



HAL
open science

Étude par absorption transitoire de naphthopyranes liés à des oligothiophènes par différents types de jonctions

Baptiste Moine

► **To cite this version:**

Baptiste Moine. Étude par absorption transitoire de naphthopyranes liés à des oligothiophènes par différents types de jonctions. Autre. Université des Sciences et Technologie de Lille - Lille I, 2006. Français. NNT: . tel-00282826

HAL Id: tel-00282826

<https://theses.hal.science/tel-00282826v1>

Submitted on 28 May 2008

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

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

UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

59 655 Villeneuve d'Ascq Cedex

THÈSE DE DOCTORAT

En vue d'obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE 1

Discipline :

Lasers Molécules, Rayonnement Atmosphérique.

Présentée par

BAPTISTE MOINE

Le 7 décembre 2006

<p>ÉTUDE PAR ABSORPTION TRANSITOIRE DE NAPHTOPYRANES LIÉS À DES OLIGOTHIOPHÈNES PAR DIFFÉRENTS TYPES DE JONCTIONS</p>
--

Directeur de thèse

GUY BUNTINX

Directeur de recherche

JURY

Jean AUBARD	Professeur, Université de Paris 7	Rapporteur
Patrice BALDECK	Directeur de Recherche, Université Joseph Fournier	Rapporteur
Guy BUNTINX	Directeur de Recherche, Université de Lille1	Examineur
Stéphanie DELBAERE	Maître de Conférences, Université de Lille 2	Examineur
Jean-Claude MICHEAU	Directeur de Recherche, Université de Toulouse	Examineur
André SAMAT	Directeur de Recherche, Université de la Méditerranée	Examineur

Introduction	- 7 -
Chapitre 1	Présentation de l'étude.....- 9 -
1.1 Le photochromisme	- 9 -
1.1.1 Définition.....	- 9 -
1.1.2 Histoire.....	- 10 -
1.1.3 Les diverses applications.....	- 10 -
1.1.4 La famille des naphthopyranes.....	- 11 -
1.2 Enjeux de l'étude.....	- 12 -
1.3 Nomenclature des molécules étudiées.....	- 14 -
Chapitre 2	Contexte Bibliographique..... - 17 -
2.1 Spectroscopie des oligothiophènes.....	- 17 -
2.2 Les naphthopyranes.....	- 21 -
2.2.1 Mécanisme photochromique.....	- 21 -
2.2.2 Spectroscopie du 3,3-diphényl-3H-naphto[2,1-b]pyrane.....	- 23 -
2.3 3H-naphto[2,1-b]pyranes substitués par des oligothiophènes.....	- 26 -
2.3.1 Mécanisme photochromique.....	- 26 -
2.3.2 Propriétés photochromiques.....	- 27 -
2.3.3 Spectroscopie d'absorption transitoire.....	- 29 -
Chapitre 3	Partie Expérimentale..... - 31 -
3.1 Introduction.....	- 31 -
3.2 Spectroscopie transitoire femtoseconde dans le domaine UV-Visible.....	- 33 -
3.2.1 Principe.....	- 33 -
3.2.2 Système laser.....	- 34 -
3.2.3 Acquisition des données.....	- 35 -
3.2.4 Artéfacts de mesure.....	- 37 -
3.3 Spectroscopie transitoire nanoseconde dans le domaine UV-Visible.....	- 39 -
3.3.1 Description du montage expérimental.....	- 40 -
3.3.2 Traitement des cinétiques et des spectres.....	- 42 -
3.3.3 Détermination de rendements quantiques de croisement intersystème.....	- 43 -
3.3.3.1 Coefficient d'extinction molaire triplet-triplet.....	- 43 -
3.3.3.2 Rendement quantique de croisement intersystème.....	- 46 -
3.3.4 Artéfact de mesure.....	- 46 -
3.4 Irradiation continue.....	- 47 -

3.4.1 Montage expérimental.....	- 47 -
3.4.2 Calcul des rendements de photocoloration.....	- 48 -

Chapitre 4 2H-Chromènes liés via différents types de jonction à des oligothiophènes..... - 49 -

4.1 Influence d'une chaîne oligothiophénique substituée via une jonction acétylénique. - 50 -

4.1.1 3,3-Diphénylchromène substitué par un groupement acétylénique en position 8 (OAC).	- 50 -
4.1.1.1 Spectre d'absorption stationnaire.....	- 50 -
4.1.1.2 Absorption transitoire femto/picoseconde.....	- 51 -
4.1.1.3 Absorption transitoire nano/microseconde.....	- 52 -
4.1.1.4 Discussion.....	- 53 -
4.1.1.5 Influence du solvant.....	- 54 -
4.1.2 3,3-Diphénylchromène substitué par un thiophène en position 8 via une liaison acétylénique (1AC).....	- 55 -
4.1.2.1 Spectre d'absorption stationnaire.....	- 55 -
4.1.2.2 Absorption transitoire femto/picoseconde.....	- 56 -
4.1.2.3 Absorption transitoire nano/microseconde.....	- 57 -
4.1.2.4 Discussion.....	- 58 -
4.1.2.5 Influence du solvant.....	- 59 -
4.1.3 3,3-Diphénylchromène substitué par un bithiophène en position 8 via une liaison acétylénique (2AC).....	- 60 -
4.1.3.1 Spectre d'absorption stationnaire.....	- 60 -
4.1.3.2 Absorption transitoire femtoseconde.....	- 61 -
4.1.3.3 Spectre d'absorption nano/microseconde.....	- 63 -
4.1.3.4 Discussion.....	- 64 -
4.1.3.5 Caractérisation de l'espèce fugace X.....	- 65 -
4.1.3.6 Influence du solvant.....	- 68 -
4.1.4 3,3Diphénylchromène substitué par un terthiophène en position 8 via une liaison acétylénique (3AC).....	- 69 -
4.1.4.1 Spectre d'absorption stationnaire.....	- 69 -
4.1.4.2 Absorption transitoire femto/picoseconde.....	- 70 -
4.1.4.3 Spectre d'absorption nano/microseconde.....	- 72 -
4.1.4.4 Discussion.....	- 73 -
4.1.4.5 Influence du solvant.....	- 75 -
4.1.5 Conclusion : Influence de la longueur de la chaîne pour les composés à liaison acétylénique.....	- 75 -

4.2 Influence d'une chaîne oligothiophénique substituée via une jonction éthylénique. - 77 -

4.2.1 3,3-Diphénylchromène substitué par un thiophène en position 8 via une liaison éthylénique (1ET).....	- 77 -
4.2.1.1 Spectre d'absorption stationnaire.....	- 77 -
4.2.1.2 Absorption transitoire femto/picoseconde.....	- 78 -
4.2.1.3 Absorption transitoire nano/microseconde.....	- 80 -
4.2.1.4 Discussion.....	- 81 -
4.2.1.5 Influence du solvant.....	- 82 -
4.2.2 3,3-Diphénylchromène substitué par un bithiophène en position 8 via une liaison éthylénique (2ET).....	- 83 -
4.2.2.1 Spectre d'absorption stationnaire.....	- 83 -
4.2.2.2 Absorption transitoire femto/picoseconde.....	- 84 -

4.2.2.3	Absorption transitoire nano/microseconde.....	- 86 -
4.2.2.4	Discussion	- 87 -
4.2.2.5	Influence du solvant.....	- 90 -
4.2.3	3,3-Diphénylchromène substitué par un terthiophène en position 8 via une liaison éthylénique (3ET).	- 91 -
4.2.3.1	Absorption stationnaire	- 91 -
4.2.3.2	Absorption transitoire femto/picoseconde.....	- 92 -
4.2.3.3	Absorption transitoire nano/microseconde.....	- 94 -
4.2.3.4	Discussion.	- 95 -
4.2.3.5	Influence du solvant.....	- 97 -
4.2.4	Conclusion : Influence de la longueur de la chaîne pour les composés à liaison éthylénique	- 97 -
4.3	Influence d'une chaîne oligothiophénique substituée via une jonction de type ester.	- 99 -
4.3.1	3,3-Diphénylchromène substitué par un thiophène en position 8 via une liaison de type ester (1ES).	- 99 -
4.3.1.1	Absorption transitoire femto/picoseconde.....	- 100 -
4.3.1.2	Absorption transitoire nano/microseconde.....	- 102 -
4.3.1.3	Discussion.	- 102 -
4.3.1.4	Influence du solvant.....	- 104 -
4.3.2	3,3-Diphénylchromène substitué par un bithiophène en position 8 via une liaison de type ester (2ES).	- 105 -
4.3.2.1	Absorption stationnaire	- 105 -
4.3.2.2	Absorption transitoire femto/picoseconde.....	- 106 -
4.3.2.3	Absorption transitoire nano/microseconde.....	- 107 -
4.3.2.4	Discussion.	- 108 -
4.3.2.5	Influence du solvant.....	- 109 -
4.3.3	3,3-Diphénylchromène substitué par un terthiophène en position 8 via une liaison de type ester (3ES).	- 110 -
4.3.3.1	Absorption stationnaire	- 110 -
4.3.3.2	Absorption transitoire femtoseconde.	- 111 -
4.3.3.3	Absorption transitoire nano/microseconde.....	- 113 -
4.3.3.4	Discussion.	- 114 -
4.3.3.5	Influence du solvant.....	- 116 -
4.3.4	Influence de la longueur de la chaîne pour la liaison de type ester.....	- 116 -
4.4	Rendement quantique de formation d'état triplet (Φ_T^X).	- 118 -
4.5	Rendement de photocoloration sous irradiation continue.	- 119 -
4.5.1	Modèle utilisé.....	- 119 -
4.5.2	Résultats obtenus	- 122 -
4.6	Conclusion : Influence de la longueur de la chaîne et du type de liaison sur la compétition entre les voies de désexcitation de l'état S₁.	- 125 -
Chapitre 5	Étude de naphtopyranes diversement substitués.	- 133 -
5.1	Influence d'une chaîne oligothiophénique substituée via une jonction acétylénique en position 8 sur un diméthylchromène.	- 133 -

5.1.1	3,3-Diméthylchromène substitué par un thiophène en position 8 via une liaison acétylénique (Me1AC).....	134 -
5.1.1.1	Absorption stationnaire.....	134 -
5.1.1.2	Absorption transitoire femtoseconde.....	135 -
5.1.1.3	Absorption transitoire nano/microseconde.....	137 -
5.1.1.4	Discussion.....	138 -
5.1.2	3,3-Diméthylchromène substitué par un bithiophène en position 8 via une liaison acétylénique (Me2AC).....	140 -
5.1.2.1	Absorption stationnaire.....	140 -
5.1.2.2	Absorption transitoire femto/picoseconde.....	141 -
5.1.2.3	Absorption transitoire nano/microseconde.....	143 -
5.1.2.4	Discussion.....	144 -
5.1.3	Influence des groupements méthyle.....	145 -
5.2	Influence de chaînes oligothiophéniques substituées en position 3 et 8 sur les naphtopyrans.....	147 -
5.2.1	3,3diphénylchromène substitué en position 3 par un groupement 4-métoxyphényle et par deux bithiophènes en position 8 et 3 (2FGD).....	148 -
5.2.1.1	Absorption stationnaire.....	148 -
5.2.1.2	Absorption transitoire femto/picoseconde.....	149 -
5.2.1.3	Absorption transitoire nano/microseconde.....	151 -
5.2.1.4	Discussion.....	151 -
5.2.2	3,3diphénylchromène substitué en position 3 par un monothiophène et par deux bithiophènes en position 3 et 8 (3FGD).....	153 -
5.2.2.1	Absorption stationnaire.....	153 -
5.2.2.2	Absorption transitoire femto/picoseconde.....	154 -
5.2.2.3	Absorption transitoire nano/microseconde.....	155 -
5.2.2.4	Discussion.....	156 -
5.2.3	Influence de la substitution en position 3 et 8 par des chaînes oligothiophéniques.....	157 -
5.3	Influence de la substitution d'un diphénylchromène par des groupements aromatiques via une liaison acétylénique.....	159 -
5.3.1	3,3-diphénylnaphtopyrane substitué, via une jonction acétylénique en position 8 par un groupement phényle (8APh).....	160 -
5.3.1.1	Absorption stationnaire.....	160 -
5.3.1.2	Absorption transitoire femto/picoseconde.....	161 -
5.3.1.3	Absorption transitoire nano/microseconde.....	163 -
5.3.1.4	Discussion.....	163 -
5.3.1.5	Influence du solvant.....	167 -
5.3.2	3,3-diphénylnaphtopyrane substitué par un groupement nitrophényle via une jonction acétylénique en position 8 (8APhN).....	168 -
5.3.2.1	Absorption transitoire femto/picoseconde.....	169 -
5.3.2.2	Absorption transitoire nano/microseconde.....	171 -
5.3.2.3	Discussion.....	172 -
5.3.2.4	Influence du solvant.....	175 -
5.3.3	Influence des groupements aromatiques.....	175 -
5.4	Conclusion.....	177 -
	Conclusion générale.....	179 -

Introduction.

L'électronique moléculaire est un domaine pluridisciplinaire mêlant chimie, physique et science des matériaux. Les grandes étapes de ce récent domaine débutent au milieu des années 70 où Aviram et Ratner exposent une théorie montrant un effet de redressement du courant par une molécule organique[1]. Puis, en 1981, Binnig et Rohrer inventent le microscope à effet tunnel permettant ainsi à Reed *et al*[2] de mesurer pour la première fois la conductance d'une molécule isolée. Ces dix dernières années ont vu émerger une grande quantité de résultats autour de l'électronique moléculaire et de nombreux composants et circuits moléculaires (diodes moléculaires, transistors à base de nanotubes de carbone, circuits à mémoire moléculaire...) sont étudiés dans beaucoup de laboratoires.

Un des objectifs majeurs de la recherche dans le domaine de l'électronique moléculaire est le couplage, à l'échelle microscopique, de groupes moléculaires présentant des fonctionnalités différentes et complémentaires de façon à générer des nanocomposants ou même des nanomachines moléculaires. Partant du principe que l'on peut assimiler les chaînes de polymère conducteur à des "fils moléculaires" permettant la circulation d'un flux d'électron, on peut imaginer qu'un composé créé à partir de l'association de deux de ces chaînes via une molécule de jonction ayant des propriétés de conjugaison électronique photo-modulables, puisse exprimer les propriétés d'un interrupteur moléculaire photo-commandable au sein d'un "fil moléculaire conducteur".

Cette idée a conduit le Groupe de Chimie Organique et Modélisation Moléculaire (GCOM2, Université de la Méditerranée, faculté des sciences de Marseille-Luminy), dirigé par le professeur André Samat, à développer des systèmes de ce type à base de chaînes polythiophéniques utilisant comme jonction des molécules photochromes. Les composés qui font l'objet des travaux présentés dans ce mémoire, des photochromes dérivés de la famille des naphthopyranes liés à des oligothiophènes, ont été synthétisés dans ce cadre [3-8]. Dans ces molécules, la chaîne de polymère conducteur est représentée par les oligothiophènes et la conjugaison électronique photomodulable par le photochrome. Quelques notions générales sur le photochromisme, phénomène clef pour ces systèmes et leur fonctionnement, ainsi que la nomenclature et la structure des composés faisant l'objet de cette étude seront présentés au cours du **chapitre 1**.

Le travail exposé dans ce mémoire porte donc sur des composés dérivés de la famille des naphthopyranes, liés à des oligothiophènes. Pour ces molécules, il a été observé une perte de photochromicité lorsque la chaîne oligothiophénique était trop longue. Nous avons donc voulu

comprendre les raisons de cette perte de propriété et, plus généralement, l'influence d'une chaîne oligothiophénique sur le photochromisme des naphthopyrane. Aussi, pour pouvoir bien interpréter les résultats expérimentaux obtenus, il est bon, d'une part de rappeler les propriétés photochimiques et photophysiques des oligothiophènes et des naphthopyranes, et, d'autre part, de faire un état des connaissances sur les molécules qui font l'objet de cette étude. Ce résumé bibliographique est présenté dans le **chapitre 2**.

Enfin pour comprendre l'influence au niveau moléculaire de la substitution par des oligothiophènes, nous avons utilisé la spectroscopie d'absorption transitoire dans les domaines temporels femto/picoseconde, et nano/microseconde. Ces techniques, parfaitement adaptées aux systèmes photosensibles tels que les photochromes, vont nous permettre d'observer les premiers pas de la réaction photochromique et donc de proposer un mécanisme pour le photochromisme de ces molécules. Nous pourrons aussi, dans le cas de chaînes longues, voir s'il s'agit d'une perte réelle des propriétés ou d'un photochromisme ultrarapide. Ces techniques sont détaillées au cours du **chapitre 3**. L'appareillage utilisé lors de quelques expériences complémentaires sous irradiation continue, au laboratoire Interactions Moléculaires et Réactivité Chimique et Photochimique de l'université Paul Sabatier de Toulouse (*UMR CNRS 5623*), dans l'équipe du Dr J.C. Micheau, est lui aussi présenté dans ce chapitre.

Enfin, nous développerons, dans le **chapitre 4 et 5**, les résultats obtenus par absorption transitoire sur les différentes séries de molécules étudiées. Nous verrons aussi dans ces deux chapitres, l'exploitation et l'interprétation de ces résultats. Nous essaierons alors, en regard de la littérature et des autres molécules étudiées, de proposer un ensemble de processus photophysiques et photochimiques décrivant, le plus vraisemblablement possible, les phénomènes observés.

Chapitre 1

Présentation de l'étude.

1.1 Le photochromisme.

1.1.1 Définition.

Le photochromisme est la transformation réversible entre deux espèces chimiques **A** et **B** possédant des spectres d'absorption différents. Cette transformation doit être induite au moins dans un sens par absorption d'une onde électromagnétique. La réaction de retour peut se faire de façon thermique ou photochimique.

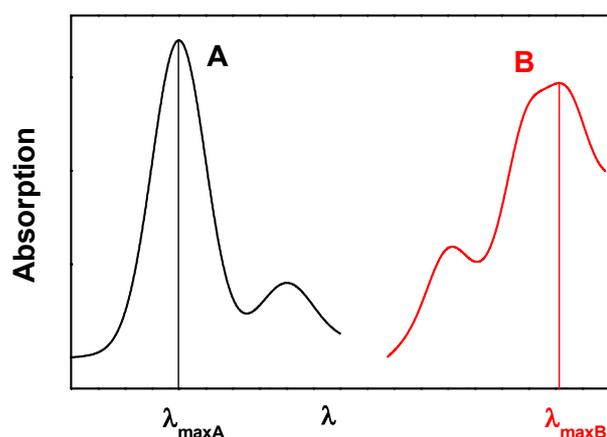
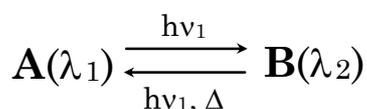


Fig. 1.1 : Équilibre photochromique entre deux espèces **A** et **B** ; spectre d'absorption de **A** (noir) et **B** (rouge).

La plupart des systèmes photochromiques font intervenir des réactions unimoléculaires. Le plus souvent, la forme **A** est incolore ou très faiblement colorée (jaune pâle) et la forme **B** colorée (rouge ou bleue). D'une manière générale, lorsque la longueur d'onde maximale d'absorption de la forme **A** (λ_{maxA}) est inférieure à celle de **B** (λ_{maxB}) on est en présence d'un photochromisme dit positif. Au contraire, lorsque λ_{maxA} est supérieure à λ_{maxB} , le photochromisme est dit négatif ou inverse. Pour les composés présentés dans cette étude, l'espèce **B** est thermiquement instable, et est appelée photomérocyanine.

1.1.2 Histoire.

Les premiers phénomènes photochromiques furent rapportés par Fritzsche, en 1867, qui observa le blanchiment d'une solution orangée de tétracène par la lumière du jour et la régénération de sa couleur durant la nuit[9]. Plus tard, Ter Meer remarqua le changement de couleur, passage du jaune dans l'obscurité au rouge à la lumière, d'un sel potassique de dinitroéthane à l'état solide[10].

En 1899, Markwald étudia le changement de couleur réversible du 2,3,4,4-tétrachloronaphtalène-1(4H)-one à l'état solide et supposa que ce phénomène était purement physique. Il l'appela " phototropie ". Ce terme, utilisé à cette époque, a aujourd'hui été abandonné au vu de son apparentement à " phototropisme ", qui décrit des phénomènes biologiques. C'est en 1950 que Hirshberg suggéra le terme " photochromisme ", du grecque *phos*, la lumière et *chroma*, la couleur[11]. Ce nom est toujours utilisé et n'est pas limité à des composés dont la couleur change de manière visible. Le photochromisme englobe aussi les systèmes absorbants[12] de l'ultraviolet lointain (UV) à l'infrarouge (IR), ainsi que les réactions très rapides et très lentes.

Le photochromisme connut un véritable essor durant les années 60 avec, d'une part, la perfection des méthodes physiques d'observation (IR, RMN, X-Ray, spectroscopie à éclair et résolue en temps) et, d'autre part, la synthèse organique. C'est à cette période qu'apparaissent les premiers verres photochromiques. Pourtant les phénomènes de photodégradation des familles de photochromes connues limitèrent considérablement leurs applications[13].

Cet essor ne reprit que dans les années 80 avec le développement de dérivés de spirooxazines et de chromènes résistants à la fatigue (peu affectés par la photodégradation). Ces composés coïncident avec la fabrication et la commercialisation de verres photochromiques optiques. Depuis, de nombreux systèmes photochromiques ont été découverts, de nombreux livres et articles ont été écrits, et un symposium international sur le photochromisme, créé par le professeur Guglielmetti en 1993, est organisé tous les trois ans.

1.1.3 Les diverses applications.

La différence spectrale entre les formes **A** et **B** et la possibilité d'interconversion entre ces deux espèces par le biais de la lumière ont permis d'envisager des applications dans des domaines tels que :

- ◇ Les matériaux optiques à transmission variable[14].
- ◇ le stockage et l'affichage optique de l'information[15].

- ◇ La cosmétique et la protection solaire de la peau[16].
- ◇ Les systèmes de codage et d'authentification[17].
- ◇ La visualisation d'écoulement fluide complexe[18, 19].

Toutefois, la transformation photochromique s'accompagne d'autres modifications des propriétés physicochimiques entre les deux formes **A** et **B** conduisant par exemple à des applications telles que :

- ◇ Les systèmes optoélectroniques (interrupteur moléculaire, diode...)[20, 21]
- ◇ Les polymères semi-conducteurs greffés[22].

1.1.4 La famille des naphtopyranes.

Les photochromes que nous avons étudiés tout au long de cette thèse appartiennent à la famille des naphtopyranes dont les structures générales sont représentées sur la *Fig. 1.2*.

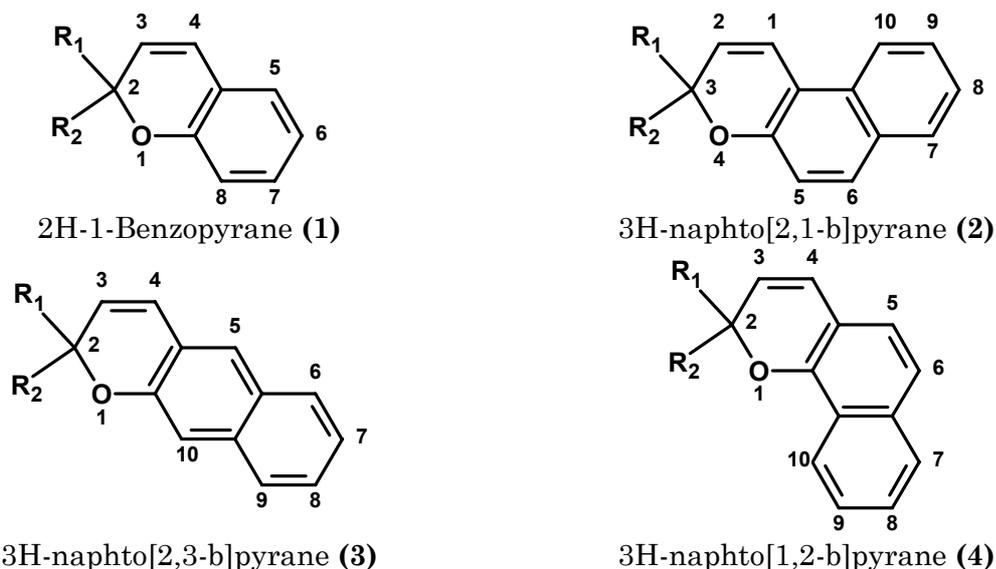


Fig. 1.2 : Structures générales des naphtopyranes et benzopyranes.

On remarque en premier lieu que cette famille est proche de celle des spiro-naphtopyranes et spiro-naphtooxazines dont la structure générale est décrite sur la *Fig. 1.3*. Chez les naphtopyranes, les groupements R_1 et R_2 ne sont pas combinés pour former un groupe hétérocyclique spiranique, ce qui rend cette classe de photochromes bien différente des deux autres. C'est dans les années 1900, que le terme de chromène a été pour la première fois employé pour désigner le 2H-1-benzopyrane et ses dérivés. Ce nom d'usage s'est ensuite étendu jusqu'aux naphtopyranes, appelés encore aujourd'hui benzochromènes. Bien que leur chimie (préparation, propriétés et réactions) ait été largement étudiée[23, 24], jusque dans les années 1990, peu d'articles, dans la littérature, relatent leurs propriétés photochromiques.

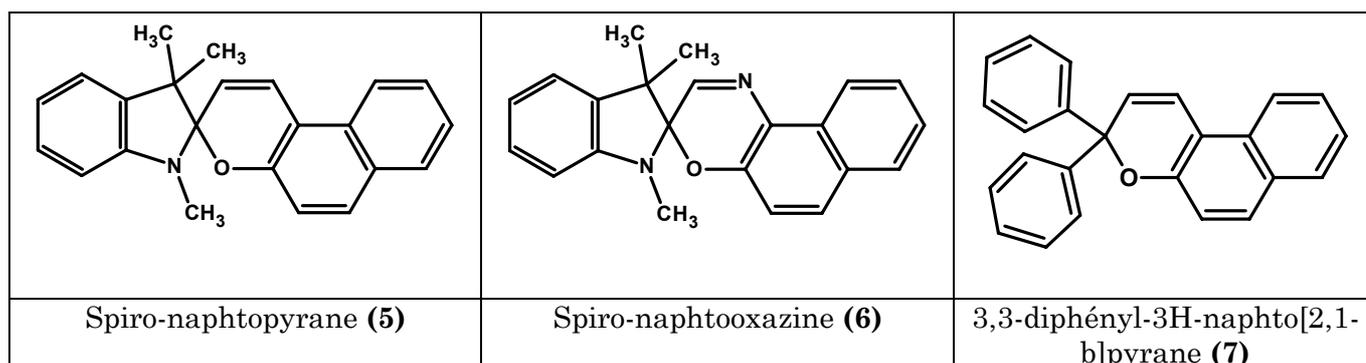


Fig. 1.3 : Structures générales des spiropyranes et spirooxazines.

En 1966, Becker et Michl[25] sont les premiers à aborder le photochromisme des 2H-1-benzopyranes en exposant le comportement d'environ 25 composés naturels ou synthétiques à 77 K en solution liquide ou dans des matrices solides. Ils remarquent qu'une substitution par un benzène en position 5, 6 et 7, 8 (composés **2** et **4**) augmente la stabilité de la forme colorée du photochrome alors qu'une substitution en position 6, 7 (composé **3**) la diminue. Les études se sont alors naturellement tournées vers les 3H-naphto[2,1-b]pyranes et les 3H-naphto[1,2-b]pyranes[26-30].

Lors de cette thèse, notre intérêt s'est porté sur des composés dérivés du 3H-naphto[2,1-b]pyrane et plus particulièrement sur des dérivés du 3,3-diphényl-3H-naphto[2,1-b]pyrane (**7**, noté par la suite **CHRS**) où le carbone sp^3 est substitué par deux groupements phényles. Une première approche de préparation de ce composé a été proposée par Wizinger[31] et Wenning en 1940, puis améliorée par Livingston *et al.*[32] en 1960. C'est dans un brevet américain[33] que Becker, en 1971, décrit le photochromisme de **CHRS**, et en 1986 il en propose, avec Lenoble[34], une étude plus complète par photolyse laser. On retient de ces études que la substitution du carbone sp^3 (**3**) par des groupements aromatiques ou conjugués augmente la stabilité de la forme colorée du photochrome ainsi que sa résistance à la fatigue[35-39].

1.2 Enjeux de l'étude.

L'idée du Groupe de Chimie Organique et Modélisation Moléculaire a été de coupler des naphthopyranes à des oligothiophènes substitués en position 8 et / ou 3 [3-8]. Elle est basée sur les constatations suivantes :

D'une part, les propriétés conductrices, semiconductrices des polythiophènes sont bien établies et ont été largement étudiés depuis le milieu des années 1980 [40-46]. De plus, Garnier *et al.*[47-49] ont montré que les propriétés de conductivité des polythiophènes étaient comparables à celles des oligomères possédant 4 à 6 unités thiophènes. Les oligothiophènes peuvent donc servir de modèles pour l'étude de la substitution par une chaîne polythiophénique.

D'autre part, on s'attend à ce que, sous une irradiation appropriée, l'ouverture de cycle des naphtopyranes établisse une conjugaison entre les parties droite et gauche du carbone sp^3 , connectant électroniquement les substituants en position 3 et 8. La réaction inverse, thermique ou photochimique, de refermeture de cycle conduit à l'interruption de cette conjugaison, et donc de la connexion électronique entre les substituants.

Ces propriétés d'interrupteur moléculaire ont d'ailleurs été mises en évidence par Yassar *et al.* [20, 21] ainsi que le rôle bien particulier que joue le carbone sp^3 (C_3). Pour cela, des mesures de la densité de courant ont été conduites en fonction du champ appliqué dans des systèmes métal/photochrome/métal dans le noir et en présence d'irradiation (*Fig. 1.4*). Elles montrent que dans le noir, la densité de courant est faible (courbe en pointillé) alors qu'après 10 à 15 min d'irradiation, celle-ci augmente de près de 7 ordres de grandeur (courbe pleine).

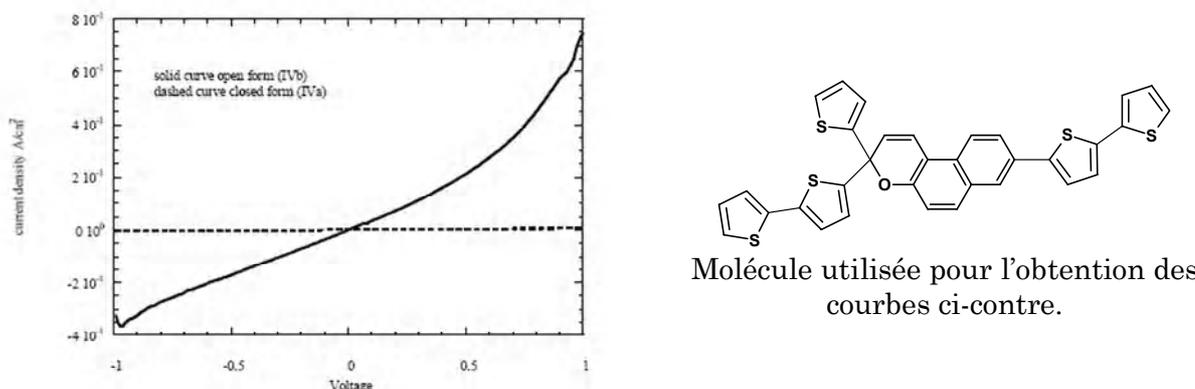


Fig. 1.4 : Mesure de la densité de courant en fonction du champ appliqué, sous irradiation (courbe pleine) et dans le noir (courbe en pointillé) pour un système métal/photochrome/métal[20, 21].

Cependant, contrairement à toute attente, les premières études (irradiation continue, photolyse à éclair, RMN) réalisées sur ces composés ont révélé une disparition du caractère photochrome du noyau naphtopyrane lorsque la chaîne oligothiophénique devient trop longue[5-7, 50-52]. Cette perte d'activité photochrome est mise en évidence pour certains composés possédant une chaîne ter thiophénique.

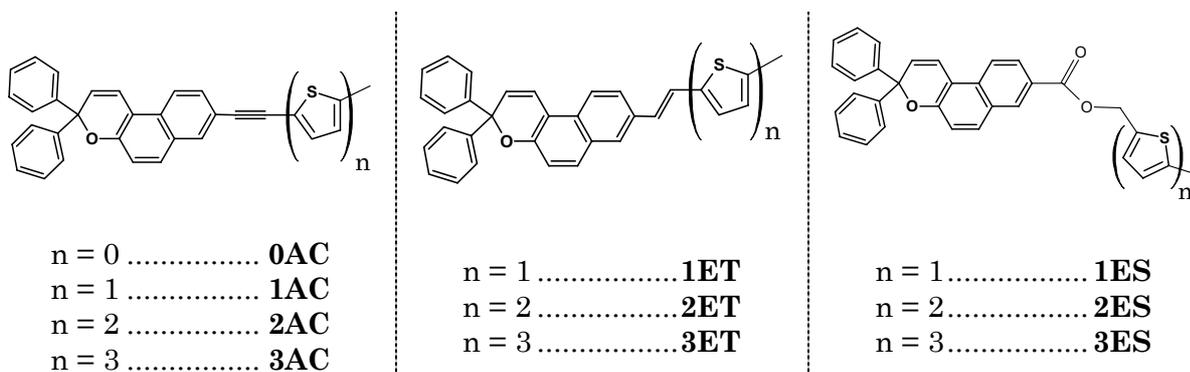
L'objectif du travail présenté dans ce mémoire est de comprendre, à l'échelle moléculaire, la raison de cette perte de propriété photochrome et, plus généralement, l'influence du greffage de chaînes oligothiophéniques sur le comportement photophysique des naphtopyranes. Dans ce but, nous avons étudié les propriétés photophysiques et photochimiques de quelques séries de composés se différenciant par la longueur et la position de la chaîne oligothiophénique, en utilisant la technique de spectroscopie d'absorption transitoire dans les domaines femto/picoseconde et nano/microseconde. Nous avons notamment cherché à :

- ◇ Identifier les premiers états mis en jeu lors du photochromisme de ces différentes séries et, par là même, de proposer un mécanisme photochromique.
- ◇ Vérifier si vraiment aucun photochromisme n'est exprimé pour les molécules non photochrome lors des études stationnaires, ou s'il s'agit d'un photochromisme ultrarapide.
- ◇ Comprendre pourquoi le photochromisme s'éteint pour ces molécules.

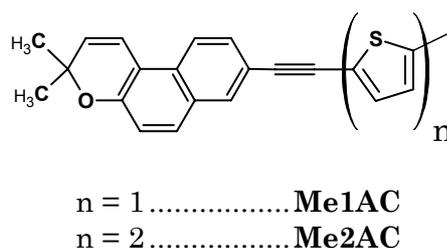
1.3 Nomenclature des molécules étudiées.

C'est dans cet optique que nous nous sommes intéressés aux composés suivants :

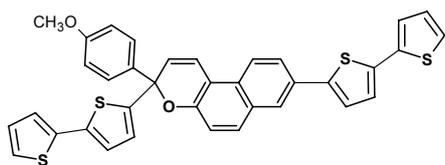
- ◇ Une série de 3,3-diphényl-3H-naphto[2,1-b]pyranes(**CHRS**) substitués en position 8 via une jonction acétylénique (série **AC**), éthylénique (série **ET**), ou de type ester (série **ES**), par des oligothiophènes possédant une (monothiophène, **1T**), deux (bithiophène, **2T**) ou trois (terthiophène, **3T**) unités.



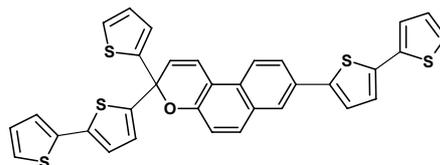
- ◇ Deux 3,3diméthyl-3H-naptho[2,1-b]pyranes substitués en position 8, via une jonction acétylénique, par un groupement monothiophène ou bithiophène (**Me1AC** et **Me2AC**).



- ◇ Deux naphtopyranes directement substitués en position 8 et en position 3 par des groupements bithiophènes et monothiophènes (série des **FGD**).

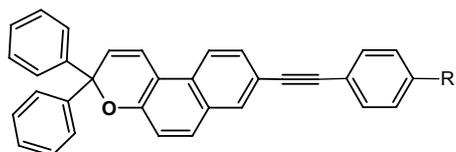


2FGD



3FGD

◇ Deux 3,3diphényl-3H-naphto[2,1-b]pyranes substitués en position 8, via une jonction acétylénique, par des groupements phényle et nitro-phényle (**8APh**, et **8APhN**).



|| R = H **8APh**
 || R = NO₂ **8APhN**

Chapitre 2 Contexte Bibliographique

Dans cette partie sont, en premier lieu, résumées les principales données de la littérature concernant d'une part les caractéristiques spectroscopiques et photophysiques des petits oligothiophènes et d'autre part les propriétés photophysiques et photochimiques des photochromes de la famille du naphthopyrane. Puis sont présentés les quelques travaux antérieurs consacrés à l'étude du mécanisme photochromique dans les 3H-naphto[2,1-4]pyranes substitués par des oligothiophènes.

2.1 Spectroscopie des oligothiophènes.

De très nombreuses études ont été réalisées sur les oligothiophènes. Les premiers à proposer leurs spectres d'absorption sont Sease et Zechmeister[53] en 1947 lors d'une étude portant sur les oligomères de $n = 1$ à 4 (Fig. 2.1). Ils remarquent que l'extension du système π -conjugué lors de l'augmentation du nombre de motifs thiophéniques dans la chaîne est responsable d'un déplacement bathochrome de la bande d'absorption principale. Il est aussi mentionné un second pic, dont la position, centrée sur 250 nm, est indépendante du nombre de cycles (Fig. 2.2).

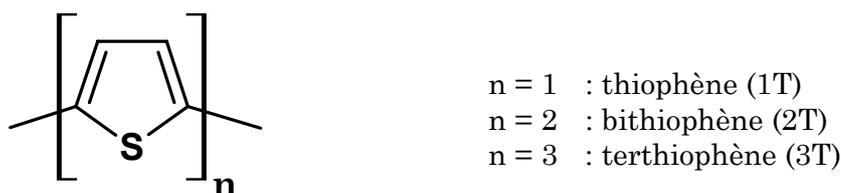


Fig. 2.1 : Structure des α -oligothiophène (nT).

Il faut attendre la fin des années 80 pour recenser les premières études d'absorption transitoire nanoseconde sur les oligothiophènes. Il est mis en évidence la formation d'un état transitoire triplet (T_1), par croisement intersystème, possédant un temps de vie de l'ordre de la dizaine de microsecondes[54-57]. Le spectre d'absorption triplet-triplet du bithiophène (Fig. 2.4) est composé d'une bande centrée à 370 nm, tandis que celui du terthiophène est composé d'une bande centrée à 460 nm (Fig. 2.5). Parallèlement des mesures de fluorescence ont aussi été ré-

alisées[58-60]. Il en résulte que lorsque le nombre de motifs thiophènes augmente, le rendement de formation de triplet diminue et le rendement de fluorescence augmente (pour 2T : $\phi_T \sim 0,93$, $\phi_F < 0,1$; pour 5T : $\phi_T \sim 0,63$, $\phi_F \sim 0,28$).

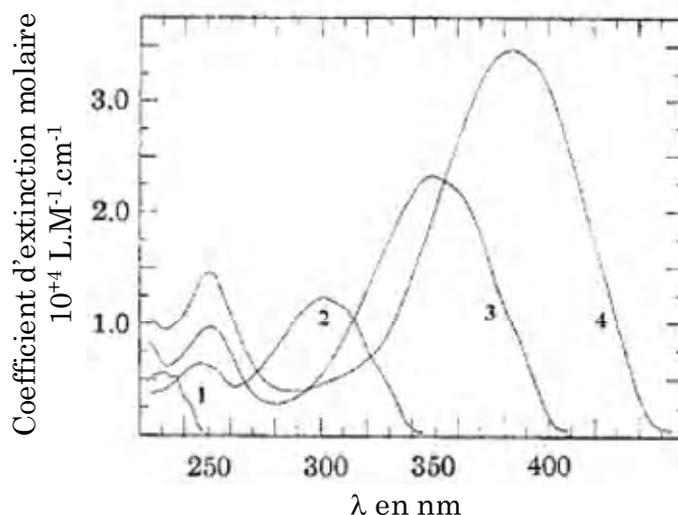


Fig. 2.2 : Coefficient d'extinction molaire des nT, n allant 1 à 4[53].

En 1995 Rentsch *et al.*[59] proposent une étude détaillée par absorption transitoire dans le domaine de la picoseconde (impulsion de 25 ps à 349 nm) de ces composés ($n = 0$ à 4). Ils observent une bande d'absorption qui croît rapidement puis qui disparaît avec la même cinétique que l'émission stimulée. Cette bande, présente pour tous les oligothiophènes, a pu être attribuée, par sa cinétique, à la transition de l'état S_1 vers les états S_n . Le spectre d'absorption singulet-singulet du bithiophène est composé d'une bande centrée à 495 nm (*Fig. 2.3*), tandis que celui du terthiophène montre une bande centrée à 600 nm (*Fig. 2.5*). Enfin, ils remarquent l'apparition d'un spectre attribué, par analogie aux études nanosecondes précédentes, au premier état triplet excité (T_1).

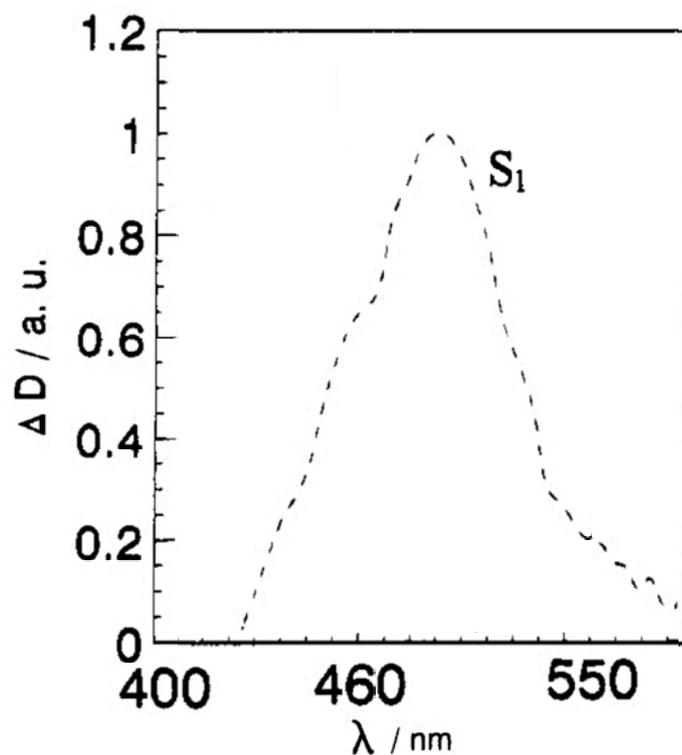


Fig. 2.3 : Spectre d'absorption du premier état singulet excité (S_1) du bithiophène dans le dioxane[59].

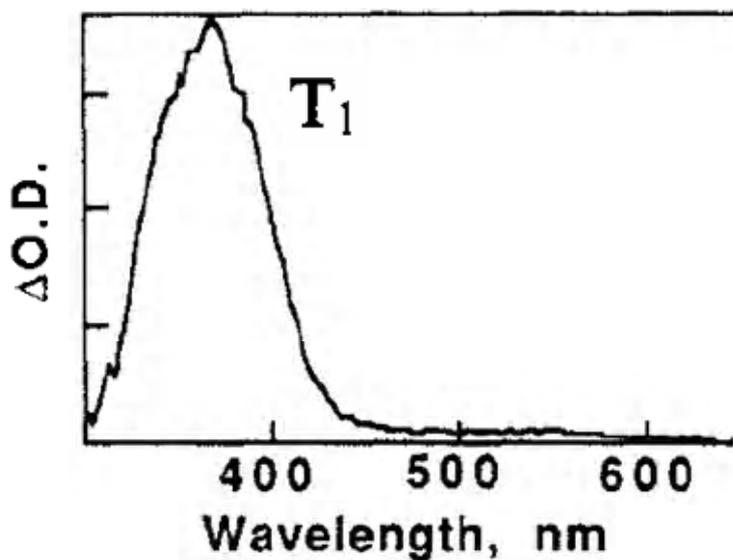


Fig. 2.4 : Spectre d'absorption du premier état triplet excité (T_1) du bithiophène dans le dioxane[55].

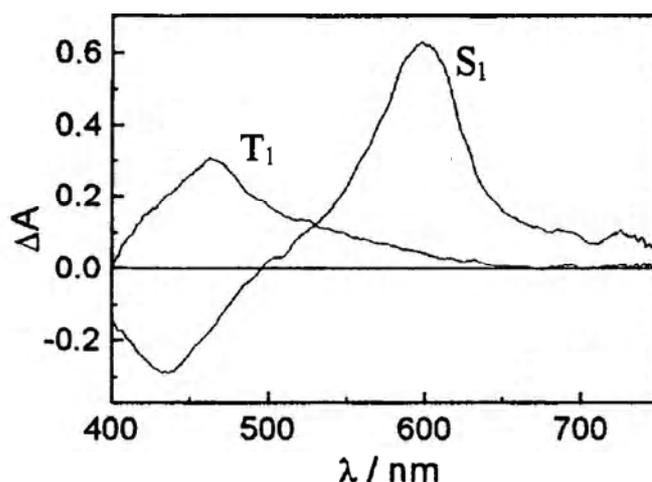


Fig. 2.5 : Spectres d'absorption transitoire du premier état singulet excité (S_1) et du premier état triplet excité (T_1) du terthiophène dans le dioxane[55, 59, 61-63].

Enfin, dans les années 2000, Rentsch *et al.* présentent une étude en absorption transitoire dans le domaine de la femtoseconde du croisement intersystème présent dans les oligothiophènes[61-65]. La cinétique de formation de l'état triplet fait intervenir deux temps de vie, un premier assez court (2 ps) et un autre plus long et dépendant de la longueur d'onde d'excitation (de 50 à 120 ps). Ce dernier temps est relatif au croisement intersystème s'effectuant à partir du plus faible niveau vibrationnel de l'état S_1 . La composante rapide met en jeu un état intermédiaire vibrationnellement excité (S_1^*), proche en énergie de l'état triplet T_2 . On sait, par de précédents calculs, que l'état fondamental des oligothiophènes est non-planaire alors que l'état excité S_1 est caractérisé par une géométrie plane[66, 67]. Il est proposé, pour l'état intermédiaire responsable de la composante rapide du croisement intersystème, une géométrie non-plane héritée de l'état fondamental. Son énergie est alors supérieure à celle de l'état S_1 relaxé et voisine de l'état triplet T_2 ce qui rend le croisement intersystème si efficace. Le schéma général des processus photophysiques dans les oligothiophènes est présenté sur la Fig. 2.6.

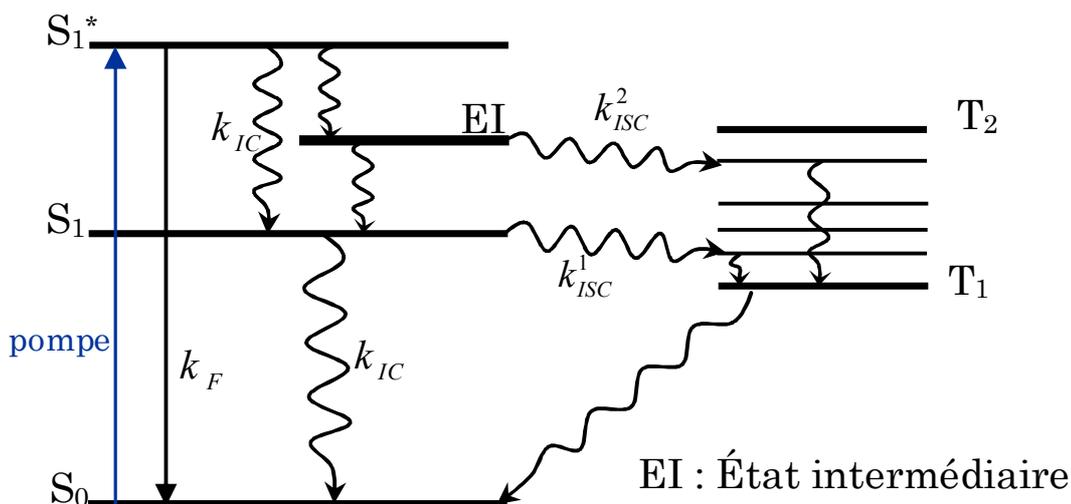


Fig. 2.6 : Schéma des processus photophysiques de 3T[64].

2.2 Les naphtopyranes.

2.2.1 Mécanisme photochromique.

Dès leur premier article, Becker et Michl[25] proposent, par analogie avec la famille des spiroopyranes, que le photochromisme des benzo et naphtopyranes conduise à la rupture de la liaison carbone-oxygène du cycle pyrane. Ils l'ont ensuite démontré en réduisant la forme ouverte à basse température d'un benzopyrane, et en identifiant, par RMN, le phénol résultant[26].

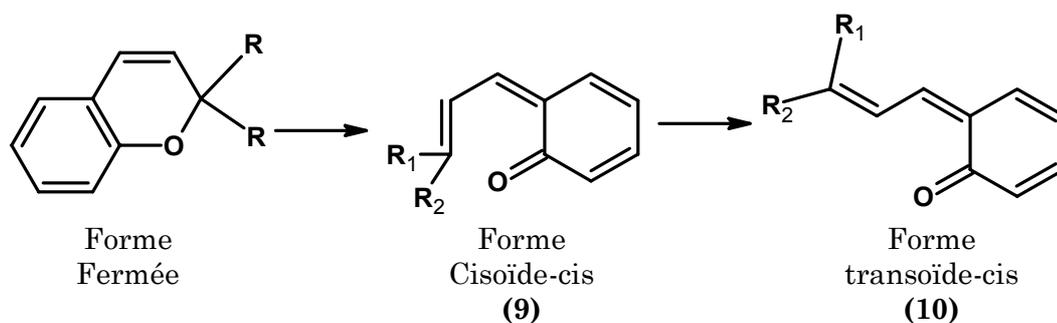


Fig. 2.7 : Mécanisme photochromique des benzo et naphtopyranes.

La réaction photochromique (Fig. 2.7) se fait en passant par une espèce cisoïde (9) qui se réarrange par isomérisation cis-trans et mène, finalement, à la formation de photomérocyanines de type quinoïdale (10). L'extension du système π conjugué dans la forme ouverte est à l'origine d'une forte absorbance dans le domaine visible (400-500 nm).

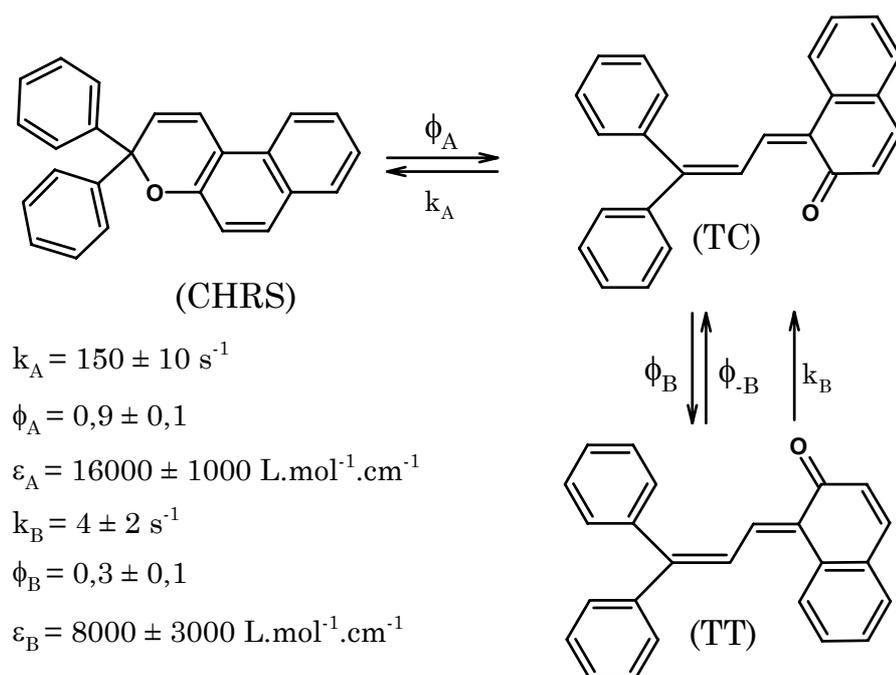


Fig. 2.8 : Schéma du système photochromique du 3,3-diphényl-3H-naphto[2,1-b]pyrane [68].

La plupart des molécules qui seront présentées dans cette thèse ont les deux substituants, portés par le carbone spiro sur le cycle spirane, identiques. Dans ce cas, il existe quatre stéréoisomères, mais seuls les deux isomères trans sont envisageables, les deux isomères cis étant peu probables du fait des gênes stériques. De précédentes études photocinétiques sous irradiation continue et par RMN sur le 3,3-diphényl-3H-naphto[2,1-b]pyrane (**CHRS**) ont permis de proposer un schéma du système photochromique exposé en *Fig. 2.8*. Les deux isomères transoïdes, produits de façon successive, possèdent des spectres d'absorption similaires, mais des coefficients d'absorption et une stabilité thermique différents. Quelques paramètres photochimiques ont pu être mis en évidence[68-70].

Dans le cas où les substituants R_1 et R_2 sont différents, il existe 8 stéréoisomères, mais seuls les 4 isomères transoïdes sont envisageables. De précédentes études RMN menées par Delbaere *et al.* ont permis d'identifier ces quatre isomères pour le cas du 3-(2-fluorophényl)-3-phényl-3H-naphto[2,1-b]pyrane (*Fig. 2.9*)[71].

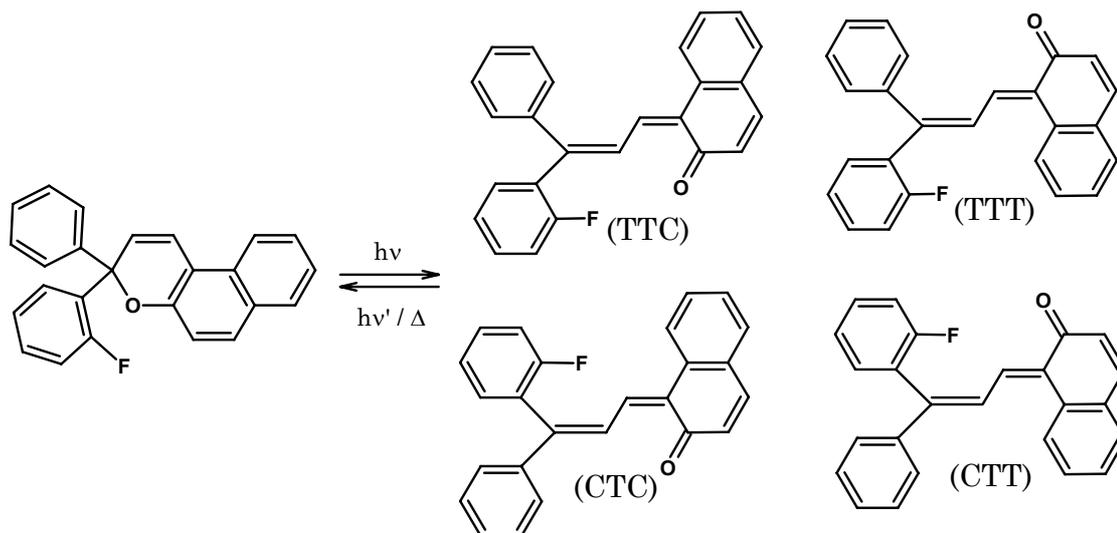


Fig. 2.9 : Présentation des différents stéréoisomères de la forme ouverte mis en évidence par RMN[71].

2.2.2 Spectroscopie du 3,3-diphényl-3H-naphto[2,1-b]pyrane.

Les premières études spectroscopiques du 3,3-diphényl-3H-naphto[2,1-b]pyrane ont été réalisées par Becker *et al.*[25, 26] au milieu des années 60. Son spectre d'absorption stationnaire est présenté sur la Fig. 2.10. On peut remarquer qu'il est composé de plusieurs bandes d'absorption à 290, 302, 315, 346 et 360 nm et qu'il retombe à 0 à partir de 370 nm.

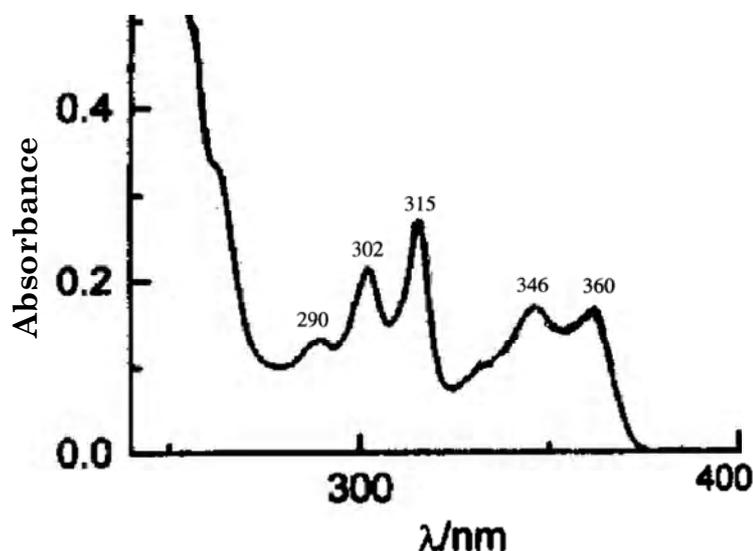


Fig. 2.10 : Spectre d'absorption stationnaire transitoire de CHRS dans le méthylcyclohexane[68].

Les premières études d'absorption transitoire micro et nanoseconde sur les benzo et naphthopyranes ont été réalisées en 1986 par Lenoble et Becker[34]. Ils n'observent aucun signal dû à un état triplet transitoire et le spectre enregistré juste après une excitation laser à 266 ou 355 nm a pu être attribué, par analogie avec les expériences d'irradiation continue, à l'état

fondamental (S_0) de la forme ouverte du photochrome. Ce spectre ne montre aucun déclin jusqu'à 400 μ s. Lors de cette étude, il a aussi été montré que les profils spectro-cinétiques n'étaient pas affectés par la présence d'oxygène. L'hypothèse de la formation de la photoméro-cyanine via des états excités singulets a donc été avancée.

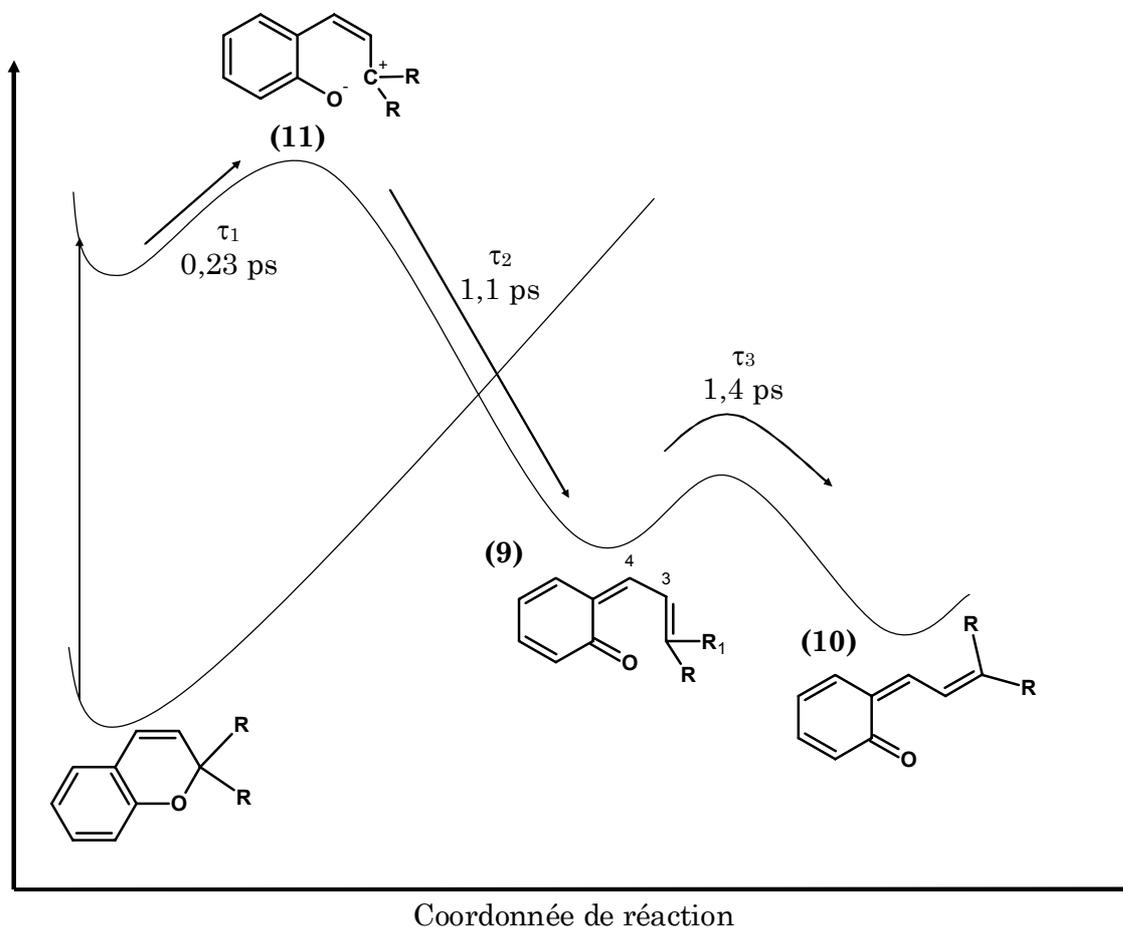


Fig. 2.11 : Schéma réactionnel des benzopyranes[72].

En 2000, Kodama *et al.* ont réalisé une étude par absorption transitoire picoseconde sur une série d'une douzaine de benzopyranes [73, 74]. Ils ont pu montrer que la réaction d'ouverture de cycle de la forme fermée est plus rapide que la résolution temporelle de l'appareillage utilisé (2 ps). Elle conduit à la formation d'une forme ouverte, vibrationnellement excitée, dans l'état électronique fondamental. Cette réaction très rapide est suivie par une relaxation vibrationnelle de l'état S_0 de la forme ouverte vers un équilibre thermique avec le solvant (20 ps). Pour aller plus loin dans l'investigation, Gentili *et al.*[72] reportent en 2004 une étude femto-picoseconde du 2,2-diphényl[2H]benzopyrane. L'excitation laser se fait à 267 nm, avec une impulsion d'une durée d'environ 100 fs, et induit un peuplement de l'état S_1 de la forme fermée. Il s'en suit l'apparition d'un spectre large s'étendant sur tout le domaine du visible (0,23 ps) attribué à un premier photoproduit de caractère diradicalaire ou zwitterio-

nique (11), possédant un temps de vie de l'ordre de 1,1 ps. Cette espèce transitoire évolue spontanément vers la géométrie cisoïde-cis de la forme ouverte (9), ayant un temps de vie de l'ordre de 1,4 ps. Une rotation autour de la liaison C₃-C₄ conduit à la forme ouverte métastable du photochrome possédant une géométrie transoïde (10). Cette réaction est entièrement achevée au bout d'une dizaine de picosecondes (*Fig. 2.11*).

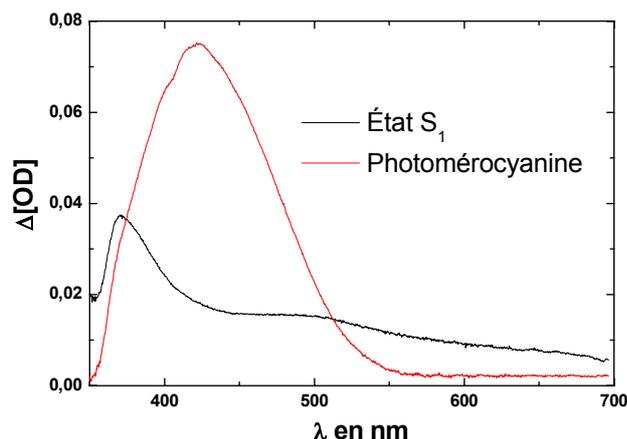


Fig. 2.12 : Spectres d'absorption transitoire du premier état singulet excité (S₁) (noir) et du mélange deux isomères transoïdes de la mérocyanine (TT et TC) (rouge) du 3,3-diphényl-3H-naphto[2,1-b]pyrane. Excitation à 266 nm dans l'acétonitrile.

L'étude du 3,3-diphényl-3H-naphto[2,1-b]pyrane (CHRS) par absorption transitoire en régime femto/picoseconde a, elle, été reportée en premier lieu par Aubard *et al.*[75] puis complétée par Gentili *et al.*[72]. Il en résulte que la réaction d'ouverture de cycle passe par les mêmes intermédiaires que pour le benzopyrane. Le premier état singulet (S₁ ; *Fig. 2.12*) est peuplé par l'excitation lumineuse et possède un temps de vie de l'ordre de 450 fs. Le processus menant à la formation de l'espèce zwitterionnique ou diradicalaire est encore plus rapide que dans le cas précédent et devient difficilement distinguable de la réponse de l'appareillage. Cette espèce évolue spontanément vers l'isomère cisoïde de la forme ouverte du photochrome (CIS), lui même donnant naissance, par rotation autour de la liaison C₃-C₄ en environ 1,8 ps, à un des isomères transoïdes de la forme ouverte. Aubard *et al.*[75] ont observé, ensuite, une dernière évolution attribuée à l'obtention d'un équilibre entre les deux isomères transoïdes de la forme ouverte TT et TC. Ne pouvant les distinguer, ils seront nommés par la suite FO₁ et FO₂. Le spectre final est donc celui des deux isomères transoïdes de la photomérocyanine en équilibre thermique et présente une bande d'absorption centrée à 420 nm (Photomérocyanine, *Fig. 2.12*). Cette réaction est achevée au bout d'une cinquantaine de picosecondes.

