Mesure du coefficient d'absorption molaire

Le coefficient d'absorption molaire à la longueur d'onde λ est défini comme le coefficient linéaire de l'absorbance à la longueur d'onde λ avec la concentration d'après la loi de Beer-Lambert. Cette dernière s'applique à condition que le rayonnement soit monochromatique, que le milieu soit homogène pour éviter les pertes par diffusion et réflexion et que la solution soit suffisamment diluée pour pouvoir considérer les chromophores comme indépendants les uns des autres. La mesure de ce coefficient d'absorption molaire est réalisée en enregistrant les spectres d'absorption du chromophore étudié à plusieurs concentrations différentes, puis en effectuant une régression linéaire de l'absorbance à la longueur d'onde λ en fonction de la concentration. Un écart à la linéarité aux concentrations les plus élevées est souvent le résultat d'une agrégation des chromophores provenant d'une solubilité médiocre.

b. Spectroscopie de fluorescence stationnaire

Appareils

Les spectres d'émission ont été enregistrés sur un spectrofluorimètre Fluoromax-3 ou un Fluorolog 3 (FL3-221) de Jobin-Yvon. Dans les deux cas, la lampe d'excitation est une lampe à arc Xénon de 450 W dont le domaine spectral s'étend de 200 à 850 nm. Le Fluoromax-3 est muni de simples monochromateurs d'excitation et d'émission constitués de réseaux à 1200 traits mm^{-1} (la dispersion est de 3,77 nm mm^{-1}) blazés respectivement à 330 nm et 500 nm, et dont les bandes passantes sont ajustées séparément au moyen de fentes motorisées de 0,1 à 18,9 nm. Le Fluorolog 3 est, quant à lui, constitué de doubles monochromateurs d'excitation (1200 traits mm^{-1} blazé à 330nm) et d'émission (1200 traits mm^{-1} blazé à 500nm) et dont les bandes passantes sont ajustées séparément au moyen de fentes motorisées de 0 à 14 nm.

Tous les spectres d'émission et d'excitation ont été corrigés de la fonction d'appareil. Les cuves de fluorescence utilisées sont de marque Starna en quartz suprasil (QS) de trajet optique 1 cm. Pour le composé PF₁, les spectres de fluorescence ont été mesurés entre 390 et 800 nm avec un incrément de 1,5nm et un pas d'intégration de 0,5 secondes. Des bandes passantes de 0,5nm et 4nm ont été choisies respectivement pour l'excitation et l'émission.

Détermination du rendement quantique de fluorescence

Le rendement quantique ϕ_f est défini comme le rapport du nombre de photons émis par fluorescence sur le nombre de photons absorbés. Le rendement quantique d'un composé (indiqué x) est mesuré par rapport à une référence (indiqué 0) dont le rendement quantique est connu. Les rendements quantiques des deux composés sont reliés par la relation suivante :¹

$$\phi_f(x) = \phi_f(0) \frac{1 - 10^{-A_0}}{1 - 10^{-A_x}} \frac{S_x}{S_0} \left(\frac{n_x}{n_0}\right)^2 \quad \text{Équation A2-1}$$

où $\phi_f(x)$ et $\phi_f(0)$ sont respectivement les rendements quantiques du composé x et de la référence, A_x et A_0 les absorbances du composé x et de la référence, S_x et S_0 les intégrales des bandes d'émission du composé x et de la référence, n_x et n_0 les indices de réfraction des solvants dans lesquels sont dissous le composé x et la référence. Les mesures concernant le composé x et la référence doivent être faites dans les mêmes conditions expérimentales : longueur d'onde d'excitation, bande passante, gain d'appareil etc. La référence employée pour la plupart des mesures de rendements quantiques de ce travail est le sulfate de quinine, dissous dans une solution aqueuse d'acide sulfurique H₂SO₄ à 0,5 N d'indice $n_0 \approx 1,33$ à une concentration telle que $A_0(350\text{nm}) < 0,1$ et dont le rendement quantique à 5 % près est $\phi_f(0)=0,546$.¹

Pour la phase solide (poudre cristalline, films fondus et évaporés), le rendement quantique de fluorescence a été déterminé par l'utilisation d'une sphère d'intégration de chez Hamamatsu (C9920-02 Absolute PL Quantum Yield Measurement System).

8.2.2 Spectroscopie d'absorption transitoire

L'étude des propriétés photochromes par spectroscopie d'absorption transitoire UV-visible a été menée tant par l'utilisation d'impulsions femtosecondes que picosecondes. Les montages correspondants sont explicités ci-après.

a. Montage expérimental

Absorption transitoire femtoseconde

Pour générer les impulsions de pompe et sonde, un système laser commercial de type Ti : Saphir amplifié a été utilisé.^{2,3} L'oscillateur, un Tsunami de chez *Spectra Physics*, pompé par un laser continu, Nd³⁺ : YVO₄ (Millénia de chez *Spectra Physics*), délivre des impulsions de 640mW à 802nm (largeur=10nm). A sa sortie, l'impulsion possède une largeur temporelle de 90fs

(FWHM) et une énergie de 8nJ à un taux de répétition de 80MHz. Ces impulsions sont ensuite amplifiées à l'aide d'un amplificateur régénératif à dérive de fréquence dont le milieu actif est un cristal de Ti:Saphir (Spitfire de chez *Spectra Physics*) pompé par laser déclenché Nd³⁺:YLF (Empower de chez *Spectra Physics*) délivrant 940mW à 802nm pour un taux de répétition de 1 KHz. L'impulsion ainsi amplifiée est caractérisée par une énergie de 0,94mJ, de largeur temporelle 85 fs (FWHM), un taux de répétition de 1 kHz et une longueur d'onde de 802nm (largeur=10nm).

A la sortie de l'amplificateur, le faisceau est divisé en deux faisceaux de même énergie (50%), lesquels sont guidés soit vers un amplificateur paramétrique optique non colinéaire (NOPA, TOPAS-white de chez *Light-Conversion*) soit vers un amplificateur paramétrique optique (OPA-800 de chez *Spectra Physics*). D'une part, une impulsion pouvant couvrir un domaine de longueur d'onde allant de 500 à 780nm, de puissance 1-40mW (1-40μJ par impulsion) et d'une largeur temporelle d'environ 20-40fs (FWHM) est générée en sortie du NOPA. Dans notre cas, une longueur d'onde de 580nm a été sélectionnée afin de générer le faisceau de pompe. La durée d'impulsion au niveau de l'échantillon a été estimée à 120fs (FWHM) par des signaux FROG. D'autre part, les impulsions issues du passage par l'OPA sont doublées, triplées, quadruplées voir mixées en fréquence pour conduire à des impulsions pouvant couvrir un domaine de longueurs d'onde allant de 300 à 1200nm, de puissance 1-10mW (1-10μJ par impulsion) et de largeur temporelle 120fs environ (FWHM). Dans notre cas, un faisceau à 1200nm a été sélectionné. Par focalisation de celui-ci dans une lame de quartz de 3mm maintenue en rotation, un supercontinuum de lumière blanche (350nm à 1000nm) est généré et constitue le faisceau sonde. Des effets non-linéaires, comme l'auto-modulation de phase sont à l'origine de cette génération de lumière blanche. Les séries d'expériences ont été réalisées avec des impulsions polarisées linéairement. La polarisation relative entre la pompe et la sonde est de 54,7° (angle magique) afin de s'affranchir des phénomènes de relaxation de solvant.⁴

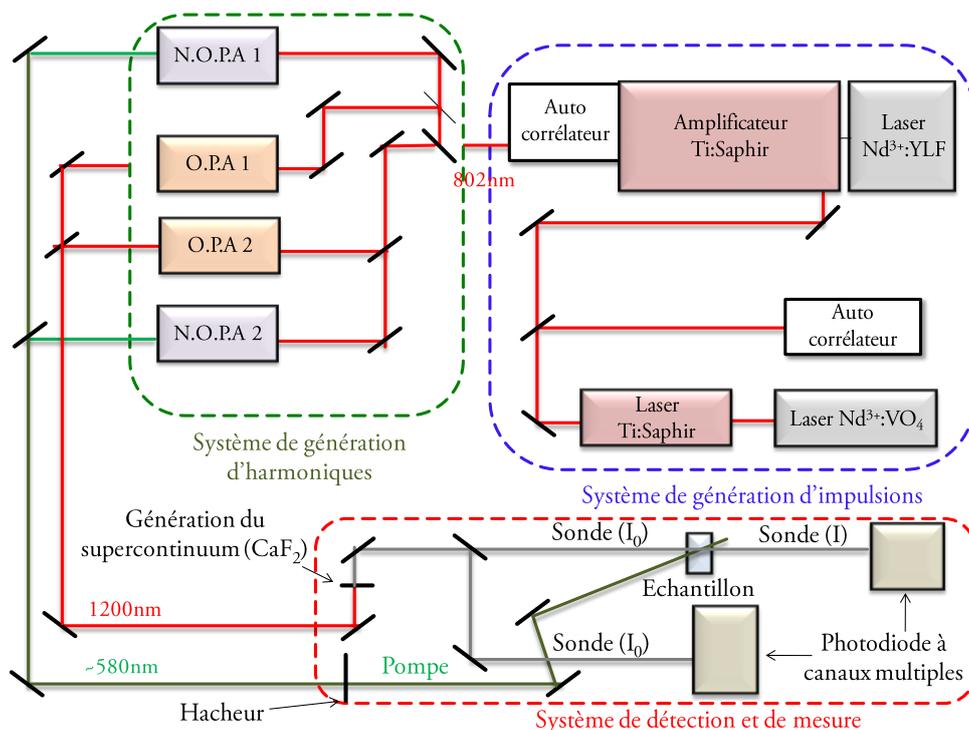


Figure A2-1: Schéma expérimental du montage de photolyse femtoseconde.

Avant la génération du continuum, le faisceau de sonde passe par une ligne à retard optique utilisant une unité de translation PS-500EA de chez CHUO SEIKI co. équipée d'un moteur pas à pas relié à un contrôleur sur lequel est monté un miroir d'argent (New Focus, 5108-UV). Le temps de délai entre la pompe et la sonde peut alors être ajusté dans une gamme de temps allant de -50ps à 3ns. Après sa génération, une partie du continuum (impulsion de sonde) est prélevée pour constituer l'impulsion de référence (I_0), l'autre partie étant dirigée vers l'échantillon. Le signal du faisceau de sonde après passage par l'échantillon et la référence sont alors détectés par des photodiodes à canaux multiples (PMA-10 de chez *Hamamatsu*) connectées à un ordinateur muni du logiciel LabView. Le faisceau pompe est réglé de manière à avoir une surface d'interaction avec l'échantillon plus grande que le faisceau sonde. La photodiode ayant une cadence de 20 Hz (temps d'exposition=50ms), il est nécessaire de réduire la fréquence des impulsions de la pompe grâce à un hacheur (chopper) de fréquence 20 Hz afin d'enregistrer tour à tour le milieu avec et sans excitation. Ainsi, lors de la détection, l'intégration de l'intensité des signaux due à la sonde se fait à un taux de 20 Hz, fréquence du chopper. Dans notre cas, 50 impulsions sans pompe sont intégrées puis 50 autres avec pompe. Cette dernière procédure est répétée une centaine de fois afin de moyenner le signal. Finalement, afin de minimiser l'influence des fluctuations du laser au cours du temps, l'acquisition se fait par balayage alternatif de la ligne à retard des temps les plus courts aux temps les plus longs, puis inversement.

Lors de l'expérience, l'échantillon est placé dans une cuve circulaire composée de deux lames de quartz suprasil intercalées par un joint de 2 mm. L'ensemble est mis en rotation par l'intermédiaire d'un roulement à bille, permettant ainsi de palier aux effets d'échauffement. L'absorbance de l'échantillon à la longueur d'onde d'excitation est fixée à 1.

Absorption transitoire picoseconde

Le montage de photolyse laser picoseconde est constitué d'un laser Nd³⁺:YAG capable de générer un train d'impulsions de 7,2ns à 1064nm d'une fréquence de 1Hz et d'énergie 250μJ par un « mode-locking » passif (utilisation d'un colorant). En sortie du laser, le faisceau est introduit dans une cellule de Pockels afin de ne sélectionner qu'une impulsion (idéalement, la plus énergétique). Cette dernière traverse ensuite un polariseur puis est amplifiée par passage dans deux barreaux de YAG (6 et 8mm de diamètre) pour obtenir une énergie de 20-30mJ par impulsion. Un doublage de fréquence par des phénomènes d'optiques non-linéaires est ensuite effectué en dirigeant le faisceau à 1064nm dans un cristal de KD*P. La seconde harmonique à 532nm est générée mais une partie du fondamental à 1064nm est également conservée.

D'une part, l'impulsion à 532nm et de largeur temporelle 15ps (FWHM) joue alors le rôle de pompe. Elle est dirigée et focalisée sur l'échantillon ($\varnothing=1,5$ mm) par l'utilisation d'un système de miroirs et lentilles approprié. D'autre part, l'impulsion à 1064nm est employée pour générer un supercontinuum de lumière blanche (380-1000nm) après passage dans une cuve de quartz de 10cm contenant un mélange de H₂O:D₂O (1:3) et constitue donc l'impulsion de sonde. Ce continuum est alors dirigé polarisé circulairement avant de passer par une ligne à retard utilisant une unité de translation manuelle avant d'être envoyé sur l'échantillon. Le temps de délai entre la pompe et la sonde peut être ajusté dans une gamme de temps allant de 0 à 6ns. Avant passage par l'échantillon, une partie du faisceau de sonde est prélevé pour servir de référence. La

Signal de corrélation croisée

La technique précédente ne permet pas de déterminer la résolution temporelle de « corrélation croisée » qui correspond au recouvrement du faisceau pompe et sonde au niveau de l'échantillon. Une méthode consiste alors à mesurer le signal de corrélation croisée dans une lame de BK7 (absorption biphotonique), CS₂ ou CCl₄ (effet Kerr). Dans le cas d'absorption transitoire femtoseconde, la dernière option a été choisie.

L'effet Kerr est une biréfringence créée dans un matériau par un champ électrique extérieur. On utilise alors pour cela une impulsion sonde et une impulsion dite « porte ». Dans un premier temps, deux polariseurs croisés sont placés à l'entrée et la sortie du milieu Kerr et les impulsions de sonde et « porte » non corrélées. Aucune impulsion sonde ne passe. Dans un second temps, l'impulsion « porte » est corrélée avec la sonde. L'impulsion « porte » de forte intensité induit un effet Kerr dans le milieu, crée une biréfringence et la polarisation de l'impulsion sonde tourne et passe le polariseur en sortie. La porte est d'autant plus importante que la « porte » et la sonde arrivent avec un délai court. Le signal de sortie le plus grand est obtenu lorsque les deux impulsions ont le même retard.

Dans notre cas, une impulsion de pompe et une impulsion de sonde sont focalisées au niveau de la cuve de CCl₄ liquide avec un certain délai entre les deux.⁵ En faisant varier le temps de délai entre les impulsions, le spectre d'absorption transitoire présenté en **Figure A2-3** est obtenu pour une longueur d'onde donnée (ici 701nm et 795nm). Il s'agit d'une réponse expérimentale de type gaussienne. Ce type d'expérience peut alors être répété pour plusieurs longueurs d'onde pour donner la **Figure A2-4A**.

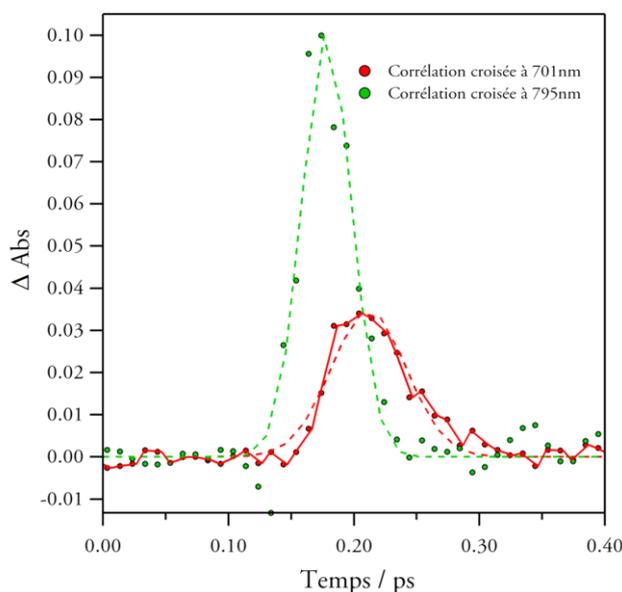


Figure A2-3 : Exemple de mesure de « corrélation croisée » par effet Kerr dans le cas d'une solution de CCl₄.

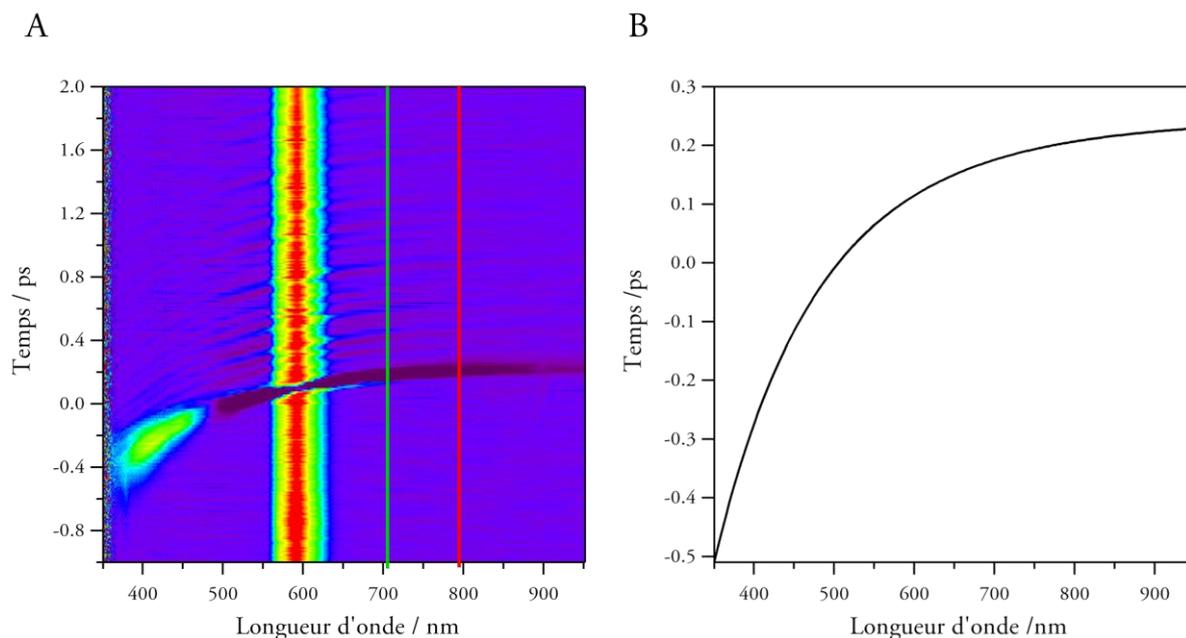


Figure A2-4 : (A) Image bidimensionnelle de l'évolution de l'absorption avec le temps de délai pour une solution de CCl_4 . (B) Mesure de la GVD.

Le signal de cross-corrélation entre le supercontinuum et l'impulsion de pompe a été évalué à 210fs. On peut également noter sur la **Figure A2-4A** que le maximum du pic du signal de corrélation croisée se décale avec la longueur d'onde de sonde du continuum de lumière blanche à cause de la dispersion de la vitesse de groupe (GVD). L'origine de la dispersion de vitesse de groupe provient de l'utilisation d'un continuum de lumière blanche ainsi qu'à la présence dans le système d'éléments dispersifs et à la variation de l'indice de réfraction avec la longueur d'onde (loi de Cauchy). Expérimentalement, la GVD est déterminée en suivant le maximum du signal de corrélation croisée avec le temps de délai. On obtient alors la courbe représentée en **Figure A2-4B** que l'on utilise pour corriger les mesures expérimentales.

Dans le cas de la spectroscopie d'absorption transitoire picoseconde la GVD n'a pas été déterminée expérimentalement et la correction a été effectuée à partir des données expérimentales.

8.2.3 Fluorimétrie impulsionnelle

c. Principe

La durée de vie est par définition le temps moyen pendant lequel le fluorophore reste à l'état excité. De quelques dizaines de picosecondes à quelques centaines de nanosecondes, cette durée de vie dépend de la nature du fluorophore, mais également de son état chimique (formes acido-basiques, complexées, agrégées) et de son environnement. La technique de fluorimétrie impulsionnelle, fondée sur la méthode du comptage de photons uniques corrélés en temps, sera utilisée dans le cadre de ce travail afin d'étudier la dynamique des états excités. L'échantillon est excité par un train d'impulsions lumineuses très courtes : lampe flash ou laser.

Le déclin de fluorescence est l'évolution dans le temps de l'intensité de fluorescence à la suite de l'impulsion excitatrice. Dans le plus simple des cas, la réponse de l'échantillon décroît

alors de façon simplement exponentielle. Mais plus généralement, le déclin est une fonction plus complexe comme une somme d'exponentielles discrètes :

$$I_f(t) = \sum_i \alpha_i \exp\left[-\frac{t}{\tau_i}\right] \quad \text{Équation A2-2}$$

où $I_f(t)$ représente le déclin de fluorescence, α_i et τ_i sont respectivement les facteurs pré-exponentiels et les constantes de temps (ou durées de vie) de chacune des exponentielles.

d. Schéma expérimental

Le montage utilisé pour mesurer les déclin de fluorescence est détaillé en **Figure A2-5**.

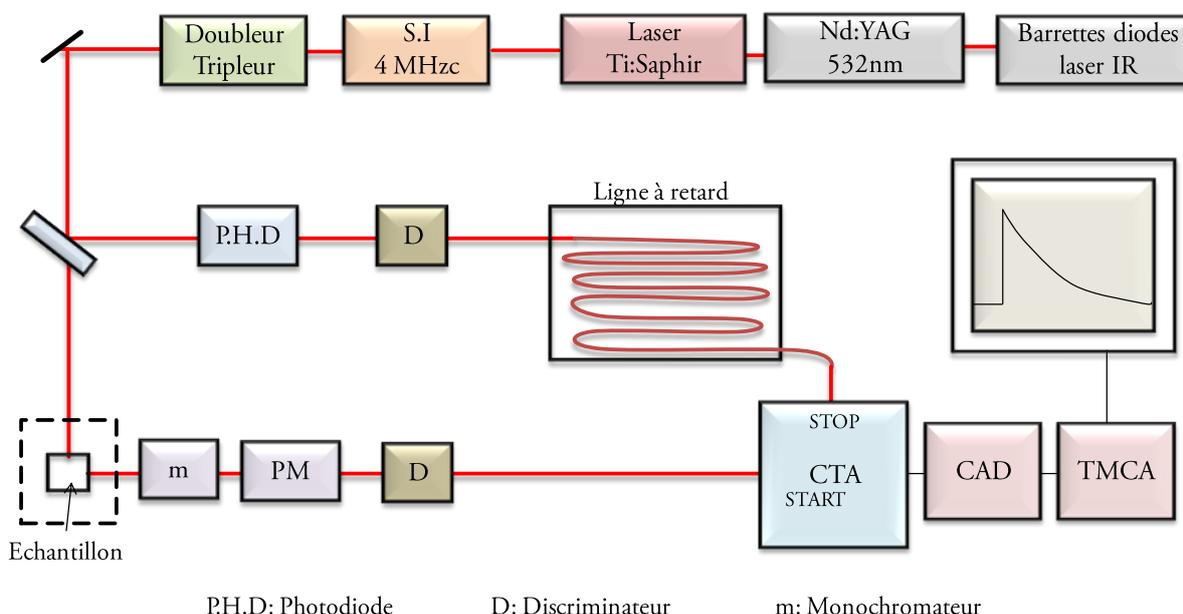


Figure A2-5 : Montage expérimental pour de fluorimétrie impulsionnelle

La source est un laser accordable à modes bloqués comportant un barreau de Sa:Ti et pompé par un laser Nd³⁺:YAG continu doublé à 532nm (10W, pompé par deux barrettes de diodes laser dans l'infra-rouge). L'ensemble délivre des impulsions de 300 fs de largeur à mi-hauteur avec un taux de récurrence de 80 MHz dans un domaine de longueurs d'onde comprises entre 690 et 1000 nm. A 365nm, le taux de répétition du train d'impulsions du laser est ramené à 4 MHz à l'aide d'un sélecteur d'impulsions (SI) acousto-optique. Le faisceau passe ensuite dans un module comprenant des cristaux non linéaires qui, par doublage et triplage de fréquences, permettront de travailler à des longueurs d'onde d'excitation respectivement de 420 à 500 nm et 280 à 330 nm.

Le faisceau laser est envoyé sur l'échantillon par un jeu de miroirs. Dans le cadre de l'étude du composé PF₁, la détection de la fluorescence à 90° a été effectuée dans la majorité des cas en absence de monochromateur. Le signal de fluorescence récolté est donc intégré sur tout le spectre. Toutefois, dans le cas de l'étude de l'émission des nanoparticules de PF₁ dans le TXR (Chapitre 6, 6.3.4) la fluorescence est détectée à 90° à travers un monochromateur (Jobin-Yvon H10, fente=3mm) qui sélectionne le domaine de longueurs d'onde d'observation de la fluorescence.