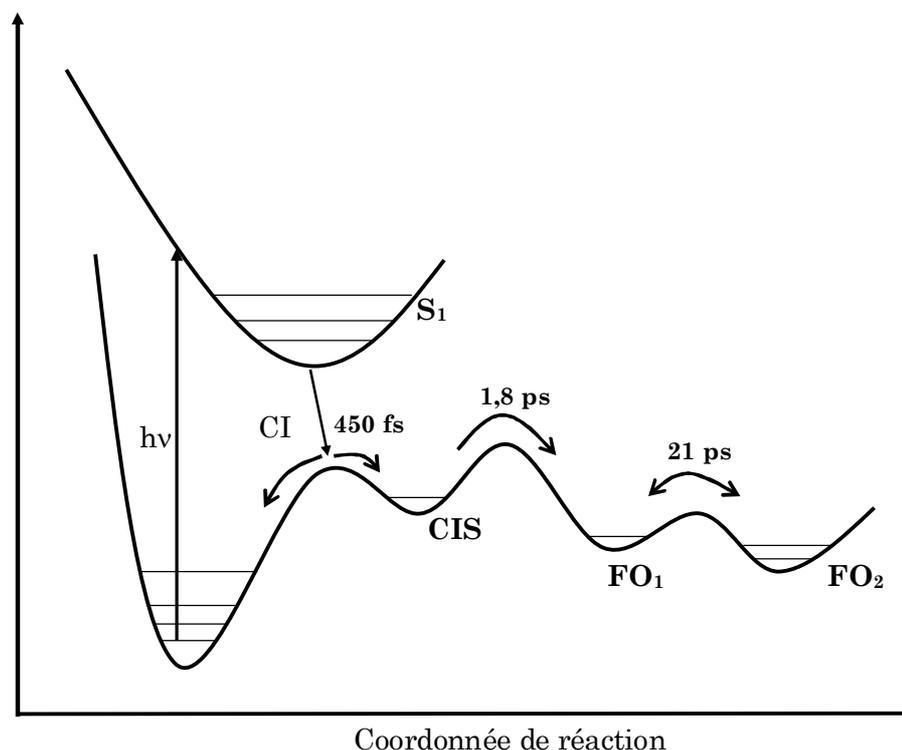


Fig. 2.13 : Schéma réactionnel du 3,3-diphényl-3H-naphto[2,1-b]pyrane.

Il a aussi été observé un effet de la longueur d'onde d'excitation sur le comportement de ce composé. La réaction d'ouverture de cycle est plus rapide lors d'une excitation à 340 nm que lors d'une excitation à 267 nm. Cela vient du fait que l'excitation à 267 nm peuple l'état S_3 de la molécule alors qu'à 340 nm c'est un état fortement excité vibrationnellement de S_1 qui est peuplé. Dans le premier cas, la barrière énergétique à franchir par les molécules réactives est plus grande que dans le deuxième cas. Ceci est confirmé par un meilleur rendement quantique sous irradiation continue à 340 nm et par des effets de longueur d'onde mis en évidence sur d'autres molécules de la famille des benzopyranes [73].

Le photochromisme est donc d'autant meilleur que l'ouverture de cycle est rapide.

2.3 3H-naphto[2,1-b]pyranes substitués par des oligothiophènes.

2.3.1 Mécanisme photochimique.

Récemment, Delbaere *et al.* ont réalisé une étude RMN des séries AC[50, 51, 76]. Pour chaque composé, les différentes formes ouvertes ont été identifiées et caractérisées, elles correspondent aux isomères **TT**, minoritaires, et **TC**, majoritaires, de la photomérocyanine. Le suivi de l'évolution des espèces lors de la photocoloration et de la relaxation thermique a permis,

après une analyse poussée des cinétiques, d'établir un mécanisme décrivant le photochromisme de l'ensemble de ces deux séries de composés. La photocoloration s'opère par des processus réversibles où l'isomère **TC** joue le rôle d'intermédiaire entre la forme fermée et l'isomère **TT**. Il en va de même pour la décoloration thermique où la refermeture de l'isomère **TT** s'effectue par l'intermédiaire de l'isomère **TC**.

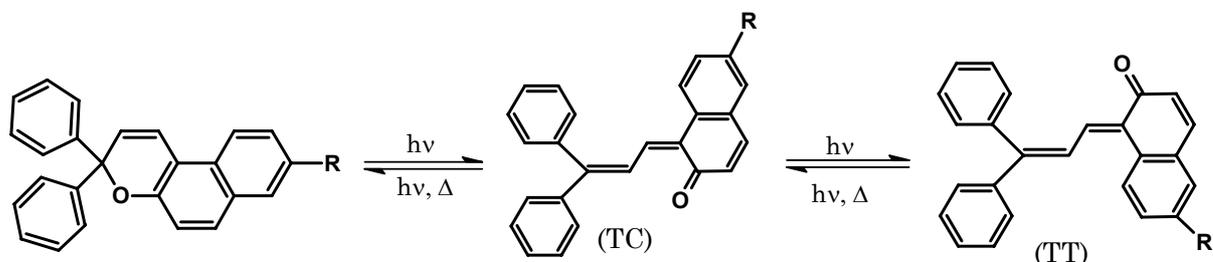


Fig. 2.14 : Schéma du système photochromique des naphtopyranes substitués par des oligothiophènes.

La substitution par un thiophène via ou non, une jonction acétylénique ne modifie pas significativement les vitesses de réaction d'ouverture, de refermeture et d'isomérisation. Au contraire, les naphtopyranes substitués par un bithiophène montrent un comportement différent. Il est observé que l'isomérisation entre TC et TT est favorisée, et que la réaction d'ouverture de cycle est plus difficile à obtenir. Ces dernières observations laissent envisager un ou plusieurs mécanismes concurrentiels à la production de forme ouverte. Un des buts de notre étude sera de caractériser ces différents mécanismes concurrents.

2.3.2 Propriétés photochromiques.

Pour la plupart des composés étudiés dans cette thèse, les spectres d'absorption et de fluorescence ont déjà été enregistrés, et des études sous irradiation continue et en photolyse à éclair ont également été conduites[5-7, 52, 77, 78]. Grâce au spectre d'absorption nous connaissons les longueurs d'onde maximales d'absorption de la forme fermée de ces composés ($\lambda_{\max FF}$), ainsi que les coefficients d'extinction molaires correspondants. Ces paramètres vont nous permettre de choisir la longueur d'onde de l'impulsion de pompe lors de notre expérience et la concentration de l'échantillon. L'irradiation continue et la photolyse à éclair ont permis de déterminer les longueurs d'onde maximales d'absorption des formes ouvertes de ces composés ($\lambda_{\max FO}$), ce qui va nous permettre de les identifier, le cas échéant dans les expériences d'absorption transitoire.

L'intensité relative (I/I_{3ET}) des spectres de fluorescence stationnaire où le composé **3ET**, le plus fluorescent, est pris comme référence, permet de classer les molécules d'une même famille

comme étant plus ou moins sujettes au phénomène d'émission. Les valeurs de ce paramètre sont répertoriées dans le tableau suivant [78]:

Molécule I/I _{3ET}	Molécule....I/I _{3ET}
1AC 0	2ET 0,86
2AC 0,29	3ET 1
3AC 0,6	2ES 0
1ET 0	3ES 0,09

D'une manière générale, la fluorescence augmente avec la longueur de la chaîne thiophénique, sauf pour les composés de la série des **ES** où l'émission reste faible et quasiment constante[78]. Nous essaierons par la suite de corrélérer ces résultats avec ceux obtenus en absorption transitoire afin de créditer nos hypothèses.

Enfin un paramètre spectroscopique obtenu en photolyse à éclair a retenu notre attention, il s'agit de la colorabilité A_0 . Elle est déterminée à $\lambda_{\max FO}$ et correspond à l'absorption suivant immédiatement un flash lumineux calibré[79]. Pour un système montrant un processus photochromique simple, la colorabilité A_0 peut être exprimée de la façon suivante :

$$A_0 = \varepsilon_{FO} \cdot \phi_{Col} \cdot \varepsilon_{FF} \cdot K \cdot [FF]$$

- ε_{FO} : Coefficient d'extinction molaire de la forme ouverte au $\lambda_{\max FO}$.
- ϕ_{Col} : Rendement quantique de la réaction photochimique de coloration.
- ε_{FF} : Coefficient d'absorption molaire de la forme fermée au λ_{irr} .
- K : Constante dépendant des conditions expérimentales.
- $[FF]$: Concentration initiale du composé photochromique.

A_0 dépend donc des propriétés intrinsèques de la molécule et peut être considéré comme un facteur de qualité du photochromisme. Un tableau répertoriant les valeurs de A_0 pour les différentes molécules étudiées est présenté ci-dessous[4, 5, 7].

Composé..... A_0	Composé A_0
0AC 1,2	3ET non photochrome
1AC 3,1	1ES 1
2AC 5,3	2ES 1,2
3AC non photochrome	3ES 0,8
1ET 2,6	2FGD 8,0
2ET 0,6	3FGD 7,5

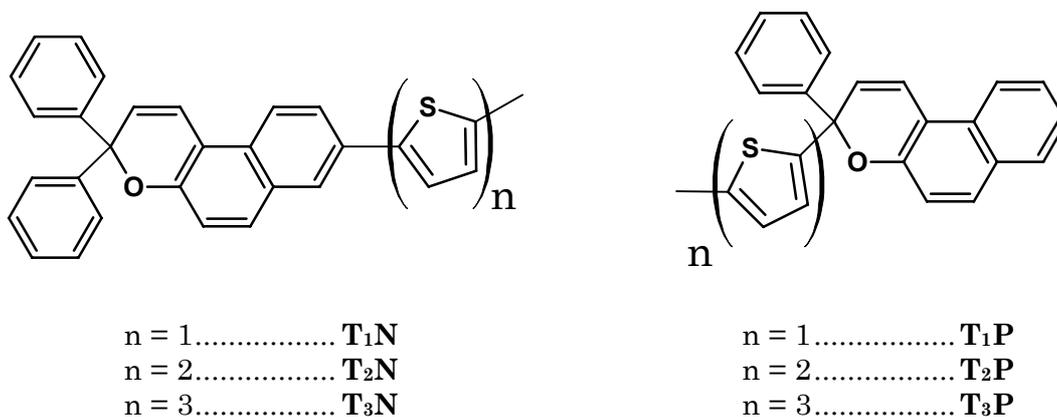
On remarque, pour la série des **AC**, que la colorabilité augmente lorsque le nombre d'unité thiophène dans la chaîne croît jusqu'à 2, alors que pour $n = 3$, le photochromisme s'éteint. Le comportement observé pour la série des **ET** montre une diminution de la colorabilité de $n = 1$ à $n = 3$, pour ce dernier, aucune forme ouverte n'a pu être observée. L'évolution de la colorabilité

est différente dans le cadre de la famille des **ES** puisqu'elle reste quasiment constante. Enfin il a été trouvé une valeur très forte de A_0 pour les composés **2FGD** et **3FGD**.

Lors de notre étude par spectroscopie d'absorption transitoire, nous allons essayer de comprendre quels sont les processus mis en jeu dès les premières étapes de la photoréaction, et quels en sont les états intermédiaires. Ces observations devront nous permettre de proposer une explication pour l'évolution du paramètre de photocolorabilité A_0 .

2.3.3 Spectroscopie d'absorption transitoire.

De récentes études en spectroscopie d'absorption transitoire dans le domaine de la nanoseconde ont été publiées par *Mazzucato et al.*[80, 81] pour une famille de composés proches de ceux étudiés dans cette thèse. Il s'agit d'une série de naphtopyranes substitués en position 3, ou 8, par une chaîne oligothiophénique comportant une à trois unités thiophènes.



L'étude des séries de composés **T_nN** et **T_nP** révèle qu'il existe une nouvelle fois trois voies de désactivation de l'état S_1 , par croisement intersystème, par émission et par réaction. Le croisement intersystème ne conduit pas à la forme colorée du photochrome mais occasionne un retour vers l'état fondamental de la forme fermée et n'est observable que pour les composés **T₃N** et **T₃P**. Un effet négatif de la substitution par des oligothiophènes est donc observé, les rendements de fluorescence et de croisement intersystème augmentent avec la longueur de la chaîne au détriment du rendement photoréaction.

Pour mieux comprendre l'effet de la substitution par des oligothiophènes sur le photochromisme des naphtopyranes, nous essaierons d'incorporer ces résultats à ceux obtenus au cours de notre étude.

Chapitre 3 Partie Expérimentale

3.1 Introduction.

Depuis leur invention dans les années 50, les méthodes de spectroscopie résolue en temps sont restées un des meilleurs moyens pour détecter les intermédiaires réactionnels à courte durée de vie. Elles permettent une caractérisation en temps réel des processus photophysiques et photochimiques constituant les étapes élémentaires des réactions et fournissent, de plus, des informations sur la nature et la structure des espèces transitoires mises en jeu (états excités, radicaux, ions ...). Grâce à une résolution temporelle adaptée, il est possible d'obtenir une information sur la dynamique de ces espèces intermédiaires.

Parmi toutes les techniques spectroscopiques utilisées pour caractériser ces intermédiaires photochimiques, les plus communes sont celles mettant en œuvre les spectroscopies électroniques (absorption et émission)[82, 83]. Les états excités peuvent être caractérisés par émission de fluorescence pour les états S_1 ou de phosphorescence pour les états T_1 tandis que les intermédiaires réactionnels à l'état fondamental sont le plus souvent étudiés par absorption transitoire. Des informations sur la configuration électronique des espèces ainsi que leur évolution cinétique sont ainsi accessibles. Une information structurale supplémentaire peut être obtenue par spectroscopie transitoire vibrationnelle. Le mode expérimental utilisé va dépendre du type de spectroscopie réalisée. Dans cette thèse, les spectroscopies d'émission et vibrationnelle ont été délaissées au seul profit de la spectroscopie d'absorption transitoire pour diverses raisons : D'abord, l'absorption a l'avantage de s'adresser à tous les états contrairement à l'émission, ensuite, les molécules que nous avons étudiées étant complexes et très peu symétriques, l'information vibrationnelle est peu informative sur la structure de ces composés.

Deux montages différents, l'un possédant une résolution temporelle d'une centaine de femtosecondes et l'autre d'une dizaine de nanosecondes, ont été utilisés et sont présentés ci-dessous. L'expérience possédant une résolution d'une centaine de femtosecondes est basée sur la méthode pompe-sonde nécessitant l'utilisation d'au moins deux impulsions. La première (pompe) excite l'échantillon à l'instant $t = 0$ tandis que la deuxième (sonde) vient le sonder à

l'instant $t + \Delta t$ où Δt est le délai entre les deux impulsions (*Fig. 3.1*). L'action de la pompe sur l'échantillon est observée en mesurant la différence des spectres obtenus par deux impulsions sondes respectivement en présence et en absence d'excitation.

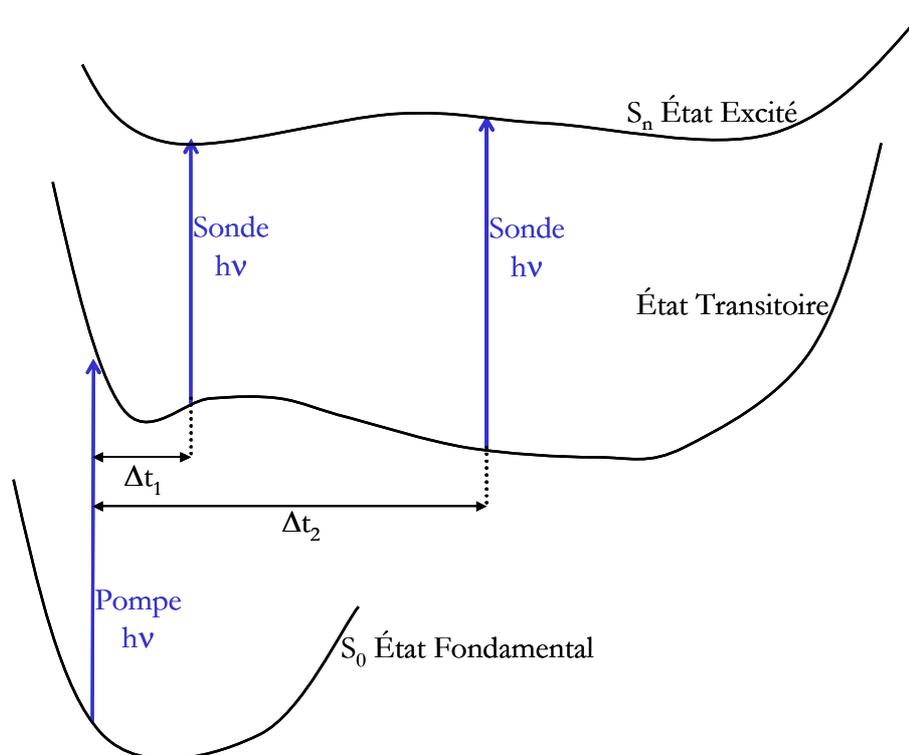


Fig. 3.1 : Principe de l'absorption transitoire pompe-sonde.

L'expérience d'absorption transitoire dans le domaine nano-microseconde est basée sur un système de photolyse à éclair à faisceaux croisés. Une impulsion laser excite l'échantillon perpendiculairement à la lumière d'analyse constituée d'un flash de lumière blanche délivré par une lampe au xénon.

Une méthode spécifique de détermination de rendement de formation de triplet a été utilisée et est décrite ci-dessous.

Enfin, pour compléter ces études, des mesures de photocoloration ont été réalisées à Toulouse dans l'équipe du Dr J.C. Micheau (*D.R. CNRS, IMRCP UMR CNRS 5623, Université Paul Sabatier, Toulouse*). Le dispositif expérimental et le traitement des données obtenues sont abordés en toute fin de chapitre.

3.2 Spectroscopie transitoire femtoseconde dans le domaine UV-Visible.

Cette méthode permet d'observer et de mesurer les évolutions spectrales et cinétiques d'espèces à très courte durée de vie (0 – 1500 ps) impliquées dans des phénomènes photophysiques et photochimiques. Ces changements dans le spectre d'absorption sont initiés et observés par deux impulsions laser ultracourtes, respectivement la pompe et la sonde.

3.2.1 Principe.

Une expérience pompe-sonde d'absorption transitoire, schématisée sur la *Fig. 3.2*, nécessite l'utilisation d'au moins deux impulsions. La première appelée pompe est accordée sur une transition électronique de l'échantillon à l'état fondamental. Elle perturbe le système au temps $t = 0$ entraînant ainsi la formation d'un état excité à partir duquel une réaction chimique peut se développer. C'est cette impulsion de pompe qui contrôle le démarrage de la réaction au temps $t = 0$. On utilise ici une méthode pompe-sonde car il n'existe pas de détecteur permettant d'atteindre la résolution temporelle recherchée. On ne peut analyser à ces échelles de temps que des réactions chimiques dont on maîtrise le début de réaction (comme les réactions photochimiques).

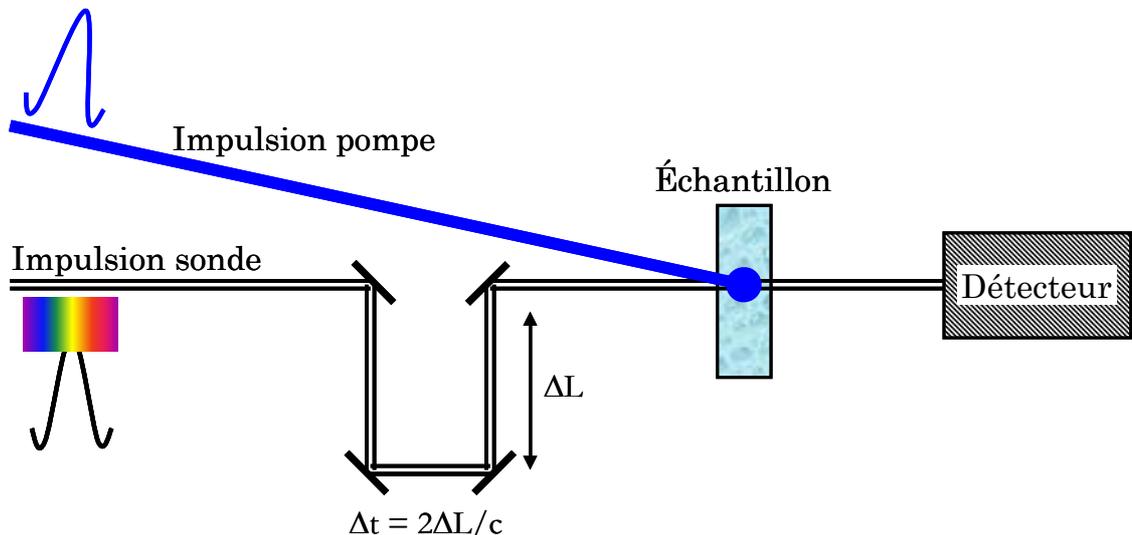


Fig. 3.2 : Schéma principe d'une expérience "pompe-sonde".

Il est bon de noter que les spectromètres femtosecondes peuvent utiliser deux principes différents.

- ◇ Ils peuvent être de type monocanal[84]; dans ce cas une impulsion laser quasi monochromatique, accordable en longueur d'onde, est utilisée comme sonde et la détection des variations d'absorption de l'échantillon se fait au moyen d'une photodiode. En balayant la ligne à retard optique, on obtient la dynamique du système à la longueur d'onde d'analyse. Cette opération peut être renouvelée pour différentes longueurs d'onde en accordant la source laser générant l'impulsion de sonde. Les spectres d'absorption résolus en temps peuvent être reconstruits à posteriori à partir des différentes courbes cinétiques obtenues. Dans cette configuration, plus le nombre de cinétiques à différentes longueurs d'onde enregistrées sera grand, plus la résolution spectrale sera bonne.
- ◇ Il est aussi possible de travailler en configuration multicanale[82]. Dans ce cas, un supercontinuum de lumière blanche est utilisé comme sonde. Le spectre d'absorption, à toutes les longueurs d'onde couvertes par le continuum, est alors enregistré pour un retard, Δt , donné par un analyseur multicanal comme une caméra CCD. Cette opération est répétée pour différents écarts Δt . L'avantage de cette méthode est de pouvoir suivre directement l'évolution temporelle du spectre d'absorption transitoire. Il est possible, à partir de collection de spectres enregistrés pour différents retards pompe-sonde, de reconstruire les cinétiques à différentes longueurs d'onde. Ces cinétiques seront d'autant plus précises que le nombre de spectres enregistrés à différents délais sera grand. C'est cette seconde méthode que nous avons utilisée.

3.2.2 Système laser.

Pour générer les impulsions de pompe et de sonde, un système laser commercial de type Ti : Saphir amplifié, décrit sur la *Fig. 3.3*, a été utilisé[85, 86]. L'oscillateur, un MIRA 900D de chez *Coherent*, est pompé par un laser continu tout solide, Nd : YVO₄ (Millénia Vs, *Spectra Physics*), délivrant 5 W à 532 nm. À sa sortie, l'impulsion possède une largeur temporelle de 100 fs (FWHM) et une énergie de 10 nJ à un taux de répétition de 76 MHz. La longueur d'onde est accordable entre 690 et 1050 nm. Ces impulsions sont amplifiées à l'aide d'un amplificateur régénératif à dérive de fréquence (ALPHA 1000, *B.M. Industries*). Il est composé d'un étireur, d'un compresseur et d'un amplificateur régénératif dont le milieu actif est un cristal de Ti : Saphir. Ce dernier est pompé par un laser déclenché Nd : YLF (621.D, *B.M. Industries*) délivrant 12 W à 523 nm, pour un taux de répétition de 1 kHz. L'impulsion ainsi amplifiée est caractérisée par une énergie de 1 mJ, une largeur temporelle de 90 fs (FWHM mesurée par autocorrélation) et une accordabilité dans un domaine allant de 750 à 850 nm.

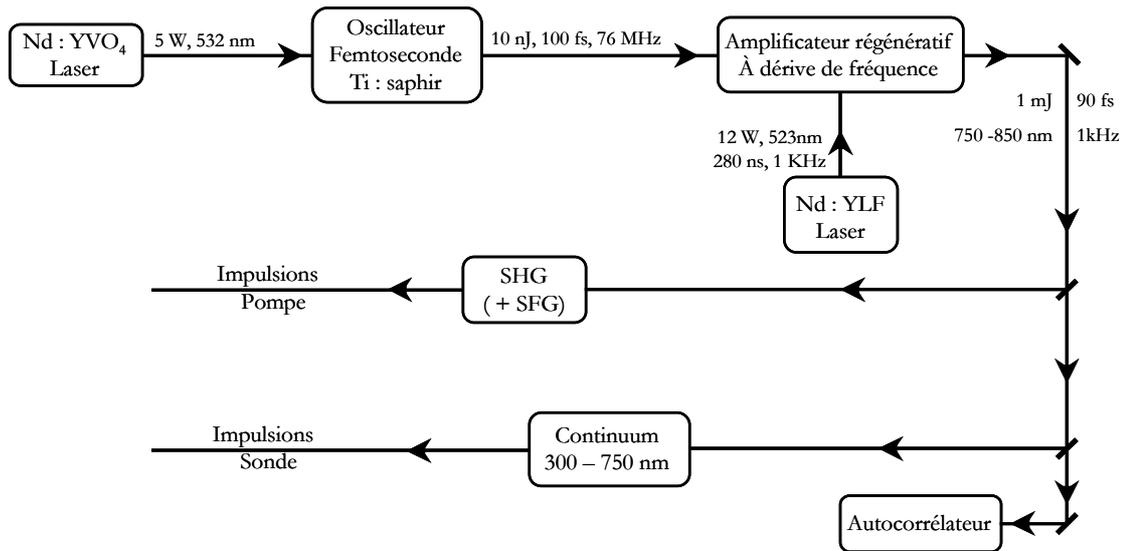


Fig. 3.3 : Génération des impulsions femtosecondes.

À la sortie de l'amplificateur, le faisceau est séparé en deux. Le premier, possédant la majeure partie de l'énergie du faisceau incident, est doublé en fréquence par génération de seconde harmonique (SHG) dans un cristal de BBO de 0,5 mm d'épaisseur [87, 88]. Cela permet d'obtenir une impulsion de pompe de longueur d'onde pouvant varier entre 375 et 425 nm. Il est de plus possible de réaliser, à la suite du doublage, une somme de fréquence (SFG) entre la seconde harmonique et le fondamental dans un cristal de BBO de 0,5 mm d'épaisseur, permettant ainsi de faire varier la longueur d'onde de la pompe entre 250 et 283 nm [86]. L'autre faisceau, véhiculant le reste de l'énergie initiale (quelques microjoules), est focalisé dans une lame de CaF_2 de 1 mm d'épaisseur et génère ainsi un supercontinuum de lumière blanche [89-92]. Ce phénomène est rendu possible par différents processus non-linéaires dont l'automodulation de phase. C'est ce continuum, caractérisé par un spectre large (300-750 nm), et une largeur temporelle voisine de celle de l'impulsion laser générative, qui va servir d'impulsion de sonde.

3.2.3 Acquisition des données.

Les séries d'expériences présentées ci-après ont toutes été réalisées avec des impulsions polarisées linéairement. La polarisation relative entre la pompe et la sonde était de $54,7^\circ$ (angle magique), ceci pour s'affranchir du signal dû à la perte d'orientation du moment dipolaire par diffusion rotationnelle. Avant la génération de continuum, le faisceau sonde passe par une ligne à retard optique utilisant une unité de translation (MT160-250PP, précision $\pm 1 \mu\text{m}$, *Micro-contrôle*) équipée d'un moteur pas à pas relié à un contrôleur (ITL09, *Micro-contrôle*), sur lequel est monté un miroir en coin de cube. Ce système permet d'ajuster le délai entre la pompe et la sonde dans une gamme de temps allant de 0 à 1 500 ps. Après sa génération, le

continuum est séparé en deux parties égales, la sonde et la référence, toutes deux envoyées, à travers l'échantillon (technique " double-faisceau ") [82, 85, 86]. Lors de sa traversée de la cuve, la sonde est superposée au faisceau de pompe alors que la référence voit une zone non excitée de la solution (Fig. 3.4). Les faisceaux de sonde et de référence sont focalisés à deux altitudes différentes sur la fente d'entrée d'un spectromètre. Ce dernier est composé d'un polychromateur et d'une caméra CCD refroidie à l'azote (LN/CCD 1340/400 EB/1, Princeton Instrument). Les caractéristiques de ce détecteur sont d'abord un large domaine de sensibilité spectrale (200 - 1 075 nm), un bon rendement quantique dans notre domaine d'utilisation (> 50 % entre 350 et 750 nm), une grande gamme dynamique de mesure (16 bits soit 65 535 coups), et une résolution spatiale de 1 340 par 400 pixels. Les images spectrales correspondant respectivement aux faisceaux de sonde et de référence sont formées en deux endroits distincts de la matrice CCD. La lecture de celle-ci se fait indépendamment sur les deux moitiés de la matrice. De cette façon, la sonde ainsi que la référence sont observées et enregistrées simultanément sur 1 340*200 pixels.

Lors de la détection, l'intégration de l'intensité des signaux dus à la sonde et à la référence se fait à un taux de répétition de 66 Hz, fréquence du chopper 2 (situé sur le trajet du continuum). La caméra est synchronisée sur ce chopper. Celui situé sur le parcours du faisceau de pompe (chopper 1), synchrone du premier, fonctionne à 33 Hz et permet ainsi d'enregistrer tour à tour l'intensité sonde et référence en présence et en absence d'excitation respectivement (modulation de la pompe). Cette configuration permet d'augmenter le rapport signal sur bruit [93].

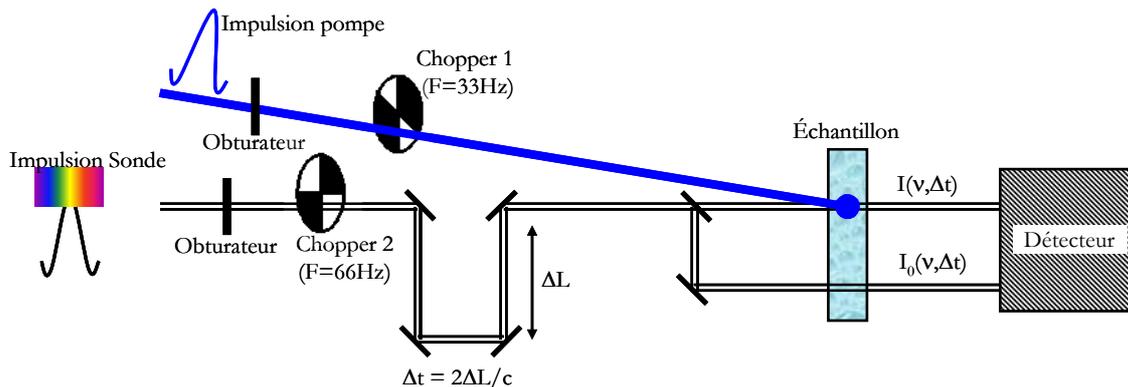


Fig. 3.4 : Visualisation de la technique "double faisceau" (sonde et référence) permettant de mesurer l'absorption transitoire d'un échantillon.

Afin de minimiser l'influence des fluctuations du laser au cours du temps, l'acquisition des données se fait en balayant la ligne à retard optique alternativement des temps les plus courts aux temps les plus longs puis des temps les plus longs aux temps les plus courts. On peut aussi enchaîner, pour les moyenner, plusieurs acquisitions.

La variation de densité optique peut s'exprimer, en fonction du délai et de la longueur d'onde, de la manière suivante :

$$\Delta OD(\lambda, \Delta t) = \log \left[\frac{I_0^{sonde}(\lambda) - I^{noir}(\lambda)}{I_0^{ref}(\lambda) - I^{noir}(\lambda)} \bullet \frac{I_{pompe}^{ref}(\lambda) - I^F(\lambda)}{I_{pompe}^{sonde}(\lambda, \Delta t) - I^F(\lambda)} \right] \quad (2.1)$$

Où, I_0^{sonde} et I_0^{ref} sont les intensités de la sonde et de la référence en absence du faisceau de pompe (bloqué par le chopper 1), I_{pompe}^{sonde} et I_{pompe}^{ref} représentent les intensités de la sonde et de la référence en présence d'excitation (le faisceau de pompe passe à travers le chopper 1), I^{noir} représente l'intensité du bruit de fond et est recueillie en l'absence des faisceaux de sonde, de référence et de pompe (les obturateurs 1 et 2 sont fermés), et enfin, I^F , qui correspond à l'intensité due à l'émission spontanée de l'échantillon induite par la pompe (seul l'obturateur 2 est fermé).

I^{noir} et I^F sont enregistrées au début de chaque expérience. La fluorescence est aussi enregistrée à la fin de chaque expérience ce qui permet d'observer l'évolution de l'émission au cours de l'expérience (une baisse de cette émission peut-être, par exemple, due à une dégradation de l'échantillon). L'acquisition et le calcul de la densité optique sont entièrement contrôlés par le logiciel Winspec 32 (*Princeton Instrument*).

La variation de densité optique ainsi calculée s'affranchit d'une part de toutes les sources parasites de lumière, mais aussi des possibles variations des profils spectraux de la sonde et de la référence tout au long de leur chemin optique respectif.

3.2.4 Artéfacts de mesure.

Lors d'une expérience d'absorption pompe-sonde, il faut prendre garde au phénomène de dispersion de vitesse de groupe[85, 86, 89, 94]. En effet, la sonde étant un continuum de lumière blanche, elle possède un grand nombre de fréquences et chacune de ces fréquences ne va pas se propager à la même vitesse tout au long du chemin optique (les longueurs d'onde bleues vont arriver plus tard que les longueurs d'onde rouges sur l'échantillon). Cela implique que les délais entre la pompe et la sonde "bleue" ou entre la pompe et la sonde "rouge" ne sont pas identiques. Pour corriger ce phénomène, il est possible soit d'utiliser un système de réseau (compresseur-étireur) pour remettre en phase toutes les composantes de la sonde au niveau de l'échantillon[95, 96], soit de corriger les spectres numériquement (ce qui apparaît plus simple). Cette dernière méthode est réalisable si l'on connaît la dispersion du continuum, il faut donc la mesurer. Pour cela, une première méthode consiste à mesurer l'interaction à deux photons, une seconde se fait en utilisant le mélange d'onde dans un cristal non-linéaire, et enfin, la

dernière méthode utilise l'effet Kerr optique. De précédentes études ont montré que, sur cette expérience, le temps de dispersion du continuum entre 300 et 750 nm était d'environ 0,8 ps (dispersion observée à partir du signal d'absorption à deux photons de l'hexane)[85, 86].

La résolution temporelle du système est limitée d'une part, par l'augmentation de la largeur temporelle de l'impulsion de pompe dans le, ou les deux cristaux de BBO, et d'autre part, par des effets de désaccord de vitesse de groupe entre la pompe et la sonde dans la cellule. La résolution temporelle globale du système à une longueur d'onde donnée et pour un échantillon épais (~ 2,2 mm) a été estimée à 400 fs (absorption à deux photons dans l'hexane)[85, 86].

Pendant l'acquisition, l'échantillon circule dans une cuve de 2 mm de chemin optique. La face d'entrée fait 0,2 mm et celle de sortie 1 mm, elles sont en CaF₂. Dans certains cas, où il se forme un photoproduit assez persistant, l'écoulement non-linéaire de la solution dans la cuve peut engendrer un spectre d'absorption aux temps négatifs [83]. Ce spectre provient de l'impulsion de pompe précédente, or, le laser ayant un taux de répétition de 1 kHz, on peut faire correspondre ce spectre à un délai d'une milliseconde. En le soustrayant à tous les autres spectres obtenus à différents retards, on s'affranchit très vite de cette contribution. On peut aussi, par le biais de cet artéfact, obtenir le spectre d'un composé pour un retard pompe-sonde d'une milliseconde.

Enfin un mauvais alignement de la ligne à retard peut affecter le signal de différentes manières. En règle générale, on optimise le signal d'absorption pour un délai d'environ 10 ps. Deux problèmes peuvent alors intervenir lors du balayage de la ligne à retard optique :

- ◇ Le faisceau sonde peut se déplacer spatialement et de ce fait, l'alignement entre la pompe et la sonde dans la cuve devenir moins efficient, ce qui engendre une perte de signal artificielle. Pour parer cette éventualité, une solution contenant une molécule test est passée au début de chaque journée d'expérience. Cette molécule (thio-coumarine pour une excitation à 377 nm et bi-pyridine pour une excitation à 266 nm) montre un signal transitoire stationnaire entre 100 et 1500 ps, ce qui nous permet d'optimiser le réglage de l'alignement de la ligne à retard.
- ◇ Il se peut aussi que la forme de la tache du faisceau sonde change entre un délai de 10 ps et 1500 ps, engendrant une moins bonne génération de continuum ou un recouvrement pompe-sonde différent dans la cuve.

3.3 Spectroscopie transitoire nanoseconde dans le domaine UV-Visible.

Les phénomènes photophysiques et photochimiques initiés par une excitation lumineuse se déroulent généralement sur différentes échelles de temps. L'expérience précédente permet d'enregistrer les spectres d'absorption transitoire entre 1 et 1500 ps, celle que nous allons décrire maintenant permet d'observer ces changements entre 50 ns et 400 μ s. C'est un montage à faisceaux croisés (excitation perpendiculaire à l'observation), géométrie la plus usitée [97], qui met en jeu un laser nanoseconde comme source d'excitation et une lampe xénon continue surintensifiée comme faisceau d'observation.

Le système de détection utilisé sur cette expérience est différent de celui des expériences femtosecondes. À l'échelle de temps des nanosecondes, il existe des détecteurs multicanaux suffisamment rapides pour pouvoir enregistrer en temps réel les variations de transmission (ou d'absorbance) d'un échantillon et les méthodes optiques de type pompe sonde ne sont pas obligatoires. Dans la pratique, la lumière d'analyse traversant l'échantillon est filtrée par un monochromateur, détectée par un photomultiplicateur ou par une diode et le signal électrique issu de ce détecteur directement échantillonné par un oscilloscope numérique [75, 97-100]. La sensibilité des cinétiques à une longueur d'onde ($\Delta[\text{OD}] < 0.001$) et le faible coût rendent cette configuration très intéressante.

Notons toutefois qu'il existe deux autres types de détection. La détection spectrographique (multicanale), où après l'impulsion excitatrice délivrée par un laser nanoseconde, l'échantillon est sondé par une impulsion à spectre large [97, 101, 102]. Les changements d'absorption sont simultanément enregistrés aux différentes longueurs d'onde par un analyseur multicanal intensifié (caméra ICCD ou matrice de photodiodes). Un intensificateur d'image est placé devant l'analyseur et joue d'une part le rôle d'un amplificateur de signal lumineux et d'autre part, celui d'un obturateur avec un temps de montée de 1 ns et un temps d'ouverture minimum de 5 ns, limites définissant la résolution temporelle du montage. Les cinétiques sont obtenues en changeant le délai Δt et en répétant l'expérience. Cette configuration permet une bonne résolution spectrale mais ne permet pas d'atteindre la même résolution sur les cinétiques que le mode monocanal.

Le dernier type de détection est ce que l'on pourrait appeler une "détection à deux dimensions" [97]. Dans ce cas, l'utilisation d'une caméra à balayage de fente permet d'enregistrer entièrement la matrice spectro-cinétique à deux dimensions ($A(\lambda, t)$). Cette configuration est ra-

rement utilisée en photolyse à éclair pompe sonde du fait de son mauvais rapport signal sur bruit et du coût relativement élevé du matériel.

3.3.1 Description du montage expérimental.

Le schéma de l'appareillage utilisé pour observer l'absorption transitoire dans le domaine nano-microseconde est représenté *Fig. 3.5*. L'excitation de l'échantillon est réalisée grâce à un laser déclenché Nd : YAG pompé par diodes (DIVA II, *Thales laser*). L'impulsion qu'il délivre est triplée ou doublée en fréquence, atteint une énergie de 3,5 mJ pour une largeur temporelle de 7-8 ns et sera utilisée à une cadence de 0.3 Hz. La lumière d'analyse est émise par une lampe continue xénon à court arc, d'une puissance de 150 W pour une luminance moyenne de 180 cd.mm⁻² (XBO 150W/CR OFR, *OSRAM*). L'émission de cette lampe est fortement augmentée (facteur 50 à 100 suivant les longueurs d'onde) pendant un temps court par une décharge de courant (décharge LC) fournie par un module externe (Arc Lamp Pulsing Unit, model 410, *Applied Photophysics Ltd.*), la forme de l'impulsion lumineuse ainsi produite se trouve sur la *Fig. 3.6*. Il existe une zone où l'émission lumineuse est quasiment constante. Ce palier, d'une durée d'environ 400 μs, est utilisé comme source lumineuse d'analyse pour réaliser les mesures d'absorption.

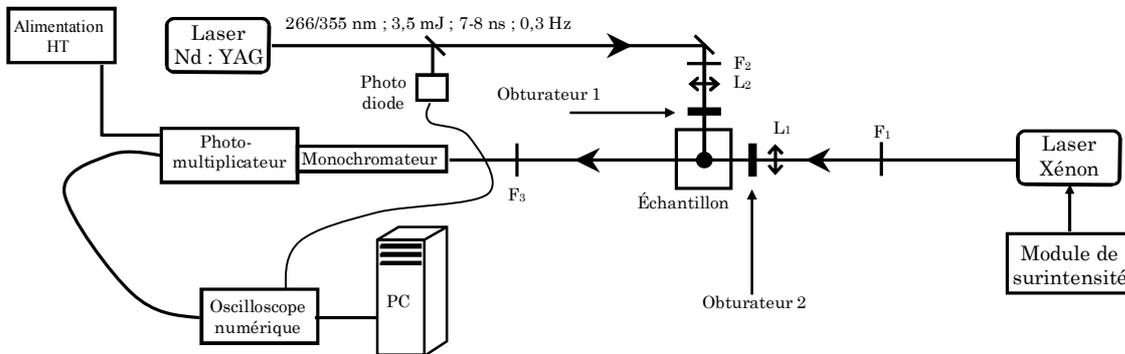


Fig. 3.5 : Montage expérimental d'absorption transitoire nanoseconde.

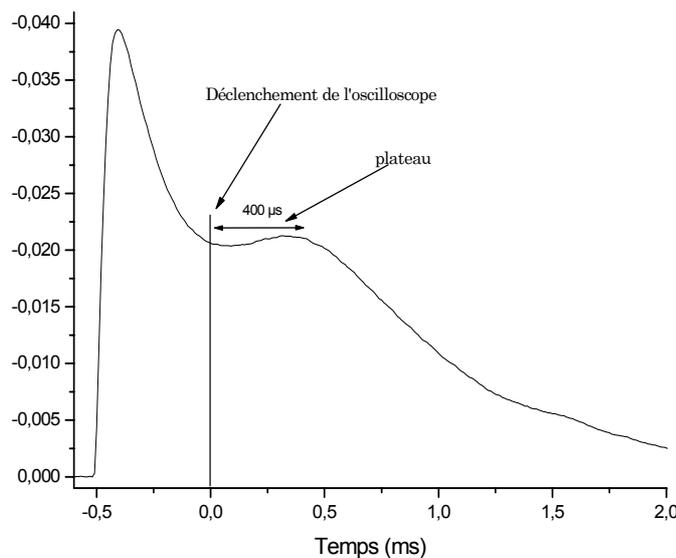


Fig. 3.6 : Signal fourni par le photomultiplicateur lors d'un flash de la lampe à arc au xénon.

Les deux faisceaux, celui de la lampe et celui du laser, passent au travers de deux filtres, respectivement un filtre UV (F_1) permettant de minimiser l'excitation de l'échantillon par la lampe d'analyse, et une densité optique (F_2) permettant d'ajuster la puissance du laser. Le faisceau de la lampe est focalisé (L_1) dans la cuve tandis que celui du laser, focalisé au moyen d'une lentille cylindrique (L_2), vient exciter l'échantillon à 90° . La cellule utilisée est en silice fondue, ses dimensions sont de 1 cm de longueur par 1 cm de largeur par 4 cm de hauteur pour un chemin optique de 10 mm. Elle possède, en outre, un système permettant de dégazer ou de saturer l'échantillon par différents gaz. Le faisceau est ensuite envoyé dans un monochromateur équipé d'un réseau de 1200 traits/mm (résolution 5 nm, *Applied Photophysics Ltd*) et possédant une fente d'entrée de 1,25 nm. Avant ce monochromateur, on place un filtre passe bas à 450 nm (F_3) pour masquer le deuxième ordre du réseau lors de l'enregistrement des longueurs d'onde supérieures à 600 nm. Après la fente de sortie du monochromateur (5 mm), le faisceau sonde est recueilli sur un photomultiplicateur (R1477-06, *Hamamatsu*) à très bon rendement quantique ($QE > 50\%$ entre 250 et 700 nm) et possédant un temps de montée de l'ordre de 2 ns. La sortie du photomultiplicateur est reliée à un oscilloscope numérique (TDS 540, *Tektronix*) dont la vitesse maximale d'échantillonnage est de 1 Ge.s^{-1} , la bande passante maximale de 500 MHz. La longueur d'enregistrement peut atteindre jusqu'à 15 000 points par voie. Une infime portion de l'impulsion laser recueillie sur une photodiode sert à déclencher l'oscilloscope.

Les données numériques sont transférées vers un PC et l'acquisition se commande à l'aide d'un logiciel développé sous LabWindows/CVI (*National Instruments*). Les changements de densité optique au cours du temps sont calculés grâce à la mesure de deux signaux:

- ◇ $I_{signal}(t)$ Intensité transmise par l'échantillon après excitation laser (les deux obturateurs 1 et 2 sont ouverts).
- ◇ $I_{ref}(t)$ Intensité transmise par l'échantillon sans excitation laser (l'obturateur 1 est fermé tandis que le 2 est ouvert).

Pour chaque paire de données, le calcul de la densité optique se fait comme indiqué dans l'équation (2.2)

$$\Delta[OD]_{\lambda}(t) = \log \left(\frac{I_{ref}(t)}{I_{signal}(t)} \right) \quad (2.2)$$

Ce calcul permet de s'affranchir du fait que le plateau ne soit pas rigoureusement plat, ainsi que de tous les bruits reproductibles du montage. Enfin, lorsque le signal est assez faible, on peut accumuler puis faire une moyenne sur plusieurs mesures pour augmenter le rapport signal sur bruit. Ce rapport augmente avec la racine carrée du nombre d'accumulations (statistique de Poisson).

3.3.2 Traitement des cinétiques et des spectres.

En ce qui concerne le traitement des traces cinétiques, un mécanisme modélisant le phénomène observé est proposé. De ce mécanisme découle une fonction théorique ($\Delta OD_{\lambda}^{fit}(t)$) qui est ajustée sur la cinétique observée ($\Delta OD_{\lambda}(t)$) pour en extraire le ou les temps caractéristiques. Pour réaliser cette opération, un algorithme du type Levenberg-Marquardt est utilisé au sein du logiciel de traitement Origin. Lorsque la fonction théorique s'ajuste parfaitement à la courbe expérimentale, le modèle est considéré comme juste et les temps extraits comme exploitables.

En plus des traces cinétiques, une étude de l'évolution spectrale dans le temps peut s'avérer intéressante et judicieuse. Pour reconstruire ces spectres, il faut enregistrer un grand nombre de cinétiques avec la même base de temps tout en faisant varier la longueur d'onde d'acquisition au moyen du monochromateur (de 5 nm, résolution spectrale de l'appareil, à 15 nm pour les zones moins intéressantes). On obtient alors une matrice de courbes cinétiques qu'il suffit de découper pour extraire des spectres d'absorption à différents temps.

3.3.3 Détermination de rendements quantiques de croisement intersystème.

De nombreuses méthodes permettant de déterminer le rendement quantique de formation de triplet (ϕ_T) ont été développées au cours de ces quarante dernières années [103]. Certaines de ces méthodes sont basées sur un transfert d'énergie triplet-triplet comme la photosensibilisation d'isomérisation [104], la sensibilisation de fluorescence retardée de type P [105], de fluorescence ou de phosphorescence [106] et des méthodes dites comparatives [103, 107-110]. D'autres, permettent de déterminer le rendement de croisement intersystème de manière plus directe, telle que la calorimétrie à éclair, la mesure d'intensité d'un signal ESR [111], la spectroscopie d'absorption à éclair pour le cas où l'état fondamental est entièrement dépeuplé [112], ou en étudiant la cinétique du retour à l'état fondamental [113].

3.3.3.1 Coefficient d'extinction molaire triplet-triplet.

Dans cette thèse, nous allons dans un premier temps déterminer le coefficient d'absorption molaire du premier état excité triplet par transfert d'énergie [60, 114-116]. Le principe de cette méthode consiste à placer, dans une même cellule, deux composés dont l'un possède un état triplet dont le coefficient d'extinction molaire est bien connu et, où l'autre est le composé dont le coefficient d'extinction molaire triplet-triplet est à déterminer ("X"). Nous avons utilisé ici comme composé de référence le β -carotène (β) dont le coefficient d'extinction molaire triplet-triplet est estimé à $187\,000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ à 515 nm dans les solvants polaires [109, 117, 118].

Le composé recherché "X" joue le rôle du donneur d'énergie. Son état triplet est peuplé par une impulsion laser de faible énergie. Le β -carotène, quant à lui, joue le rôle de l'accepteur et on considère que son état triplet n'est pas peuplé par l'impulsion laser. Cette dernière approximation a été vérifiée expérimentalement par une solution de β -carotène dans l'acétonitrile. Une fois l'état triplet du composé "X" peuplé, celui-ci peut transférer son énergie à l'état triplet du β -carotène. Si l'on considère que le transfert d'énergie entre l'état triplet donneur et l'état triplet accepteur est effectif à 100 %, on a alors dans ce cas :

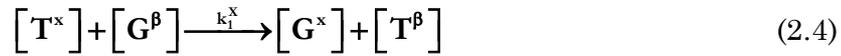
$$[T^X] = [T^\beta] \Leftrightarrow \epsilon_{T,\lambda}^X = \epsilon_{T,\lambda}^\beta \cdot \frac{\Delta A(T^X)}{\Delta A(T^\beta)} \quad (2.3)$$

Où, $[T^X]$ et $[T^\beta]$ représentent respectivement les concentrations des états triplets du composé "X" et du β -carotène, $\epsilon_{T,\lambda}^X$ et $\epsilon_{T,\lambda}^\beta$ leur coefficient d'absorption molaire triplet-triplet,

$\Delta A(T^X)$ et $\Delta A(T^\beta)$ l'absorption de l'état triplet du composé " X " et du β -carotène respectivement.

Trois corrections importantes nécessitent toutefois d'être faites. La première consiste à soustraire, à la longueur d'onde d'observation de l'état triplet du β -carotène, la contribution due à l'absorption de l'état triplet du composé " X ".

La deuxième correction est due au fait que le transfert d'énergie entre les états triplets donneur et accepteur n'est pas forcément effectif à 100 %. En effet, l'état triplet donneur peut se dépeupler par d'autres moyens, comme le déclin radiatif unimoléculaire vers l'état fondamental, phénomène majoritaire dans les solutions bien dégazées. Ainsi, les processus présents en solution sont :



Où, $[G^X]$ et $[G^\beta]$ représentent respectivement les concentrations des états fondamentaux du composé " X " et du β -carotène, k_0^X est la constante de vitesse décrivant le déclin du triplet donneur seul et k_1^X , la constante de vitesse décrivant le transfert d'énergie entre l'état triplet du composé " X " et celui du β -carotène. En tenant compte de ces deux processus, la probabilité de voir une molécule de l'état triplet donneur transférer son énergie vers l'état triplet accepteur est de :

$$P_{tr} = \frac{k_1^X [G^\beta]}{k_1^X [G^\beta] + k_0^X} \quad (2.6)$$

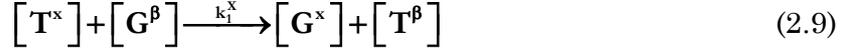
On peut faire apparaître dans l'équation (2.6) $k_{obs}^X = k_1^X [G^\beta] + k_0^X$, la constante de vitesse du déclin de l'état triplet du composé " X " en présence de β -carotène.

$$P_{tr} = \frac{k_{obs}^X - k_0^X}{k_{obs}^X} \quad (2.7)$$

La concentration en état triplet accepteur est donc réduite de ce facteur, ainsi, l'équation (2.3) devient :

$$\varepsilon_{T,\lambda}^X = \varepsilon_{T,\lambda}^\beta \cdot \frac{\Delta A(T^X)}{\Delta A(T^\beta) \cdot P_{tr}} \quad (2.8)$$

Enfin, une troisième correction est nécessaire si la vitesse de dépeuplement de l'état triplet accepteur (k_0^β) n'est pas négligeable devant sa vitesse de peuplement (k_{obs}^X). Dans ce cas, trois processus sont présents dans la solution :



La résolution de ce système d'équations permet d'exprimer la concentration en triplet accepteur en fonction du temps :

$$[T^\beta]_t = C \cdot \left\{ \exp(-k_{obs}^X \cdot t) - \exp(-k_0^\beta \cdot t) \right\} \quad (2.12)$$

$$\text{où, } C = \frac{[T^X]_0 \cdot (k_{obs}^X - k_0^X)}{k_0^\beta - k_{obs}^X} \quad (2.13)$$

Ici, $[T^X]_0$ représente la concentration initiale en état triplet du composé " X ". Si k_0^β n'est pas négligeable devant k_{obs}^X , la croissance de l'état triplet du β -carotène est alors affectée par la première exponentielle dans l'équation (2.12), et une modification de l'équation (2.8) est nécessaire. L'évolution de la concentration d'état triplet donneur montre donc un maximum à un temps t_{max} , que l'on peut calculer en dérivant, puis en annulant l'expression (2.12). Ce temps est donné par :

$$t_{max} = \frac{\ln(k_0^\beta / k_{obs}^X)}{k_0^\beta - k_{obs}^X} \quad (2.14)$$

Nous allons pouvoir maintenant exprimer $\Delta A(T^X)$ la densité optique de l'état triplet du β -carotène dont nous avons besoin pour l'équation (2.8) en fonction de t_{max} et de $\Delta A_{t_{max}}(T^X)$ la densité optique mesurée à son maximum. Pour cela, il faut, dans un premier temps, calculer $[T^\beta]$ à t_{max} à partir des équations (2.12) et (2.13). Il faut ensuite calculer $[T^\beta]$ quand t tend vers l'infini et pour $k_0^\beta = 0$, c'est à dire sans déclin du triplet du β -carotène. Enfin, en prenant le rapport de ces deux concentrations, on obtient le facteur correctif suivant :

$$\Delta A(T^X) = \Delta A_{t_{max}}(T^X) \cdot \exp(k_0^\beta \cdot t_{max}) \quad (2.15)$$

C'est cette densité optique qui doit être utilisée pour obtenir la bonne valeur du coefficient d'extinction molaire de l'état triplet du composé " X ".

3.3.3.2 Rendement quantique de croisement intersystème.

Une fois le coefficient d'extinction molaire triplet-triplet déterminé, on peut obtenir le rendement quantique de formation d'état triplet du composé " X ". Pour cela, il suffit de comparer la quantité de triplet formé lors d'une excitation identique dans une solution de composé " X " et dans une solution de benzophénone possédant la même densité optique. Il existe alors une relation entre les rendements quantiques de triplet de la benzophénone (ϕ_T^{BP}) et de celui du composé " X " (ϕ_T^X) :

$$\frac{\phi_T^X}{\phi_T^{BP}} = \frac{[T^X]_0}{[T^{BP}]_0} \quad (2.16)$$

Cette équation se réarrange pour faire apparaître l'absorption du triplet du composé " X " ($\Delta A_{\max}(T^X)$) et de la benzophénone ($\Delta A_{\max}(T^{BP})$) :

$$\phi_T^X = \phi_T^{BP} \cdot \frac{\Delta A_{\max}(T^X)}{\Delta A_{\max}(T^{BP})} \cdot \frac{\epsilon_T^{BP}}{\epsilon_T^X} \quad (2.17)$$

Dans cette équation ϵ_T^{BP} représentent le coefficient d'extinction molaire de la benzophénone. En considérant que le rendement quantique de triplet de la benzophénone est de 1 et en prenant ϵ_T^{BP} égale à 6 500 L.mol⁻¹.cm⁻¹ à 525 nm[117-121], le rendement quantique de croisement intersystème du composé " X " peut bien être déterminé.

3.3.4 Artéfact de mesure.

Il se peut que la lumière sonde soit source de photolyse non voulue dans l'échantillon. Pour parer à ce phénomène, un obturateur est placé sur le trajet du faisceau sonde avant la cuve. Cet obturateur est ouvert juste avant la génération de l'impulsion. Ce dispositif permet d'une part de limiter la photolyse engendrée par la lampe et d'autre part d'éviter d'exposer continuellement à un flux lumineux le photomultiplicateur.

La surintensité fournie à la lampe au xénon permet d'augmenter par 50 voir par 100 l'intensité de la lumière qu'elle émet en régime continu. Un des problèmes qu'il peut se poser est la reproductibilité de la forme et de l'intensité de ces impulsions. Cet inconvénient se produit surtout à temps long (> 100 μ s) et rend la détection de phénomènes de faible amplitude et lents quasiment impossible. Une solution, pour ces analyses à temps long, est d'utiliser la lampe en régime continu, le signal ne sera alors amplifié que par le photomultiplicateur[97].

S'ajoutant à cela, la déformation de l'impulsion peut-être indirectement engendrée par l'obturateur placé sur le faisceau de la lampe. En effet, le premier obturateur utilisé lors de cette expérience possédait ce défaut, un plus grand n'affectant pas le faisceau est venu le remplacer.

3.4 Irradiation continue.

Pour quelques composés, nous avons tenté de caractériser le rendement quantique de photocoloration sous irradiation continue. Pour cela, une modélisation dynamique du processus photochimique a été mise en place en collaboration avec l'équipe du Dr J.C .Micheau du laboratoire IMRCP (UMR CNRS 5623, Université Paul Sabatier, Toulouse III).

3.4.1 Montage expérimental.

Le montage utilisé pour l'irradiation continue est conçu de telle sorte que l'excitation lumineuse se fasse perpendiculairement à la lampe d'analyse[122, 123] (*Fig. 3.7*)

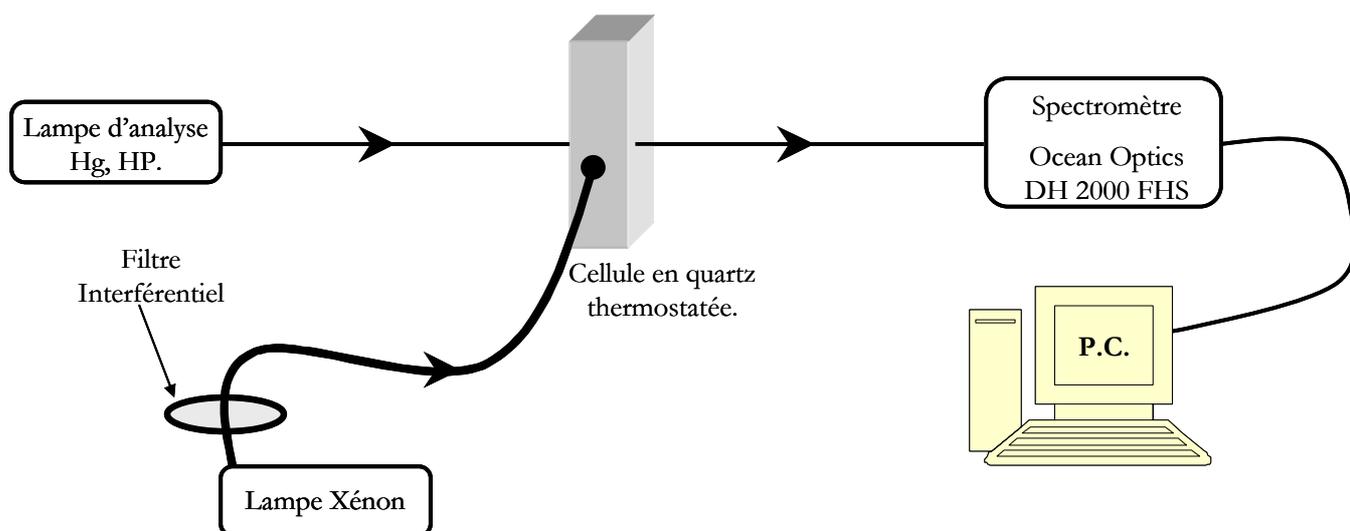


Fig. 3.7 Schéma du montage utilisé lors de l'analyse sous irradiation continue.

Une lampe au xénon sans ozone (ORIEL XBO 150 W) équipée d'un obturateur manuel et d'un filtre interférentiel est utilisée comme source d'irradiation quasi monochromatique. Le flux lumineux traverse un filtre à eau absorbant les rayonnements infrarouges puis est concentré et acheminé au moyen d'une fibre optique pour irradier une cuve contenant la solution étudiée. Nous avons travaillé à deux longueurs d'onde d'excitation, 313 nm et 365 nm.

La cuve de silice fondue, possède un trajet optique de 1 cm, et contient 2 mL de solution. Elle est placée dans un support en cuivre rouge thermostaté à l'aide d'un thermostat Hubertministat. Le système cuve-thermostat repose sur un agitateur magnétique et la température est contrôlée par un thermocouple (*Bioblock Scientific*). Elle possède deux faces polies et deux

faces dépolies. L'irradiation se fait donc par une face non-polie et est ainsi mieux diffusée dans le volume de la cuve. Les deux faces polies sont réservées pour l'analyse.

L'analyse se fait au moyen d'une lampe à large bande spectrale perpendiculairement à l'irradiation. Après avoir traversé la cuve, la lumière est recueillie par un spectrophotomètre UV-Visible (DU 7500, *Beckam*) couplé à un détecteur à barrettes de diode. L'acquisition est pilotée par un ordinateur et ce montage nous permet d'enregistrer les évolutions spectrocinétiques en cours d'irradiation.

L'étude de la photocoloration d'un composé photochrome se fait en suivant l'évolution de son absorbance à la longueur d'onde maximale de sa forme colorée ($\lambda_{\max FO}$) au moyen du logiciel Spectra. L'irradiation de la solution est maintenue jusqu'à l'obtention d'un équilibre thermique et photochimique entre le photochrome étudié et ses différents photoproduits. On atteint alors un plateau d'absorbance caractéristique de cet état photostationnaire. Une fois cet équilibre atteint, l'irradiation est stoppée à l'aide d'un obturateur manuel. On observe alors la courbe de décroissance de l'absorbance en fonction du temps qui nous donne de précieuses informations sur la décoloration thermique des formes colorées.

3.4.2 Calcul des rendements de photocoloration.

Pour la détermination des constantes de photocoloration, un logiciel (Sa 3.2) de modélisation développé par l'équipe du Dr Micheau a été utilisé. La marche à suivre consiste à supposer un mécanisme représentant à la fois l'irradiation du photochrome et sa relaxation thermique. De ce mécanisme, on peut tirer un jeu d'équations différentielles que l'on intègre grâce au logiciel Sa 3.2. Cette intégration est basée sur l'algorithme semi-implicite Range-Kutta (SRK) et est couplée à une optimisation des paramètres du modèle.

Le modèle, ainsi que les jeux de paramètres donnés par le logiciel sont validés lorsque la simulation s'ajuste parfaitement à l'expérience et que les paramètres sont bien indépendants les uns des autres.

Chapitre 4 2H-Chromènes liés via différents types de jonction à des oligothiophènes.

Dans ce chapitre nous allons aborder les résultats obtenus pour la série des **nAC** où la chaîne thiophénique est liée au naphthopyrane en position 8 au moyen d'une liaison acétylénique, pour la série des **nET** où la chaîne est cette fois attachée via une liaison éthylénique, puis pour la série des **nES** mettant en jeu une liaison de type ester. Ces trois séries de molécules sont substituées en position 3 du naphthopyrane par deux groupements phényles.

La comparaison des résultats obtenus pour les différentes molécules d'une même série devrait permettre de décrire l'influence de la longueur de la chaîne oligothiophénique sur le photochromisme des naphthopyranes substitués tandis que la comparaison des molécules possédant le même nombre d'unité thiophène mais n'appartenant pas à la même série devrait renseigner sur l'influence du type de liaison mise en jeu et du substituant en position 3 sur le photochromisme des naphthopyranes.

4.1 Influence d'une chaîne oligothiophénique substituée via une jonction acétylénique.

4.1.1 3,3-Diphénylchromène substitué par un groupement acétylénique en position 8 (0AC).

4.1.1.1 Spectre d'absorption stationnaire.

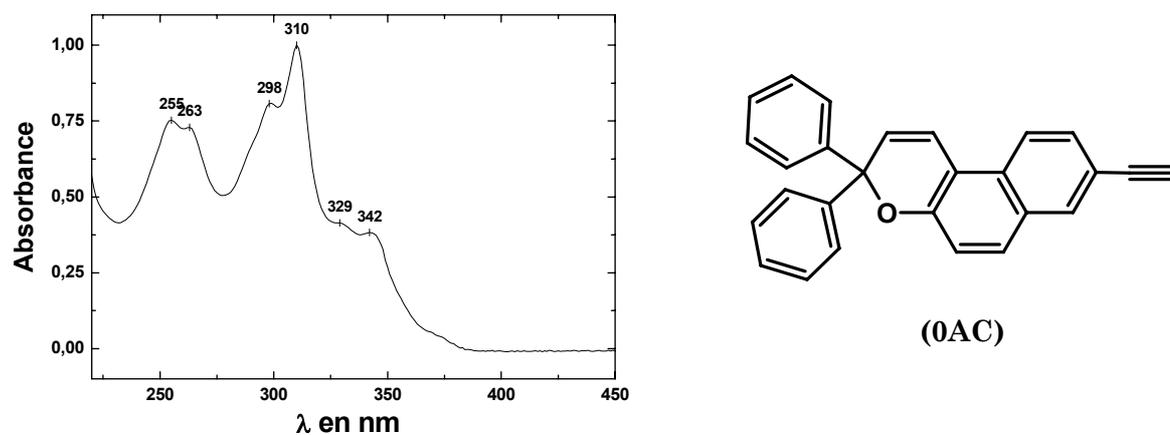


Fig. 4.1 : Spectre d'absorption stationnaire normalisé de 0AC en solution dans l'acétonitrile.

On peut voir sur la *Fig. 4.1* le spectre d'absorption stationnaire de **0AC** dans l'acétonitrile. On remarque que ce spectre possède plusieurs bandes d'absorption se recouvrant et centrées sur 255, 263, 298, 310, 329 et 342 nm, et qu'il devient nul à partir de 380 nm. Ces observations sont en accord avec la littérature[5, 6]. La comparaison avec le spectre de **CHRS** (*Fig. 2.10*) montre quelques ressemblances. Les bandes centrées à 298, 310, et 342 nm sont présentes mais légèrement décalées de 5 nm. Toutefois, les intensités relatives entre ces bandes sont assez différentes dans le cas de ces deux composés. Lors de nos expériences, nous utilisons deux longueurs d'onde d'excitation, 266 et 377 nm. Ici, on remarque que ce composé n'absorbe pas suffisamment pour l'exciter à 377 nm, nous devons donc utiliser une longueur d'onde de 266 nm pour l'impulsion pompe.

Enfin, pour une excitation à 266 nm, aucun signal de fluorescence n'a pu être mesuré.

4.1.1.2 Absorption transitoire femto/picoseconde.

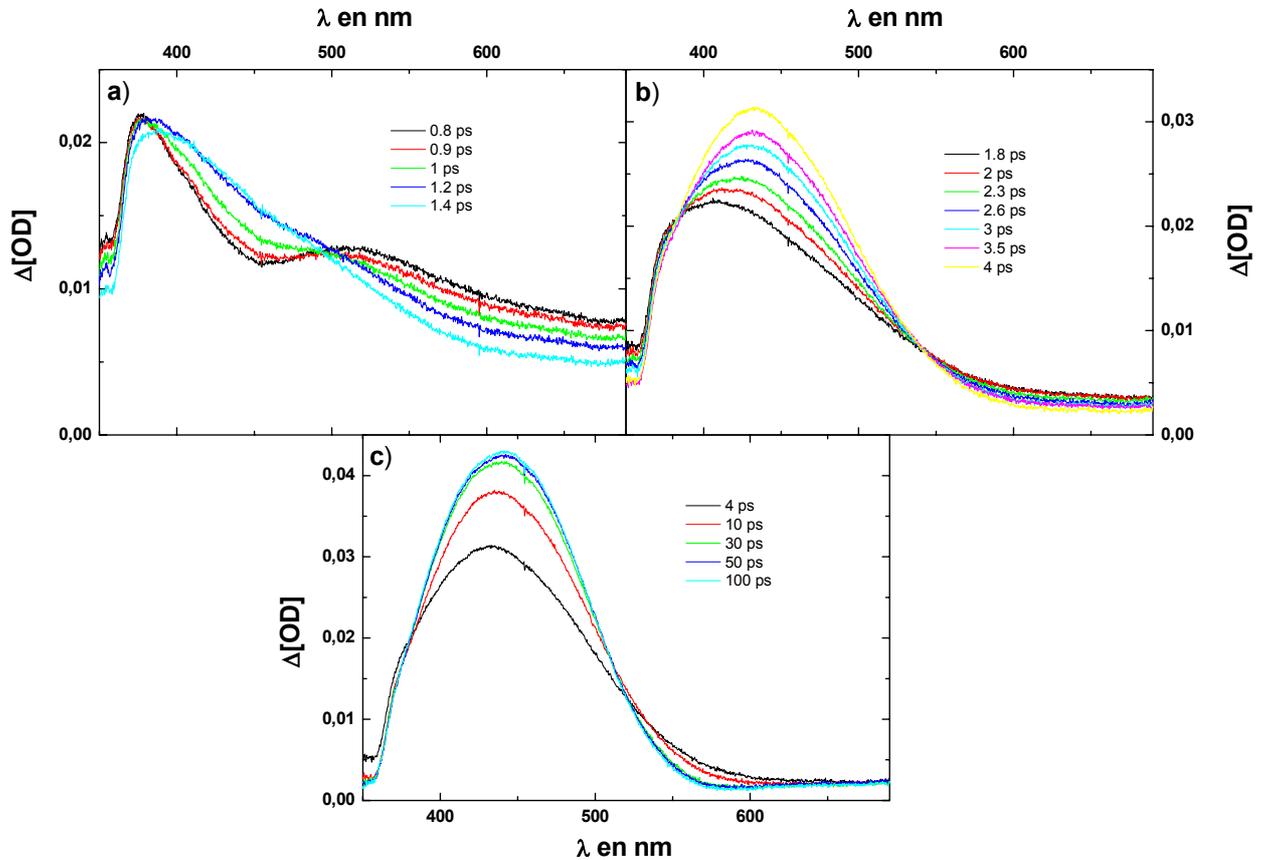


Fig. 4.2 : Spectres d'absorption transitoire de $0AC$ $2,5 \cdot 10^{-4} M.L^{-1}$ dans l'acétonitrile ; excitation : $10 \mu J$ à $266 nm$.

Les spectres d'absorption transitoire femto/picoseconde de **0AC** ont été obtenus pour une excitation à $266 nm$ et pour une concentration de $2,5 \cdot 10^{-4} M.L^{-1}$ dans l'acétonitrile ; ils sont représentés sur la *Fig. 4.2*. Pour de faibles retards entre la pompe et la sonde ($0,8 ps$), un spectre initial large couvrant le domaine $350 - 700 nm$ (*Fig. 4.2 a*), présentant deux maxima, à $375 nm$ et à $515 nm$, est observé. Durant le domaine temporel couvrant $0,8-1,4 ps$, on remarque une évolution vers un spectre maximisant vers $390 nm$ et s'étendant jusqu'à $600 nm$, ainsi qu'un point isobestique assez mal défini aux alentours de $495 nm$.

L'évolution temporelle du spectre se poursuit par un changement rapide entre $1,8$ et $4 ps$ durant lequel une bande bien définie et centrée sur $440 nm$ apparaît (*Fig. 4.2 b*). On observe, durant cette fenêtre temporelle, un point isobestique à $540 nm$. La constante de temps relative au déclin du spectre initial ($0,8 ps$) peut donc être mesurée à $540 nm$, elle est estimée à $0,5 \pm 0,1 ps$ (τ_1 , *Fig. 4.3 a*). Le temps de vie d'apparition de la bande centrée à $440 nm$ est, quant à lui, de $2,3 \pm 0,2 ps$ (τ_2 , *Fig. 4.3 b*).

Aux temps plus longs, on observe un net accroissement de l'intensité de cette bande et un rétrécissement concomitant de sa largeur (Fig. 4.2 c)). Un point isobestique est observé à 510 nm et le temps caractéristique de l'augmentation de DO mesuré à 440 nm est de 17 ± 4 ps (τ_3 , Fig. 4.3 b)). Le spectre n'évolue plus pour des retards pompe sonde supérieurs à 100 ps.

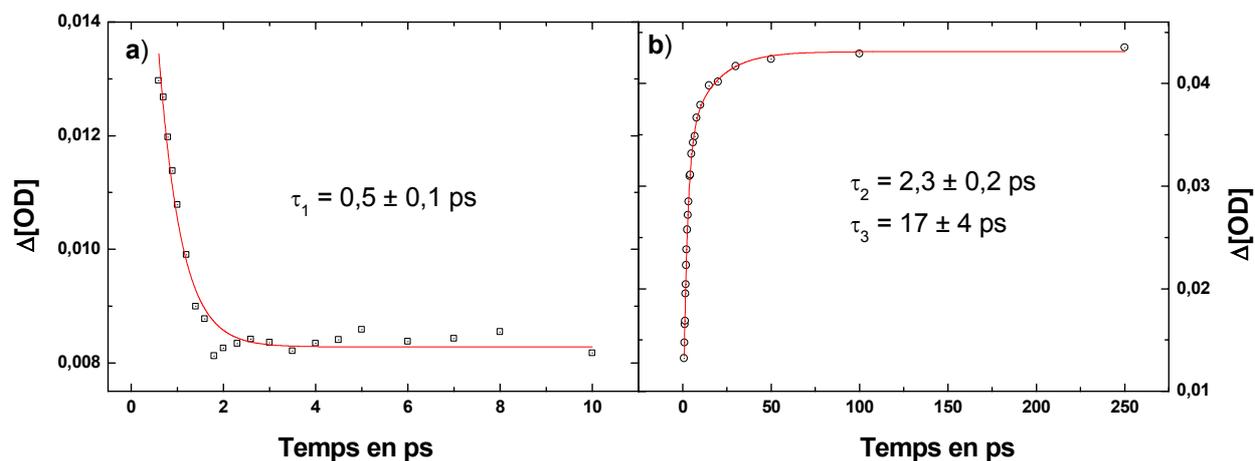


Fig. 4.3 : Cinétiques extraites des spectres d'absorption transitoire de 0AC à a) 540 nm et à b) 440 nm. Les traits pleins, en rouge, représentent l'ajustement par a) une et b) deux exponentielles.

4.1.1.3 Absorption transitoire nano/microseconde.

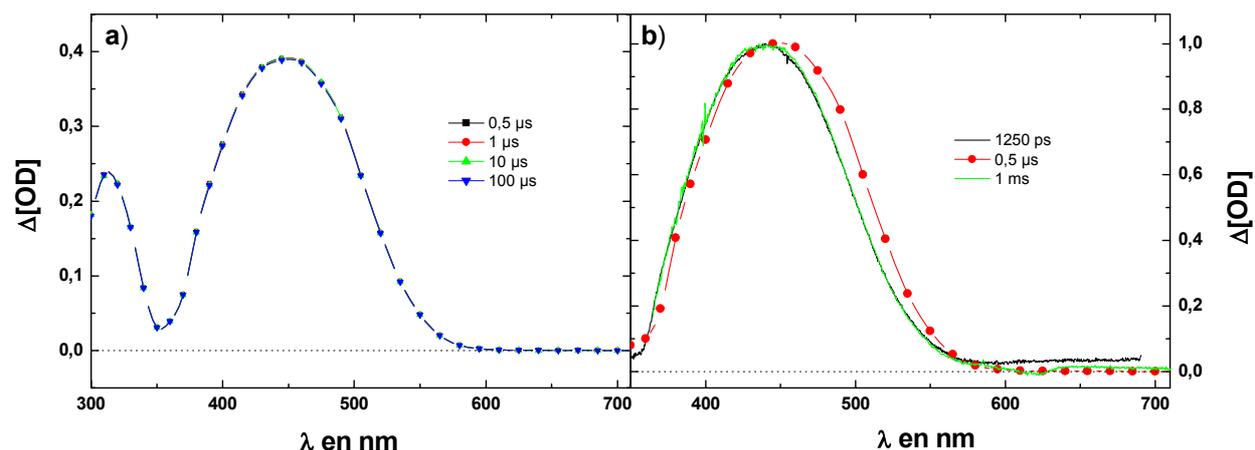


Fig. 4.4 : a) Spectres d'absorption transitoire de 0AC (DO = 1) dans acétonitrile ; excitation : 1 mJ à 355 nm ; b) Comparaison entre les spectres normalisés enregistrés à 1250 ps (noir) et 1 ms (vert) avec l'expérience femto/picoseconde et celui obtenu à 0,5 μ s (rouge) avec l'expérience nano/microseconde.

Les spectres d'absorption nano/microseconde représentés ci-dessus ont été obtenus pour une solution de **0AC** dans l'acétonitrile, saturée en azote, dont la densité optique était égale à 1. On n'observe aucune évolution spectro-cinétique durant l'échelle de temps comprise entre 0,5 et 100 μs (*Fig. 4.4 a*). Dès la fin de l'impulsion laser, une bande d'absorption centrée sur 450 nm apparaît. Elle est similaire à celle obtenue pour un retard de 1 250 ps (*Fig. 4.4 b*) et n'évolue pas durant l'expérience.

4.1.1.4 Discussion.

L'observation de trois points isobestiques sur la série de spectres obtenus à temps court (*Fig. 4.2*) nous indique que quatre espèces sont successivement mises en jeu dans l'évolution observée.

À partir de 1,8 ps, la bande d'absorption qui croît et possède un maximum à 440 nm, se situe dans la région d'absorption des photomérocyanine. Pour des retards supérieurs à 100 ps, Cette bande d'absorption n'évolue plus et subsiste dans le domaine nano/microseconde. Elle correspond au spectre de la forme ouverte (**FO**) du photochrome obtenu sous irradiation continue[5, 6]. Par analogie avec de premières études sur **CHRS** [72, 75] et des résultats antérieurs sur le benzochromène[70, 72, 74], nous pouvons assigner les spectres apparaissant à partir de 1,8 ps et possédant un maximum centré vers 440 nm aux formes ouvertes transoïdes (**TT** et **TC**) dans l'état électronique fondamental (troisième et quatrième espèces apparaissant dans la cinétique). Ils sont très proches de ceux observés pour **CHRS** (*Fig. 2.12*). L'observation des retours thermiques en photolyse à éclair ainsi que sous irradiation continue [5, 6] montre des cinétiques possédant un comportement biexponentiel. L'état photostationnaire atteint au bout d'une centaine de picosecondes caractérise en conséquent un équilibre thermique entre les deux isomères **TT** et **TC**, hypothèse d'ailleurs confirmée par des études RMN [69]. Le temps de 17 ps, relatif à la croissance de la bande centrée sur 440 nm, correspond probablement à l'obtention de cet équilibre thermique. Toutefois, ne pouvant les distinguer, nous appellerons ces deux isomères transoïdes **FO₁** et **FO₂**.

Il est de plus suggéré, toujours dans le cas de **CHRS** [72, 75], que la réaction d'ouverture de cycle se fait via un isomère cisoïde (**CIS**). Cette espèce devrait apparaître avant la forme ouverte, et donc avant 1,8 ps. On se propose donc d'assigner le spectre initial de **0AC** (0,8 ps) à l'état excité singulet de plus basse énergie de la forme fermée (**S_{1FF}**) et le spectre apparaissant ensuite en 0,5 ps, à l'espèce intermédiaire cisoïde (**CIS**). Le spectre de cet intermédiaire est difficilement discernable car les caractéristiques spectro-cinétiques des espèces sont emmêlées. Celui de l'état **S_{1FF}** ressemble fortement au spectre de l'état singulet de **CHRS** (*Fig. 2.12*).

Le mécanisme complet d'ouverture de cycle de **0AC** (*Fig. 4.5*) est similaire à celui de **CHRS** [72, 75].

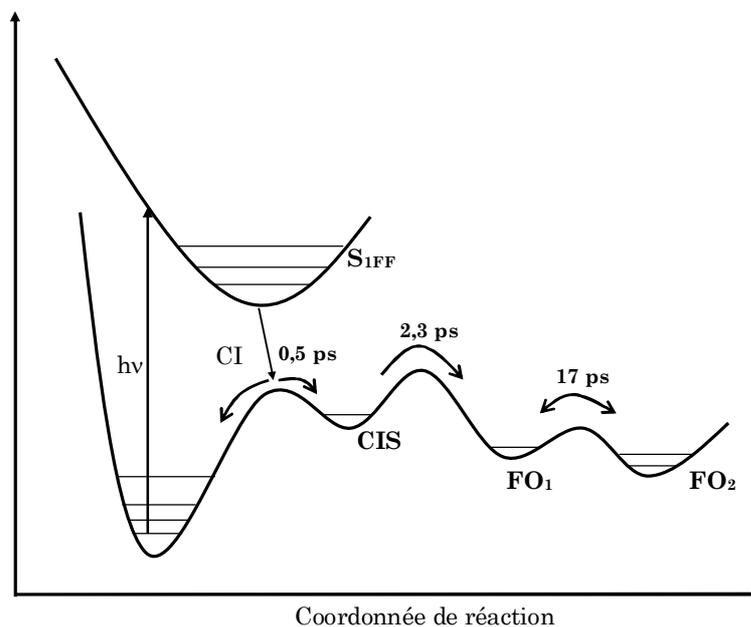


Fig. 4.5 : Schéma réactionnel représentatif de l'ouverture de cycle de 0AC (hv).

4.1.1.5 Influence du solvant.

Les mêmes expériences ont été effectuées dans un solvant apolaire (cyclohexane). Aucune différence significative n'a été observée sur le mécanisme d'ouverture de cycle et sur les temps de vie des espèces. On observe simplement un léger affinement de la bande finale qui peut être dû à un déplacement de l'équilibre thermique ou à des interactions spécifiques des formes ouvertes (*Fig. 4.6*).

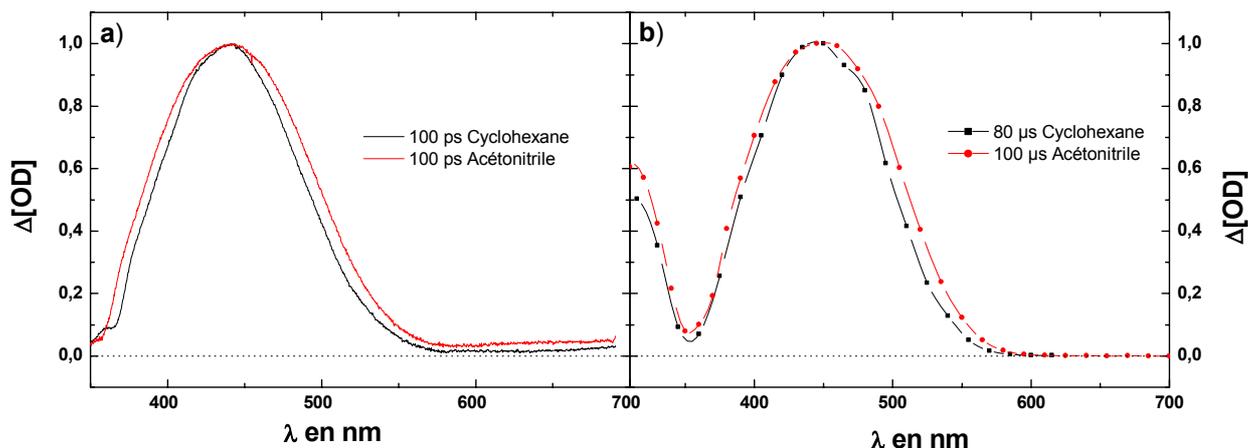


Fig. 4.6 : Spectres normalisés obtenus dans le cyclohexane (noir) et dans l'acétonitrile (rouge) pour un retard de a) 100 ps et b) 100 μ s

4.1.2 3,3-Diphénylchromène substitué par un thiophène en position 8 via une liaison acétylénique (1AC).

4.1.2.1 Spectre d'absorption stationnaire.

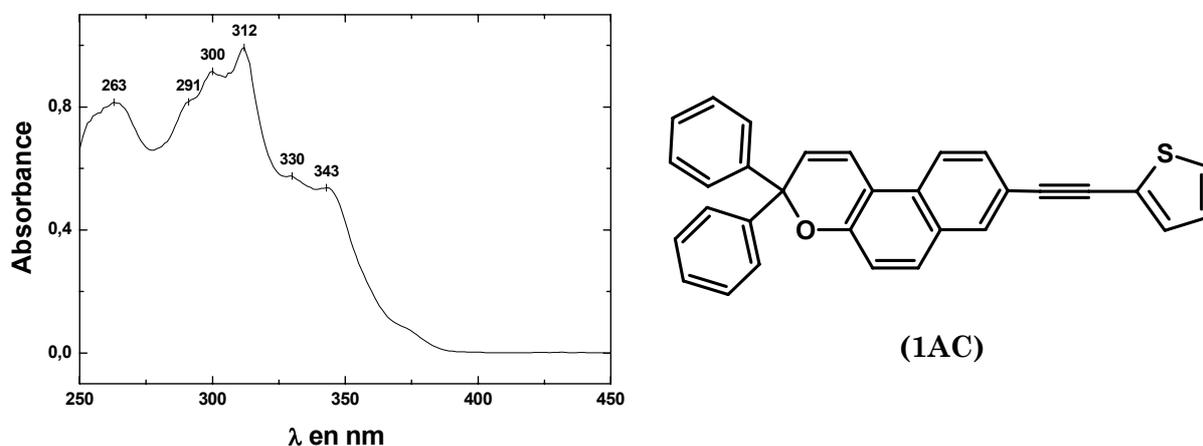


Fig. 4.7 : Spectre d'absorption stationnaire normalisé de 1AC en solution dans l'acétonitrile.

Sur la Fig. 4.7 est représenté le spectre d'absorption stationnaire de 1AC dans l'acétonitrile. On peut observer plusieurs bandes d'absorption se recouvrant, et centrées sur 263, 291, 300, 312, 330 et 343 nm. La forme générale de ce spectre ressemble fortement à celle du spectre de 0AC (Fig. 4.2) et de CHRS (Fig. 2.10), ce qui nous laisse supposer que les modi-

fications dues à l'ajout d'un motif thiophénique ne peuvent s'observer qu'à des longueurs d'onde inférieures à 250 nm. Ainsi, on s'attend à ce que l'évolution spectrale de **1AC** pour une excitation supérieure à 250 nm ressemble fortement à celle de **0AC**. Une excitation à 266 ou à 377 nm, longueur d'onde utilisée lors de nos expériences, est toutefois possible. Nous avons décidé par la suite d'exciter ce composé avec une impulsion de pompe dont la longueur d'onde est de 377 nm. Ce choix a été fait en vu de ne pas déposer trop d'énergie dans le système et ainsi, d'éviter une trop forte dégradation de la solution. Pour une excitation à cette longueur d'onde, aucune fluorescence n'a pu être observée.

4.1.2.2 Absorption transitoire femto/picoseconde.

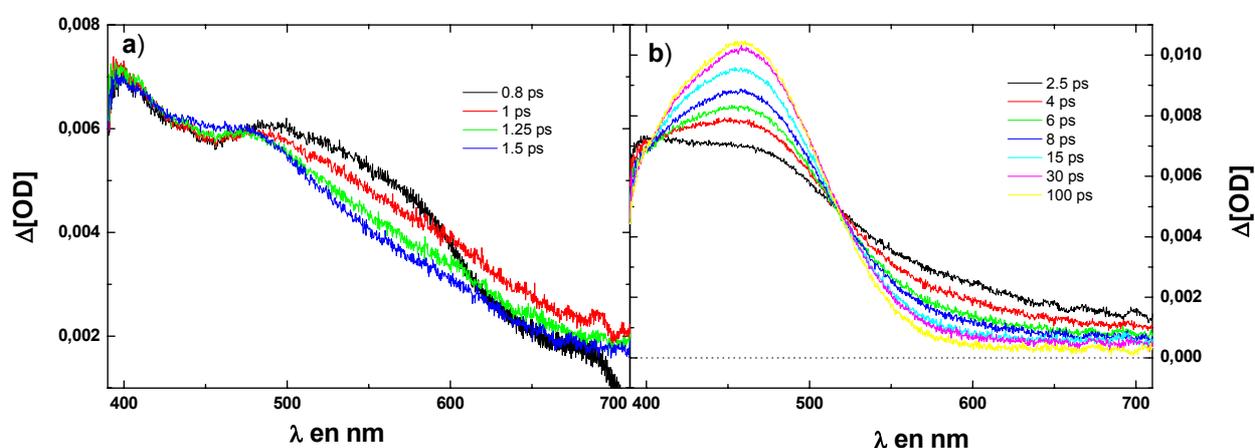


Fig. 4.8 : Spectres d'absorption transitoire de **1AC** $2,5 \cdot 10^{-4}$ M.L⁻¹ dans l'acétonitrile ; excitation : 12 μ J à 377 nm.

Les spectres d'absorption transitoire femto/picoseconde de **1AC** représentés ci-dessus ont été obtenus pour une excitation de 12 μ J à 377 nm et une $2,5 \cdot 10^{-4}$ M.L⁻¹ dans l'acétonitrile. Ces spectres sont de faible intensité du fait de la faible absorbance de **1AC** à 377 nm. Les premiers pas de l'évolution spectrale en fonction du retard entre la pompe et la sonde ressemblent à ceux observés pour **0AC**. En effet, pour des délais courts (0,8 ps), on observe une bande large s'étalant de 400 à 700 nm qui présente deux maxima, un inférieur à 400nm, et l'autre centré à 490 nm. On peut noter la présence d'un point isobestique à 480 nm environ (*Fig. 4.8 a*). Cette bande évolue entre 2 et 30 ps vers une bande plus structurée, centrée sur 460 nm (*Fig. 4.8 b*). Durant cette fenêtre temporelle, un point isobestique est observé à 520 nm.

Une étude cinétique à 520 nm permet d'obtenir une estimation du temps caractéristique relatif au déclin du spectre large observé pour des retards pompe-sonde faibles ; le temps mesuré est de $0,4 \pm 0,1$ ps (τ_1 , *Fig. 4.9 a*). La cinétique d'apparition de la bande à 460 nm révèle un

caractère biexponentiel, et les deux temps caractéristiques mis en évidence sont de $2,5 \pm 0,8$ ps et de 16 ± 4 ps (τ_2 et τ_3 , *Fig. 4.9 b*).

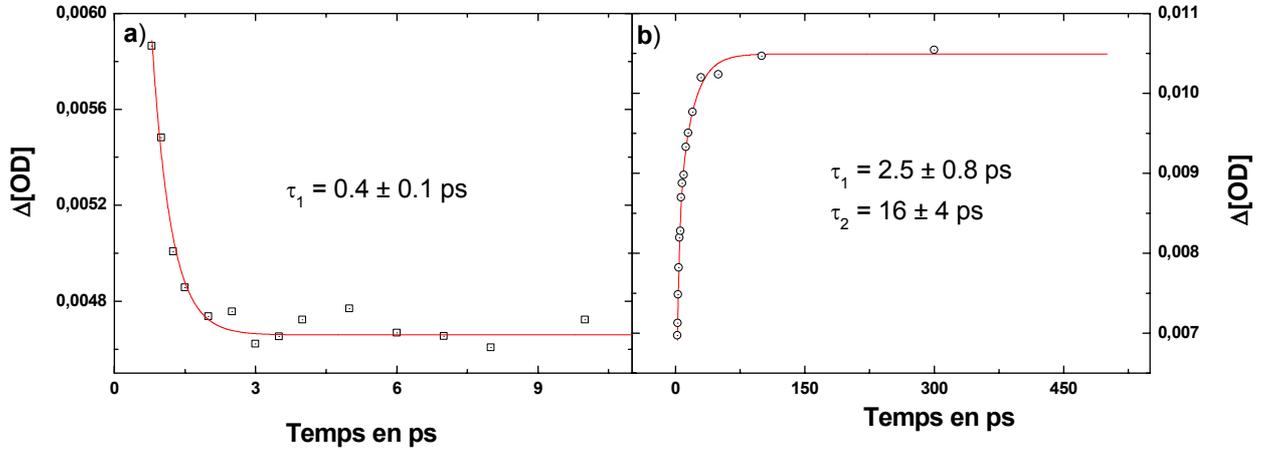


Fig. 4.9 : Cinétiques extraites des spectres d'absorption transitoire de 0AC dans l'acétonitrile à a) 520 nm et b) 460 nm. Les traits pleins, en rouge, représentent l'ajustement par a) une et b) deux exponentielles.

4.1.2.3 Absorption transitoire nano/microseconde.

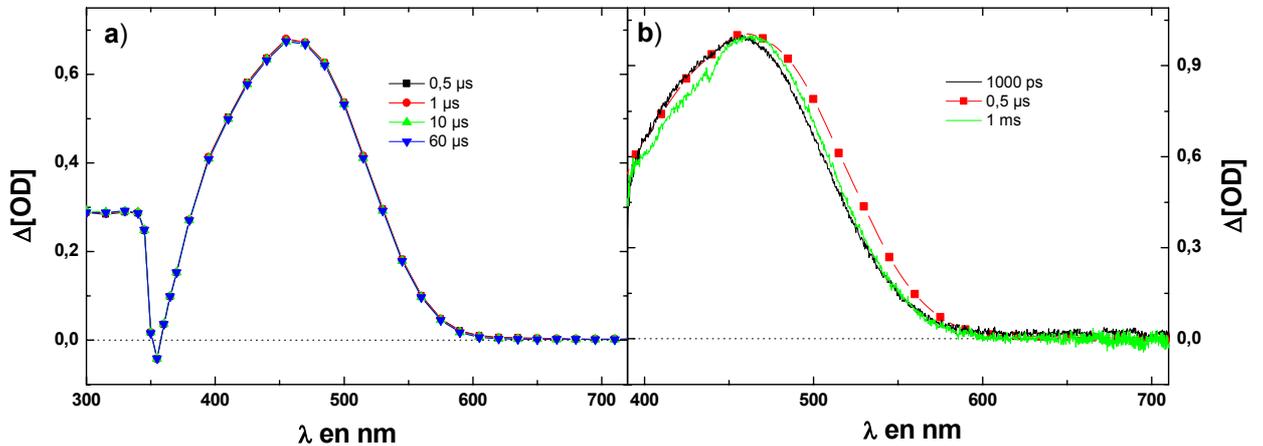


Fig. 4.10 : a) Spectres d'absorption transitoire de 1AC (DO = 1) dans l'acétonitrile ; excitation : 1mJ à 355 nm ; b) Comparaison entre les spectres normalisés enregistrés à 1000 ps (noir) et 1 ms (vert) avec l'expérience femto/picoseconde et celui obtenu à 0,5 μ s (rouge) avec l'expérience nano/microseconde.

Les spectres d'absorption nano/microseconde présentés *Fig. 4.10* ont été obtenus pour une solution de 1AC dans l'acétonitrile, saturée en azote, dont la densité optique était égale à 1. On n'observe aucune évolution spectrale entre 0,5 et 60 μ s (*Fig. 4.10 a*). Dès la fin de

l'impulsion laser, une bande centrée sur 460 nm et correspondant au spectre obtenu pour un retard de 1 000 ps apparaît et reste stable durant toute l'expérience.

4.1.2.4 Discussion.

Lors de l'évolution temporelle du spectre d'absorption de **1AC**, nous n'observons cette fois que deux points isobestiques. Nous observons aussi une bande qui croît et se centre sur 460 nm, correspondant en tout point à l'absorption de la photomérocyanine dans les solvants apolaires. Enfin à partir de 100 ps, cette bande n'évolue plus jusque dans le domaine de la milliseconde et correspond au spectre de la forme ouverte (**FO**) du photochrome obtenu en photolyse éclair et sous irradiation continue[5-7, 78].

L'évolution temporelle du spectre pour des retards compris entre 0,8 et 1,5 ps montre la présence d'un point isobestique, qui permet de supposer que deux espèces sont en jeu. Par analogie avec **0AC** et **CHRS** [72, 75], nous nous proposons d'assigner le spectre large obtenu initialement (0,8 ps) à l'état singulet excité de plus basse énergie de la forme fermée et le spectre apparaissant en $0,4 \pm 0,1$ ps à l'isomère cisoïde de la forme ouverte (**CIS**). Ces deux espèces possèdent des propriétés spectrales difficilement discernables du fait du faible rapport signal sur bruit et de la forte croissance de la bande à 460 nm.

L'étude cinétique de la croissance de cette bande montre un caractère biexponentiel composé d'un temps court ($2,5 \pm 0,8$ ps) et d'un temps un peu plus long (16 ± 4 ps). Or, les mesures de retour thermique sous irradiation continue et en photolyse à éclair[5-7] montrent qu'il existe un équilibre entre les deux isomères transoïdes (**TT** et **TC**) de la forme ouverte. De plus, de récentes études en RMN ont confirmé la présence de ces deux isomères[50, 51, 69]. Nous proposons donc d'attribuer le premier temps de vie ($2,5 \pm 0,8$ ps) à la formation du premier isomère transoïde de la forme ouverte (**FO**₁) et le deuxième (16 ± 4 ps), à l'obtention de cet équilibre thermique (**FO**₁ \rightleftharpoons **FO**₂). Comme nous l'avions pressenti (§4.1.2.1), est très proche de ceux établis pour **CHRS** [72, 75] et **0AC**, de plus, les temps caractéristiques des différentes étapes sont similaires. Le mécanisme décrivant le photochromisme de **1AC** est représenté schématiquement sur la *Fig. 4.11*.

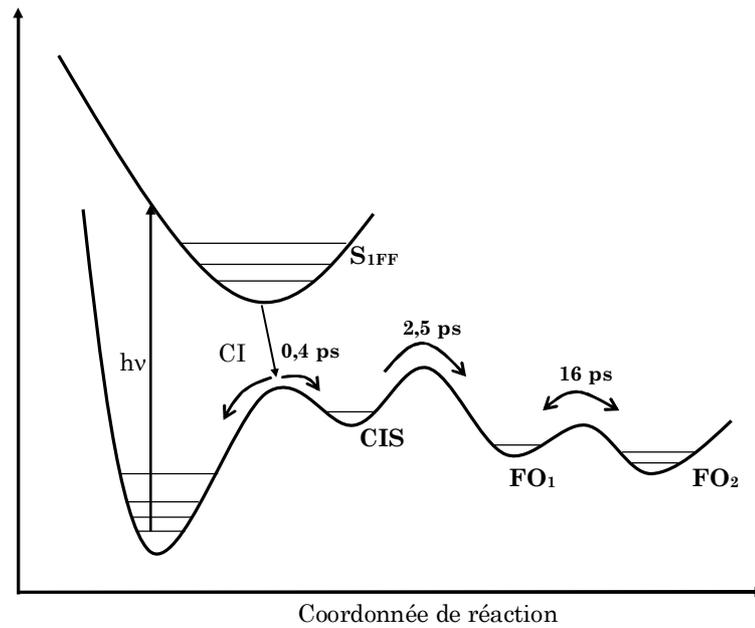


Fig. 4.11 : Schéma réactionnel consécutif à une excitation lumineuse de 1AC ($h\nu$).

4.1.2.5 Influence du solvant.

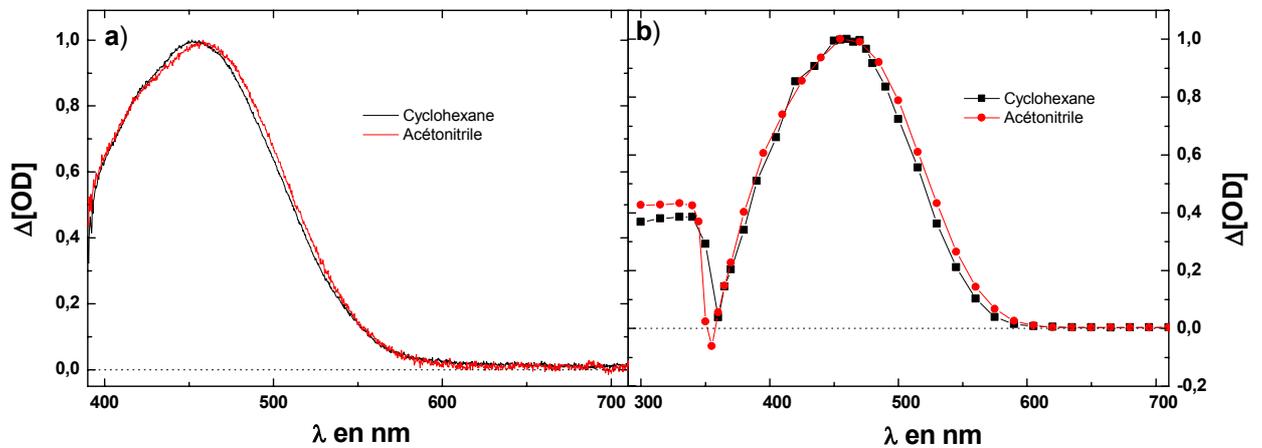


Fig. 4.12 : Spectres d'absorption transitoire obtenus dans l'acétonitrile (noir) et dans le cyclohexane (rouge) pour un retard de a) 500 ps et b) 60 μ s.

Des expériences similaires ont été réalisées dans le cyclohexane pour la même concentration ou la même densité optique. Il n'apparaît pas de différences significatives ni sur l'évolution spectrale, ni sur les maxima des différentes bandes, ni sur leur largeur.

4.1.3 3,3-Diphénylchromène substitué par un bithiophène en position 8 via une liaison acétylénique (2AC).

4.1.3.1 Spectre d'absorption stationnaire.

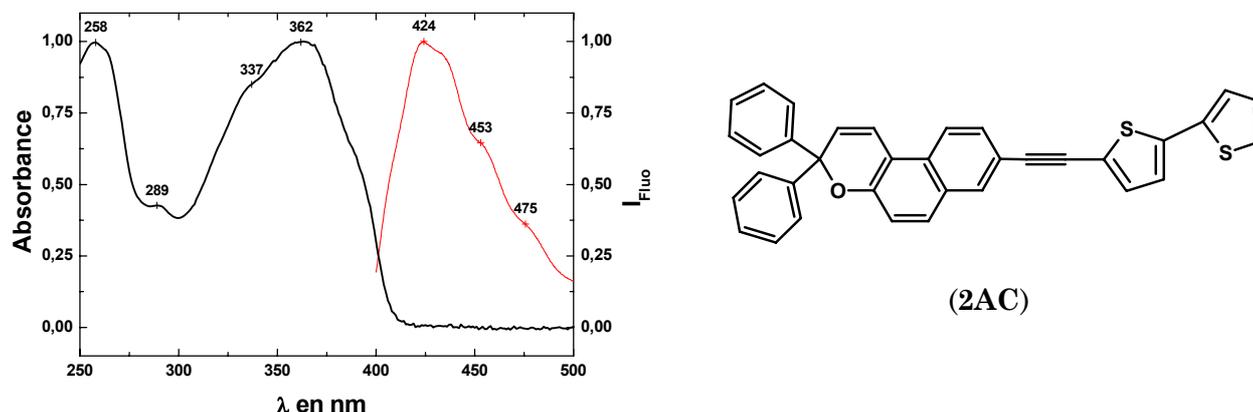


Fig. 4.13 : Spectres d'absorption stationnaire (en noir) et de fluorescence (en rouge) normalisés de **2AC** en solution dans l'acétonitrile.

Sur la *Fig. 4.13* sont représentés les spectres d'absorption stationnaire et de fluorescence de **2AC** dans l'acétonitrile. On remarque, pour le spectre de **2AC**, deux bandes : L'une assez large et peu résolue centrée sur 362 nm montrant un épaulement à 337 nm, et l'autre apparemment plus étroite centrée sur 258 nm. On remarque que le spectre d'absorption de **2AC** est très différent de ceux de **1AC** (*Fig. 4.7*), et **0AC** (*Fig. 4.2*). On s'attend donc à ce que l'évolution spectrale de **2AC** soit différente de celles observées pour **1AC** et **0AC**. On peut aussi noter que l'absorption de **2AC** à 377 nm est assez forte pour qu'une excitation à cette longueur d'onde soit possible.

Pour le spectre de fluorescence, on observe une bande centrée sur 424 nm et exhibant 2 épaulements, le premier à 453 nm, et le deuxième à 475 nm. Ainsi, la bande du spectre d'absorption centrée sur 362 nm correspond à la transition $S_0 - S_1$. Une excitation de **2AC** à 377 nm va donc mettre en jeu cette transition. Ces spectres correspondent bien à ceux de la littérature [5-7, 78].

4.1.3.2 Absorption transitoire femtoseconde.

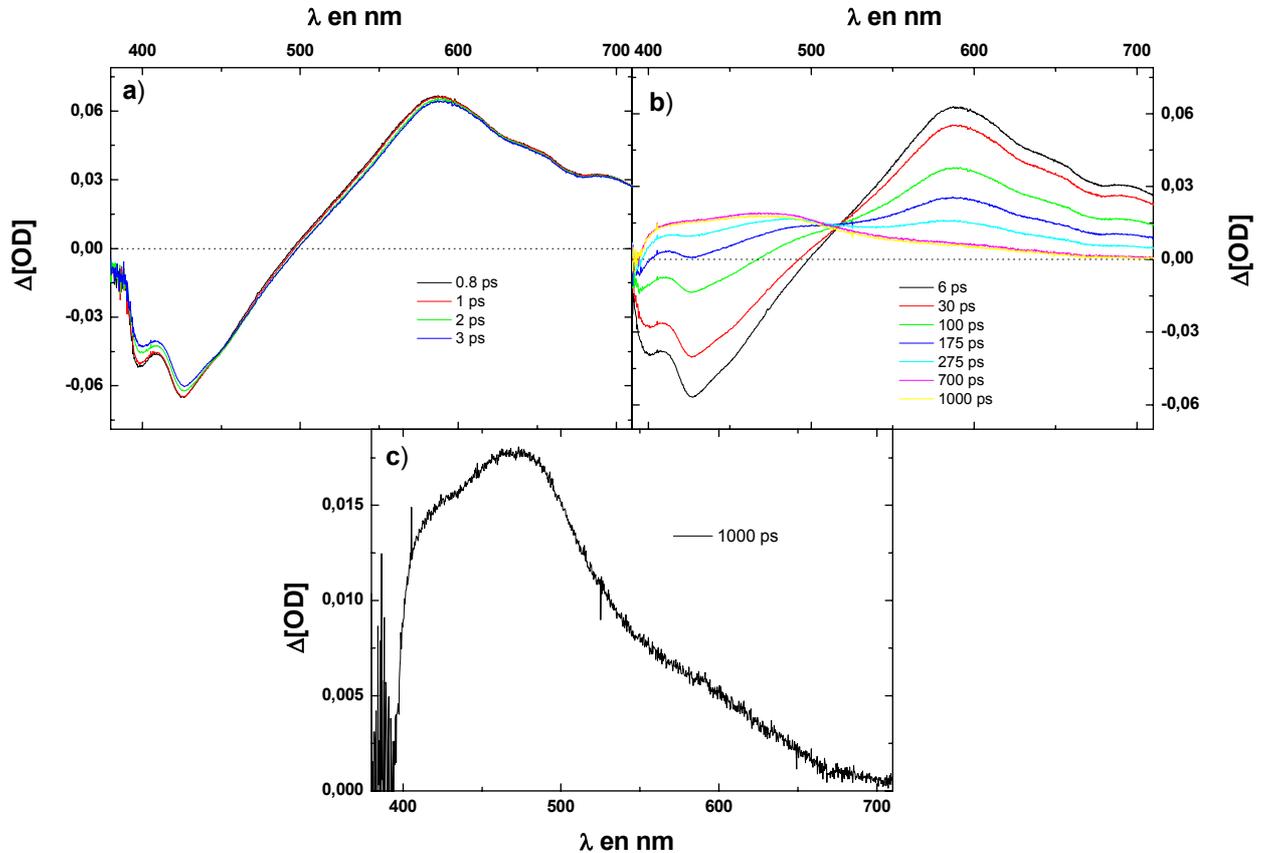


Fig. 4.14 : Spectres d'absorption transitoire de 2AC, $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ M.L}^{-1}$ dans l'acétonitrile ; Excitation : $1,5 \mu\text{J}$ à 377 nm.

Les spectres d'absorption transitoire femto/picoseconde de **2AC** ont été obtenus pour une excitation à 377 nm et pour une concentration de $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ M.L}^{-1}$ dans l'acétonitrile. Ils sont représentés *Fig. 4.14*. pour de faibles retards entre la pompe et la sonde (0,8 - 3 ps), on observe un spectre composé d'une bande assez forte centrée sur 585 nm, ainsi que d'un signal fortement négatif, centré sur 425 nm et montrant un épaulement aux alentours de 400 nm (*Fig. 4.14 a*). L'intensité de ces deux bandes diminue faiblement de façon concomitante et l'on observe dans cette fenêtre de temps, un point isobestique à 450 nm.

L'évolution temporelle du spectre se poursuit par un changement relativement lent s'opérant entre 6 et 700 ps et durant lequel les deux bandes décrites précédemment décroissent de façon concomitante pour donner naissance à un spectre large, allant de 400 à 650 nm (*Fig. 4.14 b*). Cette bande montre un maximum à 470 nm et deux épaulements, l'un à 425 nm, l'autre à 585 nm (*Fig. 4.14 c*). Lors de cette évolution spectrale, on observe un point isobestique situé à 515 nm. Pour des retards supérieurs à 700 ps, le spectre n'évolue plus.

La constante de temps relative à l'évolution du spectre pour des retards pompe-sonde faibles peut donc être mesurée à 515 nm, elle est estimée à $1,0 \pm 0,1$ ps. Le temps caractéristique de formation du spectre final mesuré à 470 nm, est estimé à 105 ± 2 ps.

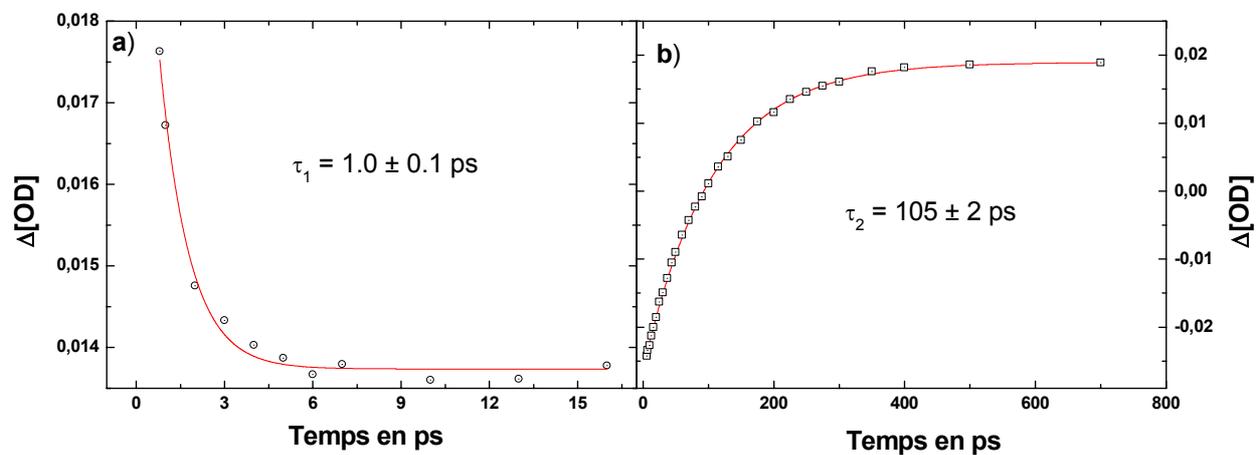


Fig. 4.15 : Cinétiques extraites des spectres d'absorption transitoire de 2AC à a) 515 nm et b) 470 nm. Les traits pleins représentent l'ajustement par une exponentielle.

4.1.3.3 Spectre d'absorption nano/microseconde.

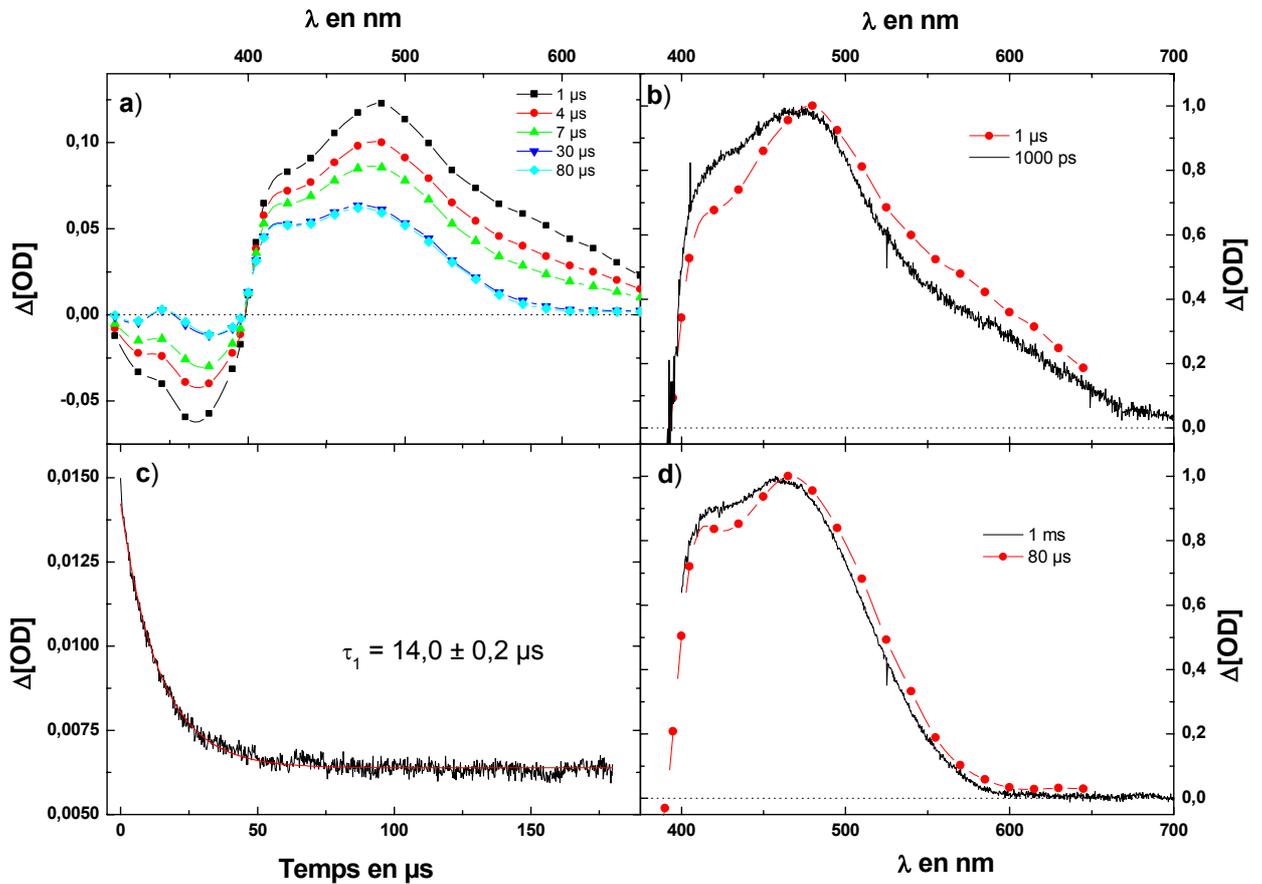


Fig. 4.16 : a) Spectres d'absorption transitoire de 2AC (DO = 1) dans l'acétonitrile ; excitation : 1 mJ à 355 nm. b) Comparaison entre les spectres enregistrés à 1000 ps (noir) avec l'expérience femto/picoseconde, et celui obtenu à 1 μ s avec l'expérience nano/microseconde. c) Déclin observé à 470 nm (noir) pour une excitation de 0,1 mJ et une DO de 0,5. La courbe en rouge représente l'ajustement par une exponentielle. b) Comparaison entre le spectre obtenu à 1 ms avec l'expérience femto/seconde (noire) et le spectre enregistré à 80 μ s en nano/microseconde (rouge).

Les spectres d'absorption transitoire dans le domaine nano/microseconde (Fig. 4.16) ont été obtenus pour une solution de 2AC dans l'acétonitrile, saturée en azote, dont la densité optique était égale à 1. On observe à temps court (1 μ s) que le spectre est composé d'un signal négatif centré sur 365 nm et montrant un épaulement à 330 nm, ainsi que d'une bande d'absorption assez large couvrant le domaine 400 - 650 nm, montrant un maxima à 485 nm et un épaulement à 585 nm (Fig. 4.16 a)). Ce spectre ressemble à celui obtenu pour un retard pompe-sonde de 1000 ps (Fig. 4.16 b)). On observe, entre 1 et 30 μ s, un déclin de la bande d'absorption large concomitant avec un déclin du signal négatif. Le temps relatif à cette décroissance a pu être mesuré à 470 nm et est égal à $14,0 \pm 0,2 \mu$ s (Fig. 4.16 c)). Au final, une bande centrée sur

465 nm et possédant un épaulement à 425 nm est observée. On remarque aussi que le signal négatif n'a pas entièrement disparu. Le spectre obtenu après 30 μs n'évolue plus par la suite et correspond à celui obtenu une milliseconde après l'impulsion excitatrice femtoseconde (*Fig. 4.16 d*)).

4.1.3.4 Discussion.

L'évolution temporelle des spectres de **2AC** met cette fois en jeu des temps caractéristiques plus longs que dans les cas de **1AC** et **0AC**. Le spectre obtenu à 0,8 ps est composé d'un signal négatif décalé vers le rouge par rapport à l'absorption stationnaire de **2AC**, mais dont le maximum est en accord avec le spectre de fluorescence. Cette bande ne peut donc pas être attribuée au photo-blanchiment de l'état fondamental S_0 de **2AC**, mais plutôt à une bande de gain due à l'émission de l'état excité S_1 (transition S_1 vers S_0). L'étude comparative de la cinétique de décroissance de la forte bande positive centrée sur 585 nm, présente aux temps courts, et de la décroissance du signal négatif précédent nous indique que ces deux phénomènes sont concomitants. Ainsi nous nous proposons d'assigner cette bande à 585 nm à l'absorption des états S_1 vers les états S_n . Pour des retards compris entre 0,8 et 3 ps, le spectre d'absorption évolue très faiblement tout en montrant un point isobestique à 450 nm. Cette évolution spectrale peut découler de phénomènes de relaxation de l'état S_1 suite à l'excitation laser.

Ces deux signaux évoluent vers une bande large centrée sur 470 nm, stable à partir de 1000 ps. L'étude nano/microseconde de cette molécule montre que le spectre obtenu à 1000 ps dans les expériences femto/picoseconde se retrouve aux temps courts (1 μs). Il est composé d'un signal négatif vers 365 nm qui, correspond au spectre d'absorption de **2AC** en régime stationnaire. On peut assigner cette bande au blanchiment de l'état fondamental S_0 .

Aux temps longs (64 μs), le spectre est composé d'une bande d'absorption centrée sur 465 nm correspondant à l'absorption des photomérocyanines obtenus sous irradiation continue ou sous photolyse à éclair[5-7, 78]. On peut donc l'attribuer à la forme ouverte du photochrome (**FO**).

Par analogie avec les résultats obtenus pour **0AC** et **1AC**, et sur la base de la grande similitude des spectres transitoires obtenus pour des retards de 1 ns et de 1 μs , nous avons fait l'hypothèse que la forme ouverte se forme à temps court (totalement formée à 1 ns) et que celle-ci n'évolue pas entre 1 et 80 μs . Cette dernière hypothèse est raisonnable compte tenue de la durée de vie habituelle des **FO**. Nous avons alors soustrait le spectre obtenu pour le temps le plus long (80 μs) et attribué à la forme ouverte, à tous les autres (*Fig. 4.17 a*)). On

observe la présence d'une large bande d'absorption montrant deux maxima, l'un à 485 nm et l'autre à 575 nm que l'on assignera à un composé **X**. On observe aussi une bande négative correspondant au spectre d'absorption stationnaire de **2AC** et que l'on peut attribuer au blanchiment de l'état fondamental. L'évolution de ces deux bandes se fait de façon concomitante. L'analyse cinétique à partir d'une fonction monoexponentielle donne une durée de vie de $14,0 \pm 0,2 \mu\text{s}$. Pour l'espèce **X**, le spectre d'absorption final à 30 μs étant nul, nous en concluons que ce composé **X** se désactive complètement au bout de 30 μs pour redonner l'état fondamental de la forme fermée de **2AC**.

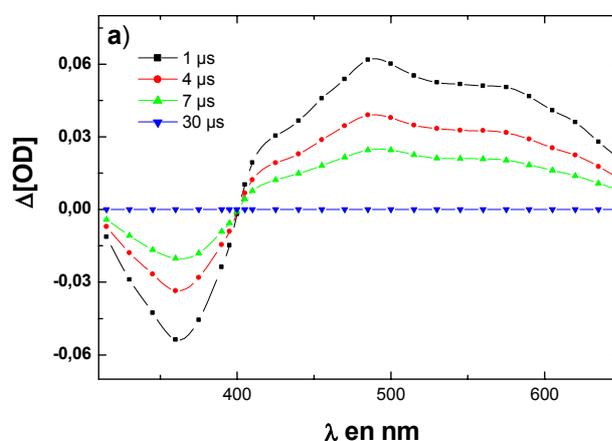


Fig. 4.17 : a) Spectres d'absorption transitoire de **2AC** dans l'acétonitrile où la contribution de la forme fermée a été soustraite.

Pour résumer, l'excitation de **2AC** par un photon conduit à un peuplement de l'état S_1 de la forme fermée du photochrome. Son temps de vie est très supérieur à ceux mesurés pour **0AC** et **1AC**, et son spectre est complètement différent. Cet état se relaxe soit de manière émissive pour redonner l'état fondamental de la forme fermée, soit de manière réactive pour donner la forme ouverte du photochrome. Une troisième voie de relaxation a été mise en évidence, elle fait intervenir une espèce fugace **X** possédant un temps de vie d'une dizaine de microsecondes qui elle-même se désactive vers l'état fondamental de la forme fermée. Cette voie, absente dans les relaxations de **0AC** et **1AC** ne conduit donc pas à la formation de photomérocyanine. Nous allons essayer de caractériser ce composé mystère.

4.1.3.5 Caractérisation de l'espèce fugace **X**

L'étude de la cinétique à 470 nm révèle que le composé **X** est désactivé par l'oxygène. En effet, la présence de ce dernier diminue environ d'un facteur 30 le temps de vie du composé **X**

(Fig. 4.18 a) ; τ_X passe de 14 à 0,4 μs). Nous avons donc fait l'hypothèse que cette espèce était l'état triplet de la forme fermée (T_{1FF}) de **2AC**.

Pour le prouver, des expériences de sensibilisation ont été effectuées. Cette technique consiste à mélanger deux espèces l'une appelée donneur et l'autre accepteur dans une même solution. L'excitation laser, accordée sur une bande d'absorption du donneur, va peupler l'état triplet de ce dernier (3D), puis par transfert d'énergie triplet-triplet, nous pourrions observer la formation de l'état triplet de l'accepteur (3A) [3.1]. Dans notre cas, le choix du donneur s'est porté sur la benzophénone car c'est une molécule fréquemment utilisée comme sensibilisateur du fait de son état triplet très élevé en énergie.



Les résultats obtenus (Fig. 4.18 b)) montrent l'évolution du spectre d'absorption du mélange benzophénone-**2AC** entre 0,5 et 8 μs , le signal dû à la benzophénone ayant été soustrait. De l'exploitation de ce spectre sont ressortis deux faits importants. Premièrement, la cinétique d'apparition du signal observé après soustraction de la contribution due à la benzophénone correspond à la cinétique de décroissance de l'absorption de l'état triplet de la benzophénone. Ceci nous permet d'affirmer que la bande assez large située entre 400 et 650 nm est bien le résultat de la sensibilisation de **2AC** par la benzophénone. Par conséquent, cette bande correspond à l'absorption du premier état excité triplet T_{1FF} . Le signal négatif centré sur 360 nm est dû, quand à lui, au blanchiment de l'état fondamental de la forme fermée. Deuxièmement, la grande similitude entre les spectres d'absorption obtenus par soustraction de la forme colorée (Fig. 4.17) et par sensibilisation par la benzophénone (Fig. 4.18, b)), nous permet de dire que l'espèce **X** recherchée n'est autre que le premier état triplet excité de la forme fermée (T_{1FF}).

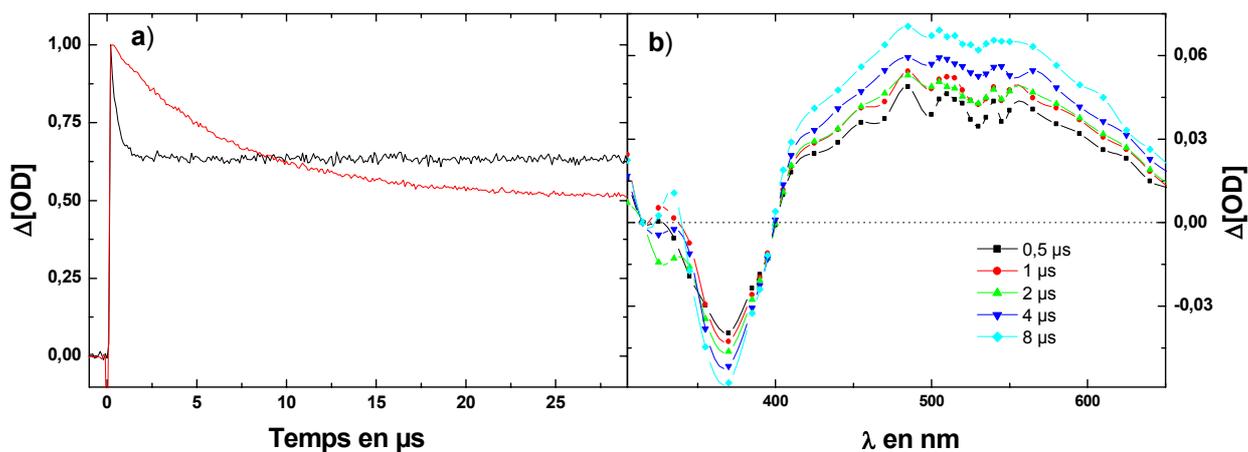


Fig. 4.18: a) Déclins observés à 470 nm; solution saturée d'azote (rouge) ou saturée d'oxygène (noir). b) Sensibilisation de 2AC par la benzophénone, le signal dû à la benzophénone étant soustrait.

Il existe donc, pour la molécule **2AC** une voie de désactivation de l'état S_1 ou par croisement intersystème, celui-ci se désexcite pour donner naissance au premier état triplet excité de la molécule. Cet état triplet se relaxe en quelques dizaines de microsecondes vers l'état fondamental de la forme fermée de **2AC**. Aucune réactivité à partir de cet état n'a pu être mise en évidence.

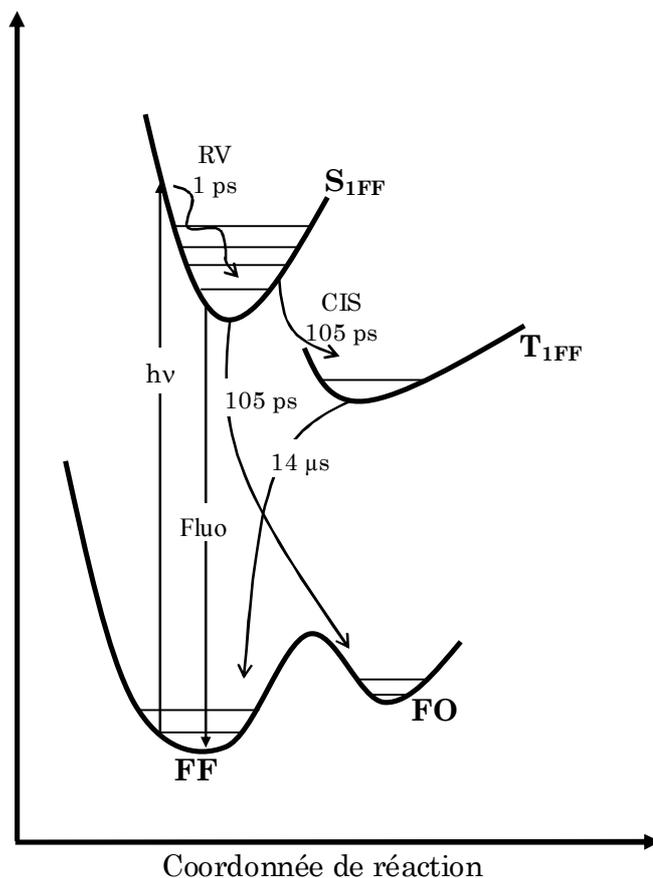


Fig. 4.19 : Schéma de désexcitation de l'état S_1 de 2AC suite à une excitation laser ($h\nu$).

4.1.3.6 Influence du solvant.

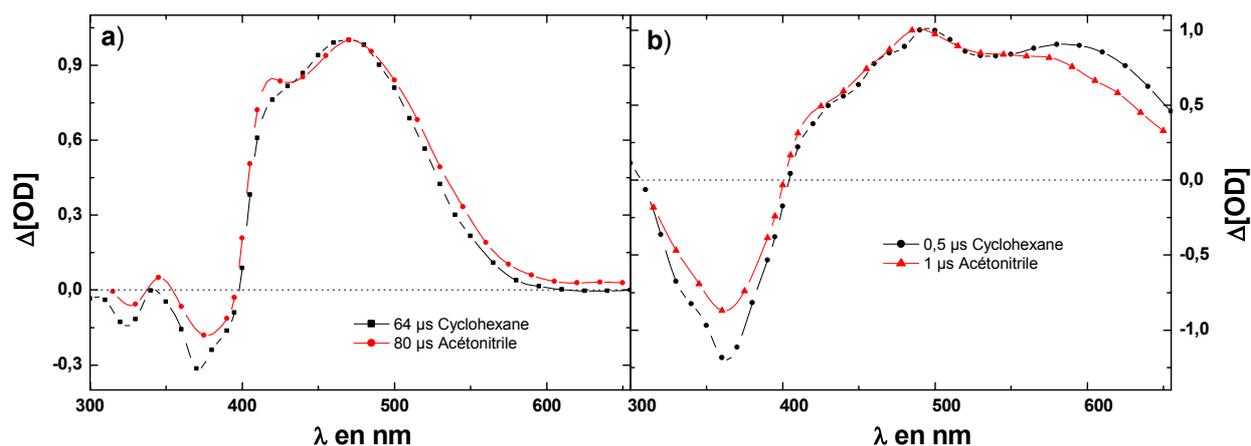


Fig. 4.20 : Spectres d'absorption transitoire obtenus dans le cyclohexane (noir) et dans l'acétonitrile (rouge), pour des retards de a) 64 et 80 μ s et b) 0,5 et 1 μ s.

De même que pour les deux composés précédents, la polarité du solvant n'influe que très faiblement sur les spectres des différentes espèces (Fig. 4.20 a) ; b)). L'évolution du spectre

d'absorption et le schéma de désexcitation de **2AC** reste identique dans l'acétonitrile et dans le cyclohexane ce qui confirme l'attribution de l'espèce **X** à l'état triplet de la forme fermée. Un radical ou un ion, observable dans la réactivité des oligothiophènes, serait fortement affecté par un changement brusque de la polarité du solvant.

4.1.4 3,3Diphénylchromène substitué par un terthiophène en position 8 via une liaison acétylénique (**3AC**).

4.1.4.1 Spectre d'absorption stationnaire.

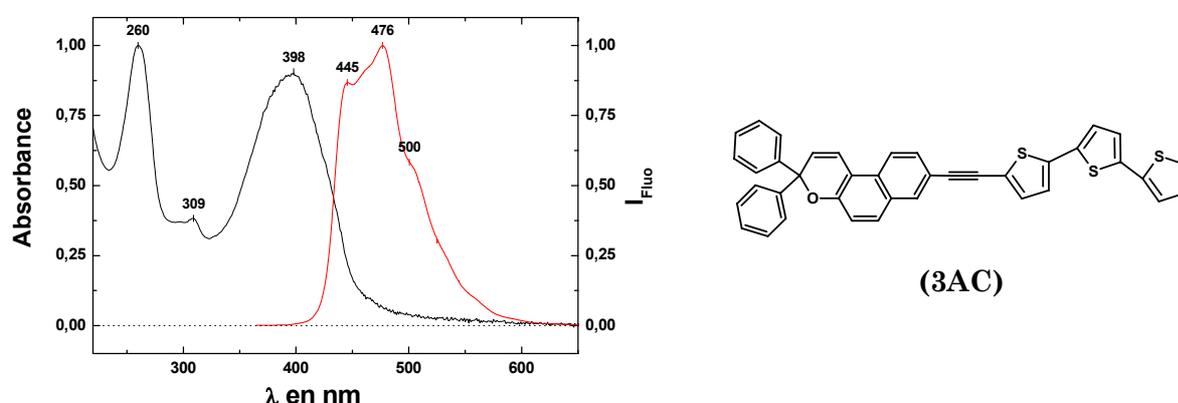


Fig. 4.21 : Spectres d'absorption stationnaire (noir) et de fluorescence (rouge) normalisés de **3AC** dans l'acétonitrile.

Les spectres d'absorption et de fluorescence de **3AC** (Fig. 4.21), ont été obtenus dans l'acétonitrile. Le spectre d'absorption montre deux bandes assez résolues, l'une à 398 nm et l'autre à 260 nm. Entre ces deux bandes, on observe une légère bosse à 309 nm. Le spectre d'absorption de **3AC** s'annule à partir de 490 nm.

Le spectre de fluorescence montre clairement une bande assez large (80 nm à mi-hauteur), dont le maximum est situé à 476 nm et exhibant deux épaulements, l'un à 445 nm et l'autre à 500 nm. La comparaison du spectre de fluorescence et d'absorption nous permet de voir qu'une excitation à 377 nm va mettre en jeu la transition $S_1 - S_0$ alors qu'une excitation à 266 nm n'affectera pas la même transition. Ces spectres sont en total accord avec ceux mentionnés dans la littérature[5, 6, 78, 124].