Les photons de fluorescence sont ensuite détectés par un photomultiplicateur (PM) à galette de micro-canaux (Hamamatsu Multi Channel Plate R3809U). Un discriminateur à fraction constante, placé derrière le PM, permet de sélectionner les signaux qui ont une amplitude convenable (élimination d'une partie du bruit et des impulsions parasites). Le signal électrique délivré est envoyé à la chaîne de comptage et déclenche le convertisseur temps-amplitude. Une partie du faisceau laser d'excitation est prélevé et envoyé sur une photodiode. L'impulsion délivrée par celui-ci caractérise l'instant d'émission d'une impulsion laser. Elle est retardée par des câbles BNC et une boîte à retards et arrête le convertisseur temps-amplitude. Celui-ci délivre alors une impulsion dont la hauteur est proportionnelle à l'intervalle de temps qui s'est écoulé entre le signal START et le signal STOP. Les signaux sont envoyés sur un micro-ordinateur par l'intermédiaire d'une carte d'acquisition fournie avec le logiciel permettant d'enregistrer les déclin de fluorescence.

Le temps d'acquisition d'une courbe de déclin est de quelques minutes à une heure selon la complexité du déclin à analyser et le taux de comptage. Celui-ci dépend du flux de photons émis par l'échantillon et ne doit pas dépasser environ 5 % (5 photons détectés pour 100 impulsions) afin d'éviter "l'effet d'empilement" (plus d'un photon arrivant sur la photocathode par impulsion laser) qui fausse la statistique de comptage. La fenêtre temporelle choisie est dans la plupart des cas de 0-12ns et le nombre de canaux sur lequel est enregistré le déclin est en général de 4096 (0,00293ns par canal). Les retards sont choisis de façon à faire apparaître dans la fenêtre d'observation le bruit de fond localisé sur les 50 à 300 premiers canaux, le déclin complet sur les 3800 canaux suivants et le bruit résiduel sur les derniers canaux.

e. Exploitation des résultats

L'analyse des courbes de déclin de fluorescence par une somme d'exponentielles discrètes est généralement mise en œuvre (**Équation A2-2**). L'ajustement numérique des différents paramètres du modèle s'effectue selon la méthode des moindres carrés non linéaire. Le critère déterminant est la quantité χ_R^2 , qui mesure l'erreur entre les données expérimentales et le modèle mathématique :

$$\chi_R^2 = \frac{\sum_i R_i^2}{N - n} \text{ avec } R_i = \frac{I_F^{\text{exp}} - I_F^{\text{calc}}}{\sqrt{I_F^{\text{exp}}}} \quad \text{Équation A2-3}$$

où R_i sont les résidus pondérés (dans le cas du comptage de photons), N est le nombre de points expérimentaux et n le nombre de paramètres à ajuster. Un ajustement numérique satisfaisant doit fournir une valeur de χ_R^2 proche de 1, c'est-à-dire comprise entre 0,8 et 1,2 puisque la statistique de comptage suit une distribution de Poisson. Un critère χ_R^2 inférieur à 0,75 est révélateur d'un trop faible taux de comptage.

Un programme informatique tel que GLOBALS pour Windows (Globals Unlimited, University of Illinois at Urbana-Champaign, Laboratory for Fluorescence Dynamics) permet d'effectuer rapidement un ajustement de déclin jusqu'à 4 exponentielles en tenant compte de la

convolution par l'impulsion d'excitation, via une minimisation de type Marquardt avec une méthode d'intégration de type Romberg. Grâce au critère χ_R^2 , le logiciel ajuste numériquement le déclin expérimental en faisant varier les paramètres α_i , τ_i ainsi que quelques autres variables telles que le bruit de fond.

Pour chaque constante de temps mesurée, le pourcentage des facteurs pré-exponentiels (A_i) ainsi que les fractions d'intensité (f_i) ont été calculés en appliquant les formules ci-dessous:

$$A_i = \frac{\alpha_i}{\sum_i^n \alpha_i} \quad \text{Équation A2-4} \quad \text{et} \quad f_i = \frac{\alpha_i \times \tau_i}{\sum_i^n \alpha_i \times \tau_i} \quad \text{Équation A2-5}$$

Dans la plupart des cas l'ajustement numérique est effectué sur les 3000 premiers canaux et le niveau de bruit choisi à 10.

8.3 Protocole de fabrication des nanoparticules

8.3.1 Fabrication par photofragmentation laser du composé P₁

a. Mode opératoire

Quelques milligrammes (0,2 à 0,35mg) de photochrome issu de la synthèse sont placés dans une cuve en quartz contenant une solution aqueuse (3mL) de tensioactif, le dodecyltriméthylammonium (noté DTAB, 0,08M). La suspension obtenue est agitée vigoureusement pendant 2h45min puis exposée au faisceau d'un laser nanoseconde Néodyme YAG ($\lambda=1064\text{nm}$) de chez BMI caractérisé par une largeur temporelle à mi-hauteur de 7ns et cadencé à 10Hz. Pendant l'exposition au laser, l'agitation est maintenue et reste vigoureuse. Le faisceau de diamètre 0,8cm délivre alors une énergie de 11mJ par impulsion ($22\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$). Suivant l'expérience (1 à 4), la forme de départ du photochrome est la FO ou la FF et le faisceau est centré à une longueur d'onde de 355nm (fréquence triplée du fondamental du laser) ou 532nm (fréquence doublée du fondamental du laser). Pour générer la FF, une irradiation à 366nm ($116\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$) avant l'exposition au laser est effectuée à l'aide d'une lampe continue Mercure/Xénon. Les conditions pour chaque expérience sont rappelées ci dessous :

Expérience 1 : Photofragmentation laser à 355nm de la FO.

Expérience 2 : Photofragmentation laser à 355nm de la FF .

Expérience 3 : Photofragmentation laser à 532nm de la FO.

Expérience 4 : Photofragmentation laser à 532nm de la FF.

Dans le cas de l'expérience 4, l'irradiation à 366nm à l'aide de la lampe Mercure/Xénon est également effectuée durant l'exposition laser afin de maintenir la FF tout au long du processus.

b. Conditions opératoires lors de l'influence des différents facteurs

Les conditions standards utilisées pour chacune des expériences et les valeurs prises lors de l'étude de l'influence des paramètres liés au laser ou au milieu réactionnel sont données dans le **Tableau A2-1**.

| | Conditions standards | Variation |
|--------------------------------|----------------------|---|
| Température (°C) | 25 | 5, 15, 25, 40, 60, 80 |
| Fluence (mJ.cm ⁻²) | 22 | 2, 4, 6, 10, 16, 20, 30 |
| Nature du tensioactif | DTAB (0,08M) | DTAB (0,08M), SDS (0,05M), TXR (1,44×10 ⁻³ M) |
| Type de laser | Nanoseconde (355nm) | Nanoseconde (355nm/532nm), Picoseconde (355nm/532nm) Femtoseconde (365nm/695nm) |
| Concentration | 6×CMC | 6×CMC, 3×CMC, CMC, CMC/2, 0 |
| Temps de pré-agitation | 1h30min | 0, 30min, 1h30min, 2h45min et 15h |

Tableau A2-1

Dans le cas de l'étude de l'influence de la température, la cuve en quartz est placée dans un cryostat possédant une ouverture, permettant ainsi le passage du faisceau laser dans la cuve. La température est contrôlée à l'aide d'un thermocouple. L'ajout du cryostat dans le montage modifie légèrement les conditions d'irradiation par le laser ce qui peut expliquer les différences de taille de nanoparticules par rapport aux conditions standards.

Dans le cas de l'étude de l'influence de la fluence, les différentes expériences ont été effectuées à énergie cumulée constante. Par conséquent, le temps d'exposition au laser dépend directement de la fluence. Les conditions opératoires sont répertoriées dans le **Tableau A2-2**.

| Fluence (mJ.cm ⁻²) | Temps totale | Intervalle de temps |
|--------------------------------|--------------|---------------------|
| 2 | 1h | 6min |
| 4 | 30min | 3min |
| 6 | 20min | 2min |
| 10 | 12min | 1min12s |
| 16 | 7min 30s | 45s |
| 20 | 6min | 36s |
| 30 | 4min | 24s |

Tableau A2-2

Pour l'étude de l'influence du type de laser, nous avons utilisé le faisceau laser femtoseconde Titane-Saphir décrit au paragraphe 8.2.3. Le laser picoseconde est, quant à lui, un Néodyme YAG ($\lambda=1064\text{nm}$) de chez BMI caractérisé par une largeur temporelle à mi-hauteur de 30ps et cadencé à 10Hz.

c. Conditions opératoire lors de l'influence du photochromisme sur la photofragmentation laser

Le mode opératoire est le même que celui exposé en 8.3.1 pour l'expérience 4 à la différence que l'état de départ du photochrome est la FO pour des puissances de la lampe Hg/Xe variables (0, 23,2mW, 46,4mW, 69,6mW, 92,8mW et 116mW).

8.3.2 Mode opératoire suivi pour la fabrication de PF₁

Quelques milligrammes (0,2 à 0,35mg) de photochrome issus de la synthèse sont placés dans une cuve en quartz contenant une solution aqueuse (3mL) de tensioactif. Pour préparer des suspensions colloïdales de concentrations plus faibles, la quantité de composé introduite est comprise entre 0,02 et 0,05mg. La suspension obtenue est alors directement exposée au faisceau d'un laser nanoseconde Néodyme YAG ($\lambda=1064\text{nm}$) caractérisé par une largeur temporelle à mi-hauteur de 7ns et cadencé à 10Hz. Pendant l'exposition au laser, l'agitation est maintenue et reste vigoureuse. Le faisceau de diamètre 0,8cm est centré à une longueur d'onde de 355nm (fréquence triplée du fondamental du laser) et délivre alors une énergie de 11mJ par impulsion (22mJ.cm⁻²). Le tensioactif peut être le DTAB, le SDS ou encore le TXR.

8.4 Méthodes de caractérisation des nanoparticules

8.4.1 Suivi par spectroscopie UV-visible stationnaire

Le processus de photofragmentation est suivi par spectroscopie UV-Visible en exposant la suspension pendant des intervalles de temps allant de 30s à 2min. Le processus a été suivi pendant 8min et 16min pour les expériences où $\lambda_{\text{laser}}=355\text{nm}$ et $\lambda_{\text{laser}}=532\text{nm}$ dans le cas du composé P₁. Pour le composé PF₁ ($\lambda_{\text{laser}}=355\text{nm}$), la photofragmentation a été suivie pendant 10min (TXR) ou 16min (SDS, DTAB).

8.4.2 Techniques de microscopie

a. Microscopie à force atomique (AFM)

Principe

Les images des nanoparticules obtenues par photofragmentation laser ont été réalisées avec un AFM Veeco Explorer en mode non contact : le microlevier oscille à sa fréquence propre au-dessus de l'échantillon constitué d'une lame de verre sur laquelle a été déposée la solution à étudier. La pointe est constituée de silicium et possède un rayon inférieur à 15nm. Les interactions avec la surface entraînent des variations de la phase et de l'amplitude des oscillations du levier. Le traitement de ces variations permet de reproduire une image topographique de la surface de l'échantillon. Le scanner de l'AFM permet un déplacement en X-Y correspondant au plan du substrat de 100 μm au maximum. Des images de dimensions 5 μm ×5 μm à 20 μm ×20 μm ont été enregistrées afin d'évaluer l'homogénéité du dépôt des particules.

Mode opératoire

Les techniques de microscopie sont sensibles à la présence de tensioactif. En effet, celui-ci empêche l'observation des particules par formation d'amas après évaporation de plusieurs microns. Il est apparu nécessaire d'établir un protocole permettant d'éliminer le tensioactif. Ainsi, un prélèvement de 1mL de suspension a été centrifugé à 15000g pendant 10min puis laissé au repos 3-4jours afin qu'un dépôt de nanoparticules se forme au fond du tube. Le liquide

surageant au dessus du dépôt (principalement de l'eau et du tensioactif) est alors éliminé et le dépôt est ensuite mis en suspension dans 1mL d'eau. Une goutte de cette suspension est ensuite déposée sur une surface de verre puis laissée à évaporer. Par cette méthode, des images de microscopie à force atomique (AFM) de zones où le tensioactif est absent (bord de la goutte séchée) ont été obtenues. L'appareil utilisé pour centrifuger les suspensions colloïdales est une centrifugeuse 5415R de chez Eppendorf située au LIPM du Centre de Génétique Moléculaire du CNRS de Gif-sur-Yvette.

Traitement des données

Après avoir traité l'image, une estimation de la distribution en taille des particules est obtenue grâce à une procédure Igor (Wavemetrics) développée par Rémi Métivier. Seules les informations obtenues selon l'axe vertical Z sont exploitées. L'incertitude sur la mesure est d'environ 2nm. La dimension de la pointe et le balayage moins précis conduisent à une plus grande imprécision selon les axes X et Y. Les distributions en taille obtenues ont été réalisées sur une centaine de particules. Les distributions en volume obtenues sont normalisées afin que l'aire de la courbe soit égale à 1. La taille médiane correspond alors à la valeur qui permet de partager la distribution en deux parties ayant la même densité de probabilité.

a. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Principe

La microscopie électronique à balayage est une technique puissante d'observation de la topographie des surfaces. Un canon à électrons produit un faisceau d'électrons qui est projeté sur l'échantillon à analyser. L'interaction entre les électrons et la matière génère des électrons secondaires de basse énergie qui vont être accélérés vers un détecteur. L'intensité du signal électrique dépend à la fois de la nature de l'échantillon au point d'impact qui détermine le rendement en électrons secondaires et de la topographie de l'échantillon au point considéré. Il est ainsi possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une cartographie de la zone balayée. Les études au microscope électronique à balayage ont été menées sur un microscope Hitachi S3400N ou un microscope à effet de champ MEB-FEG Supra VP de chez Zeiss situé au laboratoire ICMMO à l'Université Paris XI (Orsay).

Mode opératoire

Voir le mode opératoire suivi pour l'AFM

Traitement des données

Une estimation de la distribution en taille des particules est obtenue grâce à une procédure Igor (Wavemetrics) développée par Rémi Métivier. Seules les informations obtenues selon les axes X et Y sont exploitées. L'axe vertical Z ne donne aucune information sur la taille des particules. Les distributions en taille obtenues ont été réalisées sur un nombre de particules proche de la centaine. Les distributions en volume obtenues sont alors normalisées afin que l'aire de la

courbe soit égale à 1. La taille médiane correspond alors à la valeur qui permet de partager la distribution en deux parties ayant la même densité de probabilité.

8.4.3 Technique de diffusion dynamique de la lumière (DLS)

a. Principe

Les mesures de diffusion de la lumière des solutions ont été effectuées sur un modèle VASCO-1, de la marque Cordouan Technologie. Un faisceau laser de longueur d'onde 658nm (diode laser, 15mW) est dirigé vers une cellule contenant l'échantillon. Des volumes allant de 50 μ L à 5mL de suspensions peuvent être analysés. Les fluctuations de la lumière rétrodiffusée à 135° sont enregistrées (**Figure A2-6**). Ces fluctuations résultent du mouvement Brownien des molécules et permettent d'estimer un coefficient de diffusion. Pour cela, la fonction d'auto-corrélation $g(t)$ de l'intensité de diffusion est tracée selon l'équation suivante :

$$g(\tau) = \langle I(t)I(t + \tau) \rangle$$

Pour calculer pratiquement g , on découpe l'observation de la grandeur fluctuante (ici l'intensité de diffusion) en intervalles de temps Δt , suffisamment petits pour que $I(t)$ varie peu.. Comme le montre la **Figure A2-6**, les fluctuations rapides de l'intensité de diffusion sont attribuables à des petites particules qui se déplacent rapidement alors que les fluctuations lentes correspondent à des déplacements lents liées à de grosses particules.

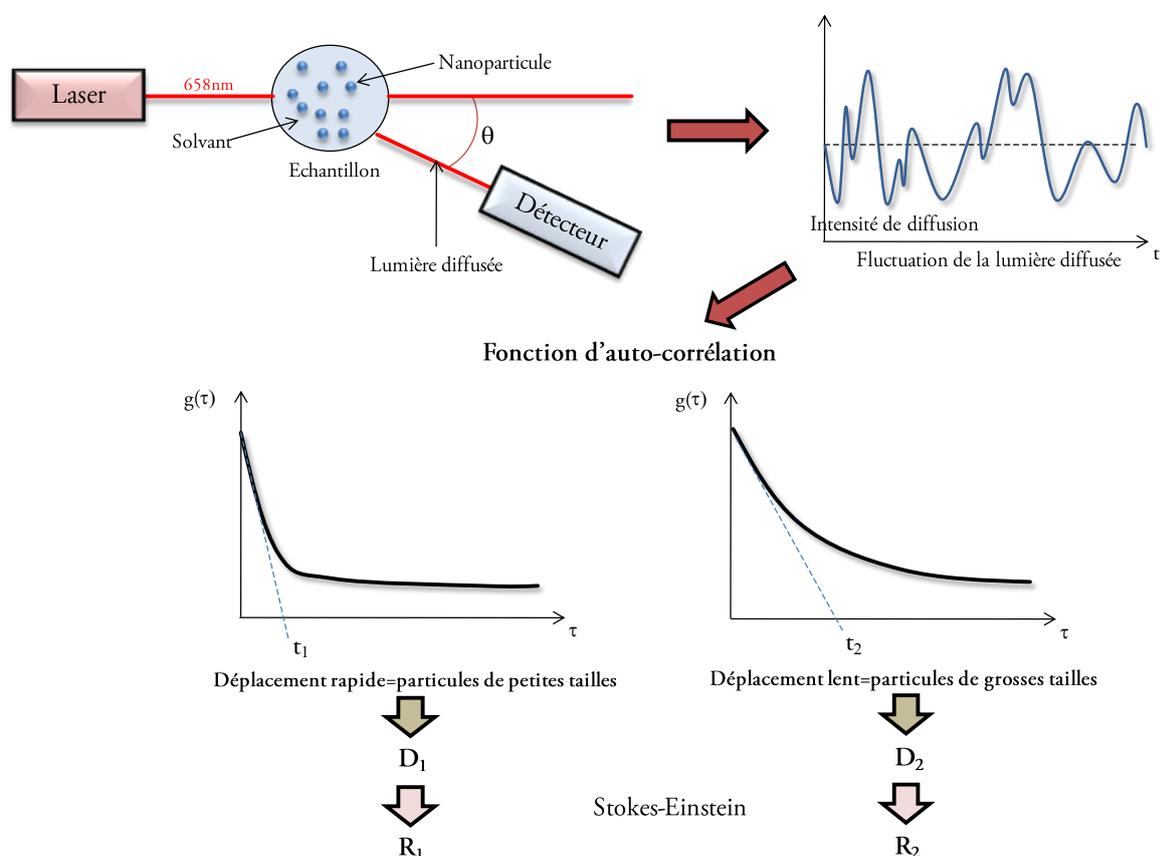


Figure A2-6 : Principe de la diffusion dynamique de la lumière

La fonction d'auto-corrélation est ensuite ajustée grâce à un algorithme mathématique (Padé-Laplace) :

$$g(\tau) \propto \sum_i A_i \exp(-2D_i q^2 \tau) \text{ avec } q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$$

avec A_i le facteur pré-exponentiel, D_i le coefficient de diffusion et q le vecteur de diffusion de lumière. L'appareil applique alors un modèle de diffusion pour le mouvement Brownien des particules assimilées à des sphères pour en déduire la taille des particules selon l'équation de Stokes-Einstein:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R}$$

avec, k_B la constante de Boltzmann, T la température, η la viscosité dynamique et R le rayon hydrodynamique. Les tailles de particules détectables par l'appareil sont comprises entre 2nm et quelques μm .

A l'issue de la mesure, les tailles détectées sont représentées sous forme d'un Dirac dont la hauteur est proportionnelle à l'intensité de diffusion. La détermination de la courbe d'auto-corrélation est alors répétée plusieurs fois afin d'obtenir la dispersion en taille des particules.

b. Mode opératoire

L'étude de la taille des nanoparticules est réalisée par le dépôt d'un volume d'échantillon compris entre 0,2mL et 2mL. L'intervalle de temps Δt a été choisi à 20 μs pour des temps allant jusqu'à 10ms et le signal a été accumulé pendant 90s. Pour chaque échantillon, 30 à 50 mesures de la courbe d'auto-corrélation ont été effectuées. La température de la suspension a été fixée à 20°C ou 25°C et la viscosité de la suspension assimilée à celle de l'eau (1,003cP).

c. Traitement des données

Les distributions en taille obtenues par cette méthode ont pour ordonnée l'intensité de diffusion et ne sont donc pas représentatives de la réelle distribution en taille des particules. En effet, les particules de grosses tailles ont une intensité de diffusion plus importante que les petites particules. Ces dernières sont donc sous-évaluées dans le cas d'une distribution en intensité. Pour remédier à ce problème, une distribution en volume – ou en nombre – s'avère plus appropriée. Pour obtenir cette dernière, un traitement mathématique doit être appliqué sur les distributions en volume. Toutefois, dans le cadre de cette étude, ce dernier est apparu inadéquat et les distributions en intensité ont donc été utilisées. Les distributions obtenues sont alors normalisées afin que l'aire de la courbe soit égale à 1 et la taille médiane correspond à la valeur qui permet de partager la distribution en deux parties ayant la même densité de probabilité.

Références

- (1) Valeur, B. *Molecular Fluorescence. Principles and Applications*; Wiley-VCH: Weinheim, 2002.
- (2) Miyasaka, H.; Murakami, M.; Itaya, A.; Guillaumont, D.; Nakamura, S.; Irie, M. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 753-754.
- (3) Murakami, M.; Miyasaka, H.; Okada, T.; Kobatake, S.; Irie, M. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 14764-14772.
- (4) Valeur, B. *Invitation à la fluorescence moléculaire*; De Boeck: Bruxelles, 2004.
- (5) Miyasaka, H.; Khan, S. R.; Itaya, A. *Journal of Photochemistry and Photobiology C-Photochemistry Reviews* **2003**, *4*, 195-214.

Table des matières

Annexe 2

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 P ₁ | 310 |
| 8.3.2 | Mode opératoire suivi pour la fabrication de PF ₁ | 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

Détermination du rendement quantique de la réaction photochrome

Dans une première partie, les équations cinétiques et le montage expérimental de photolyse continue utilisés pour la détermination du rendement quantique de photochromisme sont exposés. Puis dans une deuxième partie, les paramètres employés pour les ajustements numériques des cinétiques de la réaction photochrome dans le cas du composé PF₁ en solution et nanoparticules et l'évaluation de l'influence de la fluence dans le cas d'une photofragmentation de la FO de P₁ à 355nm ([expérience 1](#)) sont répertoriés.

9.1 Généralités

9.1.1 Principe

Depuis les années 1950, de nombreux efforts ont été mis en œuvre afin d'étudier la cinétique des systèmes photochromes bimoléculaires en solution¹⁻¹³ et ainsi de pouvoir caractériser l'efficacité de la réaction. La transformation entre les deux formes A et B d'une espèce photochrome est caractérisée par quatre grandeurs, les rendements quantiques, $\phi_{A \rightarrow B}$ et $\phi_{B \rightarrow A}$, et les constantes cinétiques des réactions thermiques, $k_{A \rightarrow B}$ et $k_{B \rightarrow A}$. Dans la plupart des cas, la forme B est exclusivement générée par voie photochimique, et le retour à la forme initiale A peut se faire par voie photochimique et/ou thermique (**Figure A3-1**).

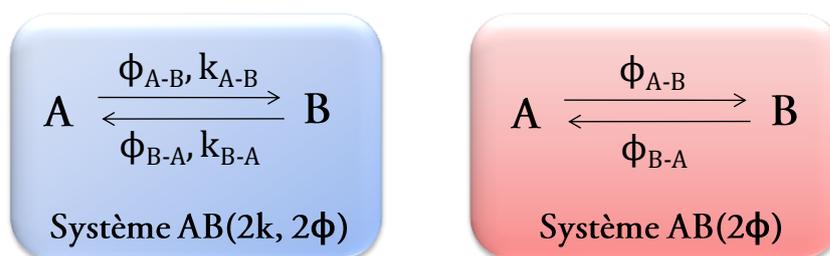


Figure A3-1 : Système photochrome bimoléculaire où le passage d'une forme à l'autre peut se faire par voie photochimique et thermique (système AB (2k, 2φ)) ou exclusivement par voie photochimique (système AB (2φ)).

L'objectif de cette étude consiste à déterminer les rendements quantiques $\phi_{A \rightarrow B}$ et $\phi_{B \rightarrow A}$ associés à la réaction photochrome dans le cas du composé PF₁ qui est un diaryléthène et appartient donc au type de système bimoléculaire contrôlé uniquement par voie photochimique.

9.1.2 Equations cinétiques

L'équation différentielle suivante décrit les variations des concentrations des formes A et B en fonction du temps pour un système bimoléculaire AB(2 ϕ) dans un milieu homogène (**Figure A3-1**):

$$\frac{dC_A(t)}{dt} = -\frac{dC_B(t)}{dt} = \phi_{B-A}I_B^{\text{abs}}(\lambda_{\text{irr}}, t) - \phi_{A-B}I_A^{\text{abs}}(\lambda_{\text{irr}}, t) \quad \text{Équation A3-1}$$

avec ϕ_{A-B} et ϕ_{B-A} les rendements quantiques caractérisant respectivement la réaction de photocoloration de A vers B et de photodécoloration de B vers A, $C_i(t)$ la concentration du composé i dans le milieu absorbant homogène (en mol L⁻¹) à l'instant t et $I_i^{\text{abs}}(\lambda_{\text{irr}}, l, t)$ l'intensité absorbée par le composé i à l'instant t (en mol L⁻¹ s⁻¹). L'intensité absorbée pour l'espèce i sur l'épaisseur l s'exprime :

$$I_i^{\text{abs}}(\lambda_{\text{irr}}, l, t) = \frac{C_i(t) \times \varepsilon_i(\lambda_{\text{irr}})}{\sum_j C_j(t) \times \varepsilon_j(\lambda_{\text{irr}})} I_0(\lambda_{\text{irr}}) \left(1 - 10^{-(\sum_j C_j(t) \times \varepsilon_j(\lambda_{\text{irr}}))l}\right) \quad \text{Équation A3-2}$$

avec, $\varepsilon_i(\lambda_{\text{irr}})$ le coefficient d'absorption molaire décimal du composé i à la longueur d'onde d'irradiation λ_{irr} (en L mol⁻¹ cm⁻¹) et $I_0(\lambda_{\text{irr}})$ l'intensité lumineuse incidente (en mol L⁻¹ s⁻¹). Afin de simplifier l'écriture, le facteur photocinétique $F_{\text{tot}}(\lambda_{\text{irr}}, t)$ est introduit tel que :

$$F_{\text{tot}}(\lambda_{\text{irr}}, t) = \frac{1}{\sum_j C_j(t) \times \varepsilon_j(\lambda_{\text{irr}})} I_0 \left(1 - 10^{-(\sum_j C_j(t) \times \varepsilon_j(\lambda_{\text{irr}}))t}\right) \quad \text{Équation A3-3}$$

Ce facteur permet de tenir compte de la quantité totale de lumière absorbée à l'origine de la photoréaction. Il dépend du temps t. La difficulté provient du fait que l'équation différentielle (**Équation A3-1**) ne présente pas de solution analytique générale.

Dans le cas du composé PF₁, A est la forme ouverte (FO) et B est la forme fermée (FF). Les deux formes absorbent dans l'UV et seule la forme B absorbe dans le visible (**Figure A3-2**). Lors de l'étude de l'irradiation UV ($\lambda_{\text{exc}}=313$ à 405nm), le rayonnement incident est absorbé par les deux espèces dont la quantité évolue au cours de l'expérience ce qui permet d'avoir accès à ϕ_{A-B} et ϕ_{B-A} . En revanche, le suivi de la réaction dans le visible ($\lambda_{\text{exc}}=439$ nm) sonde uniquement la forme B et permet la détermination exclusive de ϕ_{B-A} .

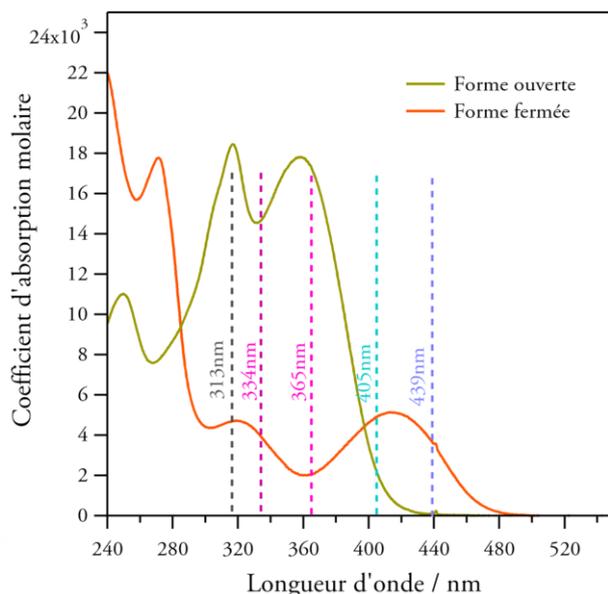


Figure A3-2 : Spectres d'absorption UV-visible de la FO et de la FF du composé PF₁ et différentes longueurs d'onde d'irradiation possibles.

Dans le cas des nanoparticules de PF₁ dans le TXR, la détermination du rendement quantique Φ_{A-B} a été réalisée en évaluant la pente à l'origine. En effet, lorsque l'état initial contient A seul et pour des temps courts, C_B est peut être considérée comme nulle et on a :

$$\left(\frac{dC_A}{dt}\right)_{t=0} = \Phi_{A-B} I_A^{\text{abs}}(\lambda_{\text{irr}}, t) = -\Phi_{A-B} I_0 (1 - 10^{-\varepsilon_A l C_{\text{tot}}}) \quad \text{Équation A3-4}$$

Le rendement quantique s'exprime donc par :

$$\Phi_{A-B} = \frac{1}{I_0 (1 - 10^{-\varepsilon_A l C_{\text{tot}}})} \left(\frac{-dC_A}{dt}\right)_{t=0} \quad \text{Équation A3-5}$$

9.1.3 Schéma expérimental

La première étude portant sur la détermination des paramètres photochimiques fut l'œuvre de Zimmerman et coll³ dans laquelle ils établissent l'équation différentielle décrivant la photoisomérisation d'un système photochrome en solution homogène, sous agitation et irradiation continue. La combinaison de cette équation avec la loi de Beer-Lambert est la base de toutes les études postérieures sur le sujet. Deux types de méthodes en découlent, l'une basée sur l'état photostationnaire appelée « méthode photostationnaire », et une deuxième méthode basée sur l'évolution de l'absorbance (ou autre grandeur mesurable) au cours de la réaction. Cette dernière nommée « méthode photocinétique » s'est développée grâce au développement de la photolyse continue milliseconde permettant le suivi rapide de l'absorbance au cours du temps d'irradiation. Les informations sur l'état photostationnaire sont également accessibles, mais l'avantage est de pouvoir se placer dans le cas général, permettant ainsi de tenir compte de réactions plus complexes telles que la photodégradation.¹⁴

Le schéma expérimental du montage de photolyse continue utilisé pour déterminer les rendements quantiques de photochromisme est détaillé en **Figure A3-3**. Une lampe au Xénon (75W) constitue une source de lumière blanche dont le spectre s'étend de l'UV au domaine du visible. Elle sert de faisceau sonde à l'expérience. Le faisceau qu'elle émet correspond à $I_0(\lambda)$. Le diamètre du faisceau lumineux est réduit par 3 diaphragmes (D_1 à D_3) et dirigé vers l'échantillon par l'intermédiaire de lames de quartz ayant une bonne réflectivité dans l'UV. Une roue de filtres atténuateurs est placée sur le trajet optique pour atténuer le faisceau incident si nécessaire. Deux lentilles convergentes (L_1 et L_2) permettent de focaliser le faisceau au niveau de l'échantillon et une troisième lentille convergente permet de focaliser le faisceau incident au niveau de la fente du spectromètre. Un porte-échantillon est associé à un agitateur afin de pouvoir maintenir et homogénéiser la solution étudiée lors de l'irradiation. Une puissante lampe d'irradiation continue (Hg/Xe), équipée de filtres interférentiels pour sélectionner une longueur d'onde précise, est placée au niveau du porte-échantillon pour irradier la solution et induire la réaction photochrome.

Le spectromètre quant à lui est constitué d'une fente d'entrée réglable et d'un boîtier contenant un miroir plan dirigeant le faisceau vers un premier miroir concave. Le faisceau parallèle est dirigé vers un réseau qui diffracte la lumière blanche. Le faisceau est ensuite focalisé sur le capteur CCD grâce à un second miroir concave. Le détecteur est composé d'une barrette de 64×1024 pixels, chacun d'eux étant comparable à une photodiode. Chaque longueur d'onde est focalisée sur un photo-site différent du capteur CCD. L'intensité lumineuse à chaque longueur d'onde est ainsi mesurée.

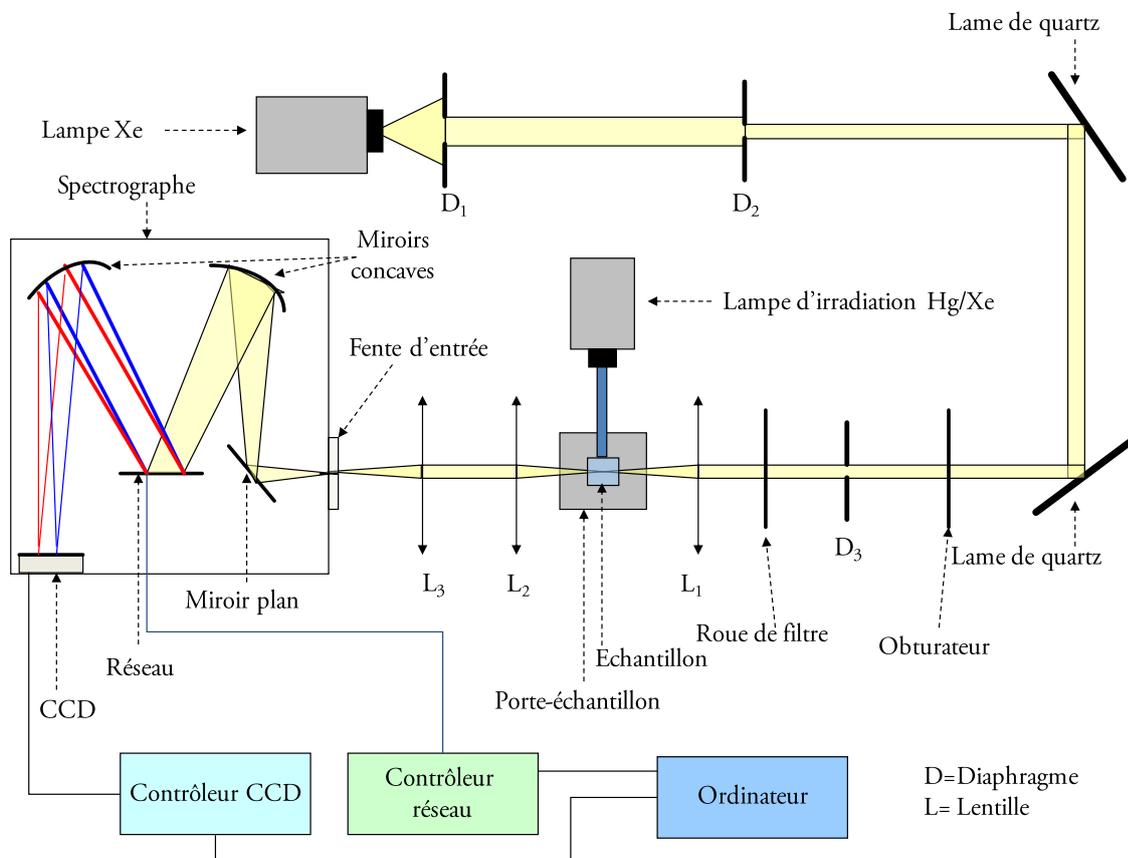


Figure A3-3 : Schéma du dispositif de photolyse continue.

Les données issues de la CCD sont envoyées vers un ordinateur muni du logiciel d'acquisition Winspec. Ce logiciel permet à la fois de contrôler l'action du spectromètre, c'est-à-dire faire tourner le réseau afin de choisir les longueurs d'onde que l'on souhaite étudier, mais aussi de faire l'acquisition des spectres d'intensité et d'absorption issus du capteur CCD.

Pour déterminer les rendements quantiques de photochromisme, des spectres d'absorption sont enregistrés à intervalle de temps régulier (0,1s) pendant un temps donné. Pour que la cinétique soit exploitable, il est toutefois nécessaire que l'évolution de l'absorbance se stabilise après 7 à 10min. La puissance de la lampe et le volume de solution irradié sont des paramètres importants.

9.2 Paramètres photophysiques utilisés lors des ajustements numériques

9.2.1 Détermination du spectre d'absorption de la FF

Pour accéder aux rendements quantiques il est nécessaire de connaître la quantité de forme B ou du moins la proportion entre les formes A et B. La détermination du coefficient d'absorption molaire de la forme B permet d'accéder à ces grandeurs. Dans le cas des photochromes de type « P », la forme B est stable et peut par conséquent être extraite par chromatographie sur colonne de silice. Le spectre d'absorption molaire de la forme B est alors déterminé par spectroscopie UV-visible connaissant celui de la forme A. Par cette approche, le spectre de la FF dans différents solvants a été déterminé pour le composé PF₁ en solution.

Néanmoins, la détermination du spectre d'absorption molaire de la forme B n'est pas toujours réalisable. En effet, dans un grand nombre de cas, l'espèce B ne peut pas être isolée. Plusieurs méthodes^{2,6,8,9,15-20} plus ou moins faciles à mettre en œuvre et plus ou moins satisfaisantes ont été mises au point dans le cas des photochromes de type « T ». Il est également possible de combiner la spectroscopie d'absorption stationnaire UV-visible avec d'autres techniques comme la HPLC ou la RMN pour les composés dont le retour thermique est lent et les composés de type « P ». Dans le cas des nanoparticules, aucune de ces approches n'est applicable et seule une méthode s'appuyant uniquement sur la spectroscopie UV-visible stationnaire comme celle développée par Fischer en 1967 apparaît envisageable.⁴

Méthode de Fischer

Cette méthode est applicable aux photochromes de type « P ». Dans le cas des diaryléthènes (Forme A=FO et Forme B=FF), le rapport entre les concentrations de FO et FF est donné par l'équation suivante :

$$\frac{C_{FO}}{C_{FF}} = \frac{\Phi_{FF-FO} \times \epsilon_{FF}}{\Phi_{FO-FF} \times \epsilon_{FO}} = \frac{\Phi_{FF-FO} \times A_{FF}}{\Phi_{FO-FF} \times A_{FO}} \quad \text{Équation A3-6}$$

avec ϵ_{FO} et ϵ_{FF} , les coefficients d'absorption molaire des FO et FF et A_{FO} et A_{FF} , les absorbances de solutions de même concentration contenant uniquement de la FO et la FF.

En comparant les états photostationnaires issus d'une irradiation à deux longueurs d'onde différentes λ' et λ'' , un couple d'équation du même type que l'Équation A3-6 est obtenu. En supposant que les rendements quantiques Φ_{FO-FF} et Φ_{FF-FO} ne dépendent pas de la longueur d'onde d'irradiation, on obtient :

$$\left(\frac{C'_{FO}}{C'_{FF}}\right) / \left(\frac{C''_{FO}}{C''_{FF}}\right) = \left(\frac{A'_{FF}}{A'_{FO}}\right) / \left(\frac{A''_{FF}}{A''_{FO}}\right) \quad \text{Équation A3-7}$$

et si l'on introduit le taux de conversion (X_{FF}), l'Équation A3-7 devient :

$$\left(\frac{1 - X'_{FF}}{X'_{FF}}\right) / \left(\frac{1 - X''_{FF}}{X''_{FF}}\right) = \left(\frac{A'_{FF}}{A'_{FO}}\right) / \left(\frac{A''_{FF}}{A''_{FO}}\right) \quad \text{Équation A3-8}$$

Afin d'introduire les données expérimentales dans l'Équation A3- 8, il est possible d'écrire l'absorbance A, mesurée à la longueur d'onde λ pour un mélange de FO et FF comme suit :

$$A = (1 - \alpha)A_{FO} + \alpha A_{FF} \quad \text{Équation A3- 9}$$

où

$$A_{FF} = A_{FO} + \frac{A - A_{FO}}{\alpha} \quad \text{Équation A3- 10}$$

Si l'on combine les Équation A3- 9 et Équation A3- 10 avec l'Équation A3- 8, on obtient :

$$\left(\frac{1 - X'_{FF}}{X'_{FF}}\right) / \left(\frac{1 - X''_{FO}}{X''_{FF}}\right) = \left(1 + \frac{\Delta''}{X'_{FF}}\right) / \left(\frac{\Delta''}{X''_{FF}}\right) \quad \text{Équation A3- 11}$$

avec $\Delta = (A - A_{FO})/A_{FO}$ et correspond au changement relatif de l'absorbance observée lors de l'irradiation de la FO jusqu'à l'état photostationnaire. Par ailleurs, le rapport $\rho = X'_{FF}/X''_{FF}$ des taux de conversion pour deux états photostationnaires, résultant de l'irradiation à deux longueurs d'onde λ' et λ'' est égal aux Δ mesurés à une longueur d'onde donnée ce qui donne finalement :

$$\alpha'' = \frac{\Delta' - \Delta''}{1 + \Delta' - \rho(1 + \Delta'')} \quad \text{Équation A3- 12}$$

La valeur de α'' permet alors de calculer le spectre d'absorption de la FF et donc les spectres d'extinction molaire. On notera de plus que les coefficients d'extinction molaire des solutions colloïdales de la FO ont été obtenus par la prise en compte de plusieurs expériences de photofragmentation pour des concentrations différentes.

9.2.2 Composé PF₁ pour différentes longueurs d'onde d'irradiation.

| Etat de départ | FO | | | | FF | | | | | EPS1 | EPS2 | EPS3 |
|---|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|------|------|------|------|------|
| $\lambda_{\text{irradiation}}$ (nm) | 313 | 334 | 365 | 405 | 313 | 334 | 365 | 405 | 439 | 439 | 439 | 439 |
| Concentration ($\times 10^5\text{M}$) | 5,50 | 4,80 | 5,50 | 5,80 | 4,05 | 1,78 | 4,35 | 5,60 | 8,20 | 5,50 | 5,50 | 4,65 |
| $\lambda_{\text{observation}}$ (nm) | 415 | 415 | 415 | 415 | 415 | 415 | 415 | 415 | 415 | 415 | 415 | 415 |
| Proportion de la FO avant irradiation (%) | 100 | 100 | 100 | 100 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 33 | 15 | 85 |
| Volume (mL) | 1,8 | 1,8 | 1,8 | 1,8 | 1,8 | 1,8 | 1,8 | 1,8 | 1,8 | 1,8 | 1,8 | 1,8 |
| Puissance (mW) | 0,47 | 0,54 | 0,50 | 0,46 | 0,43 | 0,53 | 0,24 | 0,17 | 0,30 | 0,49 | 0,49 | 0,22 |
| $\epsilon_{\text{FO}}(\lambda_{\text{irr}})$ ($\text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) | 18318 | 15192 | 17709 | 2096 | 18318 | 15192 | 17709 | 2096 | 38 | 38 | 38 | 38 |
| $\epsilon_{\text{FF}}(\lambda_{\text{irr}})$ ($\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) | 4220 | 3634 | 1886 | 4961 | 4220 | 3634 | 1886 | 4961 | 3776 | 3776 | 3776 | 3776 |
| $\epsilon_{\text{FO}}(\lambda_{\text{obs}})$ ($\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) | 701 | 701 | 701 | 701 | 701 | 701 | 701 | 701 | 701 | 701 | 701 | 701 |
| $\epsilon_{\text{FF}}(\lambda_{\text{obs}})$ ($\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) | 5184 | 5184 | 5184 | 5184 | 5184 | 5184 | 5184 | 5184 | 5184 | 5184 | 5184 | 5184 |

Tableau A3-1 : Tableau récapitulatif des paramètres utilisés pour les ajustements numériques des cinétiques d'évolution de l'absorbance à 415nm pour différents λ_{ir} et différentes formes du composé PF₁.

9.2.3 Composé PF₁ pour différents solvants

| Solvant | CH | | CHCl ₃ | | THF | | MeCN | | EtOH | | DMSO | |
|---|-------|------|-------------------|------|-------|------|-------|------|-------|------|-------|------|
| $\lambda_{\text{irradiation}}$ (nm) | 365 | 439 | 365 | 439 | 365 | 439 | 365 | 439 | 365 | 439 | 365 | 439 |
| Concentration ($\times 10^5\text{M}$) | 4,2 | 4,2 | 5,2 | 5,2 | 4,5 | 4,5 | 4,0 | 4,0 | 4,7 | 4,7 | 5,0 | 5,0 |
| $\lambda_{\text{observation}}$ (nm) | 415 | 415 | 415 | 415 | 415 | 415 | 415 | 415 | 415 | 415 | 415 | 415 |
| Proportion de la FO avant irradiation (%) | 100 | 8 | 100 | 18 | 100 | 15 | 100 | 15 | 100 | 20 | 100 | 30 |
| Volume (mL) | 1,8 | 1,8 | 1,8 | 1,8 | 1,8 | 1,8 | 1,8 | 1,8 | 1,8 | 1,8 | 1,8 | 1,8 |
| Puissance (mW) | 0,53 | 0,53 | 0,48 | 0,53 | 0,48 | 0,53 | 0,53 | 0,53 | 0,48 | 0,53 | 0,53 | 0,53 |
| $\epsilon_{\text{FO}}(\lambda_{\text{irr}})$ ($\text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) | 21620 | 57 | 18728 | 86 | 21360 | 159 | 17709 | 38 | 19229 | 149 | 19919 | 176 |
| $\epsilon_{\text{FF}}(\lambda_{\text{irr}})$ ($\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) | 2346 | 3571 | 2367 | 3527 | 2463 | 4265 | 1886 | 3776 | 2685 | 3936 | 2726 | 4691 |
| $\epsilon_{\text{FO}}(\lambda_{\text{obs}})$ ($\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) | 479 | 479 | 608 | 608 | 904 | 904 | 701 | 701 | 676 | 676 | 1928 | 1928 |
| $\epsilon_{\text{FF}}(\lambda_{\text{obs}})$ ($\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) | 5150 | 5150 | 5111 | 5111 | 6195 | 6195 | 5184 | 5184 | 5820 | 5820 | 6571 | 6571 |

Tableau A3-2 : Tableau récapitulatif des paramètres utilisés pour les ajustements numériques des cinétiques d'évolution de l'absorbance à 415nm pour la FO et l'EPS2 du composé PF₁ dans différents solvants.

9.2.4 Composé PF₁ sous forme de nanoparticules

| Tensioactif | DTAB | SDS | TXR |
|---|------|------|------|
| $\lambda_{\text{irradiation}}$ (nm) | 365 | 365 | 313 |
| Concentration ($\times 10^4 \text{M}$) | 2,0 | 2,0 | 0,9 |
| $\lambda_{\text{observation}}$ (nm) | 415 | 415 | 365 |
| Proportion de la FO avant irradiation (%) | 100 | 100 | 100 |
| Volume (mL) | 2,0 | 1,8 | 2,0 |
| Puissance (mW) | 0,76 | 0,76 | 0,44 |
| $\epsilon_{\text{FO}}(\lambda_{\text{irr}})$ ($\text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) | 9847 | 7700 | 9345 |
| $\epsilon_{\text{FF}}(\lambda_{\text{irr}})$ ($\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) | 1100 | 1500 | 3456 |
| $\epsilon_{\text{FO}}(\lambda_{\text{obs}})$ ($\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) | 574 | 548 | 8524 |
| $\epsilon_{\text{FF}}(\lambda_{\text{obs}})$ ($\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) | 3184 | 2384 | 471 |

Tableau A3-3 : Tableau récapitulatif des paramètres utilisés pour les ajustements numériques des cinétiques d'évolution de l'absorbance à 415nm et 365nm pour des suspensions colloïdales de PF₁ (FO) dans le DTAB, le SDS et le TXR.

Dans le cas du TXR, on applique l'Équation A3-5 avec $I_0 = 5,75 \times 10^{-7}$ mol de photon. $\text{L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ et $\left(\frac{dC_A}{dt}\right)_{t=0} = 1,15 \times 10^{-7}$ mol. $\text{L}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

9.2.5 Etude de la dépendance en taille des propriétés photophysiques

Lors de l'analyse de la dépendance en taille des propriétés photophysiques (Chapitre 6), des rendements quantiques de cyclisation ($\Phi_{\text{FO-FF}}$) ont été déterminés en évaluant la pente de l'ordonnée à l'origine des profils cinétiques. Les paramètres utilisés sont reportés dans le tableau ci-dessous :

| Suspension | I' | II' | III' | IV' | V' | VI' | VII' |
|---|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Concentration ($\times 10^5 \text{M}$) | 2,75 | 2,74 | 2,78 | 2,84 | 2,81 | 2,67 | 2,84 |
| $\lambda_{\text{observation}}$ (nm) | 313 | 313 | 313 | 313 | 313 | 313 | 313 |
| $\lambda_{\text{irradiation}}$ (nm) | 365 | 365 | 365 | 365 | 365 | 365 | 365 |
| Volume (mL) | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0- |
| $-dCA/dt$ ($\times 10^8 \text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$) | 5,63 | 5,62 | 6,1 | 6,26 | 6,33 | 6,41 | 6,86 |
| Puissance (mW) | 0,43 | 0,43 | 0,43 | 0,43 | 0,43 | 0,43 | 0,43 |
| I_0 (mol de photon $.\text{L}^{-1}.\text{s}^{-1}$) | $5,75 \times 10^{-7}$ |
| $\epsilon_{\text{FO}}(\lambda_{\text{irr}})$ ($\text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) | 9345 | 9345 | 9345 | 9345 | 9345 | 9345 | 9345 |
| $\epsilon_{\text{FF}}(\lambda_{\text{irr}})$ ($\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) | 3456 | 3456 | 3456 | 3456 | 3456 | 3456 | 3456 |
| $\epsilon_{\text{FO}}(\lambda_{\text{obs}})$ ($\text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) | 8524 | 8524 | 8524 | 8524 | 8524 | 8524 | 8524 |
| $\epsilon_{\text{FF}}(\lambda_{\text{obs}})$ ($\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) | 471 | 471 | 471 | 471 | 471 | 471 | 471 |
| $\Phi_{\text{FO-FF}}$ | 0,220 | 0,220 | 0,235 | 0,238 | 0,244 | 0,255 | 0,261 |

Tableau A3-4 : Tableau récapitulatif des paramètres utilisés pour la détermination de $\Phi_{\text{FO-FF}}$ dans le cas de suspensions colloïdales de PF_1 dans le TXR pour différentes concentrations.