On remarque finalement que l'allure générale du spectre d'absorption ressemble à celle observée pour **2AC**. On retrouve d'une part la bande d'absorption à 260 nm, et, d'autre part, la bande principale à 398 nm correspond à celle mesurée à 362 nm dans le cas de **2AC**. Cette

dernière bande subit donc un déplacement bathochrome de 36 nm lorsque la chaîne oligothiophénique passe de 2 à 3 unités. On s'attend à ce que l'évolution spectro-cinétique de **3AC** soit proche de celle observée pour **2AC**.

4.1.4.2 Absorption transitoire femto/picoseconde.

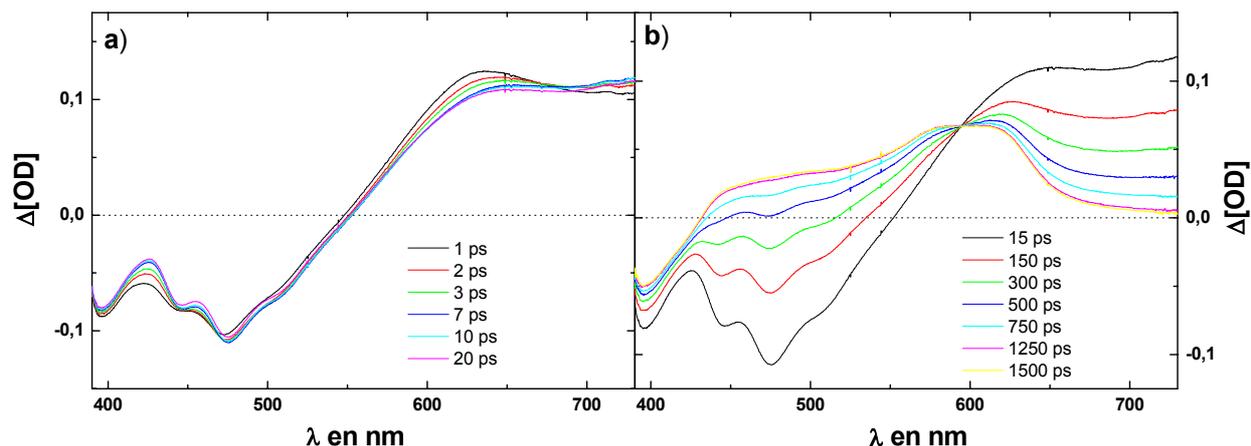


Fig. 4.22 : Spectres d'absorption transitoire de 3AC dans l'acétonitrile pour une concentration de $2,5 \cdot 10^{-4}$ M.L⁻¹ ; Excitation : 9 μJ à 377 nm.

Les spectres d'absorption transitoire picoseconde de **3AC** (Fig. 4.22), ont été obtenus pour une excitation à 377 nm et pour une concentration de $2,5 \cdot 10^{-4}$ M.L⁻¹ dans l'acétonitrile. Pour des retards pompe-sonde compris entre 1 et 20 ps (Fig. 4.22 a)), le spectre d'absorption évolue très peu. Il est composé d'une bande ayant la forme d'un plateau de 640 à 725 nm, et d'un fort signal négatif exhibant un maximum à 475 nm possédant deux épaulements, l'un à 445 nm et l'autre à 505 nm. Une partie d'un deuxième signal négatif est distinguable, il débute à 420 nm et se poursuit jusqu'à 400 nm, limite de détection de l'expérience. De 1 à 20 ps, l'évolution spectrale très faible n'est marquée par aucun point isobestique distinguable, seul un léger rétrécissement des bandes négatives est observable, ce phénomène est caractérisé par un temps de $1,6 \pm 0,1$ ps.

À partir de 20 ps, et jusqu'à 1250 ps (Fig. 4.22 b)), le spectre d'absorption transitoire de **3AC** évolue fortement. À part le signal négatif vers 400 nm qui subsiste à temps très long, les bandes citées précédemment disparaissent de façon concomitante avec la formation d'une bande d'absorption montrant un maximum à 600 nm et un épaulement entre 440 et 500 nm. Un point isobestique est clairement mis en évidence vers 595 nm, et cette évolution se fait avec un temps caractéristique de 300 ± 10 ps. À partir de 1250 ps le spectre n'évolue plus.

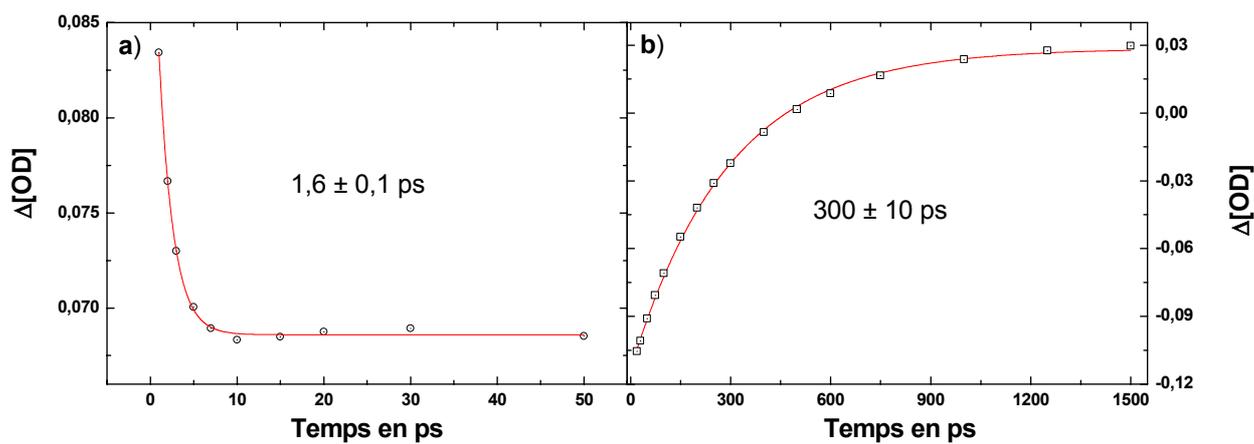


Fig. 4.23 : Cinétiques extraites des spectres d'absorption transitoire de 2AC à a) 595 nm et b) 475 nm. Les courbes en rouge représentent l'ajustement par une exponentielle.

4.1.4.3 Spectre d'absorption nano/microseconde.

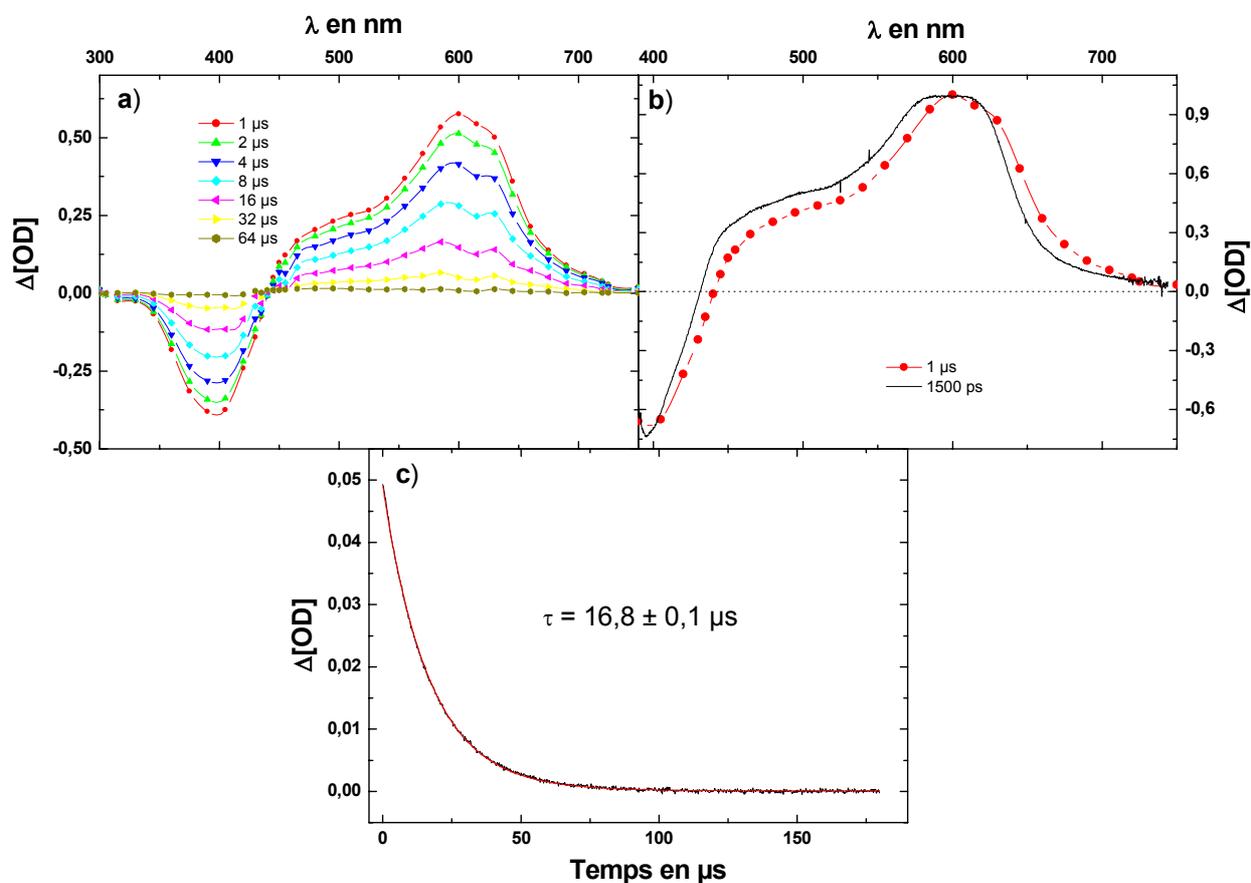


Fig. 4.24 : a) Spectres d'absorption transitoire de 3AC (OD = 0,2) dans l'acétonitrile ; excitation : 1 mJ à 355 nm ; b) Comparaison entre le spectre normalisé enregistré à 1500 ps (noir) avec l'expérience femto/picoseconde et celui obtenu à 1 μs (rouge) avec l'expérience nano/microseconde ; c) Déclin observé à 600 nm (noir), la courbe en rouge représente l'ajustement par une exponentielle.

Les spectres d'absorption transitoire nano/microseconde (Fig. 4.24) ont été obtenus pour une solution saturée d'azote de 3AC dont la densité optique était égale à 0,2. À temps court (1 μs), on observe une bande large montrant un maxima à 600 nm et un épaulement vers 450-500 nm, ainsi qu'un signal négatif centré sur 395 nm. Ce spectre correspond à celui obtenu en femto/microseconde pour un retard pompe-sonde de 1500 ps (Fig. 4.24 b)). Ces deux contributions décroissent de façon concomitante jusqu'à l'extinction complète du signal. Durant cette phase, on peut observer un point isobestique à 445 nm. La constante de temps de disparition de ces deux bandes a été mesurée égale à $16,8 \pm 0,1 \mu\text{s}$ (Fig. 4.24 c)).

4.1.4.4 Discussion

En premier lieu, il est bon de rappeler que la molécule **3AC** n'est pas photochrome. En effet, les études sous irradiation continue ou en photolyse éclair n'ont jamais permis de mettre en évidence la présence de photomérocyanine[5, 6, 78]. Nous avons vu que pour les retards pompe-sonde compris entre 1 et 20 ps, le spectre montrait un fort signal négatif constitué de plusieurs maxima et une bande positive assez large. Dans la partie négative, la bande centrée sur 475 nm et exhibant deux épaulements, l'un à 445 nm et l'autre à 505 nm, correspond tout à fait au spectre de fluorescence stationnaire obtenu pour la même excitation. Cette partie du spectre peut donc être assignée à l'émission stimulée par la sonde de l'état S_{IFF} vers l'état S_{OFF} . La bande négative tronquée que l'on aperçoit entre 420 et 400 nm correspond parfaitement au spectre d'absorption stationnaire de **3AC**. Nous pouvons donc assigner ce signal au blanchiment de l'état fondamental. L'évolution de ce spectre durant la fenêtre temporelle comprise entre 1 et 20 ps est très faible, et montre simplement un rétrécissement des bandes susdites. Elle peut-être attribuée à des phénomènes de relaxation fréquemment observés à temps court. Son temps caractéristique est égal à 1,6 ps.

Le spectre évolue ensuite, entre 20 et 1250 ps de manière très forte vers une seule bande d'absorption associée à un signal de blanchiment de l'état fondamental. Durant cette évolution, les décroissances du signal d'émission et de la bande d'absorption à 640 nm possèdent le même temps caractéristique (300 ps). Nous pouvons donc attribuer cette bande positive et présente à temps court à l'absorption des états S_{IFF} vers les états S_{nFF} . À partir de 1250 ps, le spectre n'évolue plus et correspond entièrement au spectre enregistré à 1 μs .

Entre 1 et 64 μs , la bande d'absorption centrée sur 600 nm et le blanchiment à 395 nm déclinent jusqu'à leur extinction totale. Ce déclin étant sensible à la concentration en oxygène, nous avons attribué l'absorption observée dans ce domaine temporel à l'état triplet T_{IFF} de la forme fermée. Le blanchiment de l'état fondamental disparaissant avec la même cinétique, nous permet d'affirmer que cet état se relaxe vers l'état fondamental de la forme fermée. Le temps de vie de ce triplet, mesuré à 600 nm, est égal à $16,8 \pm 0,1 \mu\text{s}$.

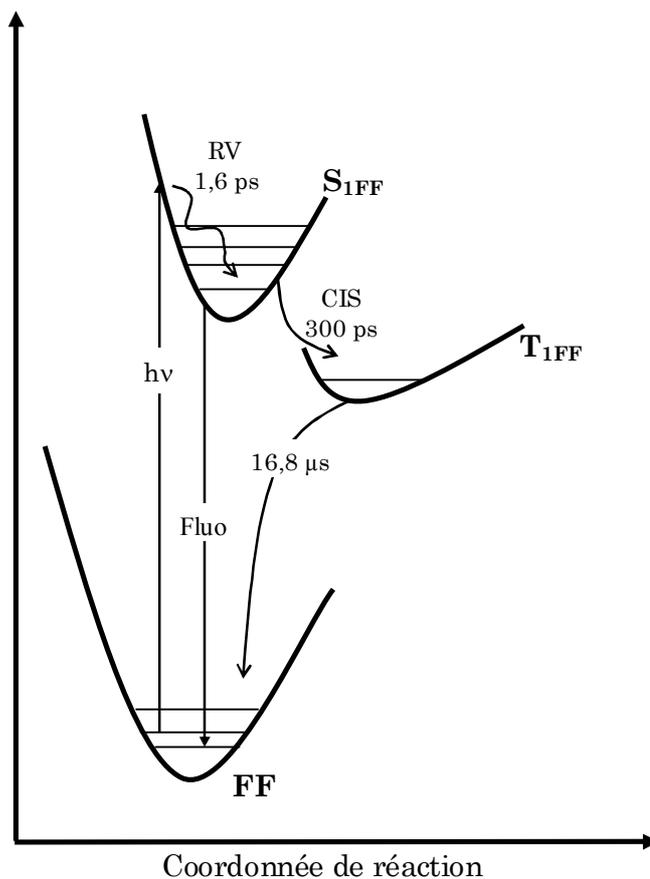


Fig. 4.25 : Schéma de relaxation de l'état S₁ de 3AC suite à une excitation lumineuse (hv).

Pour résumer, le schéma de relaxation de l'état S₁ est présenté *Fig. 4.25*. Dans le cas du composé **3AC**, seules la voie émissive et celle faisant intervenir le croisement intersystème sont présentes. Ces mesures confirment définitivement, comme indiqué dans la littérature [5, 6, 78], que le composé **3AC** n'est pas photochrome.

4.1.4.5 Influence du solvant.

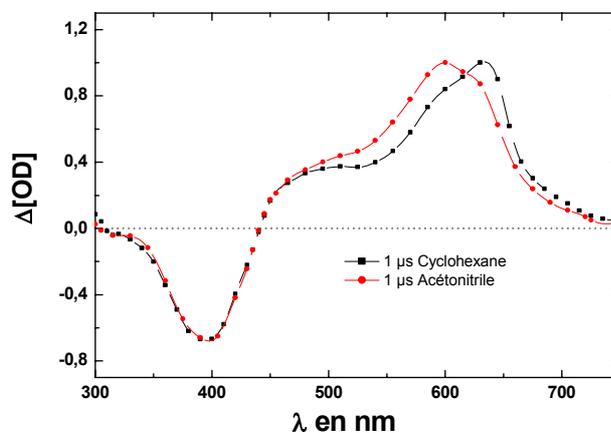


Fig. 4.26 : Spectres d'absorption transitoire de 3AC obtenus dans le cyclohexane (noir) et l'acétonitrile (rouge) à 1 μ s.

En ce qui concerne l'évolution spectrale générale dans les domaines femto/picoseconde et nano/microseconde, aucune différence significative n'a été remarquée entre solvant polaire et apolaire. *Fig. 4.26*, on peut voir une comparaison entre les spectres d'absorption de l'état triplet T_{1FF} dans les deux solvants. On retrouve environ la même largeur de bande et un épaulement à 500 nm, seul le maximum est décalé vers le rouge de 30 nm dans le cyclohexane.

4.1.5 Conclusion : Influence de la longueur de la chaîne pour les composés à liaison acétylénique.

Pour comprendre l'influence, sur le photochromisme, de la longueur de la chaîne oligothiophénique reliée au naphthopyrane via une jonction acétylénique, nous allons nous appuyer sur plusieurs valeurs significatives. Ces constantes sont regroupées *Tableau 4.1*. n correspond au nombre de monomère thiophène présent dans la chaîne, A_0 est la colorabilité obtenue en photolyse à éclair [5, 7], ϵ_{FFm} est le coefficient d'extinction molaire moyen entre 300 et 400 nm de la forme fermée, λ_{maxS1} est la longueur d'onde maximale d'absorption de l'état S_1 , τ_{S1} est le temps de vie de l'état S_1 , λ_{maxT1} est la longueur d'onde maximale d'absorption de l'état T_1 , $R_{T/FO}$ représente le rapport entre l'aire de la bande d'absorption de l'état triplet de la forme fermée et de la forme ouverte du photochrome respectivement :

	n	λ_{Fluo} (nm)	ϵ_{FF} (L.M ⁻¹ .cm ⁻¹)	λ_{maxS1} (nm)	τ_{S1} (ps)	λ_{maxT1} (nm)	$R_{\text{T/FO}}$
0AC	0	--	4 000	375	0,5 ± 0,1	--	0
1AC	1	--	17 000	<400	0,4 ± 0,1	--	0
2AC	2	424	28 000	585	105 ± 2	485	1,44
3AC	3	478	30 000	640-725*	300 ± 10	600	∞

* Plateau d'absorbance couvrant le domaine 640-725 nm

Tableau 4.1 : Récapitulatif des données expérimentales et trouvée dans la littérature pour la série des nAC [5, 7, 78].

Premièrement, on remarque dans ce tableau que ϵ_{FF} , λ_{Fluo} , λ_{maxS1} , et λ_{maxT1} augmentent avec la longueur de la chaîne oligothiophénique (**n**). On peut en déduire que cette chaîne est mise en jeu dans la transition $S_0 - S_1$, et dans la localisation des états excités singulet et triplet (S_1 et T_1). De plus, l'augmentation de λ_{Fluo} traduit une diminution de l'énergie de l'état S_1 avec la longueur de la chaîne (**n**).

Ensuite, on peut noter que les spectres d'absorption transitoire des états excités S_1 et T_1 de **2AC** et du bithiophène (**2T**) sont différents (*Fig. 2.3, Fig. 2.4*). Il en va de même pour les spectres d'absorption des états excités S_1 et T_1 de **3AC** et du terthiophène (**3T**) (*Fig. 2.5*). Ces observations nous permettent d'affirmer que les états S_1 et T_1 de **2AC** et de **3AC** ne sont pas localisés sur la chaîne oligothiophénique mais sur l'ensemble constitué du naphtopyrane, de la chaîne et de la liaison entre les deux. Ainsi, l'énergie de ces deux états se dilue sur une longueur de plus en plus grande lorsque la chaîne oligothiophénique augmente.

Il est connu que le temps de vie de l'état excité S_1 (τ_{S1}) des molécules aromatiques est de l'ordre de la nanoseconde (105 ns pour le naphthalène[125] et 5,8 ns pour l'anthracène[126] en solvant polaire). Aussi, si pour les molécules **0AC** et **1AC** τ_{S1} est de l'ordre de la picoseconde, c'est que la réaction d'ouverture de cycle désactive l'état excité S_1 . Ainsi, les autres phénomènes, tels que la fluorescence ou le croisement intersystème, s'effectuant à partir de cet état excité ne sont pas observés.

Lorsque deux thiophènes sont présents dans la chaîne, nous avons vu que l'énergie de l'état S_1 était plus faible et délocalisé sur une plus grande longueur. Ainsi, une plus faible quantité d'énergie est disponible pour réaliser la réaction d'ouverture de cycle et l'état excité S_1 est plus difficilement désactivé. Son temps de vie augmente alors d'un facteur 200. Parallèlement, en diminuant, l'énergie de l'état excité S_1 se rapproche de celle de l'état excité T_1 . Cet écart d'énergie plus faible dans le cas de **2AC** que dans les cas de **0AC** et **1AC**, permet une désactivation de l'état S_1 par croisement intersystème. On observe alors, dans l'évolution spectrocinétique de **2AC** l'intervention d'un état excité triplet T_1 . Cela se traduit par une augmentation du rapport $R_{\text{T/FO}}$.

Enfin, lorsque trois thiophènes sont présents dans la chaîne, l'énergie de l'état S_1 est encore plus faible et est délocalisée sur une plus grande longueur. On atteint le seuil où plus assez d'énergie n'est présente pour réaliser la réaction d'ouverture de cycle. Le composé **3AC** n'est donc pas photochrome. L'état S_1 n'est plus désactivé par la réaction d'ouverture de cycle et son temps de vie augmente d'un facteur 3 par rapport à celui de **2AC**. Cet état ne se désactive plus que par croisement intersystème et par émission.

4.2 Influence d'une chaîne oligothiophénique substituée via une jonction éthylénique.

4.2.1 3,3-Diphénylchromène substitué par un thiophène en position 8 via une liaison éthylénique (**1ET**).

4.2.1.1 Spectre d'absorption stationnaire.

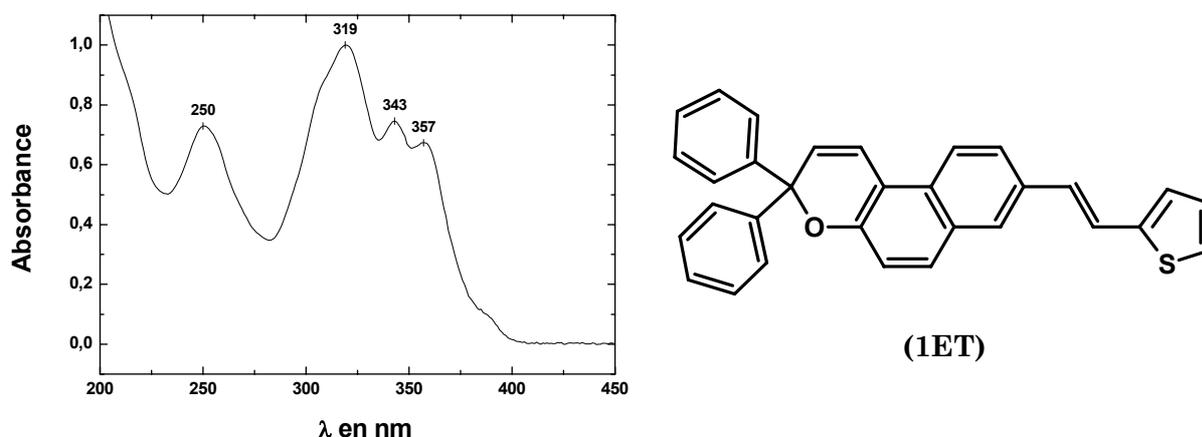


Fig. 4.27 : Spectre d'absorption stationnaire de **1ET** en solution dans l'acétonitrile.

On peut voir, *Fig. 4.27*, le spectre d'absorption stationnaire de **1ET** dans l'acétonitrile. On observe plusieurs bandes d'absorption exhibant des maxima à 250, 319, 343 et 357 nm. Ce spectre devient nul à partir de 400 nm. On remarque de forte similitude entre les bandes d'absorption de **1ET** et celles de **1AC**. Comme entre **1AC** et **0AC**, les bandes d'absorption de **1ET** ressemblent à celles de **1AC** avec un déplacement bathochrome de 5 nm. L'intensité relative entre ces bandes est toutefois assez différente. On s'attend à ce que l'évolution spectrocinétique de **1ET** ressemble donc à celle de **1AC** et **0AC**.

L'absorption de **1ET** à 383 nm étant trop faible, nous serons dans l'obligation d'utiliser une impulsion excitatrice de longueur d'onde égale à 266 nm. A cette longueur d'onde, aucun signal de fluorescence n'a pu être observé.

4.2.1.2 Absorption transitoire femto/picoseconde.

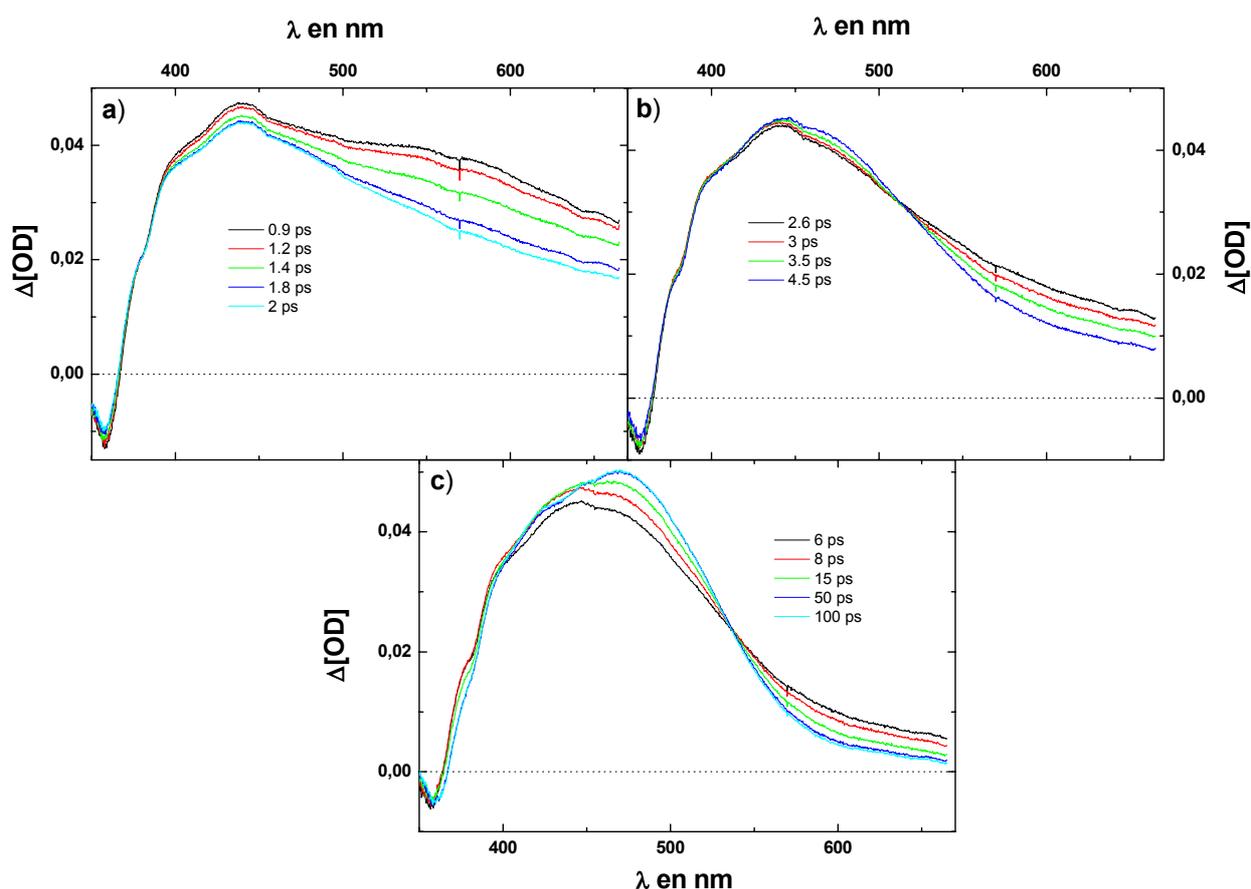


Fig. 4.28 : Spectres d'absorption transitoire de **1ET** dans l'acétonitrile $2,5 \cdot 10^{-4}$ M.L $^{-1}$; Excitation : 5 μ J à 266 nm.

Les spectres d'absorption transitoire femto/picoseconde de **1ET** ont été obtenus dans l'acétonitrile pour une excitation à 266 nm à une concentration de $2,5 \cdot 10^{-4}$ M.L $^{-1}$ (Fig. 4.28). Trois étapes se distinguent dans l'évolution spectro-cinétique. La première, pour des retards pompe-sonde compris entre 0,9 et 2 ps, montre une bande d'absorption large, entre 370 et 670 nm, exhibant un maximum à 440 nm et un épaulement à 570 nm. Dans cette fenêtre temporelle, le spectre décroît principalement dans la région 500 - 670 nm. La deuxième étape, entre 2,6 et 4,5 ps, réside en l'apparition d'une bande d'absorption aux alentours de 470 nm. Pendant cette croissance nous pouvons observer un point isobestique à 510 nm. Enfin, la der-

nière étape, entre 6 et environ 50 ps, est caractérisée par l'augmentation de la précédente bande d'absorption à 470 nm, ainsi que par la présence d'un point isobestique à 535 nm.

Une étude cinétique à 510 nm nous a permis de mesurer le temps caractéristique d'évolution du spectre large observé pour de faibles retards. Il a été trouvé que le spectre décroît en environ $0,4 \pm 0,1$ ps. La cinétique de croissance de la bande à 470 nm peut, quant à elle, être paramétrée avec un temps de $6,8 \pm 0,5$ ps.

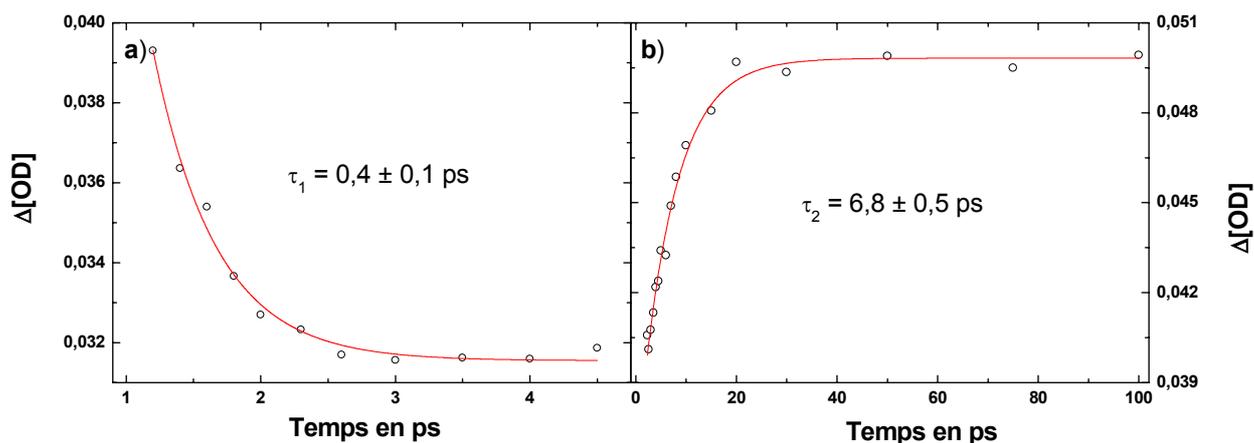


Fig. 4.29 : Cinétiques extraites des spectres d'absorption transitoire de 1ET à a) 510 nm et b) 470 nm. Les courbes en rouge représentent l'ajustement par une exponentielle.

4.2.1.3 Absorption transitoire nano/microseconde.

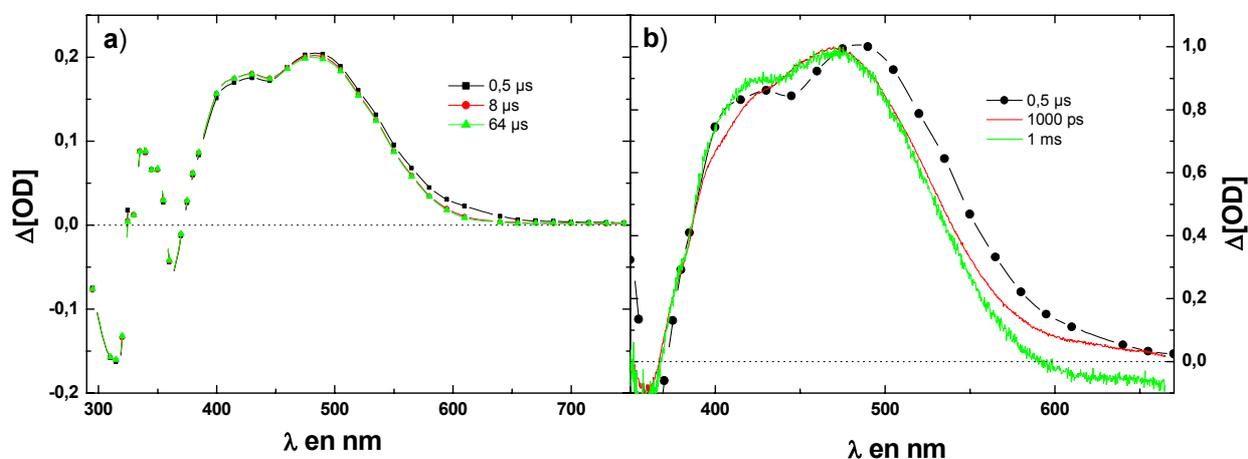


Fig. 4.30 : a) Spectres d'absorption transitoire de 1ET (OD = 1) dans l'acétonitrile ; Excitation : 1 mJ à 355 nm. b) Comparaison entre les spectres normalisés enregistrés à 1000 ps (rouge) et à 1 ms (vert) avec l'expérience femto/picoseconde et celui obtenu à 0,5 μ s (noir) avec l'expérience nano/microseconde.

Les spectres d'absorption nano/microseconde (*Fig. 4.30*) ont été obtenus pour une solution saturée d'azote de 1ET dont la densité optique était de 1. Dès la fin de l'impulsion excitatrice, on remarque une bande d'absorption à 485 nm possédant un épaulement à 425 nm, et qui reste stable durant toute l'expérience. Un très faible déclin est toutefois observé aux alentours de 610 nm.

Il faut noter que l'on relève une légère différence entre le spectre d'absorption obtenu pour le retard entre la pompe et la sonde le plus long en femto/picoseconde (1000 ps) et celui enregistré au temps le plus court en nano/microseconde (0,5 μ s) (*Fig. 4.30, b*). En effet, le spectre à 1000 ps apparaît comme décalé d'une dizaine de nanomètres vers le bleu et l'épaulement présent à 425 nm sur le spectre à 0,5 μ s n'est pas observé. Le spectre enregistré à 1 ms avec l'expérience femto/picoseconde montre, quant à lui, l'épaulement présent sur le spectre obtenu à 0,5 μ s, mais un décalage d'une dizaine de nanomètres est toujours observable. Il apparaît qu'une évolution spectro-cinétique est bien présente entre 1000 ps et 0,5 μ s, marquée par une structuration de la bande centrée à 485 nm. Toutefois, le décalage d'une dizaine de nanomètres apparaît comme un artéfact sur une des deux expériences.

4.2.1.4 Discussion.

L'évolution femto/picoseconde de **1ET** montre en premier lieu, la croissance d'une bande à 470 nm, entre 2,6 et 50 ps, située dans le domaine d'absorption de la photomérocyanine en solvant polaire formée sous irradiation continue ou par photolyse à éclair[5, 78]. À partir de 50 ps, toute la forme ouverte (**FO**) est créée et le spectre n'évolue plus.

Pour un retard pompe-sonde faible (0,8 ps), le spectre large observé peut, par analogie avec les hypothèses faites pour **0AC** et les précédents résultats de la littérature sur le diphenylchromène[7], être attribué à l'état singulet excité de plus basse énergie de la forme fermée (**S_{1FF}**) de **1ET**. Entre 0,8 et 2 ps, cet état se relaxe en 0,4 ps vers une autre espèce à spectre large. Ces deux états possèdent des spectres proches et difficilement discernables. Toujours par analogie, on propose d'assigner ce deuxième état à l'isomère cisoïde de la forme ouverte (**CIS**) de **1ET**. C'est finalement cet intermédiaire, possédant un temps de vie de 6,8 ps, qui est à l'origine de la création de la forme ouverte.

La présence des deux isomères transoïdes de la forme ouverte (**FO₁** et **FO₂**) est cependant probable même si l'on n'observe qu'un seul temps de montée pour la bande d'absorption de la photomérocyanine. L'obtention d'un équilibre entre ces deux espèces est marquée par la présence d'un point isobestique à 535 nm. Les expériences de retour thermique sous irradiation continue et en photolyse éclair confirment d'ailleurs cette hypothèse[5]. La structuration de la bande relative à la photomérocyanine et s'opérant entre 1 et 500 ns peut elle aussi être attribuée à l'obtention d'un équilibre entre divers isomères de la forme ouverte.

L'étude nano/microseconde du spectre ne montre aucune évolution sur l'échelle de temps observée. Ce spectre correspond à celui obtenu pour un retard pompe-sonde de 1 ms (*Fig. 4.30 b*) ainsi qu'aux données collectées sous irradiation continue et en photolyse éclair[5, 78]. Le mécanisme photochromique de **1ET** est résumé *Fig. 4.31*.

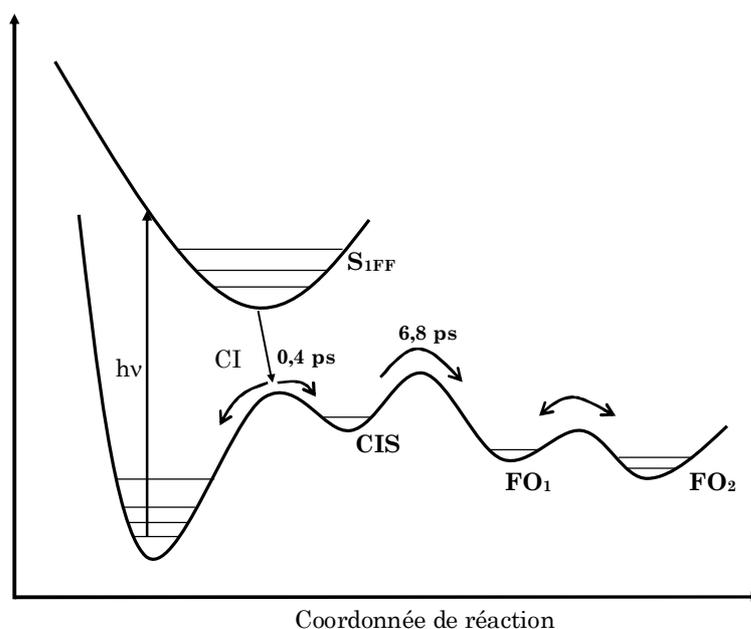


Fig. 4.31 : Schéma réactionnel consécutif à une excitation lumineuse de 1ET

On note que le schéma réactionnel de 1ET est proche de celui observé pour 0AC et 1AC.

4.2.1.5 Influence du solvant.

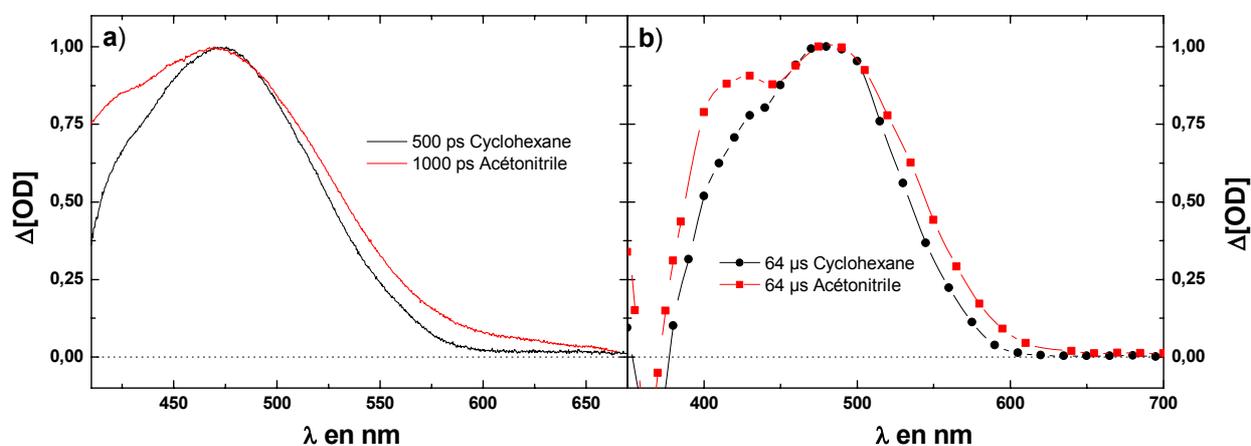


Fig. 4.32 : Spectres d'absorption transitoire obtenus dans le cyclohexane (noir) et dans l'acétonitrile (rouge) pour des retards de a) 500-1000 ps et b) 64 μs.

Des expériences similaires ont été réalisées dans un solvant apolaire (cyclohexane). On observe la même évolution spectrale que celle obtenue dans l'acétonitrile. Le spectre final de la forme ouverte, quant à lui, n'est pas tout à fait le même. En effet, en femto/picoseconde, il est plus large dans l'acétonitrile et en nano/microseconde l'épaulement n'est plus observé dans le

cyclohexane. Ces deux changements peuvent venir d'un déplacement de l'équilibre thermique entre les deux isomères transoïdes de la forme ouverte (FO_1 et FO_2).

4.2.2 3,3-Diphénylchromène substitué par un bithiophène en position 8 via une liaison éthylénique (2ET).

4.2.2.1 Spectre d'absorption stationnaire.

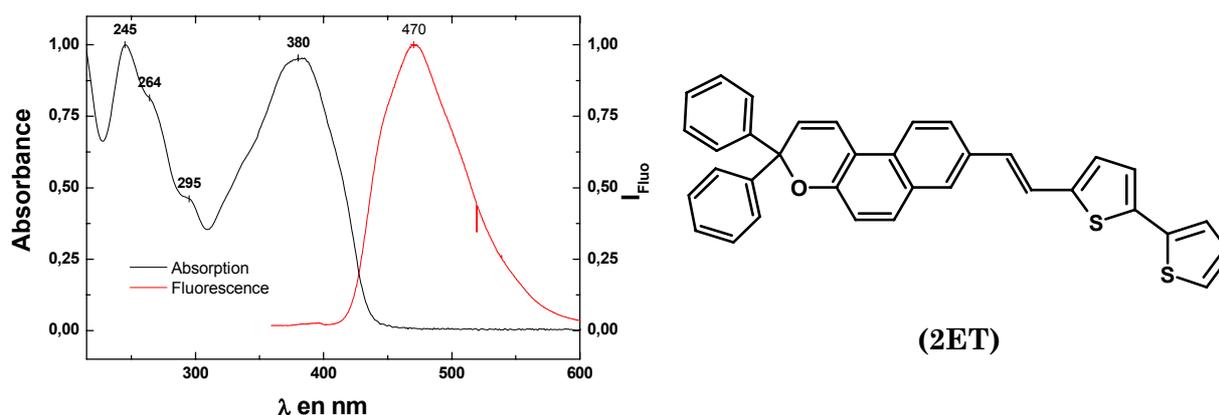


Fig. 4.33 : Spectres d'absorption stationnaire (noir) et de fluorescence (rouge) normalisés de 2ET en solution dans l'acétonitrile.

Les spectres d'absorption stationnaire et de fluorescence normalisés de 2ET dans l'acétonitrile sont présentés *Fig. 4.33*. En absorption, on observe deux bandes principales centrées sur 245 et 380 nm ainsi que deux bandes plus faibles à 264 et 295 nm. Le spectre de fluorescence, quant à lui, ne montre qu'une seule bande assez large avec un maximum à 470 nm. La comparaison entre ces deux spectres nous permet d'attribuer la bande d'absorption centrée sur 380 nm à la transition $S_0 - S_1$. Ainsi, une excitation à 383 nm va mettre en jeu cette transition.

Le spectre d'absorption de 2ET présente de grandes similitudes avec ceux de 2AC et de 3AC qui possèdent une bande aux alentours de 250 nm et une bande plus ou moins déplacée entre 360 et 400 nm respectivement (*Fig. 4.13*; *Fig. 4.21*). On s'attend donc à ce que l'évolution spectro-cinétique de 2ET ressemble à celles de 2AC et de 3AC.

4.2.2.2 Absorption transitoire femto/picoseconde.

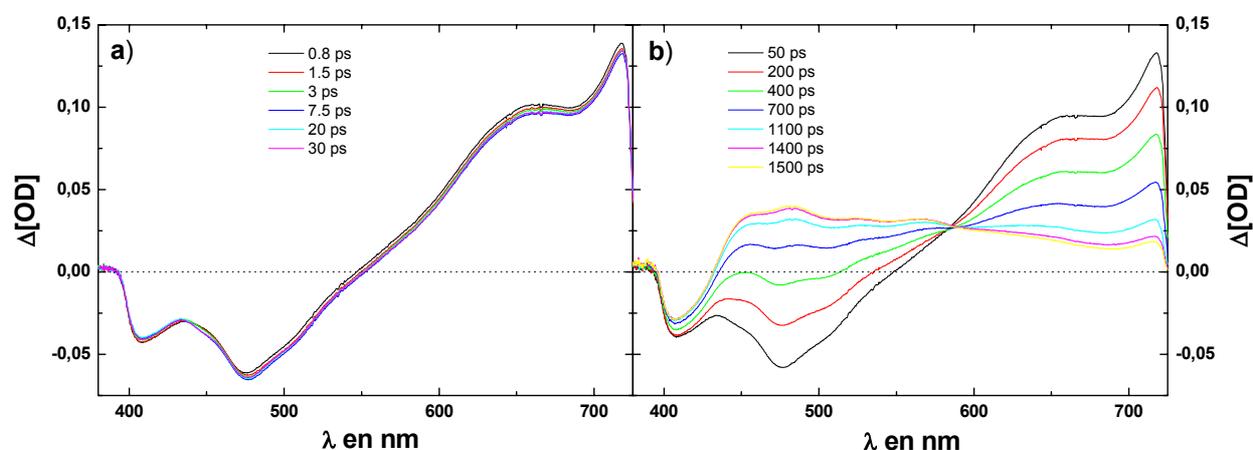


Fig. 4.34 : Spectres d'absorption transitoire de $2\text{ET } 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ M.L}^{-1}$ dans l'acétonitrile ; Excitation : $1 \mu\text{J}$ à 383 nm .

Les spectres d'absorption transitoire femto/picoseconde de **2ET** ont été obtenus pour une excitation à 383 nm , à une concentration de $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ M.L}^{-1}$ (Fig. 4.34). Pour de faibles retards entre la pompe et la sonde ($0,8 \text{ ps}$), on observe le recouvrement de deux signaux négatifs, l'un situé à 476 nm et l'autre dont le maximum apparaît à 408 nm mais qui est tronqué vers les basses longueurs d'onde du fait de la présence d'un filtre passe bas. On remarque, de plus, une bande positive entre 550 et 725 nm dont le maximum se trouve être supérieur à 725 nm (limite d'observation) et montrant un épaulement aux alentours de 660 nm . Ce spectre subit une première évolution très faible entre $0,8$ et 30 ps (Fig. 4.34 a)), puis change radicalement entre 50 et 1500 ps . La bande négative à 408 nm est peu affectée par cette évolution tandis que les deux autres signaux disparaissent de façon concomitante pour laisser apparaître une bande large entre 450 et 700 nm exhibant deux maxima à 480 et 565 nm . À partir de 1400 ps , le spectre n'évolue quasiment plus.

On observe un point isobestique à 585 nm sur l'échelle de temps $50 - 1500 \text{ ps}$. Une étude cinétique à cette longueur d'onde nous révèle que le temps caractéristique de la cinétique rapide est de $1,3 \pm 0,3 \text{ ps}$ (Fig. 4.35 a)). Le temps caractéristique d'apparition de la bande finale, mesuré à 480 nm , est quant à lui de $520 \pm 10 \text{ ps}$ (Fig. 4.35 b)).

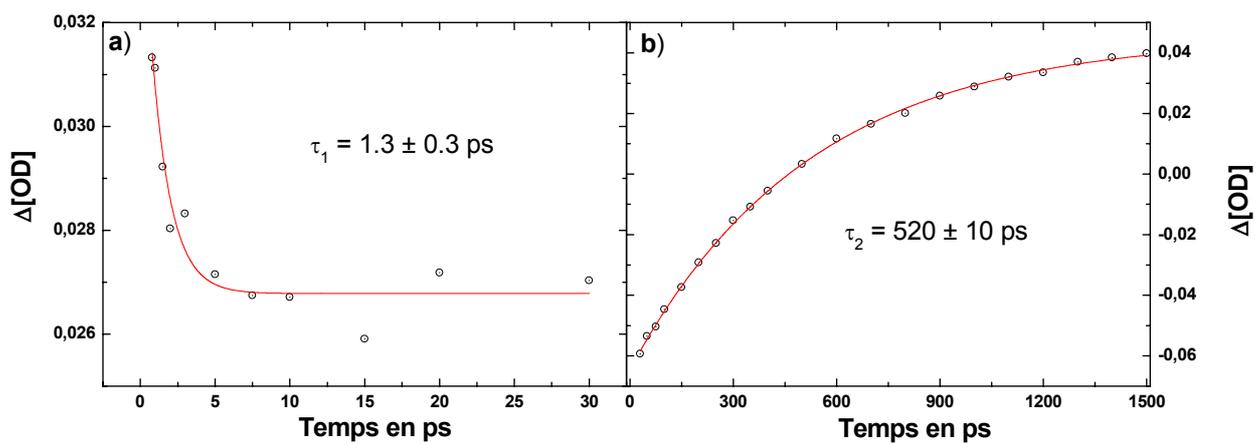


Fig. 4.35 : Cinétiques extraites des spectres d'absorption transitoire de 2ET à a) 585 nm et b) 480 nm. Les courbes en rouge représentent l'ajustement par une exponentielle.

4.2.2.3 Absorption transitoire nano/microseconde.

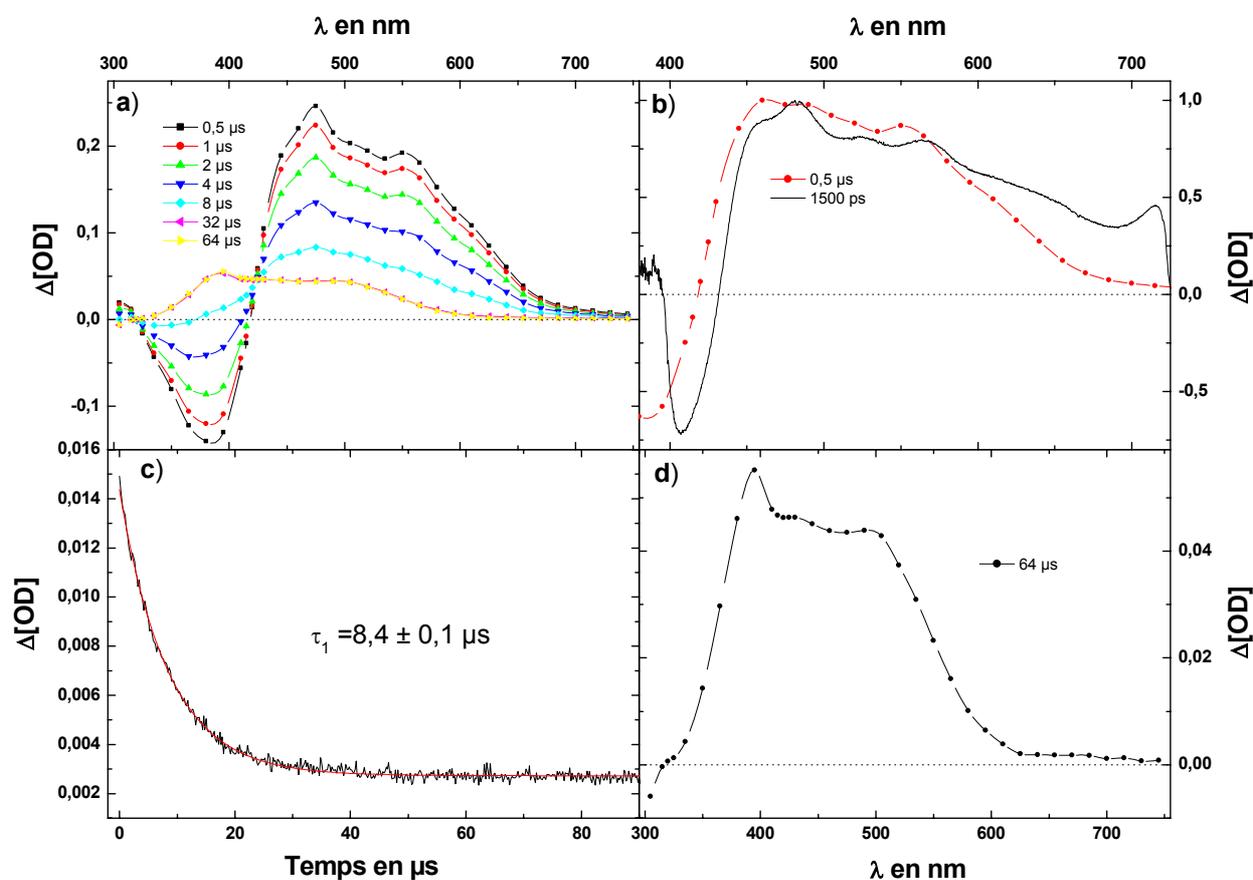


Fig. 4.36 : a) Spectres d'absorption transitoire de 2ET (DO = 1) dans l'acétonitrile ; Excitation 1 mJ à 355 nm. b) Comparaison entre le spectre possédant le plus grand retard (1500 ps) en femto/picoseconde et le premier spectre enregistré en nano/microseconde (0,5 μs). c) Déclin observé à 515 nm (noir) pour une excitation de 0,1 mJ et une DO de 0,5. La courbe en rouge représente l'ajustement par une exponentielle. d) Spectre final obtenu en régime nano/microseconde (64 μs).

Les spectres d'absorption transitoire nano/microsecondes ont été obtenus pour une solution de 2ET dans l'acétonitrile, saturée d'azote et de densité optique égale à 1 (Fig. 4.36). Aux temps courts (0,5 μs), on observe un fort signal négatif à 365 nm ainsi qu'une bande positive, plus large, située entre 435 et 650 nm, montrant deux maxima, l'un à 475 nm et l'autre à 550 nm (Fig. 4.36 a)). Ce spectre possède la même allure générale que celui obtenu pour de grands retards pompe-sonde en régime femto/picoseconde (Fig. 4.36 b)).

Ces deux signaux disparaissent de façon concomitante et laissent apparaître une bande positive, s'étalant entre 350 et 600 nm, exhibant un maximum à 395 nm et un fort épaulement à 500 nm (Fig. 4.36 d)). Ce spectre est atteint au bout de 32 μs et n'évolue plus par la suite. La

cinétique de disparition des deux bandes précédentes a été mesurée à 515 nm et est de $8,4 \pm 0,1 \mu\text{s}$ (*Fig. 4.36 c*), elle montre de plus un point isobestique à 425 nm.

4.2.2.4 Discussion

Le signal négatif, présent sur le spectre initial (0,8 ps), observé à 476 nm est assigné, par comparaison avec le spectre de fluorescence (*Fig. 4.33*), à l'émission stimulée de l'état excité S_1 par la sonde. Le signal négatif situé vers 408 nm, qui est tronqué par le dispositif expérimental, correspond, quant à lui, à l'absorption stationnaire de **2ET** et peut être assigné au blanchiment de la solution (*Fig. 4.33*). Pour des retards pompe-sonde au delà de 30 ps, les cinétiques de décroissance des signaux dus à l'émission stimulée et de la bande positive à 725 nm sont identiques. Nous avons donc attribué la large bande d'absorption présente entre 600 et 725 nm sur les premiers spectres à l'absorption de l'état S_1 vers les états S_n . Dès lors, la faible évolution spectrale observée pour des retards compris entre 0,8 et 30 ps peut traduire des phénomènes de relaxation de l'état S_1 . Le temps de vie de ce phénomène, mesuré à 585 nm, est de l'ordre de $1,3 \pm 0,3$ ps, temps compatible avec de la relaxation en solution.

À partir de 30 ps, la décroissance de l'absorption et de l'émission de l'état S_1 nous informe de son dépeuplement. Ce phénomène est entièrement achevé à 1400 ps. Le spectre présent à la fin de la disparition de S_1 ressemble à celui observé au début de l'évolution nano/microseconde ce qui montre qu'il ne s'est rien passé de significatif entre 1,5 et 500 ns. À 0,5 μs , le signal négatif présent à 365 nm correspond à l'absorption de l'état fondamental de **2ET** ce qui nous permet de l'assigner au blanchiment de la solution.

Le spectre final (64 μs) possède une large bande d'absorption entre 350 et 600 nm se situant dans le domaine d'absorption des mérocyanines obtenues en photolyse éclair et sous irradiation continue[5, 78]. Puisque l'ouverture de cycle a lieu dans le domaine picoseconde à partir de l'état S_1 , le signal de la forme ouverte du photochrome est présent dès le premier spectre à 0,5 μs . On peut donc soustraire cette contribution à l'ensemble de l'évolution spectro-cinétique (*Fig. 4.37*).

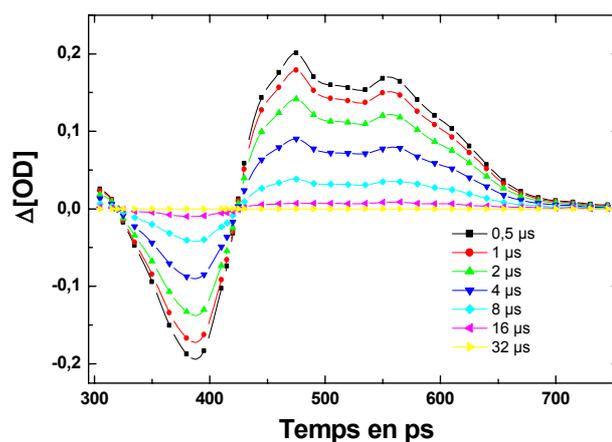


Fig. 4.37 : Spectres d'absorption transitoire où la contribution de la forme ouverte a été soustraite.

La bande positive située entre 435 et 650 nm peut être attribuée, par analogie avec les résultats obtenus pour **2AC**, et tenant compte du fait que sa cinétique est fortement dépendante de la concentration en oxygène, au premier état excité triplet de la forme fermée (T_{1FF}). On remarque que cette bande décroît avec la même cinétique que le signal dû au blanchiment ($8,4 \pm 0,1 \mu$ s). Ce blanchiment est donc associé à la présence de molécules à l'état triplet qui se relaxent vers l'état fondamental de la forme fermée et ne donnent lieu à aucune réactivité.

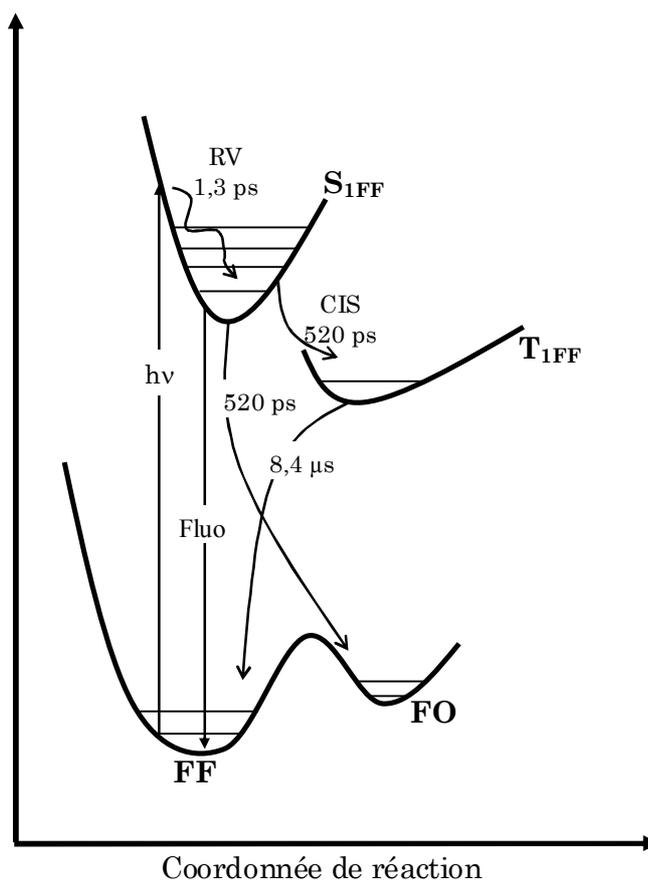


Fig. 4.38 : Schéma de désexcitation de l'état S_1 de **2ET** suite à une excitation laser ($h\nu$)

Sur la *Fig. 4.38* se trouve résumé le schéma de désexcitation de l'état S_1 de **2ET**. Il ressemble en tout point à celui obtenu pour le composé **2AC**, seuls les temps de vie des espèces mises en jeu sont différents ainsi que le rapport entre les trois voies de désactivation de l'état S_1 que sont le croisement intersystème, l'émission par fluorescence et la formation de photomérocyanine (réaction photochromique).

4.2.2.5 Influence du solvant.

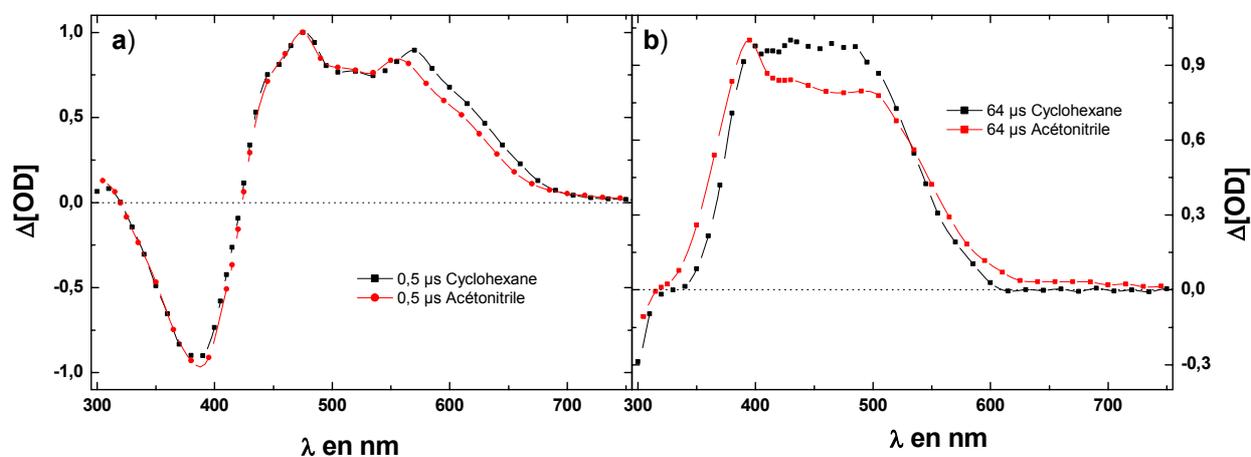


Fig. 4.39 : Spectres d'absorption transitoire obtenus dans le cyclohexane (noir) et dans l'acétonitrile (rouge) , pour des retards de a) 0,5 μs et b) 64 μs .

Encore une fois on observe très peu d'influence de la polarité du solvant sur l'évolution spectro-cinétique de **2ET**. On remarque aussi sur la *Fig. 4.39*, que les spectres d'absorption de l'état triplet et de la forme ouverte ne change presque pas avec la polarité du solvant. Ceci tend à confirmer que l'espèce fugace dans le domaine nano/microseconde est bien un état triplet et non un radical ou un ion.

4.2.3 3,3-Diphénylchromène substitué par un terthiophène en position 8 via une liaison éthylénique (3ET).

4.2.3.1 Absorption stationnaire

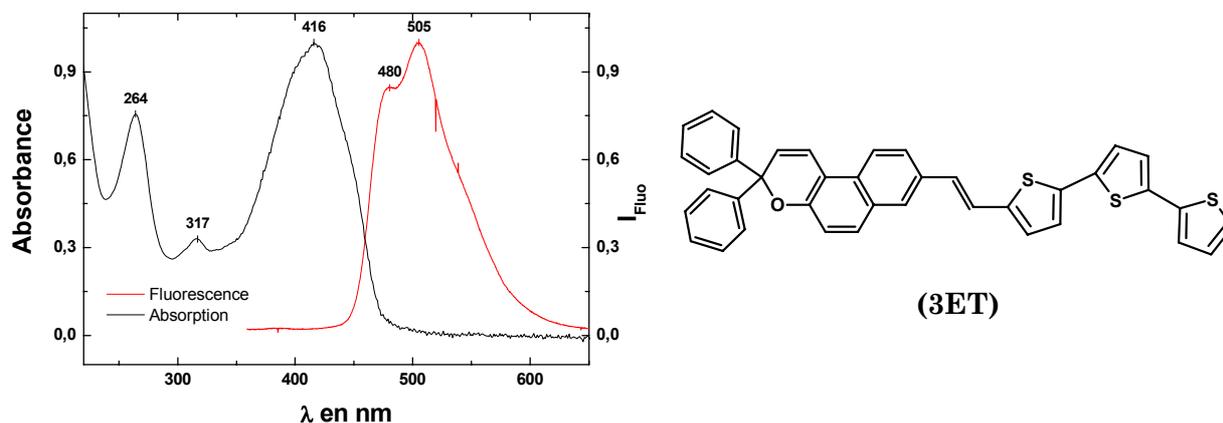


Fig. 4.40 : Spectres d'absorption stationnaire (noir) et de fluorescence (rouge) normalisés, de **3ET** dans l'acétonitrile.

Les spectres d'absorption et de fluorescence de **3ET**, présentés Fig. 4.40, ont été obtenus dans l'acétonitrile. L'absorption montre trois pics, un large et intense à 416 nm, un deuxième assez étroit à 264 nm et un dernier assez faible aux alentours de 317 nm. Le spectre de fluorescence montre une bande large à 505 nm exhibant un épaulement à 480 nm. La comparaison entre les spectres de fluorescence et d'absorption nous permet d'attribuer la bande centrée sur 416 nm à la transition S_0-S_1 . Ainsi, une excitation à 383 nm va peupler l'état excité S_1 de **3ET**.

L'allure générale du spectre d'absorption de **3ET** est la même que celle de **2ET**, **2AC**, et **3AC**. La bande d'absorption à 260 nm ne subit toujours pas de décalage, tandis que la bande principale subit un déplacement bathochrome de 20 nm par rapport à **3AC**. On s'attend à ce que l'évolution spectro-cinétique de **3ET** soit proche de celle observée pour **3AC**.

4.2.3.2 Absorption transitoire femto/picoseconde.

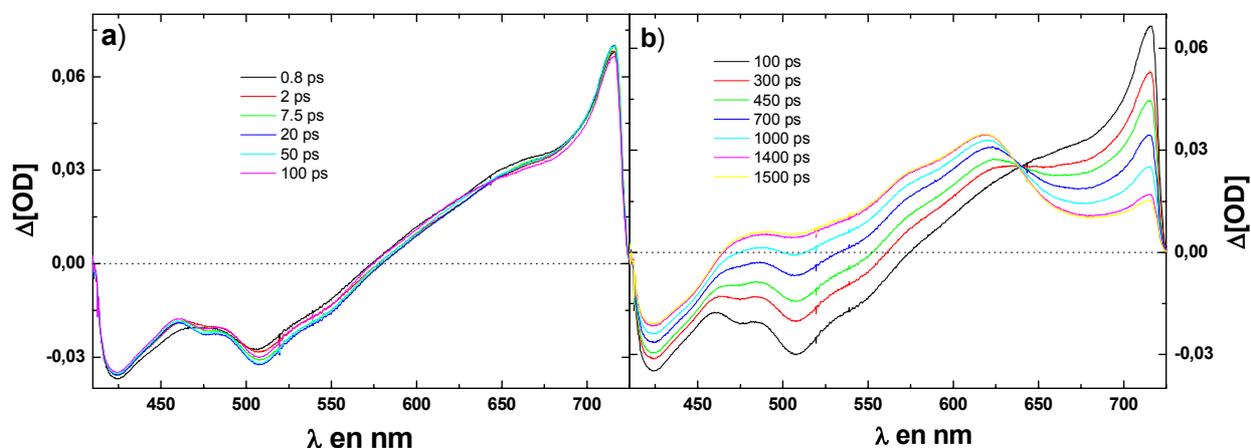


Fig. 4.41 : Spectres d'absorption transitoire de **3ET** dans l'acétonitrile pour une concentration de $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ M.L}^{-1}$; Excitation $5 \mu\text{J}$ à 383 nm.

Les spectres d'absorption transitoire femto/picoseconde de **3ET** ont été obtenus pour une excitation à 383 nm à une concentration de $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ M.L}^{-1}$ dans l'acétonitrile (Fig. 4.41). L'évolution spectro-cinétique de **3ET** dans le domaine femto/picoseconde ressemble fortement à celle de **2ET**. Les spectres obtenus pour des retards pompe-sonde faibles (0,8 à 100 ps), montrent deux signaux négatifs, l'un à 505 nm possédant des épaulements à 480 et 550 nm et l'autre à 420 nm. On observe aussi un fort signal positif dont le maximum apparaît comme étant supérieur à 725 nm, limite de détection de l'appareillage. Dans la fenêtre temporelle 0,8-100 ps, le spectre n'évolue quasiment pas.

À partir de 100 ps, ce spectre évolue spontanément vers un spectre final exhibant encore un des deux signaux négatifs, celui à 420 nm, et une forte bande d'absorption entre 470 et 720 nm, possédant un maximum à 620 nm et deux épaulements à 577 et à 490 nm. Un point isobestique est clairement mis en évidence vers 640 nm. Le temps caractéristique d'apparition de cette bande, mesurée à 505 nm, est égale à $710 \pm 20 \text{ ps}$ (Fig. 4.42).

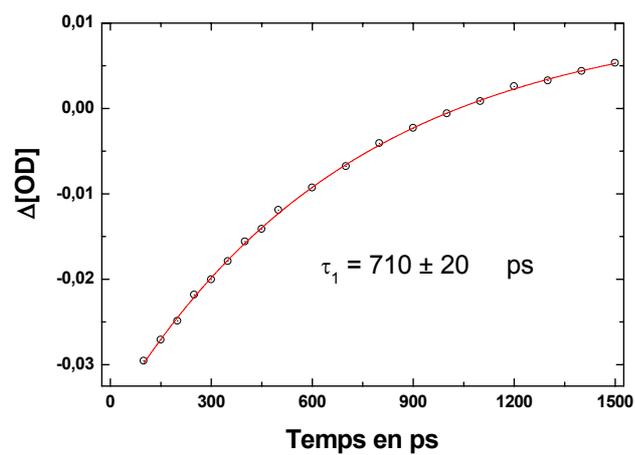


Fig. 4.42 : Cinétique extraite des spectres d'absorption transitoire de 3ET à 505 nm. La courbe en rouge représente l'ajustement par une exponentielle.

4.2.3.3 Absorption transitoire nano/microseconde.

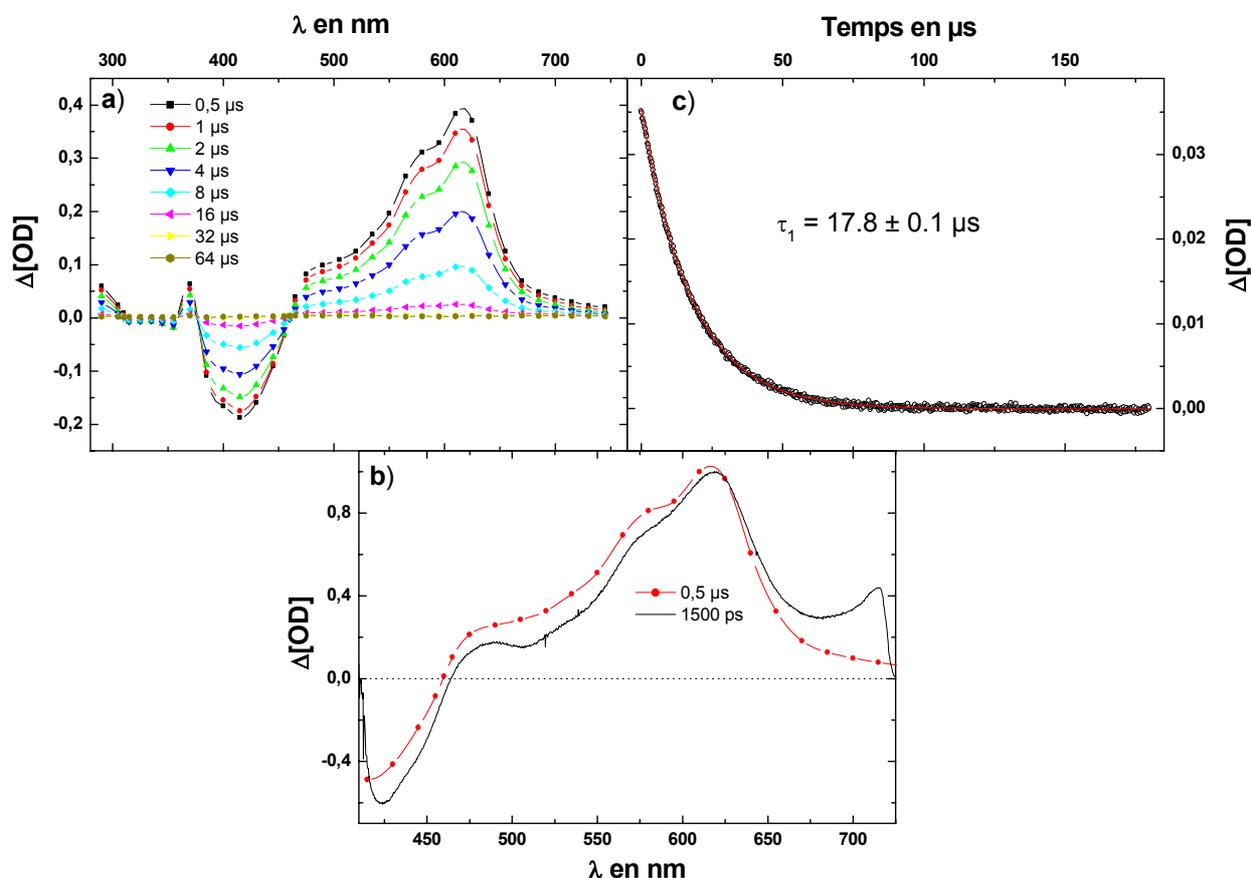


Fig. 4.43 : a) Spectres d'absorption transitoire de 3ET (OD = 0,5) dans l'acétonitrile ; Excitation : 1 mJ à 355 nm. b) Comparaison entre le spectre normalisé enregistré à 1500 ps (noir) avec l'expérience femto/picoseconde et celui enregistré à 0,5 μ s (rouge) avec l'expérience nano/microseconde. c) Déclin observé à 615 nm (noir), ajustement par une exponentielle (rouge).

Les spectres d'absorption transitoire nano/microseconde ont été obtenus pour une solution de 3ET dans l'acétonitrile saturée d'azote dont la densité optique était de 0,5. Dans les premiers temps, on observe un spectre possédant une bande large entre 475 et 700 nm montrant un maximum à 615 nm ainsi que deux épaulements à 580 et 490 nm. On remarque aussi un signal négatif centré sur 415 nm. Ce spectre correspond à celui obtenu pour de grands retards pompe-sonde en femto/picoseconde, excepté pour les longueurs d'onde supérieures à 675 nm. En dehors de cette zone spectrale, il n'y a donc pas d'évolution significative entre 1,5 et 500 ns.

Ces deux signaux disparaissent avec une cinétique de $17,8 \pm 0,1 \mu$ s à 615 nm. On observe aussi un point isobestique à 460 nm.

4.2.3.4 Discussion.

Tout d'abord, nous rappelons que le composé **3ET**, comme **3AC**, n'est pas photochrome. En régime femto/picoseconde, pour des retards pompe-sonde faibles, le signal négatif peut être décomposé en deux contributions. La bande centrée sur 505 nm correspond exactement au spectre de fluorescence de **3ET** et peut donc être attribuée à l'émission stimulée par l'impulsion de sonde de l'état S_1 vers l'état S_0 de **3ET**. Celle située aux alentours de 420 nm correspond au spectre d'absorption de **3ET** et peut être assignée au blanchiment de l'état fondamental S_0 de **3ET**. La bande d'absorption positive, quant à elle, ayant la même cinétique de disparition que le signal d'émission, peut-être attribuée à l'absorption de l'état S_1 vers les états S_n . Entre 0,8 et 100 ps, la très faible évolution du spectre d'absorption peut-être due à des phénomènes de relaxation de l'état S_{1FF} .

À partir de 100 ps, l'émission et l'absorption décroissent avec une cinétique de 710 ps pour laisser apparaître une bande d'absorption assez large stable entre 1,4 et 500 ns. L'état S_1 relaxe donc vers une nouvelle espèce dont l'évolution se situe dans le domaine nano/microseconde.

Le spectre à 0,5 μ s est encore composé du signal négatif à 415 nm correspondant au spectre d'absorption. On peut donc l'attribuer au blanchiment de l'état fondamental S_0 . La bande d'absorption associée à ce blanchiment peut être assignée, par analogie avec les études sur **2AC** et par le fait de sa très forte sensibilité à l'oxygène, au premier état excité triplet de la forme fermée du photochrome (T_{1FF}). Ces deux signaux disparaissent avec une cinétique commune de 17,8 μ s. Le spectre final étant nul, on peut affirmer que la population de l'état triplet se relaxe entièrement vers l'état fondamental de la forme fermée (S_{0FF}) et que, par conséquent, aucune réactivité n'a lieu à l'état triplet.

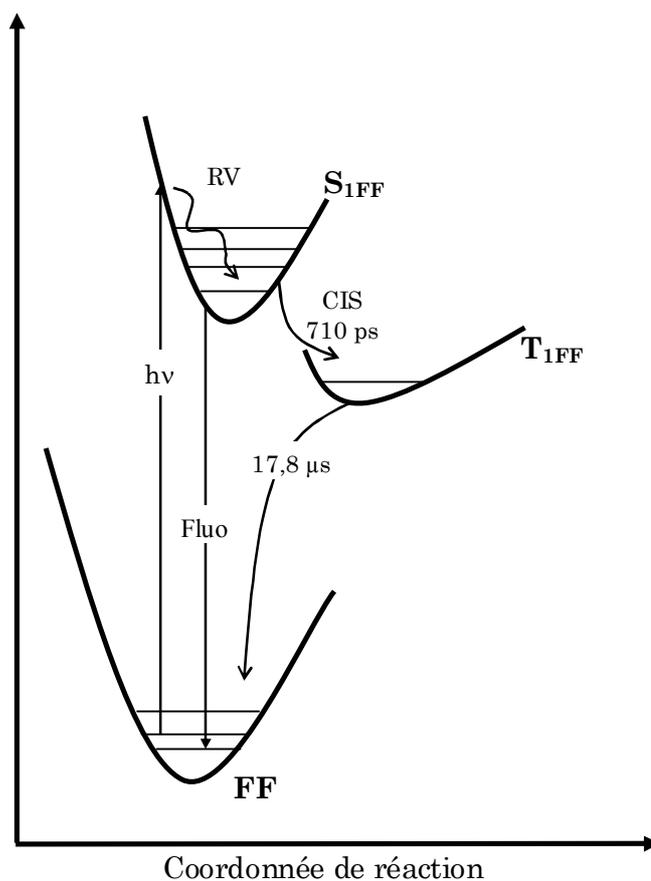


Fig. 4.44 : Schéma de relaxation de l'état S₁ de 3ET suite à une excitation lumineuse (hv).

Pour résumer, l'évolution spectro-cinétique du composé **3ET** est très proche de celle observée pour la molécule **3AC**. Principalement, deux voies de désexcitation sont présentes et observables, la fluorescence et le croisement intersystème. Ces deux voies désactivent l'état S₁ par un retour vers l'état fondamental de la forme fermée du photochrome, soit directement à partir de S₁FF soit via T₁FF. Ces mesures confirment définitivement le caractère non photochromique de **3ET**.

4.2.3.5 Influence du solvant.

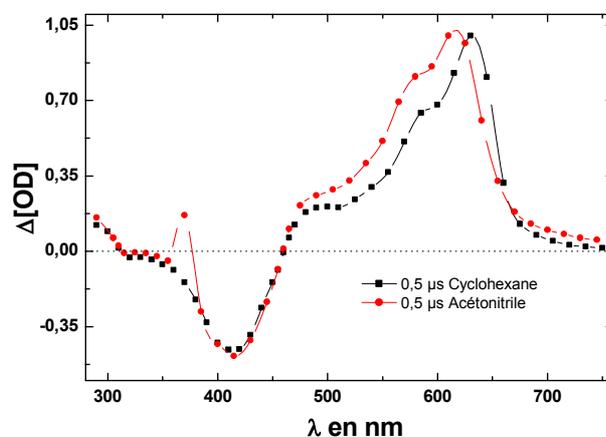


Fig. 4.45 : Spectres d'absorption transitoire normalisés de 3ET obtenus dans le cyclohexane (noir) et l'acétonitrile (rouge) à 0,5 μ s.

L'évolution spectro-cinétique n'est pas, d'une manière générale, influencée par la polarité du solvant. Le spectre d'absorption de l'état triplet voit son maximum déplacé de 15 nm vers le rouge dans le cyclohexane comme pour 3AC.

4.2.4 Conclusion : Influence de la longueur de la chaîne pour les composés à liaison éthylénique

L'étude comparative de ces trois molécules va nous permettre de comprendre l'influence de la longueur de la chaîne polythiophénique sur le photochromisme de cette famille de composés, lorsque cette chaîne est reliée à la partie naphthopyrane via une jonction éthylénique. Pour cette étude nous allons nous appuyer sur plusieurs grandeurs caractéristiques décrites dans le paragraphe 4.1.5 et rassemblées dans le *Tableau 4.2*.

	n	λ_{Fluo} (nm)	ϵ_{FFm} (L.M ⁻¹ .cm ⁻¹)	λ_{maxS1} (nm)	τ_{S1} (ps)	λ_{maxT1} (nm)	$R_{\text{T/FO}}$
1ET	1	--	13 000	440	0,4 ± 0,1	--	0
2ET	2	470	27 000	> 725	520 ± 10	475	3,45
3ET	3	505	26 000	> 725	710 ± 20	615	∞

Tableau 4.2 : Récapitulatif des données expérimentales et trouvées dans la littérature pour la série des nET[5, 78].

En premier lieu, on remarque, comme pour la série de nAC, que ϵ_{FFm} , λ_{Fluo} , λ_{maxS1} et λ_{maxT1} augmentent avec la longueur de la chaîne oligothiophénique (**n**). On déduit les mêmes

choses que pour la série des nAC, à savoir que d'une part, la chaîne est mise en jeu dans la transition $S_0 - S_1$, et que d'autre part, l'énergie des états excités S_1 et T_1 diminue avec n . À longueur de chaîne égale, on remarque aussi que λ_{Fluo} subit un déplacement vers le rouge dans le cas de la liaison acétylénique. On peut donc déduire que l'énergie de l'état S_1 est plus faible dans la série des nET que dans la série des nAC, à longueur de chaîne équivalente. Ceci est en accord avec le fait qu'une liaison éthylénique est d'avantage conjuguant qu'une liaison acétylénique, et permet une délocalisation électronique plus grande.

On remarque ensuite une forte ressemblance entre les spectres d'absorption des états excités S_1 et T_1 de 2AC et de 2ET, ainsi qu'entre ceux de 3AC et 3ET (Fig. 4.46). Ces spectres ne ressemblent pas respectivement à ceux obtenus pour le bithiophène (2T) (Fig. 2.3, Fig. 2.4) et le terthiophène (3T) (Fig. 2.5). On peut en conclure que, comme pour 2AC et 3AC, la configuration électronique des états S_1 et T_1 de 2ET et de 3ET n'est pas confinée sur la chaîne oligothiophénique mais est distribuée sur la chaîne, la liaison et la partie naphthopyrane.

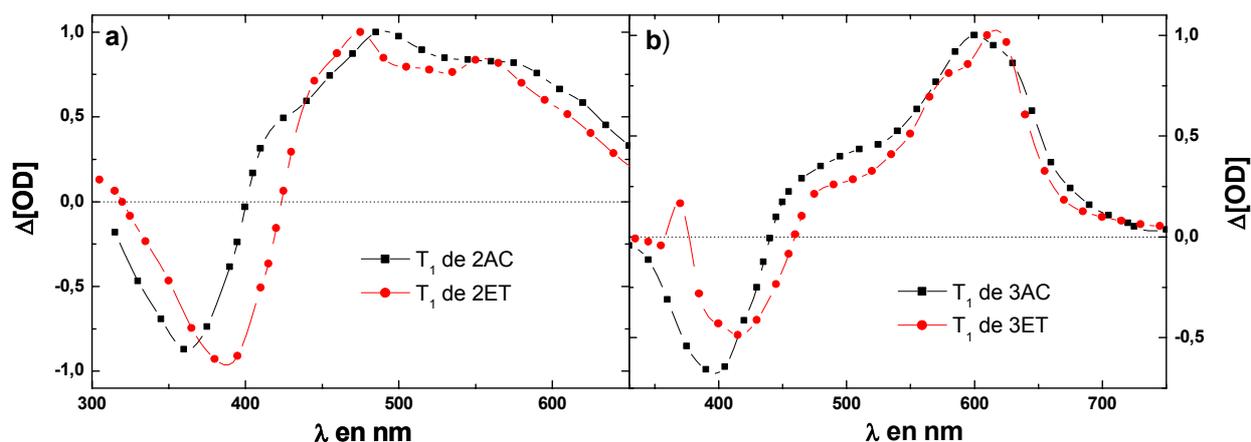


Fig. 4.46 : Comparaison des spectres d'absorption des états excités triplets (T_1) de a) 2AC et 2ET, et de b) 3AC et 3ET, dans l'acétonitrile.

Comme dans nous l'avons vu pour 1AC, le temps de vie de l'état S_1 de 1ET est désactivé par la réaction d'ouverture de cycle. Il est ainsi égal à 0,4 ps. La réaction d'ouverture de cycle est donc tellement rapide qu'elle ne laisse pas les autres processus s'effectuant à partir de l'état S_1 (fluorescence, croisement intersystème) se faire.

Lorsque n est égal à 2, l'énergie de l'état S_1 est plus faible, et délocalisée sur une plus grande longueur. Il y a donc moins d'énergie disponible pour réaliser l'ouverture de cycle, et celle-ci se fait plus difficilement. Cela se traduit par l'augmentation du temps de vie de l'état S_1 (τ_{S_1}) d'un facteur 1000. Il devient assez long pour se désexciter de manière radiative et on

observe alors un spectre de fluorescence. Il est probable que, comme l'énergie de l'état S_1 baisse, l'écart d'énergie entre les état S_1 et T_1 diminue aussi. Ainsi, la désactivation de l'état S_1 par croisement intersystème devient possible, et on observe, lors de l'évolution spectrocinétique de **2ET**, l'absorption d'un état excité triplet T_{1FF} . Cela se traduit par une augmentation du rapport $R_{T/FO}$. L'énergie de l'état S_1 de **2ET** étant plus faible que celle de **2AC**, il est logique que le rapport $R_{T/FO}$ soit plus important dans les cas de **2ET**. On observe un facteur 3 entre ces deux rapports.

Enfin, pour **3ET**, où n est égal à 3, l'énergie de l'état S_1 est encore plus faible et plus délocalisée que pour **2ET** et **3AC**. Aussi, comme pour le composé **3AC**, l'énergie de l'état S_1 atteint le seuil où elle devient trop faible pour engendrer l'ouverture de cycle. Le composé **3ET** n'est donc pas photochrome. L'état S_1 de **3ET** n'est plus désactivé que par croisement intersystème et par émission de fluorescence. Ce composé n'est donc pas photochrome.

4.3 Influence d'une chaîne oligothiophénique substituée via une jonction de type ester.

4.3.1 3,3-Diphénylchromène substitué par un thiophène en position 8 via une liaison de type ester (**1ES**).

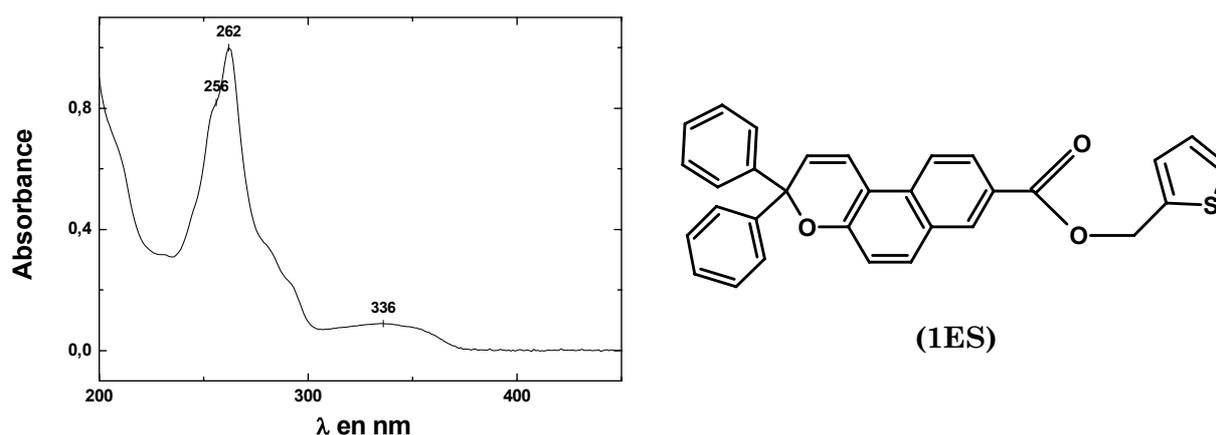


Fig. 4.47 : Spectre d'absorption stationnaire normalisé de **1ES** en solution dans l'acétonitrile.

Sur la *Fig. 4.47* est présenté le spectre d'absorption stationnaire de **1ES** dans l'acétonitrile. On remarque une forte bande d'absorption bien résolue aux alentours de 262 nm possédant un épaulement à 256 nm. Une bande plus large et d'intensité beaucoup plus faible, centrée sur

336 nm, est également observée en accord avec la littérature[5, 78]. Pour des longueurs d'onde supérieures à 370 nm, ce spectre d'absorption est nul. L'excitation laser devra donc se faire à 266 nm, et, à cette longueur d'onde, aucune fluorescence n'a pu être enregistrée.

Le spectre d'absorption de **1ES** est différent de celui de **0AC** (Fig. 4.1), **1AC** (Fig. 4.7) et **1ET** (Fig. 4.27). On retrouve pourtant, comme dans les trois spectres précédents une forte bande d'absorption aux alentours de 260 nm, mais, entre 300 et 400 nm les spectres des précédentes molécules montraient une forte absorption. Il est donc possible que l'évolution spectro-cinétique de **1ES** soit différente de celle de **0AC**, **1AC** et **1ET**.

4.3.1.1 Absorption transitoire femto/picoseconde.

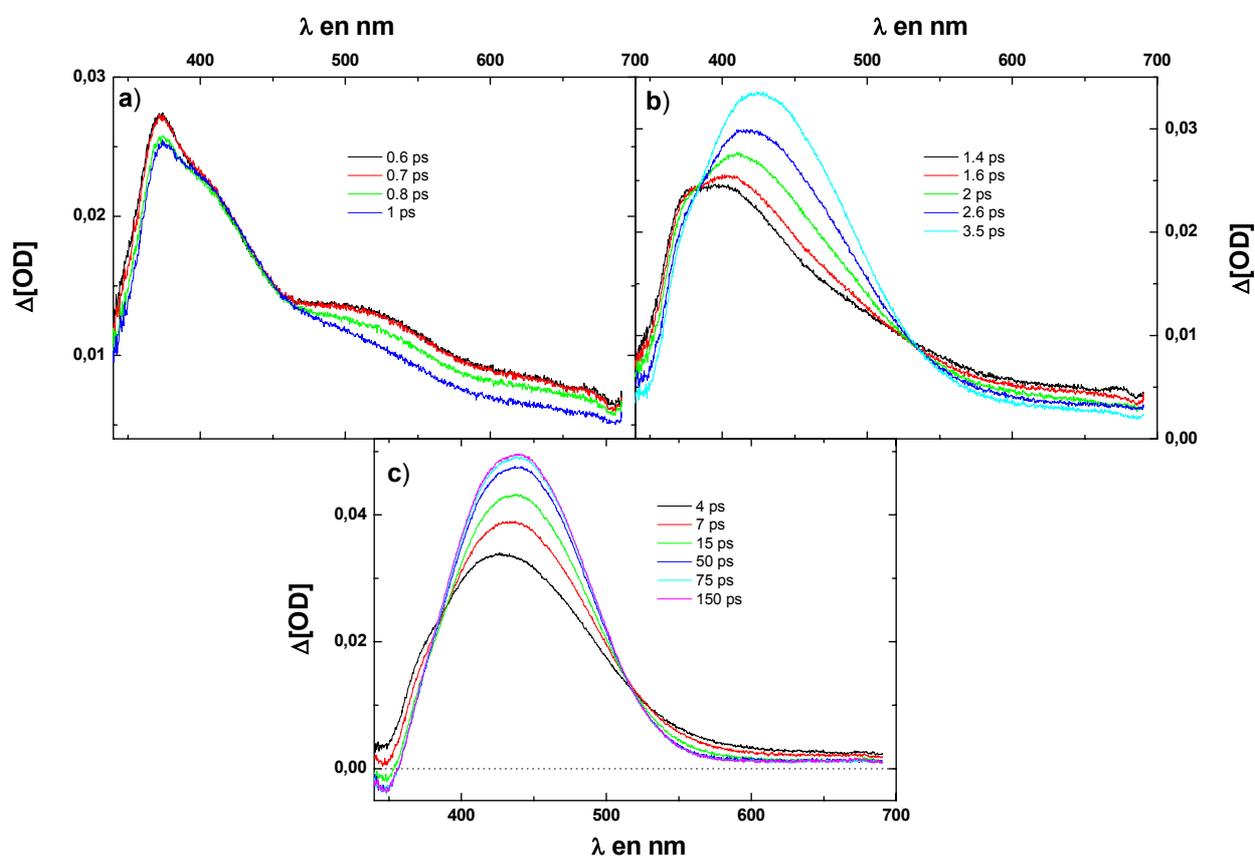


Fig. 4.48 : Spectres d'absorption femto/picoseconde de 1ES $2,5 \cdot 10^{-4}$ M.L $^{-1}$ dans l'acétonitrile ; Excitation : 10 μ J à 266 nm.

Les spectres d'absorption transitoire femto/picoseconde de **1ES** ont été obtenus pour une excitation à 266 nm et pour une concentration de $2,5 \cdot 10^{-4}$ M.L $^{-1}$ dans l'acétonitrile (Fig. 4.48). L'évolution spectro-cinétique femto/picoseconde peut se décomposer en trois temps. Pour des retards faibles entre la pompe et la sonde (0,6 à 1 ps), on observe un spectre large entre 375 et 700 nm qui évolue très faiblement (Fig. 4.48 a)). Pour des retards situés entre 1,4 et 3,5 ps, on

observe la croissance rapide d'une bande centrée sur 425 nm, ainsi que la présence d'un point isobestique à 532 nm (*Fig. 4.48 b*). Le temps caractéristique du déclin du spectre initial, mesuré à 532 nm, est égale à $0,3 \pm 0,1$ ps (*Fig. 4.49 a*). La croissance de la bande à 425 nm se fait en environ $2,2 \pm 0,3$ ps (*Fig. 4.49 b*). Enfin pour des retards plus longs, on remarque une augmentation de la densité optique de cette bande, un déplacement de son maximum de 420 à 440 nm, ainsi qu'un rétrécissement concomitant de sa largeur (*Fig. 4.48 c*). Le temps caractéristique de cette évolution est de 22 ± 4 ps (*Fig. 4.49 b*), et la présence d'un point isobestique est observé à 513 nm. À partir de 75 ps, le spectre n'évolue plus.

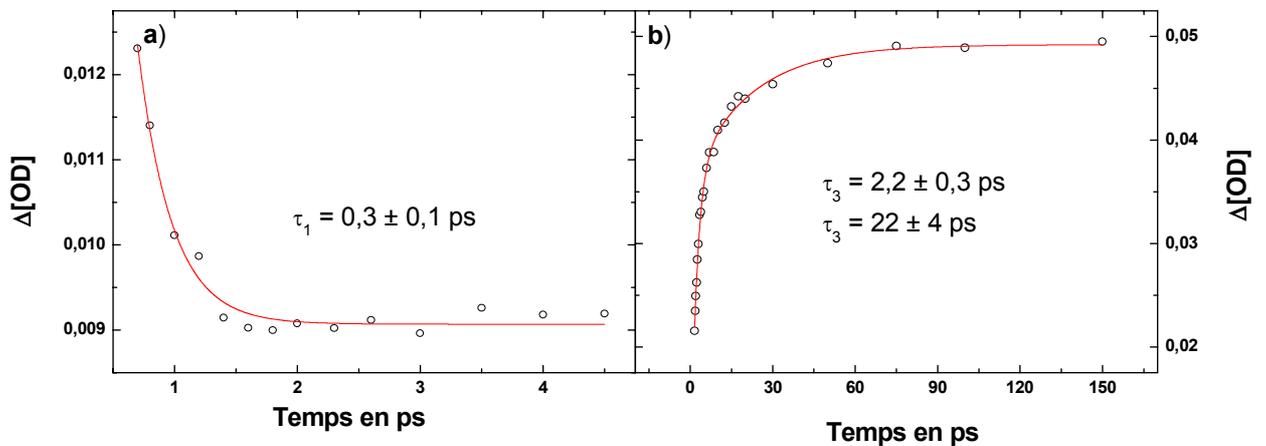


Fig. 4.49 : Cinétiques extraites des spectres d'absorption transitoire de 1ES à a) 532 nm et b) 440 nm. Les traits pleins, en rouge, représentent l'ajustement par a) une et b) deux exponentielles.

4.3.1.2 Absorption transitoire nano/microseconde.

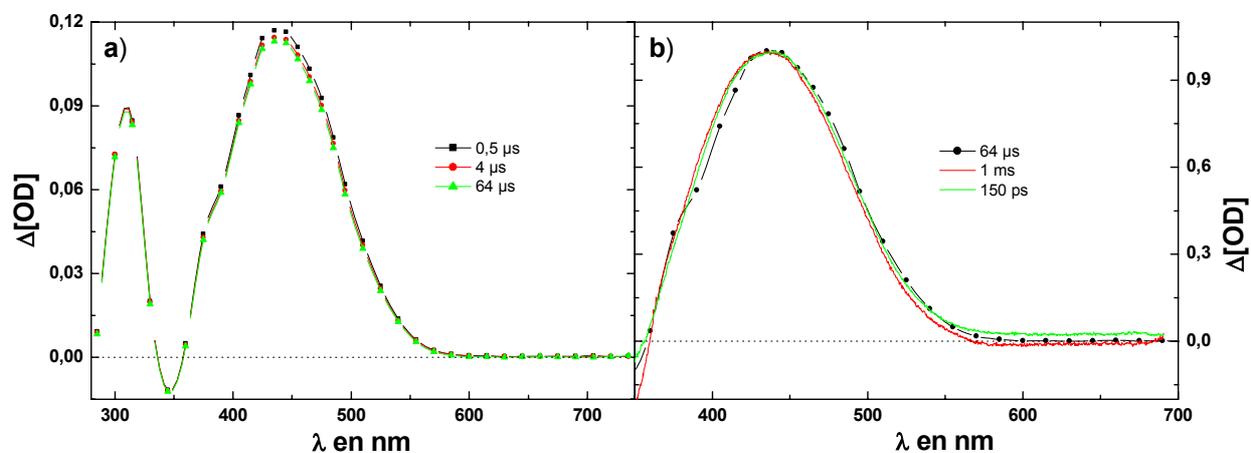


Fig. 4.50 : a) Spectres d'absorption transitoire de **1ES** ($DO = 1$) dans l'acétonitrile ; Excitation : 1 mJ à 266 nm. b) Comparaison entre les spectres normalisés enregistrés à 150 ps (vert) et 1 ms (rouge) avec l'expérience femto/picoseconde et celui obtenu à 64 μ s avec l'expérience nano/microseconde.

Les spectres d'absorption transitoire de **1ES** ont été obtenus dans l'acétonitrile, pour une solution de DO égale à 1 et saturée d'azote (*Fig. 4.50*). Dès la fin de l'impulsion laser, une bande centrée sur 440 nm, déjà présente à 150 ps (*Fig. 4.50 b*), est visible et reste stable jusqu'à la milliseconde. On remarque aussi un "trou" à 345 nm dans cette bande d'absorption ainsi qu'une très légère décroissance au maximum de la DO . Cette décroissance est insensible à la concentration d'oxygène.

4.3.1.3 Discussion.

Nous allons encore une fois procéder par analogie pour interpréter les différents résultats obtenus pour **1ES**. En effet, l'évolution spectro-cinétique de ce composé est comparable à celle observée pour **0AC**, **1AC**, **1ET**, et donc à celle décrite dans la littérature pour **CHRS** [72, 75]. La partie du spectre la plus facile à identifier reste la bande, centrée sur 440 nm, que l'on voit croître jusqu'à 75 ps. Au delà de ce temps, l'absorption n'évolue plus et correspond en tout point à l'absorption de la forme ouverte du photochrome observée sous irradiation continue ou en photolyse à éclair[4, 5, 78].

Le spectre initial (0,8 ps) peut être attribué par analogie à l'état excité singulet de plus basse énergie de la forme fermée (**S₁FF**). On a vu que ce spectre évolue avec une cinétique de 0,3 ps. Le résultat de cette évolution est supposé être l'isomère cisoïde de la forme ouverte (**CIS**), comme il a été proposé pour les molécules homologues. Il est impossible de distinguer

les spectres de S_{1FF} et de CIS , de plus cette dernière espèce fugace évolue spontanément vers une des formes ouvertes du photochrome. Cette étape se caractérise par la présence d'un point isobestique à 432 nm et par une cinétique de 2,2 ps.

Comme pour les composés cités précédemment, une étude cinétique de la croissance de la bande centrée sur 440 nm montre un caractère biexponentiel. De plus, le point isobestique observé au cours de cette évolution se déplace de 15 nm vers le bleu. Des études du retour thermique ont montré qu'il existe un équilibre entre les deux isomères transoïdes TT et TC (FO_1 et FO_2) de la forme ouverte[4, 5]. Nous proposons donc d'assigner le temps long de cette évolution (22 ± 4 ps) à l'obtention d'un équilibre thermique entre FO_1 et FO_2 . Le mécanisme décrivant le photochromisme de $1ES$ est représenté schématiquement *Fig. 4.51*.

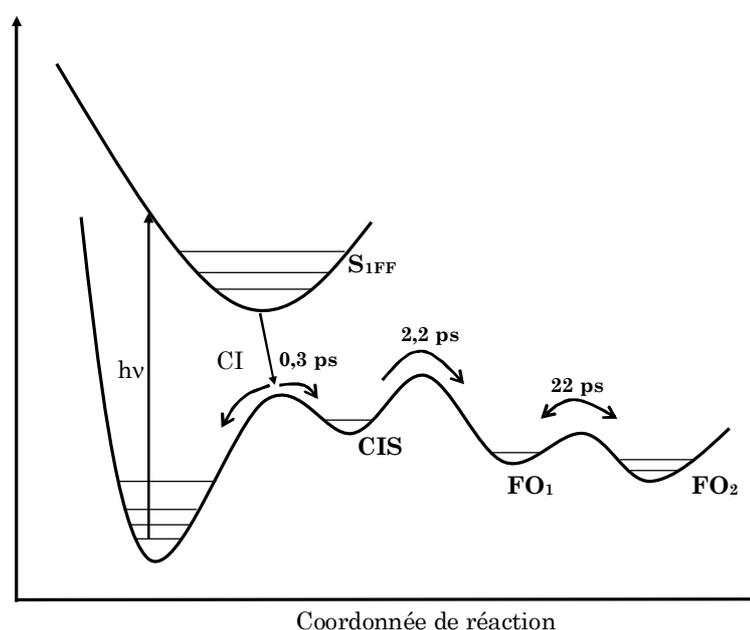


Fig. 4.51 : Schéma de relaxation de l'état S_1 de $1ES$ suite à une excitation lumineuse ($h\nu$).

4.3.1.4 Influence du solvant.

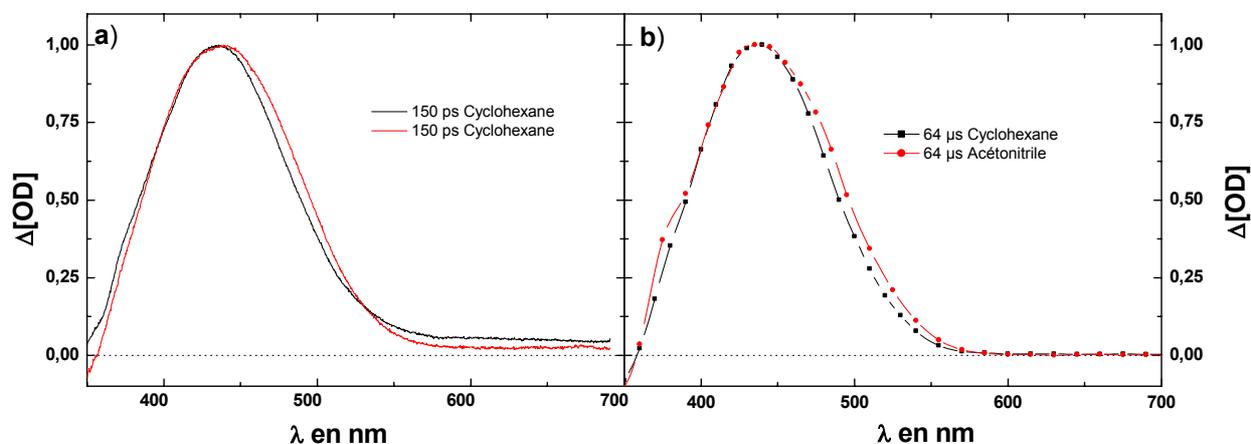


Fig. 4.52 : Spectres d'absorption transitoire normalisés obtenus dans le cyclohexane (noir) et dans l'acétonitrile (rouge) pour un retard de a) 150 ps et b) 64 μ s.

Des expériences similaires ont été également réalisées dans un solvant apolaire (cyclohexane). Aucune différence concernant le mécanisme d'ouverture n'a pu être mise en évidence. Les temps caractéristiques de la formation des différentes espèces mises en jeu sont sensiblement identiques. On remarque toutefois une très légère différence sur le spectre des formes ouvertes qui apparaît plus étroit dans le cyclohexane que dans l'acétonitrile (*Fig. 4.52*). Ceci peut être dû à un léger déplacement de l'équilibre thermique entre \mathbf{FO}_1 et \mathbf{FO}_2 ou à des interactions spécifiques des formes ouvertes avec le solvant différentes.

4.3.2 3,3-Diphénylchromène substitué par un bithiophène en position 8 via une liaison de type ester (2ES).

4.3.2.1 Absorption stationnaire

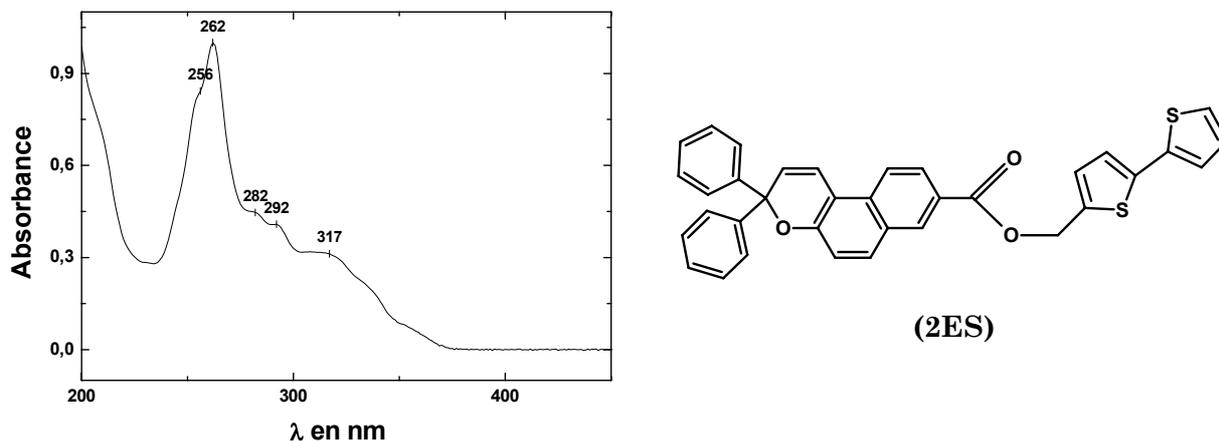


Fig. 4.53 : Spectre d'absorption stationnaire normalisé de 2ES en solution dans l'acétonitrile.

La Fig. 4.53 présente le spectre d'absorption stationnaire de 1ES dans l'acétonitrile. On remarque une forte bande d'absorption bien résolue aux alentours de 262 nm possédant un épaulement à 256 nm. Trois autres bandes sont observées à 282, 292 et 317 nm. Pour des longueurs d'onde supérieures à 370 nm, le spectre d'absorption devient nul. Ces observations sont en accord avec la littérature [5, 78]. 1ES n'absorbe pas à 383 nm, nous devons donc utiliser une excitation à 266 nm. À cette longueur d'onde, aucun signal de fluorescence n'a pu être détecté.

Le spectre d'absorption de 1ES ressemble à ceux obtenus pour 0AC, 1AC et 1ET (Fig. 4.1, Fig. 4.7 et Fig. 4.27). On s'attend à ce que son évolution spectro-cinétique soit semblable à celle observée pour ces trois molécules.

4.3.2.2 Absorption transitoire femto/picoseconde.

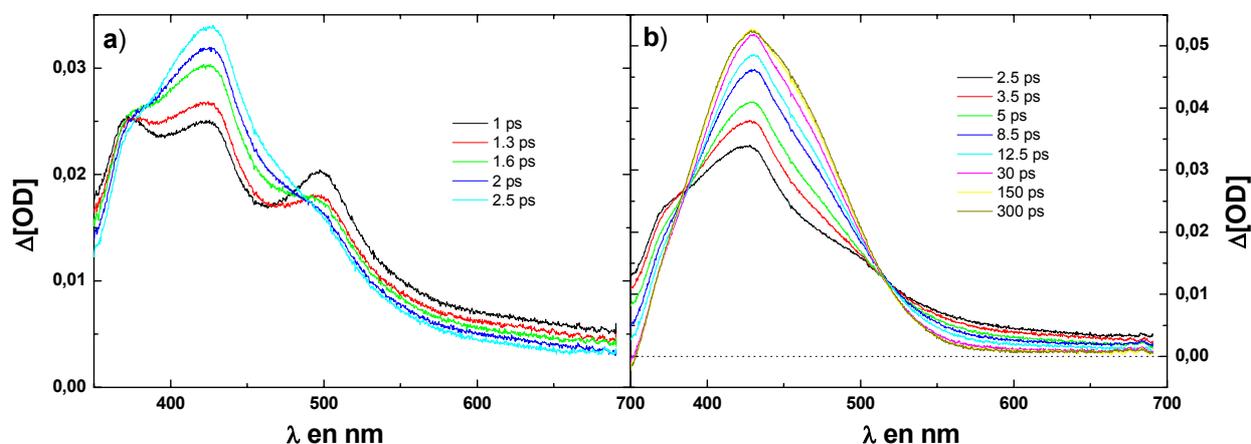


Fig. 4.54 : Spectres d'absorption transitoire femto/picoseconde de **2ES** $2,5 \cdot 10^{-4}$ M.L⁻¹ dans l'acétonitrile. Excitation : 7 μ J à 266 nm.

Les spectres d'absorption transitoire femto/picoseconde de **2ES** ont été obtenus pour une solution de $2,5 \cdot 10^{-4}$ M.L⁻¹ dans l'acétonitrile et pour une excitation à 266 nm (Fig. 4.54). À temps court (1 ps), le spectre initial est composé d'une bande large s'étendant entre 400 et 650 nm montrant deux maxima à 425 et 500 nm. Pour des retards compris entre 1 et 2,5 ps, le maximum à 500 nm disparaît peu à peu pour ne devenir qu'un faible épaulement, tandis que le maximum à 425 nm augmente sensiblement. Durant cette évolution, on peut voir un point isobestique aux alentours de 490 nm (excepté pour le spectre à 1 ps) (Fig. 4.54 a)).

À partir de 2,5 ps, on observe la croissance d'une bande d'absorption bien résolue à 430 nm ainsi qu'un point isobestique à 510 nm (Fig. 4.54 b)).

L'étude du déclin à 510 nm nous permet de déterminer le temps caractéristique de la première évolution (τ_1) qui est égal à $0,5 \pm 0,1$ ps (Fig. 4.55 a)). L'ajustement de la cinétique croissante à 430 nm révèle, un caractère biexponentiel, avec deux temps caractéristiques, l'un (τ_2) de $4,5 \pm 0,4$ ps et l'autre (τ_3) de 40 ± 10 ps (Fig. 4.55 b)).

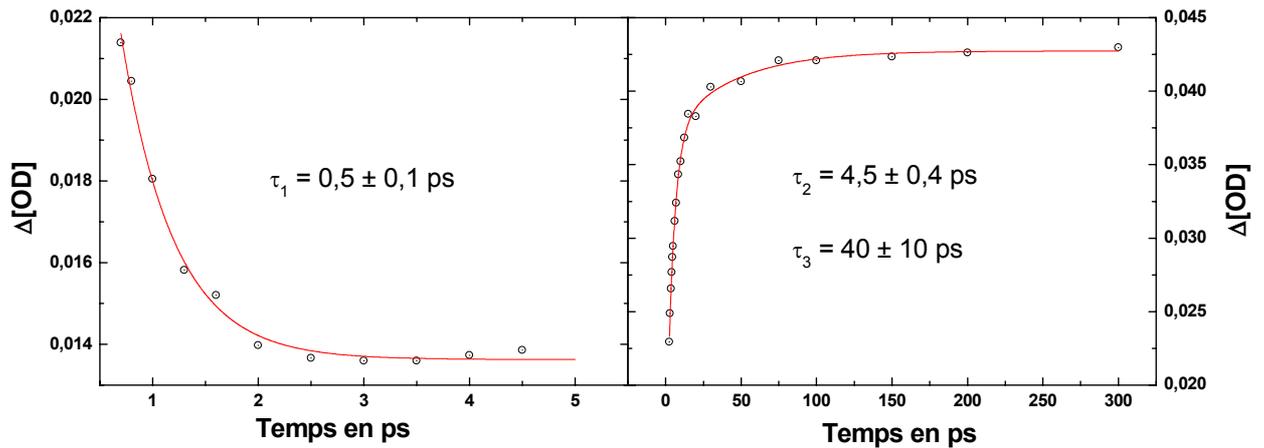


Fig. 4.55 : Cinétiques extraites des spectres d'absorption transitoire de 1ES à a) 510 nm et b) 430 nm. Les traits pleins représentent l'ajustement par a) une et b) deux exponentielles.

4.3.2.3 Absorption transitoire nano/microseconde.

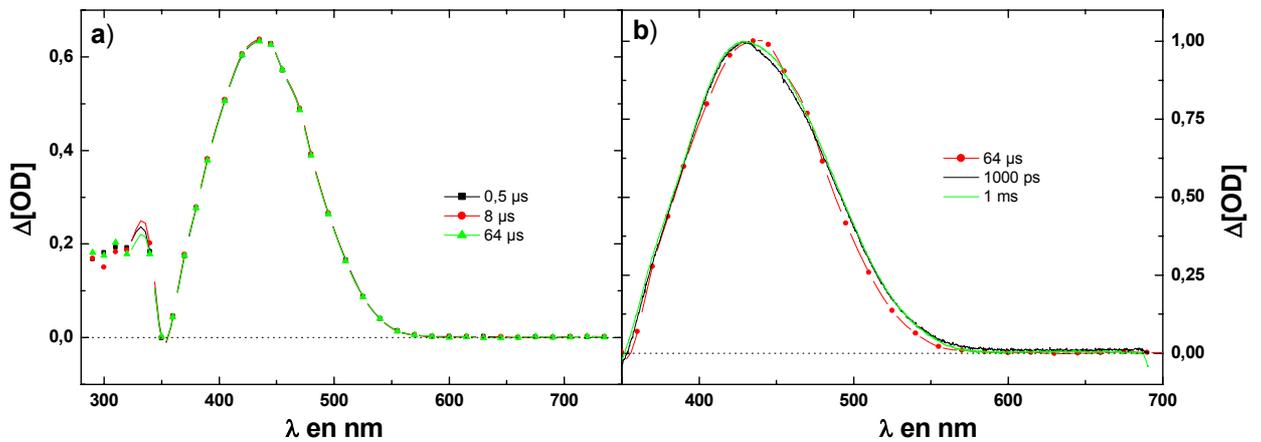


Fig. 4.56 : a) Spectres d'absorption transitoire de 2ES (DO = 1) dans l'acétonitrile. Excitation : 1 mJ à 355 nm. b) Comparaison entre les spectres normalisés enregistrés à 1000 ps (noir) et à 1 ms (vert) avec l'expérience femto/picoseconde et celui obtenu à 0,5 μ s (rouge) avec l'expérience nano/microseconde.

Les spectres d'absorption nano/microseconde ont été obtenus pour une solution de **2ES** saturée d'azote et dont la densité optique était égale à 1 (Fig. 4.56). Comme pour **1ES**, aucune évolution spectro-cinétique n'est observée entre 0,5 et 64 μ s (Fig. 4.56 a)). La bande d'absorption, centrée sur 430 nm, apparue en régime femtoseconde reste stable jusqu'à la milliseconde.

4.3.2.4 Discussion.

L'étude réalisée par absorption transitoire sur **2ES** dans l'acétonitrile nous indique que l'évolution spectro-cinétique de ce composé se fait uniquement à l'échelle femto/picoseconde. Le spectre large obtenu observé pour des retards pompe-sonde courts (1 ps) peut être attribué, par analogie avec les résultats sur **0AC** et avec ceux de précédentes études sur **CHRS** [72, 75], à l'absorption du premier état excité singulet (**S_{1FF}**). Cet état se relaxe en 0,5 ps (τ_{S1}) vers un deuxième état dont le spectre est difficilement discernable de celui de **S_{1FF}** du fait de la croissance, à partir de 2,5 ps, d'une forte bande d'absorption à 430 nm. Toujours par analogie, on se propose d'attribuer le deuxième composé possédant un temps de formation de 0,5 ps à l'isomère cisoïde de la forme ouverte (**CIS**).

La bande, centrée à 430 nm, est caractéristique de l'absorption de la photomérocyanine dans les solvants polaires, mesurée sous irradiation continue et en photolyse à éclair[4, 5, 78]. Nous pouvons donc l'assigner aux deux isomères transoïdes de la forme ouverte du composé (**FO₁** et **FO₂**). L'étude cinétique de la montée de l'absorption à 430 nm montre deux temps. Le premier, de 4,5 ps, décrit la formation du premier des isomères transoïdes de la forme ouverte (τ_{FO}). Pour expliquer le deuxième temps, il faut tenir compte du fait qu'il a été mis en évidence un équilibre entre les deux isomères transoïdes de la forme ouverte (**FO₁** et **FO₂**) [4, 5]. Aussi le temps observé de 40 ps (τ_{iso}) est le temps nécessaire à l'obtention de cet équilibre thermique. Il est entièrement atteint à partir de 150 ps. Un schéma représentatif du photochromisme de **2ES** suite à une excitation lumineuse est présenté *Fig. 4.57*.

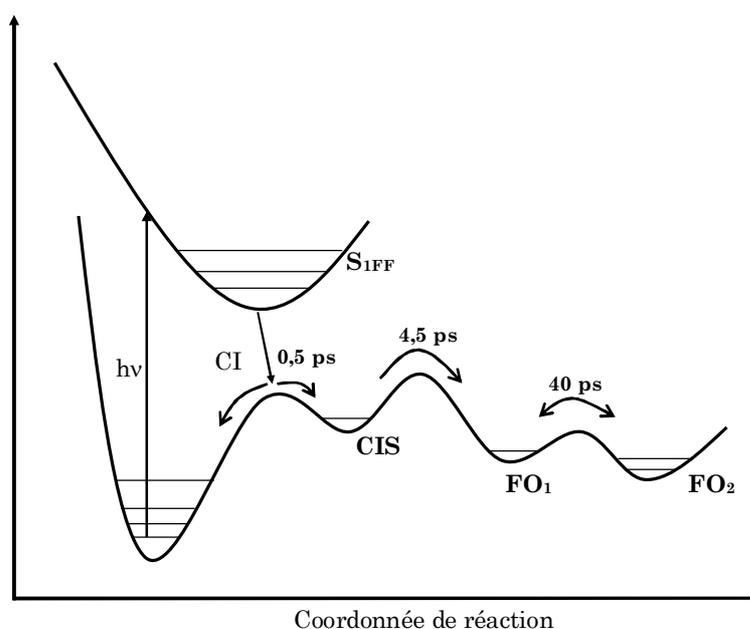


Fig. 4.57 : Schéma réactionnel consécutif à l'excitation lumineuse ($h\nu$) de **2ES**.

Ce schéma est identique à celui proposé pour **1ET**. Cependant, les temps caractéristiques sont globalement deux fois plus longs.

4.3.2.5 Influence du solvant.

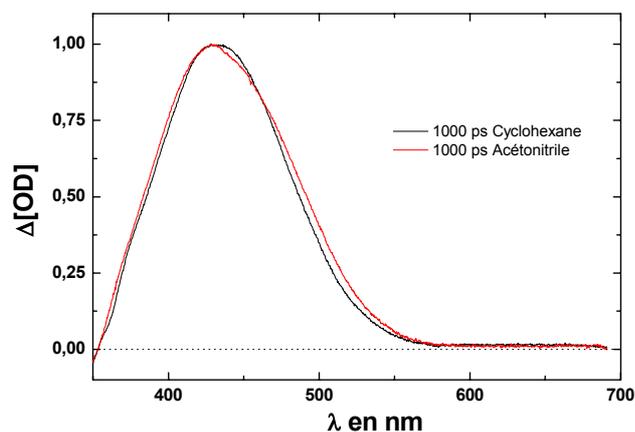


Fig. 4.58 : Spectres d'absorption transitoire normalisés de 2ES obtenus dans le cyclohexane (noir) et dans l'acétonitrile (rouge) pour un retard pompe sonde de 1000 ps.

Des expériences en solvant apolaire (cyclohexane) ont aussi été menées pour ce composé. L'évolution spectro-cinétique ne s'en trouve pas changée, seuls les temps caractéristiques des différents intermédiaires varient. En ce qui concerne l'absorption de la forme ouverte, aucun décalage n'a pu être observé entre solvant polaire et apolaire (*Fig. 4.58*).

4.3.3 3,3-Diphénylchromène substitué par un terthiophène en position 8 via une liaison de type ester (3ES).

4.3.3.1 Absorption stationnaire

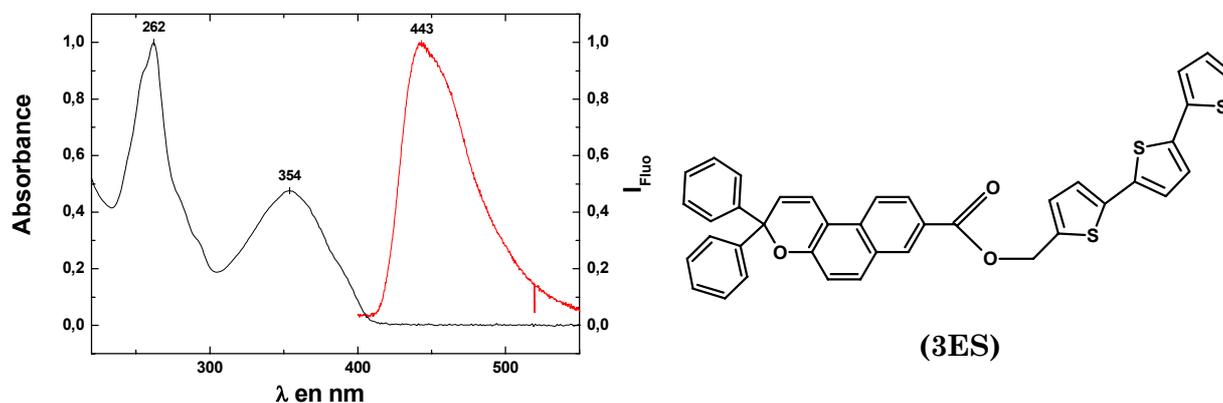


Fig. 4.59 : Spectres d'absorption stationnaire (noir) et de fluorescence (rouge) normalisés de **3ES** en solution dans l'acétonitrile.

Les spectres d'absorption et de fluorescence de **3ES** dans l'acétonitrile sont présentés *Fig. 4.59*. Le spectre d'absorption montre deux bandes se recouvrant légèrement, l'une assez large à 354 nm et l'autre, plus étroite, à 262 nm. Les valeurs de ces maxima sont en accord avec celles relatées dans la littérature[5, 78]. Pour des longueurs d'onde supérieures à 405 nm, ce spectre s'éteint. On remarque que **3ES** absorbe suffisamment pour être excité à 383 nm. L'allure du spectre d'absorption est la même que celle de **2AC**, **3AC**, **2ET** et **3ET** (*Fig. 4.13*, *Fig. 4.21*, *Fig. 4.33* et *Fig. 4.40*).

Le spectre de fluorescence, quant à lui, ne montre qu'une seule bande centrée sur 443 nm. On peut assigner la bande d'absorption centrée sur 354 nm à la transition $S_0 - S_1$. Excité **3ET** à 383 nm va donc mettre en jeu cette transition.

Enfin, il faut rappeler qu'il a été montré que les entités thiophéniques greffées via une jonction de type ester ne participent pas à la délocalisation du système π du naphthopyrane[5]. Le spectre du composé **3ES** est donc la somme des spectres du naphthopyrane et du terthiophène. La bande centrée à 354 nm correspond au spectre d'absorption du bithiophène (*Fig. 2.2*). Ainsi, l'état excité S_1 de **3ES** devrait être localisé sur la chaîne oligothiophénique. On s'attend donc à ce que son évolution spectro-cinétique ressemble à celle du terthiophène (**3T**) (*Fig. 2.5*).

4.3.3.2 Absorption transitoire femtoseconde.

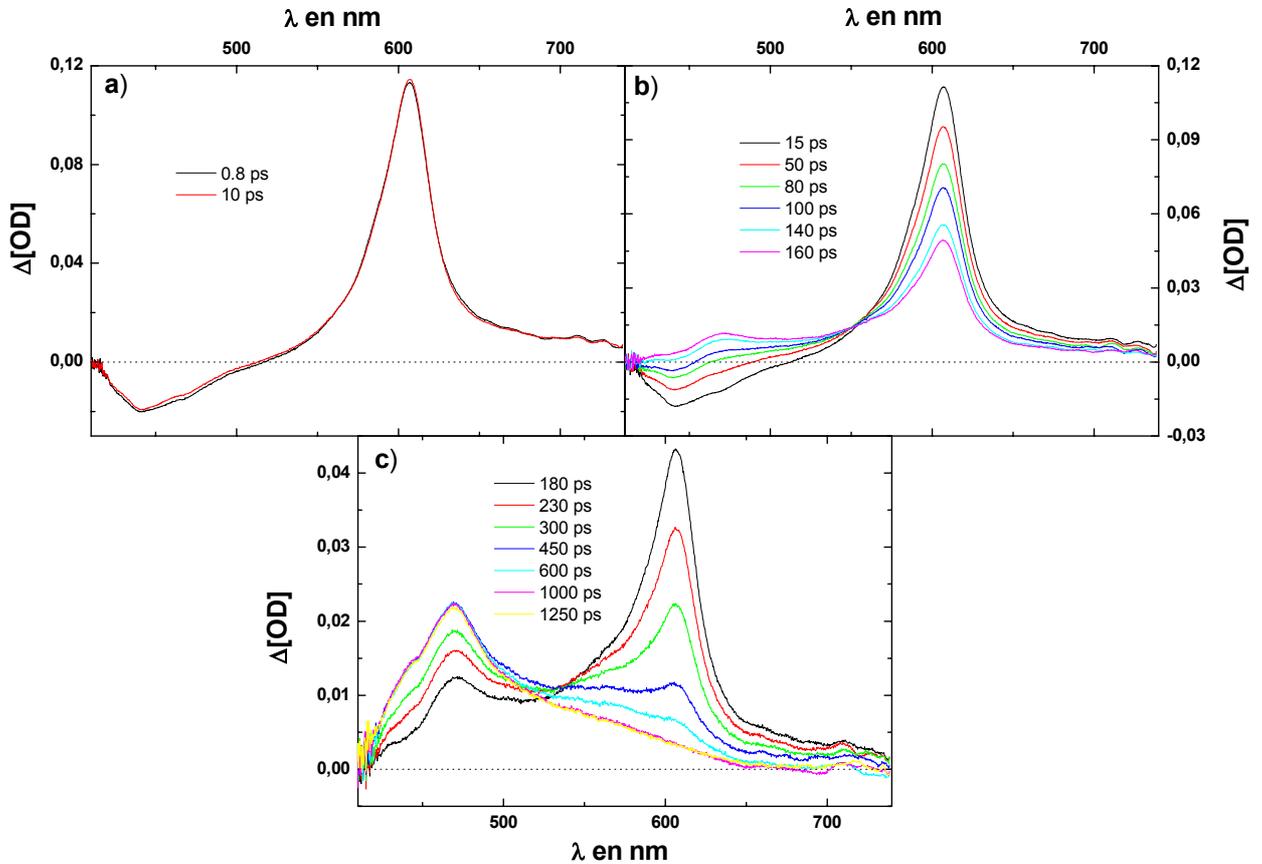


Fig. 4.60 : Spectres d'absorption femto/picoseconde de 3ES $2,5 \cdot 10^{-4}$ M.L $^{-1}$ dans l'acétonitrile ; Excitation : 1 μ J à 383 nm.

Les spectres d'absorption femto/picoseconde de 3ES ont été obtenus dans l'acétonitrile pour une excitation à 383 nm et pour une concentration de $2,5 \cdot 10^{-4}$ M.L $^{-1}$. Pour des retards entre la pompe et la sonde inférieurs à 10 ps, aucune évolution spectro-cinétique n'est observable. Le spectre est composé d'une forte bande positive et bien résolue centrée sur 605 nm et d'un signal négatif, plus faible et plus large, montrant un maximum à 440 nm (Fig. 4.60 a)).

Après 10 ps, ces deux signaux disparaissent avec un temps caractéristique de 166 ± 4 ps à 605 nm (Fig. 4.61). Un point isobestique est observé à 555 nm (Fig. 4.60 b)). Cette évolution se poursuit jusqu'à l'obtention d'un large spectre positif exhibant un maximum à 470 nm ainsi qu'un léger épaulement à 560 nm.

Il faut enfin noter que le point isobestique n'est visible que jusqu'à 160 ps. Ensuite, on remarque que la croissance de la bande à 470 nm se termine alors que la bande à 605 nm n'a pas fini de décroître (Fig. 4.60 c)).

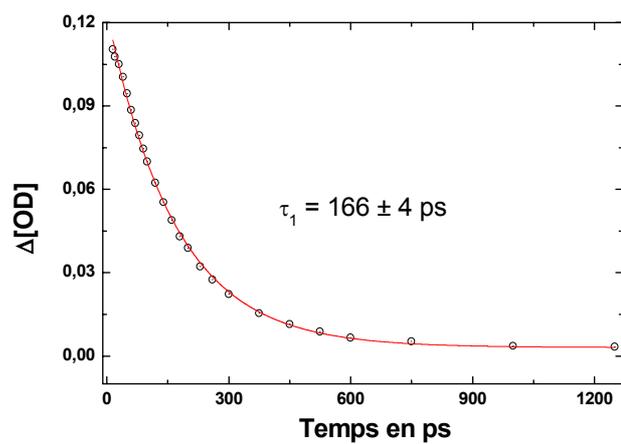


Fig. 4.61 : Cinétique extraite des spectres d'absorption transitoire de 3ES à 605 nm. La courbe pleine en rouge l'ajustement par une exponentielle.