9.2.6 Etude du paramètre fluence pour des nanoparticules de P₁

Lors de l'analyse de la l'impact de la fluence lors du processus de photofragmentation laser à 355nm de la FO du composé P₁ (Chapitre 2) des ajustements numériques de la conversion en fonction du temps d'exposition au laser ont permis de mettre en évidence la compétition entre photochromisme et photofragmentation. L'utilisation des équations cinétiques décrites au 9.1.2 permet de calculer X_{FF} à tout instant et donc de comparer son évolution dans le temps avec celle obtenue par l'expérience. Les paramètres utilisés sont reportés dans le tableau ci-dessous :

| | | | | | | | |
|--|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Fluence (mJ.cm ⁻²) | 2 | 4 | 6 | 10 | 16 | 20 | 30 |
| Puissance (mW) | 10 | 20 | 30 | 50 | 80 | 100 | 150 |
| $\lambda_{\text{irradiation}}$ (nm) | 355 | 355 | 355 | 355 | 355 | 355 | 355 |
| Concentration ($\times 10^4$ M) | 1,7 | 1,7 | 1,7 | 1,7 | 1,7 | 1,7 | 1,7 |
| Proportion de la FO avant irradiation (%) | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Volume (mL) | 3,0 | 3,0 | 3,0 | 3,0 | 3,0 | 3,0 | 3,0 |
| $\Phi_{\text{FO-FF}}$ | 0,07 | 0,07 | 0,07 | 0,07 | 0,07 | 0,07 | 0,07 |
| $\Phi_{\text{FF-FO}}$ | $1,0 \times 10^{-3}$ |
| Puissance (mW) | 10 | 20 | 28 | 40 | 50 | 55 | 65 |
| $\epsilon_{\text{FO}}(\lambda_{\text{irr}})$ (mol ⁻¹ cm ⁻¹) | 32340 | 32340 | 32340 | 32340 | 32340 | 32340 | 32340 |
| $\epsilon_{\text{FF}}(\lambda_{\text{irr}})$ (L mol ⁻¹ cm ⁻¹) | 13840 | 13840 | 13840 | 13840 | 13840 | 13840 | 13840 |

Tableau A3-5 : Tableau récapitulatif des paramètres utilisés pour les ajustements numériques des cinétiques d'évolution de la conversion pour des suspensions colloïdales de P₁ dans le DTAB pour différentes fluences du laser.

On notera que les rendements quantiques de photochromisme sont ceux calculés pour l'état solide et les valeurs de coefficients d'absorption molaire ceux de la solution.²¹ Les ajustements numériques pour des fluences allant de 2mJ.cm⁻² à 30mJ.cm⁻² sont donnés en **Figure A3-4**. On remarque alors que pour les faibles fluences, l'ajustement numérique reproduit bien la courbe expérimentale. En revanche, dans le cas des fluences plus élevées, l'ajustement est plus délicat. Par conséquent, seule l'évolution aux temps courts a été ajustée car la formation de la FF est relativement rapide. Les premiers points sont alors les plus significatifs de l'évolution du photochromisme.

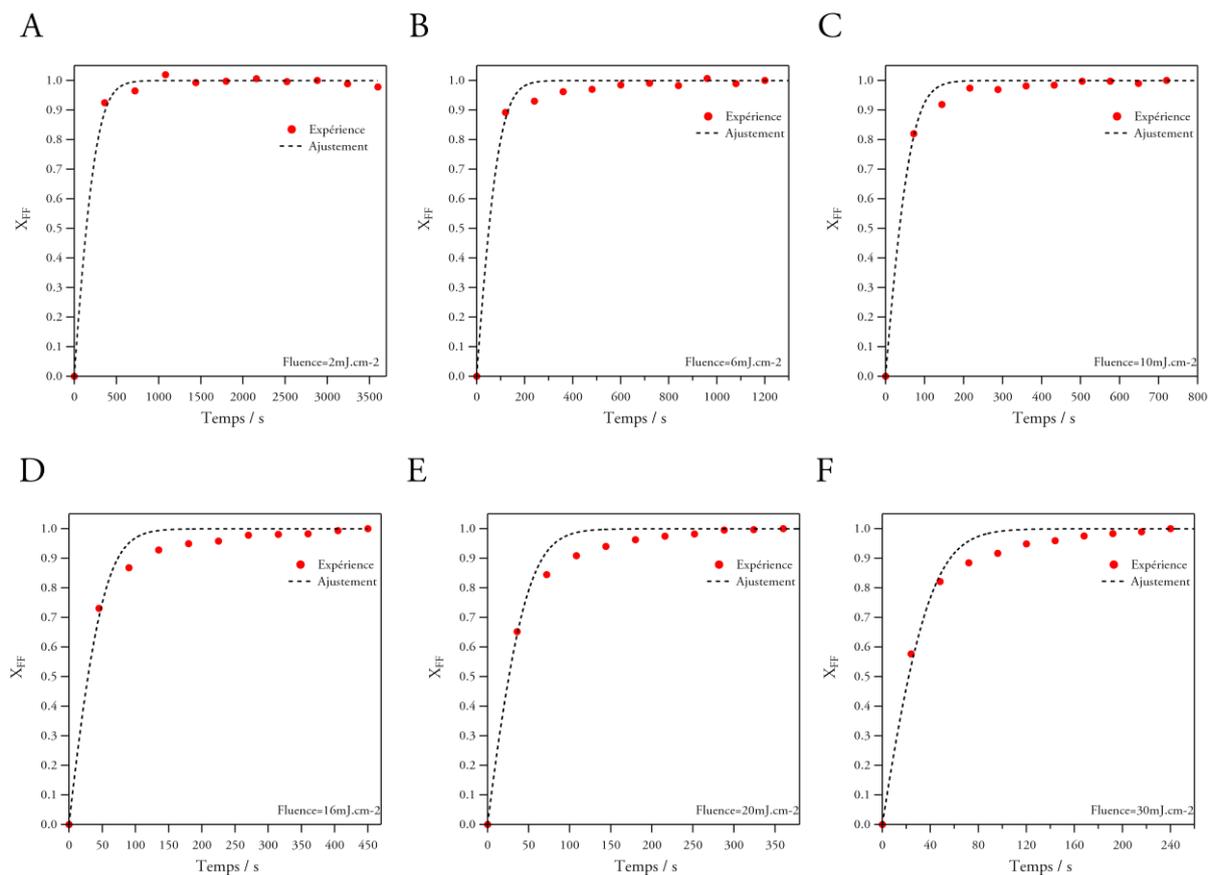


Figure A3-4 : Ajustements numériques de la conversion en fonction du temps pour des fluences du laser allant de (A) 2 mJ.cm^{-2} à (F) 30 mJ.cm^{-2} dans le cas d'une photofragmentation à 355 nm de la FO.

Références

- (1) Mauser, H. *Formale Kinetik*; Bertelsmann Universitätsverlag: Düsseldorf, 1974.
- (2) Pimienta, V.; Lavabre, D.; Levy, G.; Samat, A.; Guglielmetti, R.; Micheau, J. C. *Journal of Physical Chemistry* **1996**, *100*, 4485-4490.
- (3) Zimmermann, G.; Chow, L. Y.; Paik, U. I. *Journal of the American Chemical Society* **1958**, *80*, 3528.
- (4) Fischer, E. *The Journal of Physical Chemistry* **1967**, *71*, 3704.
- (5) Wyman, G. M. *Molecular Photochemistry* **1974**, *6*, 81-90.
- (6) Gregoire, F.; Lavabre, D.; Micheau, J. C.; Gimenez, M.; Laplante, J. P. *Journal of Photochemistry* **1985**, *28*, 261-271.
- (7) Rau, H. *EPA Newsletters* **1984**, *21*.
- (8) Rau, H.; Greiner, G.; Gauglitz, G.; Meier, H. *Journal of Physical Chemistry* **1990**, *94*, 6523-6524.
- (9) Gauglitz, G.; Scheerer, E. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry* **1993**, *71*, 205-212.
- (10) Favaro, G.; Mazzucato, U.; Ortica, F.; Smimmo, P. *Inorganica Chimica Acta* **2007**, *360*, 995-999.
- (11) Metelitsa, A. V.; Micheau, J. C.; Voloshin, N. A.; Voloshina, E. N.; Minkin, V. I. *Journal of Physical Chemistry A* **2001**, *105*, 8417-8422.
- (12) Maafi, M.; Brown, R. G. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry* **2007**, *187*, 319-324.
- (13) Maafi, M.; Brown, R. G. *Photochemical & Photobiological Sciences* **2008**, *7*, 1360-1372.
- (14) Pimienta, V.; Lavabre, D.; Levy, G.; Samat, A.; Guglielmetti, R.; Micheau, J. C. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 4485-4490.
- (15) Blanc, J.; Ross, D. L. *Journal of Physical Chemistry* **1968**, *72*, 2817-24.
- (16) Rau, H. *Journal of Photochemistry* **1984**, *26*, 221-225.
- (17) Wyman, G. M.; Brode, W. R. *Journal of the American Chemical Society* **1951**, *73*, 1487-1493.
- (18) Krasieva, T. B.; Malkin, Y. N.; Kuzmin, B. A. *Bulletin of the Academy of Sciences of the Ussr Division of Chemical Science* **1988**, *37*, 1239-1240.
- (19) Metelitsa, A. V.; Micheau, J. C.; Besugliy, S. O.; Gaeva, E. B.; Voloshin, N. A.; Voloshina, E. N.; Samat, A.; Minkin, V. I. *International Journal of Photoenergy* **2004**, *6*, 199-204.
- (20) Atabekyan, L. S.; Zakharova, G. V.; Chibisov, A. K. *High Energy Chemistry* **2001**, *35*, 349-354.
- (21) 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.

Table des matières

Annexe 3

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 PF ₁ pour différentes longueurs d'onde d'irradiation. | 324 |
| 9.2.3 | Composé PF ₁ pour différents solvants..... | 324 |
| 9.2.4 | Composé PF ₁ 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 P ₁ | 327 |

Annexe 4

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

Dans cette annexe, l'influence du tensioactif est discutée et les conditions nécessaires à la formation de nanoparticules sont ainsi démontrées. Puis, l'influence de la largeur d'impulsion sur la photofragmentation laser est évaluée afin de mettre en évidence des différences mécanistiques dans l'obtention des nanoparticules.

10.1 Influence du tensioactif

10.1.1 Concentration

La première condition pour que la photofragmentation puisse avoir lieu est la présence de tensioactif.¹ La **Figure A4-1**, représentant la photofragmentation laser de P_1 effectuée en l'absence de tensioactif, montre que durant l'irradiation par le laser, le front de diffusion à 800nm évolue peu et que l'extinction à 578nm et 344nm augmente très faiblement. L'allure des spectres est, quant à elle, sensiblement différente de celle en solution et en présence de tensioactif même s'il est possible de distinguer les bandes caractéristiques de la FF à 334nm et 578nm. De plus la suspension devient hautement instable : une partie des particules décante très vite et d'autres au contraire, surnagent. Selon la **Figure A4-1B**, il est essentiel que la concentration soit supérieure à la CMC (concentration micellaire critique) pour que la fragmentation soit efficace. En revanche, dès que la concentration en tensioactif est supérieure à la CMC, aucune influence sur la taille ou les propriétés d'absorption n'est observée. Il est nécessaire que le composé en suspension soit stabilisé dans l'eau par formation de micelles pour que celui-ci absorbe le maximum d'énergie du faisceau lumineux mais aussi éviter l'agrégation ou la décantation des particules.

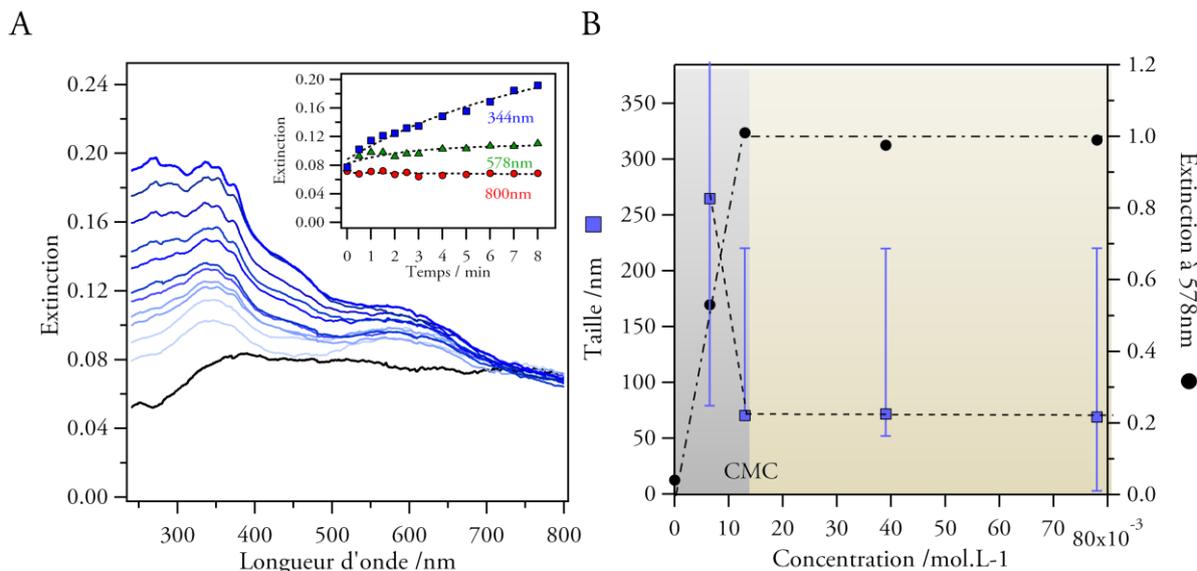


Figure A4-1 : (A) Evolution des spectres d’extinction du composé P₁ lors de la photofragmentation laser à 355nm (0,3mg de P₁ dans 3mL d’eau, [DTAB]=0 mol L⁻¹, fluence par impulsion = 22mJ cm⁻²). En insert : Evolution de l’extinction à 344nm, 578nm et 800nm. (B) Graphe de la taille médiane (carré bleu) et de l’extinction à 578nm (rond noir) en fonction de la concentration en DTAB.

10.1.2 Nature du tensioactif

Concernant la nature du tensioactif, plusieurs composés de charges différentes ont été employés :

- 1-DTAB (Dodecyl Trimethyl Ammonium Bromide), chaîne aliphatique chargée positivement.
- 2-SDS (Sodium Dodecyl Sulfate), chaîne aliphatique chargée négativement.
- 3-Triton X-100 réduit (Polyethylene glycol octylhexanol ether), non chargé que l’on abrègera par TXR par la suite.

La formule de ces agents est donnée en **Figure A4-2**. On observe, au vu du **Tableau A4-** de la **Figure A4-2**-ci-dessous, que le processus de photofragmentation est assez similaire dans le cas du SDS et du DTAB. En revanche, de sensibles modifications sont à noter dans le cas du TXR puisque la taille est très supérieure à celle obtenue pour les autres espèces. Les spectres sont assez similaires aux autres cas, même si la contribution diffusive est plus importante.

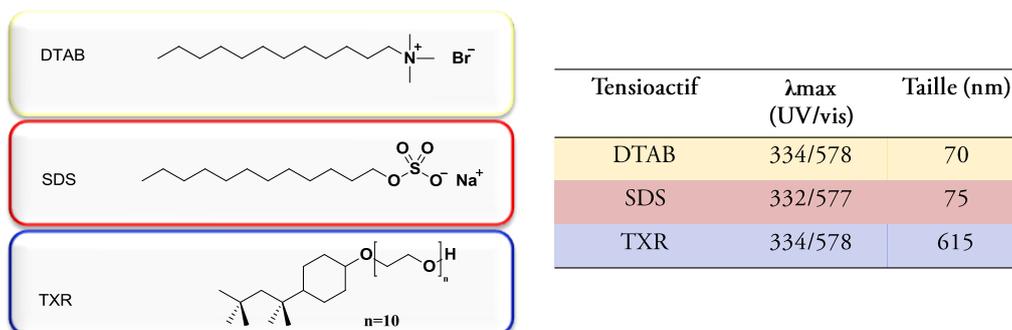


Figure A4-2 : Tensioactifs utilisés et leur influence sur la taille et les maxims d’absorption.

10.2 Influence de la largeur d'impulsions

Un des paramètres susceptibles d'influencer la taille des particules est également la largeur temporelle des impulsions du laser d'excitation. Dans cette optique, des faisceaux laser d'impulsions femtosecondes et picosecondes ont été utilisés et les résultats comparés à ceux obtenus pour un laser pulsé nanoseconde. Le **Tableau A4-1** regroupe l'ensemble des données relatives aux trois types de lasers en termes de taux de répétition, énergie, fluence et irradiance.

| | | Taux répétition (pulse.s ⁻¹) | Largeur d'impulsion (s) | Diamètre du faisceau (cm) | Fluence par impulsion (J.cm ⁻²) | Irradiance par impulsion (W.cm ⁻²) | Energie cumulée (J) |
|------------------------------|-------|--|-------------------------------|---------------------------------|---|--|---------------------------|
| Laser nanoseconde | 355nm | 10,0 | 6,0×10 ⁻⁹ | 0,8 | 1,1×10 ⁻² | 1,8×10 ⁶ | 27,0 |
| | 532nm | 10,0 | 6,0×10 ⁻⁹ | 0,8 | 1,5×10 ⁻² | 2,4×10 ⁶ | 62,0 |
| Laser femtoseconde | 365nm | 4,0×10 ⁶ | 3,0×10 ⁻¹³ | 0,11 | 2,25×10 ⁻⁸ | 4,7×10 ³ | 0,3 |
| | 695nm | 8,0×10 ⁷ | 3,0×10 ⁻¹³ | 0,11 | 1,1×10 ⁻⁷ | 3,6×10 ⁵ | 41,0 |
| Laser picoseconde | 355nm | 10,0 | 3,0×10 ⁻¹¹ | 0,8 | 1,1×10 ⁻² | 3,8×10 ⁸ | 27,0 |
| | 532nm | 10,0 | 3,0×10 ⁻¹¹ | 0,8 | 1,5×10 ⁻² | 4,9×10 ⁸ | 62,0 |
| Femtoseconde /Nanoseconde | 365nm | 4,0×10 ⁵ | 5,0×10 ⁻³ | 0,13 | 1,3×10 ⁻⁶ | 2,7×10 ⁻² | 1,1×10 ⁻² |
| | 695nm | 8,0×10 ⁶ | 5,0×10 ⁻³ | 0,13 | 1,0×10 ⁻⁵ | 0,2 | 1,6 |
| Picoseconde /Nanoseconde | 355nm | 1,0 | 5,0×10 ⁻³ | 1 | 1,0 | 2,1×10 ² | 1,0 |
| | 532nm | 1,0 | 5,0×10 ⁻³ | 1 | 1,0 | 2,04×10 ² | 1,0 |

•Durée de l'expérience: 8 min (355nm, 365nm et 695nm); 14min (532nm)

Tableau A4-1

10.2.1 Laser pulsé femtoseconde

La **Figure A4-3** représente l'évolution des spectres d'extinction pour des ablations à 365nm (A) et 695nm (B) dans le cas d'impulsions laser femtosecondes. Pour l'expérience à 365nm, comparable à l'ablation nanoseconde à 355nm en partant de la FO, aucune variation du front de diffusion à 800nm n'est observée (insert **Figure A4-3A**). La brusque augmentation de l'absorbance à 590nm n'est due qu'au phénomène de coloration photo-induite (passage de la FO à la FF). Pour ce qui est de l'extinction à 344nm, une très faible augmentation est notée sans que celle-ci soit pour autant significative d'une quelconque formation de nanoparticules. On en déduit donc que le phénomène de photofragmentation n'a pas eu lieu. Ceci s'explique par le fait que l'énergie cumulée sur l'ensemble de l'expérience, la fluence et l'irradiance par impulsion sont très inférieures à celle du laser nanoseconde et donc insuffisantes pour générer la formation de nanoparticules.

La **Figure A4-3B** montre que dans le cas d'une photofragmentation laser à 695nm (comparable à l'ablation laser nanoseconde à 532nm partant de la FF), l'irradiation laser n'a pas permis la formation d'une suspension colloïdale. En effet un faible accroissement des extinctions à 344nm, 590nm et 800nm est observable. Leurs évolutions mettent en évidence le fait que l'augmentation à 344nm et 590nm n'est finalement due qu'à l'augmentation du front de diffusion. Contrairement au cas précédent, l'énergie injectée est supérieure à celle du laser nanoseconde (rapport de 1,6). L'absence de photofragmentation est alors justifiée par une fluence

par impulsion très faible dans le cas du laser femtoseconde malgré le fait que l'irradiance par impulsion soit pourtant du même ordre que pour l'ablation nanoseconde.

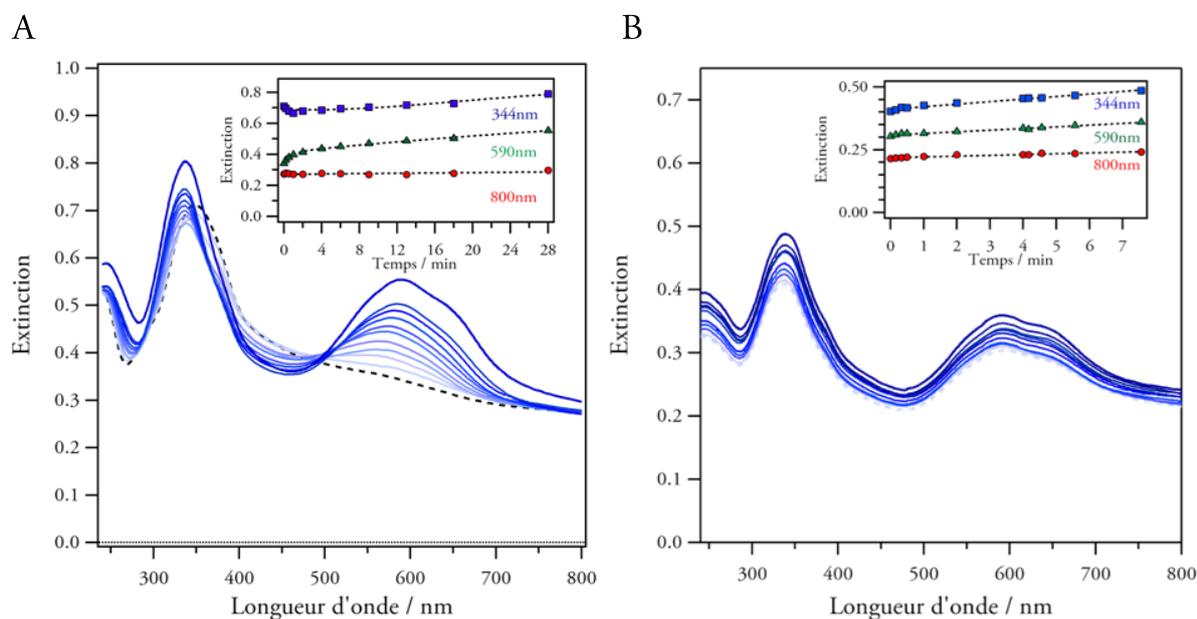


Figure A4-3 : (A) Evolution des spectres d'extinction et conversion de la FO de P_1 lors de la photofragmentation laser d'impulsions femtosecondes (4MHz) à 365nm et (B) de la FF de P_1 lors de la photofragmentation laser (80MHz) à 695nm. Le spectre en pointillé correspond à $t=0$ (avant fragmentation). En insert : évolution de l'extinction à 344nm (point isobestique), 590nm et 800nm au cours de la fragmentation laser.

Nous pouvons ainsi en déduire qu'à énergie (ou irradiance) par impulsion comparable, un train d'impulsions très courtes et à haute fréquence (cas du laser femtoseconde) est inefficace, tandis que des impulsions plus larges, énergétiques et moins fréquentes (cas du laser nanoseconde) conduisent à une photofragmentation satisfaisante des particules. Ces résultats se révèlent différents de ceux issus de la littérature² pour lesquels des impulsions femtosecondes conduisaient à une taille plus faible des particules comparées aux impulsions nanosecondes. Pour expliquer ce phénomène, l'important échauffement en surface engendré par un taux de répétition élevé était mentionné.