4.3.3.3 Absorption transitoire nano/microseconde.

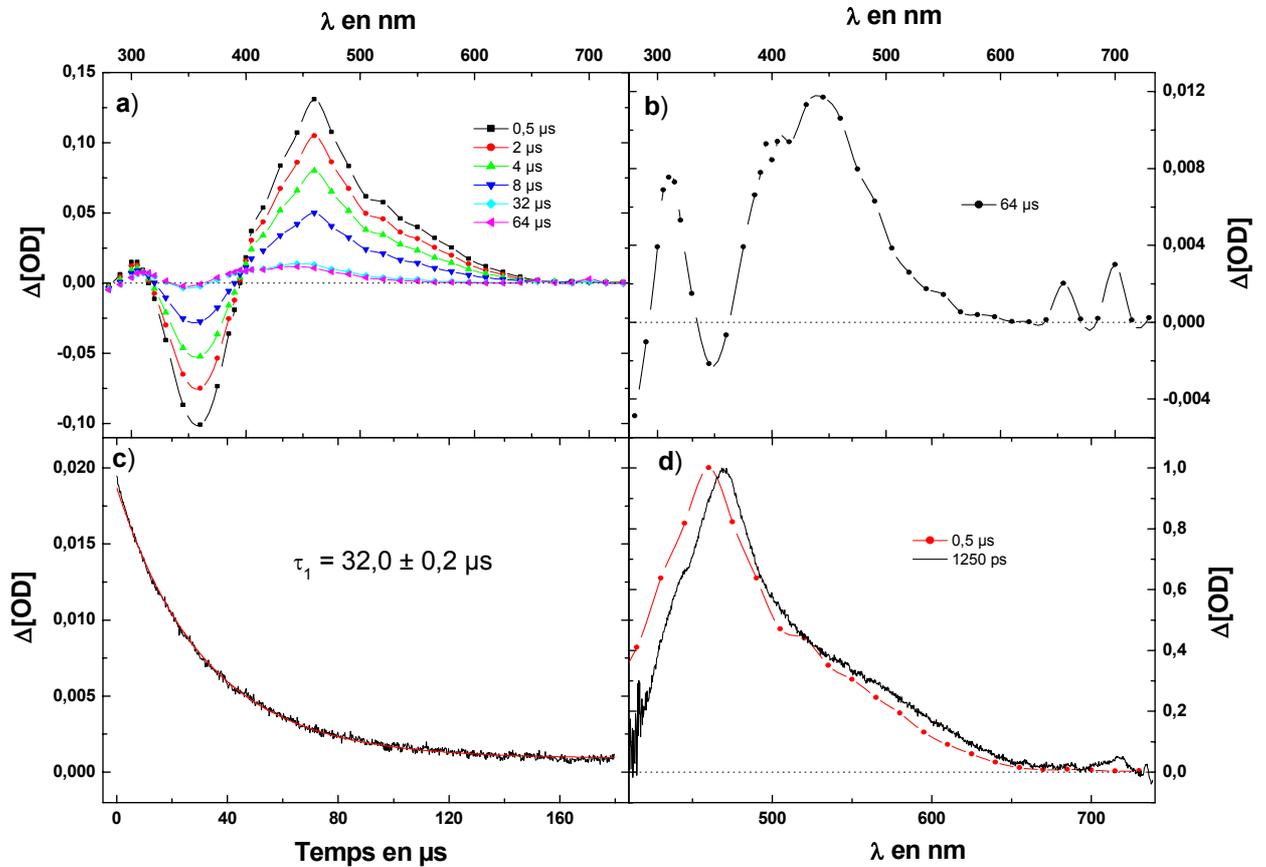


Fig. 4.62 : a) Spectres d'absorption transitoire de 3ES (DO = 1) dans l'acétonitrile ; Excitation : 1 mJ à 355 nm. b) Spectre final nano/microseconde obtenu à 64 μs . c) Déclin de l'absorbance observé à 525 nm pour une excitation de 0,1 mJ (point en noir), et ajustement par une exponentielle (courbe pleine en rouge). d) Comparaison entre le spectre normalisé obtenu à 1250 ps (noir) avec l'expérience femto/picoseconde et celui enregistré à 0,5 μs (rouge) avec l'expérience nano/microseconde.

Les spectres d'absorption transitoire nano/microseconde de 3ES ont été obtenus pour une solution saturée d'azote dans l'acétonitrile et de densité optique égale à 1 (Fig. 4.62). Le spectre aux temps courts (0,5 μs) correspond bien à celui obtenu pour le retard le plus grand entre la pompe et la sonde en femto/picoseconde (1250 ps). Seul un léger décalage vers le rouge d'environ 10 nm qui peut être dû à une différence d'étalonnage entre les deux appareillages est observé (Fig. 4.62 d)). Ce spectre est bien composé d'une bande à 470 nm et d'un faible épaulement à 560 nm. De plus, on observe aussi un signal négatif centré sur 355 nm (Fig. 4.62 a)).

Ces deux signaux disparaissent avec une cinétique de $32,0 \pm 0,2 \mu\text{s}$ à 525 nm (*Fig. 4.62 c*), et en montrant un point isobestique à 395 nm. Le spectre final est composé d'une bande assez faible et assez large exhibant un maximum aux alentours de 440 nm (*Fig. 4.62 b*).

4.3.3.4 Discussion.

Nous avons vu précédemment que pour des retards inférieurs à 10 ps, le spectre ne montrait aucune évolution. Dans cette fenêtre temporelle, le signal négatif à 440 nm correspond en tout point au spectre de fluorescence de **3ES**. Nous pouvons donc attribuer cette contribution à l'émission stimulée par la sonde de l'état S_1 vers l'état fondamental de la forme fermée du photochrome (S_{OFF}). À partir de 10 ps, l'émission et la forte bande positive disparaissent avec la même cinétique. Nous attribuerons alors par la suite la bande d'absorption centrée sur 605 nm à l'absorption de l'état S_1 vers les états S_n . Ainsi la décroissance de ces deux bandes traduit le dépeuplement de l'état S_1 . À la fin de l'expérience femto/microseconde, l'état S_1 est entièrement dépeuplé et une ou plusieurs nouvelles espèces apparaissent. La durée de vie de S_1 est de 166 ps.

Le bon accord observé entre le spectre à 1250 ps et celui à 0,5 μs (*Fig. 4.62 d*) nous informe qu'aucune évolution notable ne s'est produite dans cette fenêtre temporelle.

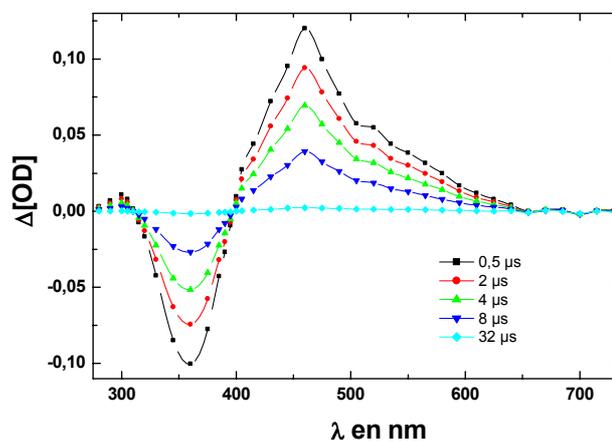


Fig. 4.63 : Spectres d'absorption transitoire où la contribution de la forme fermée a été soustraite.

L'évolution des spectres nano/microseconde de **3ES** montre clairement la présence de deux espèces. La première observée à temps court, correspond à la bande d'absorption à 470 nm et montre un déclin tout au long de l'expérience. Le signal négatif à 355 nm montre la même décroissance. Il correspond exactement au spectre d'absorption stationnaire de **3ES** ; on peut

l'attribuer au blanchiment de l'état fondamental par la formation de cette espèce. Une étude cinétique nous a permis d'observer que son déclin était fortement dépendant de la concentration en oxygène. Pour cette raison, et par analogie avec les études faites sur le composé **2AC**, nous attribuons cette espèce au premier état excité triplet de la forme fermée (**T_{1FF}**).

La deuxième espèce est caractérisée par le spectre final. Celui-ci montre une bande d'absorption à 440 nm, typique du domaine d'absorption des photomérocyanines. En accord avec les études précédentes réalisées sur ce composé, en photolyse à éclair ou sous irradiation continue, nous attribuons cette dernière espèce à la forme ouverte du photochrome (**FO**) [5, 78].

On suppose enfin que, comme c'est le cas pour les composés déjà étudiés précédemment, la forme ouverte provient de l'état **S₁**. Elle est donc présente dès le premier spectre à 0,5 μ s et n'évolue plus par la suite. Nous pouvons donc en soustraire la contribution tout au long de l'expérience nano/microseconde (*Fig. 4.63*). On remarque que le repeuplement de l'état fondamental est complet. La présence d'un point isobestique nous permet de conclure que la totalité de la population de **T_{1FF}** se relaxe vers l'état fondamental de la forme fermée.

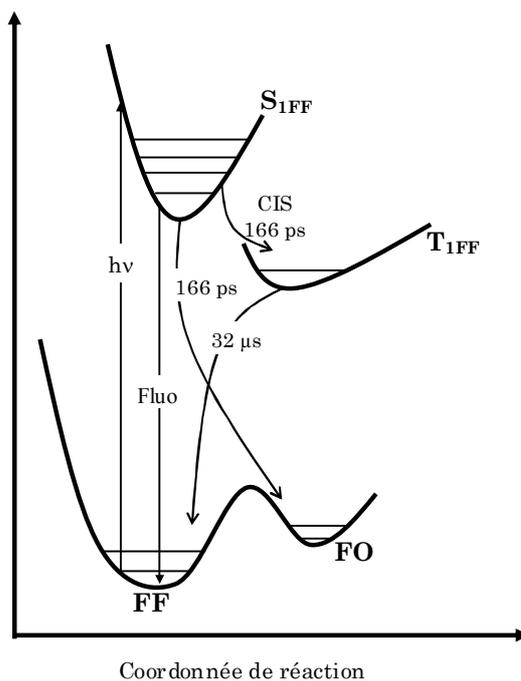


Fig. 4.64 : Schéma de relaxation de S₁ de 3ES suite à une excitation lumineuse (hv).

En résumé, comme dans le cas de **2AC** et **2ET**, trois voies de désexcitation de l'état **S₁** de la forme fermée ont pu être mises en évidence pour **3ES**. Une voie émissive où, par fluorescence, **S_{1FF}** se relaxe vers l'état fondamental de la forme fermée. Une voie réactive menant à la formation de photomérocyanine (**FO**) et enfin, une voie où, par croisement intersystème, **S_{1FF}** se

relaxe vers l'état triplet T_1 de la forme fermée, lui-même se relaxant vers l'état fondamental de la forme fermée.

4.3.3.5 Influence du solvant.

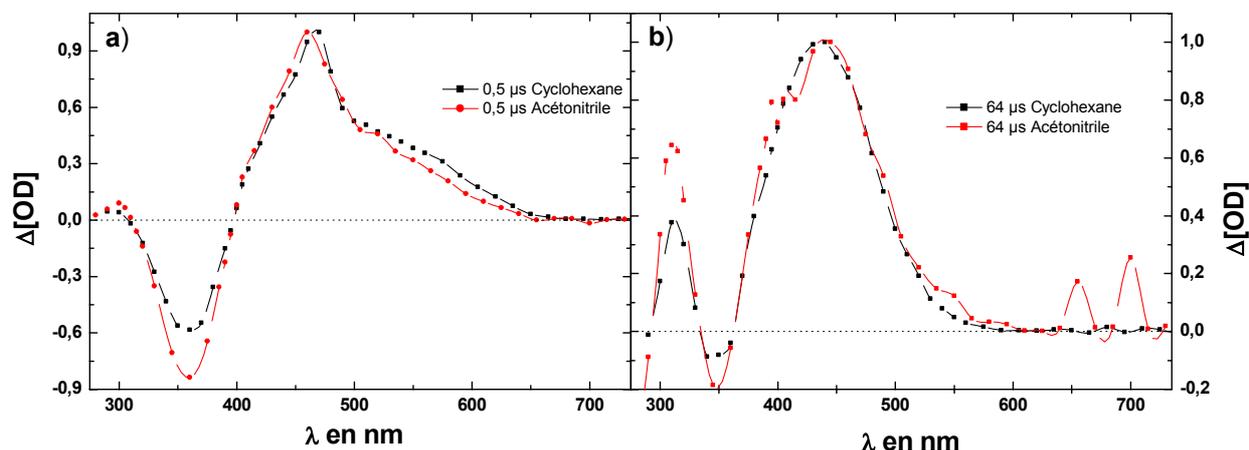


Fig. 4.65 : Spectres d'absorption transitoire normalisés de 3ES obtenus dans le cyclohexane (noir) et dans l'acétonitrile (rouge) pour des temps de a) 0,5 μ s et b) 64 μ s.

Une étude en fonction de la polarité du solvant a également été effectuée sur ce composé. On peut voir *Fig. 4.65* que les spectres d'absorption du triplet T_{1FF} et de la forme ouverte du photochrome ne sont pas modifiés par la polarité du solvant. De même, les cinétiques et l'évolution spectro-cinétique en général restent inchangées.

4.3.4 Influence de la longueur de la chaîne pour la liaison de type ester.

L'influence de la longueur d'une chaîne oligothiophénique liée par une jonction de type ester sur le photochromisme des naphthopyranes peut être comprise en s'appuyant sur quelques grandeurs récapitulées dans le *Tableau 4.3*. Ces grandeurs ont toutes été explicitées précédemment (§4.1.5).

	n	λ_{Fluo} (ps)	ϵ_{FFm} ($L.M^{-1}.cm^{-1}$)	λ_{maxFO} (ps)	λ_{maxS1} (ps)	τ_{S1} (ps)	$R_{T/FO}$
1ES	1	--	3 900	440	<375	$0,3 \pm 0,1$	0
2ES	2	--	9 900	430	375, 425	$0,5 \pm 0,1$	0
3ES	3	443	17 300	440	605	166 ± 4	8,85

Tableau 4.3 : Récapitulatif des données expérimentales et trouvées dans la littérature pour la série des nET[5, 78].

Pour la série de composés **nES**, il a été démontré dans de précédentes études que la chaîne oligothiophénique ne participait pas à la délocalisation du système électronique π du naphthopyrane[5, 78]. λ_{maxFO} ne varie donc pas avec la longueur de la chaîne, et on en déduit que la configuration électronique des formes ouvertes est localisée sur le naphthopyrane.

Pour les composés **1ES** et **2ES**, l'état S_1 est désactivé par la réaction d'ouverture de cycle. Son temps de vie est donc très faible et égal à 0,3 et 0,5 ps respectivement. Les autres processus s'effectuant à partir de S_1 (fluorescence et croisement intersystème) n'ont pas le temps d'avoir lieu. La même évolution est observée pour les composés **0AC**, **1AC** et **1ET**.

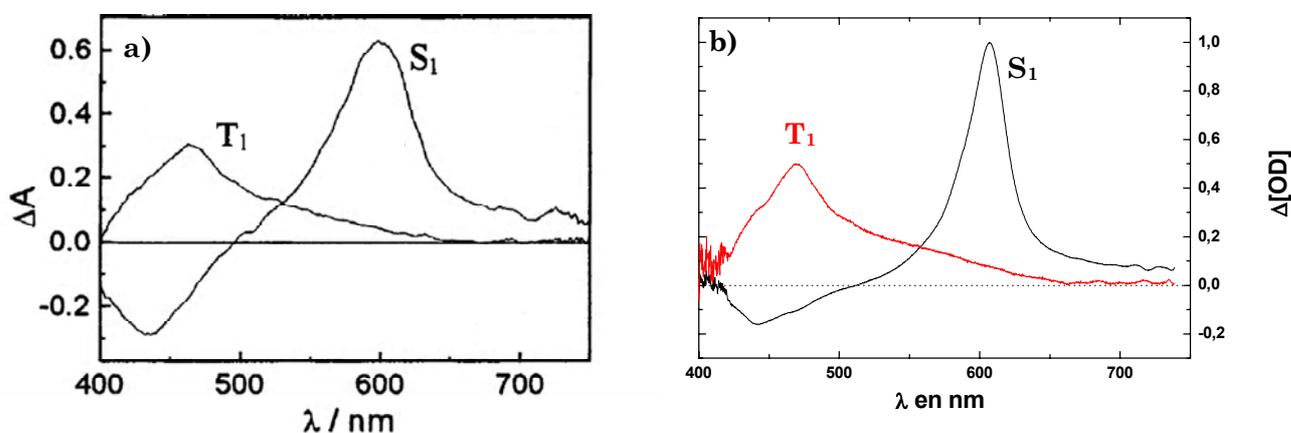


Fig. 4.66 : Spectres d'absorption transitoire des états excités S_1 et T_1 a) du terthiophène dans le dioxane et b) de **3ES** dans l'acétonitrile.

Pour **3ES**, lors de l'expérience femto/picoseconde, nous avons utilisé une excitation à 383 nm. À cette longueur d'onde, seule la partie thiophénique du composé absorbe et on peut noter que les spectres d'absorption transitoire des états excités S_1 et T_1 ressemblent fortement à ceux du terthiophène (**3T**) (Fig. 4.66 a), et b)). La configuration électronique de ces états excités est donc localisée sur la chaîne oligothiophénique. Il n'y a plus d'énergie sur la partie photochrome pour réaliser l'ouverture de cycle et l'état S_1 n'est alors désactivé que par émission de fluorescence et croisement intersystème comme dans le cas du terthiophène[54-57]. Son temps de vie augmente d'un facteur 300 et devient égal à 166 ps. L'augmentation de ϵ_{FFm} pour ce composé va de pair avec l'apparition de la fluorescence.

Lors de l'expérience nano/microseconde, à la longueur d'onde d'excitation (355 nm), la partie thiophénique absorbe majoritairement mais la partie photochrome absorbe aussi légèrement. Il est alors logique que l'on observe un signal faible dû à la photomérocyanine dont la configuration électronique est localisée sur la partie mérocyanine.

4.4 Rendement quantique de formation d'état triplet (ϕ_T^X).

La détermination du rendement quantique de photocoloration va conduire à des données plus quantitatives sur l'évolution de l'efficacité du croisement intersystème en fonction de la longueur de la chaîne oligothiophénique et du type de jonction mis en jeu.

La méthode d'obtention des rendements quantiques de formation des états triplet (ϕ_T^X) ainsi que des coefficients d'extinction molaires triplet-triplet (ϵ_T^X) a été expliquée précédemment (§3.3.3.1). Les valeurs obtenues après traitement pour les différents composés étudiés sont récapitulées dans le *Tableau 4.4*. Il faut noter que la valeur grisée de **T₃N** est issue de la littérature[72] et a été obtenue pour une solution de **T₃N** dans le toluène. Cette valeur permet de valider la méthode et le dispositif expérimental utilisés dans notre étude pour la détermination des rendements quantiques de formation des états triplet.

	2AC	3AC	2ET	3ET	3ES	T₃N	T₃N
ϵ_T^X (L.M ⁻¹ .cm ⁻¹)	36 500	39 600	16 500	27 900	20 300	40 300	12 300
ϕ_T^X ($\Delta(\phi_T^X) = 0,05$)	0,1	0,6	0,26	0,37	0,36	0,4	0,5

Tableau 4.4 : Rendements quantiques de formation des états triplet (ϕ_T^X) et coefficients d'absorption molaires triplet-triplet (ϵ_T^X) obtenus pour une excitation à 355 nm et une énergie de 0,1 mJ dans l'acétonitrile.

Les valeurs des ϕ_T^X et des ϵ_T^X ont été obtenues dans l'acétonitrile pour s'affranchir du processus de transfert de proton du solvant vers la benzophénone et ainsi éviter l'apparition du radical cétyle. Compte tenu de la différence de solvant, on obtient un accord acceptable entre la valeur déterminée pour **T₃N** et celle trouvée dans la littérature.

Pour la série des **nAC**, on observe que le croisement intersystème augmente avec la longueur de la chaîne. Il est assez faible pour **2AC** et atteint une valeur conséquente pour **3AC**.

En ce qui concerne la série des **nET**, le croisement intersystème augmente encore une fois avec la longueur de la chaîne polythiophénique. On remarque que **2ET** possède un rendement plus fort que celui de **2AC** tandis que celui de **3ET** n'atteint pas le rendement quantique de formation de triplet obtenu pour **3AC**.

Enfin, **3ES**, seul composé de la série des **nES** pour lequel un état triplet a été mis en évidence en nano/microseconde, possède un rendement quantique de formation de triplet de l'ordre de celui de **3ET** et de **T₃N**.

L'augmentation des rendements quantiques de formation d'états triplet avec la longueur de chaîne confirme de manière quantitative les observations qualitatives faites à partir des spec-

tres d'absorption transitoire. Toutefois, afin d'obtenir une meilleure vue d'ensemble des différents processus compétitifs de désexcitation de l'état S_1 , une étude du rendement de photocoloration s'avère nécessaire.

4.5 Rendement de photocoloration sous irradiation continue.

4.5.1 Modèle utilisé.

Pour interpréter les données obtenues sous irradiation continue, nous avons dû supposer un modèle pour le mécanisme photochromique de ces composés. Nous savons, d'après la littérature, que deux isomères transoïdes (**TT** et **TC**) de la forme ouverte sont présents après irradiation lumineuse de la forme fermée du photochrome. De plus, de récentes études RMN sur la série des **nAC** ont mis en évidence un schéma réactionnel dans lequel l'ouverture de cycle se fait de façon successive en passant par un des deux isomères. La fermeture de cycle se déroule, quant à elle, dans l'ordre inverse[51, 76]. Le modèle utilisé lors de ces investigations est donc du type :



Où $v_{i \rightarrow j}$, la vitesse de réaction, est supposée du premier ordre et peut s'écrire de la façon suivante :

$$v_{A \rightarrow B} = (h_{A \rightarrow B} \cdot F + k_{AB}) [X_A] \quad [3.3]$$

où $h_{A \rightarrow B} = \phi_{AB} \cdot \epsilon_A \cdot I_0 \cdot l$

Dans cette équation, on note :

- ϕ_{AB} : Rendement quantique de la transformation photochimique de A en B.
- ϵ_A : Coefficient d'extinction molaire de A à longueur d'onde d'irradiation ($L.M^{-1}.cm^{-1}$).
- I_0 : Flux de photons incidents.
- F : Facteur photocinétique.
- k_{AB} : Constante de vitesse de la transformation thermique de A en B.
- l : Longueur de la cuve (cm).

Dans notre cas, nous ne disposons pas assez d'informations pour extraire le rendement quantique de photocoloration par le biais d'un modèle comme celui présenté ci-dessus. Nous allons devoir faire quelques approximations sur les processus mis en jeu.

Des calculs de rendements quantiques de photocoloration sous irradiation continue sur la série des **TnN** ont déjà été réalisés par *Frigoli et al.* [52]. Dans cette étude, le modèle utilisé est du type :



Dans ce cas, le système photochromique peut-être décrit par l'équation [3.5] :

$$-\frac{d[\text{FF}]}{dt} = \phi_{\text{col}} \cdot I_0 \cdot \epsilon_{\text{FF}} \cdot F \cdot [\text{FF}] - k_{\Delta} \cdot [\text{FO}] \quad [3.5]$$

L'utilisation de ce modèle simplifié est justifié dans ce cas car l'irradiation continue était de courte durée (moins de 20 secondes). Il a été mis en évidence que l'isomère le plus stable (**TT**) ne provient que de la photoisomérisation de l'isomère majoritaire le moins stable (**TC**). Au bout de 20 secondes, l'absorbance de l'isomère **TC** ne représente que 6 % de l'absorbance totale, l'isomère **TC** peut par conséquent être négligé par rapport à l'isomère **TT**. Enfin, étant donné que l'étude est réalisée sous irradiation continue à 313 nm ou à 366 nm, la décoloration de la forme ouverte par la lumière pouvait être considérée comme inexistante.

Dans notre cas, nous avons effectué de longues irradiations continues à 313 nm (> 100 secondes). Nous avons donc utilisé un modèle intermédiaire entre les deux précédemment présentés. En effet, le modèle dynamique que nous avons choisi est le suivant :



Ce modèle tient compte de l'interconversion photochimique entre les deux isomères de la forme ouverte. Le système photochromique est alors décrit par le système d'équations suivant :

$$[3.7] \quad \begin{cases} \frac{d[\text{FF}]}{dt} = k_{\Delta} \cdot [\text{TC}] - \phi_{\text{col}} \cdot I_0 \cdot \epsilon_{\text{FF}} \cdot F \cdot [\text{FF}] \\ \frac{d[\text{TC}]}{dt} = \phi_{\text{col}} \cdot I_0 \cdot \epsilon_{\text{FF}} \cdot F \cdot [\text{FF}] + h_{\text{TT} \rightarrow \text{TC}} \cdot F \cdot [\text{TT}] - (k_{\Delta} + h_{\text{TC} \rightarrow \text{TT}} \cdot F) [\text{TC}] \\ [\text{TT}] = [\text{FF}]_0 - [\text{TC}] - [\text{FF}] \end{cases}$$

Où :

ϕ_{col} : Rendement quantique de photocoloration.

$[\text{FF}]_0$: Concentration initiale en forme fermée.

Pour limiter le nombre de paramètres et pour extraire le rendement quantique de photocoloration, nous avons aussi fait l'hypothèse que les coefficients d'extinction molaire des deux isomères de la forme ouverte étaient identiques ($\epsilon_{TC} = \epsilon_{TT} = \epsilon_{FO}$).

4.5.2 Résultats obtenus

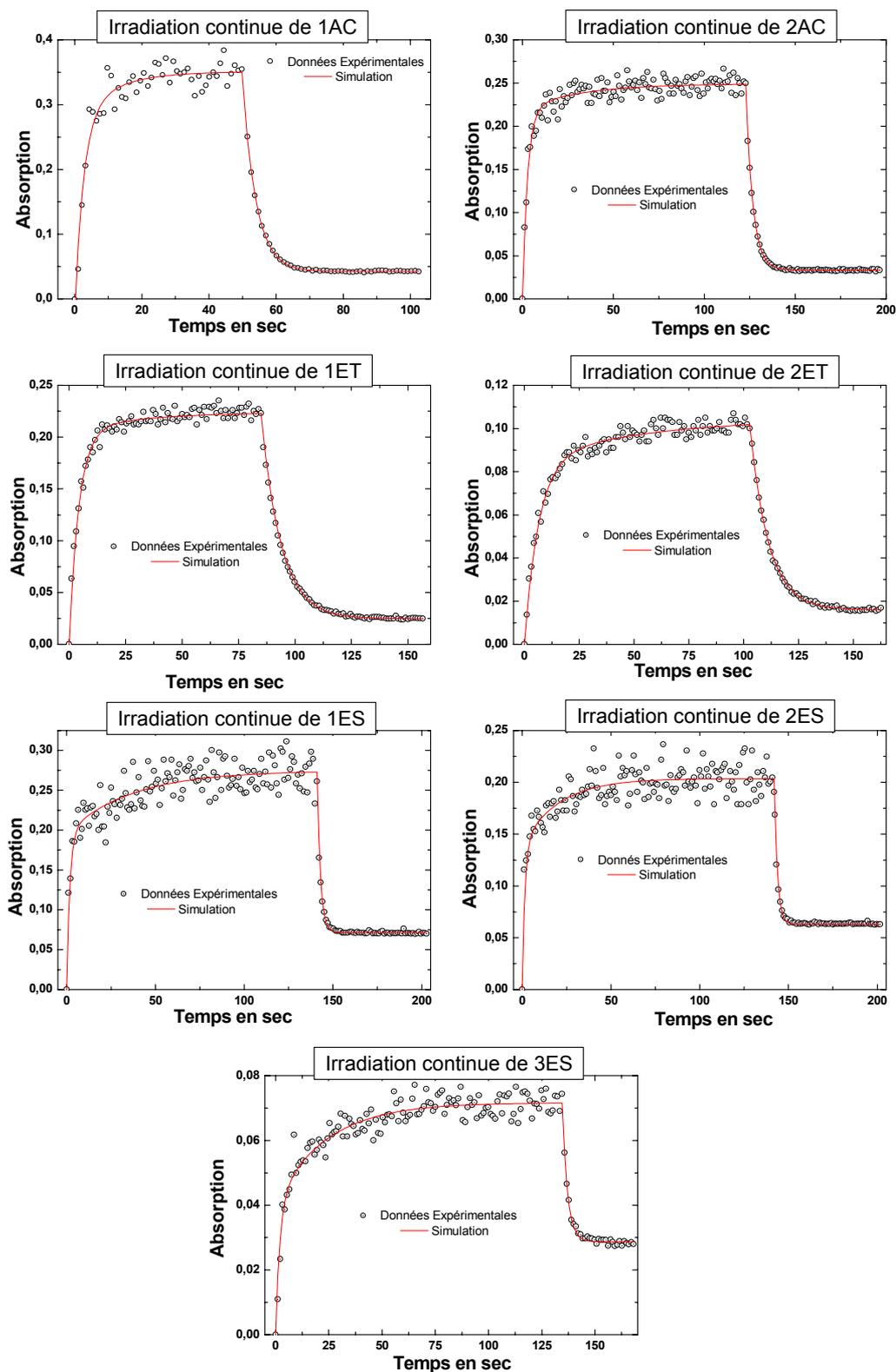


Fig. 4.67 : Cinétiques de photocoloration sous irradiation UV et de retour thermique dans le noir à 293 K. Les points noirs matérialisent les données expérimentales et les courbes en rouge, les ajustements effectués à l'aide du modèle présenté.

La *Fig. 4.67* montre l'ajustement des simulations par rapport aux résultats expérimentaux. Les valeurs extraites du rendement quantique ϕ_{col} et du coefficient d'extinction molaire de la forme ouverte ϵ_{FO} sont récapitulées dans le *Tableau 4.5* :

	1AC	2AC	1ET	2ET	1ES	2ES	3ES
ϕ_{col}	0,76	0,70	0,85	0,28	0,85	0,71	0,5
$\epsilon_{\text{FO}} (\text{L.M}^{-1}.\text{cm}^{-1})$	21500	22500	12100	11700	23000	22300	7900
k_{Δ}							

Tableau 4.5 : Rendements quantiques de photocoloration (ϕ_{col}) et coefficients d'extinction molaires de la forme ouverte (ϵ_{FO}) obtenus sous irradiation continue monochromatique (313 nm) dans l'acétonitrile.

Pour la série des **nAC**, on observe que le rendement de photocoloration ainsi que le coefficient d'extinction molaire de la forme ouverte ne varie que très peu avec la longueur de la chaîne. Le composé **3AC** n'apparaît pas dans le tableau puisqu'il n'est pas photochrome.

En ce qui concerne la série des **nET**, une forte diminution de ϕ_{col} est observée tandis que ϵ_{FO} reste constant. Le composé **3ET** n'apparaît pas puisqu'il n'est pas photochrome.

Enfin, dans la série des **nES** on observe une diminution du rendement quantique de photocoloration avec l'allongement de la chaîne polythiophénique, ainsi qu'une forte diminution de ϵ_{FO} pour le composé **3ES**.

D'une manière générale, l'allongement de la chaîne polythiophénique et l'augmentation de la conjugaison entre cette chaîne et la partie photochrome du composé entraîne une décroissance du rendement quantique de photocoloration.

4.6 Conclusion : Influence de la longueur de la chaîne et du type de liaison sur la compétition entre les voies de désexcitation de l'état S_1 .

Revenons tout d'abord sur le temps de vie de l'état excité S_1 . Nous pouvons tenter de discuter de manière rationnelle l'ensemble des résultats obtenus aux temps très courts pour les différentes séries de composés étudiées en vue de proposer une interprétation globale et cohérente des phénomènes photophysiques et photochimiques dans cette famille.

	ϵ_{FF} ($L.M^{-1}.cm^{-1}$)	τ_{S_1} (ps)
1AC	17 000	$0,4 \pm 0,1$
2AC	28 000	105 ± 2
3AC	30 000	300 ± 10
1ET	13 000	$0,4 \pm 0,1$
2ET	27 000	520 ± 10
3ET	26 000	710 ± 20
1ES	3 900	$0,3 \pm 0,1$
2ES	9 900	$0,5 \pm 0,1$
3ES	17 300	166 ± 4

Tableau 4.6 : Coefficient d'extinction molaire de la forme fermée et temps de vie de l'état S_1 .

Nous avons vu et, il est rappelé *Tableau 4.6*, que pour **0AC**, **1AC**, **1ET**, **1ES** et **2ES**, la durée de vie de l'état S_1 de la forme fermée est de quelques centaines de femtosecondes. Il est donc désactivé par le processus d'ouverture de cycle qui est ultrarapide et peut être considéré, dans ce cas, comme sans barrière. Un mécanisme réactionnel possible, analogue à celui proposé par *Aubard et al.*[75] pour **CHRS** *Fig. 2.13*, est présenté *Fig. 4.68*. Selon ce schéma, l'état S_1 est directement connecté à la surface S_0 par une intersection conique (IC). Il présente un minimum nettement déplacé dans la direction de la coordonnée réactionnelle, c'est-à-dire davantage dissociant relativement à la liaison C-O que S_{0FF} , et se désactive via l'intersection conique vers l'état S_0 des formes ouvertes et fermées.

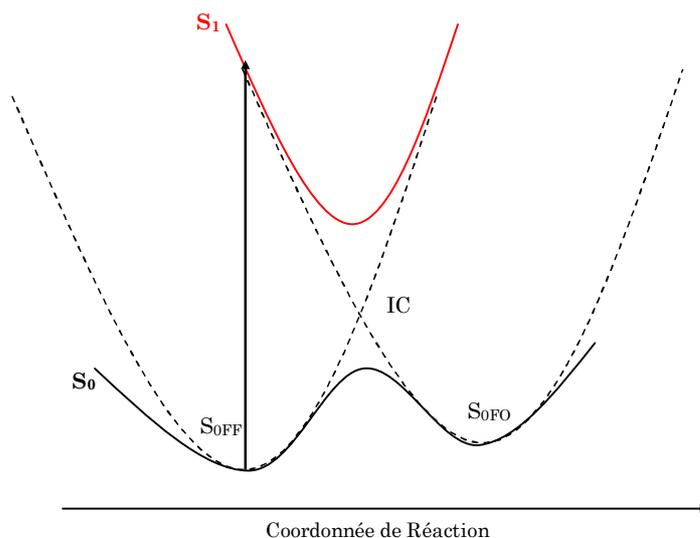


Fig. 4.68 : Désactivation de S_1 par intersection conique (IC) dans le cas où il n'y a pas de barrière sur S_1 → ouverture de cycle ultrarapide

Lorsqu'on passe à **2AC**, **3AC**, **2ET**, **3ET** ou **3ES**, l'accroissement important de la durée de vie de l'état excité S_1 (d'un facteur 100 à 1000) indique que la réaction d'ouverture de cycle est fortement ralentie et désactive plus lentement l'état S_1 . Ce ralentissement est d'autant plus fort que la chaîne oligothiophénique est longue et fortement couplée électroniquement au noyau naphthopyrane. Ceci suppose l'apparition d'une barrière à l'état excité le long de la coordonnée réactionnelle d'ouverture de cycle, donc avant le passage vers le point d'intersection conique avec la surface de l'état fondamental. Cette conclusion implique la présence d'un état excité S_{initial} précurseur de l'état dissociant. Le passage de S_{initial} vers l'état dissociant se fait avec une barrière croissant avec la longueur de la chaîne oligothiophénique ou le caractère conjuguant de la jonction. L'état dissociant, quant à lui, se relaxe vers $S_{0\text{FF}}$ et $S_{0\text{FO}}$ via l'intersection conique.

Pour rationaliser les résultats obtenus pour l'ensemble des composés **nAC**, **nET** et **nES**, nous suggérons que, dans tous les cas, l'état S_{initial} , peuplé initialement, est un état de type $\pi\pi^*$, donc distribué sur le système π -conjugué, non dissociant par rapport à la liaison C-O, et dont l'énergie diffère par rapport à celle de l'état dissociant selon les caractéristiques structurales des molécules. Trois cas peuvent être distingués :

- ◇ Pour les composés à chaîne oligothiophénique courte (**0AC**, **1AC**, **1ET**, **1ES**) ou peu couplée (**2ES**), l'état S_{initial} est plus énergétique que l'état dissociant et conduit à ce dernier sans barrière (*Fig. 4.69*). Le passage par l'intersection conique suit aussitôt, désactivant les molécules excitées de manière ultrarapide vers la surface S_0 comme dans la *Fig. 4.68*.

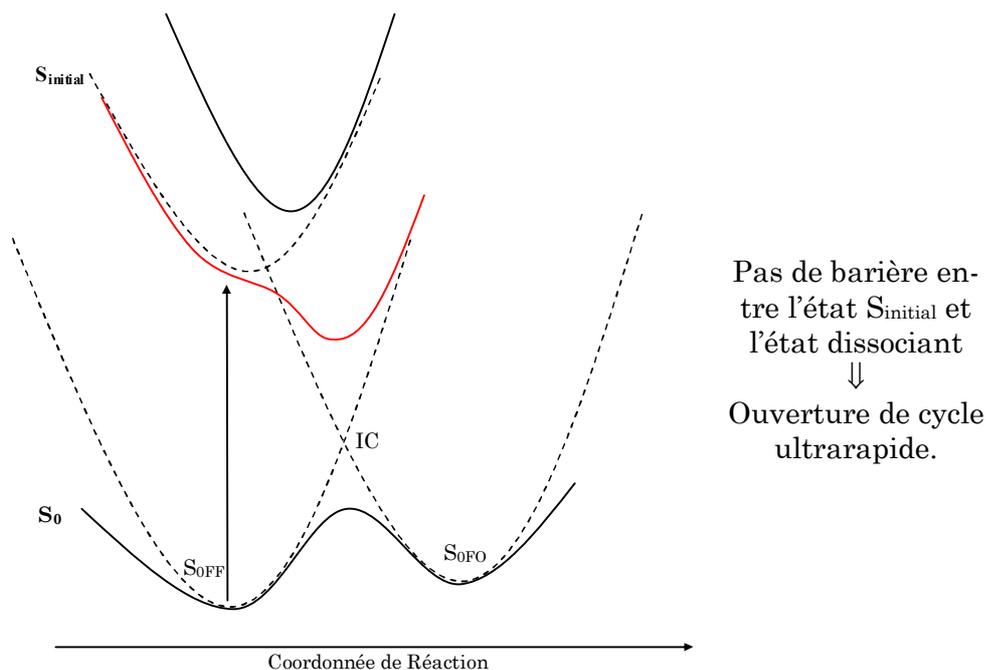


Fig. 4.69 : Schéma des premiers états excités peuplés pour les composés 0AC, 1AC, 1ET, 1ES et 2ES.

- ◇ Lorsque la chaîne oligothiophénique s'allonge et/ou est plus fortement couplée électroniquement au noyau naphtopyrane, le système π -conjugué s'étend davantage dans l'espace et l'état S_{initial} est donc stabilisé. Son énergie est abaissée par rapport à celle de l'état dissociant. Une barrière apparaît, dont la hauteur est d'autant plus importante que l'énergie de S_{initial} est abaissée par stabilisation (Fig. 4.70). Plus la barrière augmente, plus son franchissement (donc la réaction d'ouverture de cycle) est ralenti (Fig. 4.70). Par conséquent le temps de vie dans le minimum correspondant à l'état S_{initial} croît, favorisant la fluorescence et le croisement intersystème. Les molécules qui franchissent la barrière de potentiel sont aussitôt désactivées vers la surface S_0 au travers de l'intersection conique, comme dans le cas précédent. Le pourcentage de ces molécules est déterminé par la vitesse de franchissement de la barrière relativement aux vitesses de désactivation par fluorescence et par croisement intersystème. Il y a compétition entre les 3 processus et c'est la contribution cumulée des 3 cinétiques qui détermine la durée de vie dans l'état excité.

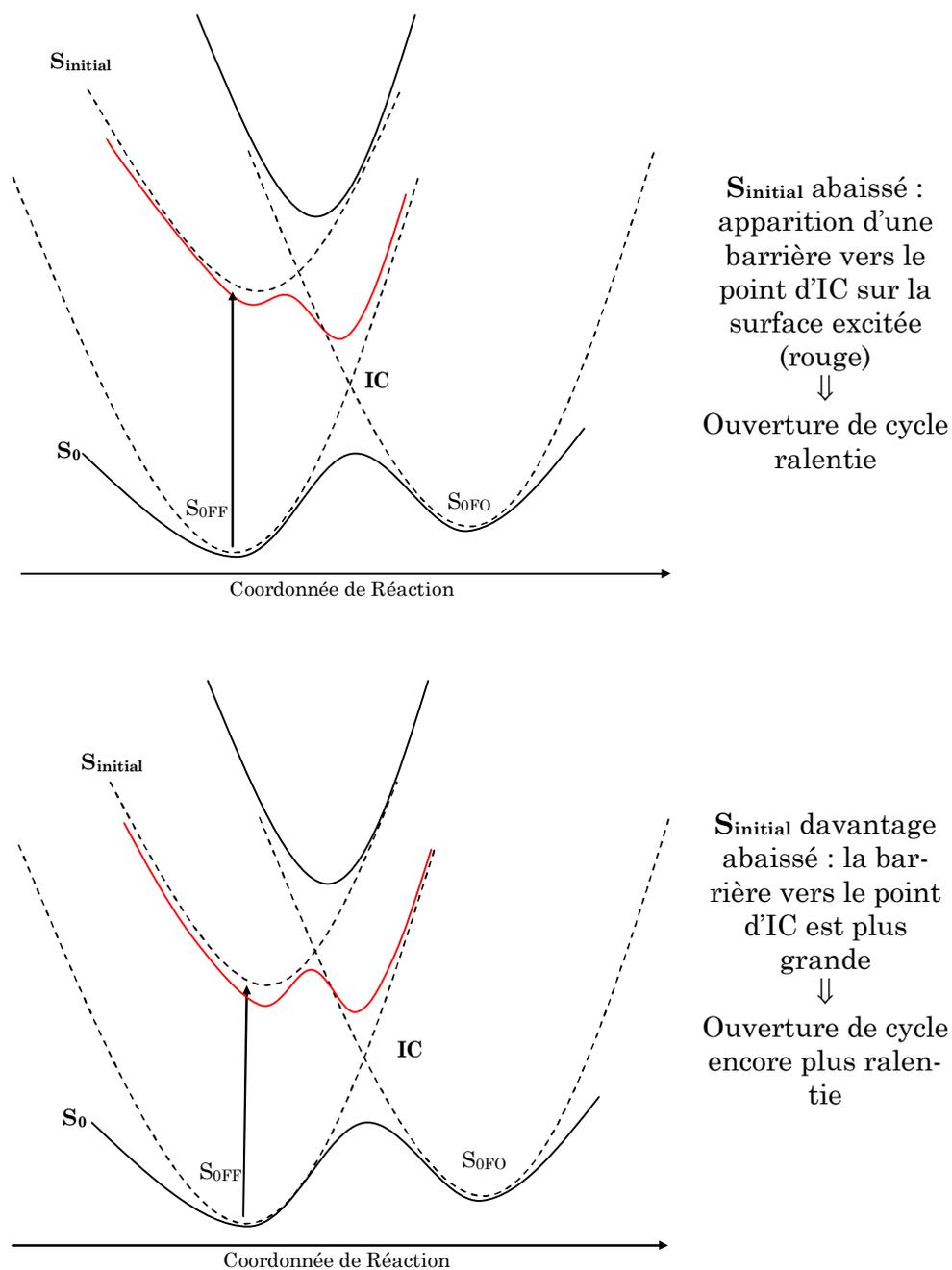


Fig. 4.70 : Schéma des premiers états excités peuplés pour les composés 2AC, 2ET et 3ES.

- ◇ Si la barrière est trop haute, ou si le minimum correspondant à l'état $S_{initial}$ devient le minimum de la surface excitée (Fig. 4.71), la probabilité de passage par le point d'IC devient très faible et la réaction d'ouverture de cycle n'a plus lieu. Cela peut expliquer l'absence de photocolorabilité dans le cas de 3AC et 3ET. La durée de vie de S_1 (ou $S_{initial}$) est alors exclusivement déterminée par les processus de fluorescence et de croisement intersystème.

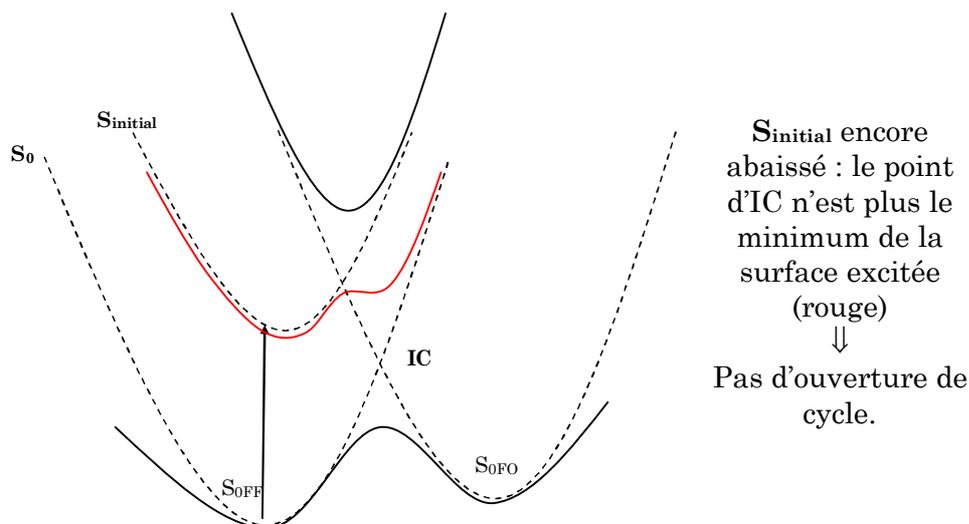


Fig. 4.71 : Schéma des premiers états excités peuplés pour les composés 3AC et 3ET.

Rappelons toutefois que les schémas des Fig. 69-71 ne prétendent pas exprimer la réalité, mais proposent simplement une illustration plausible de la façon dont la barrière à l'état excité le long de la coordonnée réactionnelle peut être modulée par les caractéristiques structurales de la molécule.

Ensuite, pour décrire clairement l'influence de la longueur de la chaîne polythiophénique et du type de liaison entre cette chaîne et la partie photochromique de ces composés, nous allons nous appuyer sur les quatre grandeurs qui sont les rendements de photocoloration (ϕ_{col}) et de formation de triplet (ϕ_T^X), l'intensité relative d'émission (I/I_{3ET}) [78] et la colorabilité (A_0) [4, 5, 7] décrite §2.3.2. Leurs valeurs sont récapitulées dans le Tableau 4.7.

	ϕ_{col}	ϕ_T^X	I/I_{3ET}	A_0
1AC	0,76	0	0	3,1
2AC	0,70	0,1	0,29	5,3
3AC	0	0,60	0,60	0
1ET	0,85	0	0	2,6
2ET	0,28	0,26	0,86	0,6
3ET	0	0,37	1	0
1ES	0,85	0	0	1
2ES	0,71	0	0	1,2
3ES	0,5	0,36	0,09	0,8

Tableau 4.7 : Récapitulatif des grandeurs associées aux différentes voies de désexcitation de l'état S₁ pour les différents composés étudiés [4, 5, 7, 78]

En premier lieu, pour 1AC, la réaction d'ouverture de cycle est très rapide et désactive l'état S₁. Le temps de vie de cet état est très court et la fluorescence et le croisement intersystème n'ont pas le temps d'avoir lieu et ne sont donc pas observés. Seule la voie réactive est présente avec un rendement quantique de 0,76. Il y a donc un retour vers l'état fondamental à

partir de **S1**. Le rendement quantique de cette réaction est d'environ 0,24. On ne peut observer ce phénomène car le signal du blanchiment de l'état fondamental de la forme fermée est hors de la zone d'analyse en femto/picoseconde.

Pour **2AC**, on observe l'apparition de fluorescence et de croisement intersystème. La durée de vie de l'état **S1** est beaucoup plus longue donc la réaction d'ouverture de cycle est donc plus lente. Cela permet à la fluorescence et au croisement intersystème de se produire partiellement. Ces deux phénomènes de désactivation restent faibles pour cette molécule, car ils sont probablement nettement plus lents que la réaction. Ainsi le rendement quantique de photocoloration est proche de celui de **1AC**.

Pour **3AC** la réaction d'ouverture de cycle est encore un peu plus lente, et le rendement quantique ϕ_{col} devient nul. On franchit donc un seuil pour lequel l'énergie de **S1** est trop faible pour que la réaction ait lieu. Simultanément, le croisement intersystème devient beaucoup plus efficace du fait d'un positionnement relatif des états **S1** et **T1** plus favorable. La fluorescence devient elle aussi plus efficace du fait de l'augmentation du coefficient d'absorption molaire de la forme fermée (ϵ_{FF}). La durée de vie de **S1** résultant de la combinaison complexe de ces facteurs, elle est difficile à expliciter dans le détail.

Le rendement quantique de photocoloration ϕ_{col} et le coefficient d'extinction molaire de la forme fermée (ϵ_{FO}) restent environ constants entre **1AC** et **2AC**. L'augmentation de A_0 observée pour ces composés n'est donc que le résultat de l'accroissement du coefficient d'extinction molaire de la forme fermée (ϵ_{FF}). Le composé **3AC**, quant à lui, possède une colorabilité nulle puisqu'il n'est pas photochrome.

Pour **1ET**, on se retrouve dans le cas de **1AC**. L'état **S1** est désactivé par la réaction d'ouverture de cycle qui est très rapide. La fluorescence et le croisement intersystème n'ont pas le temps de s'opérer et ne sont pas observés. Ainsi seule la réaction d'ouverture de cycle est présente avec un rendement de 0,85. Elle est un peu plus efficace que dans le cas de **1AC**.

Pour **2ET**, comme pour **2AC**, on observe l'apparition de fluorescence et de croisement intersystème. La réaction d'ouverture de cycle est encore plus lente que dans le cas de **2AC**. La fluorescence et le croisement intersystème sont donc plus efficaces et affectent le rendement de photocoloration. Celui-ci chute tandis que le rendement de formation d'état triplet ($\phi_T^X=0,26$) et l'intensité de fluorescence ($I/I_{3ET}=0,86$) augmentent. Ceci est en accord avec le fait qu'une liaison éthylénique est plus conjuguante qu'une liaison acétylénique

Pour **3ET**, comme pour **3AC**, le seuil où ϕ_{col} devient nul est atteint. La réaction d'ouverture de cycle ne s'effectue plus. L'état **S1** ne se désactive plus que par fluorescence et croisement in-

tersystème. Le composé n'est pas photochrome. On remarque aussi que le rendement quantique de ce composé (ϕ_T^{3ET}) est plus faible que celui obtenu pour **3AC** (ϕ_T^{3AC}). En fait, pour le composé **3ET**, la conjugaison entre la chaîne oligothiophénique et le chromène est plus forte que dans le cas de **3AC** car la liaison éthylénique est plus conjugante que la liaison acétylénique. Le système électronique est donc plus délocalisé et la fluorescence devient donc plus forte. Elle affecte ϕ_T^{3ET} qui devient inférieur à ϕ_T^{3AC} .

La colorabilité, A_0 , des composés **1AC** et **1ET** est relativement proche (3,1 et 2,6 respectivement). Contrairement à celle de **2AC**, la colorabilité de **2ET** diminue très fortement (5,3 et 0,6 respectivement). Ceci est dû à la forte perte de rendement de la réaction d'ouverture de cycle. Le A_0 de **3ET**, comme celui de **3AC** est nul puisque ce composé n'est pas photochrome.

Pour les composés **1ES** et **2ES**, on se retrouve dans le cas de **1AC** et de **1ET**. L'état S_1 est désactivé par la réaction d'ouverture de cycle qui est très rapide. La fluorescence et le croisement intersystème n'ont pas le temps de s'opérer et ne sont pas observés. La réaction d'ouverture se fait avec un rendement de 0,85 et 0,71 respectivement. La différence d'efficacité entre ces deux composés est difficilement exploitable.

Enfin, pour **3ES**, comme pour **2ET**, on observe l'apparition de fluorescence et de croisement intersystème. De plus, dans la série des **nES**, nous avons vu que la partie chromène et la chaîne oligothiophénique étaient indépendantes électroniquement. Aussi, comme la fluorescence du chromène est nulle et celle du terthiophène est très faible ($\phi_F = 0,07$)[59], il est logique que l'intensité de fluorescence de ce composé soit très faible aussi. Le croisement intersystème, se faisant à partir de la chaîne, affecte le rendement de photocoloration. Celui-ci chute ($\phi_{col} = 0,5$) tandis que le rendement de formation d'état triplet augmente ($\phi_T^X = 0,36$).

La détermination des rendements quantiques de photocoloration (ϕ_{col}) et de formation de triplet (ϕ_T^X) a été effectuée dans le but de mieux comprendre la compétition entre ces différentes voies. Nous avons observé, d'une part, que l'allongement de la longueur de la chaîne entraînait une augmentation du croisement intersystème. Et d'autre part, l'accroissement de la délocalisation de la liaison entre la partie photochromique du composé et la chaîne engendre une exaltation de la fluorescence traduite par une augmentation de l'intensité d'émission (I/I_{3ET}).

Chapitre 5 Étude de naphtopyranes diversément substitués.

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser à trois familles de composés s'inscrivant dans la même lignée que celles étudiées précédemment. Nous allons essayer de comprendre le rôle des substituants localisés sur la partie gauche du naphtopyrane, et plus particulièrement de comprendre l'influence de la substitution en position 3. Pour cela différents composés substitués par des groupements phényle, méthyle et des chaînes oligothiophéniques sont analysés.

L'intérêt de cette substitution découle de l'application escomptée pour ces molécules. En effet, la réalisation d'interrupteur moléculaire passe par une parfaite compréhension des phénomènes mis en jeu lors de la substitution des deux côtés du naphtopyrane puisque celui-ci est destiné à relier deux chaînes polymères conductrices.

Nous essaierons aussi de comprendre l'effet de la substitution en position 8 de groupements simples possédant un système électronique π conjugué, afin de mieux appréhender le rôle de l'allongement de la délocalisation lors de la substitution par des oligothiophènes.

5.1 Influence d'une chaîne oligothiophénique substituée via une jonction acétylénique en position 8 sur un diméthylchromène.

Les deux composés étudiés sont des diméthylchromènes substitués via une jonction acétylénique en position 8 par un bi ou un mono thiophène. Leur structure est décrite *Fig. 5.1*.

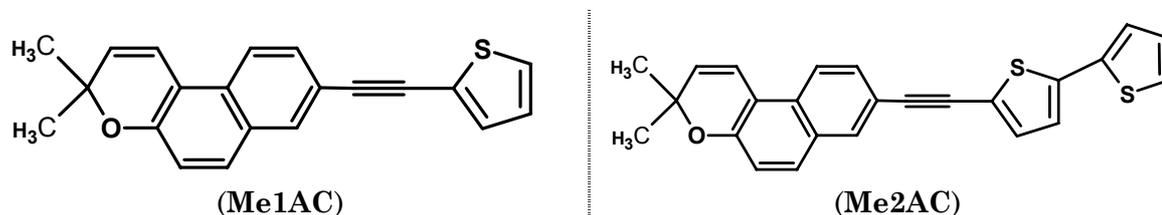


Fig. 5.1 : Structure des composés Me1AC et Me2AC.

Ces molécules s'inscrivent dans la continuité du chapitre précédent, et comparer leurs résultats avec ceux obtenus pour la série des nAC va nous permettre de comprendre l'influence de la substitution des groupements phényle par des groupements méthyle en position 3.

De précédentes études ont été réalisées sur le composé **Me1AC**, et quelques faits importants doivent être rappelés. En premier lieu, *Favaro et al.* [80] sont les premiers à proposer un mécanisme de photoréaction du diphenylchromène où, après excitation lumineuse, celui-ci donne naissance à la forme cisoïde-cis de la photomérocyanine (**CIS**), celle-ci conduisant, par rotation autour de la liaison C₃-C₄, à l'apparition de l'isomère transoïde-cis (**TC**) [80]. L'identification des espèces sous irradiation continue, sans l'appui de la RMN, reste toutefois peu précise.

Les études RMN sur **Me1AC** révèlent, quant à elles, plusieurs faits marquants. Tout d'abord, dans l'acétonitrile, l'isomère **TC**, habituellement majoritaire n'est pas observé. Seul l'isomère **TT** et une photomérocyanine non définie (**FO**₁) sont détectés. De plus, une irradiation prolongée engendre la formation d'une nouvelle espèce de type naphtol. Dans le toluène, cette fois, l'irradiation lumineuse de **Me1AC** ne conduit qu'à la formation de l'isomère **TC** et d'un peu d'acétone, produit de dégradation.

Le composé **Me2AC** est lui connu pour ne pas être photochrome. Il est toutefois primordial de l'étudier pour mieux comprendre l'influence de la longueur de la chaîne polythiophénique.

Ces deux composés sont finalement très peu recensés dans la littérature et l'on ne connaît pas les premières étapes du mécanisme photochromique. Par des études d'absorption transitoire dans les domaines femto/picoseconde et nano/microseconde, nous allons essayer de les déterminer et de comprendre comment elles sont influencées par les diverses substitutions.

5.1.1 3,3-Diméthylchromène substitué par un thiophène en position 8 via une liaison acétylénique (Me1AC).

5.1.1.1 Absorption stationnaire.

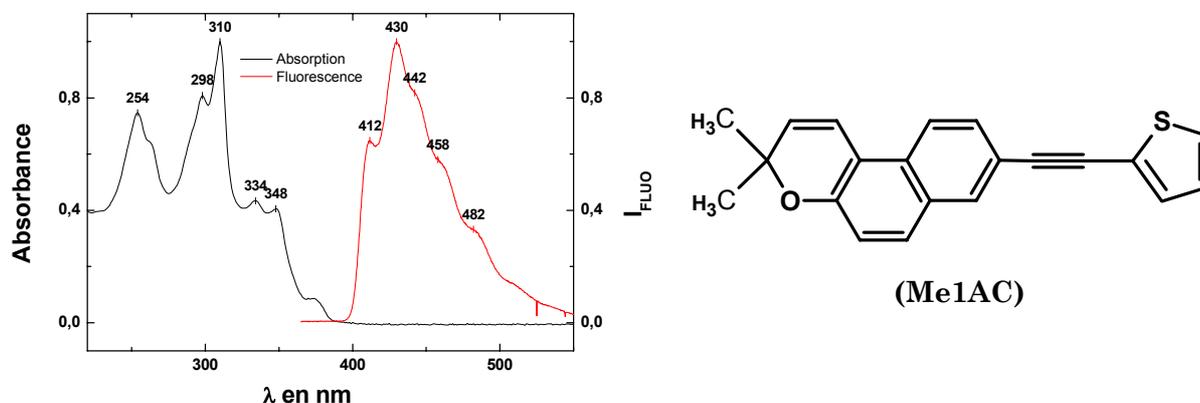


Fig. 5.2 : Spectres d'absorption stationnaire (noir) et de fluorescence (rouge) normalisés de Me1AC en solution dans l'acétonitrile.

Les spectres d'absorption stationnaire et de fluorescence de **Me1AC** dans l'acétonitrile sont présentés *Fig. 5.2*. En absorption, on observe plusieurs bandes se recouvrant et exhibant des maxima à 254, 298, 310, 334 et 348 nm. À partir de 385 nm et pour des longueurs d'onde supérieures, le spectre s'annule et le composé **Me1AC** n'absorbe plus. Ce spectre ressemble très fortement à ceux obtenus pour **0AC** (*Fig. 4.1*), **1AC** (*Fig. 4.7*), **1ET** (*Fig. 4.27*) et **1ES** (*Fig. 4.47*) mais la présence de groupements méthyle en position 3 modifie fortement l'évolution spectro-cinétique de cette espèce. On remarque aussi que le composé **Me1AC** absorbe suffisamment pour utiliser une excitation à 377 nm avec l'expérience femto/picoseconde.

Le spectre de fluorescence, quant à lui, est composé d'une bande centrée sur 430 nm et montre un épaulement bien structuré à 412 nm ainsi que des épaulements plus faibles à 442, 458 et 482 nm. D'après ce spectre, on peut déduire qu'une excitation à 377 nm va peupler l'état S_1 de **Me1AC**.

5.1.1.2 Absorption transitoire femtoseconde.

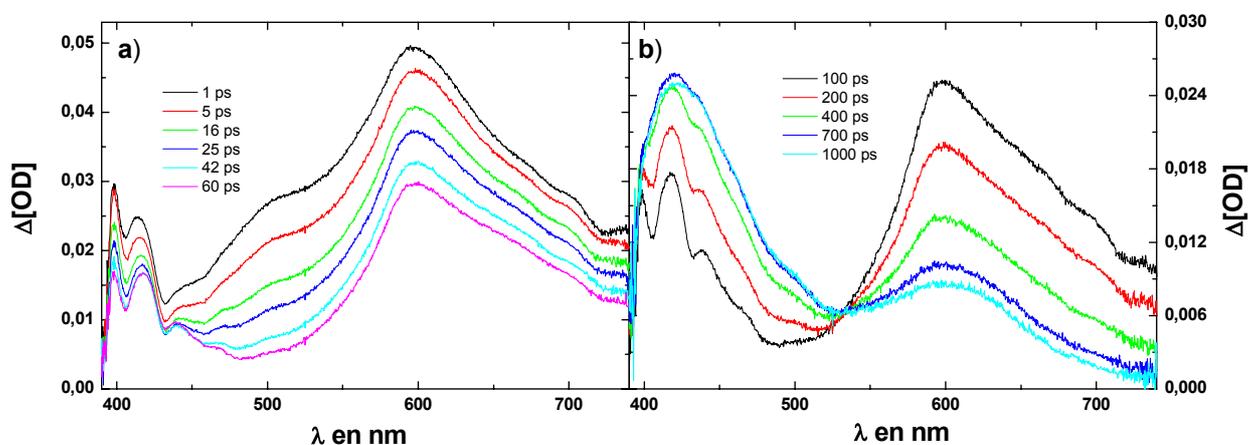


Fig. 5.3 : Spectres d'absorption transitoire femto/picoseconde de Me1AC, $2,5 \cdot 10^{-4}$ M.L⁻¹ dans l'acétonitrile. Excitation : 12 μ J à 377 nm.

Les spectres d'absorption transitoire de **Me1AC** ont été obtenus pour une excitation à 377 nm dans l'acétonitrile et une concentration de $2,5 \cdot 10^{-4}$ M.L⁻¹. Pour des retards pompe faibles (1 ps), on observe une large bande d'absorption entre 450 et 730 nm, possédant un maximum à 595 nm. On remarque aussi une bande d'absorption plus faible dont le maximum est certainement inférieur à 400 nm (limite de détection de l'appareillage) et où l'on voit deux pics inscrits en négatif dans le pied de bande d'absorption à 430 nm et 405 nm. Le pre-

mier signal décroît entre 1 et 60 ps, de même que la bande inférieure à 425 nm. Les pics inscrits en négatif n'évoluent pas (*Fig. 5.3 a*). Les spectres obtenus sont très différents de ceux de **1AC**.

À partir de 100 ps et jusqu'à 1000 ps, on observe toujours le déclin de la bande d'absorption centrée sur 595 nm, mais on remarque aussi la croissance d'une bande d'absorption à 425 nm ainsi que la disparition des pics inscrits en négatif (*Fig. 5.3 b*). Cette évolution est marquée par la présence d'un point isobestique aux environs de 535 nm.

L'étude cinétique à 535 nm nous permet donc d'isoler le temps caractéristique de la première évolution. Il est égal à 25 ± 1 ps (τ_1 ; *Fig. 5.4 b*). En traitant le déclin à 600 nm de façon biexponentielle et en injectant le temps précédent, on obtient le temps caractéristique de la deuxième évolution spectrale, observable entre 100 et 1000 ps. Il est de 250 ± 10 ps (τ_2 ; *Fig. 5.4 b*).

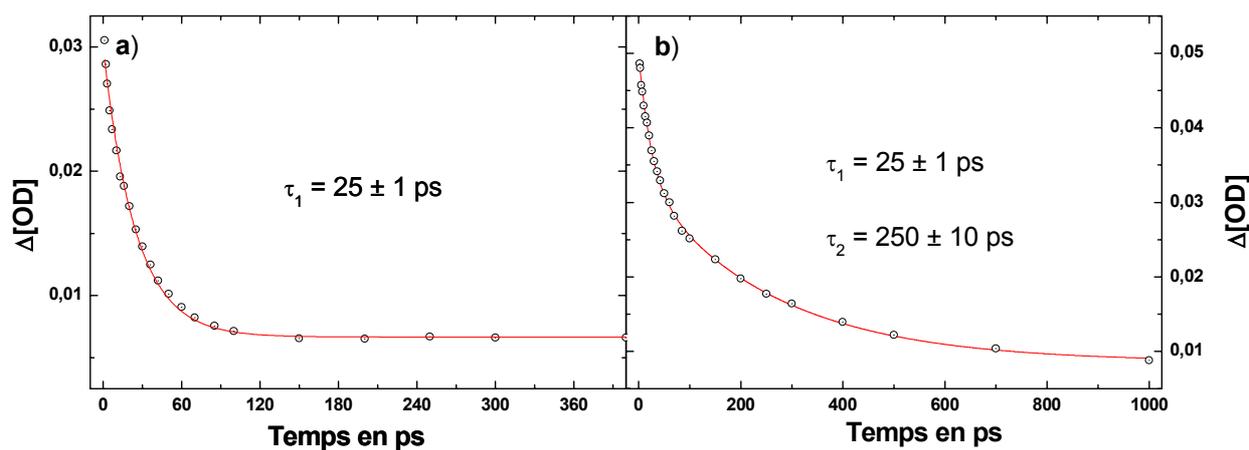


Fig. 5.4 : Cinétiques extraites des spectres d'absorption transitoire de Me1AC dans l'acétonitrile à a) 535 nm et b) 600 nm (noir) ; ajustement par a) une et b) deux exponentielles (rouge).