10.2.2 Laser pulsé picoseconde

Contrairement au cas précédent (femtoseconde), les caractéristiques en termes d'énergie et de fluence semblent plus propices à la formation de nanoparticules (**Tableau A4-1**), tant à 355nm qu'à 532nm.

Photofragmentation laser picoseconde à 355nm

La **Figure A4-4A** représente l'évolution des spectres d'extinction durant l'exposition d'une suspension de la FO à un rayonnement laser d'impulsions picosecondes à 355nm. La comparaison des spectres d'extinction obtenus en fin d'expérience pour des photofragmentations laser réalisées avec un laser nanoseconde et un laser picoseconde dans les mêmes conditions

(Insert, **Figure A4-4A**) met également en évidence d'importantes différences spectrales. On note notamment l'absence d'épaulement dans le visible dans le cas d'une ablation avec un laser picoseconde ainsi que la présence d'un front de diffusion important ($DO=0,2$). De plus, on peut s'apercevoir à l'apparition d'une bande fine à 350nm dans la région UV qu'une dégradation de la suspension s'opère très rapidement dès 2min d'irradiation.

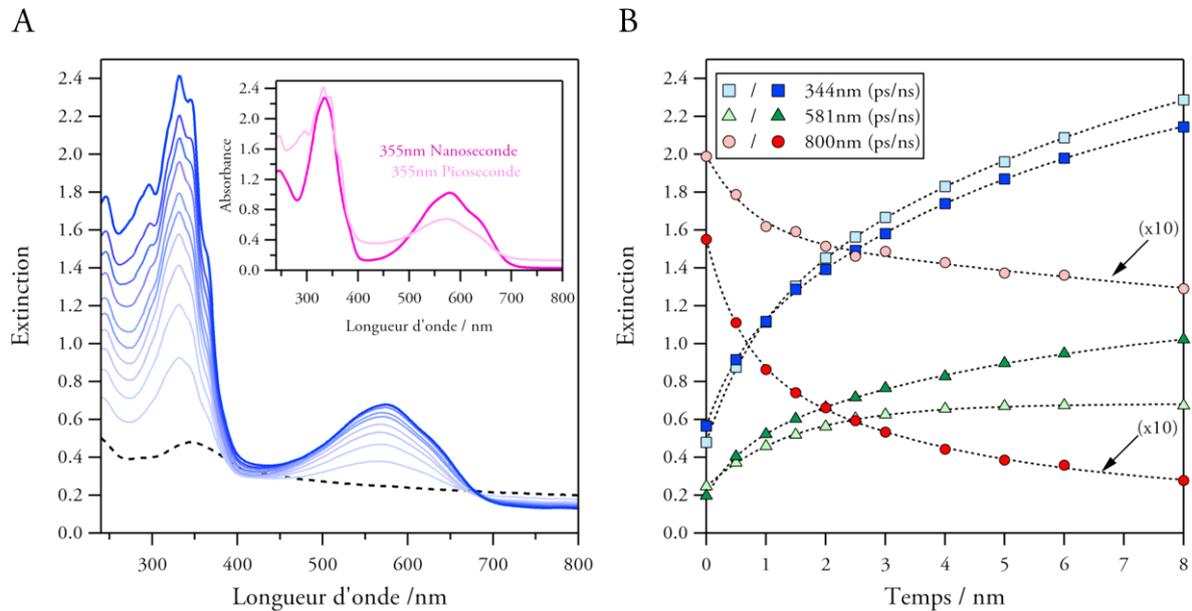


Figure A4-4 : (A) Evolution des spectres d'extinction de la FO de P_1 lors de la photofragmentation par un laser d'impulsions picosecondes à 355nm. En insert, comparaison des spectres en fin d'expérience de suspensions colloïdales issues d'une photofragmentation laser à 355nm avec un laser nanoseconde et un laser picoseconde. (B) Evolution de l'extinction à 344nm (point isobestique), 581nm et 800nm au cours de la photofragmentation laser pour des impulsions laser nanosecondes (couleurs vives) et picosecondes (couleur pâles) pour une même fluence ($16\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$).

Bien que cette dernière observation puisse laisser penser que la photofragmentation par l'intermédiaire d'impulsions picosecondes n'est pas très efficace, l'augmentation des extinctions à 344nm, 581nm conjuguée à la diminution du front de diffusion à 800nm indique une fragmentation de la matière (**Figure A4-4B**). La comparaison de ces évolutions avec celles obtenues pour une photofragmentation par un laser nanoseconde dans les mêmes conditions est donnée en **Figure A4-4B** et les résultats issus de la DLS en **Figure A4-6**. On remarque alors que pour l'extinction à 344nm, les évolutions sont assez proches pour les deux lasers. En revanche, l'extinction à 581nm est plus faible pendant tout le processus et la diminution du front de diffusion nettement moins marquée dans le cas du laser picoseconde. La photofragmentation a donc lieu mais celle-ci n'est pas très efficace. Ceci est confirmé par des mesures DLS de la suspension issue de la photofragmentation laser picoseconde (**Figure A4-6**). La distribution en taille permet notamment d'attester la formation de nanoparticules mais révèle également la présence de grosses particules dans le milieu qui n'ont pas été fragmentées par le faisceau laser. Il en résulte que 80% des particules ont une taille comprise entre 370nm et 2µm pour une taille médiane de 870nm.

L'exposition au faisceau à 355nm d'un laser picoseconde s'avère donc capable de fabriquer des nanoparticules mais la forte irradiance peut expliquer la dégradation du composé. La plus faible efficacité est vraisemblablement due à une différence de mécanisme de formation des particules suivant la largeur d'impulsion : photomécanique pour un laser picoseconde et photothermique pour un laser nanoseconde. La plus faible efficacité observée par exposition à un laser picoseconde peut alors s'expliquer par une photofragmentation généralement plus difficile (seuil plus élevé) dans le cas d'un mécanisme photomécanique.³ La différence d'allure des spectres peut quant à elle s'interpréter par une morphologie différente des particules en comparaison de celles obtenues par un laser nanoseconde.

Photofragmentation laser picoseconde à 532nm

La **Figure A4-5** fait état de l'évolution des spectres d'extinction pendant une photofragmentation laser picoseconde à 532nm (**Figure A4-5A**) ainsi que de l'évolution des extinctions à 344nm, 578nm et 800nm comparée à une photofragmentation nanoseconde dans les mêmes conditions (**Figure A4-5B**). Les distributions en taille obtenues par DLS sont données en **Figure A4-6**. On remarque alors que tout comme à 355nm, après 5-6min d'irradiation laser, le spectre d'extinction montre une bande fine dans la région de l'UV attribuable à une dégradation de la suspension. Néanmoins contrairement au cas précédent, de grandes similitudes spectrales sont observables dans la région du visible même si l'épaule est moins marqué dans le cas d'une photofragmentation par un laser pulsé picoseconde. La différence essentielle provient de l'extinction qui se trouve bien plus faible dans le cas d'un laser picoseconde (Insert, **Figure A4-5A**).

L'évolution des extinctions démontre une photofragmentation efficace dans la mesure où l'on retrouve une diminution de la diffusion à 800nm conjointement à l'augmentation de celles à 344nm et 578nm. On peut également s'apercevoir que concernant le front de diffusion à 800nm, la diminution est plus rapide comparée à celle obtenue par un laser nanoseconde. Ceci est vérifié par DLS (**Figure A4-6**) avec une distribution en taille où 80% des particules possèdent une taille comprise entre 217nm et 2µm pour une taille médiane est de 420nm. Cette dernière est

intermédiaire entre celles obtenues pour un laser pulsé picoseconde à 355nm et un laser pulsé nanoseconde à 532nm (Figure A4-6).

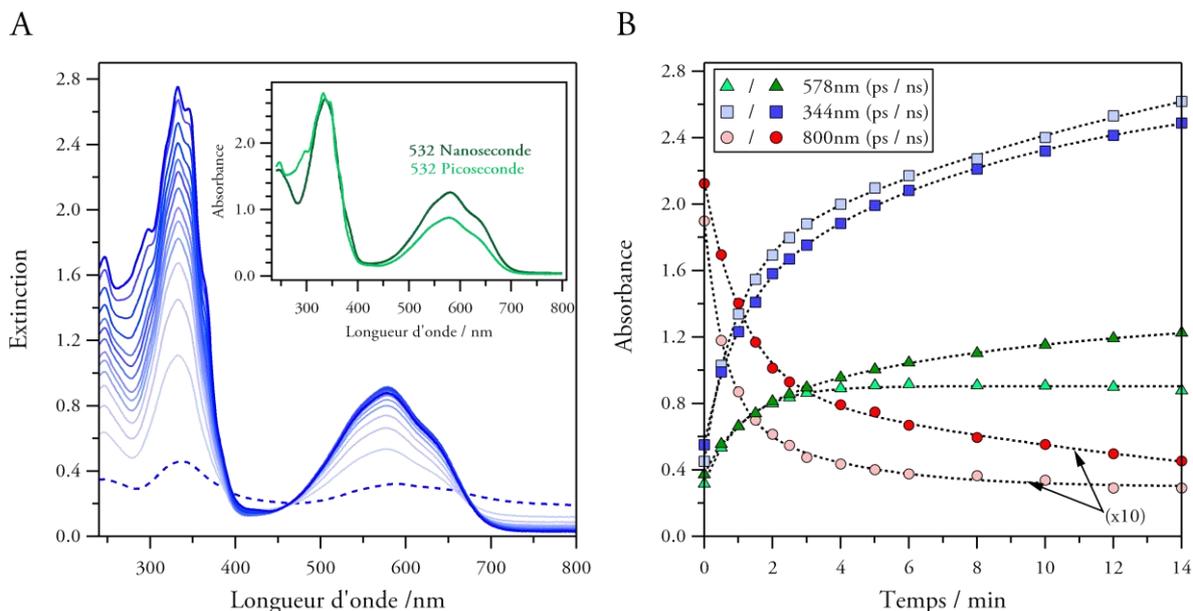


Figure A4-5 : (A) Evolution des spectres d'extinction de la FO de P₁ lors de la photofragmentation laser d'impulsions picosecondes à 532nm (0,3mg de P₁ dans 3mL d'eau, [DTAB]=0,08mol L⁻¹). En insert, comparaison des spectres finaux de suspensions colloïdales issues d'une ablation à 532nm avec un laser nanoseconde et un laser picoseconde. (B) Evolution de l'extinction à 344nm (point isobestique), 578nm et 800nm au cours de la fragmentation laser pour des impulsions laser nanosecondes (couleurs vives) et picosecondes (couleurs pâles) pour une même fluence (22mJ.cm⁻²).

La photofragmentation à 532nm par un laser pulsé picoseconde est efficace. Toutefois une quantité de grosses particules restent présentes dans le milieu. Le mécanisme photomécanique invoqué pour la photofragmentation laser à 355nm permet de justifier ces résultats et la diminution très brutale de l'extinction à 800nm. Toutefois, des analyses de l'influence de la température ou de la fluence comme celles effectuées au Chapitre 2 pourraient permettre de confirmer ou d'infirmer ce mécanisme de formation des nanoparticules.

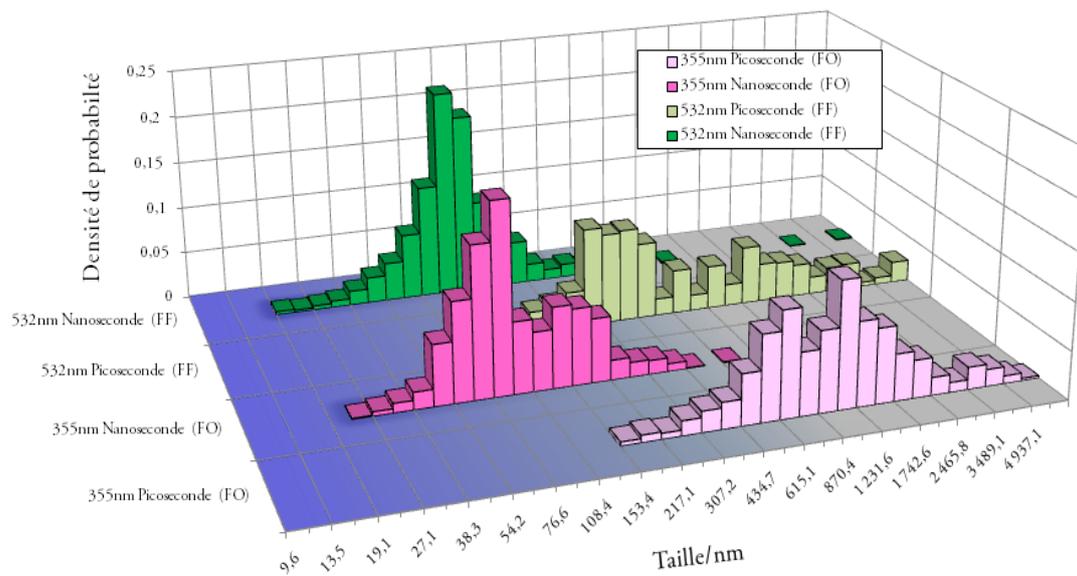


Figure A4-6 : Comparaison des distributions en taille (DLS) obtenues pour des photofragmentations à 355nm et 532nm avec des lasers à impulsions nanosecondes (couleurs vives) et picosecondes (couleurs pâles).

Références

- (1) Li, B.; Kawakami, T.; Hiramatsu, M. *Applied Surface Science* **2003**, *210*, 171-176.
- (2) Sugiyama, T.; Asahi, T.; Masuhara, H. *Chemistry Letters* **2004**, *33*, 724-725.
- (3) Hosokawa, Y.; Yashiro, M.; Asahi, T.; Masuhara, H. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry* **2001**, *142*, 197-207.

Table des matières

Annexe 4

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

Informations complémentaires sur les composés P₁, P₂ et PF₁.

Dans cette annexe des informations complémentaires relatives aux composés P₁, P₂ et PF₁ sont données. Dans le cas de PF₁, des informations complémentaires du chapitre 5 sur l'étude théorique de ce composé et le chapitre 6 concernant l'étude des nanoparticules sont données.

11.1 Composé P₁

11.1.1 Spectre d'extinction de la phase solide et des nanoparticules

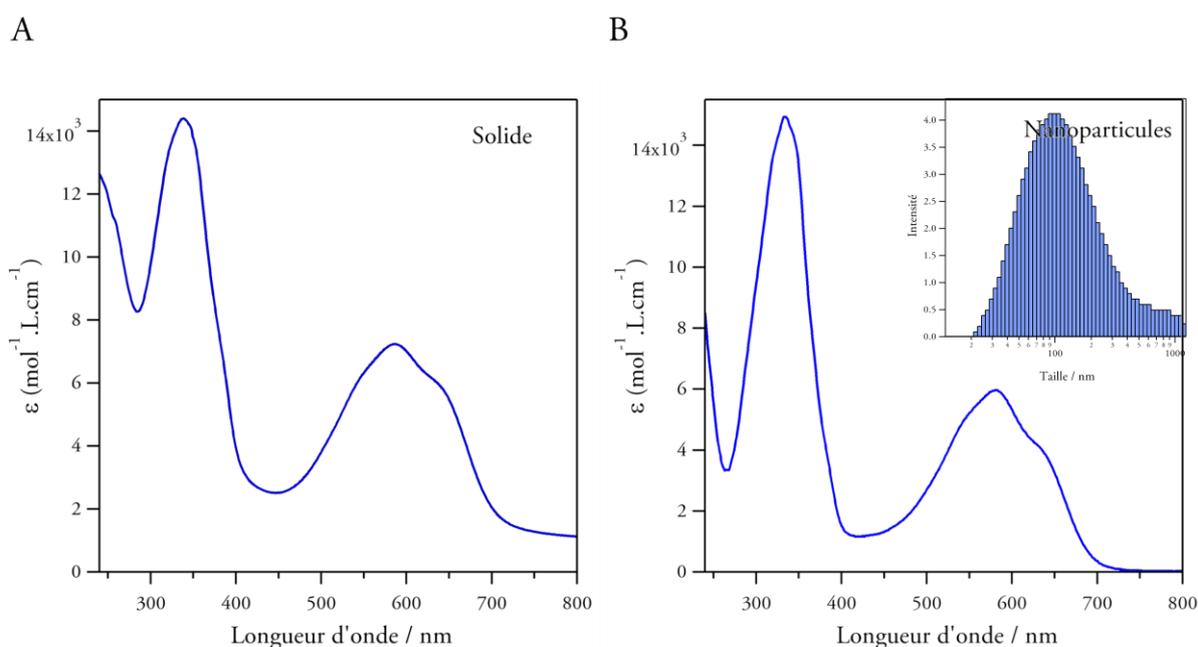


Figure A5-1: Spectres d'extinction de la FF du composé P₁ (A) en phase solide et (B) en nanoparticules. En insert : distribution en taille des nanoparticules obtenue par DLS dans le cadre du Chapitre 3.

Le spectre en phase solide a été obtenu dans le cadre de la thèse du Dr Spangenberg.

11.1.2 Structure cristalline

Les données de diffraction RX ont été enregistrées sur un diffractomètre Buker Kappa X8 APPEX II.

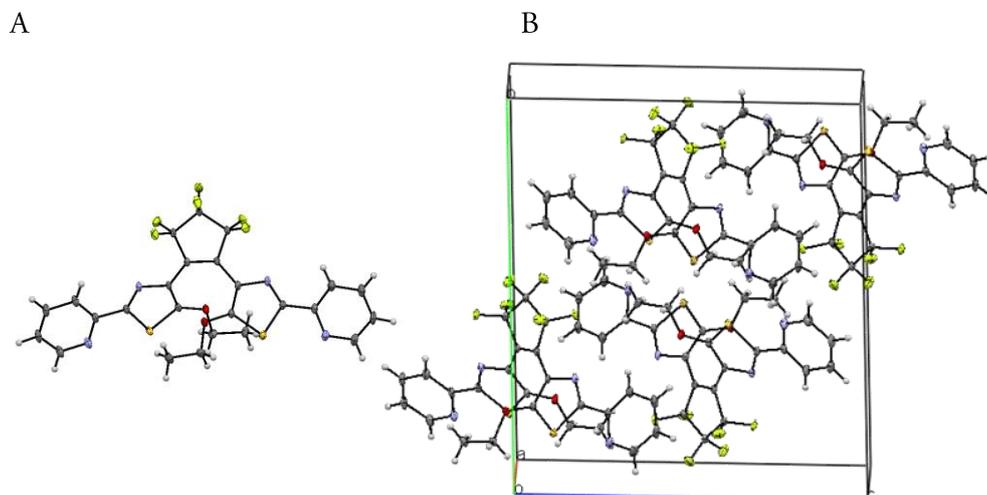


Figure A5-2 : (A) Structure cristalline et (B) maille cristalline pour le composé P₁.

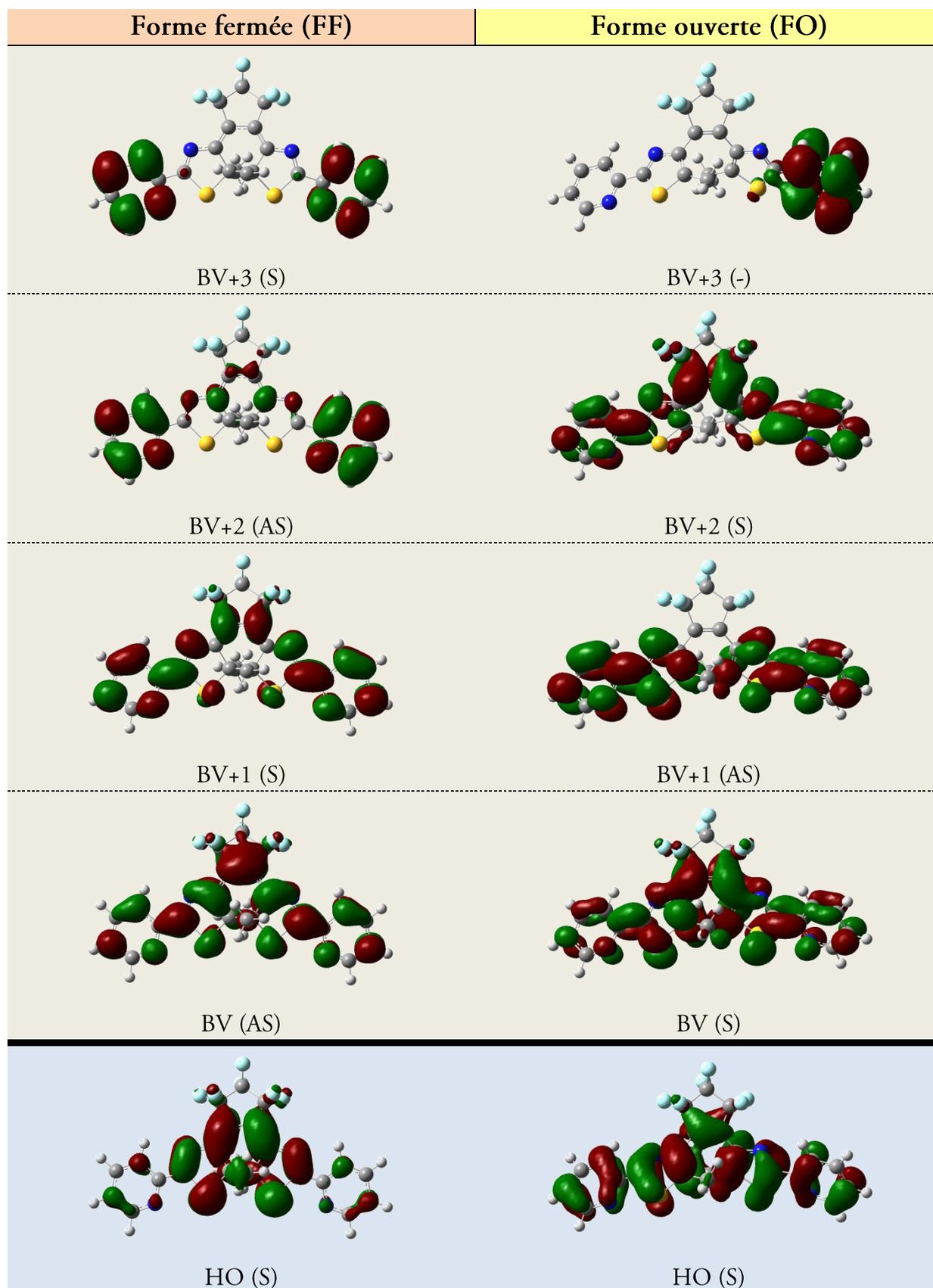
| | | | |
|-------------------------|---|--------------------------------------|---------|
| Formule empirique | C ₂₅ H ₁₈ F ₆ N ₄ O ₂ S ₂ | T / K | 100(1) |
| Masse molaire | 584,56 | Longueur d'onde(Mo-K α) / Å | 0,71073 |
| Système cristallin | Monoclinique | Z | 4 |
| Groupe d'espace | P2 ₁ /c | Nombre de réflexion collectées | 33820 |
| a / Å | 8,7756(11) | Nombre de réflexion indépendantes | 8486 |
| b / Å | 17,758(2) | R(int) | 0,0606 |
| c / Å | 15,839(2) | Réflexions observées | 5147 |
| α / ° | 90,00 | R ₁ [I>2 σ (I)] | 0,0571 |
| β / ° | 100,642(3) | wR ₂ [I>2 σ (I)] | 0,1260 |
| χ / ° | 90,00 | R ₁ [toutes les données] | 0,1216 |
| Volume / Å ³ | 2425,7(5) | wR ₂ [toutes les données] | 0,1566 |

Tableau A5-1 : Données cristallographiques de la forme ouverte du composé P₁.

Les données cristallographiques ont été fournies par le Dr R. Guillot (LCI, ICCMO, Université Paris-Sud).