5.1.1.3 Absorption transitoire nano/microseconde.

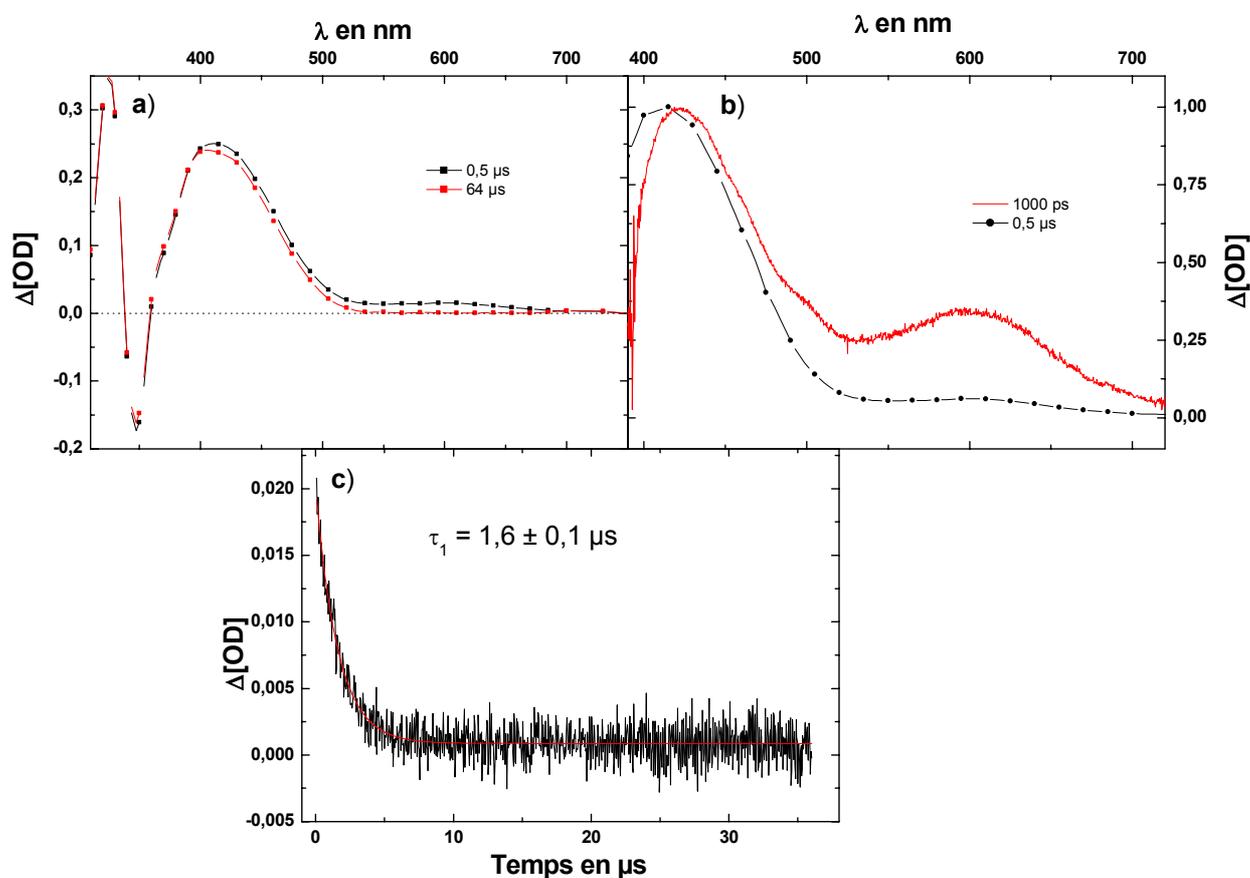


Fig. 5.5 : a) Spectres d'absorption transitoire de Me1AC (DO = 1) dans l'acétonitrile ; Excitation : 1 mJ à 355 nm. b) Comparaison entre le spectre obtenu à 1000 ps (noir) avec l'expérience femto/picoseconde et celui enregistré à 0,5 μs (noir) avec l'expérience nano/microseconde. c) Déclin observé à 580 nm (noir) ; ajustement par une exponentielle (rouge).

Les spectres d'absorption transitoire dans le domaine nano/microseconde ont été obtenus pour une solution de **Me1AC** dans l'acétonitrile, saturée d'azote, dont la DO était égale à 1. Dès la fin de l'impulsion laser, on observe une bande positive centrée sur 415 nm, ainsi qu'une très faible bande à 600 nm (*Fig. 5.5 a*). La comparaison entre le spectre à 1000 ps obtenu en femto/picoseconde et celui à 0,5 μs obtenu en nano/microseconde nous permet de voir qu'il existe une évolution sur l'échelle de temps comprise entre les deux expériences (1,5 - 500 ns). La bande située à 600 nm disparaît presque entièrement (*Fig. 5.5 b*).

Dans la fenêtre temporelle de l'expérience, on remarque une faible évolution spectrocinétique résultant en un déclin du spectre entre 400 et 700 nm ainsi que la disparition totale de la bande d'absorption à 585 nm. Cette évolution se fait avec un temps caractéristique de $1,6 \pm 0,1 \mu\text{s}$ (*Fig. 5.5 c*).

5.1.1.4 Discussion.

Le premier point frappant que nous pouvons discuter ici concerne les bandes inscrites en négatif présentes à partir du premier spectre à 1 ps et jusqu'à 60 ps. Elles correspondent tout à fait au spectre de fluorescence de **Me1AC**, on peut donc les attribuer à l'émission stimulée par la pompe de l'état S_{1FF} vers l'état fondamental S_{0FF} de la forme fermée. On peut imaginer que tant que ces structurations sont observées, l'état S_{1FF} est peuplé. Aussi, la première évolution correspondant à la décroissance des bandes à 600 et 425 nm ne peut pas correspondre à la désexcitation de l'état S_{1FF} . De plus, nous avons vu que l'excitation laser lors de l'expérience femto/picoseconde, était réalisée à 377 nm. Cette longueur d'onde correspond au pied du spectre d'absorption stationnaire de **Me1AC**, et nous savons que cette excitation engendre le peuplement de l'état excité singulet S_1 . Cette évolution ne peut donc pas coïncider avec une désexcitation d'un état excité S_2 ni à des phénomènes de relaxation de l'état S_1 . Nous ne pouvons donc pas attribuer avec certitude la décroissance aux temps courts des bandes à 600 et 425 nm. Le temps caractéristique de cette évolution, mesuré à 535 nm, est égal à 25 ps.

Ensuite, une évolution beaucoup plus forte entre 100 et 1000 ps conduit à l'apparition de deux bandes bien définies. La première, centrée sur 415 nm, correspond au domaine d'absorption des photomérocyanines dans les solvants polaires[72, 76] et peut être attribuée à l'un des deux isomères de la forme ouverte (**FO**). La deuxième bande observée se situe à 600 nm et caractérise la présence d'une autre espèce. Le temps caractéristique à la formation de ces deux espèces est de 250 ps (τ_{S1}).

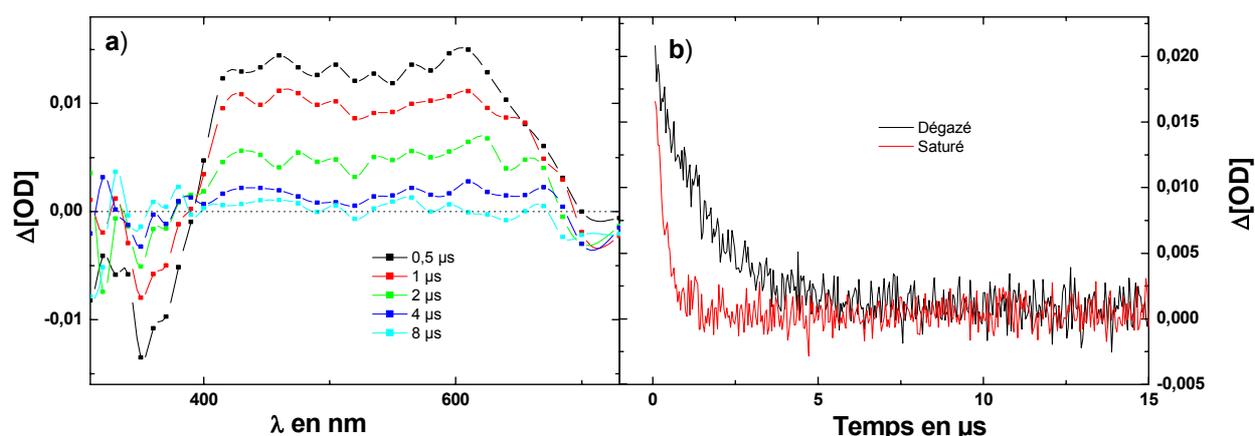


Fig. 5.6 : a) Spectres d'absorption transitoire où la contribution de la forme ouverte a été soustraite. b) Déclins observés à 580 nm saturé d'azote (noir) ou saturé d'oxygène (rouge).

En régime nano/microseconde, dès la fin de l'impulsion, la bande d'absorption de la photo-mérocyanine est présente et reste stable jusqu'à la milliseconde. On peut en soustraire sa contribution pour mieux observer l'évolution de faible amplitude. On remarque alors qu'une large bande (380 - 670 nm) décroît entre 0,5 et 8 μs (Fig. 5.6 a)). Par analogie avec ce qui a été démontré pour **2AC** et tenant compte du fait que la cinétique de disparition de cette bande est sensible à la concentration d'oxygène (Fig. 5.6 b)), nous proposons de l'attribuer à l'absorption du premier état excité triplet de la forme fermée (T_{1FF}). Dans le même temps un signal négatif centré sur 350 nm disparaît. Il correspond parfaitement de part sa position et sa forme, au spectre d'absorption stationnaire de **Me1AC** et peut donc être attribué au blanchiment de l'état fondamental de la forme fermée associé à cet état triplet. Enfin, le fait que ces deux signaux aient la même cinétique et que le spectre final soit nul nous permet de dire que le recouvrement vers l'état fondamental est total, toutes les molécules peuplant l'état T_{1FF} se relaxent vers l'état fondamental de la forme fermée (S_{0FF}). Aucune réaction n'a lieu à l'état triplet T_{1FF} .

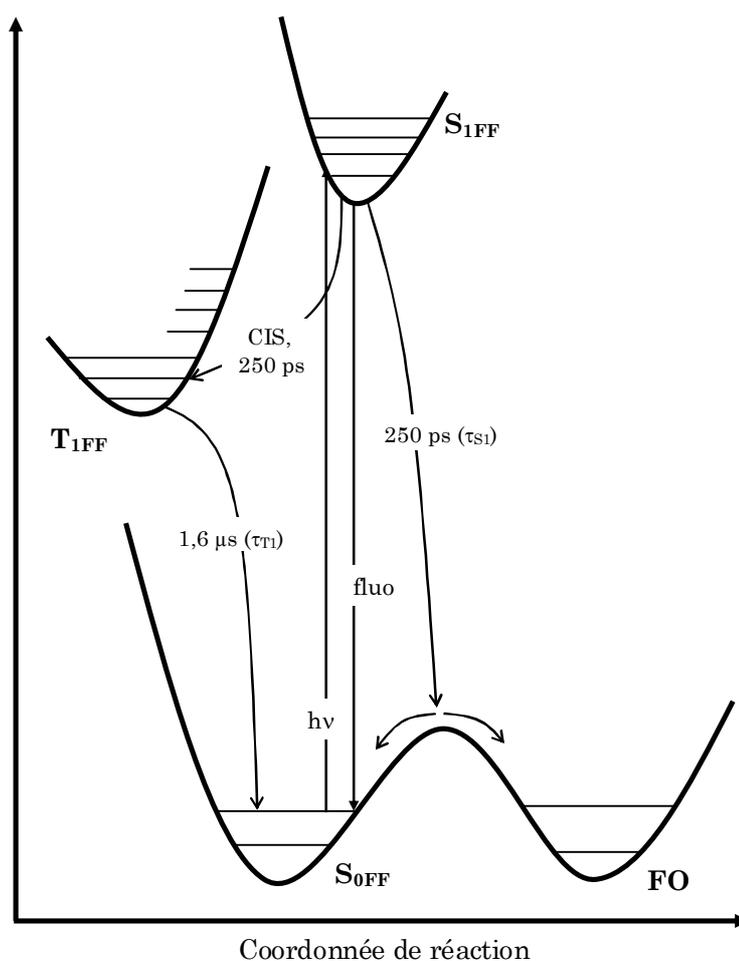


Fig. 5.7 : Schéma de relaxation de l'état S_1 de Me1AC suite à une excitation lumineuse ($h\nu$).

Un schéma récapitulatif du mécanisme photochromique de **Me1AC** est présenté ci-dessus. Après excitation, l'état S_{1FF} , peuplé, se désexcite par trois phénomènes compétitifs : L'émission de fluorescence, la formation d'un état triplet et la formation d'un des deux isomères transoïdes de la forme ouverte (**FO**). L'état triplet se relaxe vers l'état fondamental de la forme fermée tandis que la forme ouverte reste stable jusqu'à la fin de l'expérience.

5.1.2 3,3-Diméthylchromène substitué par un bithiophène en position 8 via une liaison acétylénique (**Me2AC**).

5.1.2.1 Absorption stationnaire.

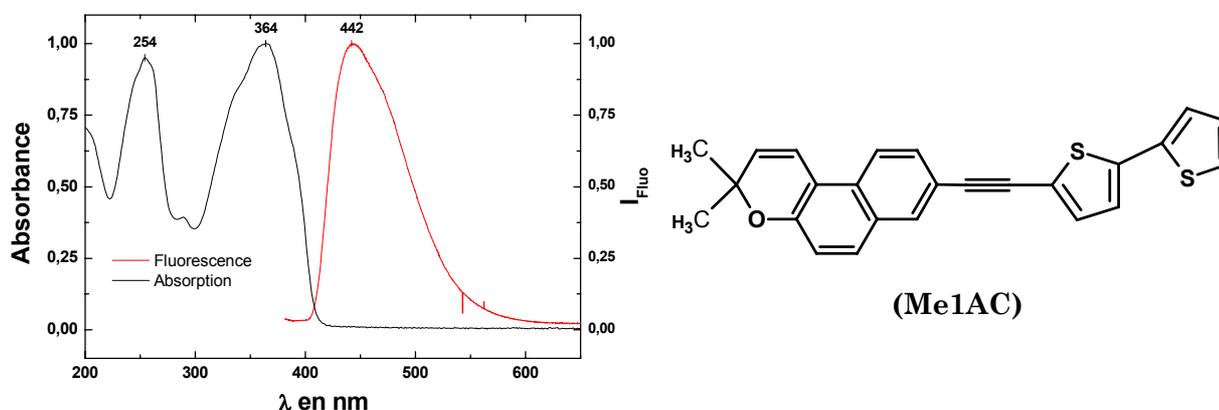


Fig. 5.8 : Spectres d'absorption stationnaire (noir) et de fluorescence (rouge) normalisés de **Me2AC** dans l'acétonitrile.

Les spectres d'absorption stationnaire et de fluorescence de **Me1AC** ont été obtenus dans l'acétonitrile (*Fig. 5.8*). Le spectre d'absorption montre deux bandes qui se recouvrent, l'une à 254 nm et l'autre à 364 nm. Pour des longueurs d'onde supérieures à 415 nm, le spectre s'annule et le composé **Me2AC** n'absorbe plus.

Le spectre de fluorescence, quant à lui, ne montre qu'une seule bande large centrée à 442 nm. La comparaison entre ces deux spectres nous informe qu'une excitation à 383 nm va mettre en jeu la transition S_0-S_1 de la molécule.

Ce spectre d'absorption ressemble fortement à ceux obtenus pour **2AC** (*Fig. 4.13*), **3AC** (*Fig. 4.21*), **2ET** (*Fig. 4.33*), **3ET** (*Fig. 4.40*), et **3ES** (*Fig. 4.59*). La bande centrée à 254 nm ne subit toujours pas de décalage, tandis la bande principale possède le même déplacement que celui

observé dans le cas du composé **2AC**. On s'attend à ce que l'évolution spectro-cinétique de ce composé ressemble à celle observée pour **2AC**.

5.1.2.2 Absorption transitoire femto/picoseconde.

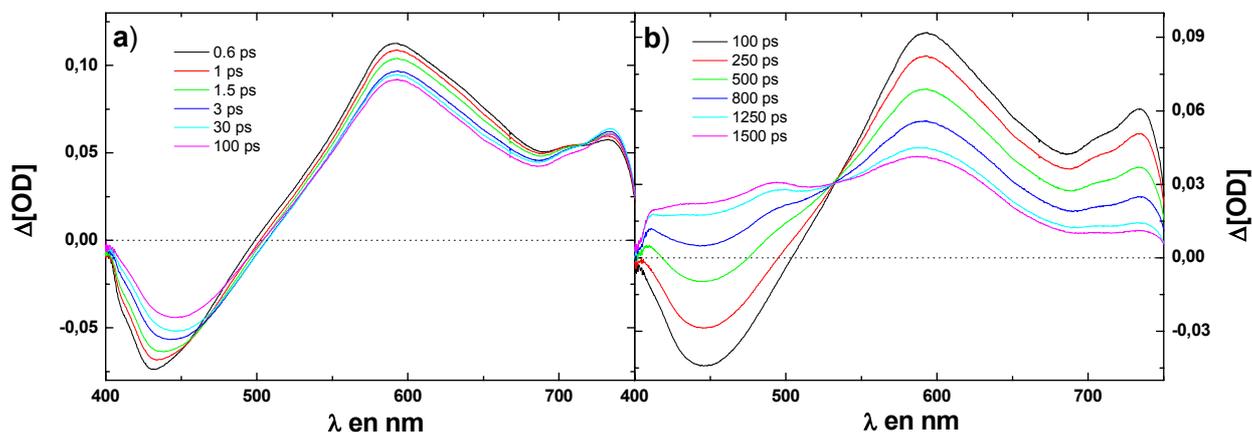


Fig. 5.9 : Spectres d'absorption transitoire femto/picoseconde de Me2AC dans l'acétonitrile pour une concentration de $2,5 \cdot 10^{-4}$ M.L⁻¹ ; Excitation : 1 μ J à 383 nm.

Les spectres d'absorption transitoire femto/picoseconde de **Me2AC** ont été obtenus dans l'acétonitrile, pour une excitation à 383 nm et une concentration de $2,5 \cdot 10^{-4}$ M.L⁻¹. Pour des retards entre la pompe et la sonde compris entre 0,6 et 100 ps, on observe l'évolution assez faible d'un spectre composé d'une large bande d'absorption centrée sur 590 nm et d'un signal négatif exhibant un maximum à 430 nm. Durant l'évolution de ce spectre entre 0,6 et 100 ps, on remarque la diminution ainsi qu'un déplacement bathochrome du signal négatif de 15 nm concomitant à la diminution de la bande d'absorption centrée sur 430 nm (*Fig. 5.9 a*)).

Pour un retard pompe-sonde supérieur à 100 ps, le spectre évolue fortement. On observe une forte décroissance des deux signaux décrits précédemment, avec la présence d'un point isobestique à 530 nm. Ce processus n'est pas encore terminé pour un retard pompe-sonde de 1500 ps. A ce temps là, le spectre montre une large bande d'absorption entre 410 et 750 nm possédant un maximum à 585 nm et deux épaulements à 495 et 430 nm (*Fig. 5.9 b*)).

Une étude cinétique réalisée à 595 nm et à 445 nm nous a permis de déterminer les temps caractéristiques de ces deux phénomènes. Le premier, marqué par la faible diminution du spectre et par un léger déplacement, s'effectue en $1,5 \pm 0,2$ ps (τ_1 ; *Fig. 5.10 a*)). La deuxième évolution, la plus forte et la plus longue des deux, se fait avec un temps caractéristique, τ_2 , de 650 ± 10 ps (τ_1 ; *Fig. 5.10 b*)).

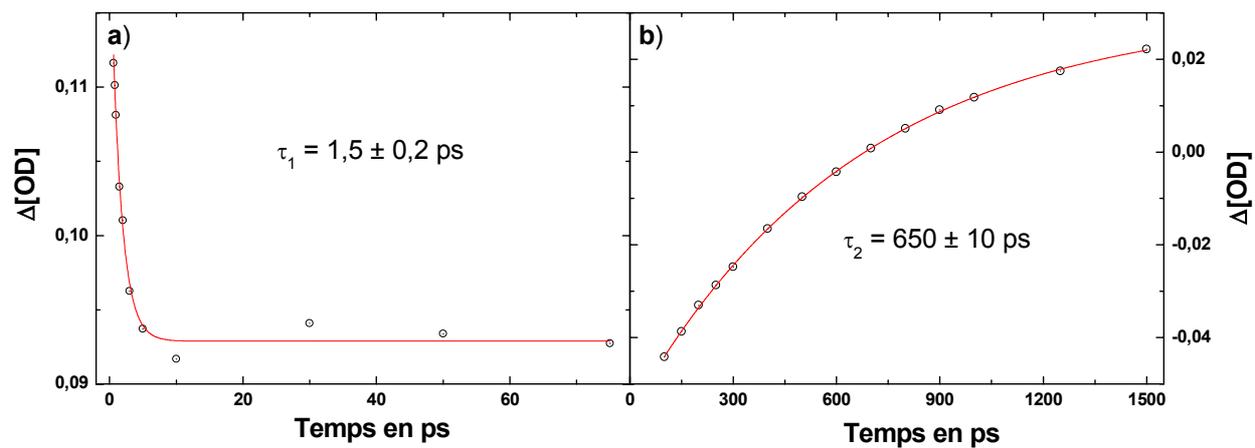


Fig. 5.10 : Cinétiques extraites des spectres d'absorption transitoire de Me2AC à a) 595 nm et b) 445 nm (noir) ; ajustement par une exponentielle (rouge).

5.1.2.3 Absorption transitoire nano/microseconde.

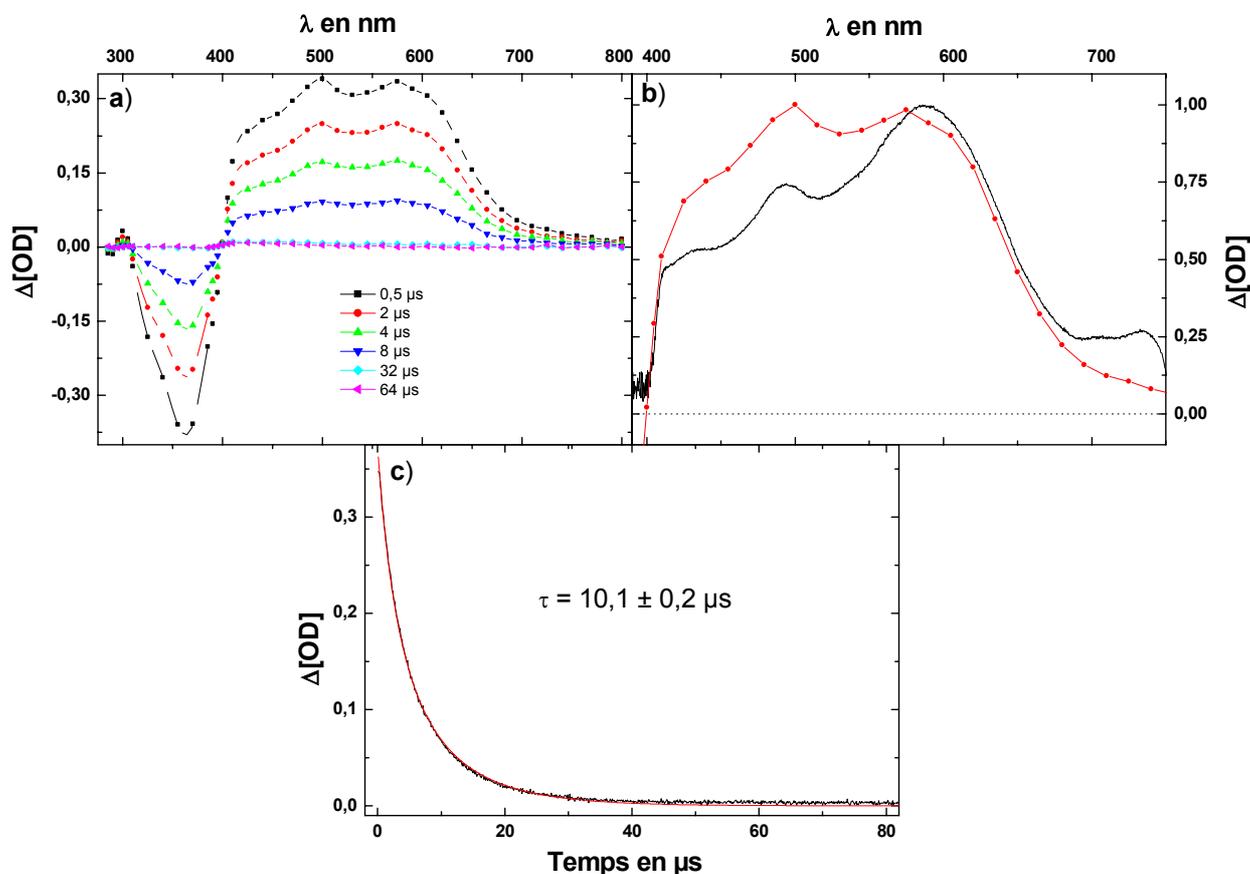


Fig. 5.11 : a) Spectres d'absorption transitoire de Me2AC (OD = 1) dans l'acétonitrile ; Excitation : 1 mJ à 355 nm. b) Comparaison entre le spectre obtenu à 1500 ps (noir) avec l'expérience femto/picoseconde et celui enregistré à 0,5 μs (rouge) avec l'expérience nano/microseconde. c) Déclin observé à 500 nm (noir) ; ajustement par une exponentielle (rouge).

Les spectres d'absorption transitoire nano/microseconde ont été obtenus pour une solution de Me2AC dans l'acétonitrile, saturée d'azote et dont la DO était égale à 1. Le premier spectre enregistré montre une large bande d'absorption entre 400 et 750 nm exhibant deux maxima, l'un à 500 nm et l'autre à 575 nm (Fig. 5.11 a)). On remarque aussi un fort signal négatif centré sur 360 nm. La comparaison entre ce spectre et celui obtenu en femto/picoseconde pour le retard pompe-sonde le plus long (1500 ps) montre qu'il existe une évolution dans la fenêtre temporelle 1,5 - 500 ns (Fig. 5.11 b)).

Ces deux signaux déclinent de façon concomitante jusqu'à 32 μs et l'obtention d'un spectre nul. Ce déclin se fait avec une cinétique de $10,1 \pm 0,2 \mu\text{s}$ (Fig. 5.11 c)) et on peut voir un point isobestique à 400 nm.

5.1.2.4 Discussion.

En premier lieu, nous avons pu remarquer, en enregistrant les spectres d'absorption transitoire de ce composé, que celui-ci n'était pas photochrome. En régime femto/picoseconde, aux temps courts (0,6 ps), le signal négatif situé à 430 nm correspond parfaitement au spectre de fluorescence. Nous pouvons donc l'assigner à l'émission stimulée par l'impulsion de sonde de l'état S_{1FF} vers l'état fondamental S_{0FF} de la forme fermée. Entre 100 et 1 500 ps on peut voir le signal positif décroître avec la même cinétique que le signal dû à l'émission stimulée. Nous attribuons donc la bande positive présente aux faibles retards à l'absorption de l'état S_{1FF} vers les états S_{nFF} . La faible évolution observable entre 0,6 et 100 ps peut, par conséquent, correspondre à des phénomènes de relaxation de l'état excité S_{1FF} .

À partir de 100 ps, l'émission et l'absorption de l'état S_{1FF} décroissent fortement avec une cinétique de 655 ps (τ_{S1}) pour laisser apparaître une large bande (400 – 750 nm) qui poursuit sa croissance entre 1,5 et 500 ns. L'état S_{1FF} se relaxe donc vers un nouvel état dont l'évolution se situe dans le domaine nano/microseconde.

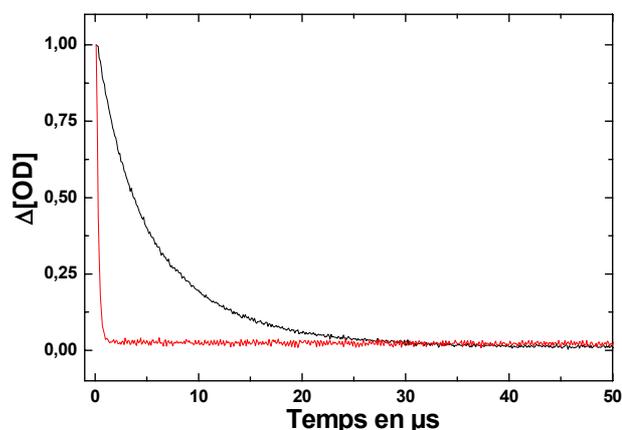


Fig. 5.12 : Déclins normalisés observés à 500 nm ; solution de Me2AC dans l'acétonitrile saturée d'azote (noir) ou saturée d'oxygène (rouge).

Le premier spectre enregistré en nano/microseconde montre une bande positive assez large dont la décroissance est affectée par la concentration d'oxygène. On peut attribuer ce signal, par analogie avec l'étude faite sur **2AC**, à l'absorption du premier état triplet excité de la forme fermée (T_{1FF}). On observe aussi une bande négative correspondant au spectre d'absorption stationnaire et dont l'évolution dans le temps est la même que celle observée pour T_{1FF} . Nous pouvons donc assigner ce signal au blanchiment de l'état fondamental de **Me2AC** dû à la population de l'état T_{1FF} . De plus le spectre final étant nul, il apparaît que toute la po-

pulation de l'état triplet se relaxe vers l'état fondamental de la forme fermée (S_{0FF}) en $17,1 \mu s$ (τ_T) et que, par conséquent, aucune réaction n'a lieu à l'état triplet.

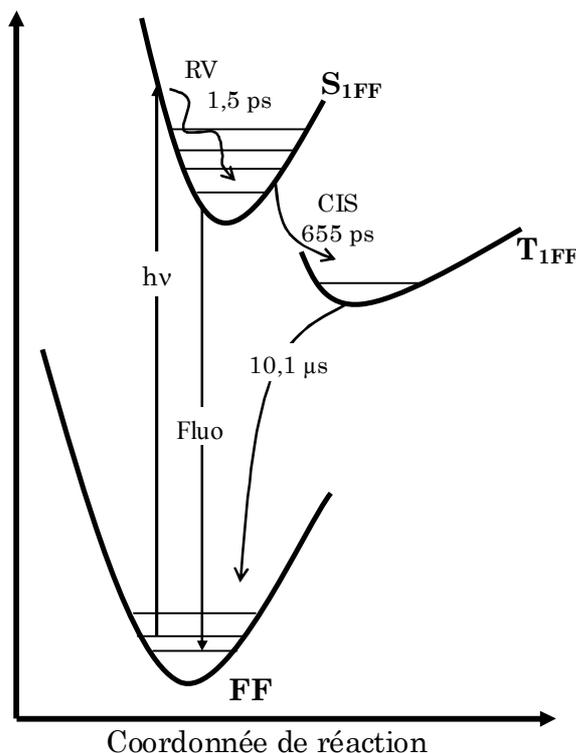


Fig. 5.13 : Schéma de relaxation de l'état S_1 de Me₂AC suite à une excitation lumineuse ($h\nu$).

Pour résumer, l'ensemble des analyses spectro-cinétiques de Me₂AC est très proche de celles observées pour les composés 3ET et 3AC. En effet, on remarque principalement deux voies de désexcitation de l'état S_1 , par fluorescence et par croisement intersystème. Ces deux voies occasionnent un retour vers l'état fondamental de la forme fermée. Aucune forme ouverte n'est mise en évidence, ceci confirme que le composé Me₂AC n'est donc pas photochrome.

5.1.3 Influence des groupements méthyle.

Pour comprendre l'influence de la chaîne polythiophénique et celle de la substitution par des méthyles en position 3 sur le photochromisme de ces composés, nous avons regroupé dans le *Tableau 5.1* les longueurs d'onde maximales d'absorption et les temps de vie de l'état S_{1FF} ($\lambda_{\max S_1}$, τ_{S_1}) ainsi que le rapport entre l'aire des bandes d'absorption dues au triplet et à la forme ouverte respectivement.

	n	λ_{Fluo} (nm)	λ_{maxS1} (nm)	τ_{S1} (ps)	λ_{maxT1} (nm)	$R_{\text{T/FO}}$
1AC	1	--	<400	$2,5 \pm 0,8$	--	0
2AC	2	424	585	105 ± 2	485	1,14
3AC	3	478	640 - 725	300 ± 10	600	∞
Me1AC	1	430	595	250 ± 10	380 - 670	0,15
Me2AC	2	442	590	655 ± 10	500, 575	∞

Tableau 5.1 : Résumé de quelques grandeurs photophysiques de pour les séries des nAC et MenAC.

On remarque, pour la série des **MenAC**, que λ_{Fluo} évolue peu pour **n** est égal 1 à 2.

En ce qui concerne le composé **Me1AC**, sa longueur d'onde maximale de fluorescence (λ_{Fluo}) est proche de celle mesurée pour **2AC**. On en déduit que l'énergie de l'état **S₁** de **Me1AC** est plus voisine celle de l'état **S₁** de **2AC** et très inférieure à celle de **1AC**. Ainsi pour le composé **Me1AC**, il y a moins d'énergie disponible pour désactiver l'état **S₁** par la réaction d'ouverture de cycle. Le temps de vie de l'état **S₁** est alors plus élevé d'un facteur 1000 et devient égal à 250 ps. D'autres phénomènes, comme le croisement intersystème et l'émission de fluorescence, se faisant à partir de cet état, sont alors observés. Cela se traduit par une augmentation du rapport $R_{\text{T/FO}}$ qui devient égal à 0,15.

Pour le composé **Me2AC**, λ_{Fluo} est supérieur à celui mesuré pour le composé **2AC**. L'énergie de l'état excité **S₁** du composé **Me2AC** est plus basse que celle de **2AC**. On atteint le seuil où l'énergie de cet état n'est pas assez grande pour réaliser la réaction d'ouverture de cycle. Cette réaction d'ouverture n'a donc plus lieu et ne désactive donc plus l'état **S₁**. Son temps de vie augmente alors d'un facteur supérieur à 6 et devient égal à 650 ps. Cet état ne se désactive plus que par croisement intersystème et par émission de fluorescence et le rapport $R_{\text{T/FO}}$ devient infini.

D'une manière générale, on observe une augmentation de τ_{S1} pour la série de composés **MenAC** par rapport à la série de composés **nAC**. On peut en déduire que la substitution en position 3 par un groupement conjugué favorise la réaction d'ouverture de cycle en abaissant sa barrière énergétique.

Il sera intéressant de voir par la suite, si cet effet se retrouve pour des composés substitués en position 3 par des groupements conjugués comme les chaînes oligothiophéniques.

5.2 Influence de chaînes oligothiophéniques substituées en position 3 et 8 sur les naphtopyranes.

Nous allons maintenant présenter les résultats obtenus sur une série de deux composés, le **2FGD** et le **3FGD**. Ce sont tous deux des naphtopyranes substitués en position 3 et 8 par des groupements bithiophène. Le carbone asymétrique du cycle pyrane de **2FGD** est lui substitué en plus par un groupement 4-méthoxyphényle, tandis que celui de **3FGD** est substitué par un groupement thiophène (*Fig. 5.14*).

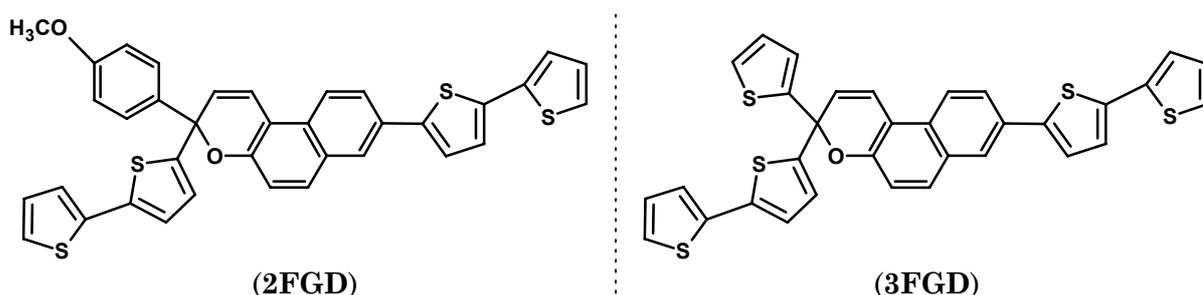


Fig. 5.14 : Structure des composés 2FGD et 3FGD.

Ces composés, synthétisés à Marseille, présentent un intérêt certain puisqu'on peut les considérer comme deux chaînes polymères conductrices, ici des bithiophènes, reliées entre elles par une entité photochrome, le naphtopyrane. Nous faisons donc face à un vrai interrupteur moléculaire. Des expériences de conduction, menées sur ces composés par Yassar et al.[20, 21], ont révélé un caractère de photodiode. Pourtant, hormis des études de caractérisation spectroscopique classique, ces deux molécules n'ont été que très peu étudiées.

Nous savons que leur résistance à la photodégradation est plus faible que celle des molécules dont nous avons précédemment parlé [5]. Cela est dû en partie au nombre d'isomères élevé de forme ouverte possible. En effet, il en existe quatre probables en solution (**TTT**, **TTC**, **CTC** et **CTT**)[5, 71]. Cette forte photodégradation est aussi due aux effets électroniques engendrés par la fonctionnalisation, rendant ainsi la forme ouverte plus ou moins stable[5].

Quelques grandeurs issues de la littérature pour ces deux composés comme la colorabilité A_0 ou le coefficient d'extinction molaire de la forme fermée, ϵ_{FF} , sont rassemblées dans le *Tableau 5.2* [5].

	A_0	ϵ_{FFm} ($L.M^{-1}.cm^{-1}$)
2FGD	8,0	31 000
3FGD	7,5	35 000

Tableau 5.2 : Colorabilité et coefficient d'extinction molaire des composés 2FGD et 3FGD[5].

On remarque que la colorabilité de ces deux composés est très forte, tout comme le coefficient d'extinction molaire de la forme fermée. L'étude spectro-cinétique femto/picoseconde et nano/microseconde va nous permettre d'une part, de mieux comprendre le photochromisme de ces deux molécules, et, d'autre part, d'obtenir de nouvelles grandeurs pour pouvoir les comparer avec les composés précédents.

5.2.1 3,3diphénylchromène substitué en position 3 par un groupe 4-méthoxyphényle et par deux bithiophènes en position 8 et 3 (2FGD).

5.2.1.1 Absorption stationnaire

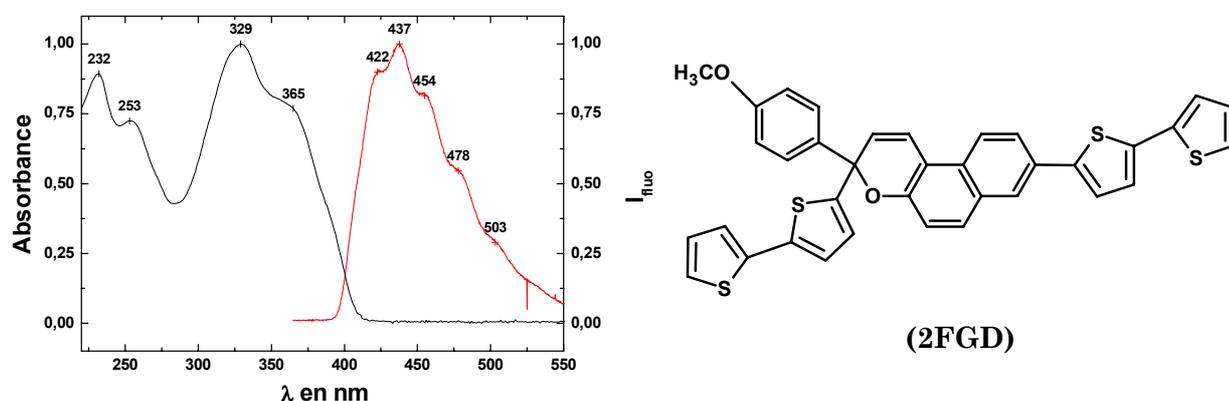


Fig. 5.15 : Spectres normalisés d'absorption stationnaire et de fluorescence de **2FGD** en solution dans l'acétonitrile.

Il est représenté, *Fig. 5.15*, le spectre d'absorption stationnaire et de fluorescence de **2FGD** dans l'acétonitrile. L'absorption est composée d'une bande assez large, entre 275 et 400 nm, dont le maximum est situé à 329 nm et possédant un épaulement à 365 nm. On remarque aussi deux autres bandes centrées à 232 et 253 nm. Pour des longueurs d'onde supérieures à 412 nm, ce spectre d'absorption s'annule et le composé **2FGD** n'absorbe plus. Ces observations correspondent à celles que l'on peut trouver dans la littérature[5]. Ce spectre ressemble légèrement à ceux obtenus pour **2AC** (*Fig. 4.13*), **3AC** (*Fig. 4.21*), **2ET** (*Fig. 4.33*), **3ET** (*Fig. 4.40*) et **3ES** (*Fig. 4.59*), au détail près que ici, la bande principale à 329 nm possède un épaulement.

Le spectre de fluorescence, quant à lui, ne montre qu'une seule bande centrée à 437 nm et possédant plusieurs épaulements à 422, 454, 478 et 503 nm. On déduit de la comparaison entre les spectres de fluorescence et d'absorption de **2FGD** que la bande située à 329 nm corres-

pond à la transition S_0-S_1 . Ainsi, une excitation à 383 nm va peupler l'état excité S_1 du composé **2FGD**.

5.2.1.2 Absorption transitoire femto/picoseconde.

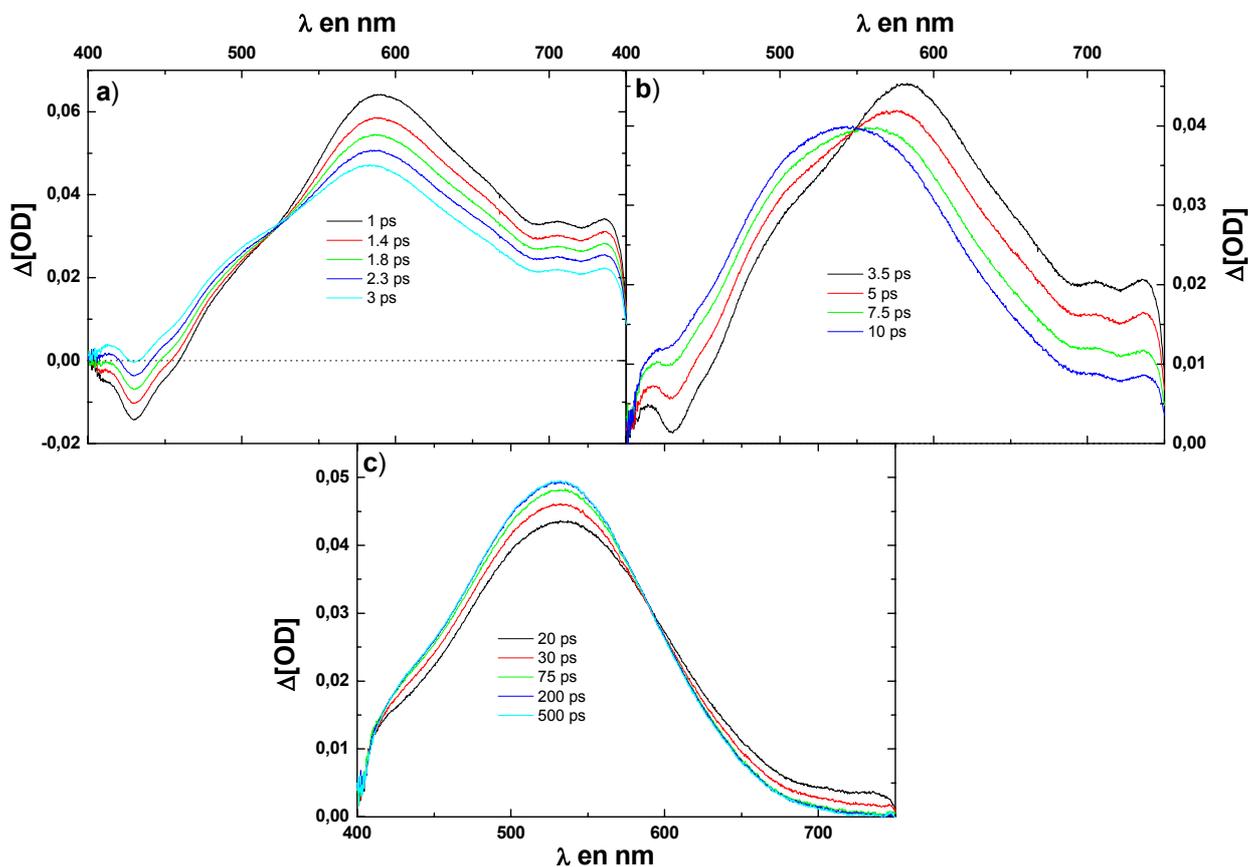


Fig. 5.16 : Spectres d'absorption transitoire femto/picoseconde de **2FGD** dans l'acétonitrile pour une concentration de $2,5 \cdot 10^{-4}$ M.L⁻¹ ; Excitation : $3 \mu\text{J}$ à 383 nm.

Les spectres d'absorption transitoire femto/picoseconde de **2FGD** ont été obtenus pour une solution à $2,5 \cdot 10^{-4}$ M.L⁻¹ dans l'acétonitrile et une excitation à 383 nm. Le spectre à temps court (1 ps) est composé d'une large bande positive s'étalant entre 460 et 750 nm et centrée sur 590 nm, ainsi que d'un faible signal négatif centré sur 430 nm. L'évolution spectro-cinétique de ce composé pour des retards faibles entre la pompe et la sonde (1 – 3,5 ps) est marquée par une diminution concomitante de ces deux signaux, et par la présence d'un point isobestique à 525 nm (Fig. 5.16 a)). Ce changement est caractérisé par un temps (τ_1) de $1,0 \pm 0,1$ ps, mesuré à 550 nm (Fig. 5.17 a)).

À partir de 3,5 ps, on observe la croissance d'une large bande d'absorption située entre 430 et 700 nm, avec un maximum vers 540 nm. Cette évolution est marquée par la présence d'un

point isobestique à 550 nm (*Fig. 5.16 b*). Son temps caractéristique (τ_2), mesuré à 590 nm, est égal à $5 \pm 0,5$ ps (*Fig. 5.17 c*).

Enfin, entre 10 et 200 ps, on remarque simplement une augmentation et un déplacement du maximum de la nouvelle bande ainsi qu'un point isobestique à 590 nm. Le spectre n'évolue plus après 200 ps et son maximum se trouve à 530 nm (*Fig. 5.16 c*). Cette évolution possède un temps caractéristique (τ_3) égal à 20 ± 3 ps. Il a été mesuré à 715 et 430 nm, sur les pieds de la bande à 530 nm.

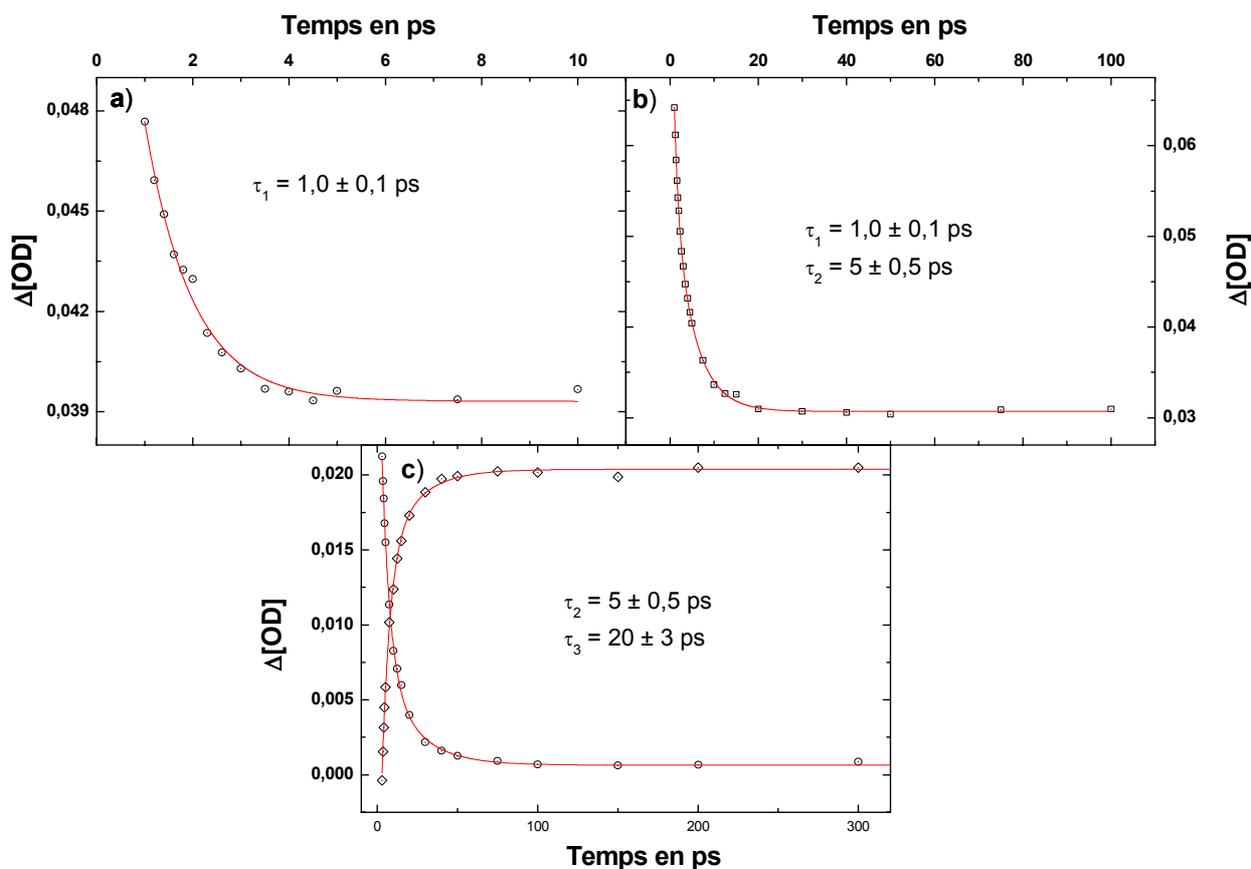


Fig. 5.17 : Cinétiques extraites des spectres d'absorption transitoire de 2FGD à a) 550 nm et b) 590 nm (noir) et c) 430 et 715 nm ; ajustement par a) une et b) deux exponentielles (rouge).

5.2.1.3 Absorption transitoire nano/microseconde.

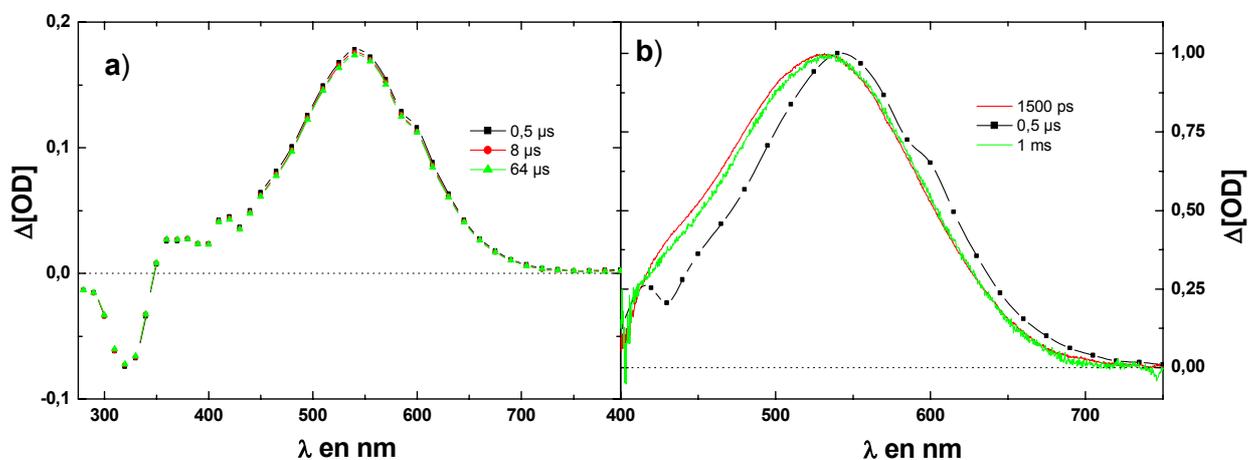


Fig. 5.18 : a) Spectres d'absorption transitoire de **2FGD** ($DO = 1$) dans l'acétonitrile ; Excitation : 1 mJ à 355 nm. b) Comparaison entre les spectres obtenus à 1500 ps (rouge) et à 1 ms (vert) avec l'expérience femto/picoseconde et celui enregistré à 0,5 μ s (noir) nano/microseconde.

Sur la *Fig. 5.18* sont présentés les spectres d'absorption transitoire nano/microseconde de **2FGD** pour une solution dans l'acétonitrile, saturée d'azote et dont la densité optique était égale à 1. Aucune évolution spectro-cinétique n'est observée sur l'échelle de temps de cette expérience (0,5 - 64 μ s). En effet, dès la fin de l'impulsion nanoseconde, une bande centrée sur 545 nm apparaît et reste stable durant toute l'expérience. Ce spectre correspond à celui obtenu à la fin de l'expérience femto/picoseconde pour un retard de 1500 ps, et également à celui obtenu 1 ms après l'impulsion excitatrice.

5.2.1.4 Discussion.

L'évolution spectro-cinétique femto/picoseconde de **2FGD** montre trois points isobestiques. Ceci nous incite à penser que quatre espèces sont mises en jeu. Le spectre initial (1 ps) est composé d'un signal négatif centré à 430 nm ne correspondant pas à la fluorescence du composé **2FGD**. Nous pouvons donc l'attribuer à l'émission stimulée par la sonde de l'état S_{1FF} vers l'état fondamental de la forme fermée (S_{0FF}). Ce signal est toujours présent à 3 ps et disparaît durant l'évolution entre 3,5 et 10 ps. Le spectre initial est aussi composé d'une bande centrée à 590 nm, dont la cinétique est concomitante à celle du signal d'émission. Nous attribuons donc cette bande à l'absorption du premier état excité singulet de la forme fermée (S_{1FF}).

La première évolution spectro-cinétique dont le temps caractéristique est de 1 ps ne peut donc pas être attribuée à la relaxation de l'état S_1 vers l'isomère cisoïde de la forme ouverte du photochrome puisque l'état S_1 est toujours présent à 3 ps.

Entre 3,5 et 10 ps, on observe la croissance d'une bande centrée sur 540 nm correspondant en tout point à l'absorption des photomérocyanines observée précédemment sous irradiation continue et en photolyse à éclair[5, 52]. Nous pouvons donc attribuer cette nouvelle espèce, à l'un des deux isomères transoïdes de la forme ouverte (FO_1). Le temps caractéristique de formation de cet isomère est égal à 5 ps.

L'augmentation et le déplacement du maximum de DO de cette bande peuvent être attribués à l'isomérisation entre deux des quatre formes transoïdes (TTT , TTC , CTC et CTT) de la forme ouverte. En effet, il a été montré dans de précédentes études sur la relaxation thermique de ce composé qu'il existait un équilibre thermique entre seulement deux des quatre isomères[5, 52]. Ainsi, l'évolution spectro-cinétique observable entre 10 et 200 ps correspond à l'obtention de cet équilibre. Son temps caractéristique est égal à 20 ps.

Une fois cet équilibre atteint, aucune évolution n'est observée jusqu'à la milliseconde. Un schéma du mécanisme photochromique de **2FGD** est proposé *Fig. 5.19*

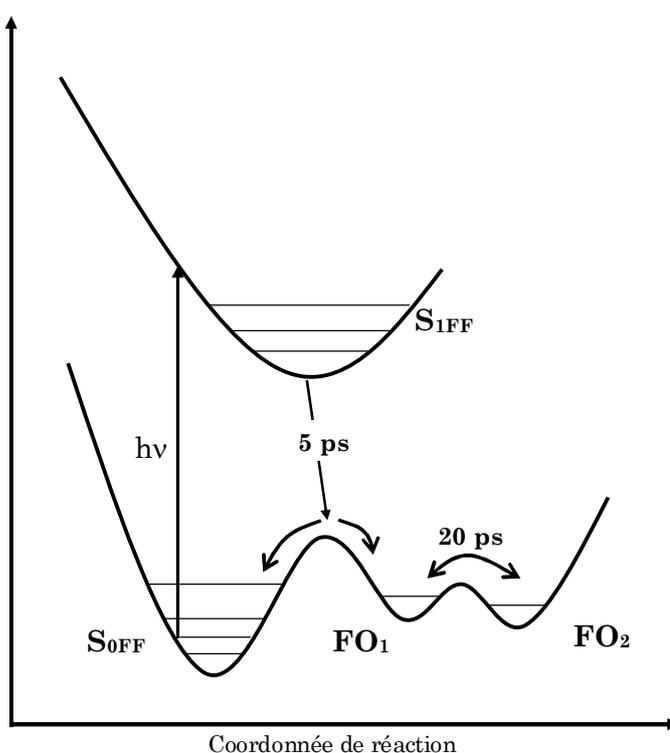


Fig. 5.19 : Schéma de relaxation de l'état S_1 de 2FGD suite à une excitation lumineuse ($h\nu$).

Suite à une excitation lumineuse, l'état singulet de la forme fermée (S_{1FF}) est peuplé. Il se relaxe vers l'un des quatre isomères transoïdes de la photomérocyanine, l'isomère **CIS** n'étant

pas observé. Enfin, un équilibre thermique est atteint entre deux des isomères transoïdes (FO_1 et FO_2) et le spectre n'évolue plus jusqu'à la milliseconde.

5.2.2 3,3diphénylchromène substitué en position 3 par un monothiophène et par deux bithiophènes en position 3 et 8 (3FGD).

5.2.2.1 Absorption stationnaire.

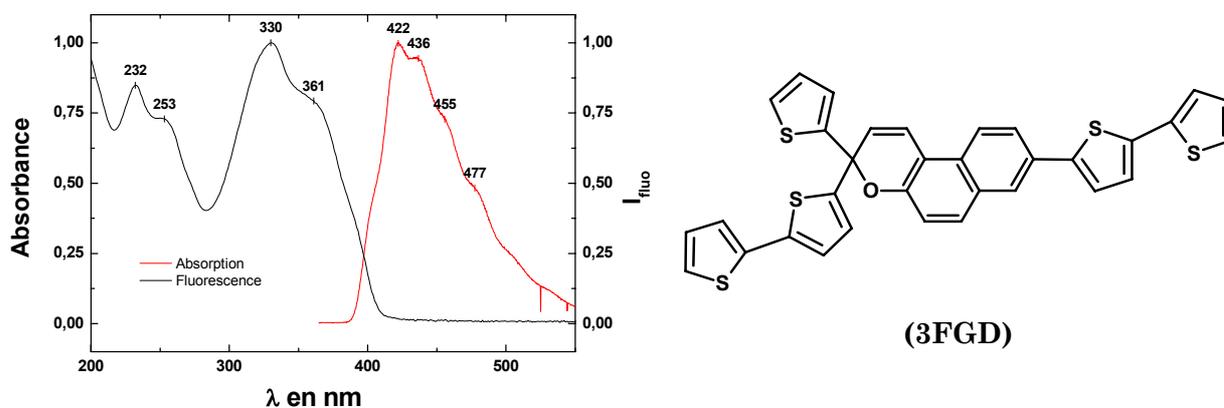


Fig. 5.20 : Spectres d'absorption stationnaire (noir) et de fluorescence (rouge) normalisés de **3FGD** dans l'acétonitrile.

Sur la *Fig. 5.20*, on peut observer les spectres d'absorption stationnaire et de fluorescence de **3FGD**. L'absorption de **3FGD** ressemble très fortement à celle de **2FGD** (*Fig. 5.15*). En effet, on observe une bande assez large entre 280 et 400 nm, dont le maximum est à 330 nm, et où l'on remarque un épaulement à 361 nm. Il apparaît aussi deux autres bandes montrant des maxima à 232 nm et un épaulement à 253 nm. Pour des longueurs d'onde supérieures à 505 nm, ce spectre s'annule, le composé **3FGD** n'absorbe plus.

Le spectre de fluorescence, quant à lui, ne montre qu'une seule bande, dont le maximum est à 422 nm et montrant trois épaulements à 436, 455 et 477 nm. On déduit de la comparaison entre les spectres d'absorption et de fluorescence que la bande centrée à 330 nm correspond à l'absorption de l'état excité S_1 de **2FGD**. Une excitation à 383 nm va donc peupler l'état S_1 de ce composé.

D'après les similitudes observées entre les spectres d'absorption de **3FGD** et de **2FGD**, on s'attend à ce que l'évolution spectro-cinétique de **3FGD** ressemble beaucoup à celle de **2FGD**.

5.2.2.2 Absorption transitoire femto/picoseconde.

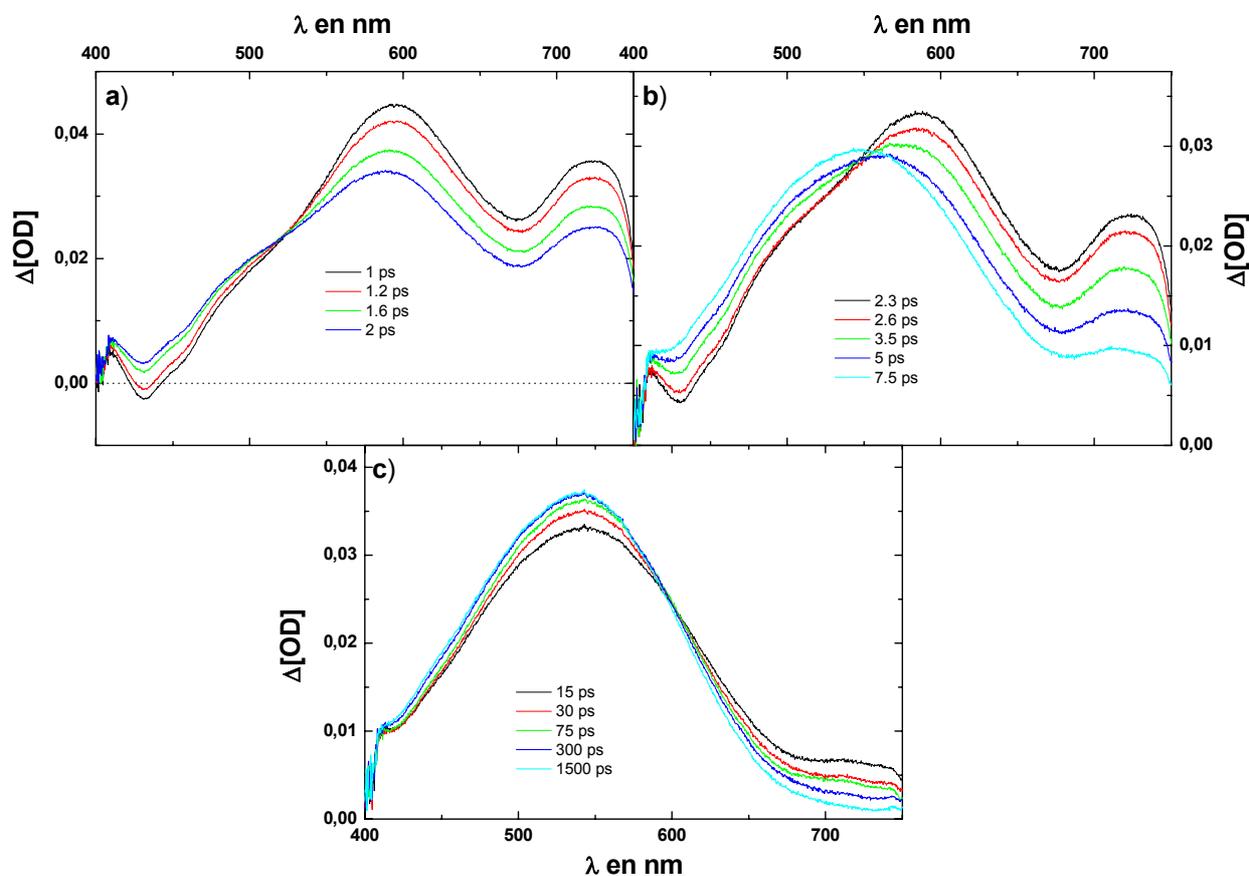


Fig. 5.21 : Spectres d'absorption transitoire femto/picoseconde de 3FGD dans l'acétonitrile pour une concentration de $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ M.L}^{-1}$; Excitation : $6 \mu\text{J}$ à 383 nm .

Les spectres d'absorption transitoire femto/picoseconde ont été obtenus pour une solution de 3FGD dans l'acétonitrile de concentration $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ M.L}^{-1}$ et pour une excitation à 283 nm . Le spectre à temps court (1 ps), montre un signal négatif centré sur 430 nm et une bande d'absorption assez large, possédant deux maxima, l'un à 595 nm et l'autre à 725 nm . Ces deux signaux diminuent entre 1 et 2 ps, en montrant un point isobestique à 520 nm (Fig. 5.21 a)).

Le spectre obtenu à la fin de cette période évolue spontanément laissant apparaître une bande assez large, centrée sur 540 nm . Un point isobestique est observé à 550 nm (Fig. 5.21 b)). Lors de ces deux évolutions, un seul temps caractéristique a pu être mesuré à 600 nm , il est égal à $1,4 \pm 0,2 \text{ ps}$ (τ_1) (Fig. 5.22 b)).

Cette bande évolue ensuite faiblement entre 15 et 300 ps, puis reste stable jusqu'à 1500 ps (Fig. 5.21 c)). Un troisième point isobestique est présent à 590 nm et le temps caractéristique de cette évolution, mesuré sur les pieds de cette bande à 430 et 715 nm , est égal à $6,5 \pm 0,5 \text{ ps}$.

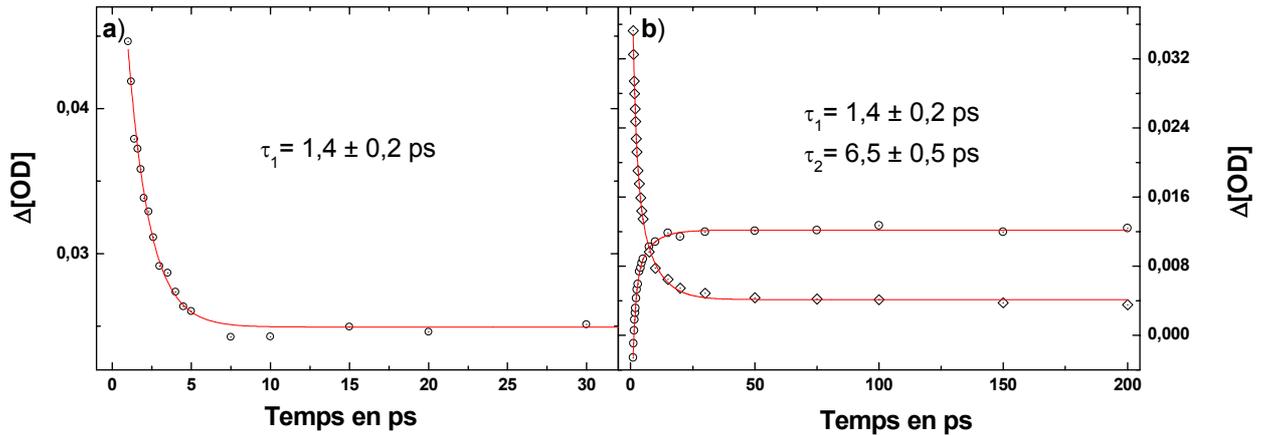


Fig. 5.22 : Cinétiques extraites des spectres d'absorption transitoire de 3FGD à a) 600 nm et b) 430 et 715 nm (noir) ; ajustement par a) une et b) deux exponentielles (rouge).