11.2 Composé P₂

11.2.1 Calculs DFT



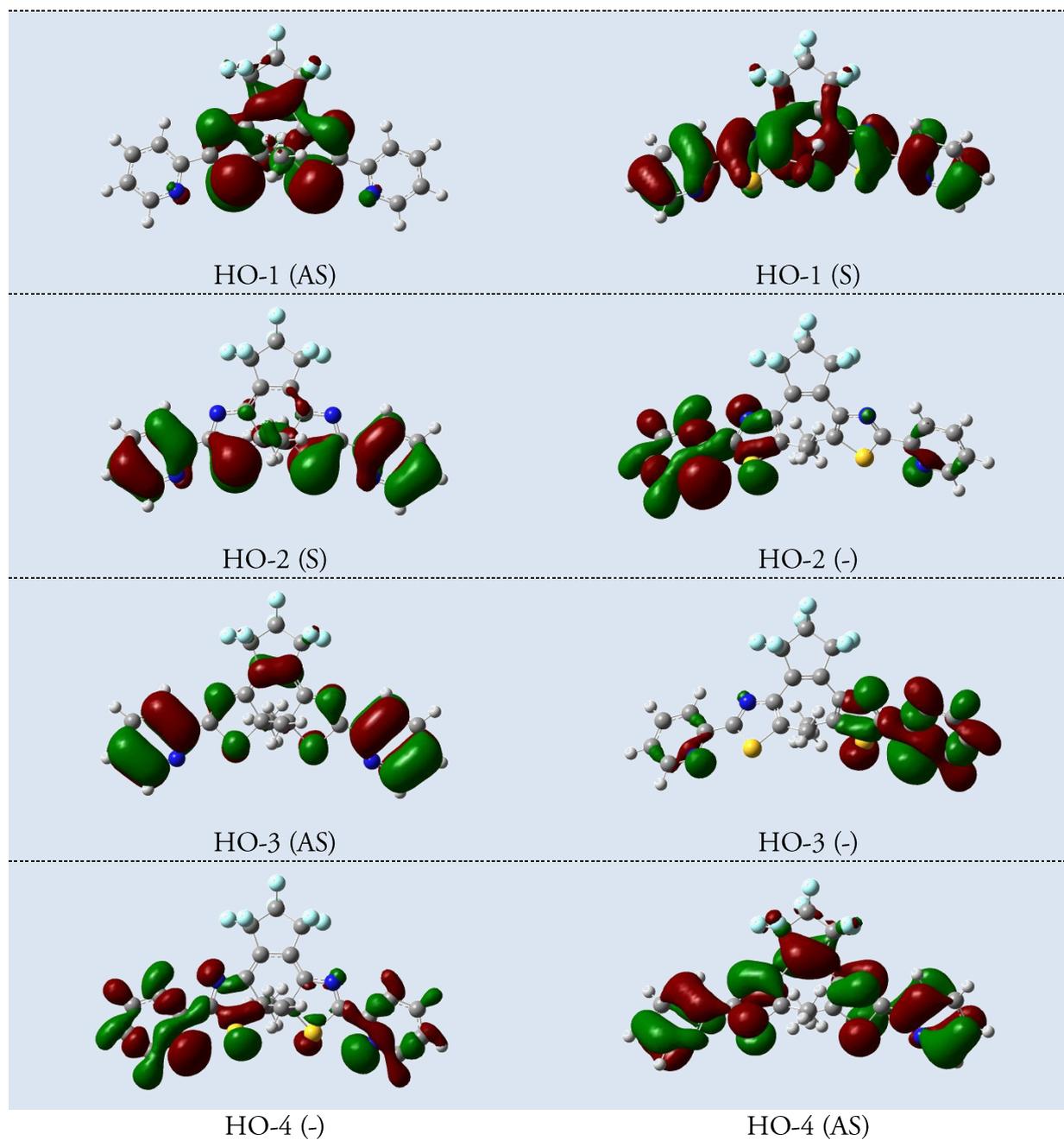


Tableau A5-2 : Forme des orbitales HO-4 à BV+4 pour la FF (à gauche) et la FO (à droite) du composé P₂.

11.3 Composé PF₁

11.3.1 Structure cristalline

Les données de diffraction RX ont été enregistrées sur un diffractomètre Buker Kappa X8 APPEX II.

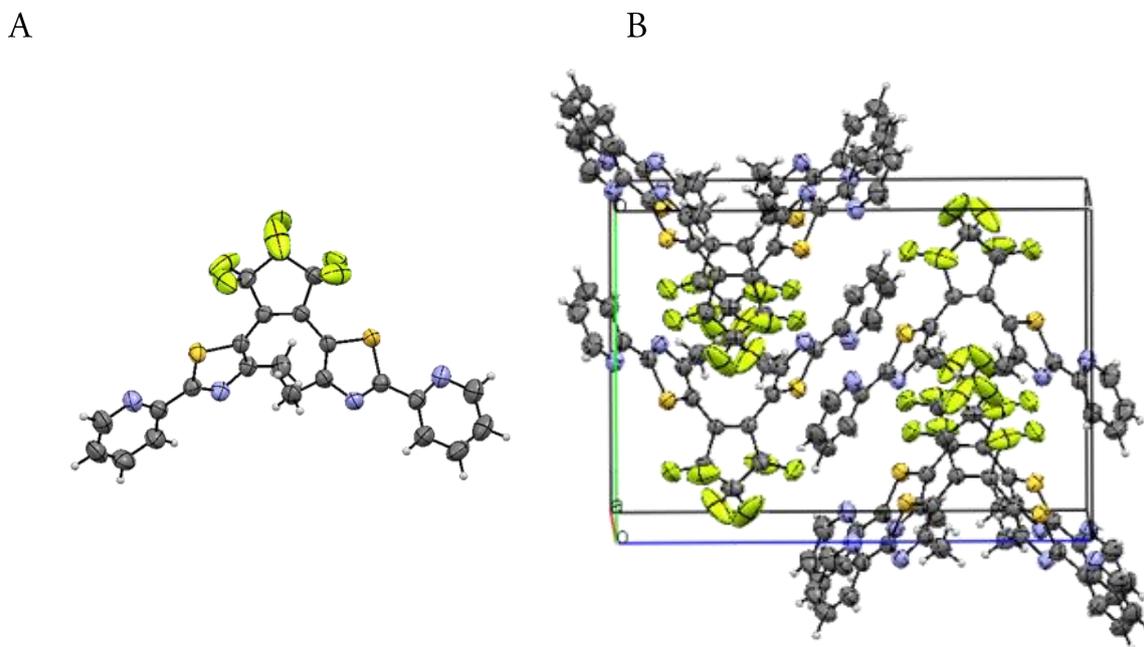


Figure A5-3 : (A) Structure cristallographique et (B) maille cristalline pour le composé PF₁.

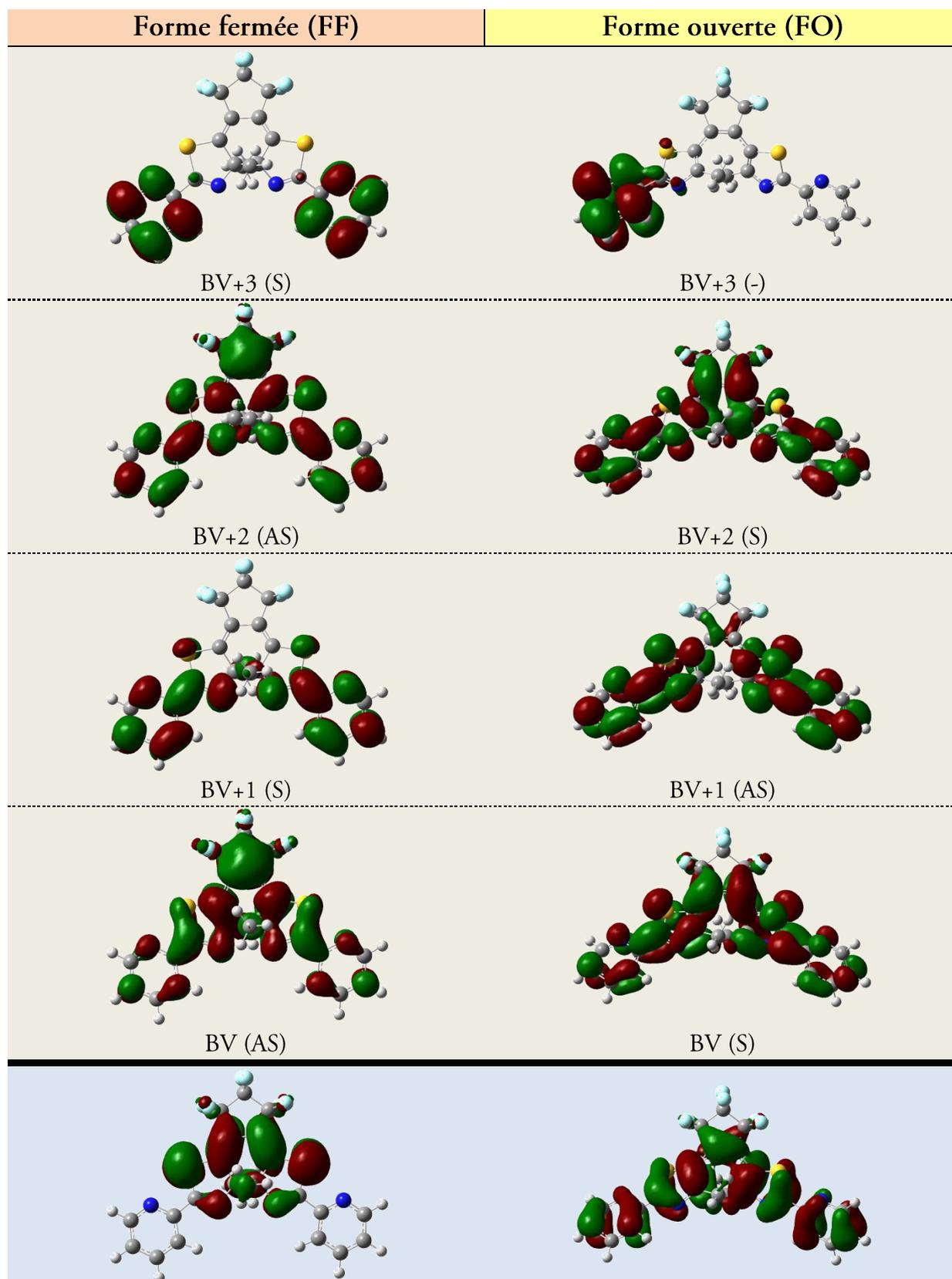
| | | | |
|-------------------------|---|--------------------------------------|---------|
| Formule empirique | C _{11,5} H ₇ F ₃ N ₂ S ₂ | T / K | 293 |
| Masse molaire | 262,35 | Longueur d'onde(Mo-K α) / Å | 1,54178 |
| Système cristallin | Orthorhombique | Z | 8 |
| Groupe d'espace | <i>Pbcn</i> | Nombre de réflexion collectées | 10046 |
| a / Å | 10,902(1) | Nombre de réflexion indépendantes | 2434 |
| b / Å | 12,360(1) | R(int) | 0,0847 |
| c / Å | 17,546(2) | Réflexions observées | 2056 |
| α / ° | 90,00 | R ₁ [I>2 σ (I)] | 0,0673 |
| β / ° | 90,00 | wR ₂ [I>2 σ (I)] | 0,1183 |
| χ / ° | 90,00 | R ₁ [toutes les données] | 0,0848 |
| Volume / Å ³ | 2364 | wR ₂ [toutes les données] | 0,1333 |

Tableau A5-3:Données cristallographiques de la forme ouverte du composé PF₁.

Les données cristallographiques ont été fournies par le Dr R. Guillot (LCI, ICCMO, Université Paris-Sud).

11.3.2 Calculs DFT

Conformations A de la FO et FF



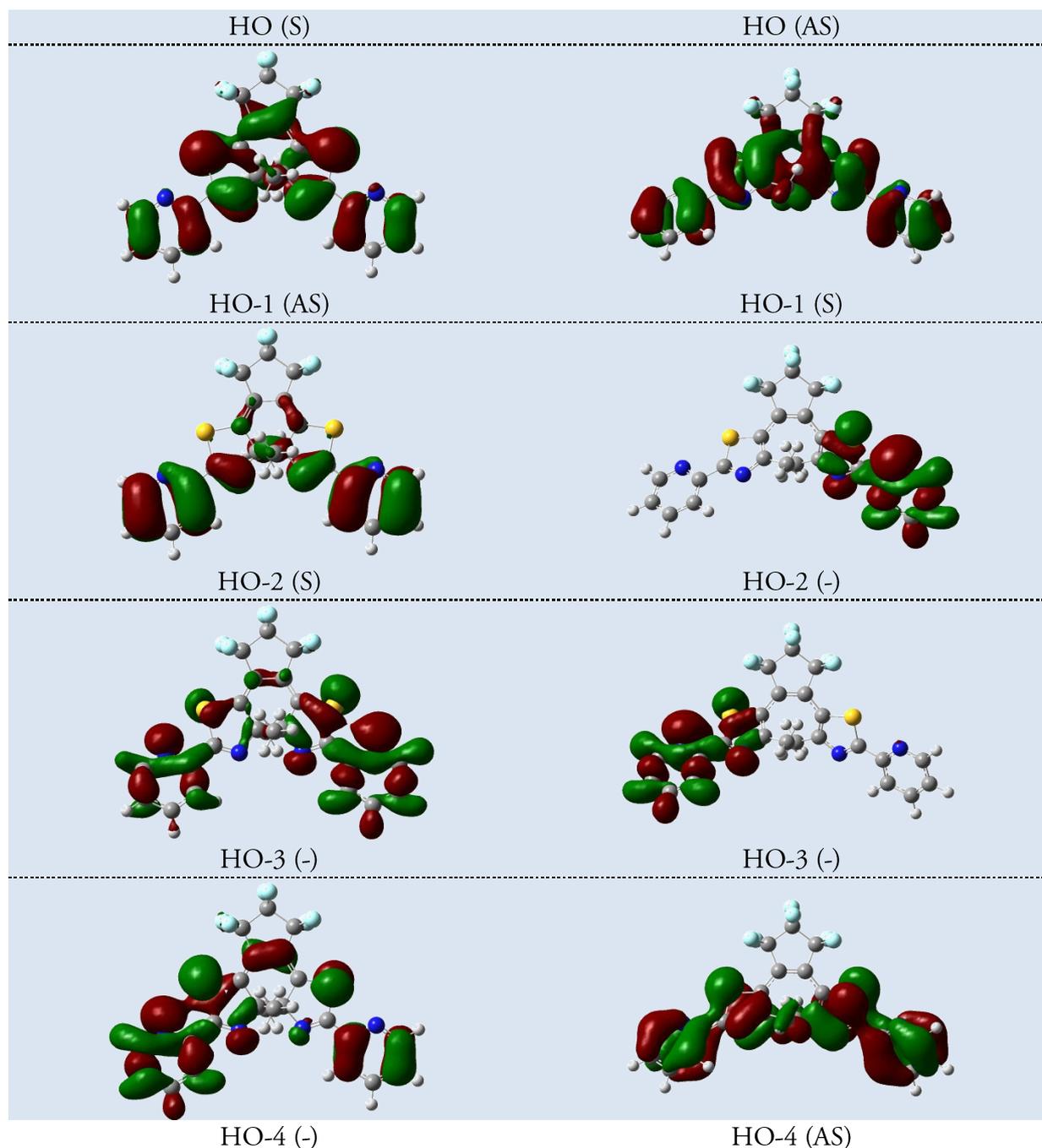


Tableau A5-4: Forme des orbitales HO-4 à BV+4 pour la FF (à gauche) et la FO (à droite) du composé PF_1 .

Etats de transitions

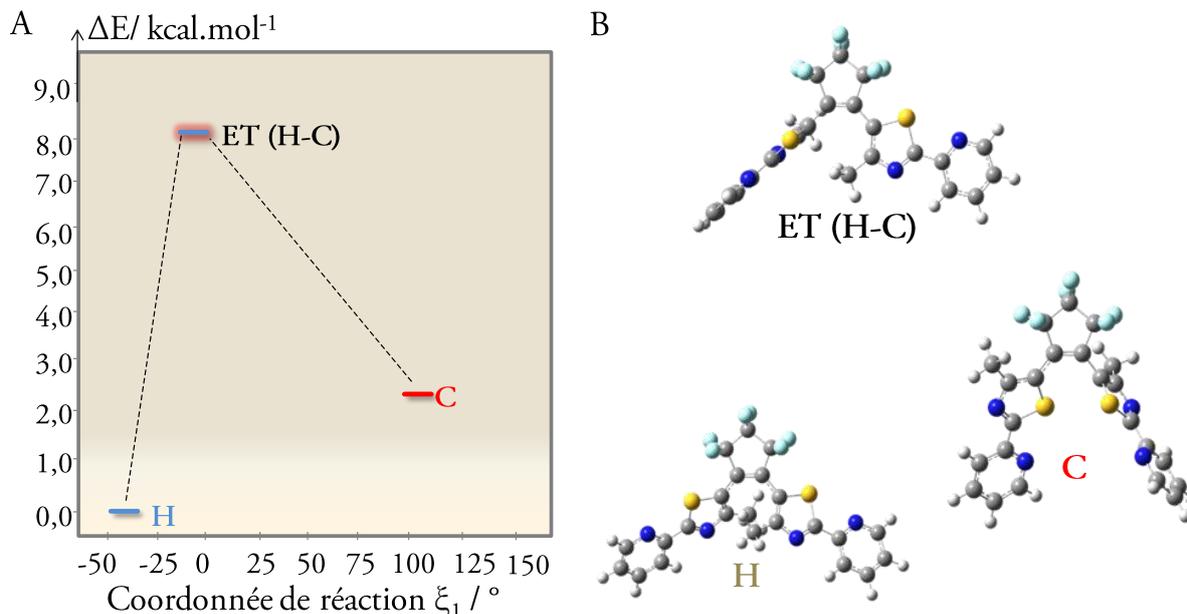


Figure A5-4: (A) Energies relatives et (B) structures des conformations H et C et de l'état de transition permettant de passer d'une conformation à l'autre.

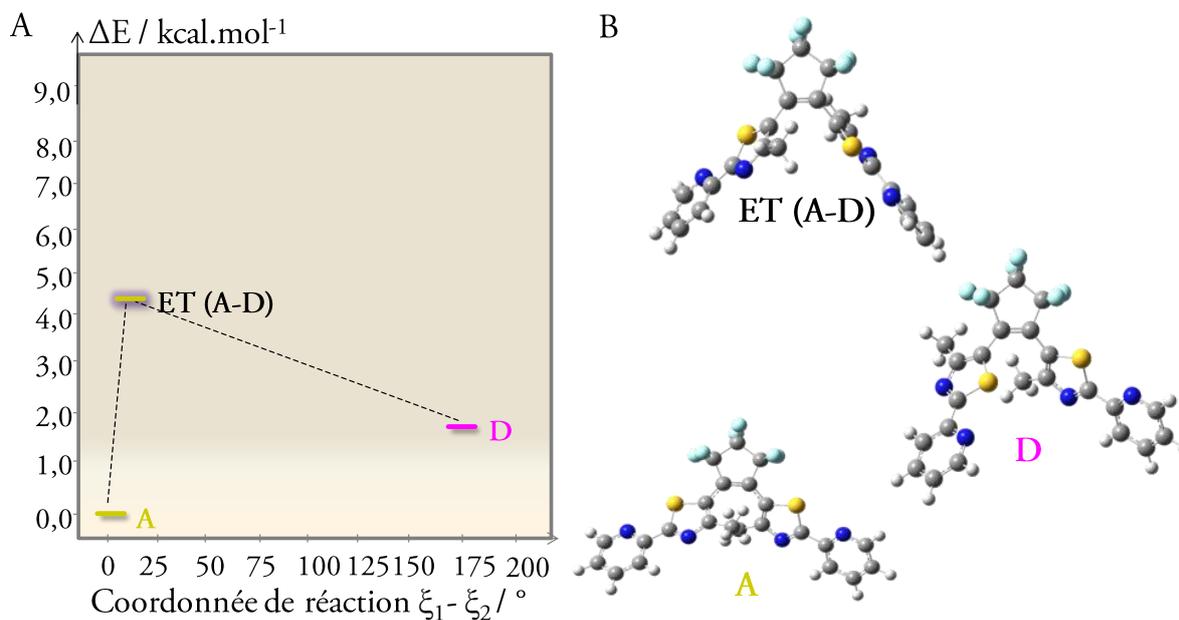


Figure A5-5: (A) Energies relatives et (B) structures des conformations A et D et de l'état de transition permettant de passer d'une conformation à l'autre.

La détermination des états de transition a été effectuée par le Dr A. Perrier (ITODYS, Paris Diderot).

11.3.3 Influence de la température dans l'acétonitrile

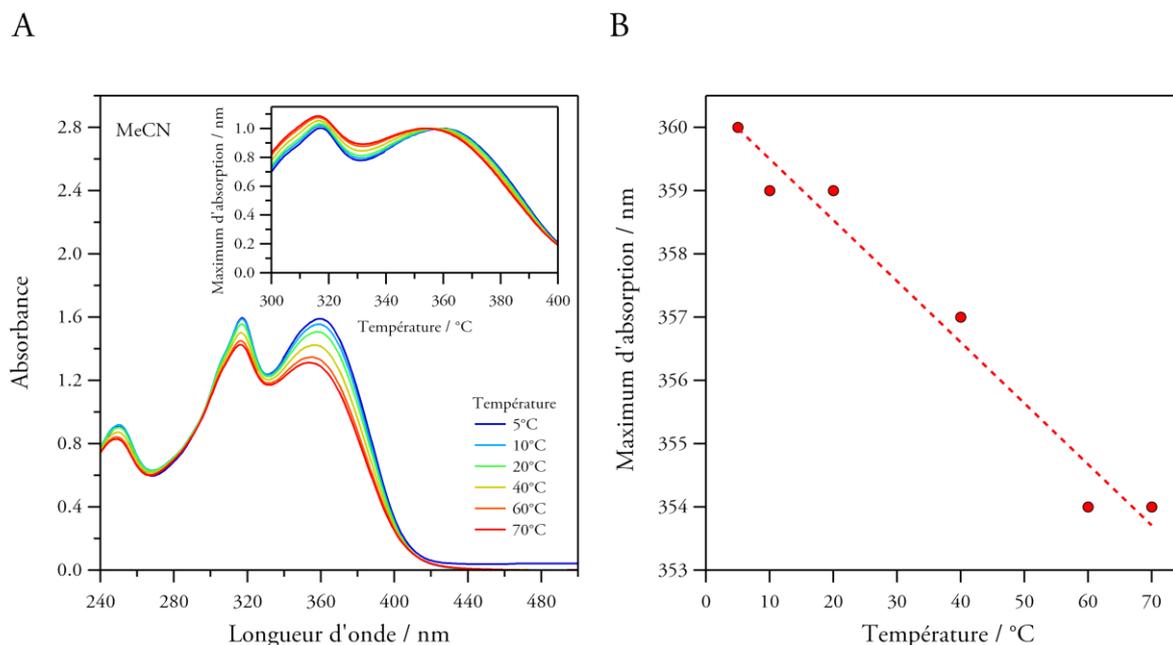


Figure A5-6 : (A) Spectres d'absorption de la FO du composé pour plusieurs températures. En insert, spectres d'absorption de la FO normalisée au maximum à 1. (B) Evolution du maximum d'absorption en fonction de la température.

11.3.4 Influence du solvant

Solvatochromisme

Afin de compléter l'étude des propriétés photophysiques de PF₁ en solution, une étude de l'influence du solvant a été conduite. En plus de l'acétonitrile (MeCN), cinq solvants de polarité différente ont été choisis dont les caractéristiques optiques et électriques sont répertoriées au **Tableau A5-5**.

| 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 |
| E_N^T | 0,006 | 0,179 | 0,207 | 0,460 | 0,654 | 0,404 |
| Δf | -0,002 | 0,149 | 0,210 | 0,305 | 0,288 | 0,263 |
| Viscosité η (cP) | 1,00 | 0,57 | 0,48 | 0,37 | 1,2 | 2,24 |

Tableau A5-5 : Récapitulatif des valeurs de constante diélectrique (ϵ),^{1,2} moment dipolaire (μ),^{1,2} indice de réfraction (n),^{1,2} E_N^T ,³ Δf ³ et viscosité pour les solvants utilisés lors de l'étude du solvatochromisme.

Dans l'optique d'une évaluation de la corrélation des propriétés d'absorption et de fluorescence avec le solvant, le paramètre de polarité E^N_T a tout d'abord été utilisé.³ Ainsi, le déplacement de Stokes en fonction du paramètre de polarité a été tracé (**Figure A5-7A**). Une relation linéaire à l'exception de l'EtOH est alors constatée, montrant ainsi l'apparente corrélation entre les propriétés optiques et la nature du solvant.

Afin de relier ces résultats à la différence de polarité entre l'état fondamental et l'état excité, une étude approfondie a été menée par l'utilisation de l'équation de Lippert et Mataga. Dans l'hypothèse où (i) la relaxation du solvant est complète, (ii) les dipôles sont assimilés à des sphères dans un milieu polarisable isotrope et (iii) les moments dipolaires sont supposés égaux dans l'état de Franck-Condon et dans l'état relaxé, le déplacement de Stokes est corrélé à la polarisabilité orientationnelle du solvant via l'équation suivante :

$$v_a - v_f = \frac{2}{hc} (\mu_{exc} - \mu_{fond})^2 a^{-3} \Delta f + \text{constante} \quad \text{Équation 1}$$

avec

$$\Delta f = \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \quad \text{Équation 2}$$

où $v_a - v_f$ est le déplacement de Stokes (en cm^{-1}), h la constante de Planck, c la vitesse de la lumière dans le vide, $\mu_{exc} - \mu_{fond}$ la différence de moment dipolaire à l'état excité et à l'état fondamental, a le rayon de la cavité de Onsager, Δf la polarisabilité orientationnelle du solvant considéré, ε sa constante diélectrique et n son indice de réfraction.

Cette équation permet d'accéder à l'exaltation du moment dipolaire à l'état excité grâce à la pente de la droite représentative de $v_a - v_f$ en fonction de Δf pour des solvants de différentes polarités. Elle ne tient toutefois pas compte des interactions spécifiques soluté-solvant (liaisons hydrogène...). A partir des données du **Tableau A5-5**, la variation du déplacement de Stokes avec la polarisabilité orientationnelle Δf est tracée en **Figure A5-7A**. La linéarité est respectée dans les grandes lignes, excepté pour 2 des 6 solvants. L'éthanol (EtOH) et l'acétonitrile (MeCN) représentent des déviations trop importantes par rapport à la droite et ne seront pas pris en compte dans la détermination de la différence de polarité entre l'état fondamental et l'état excité. De plus, la détermination de la différence de moment dipolaire entre l'état fondamental et l'état excité grâce à l'équation de Lippert et Mataga est généralement sujette à une erreur significative liée notamment à l'incertitude sur le rayon de la cavité d'Onsager du fluorophore étudié. Néanmoins, dans le cas du composé PF₁, ce rayon a été évalué par l'approximation qui consiste à considérer le rayon de la "sphère de volume équivalent". Ainsi le volume de la molécule a été assimilé à un trièdre (**Figure A5-7B**) en s'appuyant sur les calculs théoriques de la **conformation A**. Par cette méthode, une valeur de $a=3,44\text{\AA}$ a été calculée pour le rayon de Onsager. Il en résulte alors une différence de moment dipolaire entre l'état fondamental et l'état excité de 2,6 D.

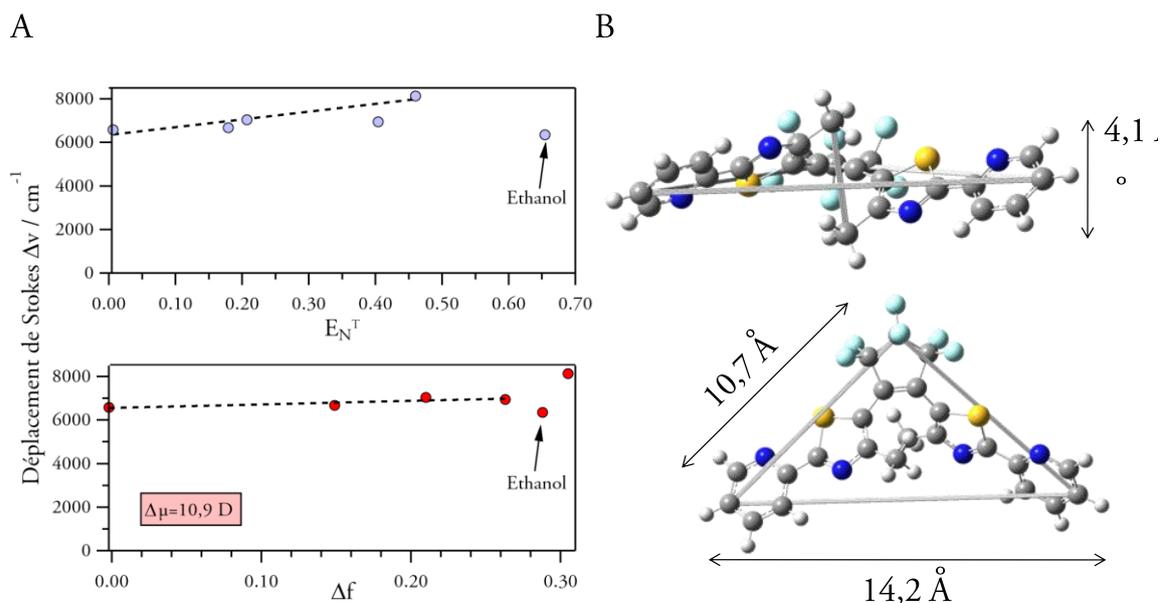


Figure A5-7 : (A) Evolution du déplacement de Stokes en fonction de la valeur E_N^T (en haut) et de Δf (en bas). Les droites en pointillées correspondent aux meilleurs ajustements numériques trouvés. (B) Paramètres utilisés lors de la modélisation de la cavité d'Onsager pour la FO du composé PF₁.

Malgré le fait que cette valeur soit entachée de beaucoup d'erreur, il n'en reste pas moins que celle-ci reflète une faible variation du moment dipolaire et semble donc cohérent avec la faible variation des propriétés photophysiques avec le solvant.

Déclin de fluorescence

Les valeurs de constantes de temps et leurs erreurs relatives sont données dans le tableau suivant :

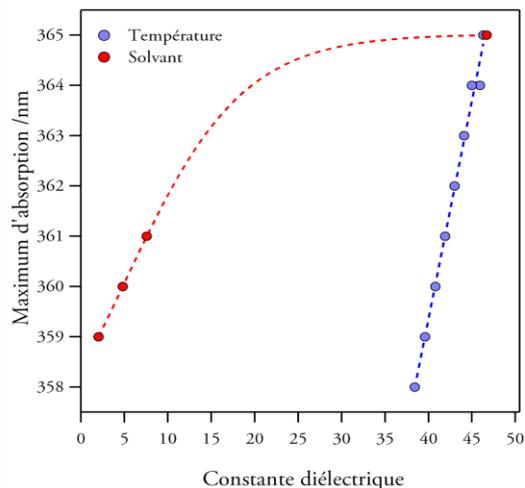
| | τ_1 (ps) | τ_2 (ps) | τ_3 (ps) | χ^2 |
|-------------------|---------------|---------------|---------------|----------|
| CyHex | 40±10 | 120±16 | | 0,63 |
| CHCl ₃ | 45±10 | 196±17 | | 0,63 |
| THF | 30±10 | 151±10 | | 0,67 |
| MeCN | 15±10 | 132±13 | 1090±500 | 1,02 |
| EtOH | 20±10 | 138±16 | 695±140 | 0,85 |
| DMSO | 45±10 | 183±17 | 996±400 | 1,04 |

Tableau A5-6 : Résultats issus des ajustements numériques des déclins de fluorescence pour différents solvants. τ_i correspond à un temps caractéristique.

11.3.5 Influence de la température

Afin de démontrer que la variation du maximum d'absorption avec la température n'est pas la conséquence directe d'une variation de la constante diélectrique, l'évolution du maximum d'absorption pour la bande autour de 360nm avec la constante diélectrique a été tracée pour

différents solvants et pour le DMSO à plusieurs températures (**FigureA5-8**). Les valeurs de constantes diélectriques pour le DMSO sont issues de la littérature.⁴



FigureA5-8 : Evolution du maximum d'absorption de la bande d'absorption à 360nm avec la constante diélectrique pour la FO du composé PF₁. La courbe en rouge correspond au cas de plusieurs solvants alors que celle en bleu correspond à l'évolution de la température dans le DMSO.

On note alors que la pente dans le cas de l'influence de la température est bien plus importante signifiant que la variation d'absorption issue d'une évolution de la température n'est pas seulement due à la variation de la constante diélectrique.

11.3.6 Phase solide de la FO

L'étude de la phase solide effectuée dans le Chapitre 6 sur des films évaporés (FE) et film solide. Des images de ceux-ci sont données ci-dessous :

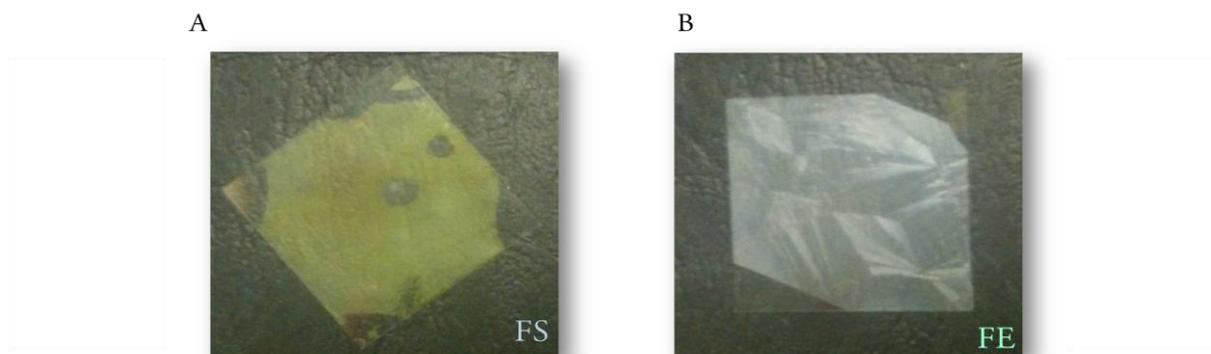


Figure A5-9 : Images de (A) FS et (B) FE sous la FO du composé PF₁

On note alors la présence de facettes dans le cas de FE ce qui montre son caractère cristallin

11.3.7 Etude photophysique des nanoparticules

Déclin de fluorescence

Les valeurs de constantes de temps et leurs erreurs relatives sont données dans le tableau suivant :

| | τ_1 (ps) | τ_2 (ps) | τ_3 (ps) | χ^2 |
|------|---------------|---------------|---------------|----------|
| DTAB | 50±20 | 141±18 | 1490±400 | 1,23 |
| SDS | 75±15 | 202±17 | 1990±400 | 1,19 |
| TXR | 80±30 | 220±10 | 2185±300 | 1,20 |

Tableau A5-7 : Résultats issus des ajustements numériques des déclins de fluorescence pour les nanoparticules dans différents tensioactifs. τ_i correspond à un temps caractéristique

Evaluation du transfert d'énergie

L'évolution des spectres d'absorption et de fluorescence lors d'irradiation à 365nm et 439nm utilisé dans le cas de nanoparticules obtenues par photofragmentation laser dans le DTAB (**Figure A5-10**), SDS (**Figure A5-11**) et TXR (**Figure A5-12**) est donnée ci-après.

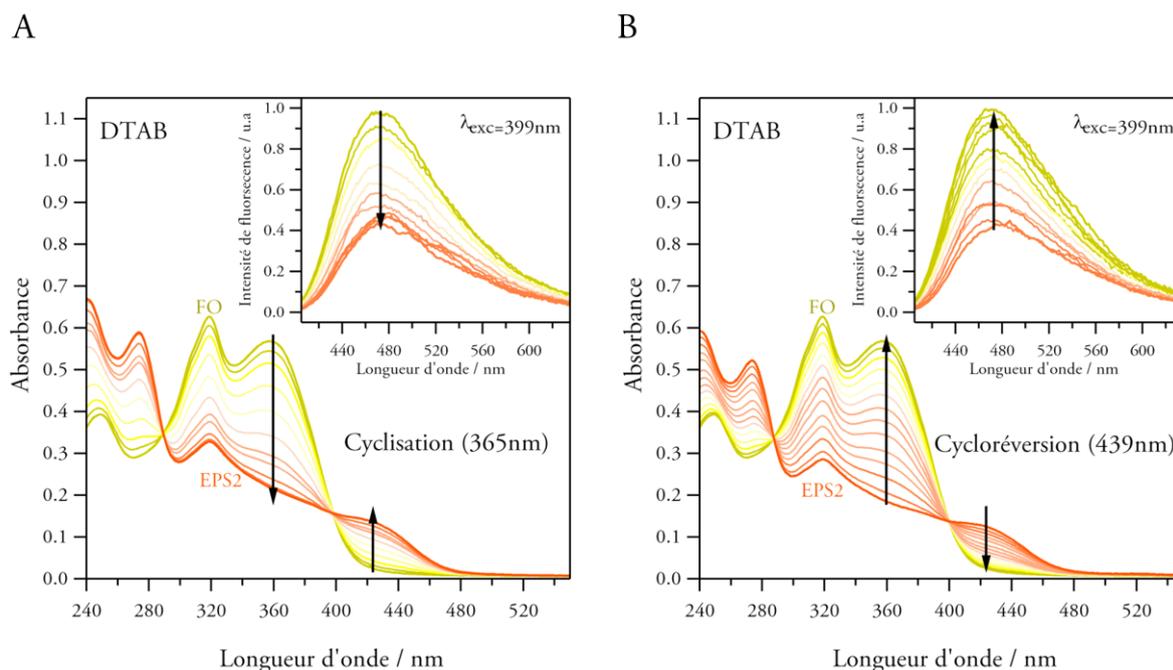


Figure A5-10 : Evolution de l'absorbance et de la fluorescence ($\lambda_{exc}=399nm$) (en insert) pour (A) une irradiation à 365nm (cyclisation) et (B) 439nm (cycloréversion) dans le cas du DTAB.

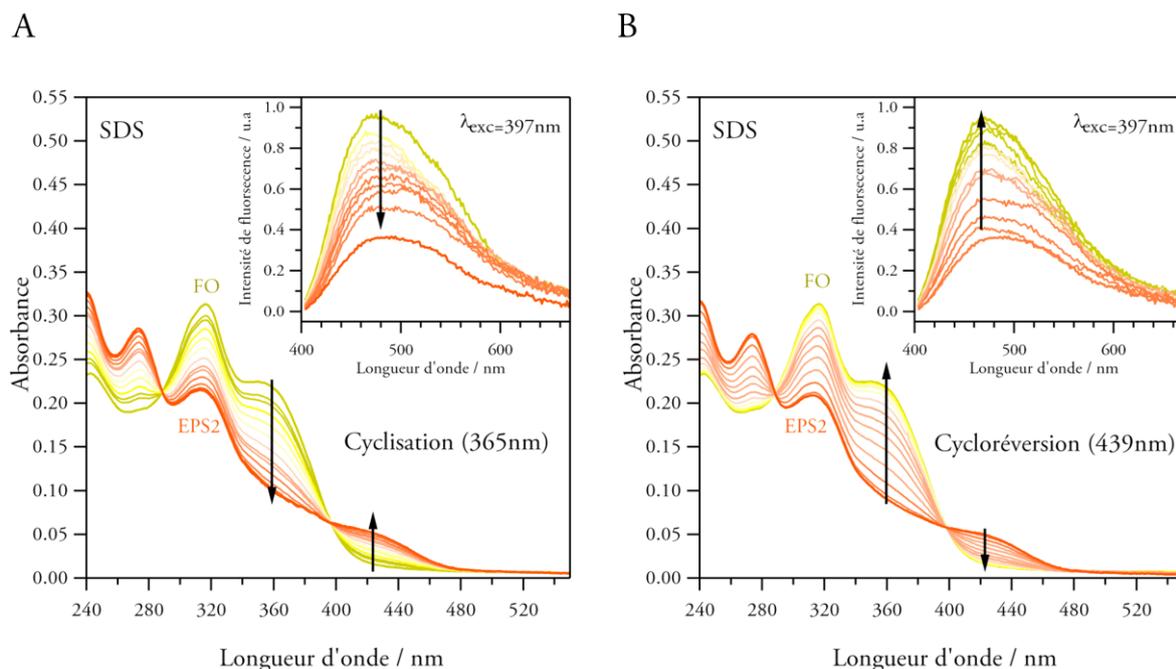


Figure A5-11 : Evolution de l'absorbance et de la fluorescence ($\lambda_{exc}=397\text{nm}$) (en insert) pour (A) une irradiation à 365nm (cyclisation) et (B) 439nm (cycloréversion) dans le cas du SDS.

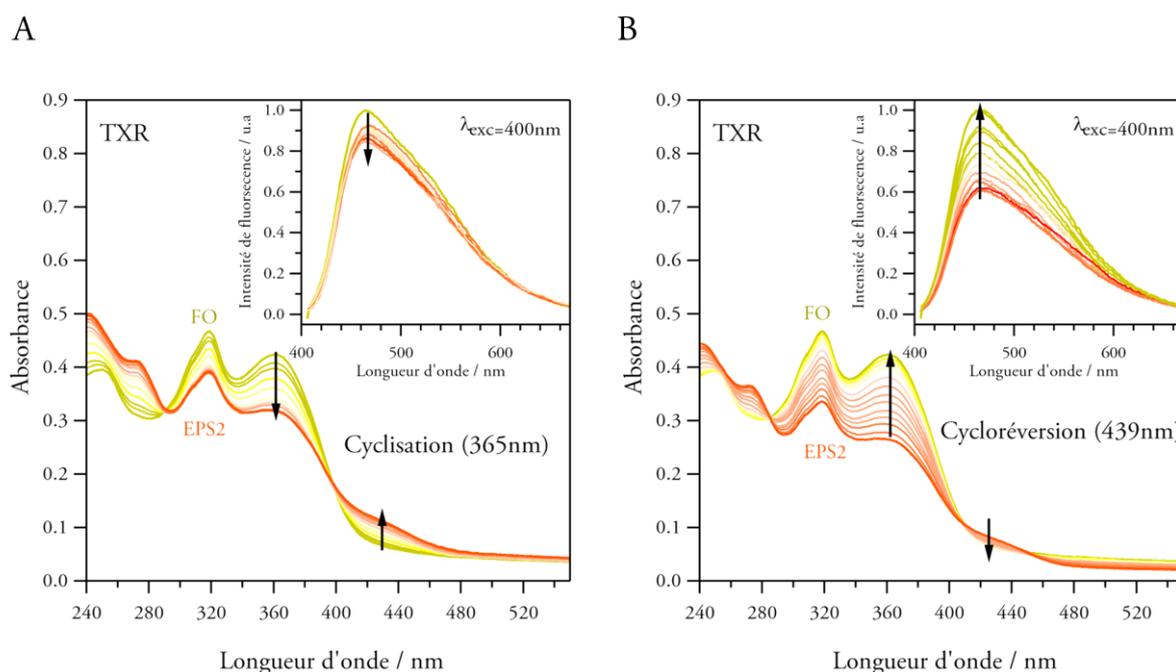


Figure A5-12 : Evolution de l'absorbance et de la fluorescence ($\lambda_{exc}=400\text{nm}$) (en insert) pour (A) une irradiation à 365nm (cyclisation) et (B) 439nm (cycloréversion) dans le cas du TXR.

Quantification du transfert d'énergie

Afin de déterminer le rendement de transfert intermoléculaire dans le cas des suspensions de TXR., nous nous sommes appuyés sur les constructions géométriques et équations représentées en **Figure A5-13**.

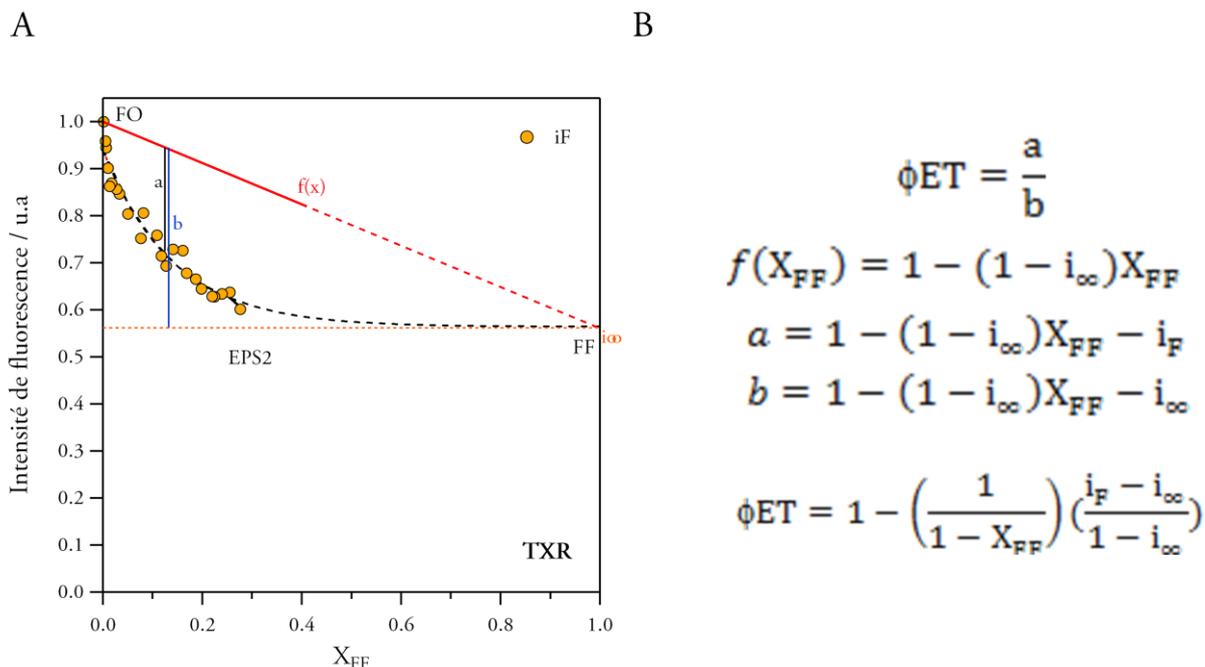


Figure A5-13 : (A) Evolution de l'intensité de fluorescence (aire sous la courbe) en fonction du taux de conversion et définition de a et b. (B) Equations permettant de calculer ϕ_{ET} à partir de la figure de gauche.

La détermination du κ^2 a quant à elle été réalisée en utilisant les équations :

$$R_0 = 0,2108(\kappa^2 \phi_D n^{-4} \int_0^{\infty} I_f(\lambda) \epsilon_A(\lambda) \lambda^4 d\lambda)^{\frac{1}{6}} \text{ et } J = \int_0^{\infty} I_f(\lambda) \epsilon_A(\lambda) \lambda^4 d\lambda \text{ en } L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{nm}^4$$

et les paramètres contenus dans le **Tableau A5-8**.

| Paramètres | | | | | | |
|--|--|--|---------------------|----------------------------------|-----------------------------|------------|
| ϵ_{max} de l'accepteur / mol ⁻¹ .L.cm ⁻¹ | λ_{max} de l'accepteur / nm | Indice de réfraction | ϕ_f du donneur | Distance accepteur - donneur / Å | Temps de vie du donneur /ps | κ^2 |
| 2800 | 417 | 1,8 | 0,032 | 6 | 80 | 2,45 |
| Résultats | | | | | | |
| R_0 / Å | | J / L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹ .nm ⁴ | | Temps du transfert d'énergie /ps | | |
| 15,8 | | 2,3687e+13 | | 0.24 | | |

Tableau A5-8 : Récapitulatif des paramètres et des résultats utilisés pour le calcul du κ^2 .

Influence de la concentration sur la taille des nanoparticules

Les différentes distributions en taille obtenues par DLS afin d'étudier l'influence de la concentration sur la taille des nanoparticules dans le cas du TXR sont données en **Figure A5-14**.

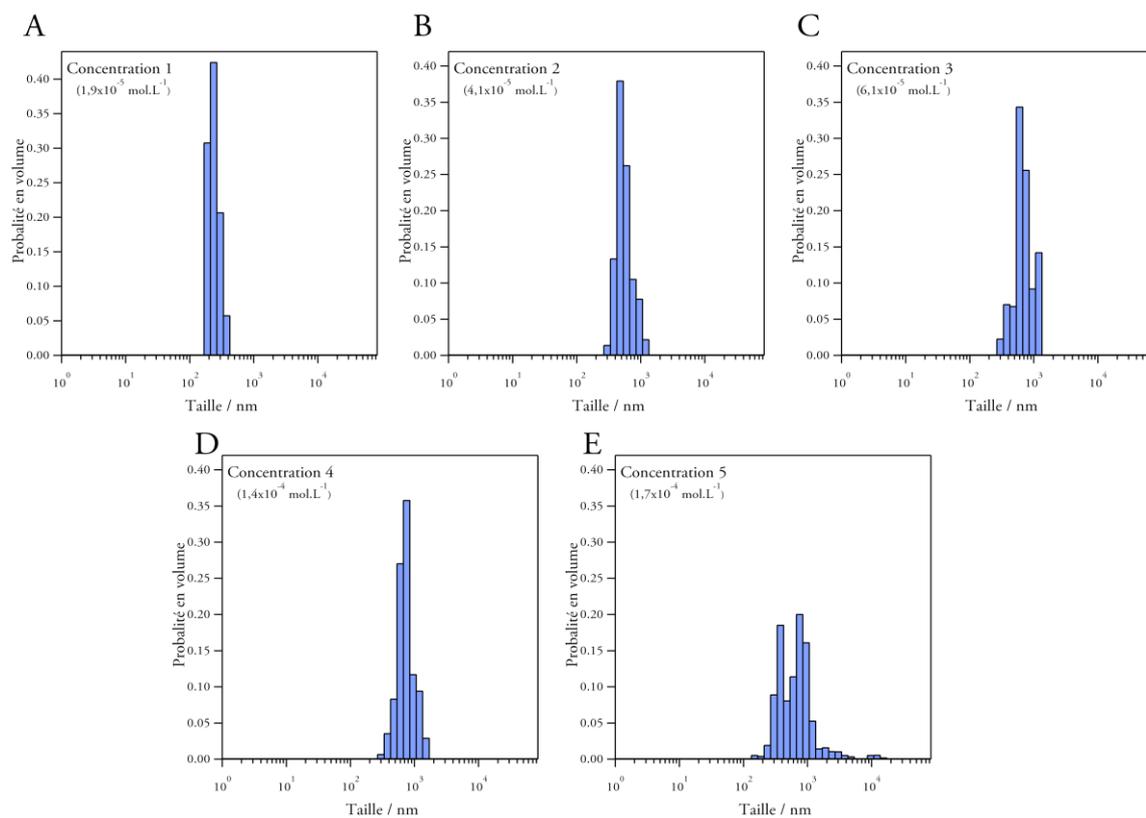


Figure A5-14: Distribution en taille obtenue par DLS pour des suspensions colloïdales de PF₁ dans le TXR pour différentes concentrations.

Références

- (1) <http://www.sigmaaldrich.com>.
- (2) <http://www.acros.com>.
- (3) Reichardt, C. In *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, Wiley-VCH: Weinheim, 1990, p 288.
- (4) Gabrielian, L. S.; Markarian, S. A. *Journal of Molecular Liquids* 2004, 112, 137-140.

Tables des matières

Annexe 5

Informations complémentaires sur les composés P₁, P₂ et PF₁

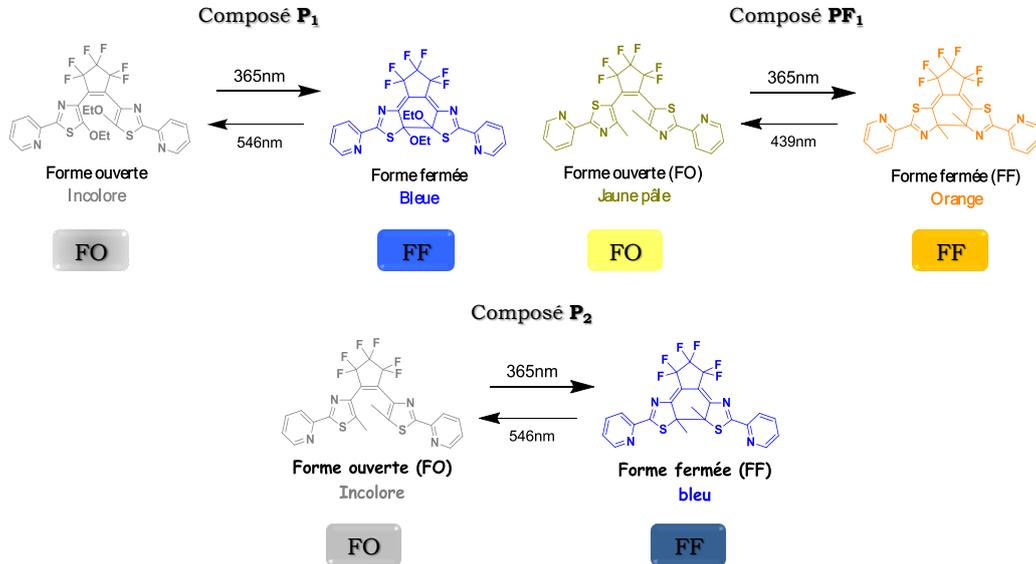
| | | |
|--------|--|-----|
| 11.1 | Composé P ₁ | 341 |
| 11.1.1 | Spectre d'extinction de la phase solide et des nanoparticules..... | 341 |
| 11.1.2 | Structure cristalline | 342 |
| 11.2 | Composé P ₂ | 343 |
| 11.2.1 | Calculs DFT | 343 |
| 11.3 | Composé PF ₁ | 345 |
| 11.3.1 | Structure cristalline | 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

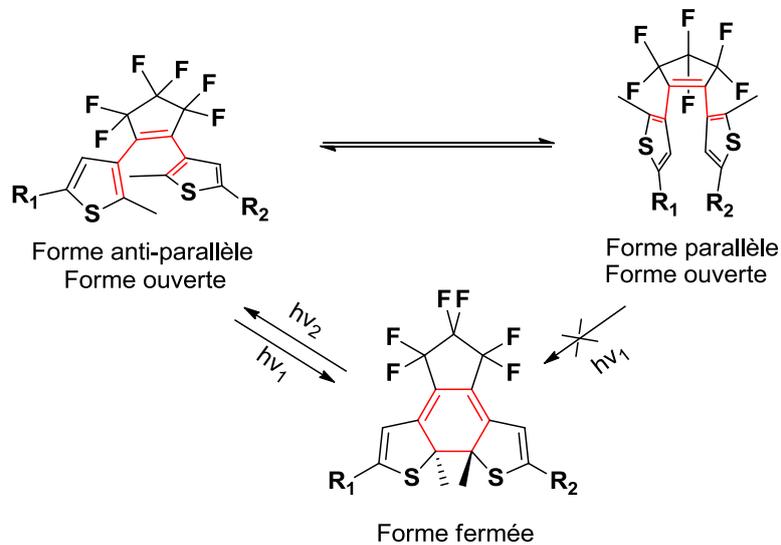
DTAB : Bromure de dodécyltriméthylammonium
SDS : Dodécylsulfate de sodium (aussi appelé laurylsulfate de sodium)
TXR : Triton X-100 réduit (Éther de polyéthylèneglycol et d'octylhexanol)
FF : Forme Fermée
FO : Forme Ouverte
IR : Infra-Rouge
RMN : Résonance Magnétique Nucléaire
UV-Vis : Ultra-Violet Visible
 λ_{\max} : Longueur d'onde au maximum de la bande d'absorption ou d'émission
 λ_{exc} : Longueur d'onde d'excitation
 λ_{em} : Longueur d'onde d'émission
 λ_{irr} : Longueur d'onde d'irradiation
Lampe Cw : Lampe d'irradiation continue (continuous wave)
DLS : Diffusion Dynamique de la Lumière (Dynamic Light Scattering)
MEB: Microscope Electronique à Balayage
MEB-FEG : Microscope Electronique à Balayage à émission de champ
RX : Rayons X
AFM : Microscope à Force Atomique (Atomic Force Microscopy)
DSC : Calorimétrie Différentielle à Balayage (Differential Scanning Calorimetry)
ATG : Analyse thermo-gravimétrique
NPs : Nanoparticules
fs, ps et ns : Femtoseconde, picoseconde et nanoseconde
MGP : Multi-photon Gated Photochromism
DFT : Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (Density Functional Theory)
IC : Intersection Conique
Conformation a-p : Conformation Anti-Parallèle
Conformation p : Conformation Parallèle
EPS : Etat Photostationnaire
DO : Densité optique (équivalent de l'extinction)
MeCN : Acétonitrile
EtOH : Ethanol
CHCl₃ : Chloroforme
DMSO : Diméthylformamide
CyHex : Cyclohexane
THF : Tétrahydrofurane
FS : Film Solide
FE : Film Evaporé
PVA : Poly(vinyl) alcool
ONL : Optique Non-Linéaire
UV : Ultra-Violet
RV : Retour Vibratoire
CI : Conversion Interne
RET : Transfert d'énergie résonant (Resonance Energy Transfer)
EE : Echange d'électron
Ic : Interaction coulombienne
FRET : Transfert d'énergie résonant de type Förster (Förster Resonance Energy Transfer)
MET : Microscope Electronique à Transmission

Glossaire

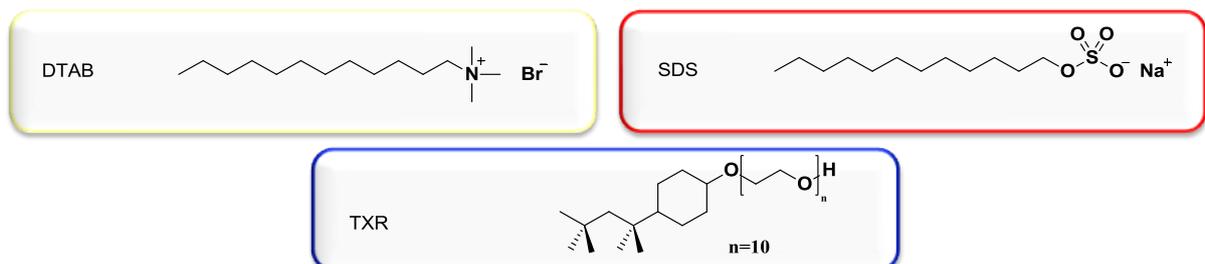
Molécules étudiées



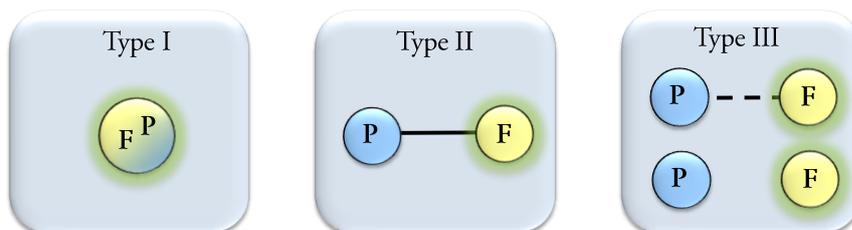
Conformation parallèle (p) et anti-parallèle (a-p)



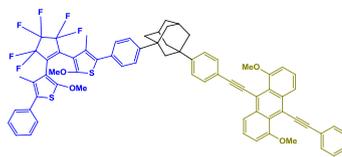
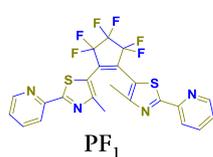
Tensioactifs



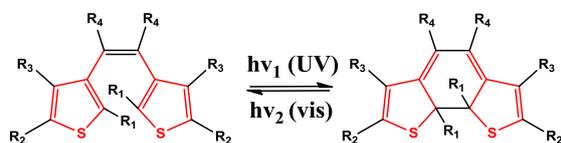
Assemblages photochromes-fluorophores



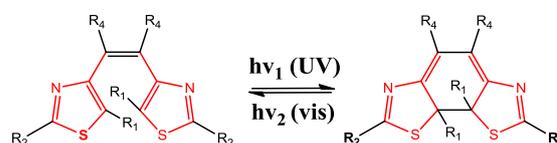
Exemples



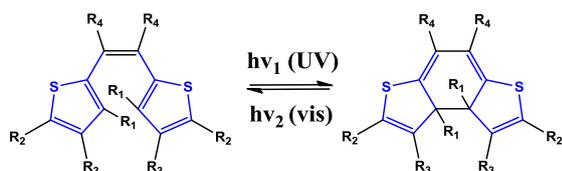
Diaryléthènes « normaux » et « inverses »



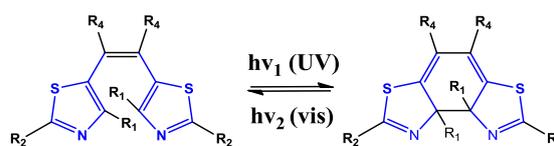
Dithiényléthène de type "normal"



Dithiazolyléthène de type "normal"



Dithiényléthène de type "inverse"



Dithiazolyléthène de type "inverse"

Publications et communications

Publications dans des revues à comité de lecture

- **Jonathan Piard**, Rémi Métivier, Marion Giraud, Anne Léaustic, Pei Yu and Keitaro Nakatani.
“Photoswitching in diarylethene nanoparticles, a trade-off between bulk solid and solution: towards balanced photochromic and fluorescent properties”
New Journal of Chemistry, **2009**, 33(6), 1420-1426.

-Abhijit Patra, Rémi Métivier, **Jonathan Piard** and Keitaro Nakatani.
“SHG-active molecular nanorods with intermediate photochromic properties compared to solution and bulk solid states”
Chemical Communications, **2010**, 46(34): 6385-6387

-Arnaud Spangenberg, Jose Alejandro Piedras Perez, Abhijit Patra, **Jonathan Piard**, Arnaud Brosseau, Rémi Métivier and Keitaro Nakatani.
“Probing photochromic properties by correlation of UV-visible and infra-red absorption spectroscopy: a case study with cis-1,2-dicyano-1,2-bis(2,4,5-trimethyl-3-thienyl)ethene”
Photochemical & Photobiological Sciences, **2010**, 9(2): 188-193.

Communications orales à des congrès, symposium (orateur en gras souligné)

- **Rémi Métivier**, Sophie Badré, Jonathan Piard, Pei Yu, Robert Pansu, Arnaud Brosseau and Keitaro Nakatani.
“Photochrome-driven amplified fluorescence switching”
JSPS-CNRS Seminar New Horizons of photochromism –From Design of Molecules to Applications-
Arras, France, **12-15 Octobre 2008**

- **Jonathan Piard**, Arnaud Spangenberg, Rémi Métivier, Arnaud Brosseau, Pei Yu and Keitaro Nakatani.
“Elaboration de nanomatériaux photochromes et fluorescents par photofragmentation laser”
Journées d'automne du Groupe Français de Photochimie, Ecole Polytechnique, Palaiseau, France, **26-28 Novembre 2008**.

- **Jonathan Piard**, Arnaud Spangenberg, Rémi Métivier, Arnaud Brosseau, Pei Yu and Keitaro Nakatani.
“Elaboration de nanomatériaux photochromes par photofragmentation laser”
Nanohybrides 6, La Marana, Corse, France, **6-10 Juin 2009**

-**Rémi Métivier**, Jonathan Piard, Sophie Badre, Pei Yu, Robert Pansu and Keitaro Nakatani.
“Fluorescence photoswitching: mutual influence between photochromism and fluorescence in bulk and nanomaterials”
XXIV International Conference on Photochemistry, Tolède, Espagne, **19-24 Juillet 2009**

- Jonathan Piard, Simona Manta, Rémi Métivier, Arnaud Brosseau, Pei Yu and Keitaro Nakatani.

“Elaboration de nanomatériaux photochromes et fluorescents par photofragmentation laser”
10èmes Journées Francophones des Jeunes Physico-chimistes, Ambleuse, France, **18-22 Octobre 2009**

-Jonathan Piard, Arnaud Spangenberg, Abhijit Patra, Rémi Métivier, Keitaro Nakatani, Takayuki Uwada, Tsuyoshi Asahi, Pei Yu and Anne Léaustic. (INVITED)

“Fabrication and study of photochromic diarylethene nanoparticles”
International Workshop on Organic Photoswitchable Multifunctional Materials, Shanghai, Chine, **25-27 Octobre 2009**.

- Abhijit Patra, Jonathan Piard, Arnaud Brosseau, Rémi Métivier and Keitaro Nakatani.
“Photoswitchable molecular nanorods exhibiting intermediate properties between solution and solid”

2nd France-Italy Symposium on Photosciences, Marseille, France, **7-10 Décembre 2009**

-Rémi Métivier, Jonathan Piard, Arnaud Spangenberg, Abhijit Patra, Arnaud Brosseau, Tsuyoshi Asahi, François Brisset, Pei Yu and Keitaro Nakatani.

“Laser ablation fabrication of photochromic organic nanomaterials: towards optical nanophotoswitches”

XXIII IUPAC Symposium on Photochemistry, Ferrara, Italie, **11-16 Juillet 2010**

- Jonathan Piard, Rémi Métivier, Pei Yu, Anne Léaustic, Marion Giraud and Keitaro Nakatani.
“Photoswitchable fluorescent organic nanomaterials showing size-tunable properties with nonlinear quenching effects”

6th International Symposium on Organic Photochromism, Yokohama, Japon, **17-21 Octobre 2010**

- Jonathan Piard, Rémi Métivier, Arnaud Spangenberg, Arnaud Brosseau, Keitaro Nakatani, Pei Yu, Yukihide Ishibashi, Hiroshi Miyasaka, Takayuki Uwada and Tsuyoshi Asahi.

“Nanoparticles of a photochromic diaryléthène : investigations on fabrication conditions and spectroscopic studies”

3rd Japanese-French Joint Seminar on Organic Photochromism –Innovations in Photochromism-, Yokohama, Japan, **21-22 Octobre 2010**

- Jonathan Piard, Abhijit Patra, Rémi. Métivier, Arnaud Brosseau, Keitaro Nakatani, Pei Yu, François Brisset, Tsuyoshi Asahi, Sayaka Hatano and Jiro Abe.

““Nanophotoswitches” obtained by laser ablation”

3rd Japanese-French Joint Seminar on Organic Photochromism –Innovations in Photochromism-, Yokohama, Japan, **21-22 Octobre 2010**

- Jonathan Piard, Rémi Métivier, Arnaud Brosseau and Keitaro Nakatani.

“Systèmes photo-stimulables : de la molécule aux matériaux”

Journées d'Automne 2010 du Groupe Français de Photochimie, Photophysique et Photosciences, Cachan, France, **17-18 Novembre 2010**.

Communications par affiche à des congrès, symposium (auteur présentant souligné)

- Jonathan Piard, Arnaud Spangenberg, Rémi Métivier, Arnaud Brosseau, Pei Yu and Keitaro Nakatani.

“Photochromic and fluorescent properties of nanoparticles prepared by the laser ablation method”

JSPS-CNRS Seminar New Horizons of photochromism –From Design of Molecules to Applications- Arras, France, 12-15 Octobre 2008

- Jonathan Piard, Arnaud Spangenberg, Rémi Métivier, Arnaud Brosseau, Pei Yu and Keitaro Nakatani.

“ Photochromic and fluorescent properties of nanoparticles prepared by the laser ablation method”

International Symposium on Nanosystem Engineering and Biophotonics, ENS Cachan, Cachan, France, 30 Mars-1 Avril 2009

- Jonathan Piard, Arnaud Spangenberg, Rémi Métivier, Arnaud Brosseau, Pei Yu and Keitaro Nakatani.

“ Photochromic and fluorescent properties of organic nanoparticles prepared by laser ablation”

Ecole Pré-Doctorales des Houches –Interactions lumière-matière : du nanomètre au millimètre, Les Houches, France, 30 Août-11 Septembre 2009

- Abhijit Patra, Jonathan Piard, Rémi Métivier, Keitaro Nakatani and T.P. Radhakrishnan.

“ Molecular nano/micro crystals: fabrication and optical properties”

4th International Workshop on Polymer/Metal Nanocomposites, Prague, République Tchèque, 2-4 Septembre 2009

- Keitaro Nakatani, Rémi Métivier, Fabien Miomandre, Arnaud Brosseau, Aranaud Spangenberg, Jonathan Piard, François Maurel, Johan Grand, Jean Aubard, Aurélie Perrier-Pineau, Rym Boubekri, Emmanuelle Lacaze, Pei Yu, Anne Léaustic and J. Sainton.

“Nanoscale coupling in multifunctional materials for enhanced photo-switching”

Journées Nationales en Nanosciences et Nanotechnologies (J3N 2009), Toulouse, France, 21-23 Octobre 2009.

- Jonathan Piard, Abhijit Patra, Arnaud Spangenberg, Arnaud Brosseau, Yuheng Yang, Rémi Métivier and Keitaro Nakatani.

“ Photochromic organic nanomaterials as nanophotoswitches”

Frontiers of Chemistry, Maison de la Chimie, Paris, France, 21 Mai 2010

- Jonathan Piard, Rémi Métivier, Arnaud Spangenberg, Pei Yu, Arnaud Brosseau and Keitaro Nakatani.

“ Photochromic organic nanomaterials: towards the design of new data storage devices”

JSPS Summer Program, Shonan Village, Kanagawa, Japan, Juin-Août 2010

- Rémi Métivier, Jonathan Piard, Arnaud Spangenberg, Eléna Ishow, Abhijit Patra, Keitaro Nakatani, Lucie Ordonneau, Véronique Guerschais, Hubert Le Bozec, Gildas Gavrel, Anne Léaustic and Pei Yu.

“Photochromic quantum yield determination: a numerical method applied to multiple kinetics systems”

6th International Symposium on Organic Photochromism, Yokohama, Japon, 17-21 Octobre 2010

- Abhijit Patra, Alejandro Piedras Perez, Régis Guillot, Jonathan Piard, Arnaud Brosseau, Rémi Métivier and Keitaro Nakatani.

“cis-1,2-dicyano-1,2-bis(2,4,5-trimethyl-3-thienyl)ethene (cis-CMTE) revisited”

3rd Japanese-French Joint Seminar on Organic Photochromism: Innovations in Photochromism, Yokohama, Japon, 21-22 Octobre 2010.

- Jonathan Piard, Abhijit Patra, Arnaud Spangenberg, Arnaud Brosseau, Yuheng Yang, Rémi Métivier and Keitaro Nakatani.

“Photochromic organic nanomaterials as nanophotoswitches”

9th Japan-France Workshop on Nanomaterials, CEMES, Toulouse, France, 24-26 Novembre 2010

Séminaires invités (orateur souligné)

- Rémi Métivier, Jonathan Piard, Arnaud Spangenberg, Arnaud Brosseau, Keitaro Nakatani.

“Commutation optique des propriétés de micro- et nanomatériaux grâce aux photochromes organiques”

Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman (LASIR, UMR 8516), Université Lille 1 - Sciences et Technologies, Lille, France, Avril 2009

- Rémi Métivier, Jonathan Piard, Arnaud Spangenberg, Abhijit Patra, Arnaud Brosseau and Keitaro Nakatani.

“Photoswitching of optical properties of nanomaterials based on organic photochromism”

Sciences Chimiques de Rennes (UMR 6226), Université Rennes 1, Rennes, France, Mars 2010

- Jonathan Piard, Arnaud Spangenberg, Rémi Métivier, Abhijit Patra, Arnaud Brosseau, Marion Giraud, Pei Yu and Keitaro Nakatani.

“Design of photochromic organic nanoparticles prepared by the laser ablation method”

Pr. Miyasaka's group, Osaka University, Toyonaka, Japon, Juillet 2010

- Rémi Métivier, Jonathan Piard, Arnaud Spangenberg, Abhijit Patra, Arnaud Brosseau and Keitaro Nakatani.

“How can we solve and quantify complex photochromic reaction systems?”

Pr. Abe's group, Aoyama Gakuin University, Aoyama Gakuin University, Japon, Octobre 2010.

- Arnaud Spangenberg, Jonathan Piard, Michel Sliwa, Rémi Métivier, Arnaud Brosseau and Keitaro Nakatani.

“Photochromism: combination with optical phenomena. Nonlinear optics and plasmonics”

Pr. Abe's group, Aoyama Gakuin University, Aoyama Gakuin University, Japon, Octobre 2010.

- Jonathan Piard, Abhijit Patra, Rémi Métivier and Keitaro Nakatani.

“Nanophotoswitches based on organic photochromic molecules”

Pr. Masuhara's group, Nara Advanced Institute of Science and Technology, Ikoma, Japon, Octobre 2010.

- Aranud Spangenberg, Jonathan Piard, Michel Sliwa, Rémi Métivier, Arnaud Brosseau, Keitaro Nakatani.

“Photochromism: combination with optical phenomena. Nonlinear optics and plasmonics”

Pr. Miyasaka's group, Osaka University, Toyonaka, Japon, Octobre 2010.

Membre du comité d'organisation

- *JSPS-CNRS Seminar New Horizons of photochromism –From Design of Molecules to Applications-*
Arras, France, 12-15 Octobre 2008

- *Journées d'automne du Groupe Français de Photochimie*, ENS Cachan, Cachan, France, 17-18 Novembre 2010.

Résumé

Des nanoparticules (NPs) organiques photochromes (par réaction de cyclisation/cycloréversion entre une forme ouverte et une forme fermée) de diaryléthènes (P_1 et PF_1) ont été fabriquées par photofragmentation laser. La caractérisation des tailles et des propriétés photophysiques ont été effectuées par microscopie et spectroscopie (absorption UV-visible, DLS, AFM, MEB).

Pour P_1 , l'influence de la fluence du laser et de la température sur la taille des NPs a été démontrée. Egalement, la compétition entre le photochromisme et la photofragmentation a été mise à profit pour contrôler la photofragmentation laser par la réaction photochrome. Une exaltation du rendement quantique de la réaction de cycloréversion par l'absorption à deux photons successifs a été montrée en solution. Dans le cas des NPs, la présence d'un processus d'annihilation S_1 - S_1 accentue cette exaltation.

Concernant PF_1 , la dépendance en longueur d'onde d'excitation du rendement quantique de cycloréversion en solution a été démontrée et plusieurs conformations de la forme ouverte ont été identifiées. Les NPs de PF_1 sont apparues comme un bon compromis entre la phase solide (fluorescente, non photochrome) et la solution (peu fluorescente, photochrome) : elles permettent une photocommutation efficace de la fluorescence. Une dépendance en taille des rendements quantiques de cyclisation/cycloréversion et des propriétés de fluorescence a été observée dans le cas des NPs. Le transfert d'énergie intermoléculaire au sein des NPs permet d'amplifier l'extinction de fluorescence lors de la réaction photochrome.

Ces résultats apportent des perspectives dans le stockage d'informations numériques de haute densité.

Summary

Nanoparticles (NPs) of organic photochromic (cyclization/cycloreversion reaction between open and closed forms) materials (P_1 and PF_1) were prepared by the laser ablation method. Their size and their photophysical properties were investigated by microscopy and spectroscopy methods (UV-visible absorption, DLS, AFM, SEM).

Regarding P_1 , the influence of the laser fluence and the temperature on the NPs size was evidenced. The competition between photochromism and ablation process was used to control the NPs formation by photochromism. An enhancement of the cycloreversion reaction occurred, *via* a stepwise two-photon absorption. In addition, in NPs, S_1 - S_1 annihilation led to a further enhancement.

Concerning PF_1 , a thorough study, involving quantum yields determination and DFT calculations was made. The cycloreversion quantum yield in solution shows an excitation wavelength dependence and several conformations of the open form were identified. NPs of PF_1 were also prepared, and behave as a balanced trade-off between bulk (fluorescent, non photochromic) and solution (weakly fluorescent, photochromic): they allow an efficient photoswitching of the fluorescence. NPs size dependence of the cyclization/cycloreversion quantum yields and fluorescence properties was evidenced. The intermolecular energy transfer processes within the NPs enhances the fluorescence quenching during the photochromic reaction.

These results are aimed to bring new perspectives results in the field of high-density digital information storage.