5.2.2.3 Absorption transitoire nano/microseconde.

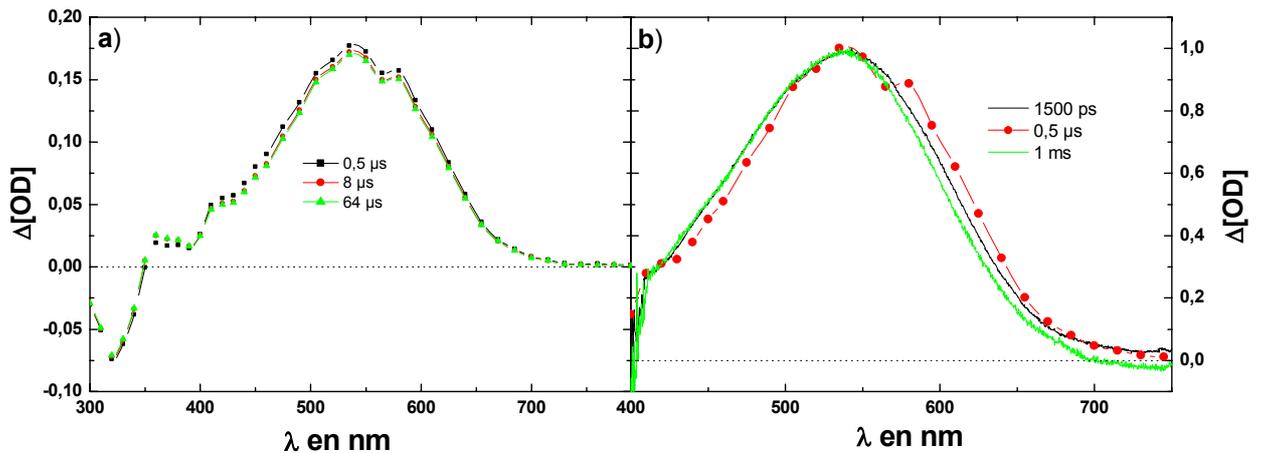


Fig. 5.23 : a) Spectres d'absorption transitoire de 3FGD (DO = 1) dans l'acétonitrile ; Excitation : 1 mJ à 355 nm. b) Comparaison entre les spectres obtenus à 1500 ps (noir) et 1 ms (vert) avec l'expérience femto/picoseconde, et celui enregistré à 0,5 μs (rouge) avec l'expérience nano/microseconde.

Les spectres d'absorption nano/microseconde ont été obtenus pour une solution de 3FGD dans l'acétonitrile, saturée d'azote et de densité optique égale à 1. Dès la fin de l'impulsion laser, une large bande, centrée sur 540 nm apparaît. Ce signal n'évolue quasiment pas entre 0,5 et 64 μs. On remarque de plus que ce spectre correspond à celui obtenu pour des retards pompe-sonde de 1500 ps et 1 ms avec l'expérience femto/picoseconde. Cette bande reste quasiment stable entre 1500 ps et 1 ms (Fig. 5.23).

5.2.2.4 Discussion.

La majeure partie de l'évolution spectro-cinétique a lieu pour des temps inférieurs à 300 ps. Aux temps courts (1 ps), le signal négatif observé à 430 nm correspond tout à fait au pic de fluorescence (*Fig. 5.20*). Nous pouvons donc attribuer ce signal à l'émission stimulée par la sonde de l'état S_{1FF} vers l'état fondamental de la forme fermée (S_{0FF}). Ce spectre est aussi composé d'une bande d'absorption positive qui évolue avec la même cinétique que l'émission stimulée. Nous pouvons donc attribuer ce signal exhibant deux maxima à 595 et 725 nm à l'absorption de l'état S_{1FF} vers les états S_{nFF} .

À partir de 2,3 ps, la bande d'absorption qui apparaît aux environs de 540 nm correspond à l'absorption des photomérocyanines observée précédemment pour ce genre de composé[4, 5]. Nous l'attribuons donc à l'absorption d'un des quatre isomères transoïdes de la forme ouverte de **3FGD** (FO_1). Entre 1 et 7,5 ps, malgré la présence de deux points isobestiques à 520 puis à 550 nm, seul un temps est mesuré à 600 nm. Nous proposons d'attribuer ce temps caractéristique de 1,4 ps à la formation de FO_1 .

Entre 15 et 300 ps, la légère augmentation de DO peut-être attribuée, comme dans le cas de **2FGD**, à l'obtention d'un équilibre entre deux des quatre isomères transoïdes de la forme ouverte (**TTT**, **TTC**, **CTC** et **CTT**). De précédentes études sur la relaxation thermique, en irradiation continue et en photolyse à éclair, ont montré qu'il existait un équilibre entre deux de ces isomères. Le temps caractéristique d'établissement de cet équilibre est de 6,5 ps.

Pour un retard de 300 ps, cet équilibre est atteint et plus aucune évolution n'est visible jusqu'à la milliseconde. Un schéma du photochromisme de **3FGD** est présenté sur la *Fig. 5.24*.

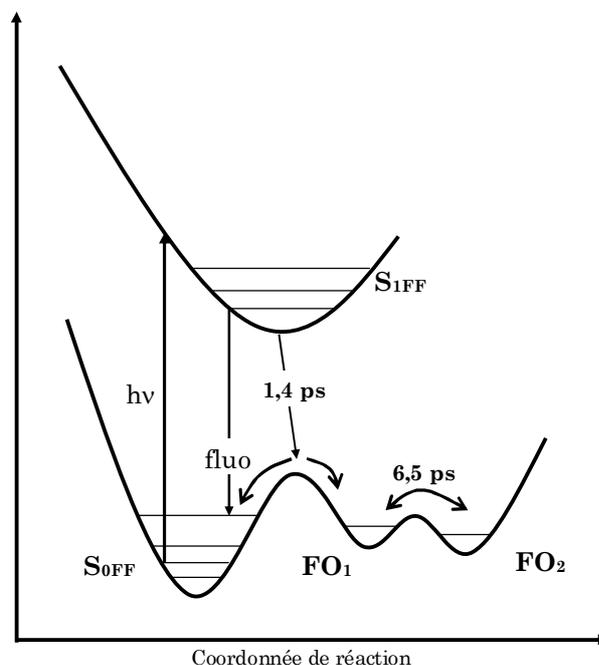


Fig. 5.24 : Schéma de relaxation de l'état S_1 de 3FGD suite à une excitation lumineuse ($h\nu$).

Lors d'une excitation lumineuse, le premier état singulet de la forme fermée (S_{1FF}) est peuplé. Il se relaxe vers l'un des deux isomères transoïdes de la forme fermée (FO_1). Il s'ensuit l'établissement d'un équilibre thermique entre les deux isomères transoïdes de la forme ouverte (FO_1 et FO_2), stable jusqu'à la milliseconde.

5.2.3 Influence de la substitution en position 3 et 8 par des chaînes oligothiophéniques.

Les deux molécules que nous avons étudiées précédemment peuvent être comparées à celles possédant des chaînes bithiophéniques en position 8, comme **Me2AC** et **2AC**. C'est donc l'influence de la substitution en position 3 que nous allons essayer d'appréhender. Quelques grandeurs comme la colorabilité A_0 , le rendement de photocoloration ϕ_{col} , le coefficient d'absorption molaire ϵ_{FFm} , la longueur d'onde d'absorption maximale et le temps de vie de l'état S_1 sont rassemblées dans le *Tableau 5.3*.

	A_0	λ_{Fluo} (nm)	ϕ_{col}	ϵ_{FFm} (L.M ⁻¹ .cm ⁻¹)	λ_{maxS1} (nm)	τ_{S1} (ps)
Me2AC	--	442	--	--	590	655 ± 10
2AC	5,3	424	0,70	28 000	585	105 ± 2
2FGD	8,0	437	0,64	31 000	590	5 ± 0,5
3FGD	7,5	422	--	35 000	595	1,4 ± 0,2

Tableau 5.3 : Résumé de quelques grandeurs photophysiques de **2AC**, **Me2AC**, **2FGD** et **3FGD**.

En premier lieu, on remarque que les longueurs d'onde maximales de fluorescence (λ_{Fluo}) des composés **2FGD** et **Me2AC** sont proches tout comme celles des composés **3FGD** et **2AC**. L'énergie des états excités S_1 de **2FGD** et **Me2AC** et celle des S_1 de **Me2AC** et **2AC** est donc certainement voisine. Pourtant, dans le cas des composés **2FGD** et **3FGD** l'état excité S_1 est fortement désactivé par la réaction d'ouverture de cycle. Cela se traduit par une baisse de son temps de vie d'un facteur 100 pour **2FGD** par rapport à **Me2AC** et 75 pour **3FGD** par rapport à de **2AC**. Or, le groupement bithiophène a un système électronique conjugué plus étendu que le groupement phényle. On peut alors en déduire, comme au §5.1.3, que la substitution en position 3 par un système électronique π conjugué favorise la réaction d'ouverture de cycle en abaissant sa barrière énergétique.

On remarque ensuite que les coefficients d'extinction molaires de **2FGD** et **3FGD** (ϵ_{FFm}) sont très légèrement supérieurs à celui de **2AC**. En fait, le carbone spiro (C_3 , *Fig. 1.2*) empêche la chaîne oligothiophénique substituée en position 3 de participer à la délocalisation du système π du naphtopyrane dans la forme fermée. Il est donc logique que ϵ_{FFm} évolue très faiblement entre **2FGD**, **3FGD** et **2AC** et que λ_{Fluo} soit environ constant. On observe toutefois un fort signal de fluorescence pour ces trois composés dû à un ϵ_{FFm} assez fort.

De précédentes études sous irradiation continue ont permis de mesurer que le rendement de photocoloration de **2FGD** (0,64 ; [5]) est inférieur à celui de **2AC**. Ce résultat peut être en partie dû à la présence de phénomènes de dégradation fréquemment observés pour les naphtopyranes bisubstitués.

Enfin, la colorabilité, A_0 , de **2FGD** et **3FGD** est près du double de celle de **2AC**. L'écart entre les coefficients d'extinction molaires de **2FGD**, **3FGD** et **2AC**, ainsi que la différence entre les rendements quantiques de formation de triplet de **2FGD** et **2AC** ne permet pas d'expliquer cet augmentation de colorabilité. Or, il faut noter que la chaîne oligothiophénique substituée en position 3 participe à la délocalisation du système π de la photomérocyanine. Ainsi on s'attend à ce que le coefficient d'extinction molaire de la forme ouverte (ϵ_{FO}) augmente fortement. Il a d'ailleurs été mesuré à 38 900 L.M⁻¹.cm⁻¹ dans le cas de **2FGD** [5], alors que, de dans le cas de **2AC**, il est égal à 22 500 (§4.5.2). L'augmentation du A_0 est donc essentiellement due à l'augmentation du ϵ_{FO} , elle même due à l'extension du système électronique π de la forme ouverte.

En conclusion, la substitution par des chaînes oligothiophénique en position 3 favorise la réaction d'ouverture de cycle et est à l'origine d'une augmentation de la colorabilité. Il serait

donc intéressant de synthétiser des molécules analogues mais substituées par des terthiophènes pour voir si les propriétés photochromiques sont conservées.

5.3 Influence de la substitution d'un diphénylchromène par des groupements aromatiques via une liaison acétylénique.

Dans cette partie, nous allons présenter les résultats obtenus sur deux 3,3-diphénylchromènes, dont l'un est substitué par un groupement phényle, via une liaison acétylénique en position 8, et l'autre, par un groupement 4-nitrophényle via une jonction acétylénique, toujours en position 8 (*Fig. 5.25*).

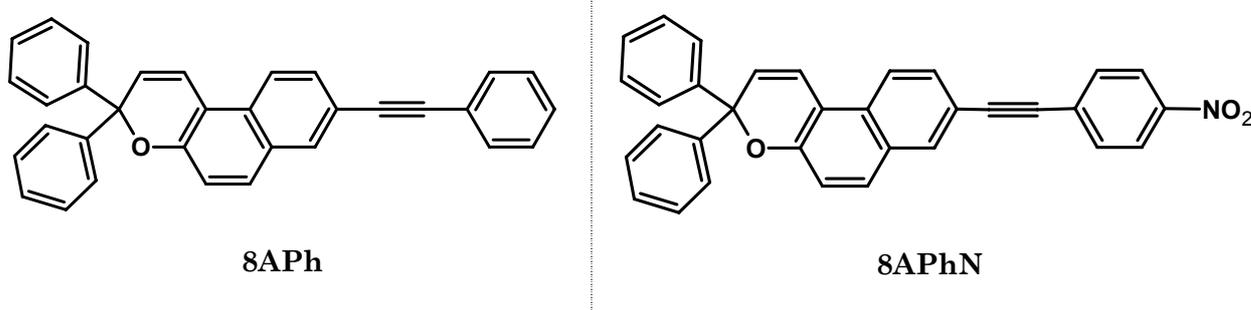


Fig. 5.25 : Structure de 8APh et 8APhN.

Ces composés n'ont quasiment pas été étudiés et nous ne connaissons, dans la littérature, que des études sur des molécules analogues dont le groupement aromatique est directement attaché à la partie chromène (**8Ph** et **8PhN**). Ces deux espèces ont été synthétisées pour mieux appréhender l'effet de la substitution par une chaîne oligothiophénique. En effet, comprendre les premiers mécanismes mis en jeu lors de la photoréaction de ces composés doit nous permettre de comprendre l'influence d'un groupement possédant un système d'électron π conjugué, et donc des oligothiophènes.

Dans la suite, nous présenterons des résultats obtenus pour les composés **8APh** et **8APhN** en solution dans le cyclohexane car un phénomène nouveau a été observé.

5.3.1 3,3-diphénylnaphtopyrane substitué, via une jonction acétylénique en position 8 par un groupement phényle (8APh).

5.3.1.1 Absorption stationnaire.

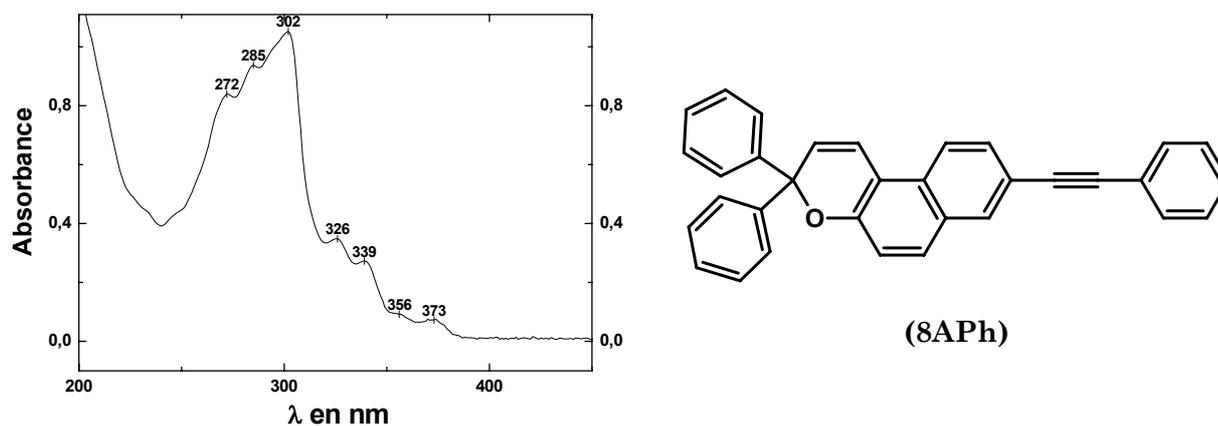


Fig. 5.26 : Spectres normalisés d'absorption stationnaire (noir) et de fluorescence (rouge) de 8APh dans le cyclohexane.

On peut voir, sur la *Fig. 5.26*, les spectres d'absorption stationnaire et de fluorescence de 8APh dans le cyclohexane. En ce qui concerne l'absorption, on observe plusieurs bande se recouvrant centrées à 373, 356, 339, 326, 302, 285 et 272 nm. Pour des longueurs d'onde supérieures à 380 nm, ce spectre s'annule et le composé 8APh n'absorbe plus. Nous avons donc utilisé une excitation à 266 nm avec l'expérience femtoseconde.

Ce spectre est proche de ceux observé pour 0AC (*Fig. 4.1*), 1AC (*Fig. 4.7*), 1ET (*Fig. 4.27*), et 1ES (*Fig. 4.47*) dans la partie proche UV mais semble assez différent dans l'UV lointain.

5.3.1.2 Absorption transitoire femto/picoseconde.

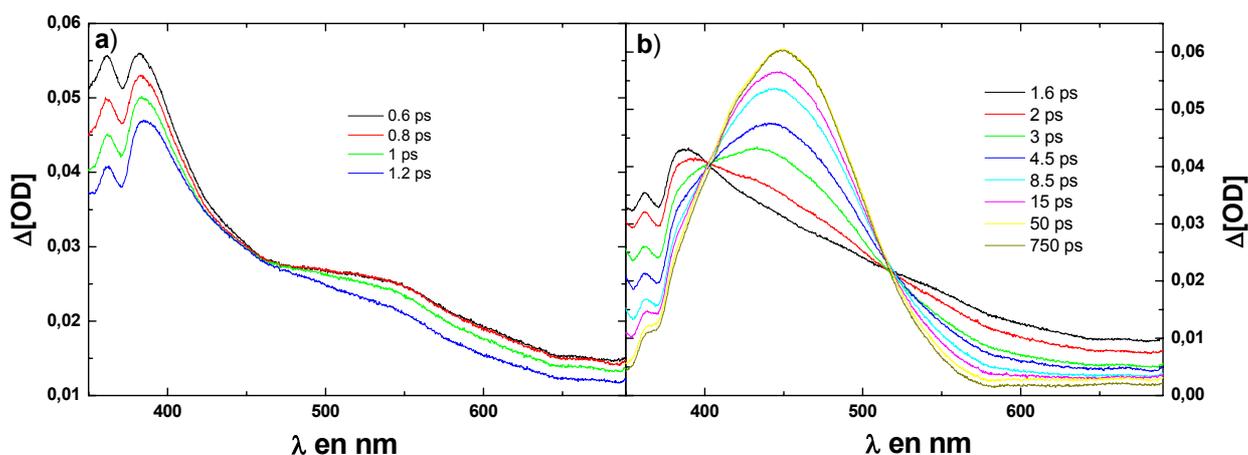


Fig. 5.27 : Spectres d'absorption transitoire femto/picoseconde de 8APh dans le cyclohexane pour une concentration de $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ M.L}^{-1}$; Excitation : $12 \mu\text{J}$ à 266 nm .

L'évolution spectro-cinétique de 8APh a été obtenue pour une solution dans le cyclohexane de concentration égale à $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ M.L}^{-1}$ et pour une excitation à 266 nm . Elle peut se décomposer en deux temps. Pour des retards compris entre $0,6$ et $1,2 \text{ ps}$, on peut voir un spectre large entre 350 et 700 nm , possédant deux maxima à 360 et 380 nm . Ce spectre diminue dans cette fenêtre temporelle avec une cinétique trop rapide pour être estimée précisément. (Fig. 5.27 a)).

Pour des retards pompe-sonde compris entre $1,6$ et 50 ps , on peut observer la croissance d'une bande centrée sur 450 nm . Durant cette évolution, on remarque la présence de deux points isobestiques, l'un à 515 nm et l'autre à 400 nm (Fig. 5.27 b)). La cinétique de formation de cette bande a été étudiée à 450 nm . Elle montre un caractère biexponentiel, $\tau_1 = 2,0 \pm 0,3 \text{ ps}$ et $\tau_2 = 10 \pm 2 \text{ ps}$.

Aucune évolution n'est observée au delà de 50 ps .

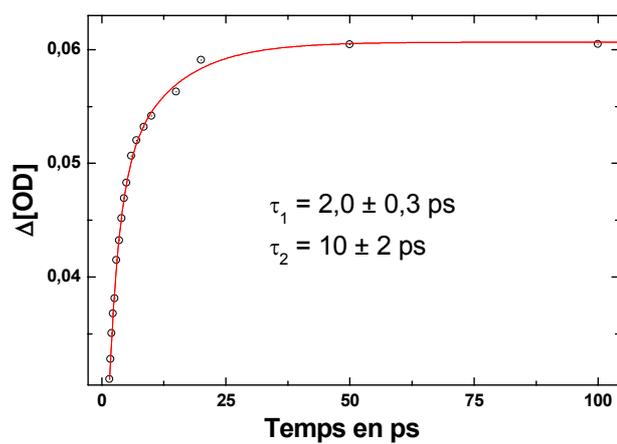


Fig. 5.28 : Cinétique extraite des spectres d'absorption transitoire de 8APh dans le cyclohexane à 450 nm (noir) ; ajustement par deux exponentielles (rouge).

5.3.1.3 Absorption transitoire nano/microseconde.

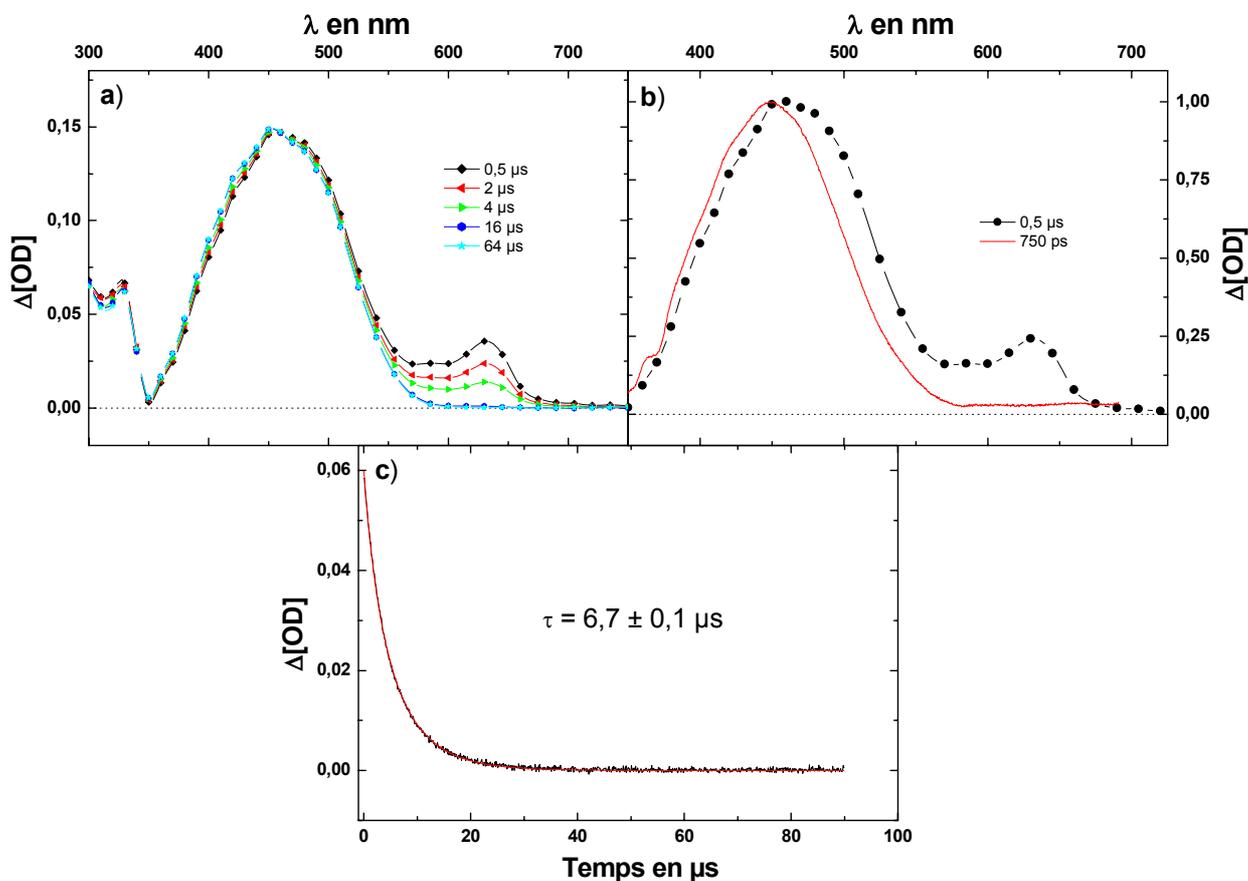


Fig. 5.29 : a) Spectres d'absorption transitoire de 8Aph (DO = 1) dans le cyclohexane ; Excitation : 1 mJ à 355 nm. b) Comparaison entre le spectre obtenu à 750 ps (rouge) avec l'expérience femto/picoseconde et celui enregistré à 0,5 μs (noir) avec l'expérience nano/microseconde. c) Déclin observé à 630 nm (noir), ajustement par une exponentielle (rouge).

Les spectres d'absorption transitoire nano/microseconde de 8Aph sont présentés sur la Fig. 5.29 et ont été obtenus pour une solution de 8Aph dans le cyclohexane de densité optique de 1. Le premier spectre enregistré (0,5 μs) montre deux bandes d'absorption, une forte et large centrée sur 460 nm et l'autre plus faible située à 630 nm. La bande à 460 nm n'évolue pas durant toute la durée de l'expérience tandis que celle centrée sur 630 nm décroît avec une cinétique de $6,7 \pm 0,1 \mu\text{s}$ (τ).

5.3.1.4 Discussion.

On remarque dans un premier temps que l'évolution spectro-cinétique de 8Aph ressemble fortement à celle obtenue pour 0AC et se décompose en deux étapes. Entre 0,6 et 1,2 ps, un

spectre large évolue faiblement vers un autre spectre large. Par analogie avec ce qui a été rapporté pour **CHRS**[72, 74, 75] et ce que nous avons observé pour **0AC**, nous nous proposons d'assigner le premier spectre (0,6 ps) au premier état excité singulet de la forme fermée du composé (**S_{1FF}**). Cet état évolue très rapidement vers ce que nous supposons être l'isomère cis-*soïde* de la forme ouverte du photochrome (**CIS**). Les spectres de ces deux intermédiaires sont difficilement discernables.

Il convient aussi de noter que les modulations du spectre visible en dessous de 400 nm, correspondent au spectre d'absorption de **8APh**. De plus, elles durent pendant toute l'évolution cinétique. On peut donc les attribuer au blanchiment de l'état fondamental de la forme fermée (**S_{0FF}**) de **8APh**.

À partir de 1,6 ps, la bande qui croît à 450 nm correspond parfaitement au domaine d'absorption des photomérocyanines[5]. Le caractère biexponentiel de la croissance peut être expliqué par la présence de deux formes ouvertes en équilibre thermique (**TT** et **TC**). En effet, il a été montré, par des études RMN et par l'étude du retour thermique, que les isomères **TT** et **TC** sont présents après irradiation d'un diphénylchromène[5, 68, 69]. Nous pouvons donc attribuer le premier temps de 2 ps à la formation d'un de ces deux isomères (**τ_{FO}**) et l'autre, de 10 ps (**τ_{ISO}**), à l'obtention de cet équilibre thermique entre les deux formes ouvertes (**FO₁** et **FO₂**). Cet équilibre est atteint au bout de 50 ps, le spectre n'évolue plus par la suite.

En nano/microseconde, on remarque, dès la fin de l'impulsion, l'apparition de la bande d'absorption due à la photomérocyanine, à 450 nm. Cette bande n'évolue quasiment pas durant toute l'expérience. Aux alentours de 630 nm, une bande, absente en femto/picoseconde, est présente dès le premier spectre nano/microseconde (0,5 μ s). Pour mieux l'observer, on soustrait la contribution de la forme ouverte qui reste constante durant l'expérience (*Fig. 5.30 a*). On remarque alors une bande centrée sur 630 nm et associée à un blanchiment à 410 nm. La cinétique de cette bande étant fortement affectée par la présence d'oxygène (*Fig. 5.30 b*), on propose d'assigner cette absorption à celle d'un état triplet. Le blanchiment associé à ce triplet ne correspond pas à l'absorption stationnaire de **8APh**, mais est plus proche de celle associée à la forme ouverte. Nous proposons donc que cet état triplet est celui de la forme ouverte du photochrome (**T_{1FO}**). Sa durée de vie dans le cyclohexane est de **$\tau_T = 6,7 \mu$ s**.

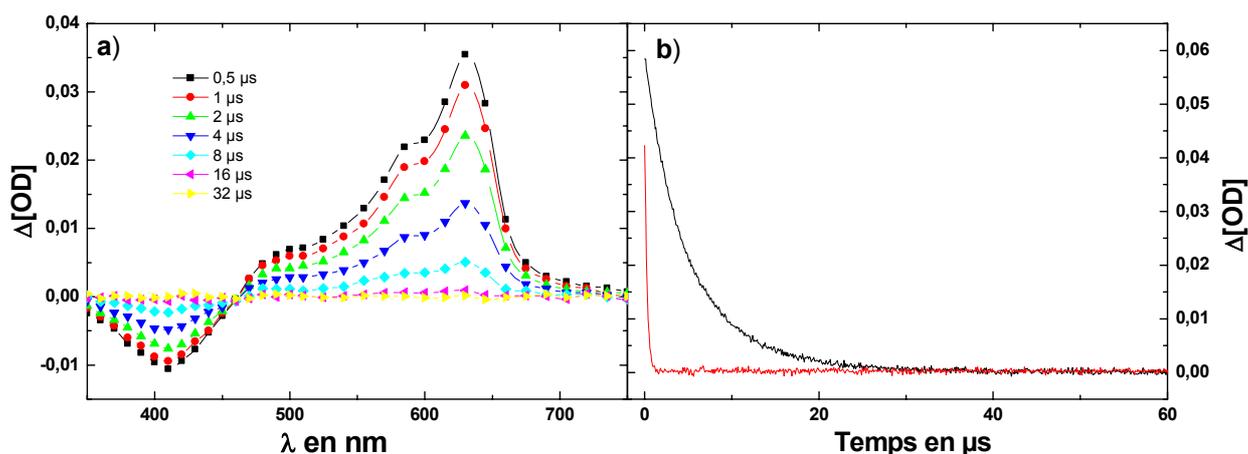


Fig. 5.30 : a) Spectres d'absorption transitoire de 8APh dans le cyclohexane où la contribution de la forme ouverte a été soustraite. b) Déclins observés à 630 nm saturé d'azote (noir) ou d'oxygène (rouge).

La raison pour laquelle l'absorption de l'état triplet de la forme ouverte de **8APh** est présente en nano/microseconde mais pas en femto/picoseconde réside dans la durée de l'impulsion excitatrice. En effet, après une excitation lumineuse, la mérocyanine se forme en 2 ps or, l'impulsion femtoseconde dure environ 150 fs. Ainsi, la forme ouverte n'a pas le temps de se former pendant l'impulsion et ne peut donc pas être excitée par celle-ci. L'impulsion nanoseconde dure, quant à elle, environ 7 ns. La forme ouverte a donc le temps de se former et peut être excitée par la fin de l'impulsion. Ensuite, le premier état triplet excité de la forme ouverte est peuplé par croisement intersystème. Ce dernier se relaxe vers la forme ouverte du photochrome. Un schéma récapitulatif des phénomènes photophysiques observés est présenté ci-dessous.

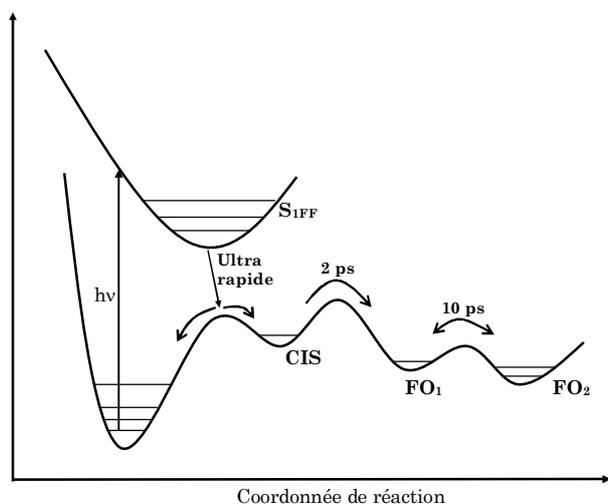


Fig. 5.31 : Schéma de la relaxation de l'état S₁ de 8APh suite à une excitation lumineuse femtoseconde (hv).

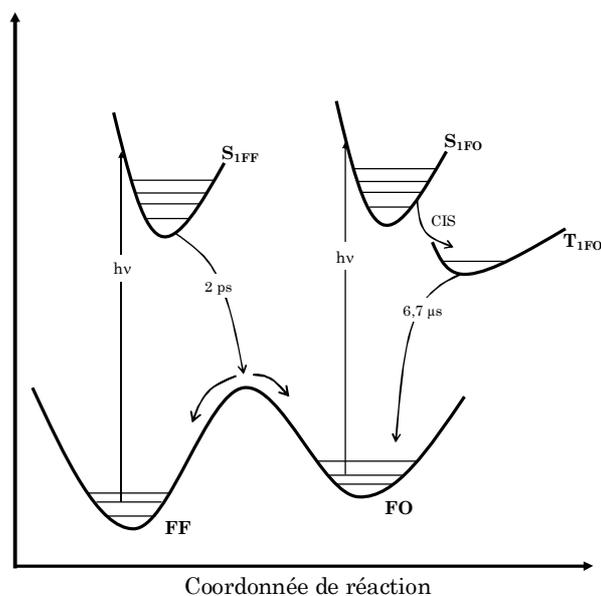


Fig. 5.32 : Schéma de la relaxation de l'état S₁ de 8APh suite à une excitation lumineuse nanoseconde (hv).

En résumé, l'excitation du composé **8APh** par une impulsion laser entraîne un peuplement du premier état singulet excité (**S_{1FF}**). Cet état se relaxe en donnant naissance à l'isomère cissoïde de la forme fermée (**CIS**), lui-même étant à l'origine de la formation d'un des deux isomères transoïdes de la forme ouverte. Il s'établit ensuite un équilibre thermique entre les deux isomères transoïdes de la photomérocyanine (**FO₁** et **FO₂**). Enfin, lors de l'expérience nano/microseconde, l'impulsion excitatrice ayant une largeur temporelle de 7 ns, l'état fondamental de la forme ouverte peut-être excité par la fin de l'impulsion. On observe alors que la relaxation qui suit cette excitation met en jeu l'état triplet de la forme ouverte (**T_{1FO}**) qui se relaxe vers l'état fondamental de la forme ouverte (*Fig. 5.31* et *Fig. 5.32*).

5.3.1.5 Influence du solvant.

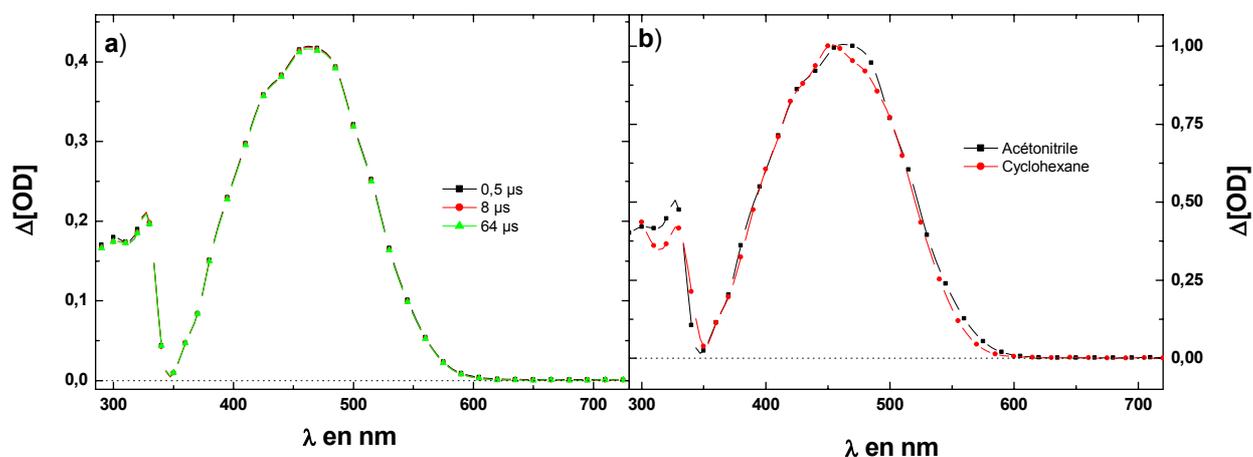


Fig. 5.33 : a) Spectres d'absorption transitoire de 8APh (DO = 1) dans l'acétonitrile; Excitation : 1 mJ à 355 nm. b) Spectres d'absorption transitoire nano/microseconde enregistrés à 64 μs dans l'acétonitrile (noir) et dans le cyclohexane (rouge).

Le même type d'expérience a été réalisé dans l'acétonitrile. Lors d'une excitation femtoseconde, on ne remarque pas de différence significative entre l'évolution spectrale dans le cyclohexane et dans l'acétonitrile. Lors de l'expérience nano/microseconde, au contraire, on peut s'apercevoir que l'état triplet de la forme ouverte n'est pas formé dans l'acétonitrile. À la fin de l'impulsion nanoseconde, seule la photomérocyanine est présente, elle reste stable jusqu'à la fin de l'expérience.

5.3.2 3,3-diphénylnaphtopyrane substitué par un groupement nitrophényle via une jonction acétylénique en position 8 (8APhN).

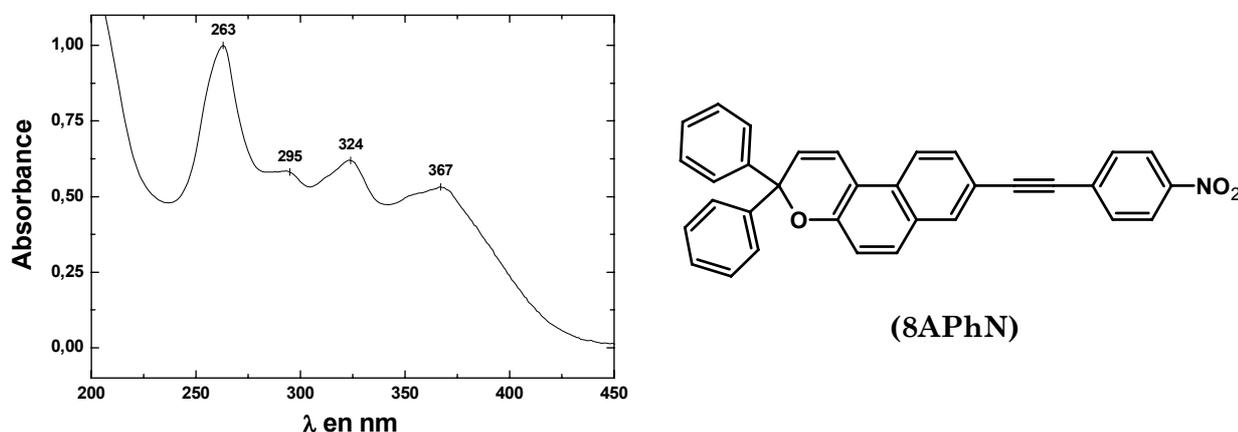


Fig. 5.34 : Spectre normalisé d'absorption stationnaire de 8APhN dans le cyclohexane.

On peut voir sur la *Fig. 5.34* le spectre d'absorption stationnaire de **8APhN** obtenu dans le cyclohexane. On remarque qu'il est composé de plusieurs bandes qui se recouvrent et dont les maxima se situent à 263, 295, 324 et 367 nm. Pour des longueurs d'onde supérieures à 450 nm, ce spectre s'annule et **8APhN** n'absorbe pas. Nous avons donc pu réaliser une excitation de ce composé à 383 nm. À cette longueur d'onde, aucune fluorescence n'a pu être enregistrée. Ce spectre d'absorption stationnaire est toutefois très différent de celui de **8APh** et des autres spectres obtenus jusque là.

5.3.2.1 Absorption transitoire femto/picoseconde.

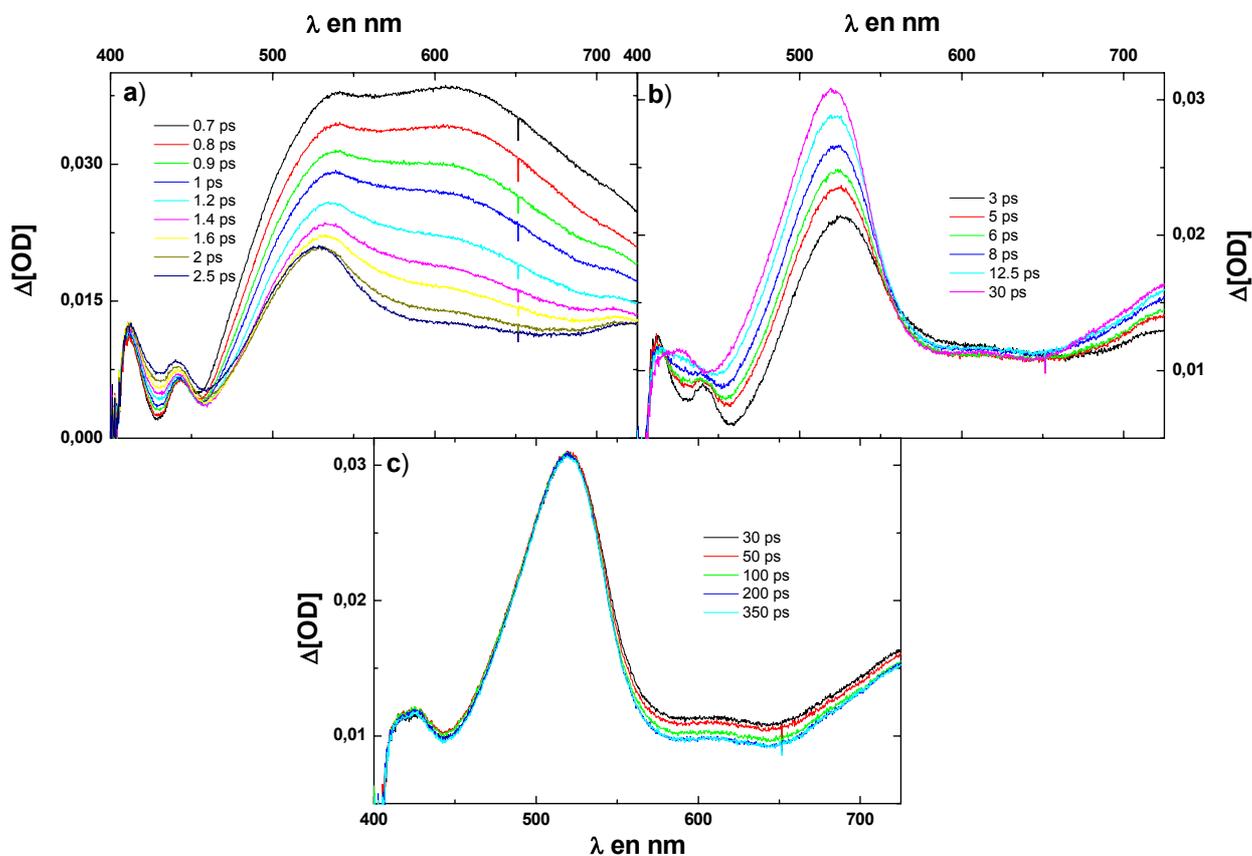


Fig. 5.35 : Spectres d'absorption transitoire femto/picoseconde de 8APhN dans le cyclohexane pour une concentration de $2,5 \cdot 10^{-4}$ M.L⁻¹ ; Excitation : 6 μ J à 383 nm.

Les spectres d'absorption transitoire de 8APhN ont été obtenus dans le cyclohexane, pour une excitation à 383 nm et une concentration de $2,5 \cdot 10^{-4}$ M.L⁻¹. On remarque pour des retards faibles entre la pompe et la sonde (0,7 ps), que le spectre est composé d'une bande large présentant un plateau entre 540 et 620 nm. On observe aussi une bande inscrite en négatif dans le pied de la bande d'absorption montrant deux pics à 455 nm et 430 nm. Dans l'échelle de temps comprise entre 0,7 et 1,4 ps, on peut observer une forte diminution du plateau accompagnée de modifications spectrales dans la région des pics négatifs (*Fig. 5.35 a*). Le temps caractéristique de ce phénomène, mesuré à 625 nm, est de $0,5 \pm 0,1$ ps (τ_1 ; *Fig. 5.36 a*).

À partir de 3 ps, on peut voir l'apparition de trois bandes. La première, assez faible, se situe aux alentours de 425 nm, la seconde, très forte, se trouve à 520 nm et la troisième possède un maximum dans l'infrarouge en dehors de la zone d'analyse (*Fig. 5.35 b*). Le temps caractéristique de la croissance de ces bandes a pu être extrait à 520 et 425 nm, il est de $6,0 \pm 0,2$ ps (τ_2 ; *Fig. 5.36 b*).

Au delà de 30 ps, la densité optique des deux premières bandes reste stable, seule la région spectrale située au delà de 550 nm subit une légère diminution d'intensité jusqu'à 200 ps (Fig. 5.35 c)).

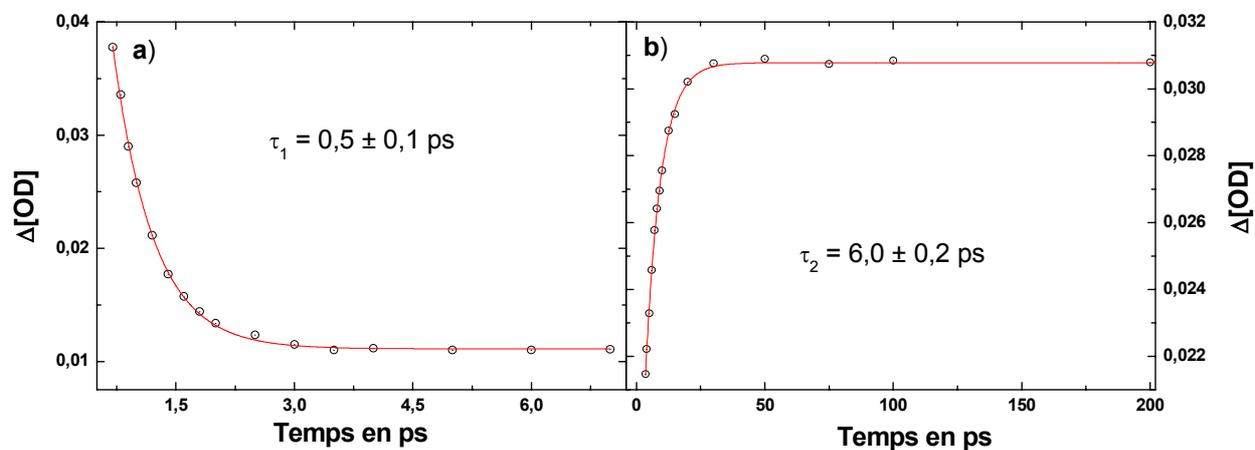


Fig. 5.36 : Cinétiques extraites des spectres d'absorption transitoire de 8APhN dans le cyclohexane à a) 625 nm, b) 520 nm ; ajustement par une exponentielle (rouge).

5.3.2.2 Absorption transitoire nano/microseconde.

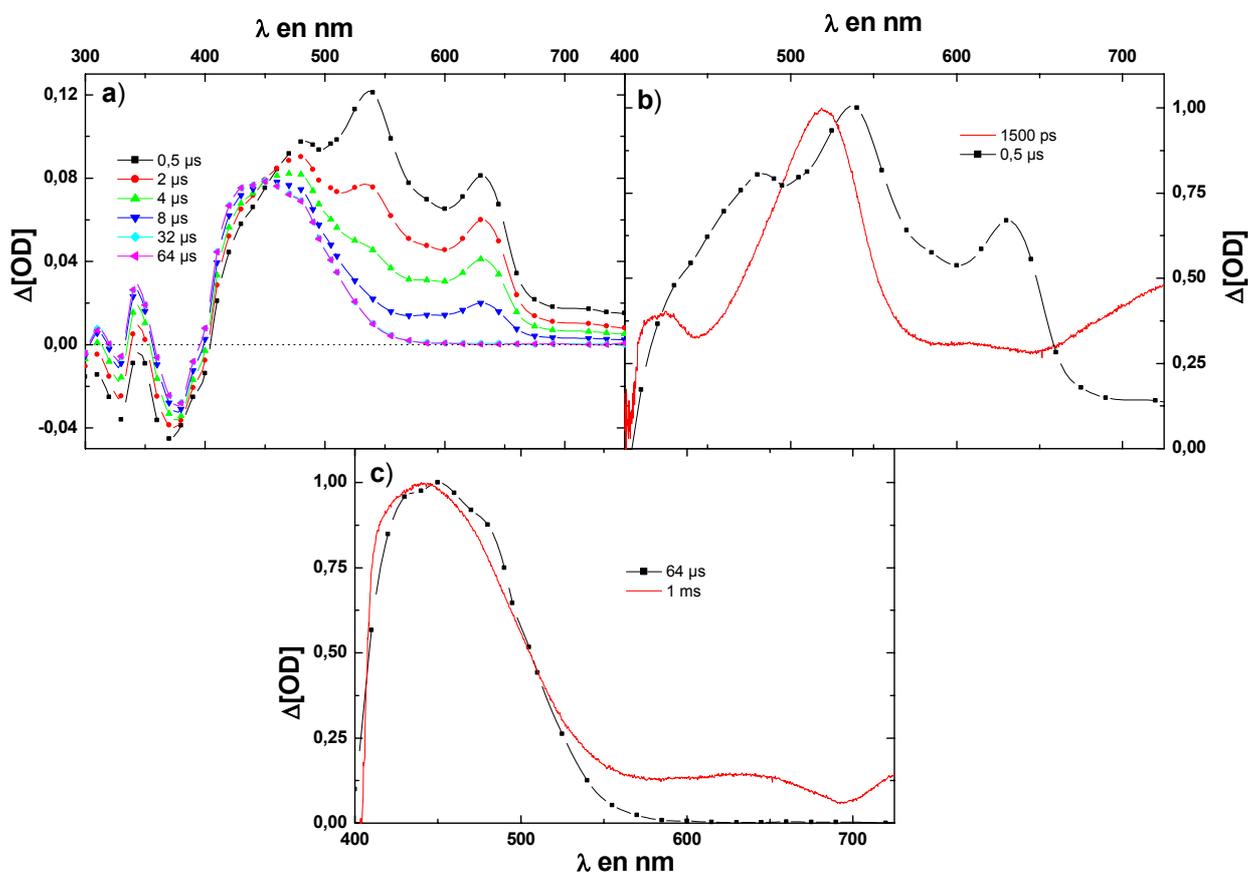


Fig. 5.37 : a) Spectres d'absorption transitoire de 8APhN (DO = 1) dans le cyclohexane ; Excitation : 1 mJ à 355 nm. b) Comparaison entre le spectre obtenu à 1500 ps (rouge) avec l'expérience femto/picoseconde et celui enregistré à 0,5 μs (noir) avec l'expérience nano/microseconde. c) Comparaison entre le spectre enregistré à 64 μs (noir) avec l'expérience nano/microseconde et celui obtenu à 1 ms (rouge) avec l'expérience femto/picoseconde.

Les spectres d'absorption transitoire nano/microseconde de 8APhN ont été obtenus dans le cyclohexane pour une densité optique de 1. On remarque immédiatement une évolution spectro-cinétique dans l'échelle de temps de l'expérience (Fig. 5.37 a)). Le premier spectre, enregistré à 0,5 μs , est différent de celui obtenu à 1500 ps. En effet, le spectre enregistré à 0,5 μs présente trois bandes à 480, 540 et 630 nm, longueurs d'onde différentes de celles enregistrées à 1500 ps. De plus dès la fin de l'impulsion excitatrice, on observe aussi une bande d'absorption centrée sur 630 nm, absente en femto/picoseconde (Fig. 5.37 b)). Dans le domaine des longueurs d'onde inférieures à 400 nm, on remarque deux signaux négatifs à 330 et 370 nm.

Entre 0,5 et 32 μs , les deux bandes d'absorption centrées sur 540 et 630 nm décroissent avec deux cinétiques différentes, la première en $2,7 \pm 0,1 \mu\text{s}$ (τ_1) et la deuxième en $5,0 \pm 0,1 \mu\text{s}$

(τ_2) (Fig. 5.38 **a**) et **b**). À partir de 32 μs , seule une bande à 450 nm persiste jusqu'à la milliseconde (Fig. 5.37 **c**).

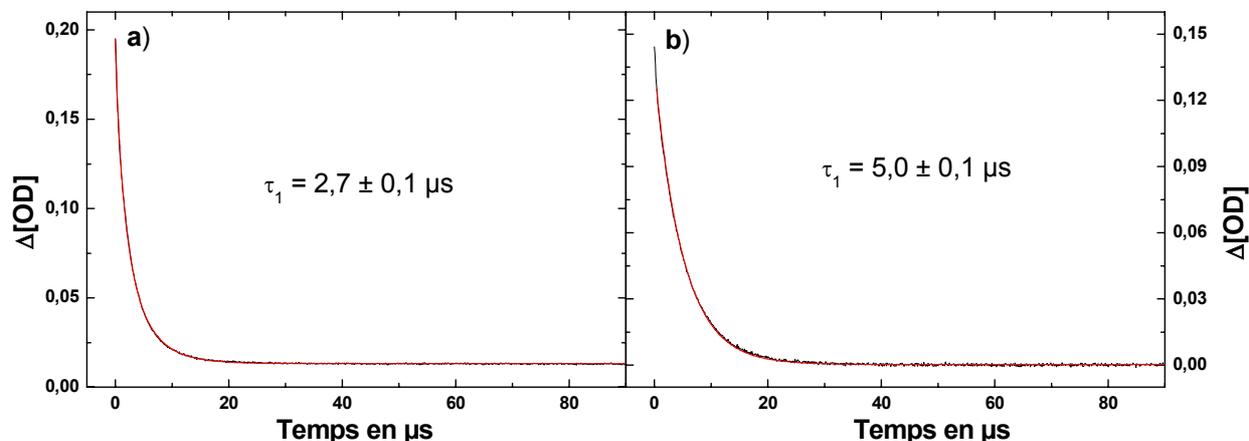


Fig. 5.38 : Déclins extraits des spectres nano/microseconde de 8APhN dans le cyclohexane à a) 540 nm et b) 610 nm (noir) ; ajustement par une exponentielle (rouge).

5.3.2.3 Discussion.

L'évolution spectro-cinétique femto/picoseconde de 8APhN peut se décomposer selon trois étapes. Dans la fenêtre temporelle entre 0,7 et 2,5 ps, les spectres observés ne suffisent pas pour donner une interprétation objective. Les bandes inscrites en négatif pourrait correspondre à de l'émission stimulée des états S_1 . La forte évolution observée est, quant à elle, très difficilement attribuable. Elle ne peut pas correspondre à la relaxation de l'état S_1 vers un autre état transitoire puisque l'émission est toujours présente à 3 ps. Elle ne peut pas non plus coïncider avec des phénomènes de relaxation de l'état S_1 car l'énergie d'excitation est trop faible (383 nm).

On observe, ensuite, l'apparition de deux bandes d'absorption. L'une, faible à 425 nm correspond au domaine d'absorption des photomérocyanines et peut-être attribuée aux isomères transoïdes de la forme ouverte. L'autre se situe vers 520 nm et correspond à une autre espèce que nous montrerons être l'état triplet de la forme fermée (T_{1FF}). Ces deux bandes se forment avec la même cinétique ($\tau_{S1} = 6$ ps)

Lors de l'expérience nano/microseconde, la forme ouverte apparaissant comme stable, nous nous proposons d'en soustraire la contribution (Fig. 5.39 **a**). On remarque alors que les bandes d'absorption à 520 et 630 nm possèdent des cinétiques différentes, toutes deux sensibles à

la concentration d'oxygène (*Fig. 5.39 b) et c)*). Elles résultent très probablement donc de l'absorption de deux états triplets différents.

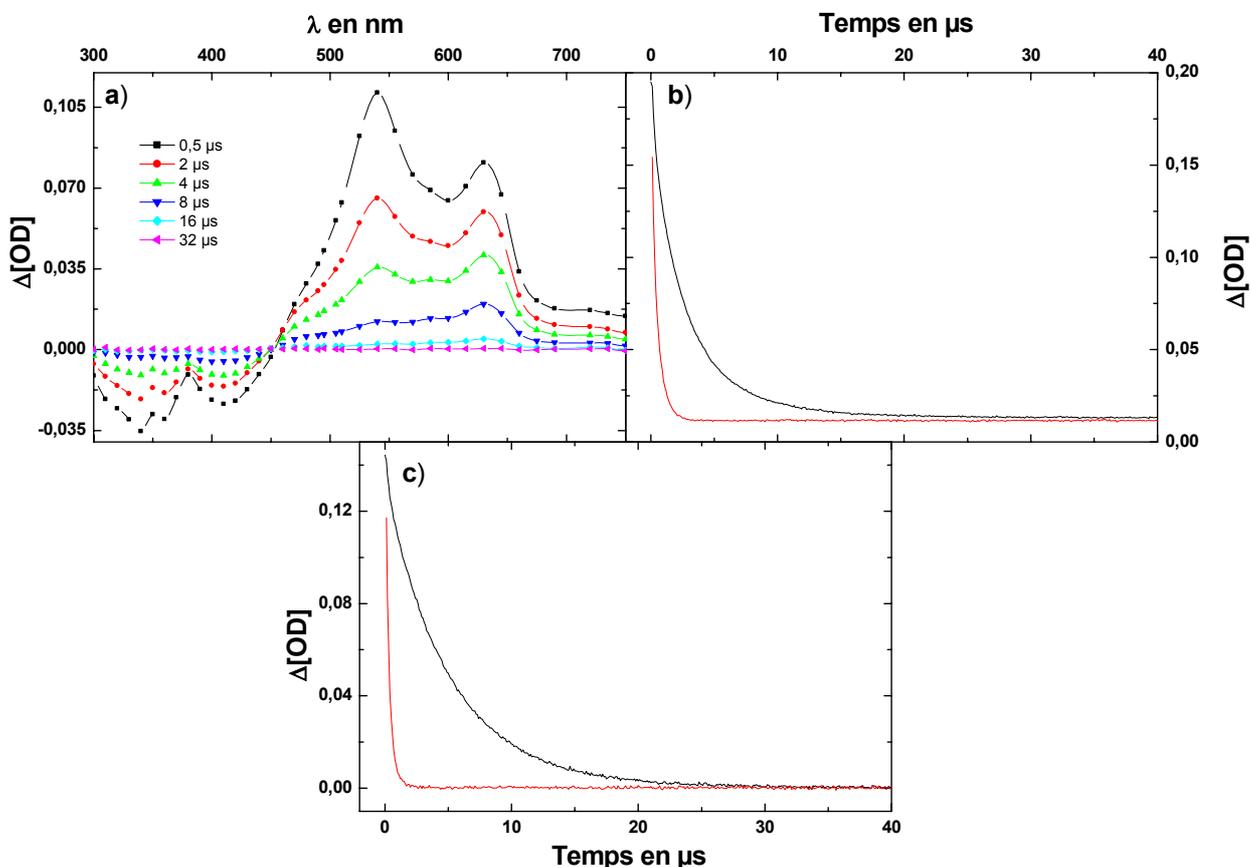


Fig. 5.39 : a) Spectres d'absorption transitoire de 8APhN dans le cyclohexane où la contribution de la forme ouverte a été soustraite. b) Déclins observés à 540 nm saturé d'azote (noir) ou saturé d'oxygène (rouge). c) Déclins observés à 630 nm saturé d'azote (noir) ou saturé d'oxygène (rouge).

Lors de l'observation du spectre soustrait, on remarque aussi deux signaux négatifs. Le premier, à 370 nm, correspond à l'absorption stationnaire de 8APhN (*Fig. 5.34*) et peut donc être attribué au blanchiment de l'état fondamental. Ce signal disparaît avec la même cinétique que la bande à 540 nm. Cette dernière a donc été attribuée à l'état triplet de la forme fermée (T_{1FF}), son temps de vie est de 2,7 μs ($\tau_{T_{1FF}}$). Le deuxième signal négatif, quant à lui, se situe aux alentours de 410 nm ce qui correspond à l'absorption de la forme ouverte du photochrome. Il décroît avec la même cinétique que la bande à 630 nm, que nous pouvons donc assigner à la région spectrale d'absorption de l'état triplet de la forme ouverte du photochrome (T_{1FO}). Cet état possède un temps de vie de 5 μs ($\tau_{T_{1FO}}$).

Comme pour le composé **8APh**, le triplet de la forme ouverte apparaît en nano/microseconde mais pas en femto/picoseconde. Ceci s'explique par la durée de l'impulsion excitatrice. En effet, à la fin de l'impulsion femtoseconde, la forme ouverte n'est pas présente dans la solution puisque son temps de formation est de 6 ps. Elle ne peut donc pas être excitée. Au contraire en nano/microseconde, l'impulsion dure quelques 20 ns, les premiers photons peuvent donc engendrer la formation de photomérocyanine et les derniers, l'exciter. On observe alors sa relaxation.

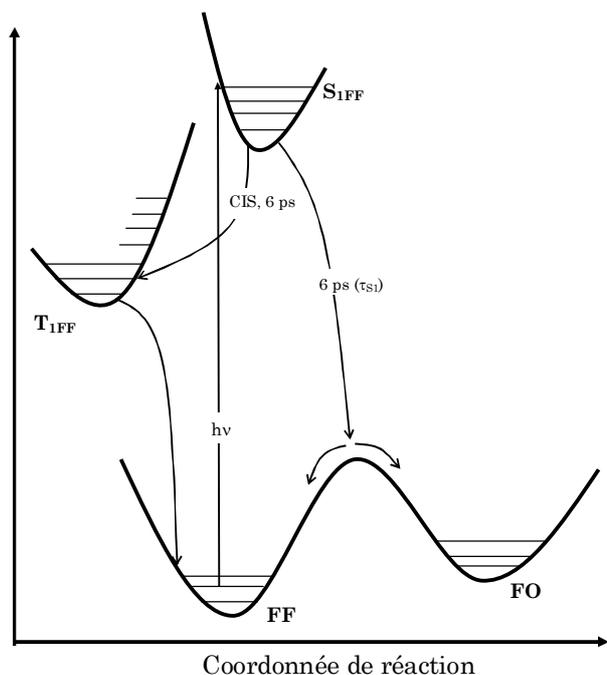


Fig. 5.40 : Schéma de la relaxation de l'état S₁ de 8APhN suite à une excitation lumineuse femtoseconde (hv).

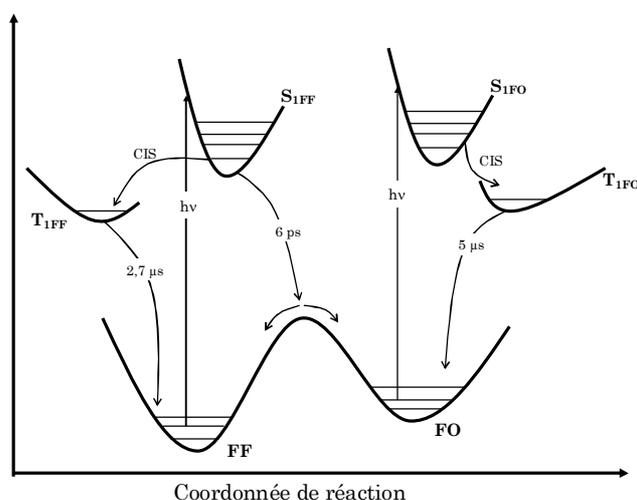


Fig. 5.41 : Schéma de la relaxation de l'état S₁ de 8APhN suite à une excitation lumineuse nanoseconde (hv).

Pour résumer, à la fin de l'impulsion femtoseconde, l'état excité S_{1FF} est peuplé. Deux voies de désexcitation entrent alors en concurrence. La première, par réaction, va aboutir à la formation de photomérocyanine. La deuxième, par croisement intersystème, va conduire au peuplement de l'état triplet de la forme fermée (T_{1FF}). Il se relaxe ensuite vers l'état fondamental de la forme fermée (S_{0FF}) (Fig. 5.41). En nano/microseconde, l'impulsion étant plus longue, elle peut exciter l'état fondamental de la forme ouverte (S_{0FO}). La relaxation due à cette excitation se fait par croisement intersystème, l'état T_{1FO} est alors peuplé. Il se désexcite vers la photomérocyanine dans son état fondamental (S_{0FO}) (Fig. 5.41).

5.3.2.4 Influence du solvant.

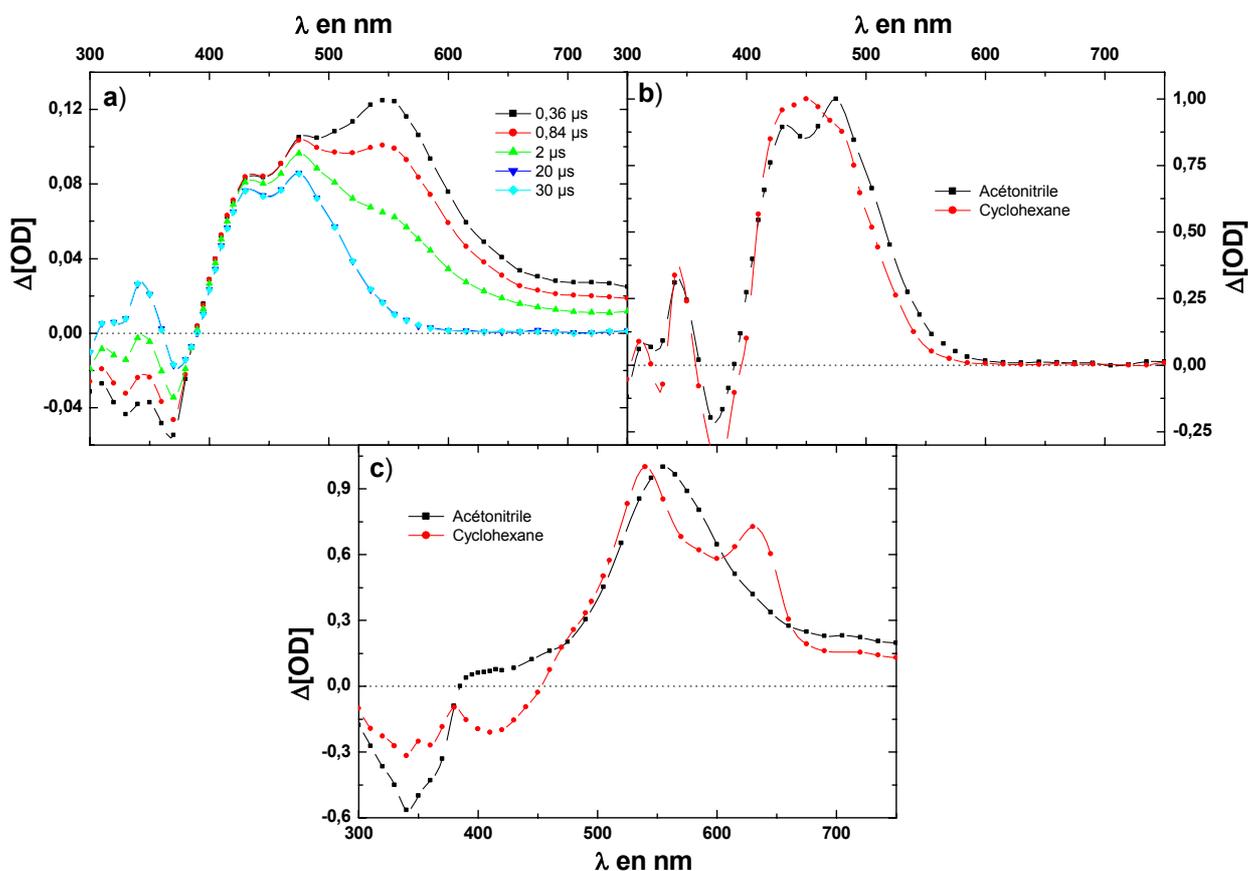


Fig. 5.42 : a) Spectres d'absorption transitoire de 8APhN (DO = 1) dans l'acétonitrile; Excitation : 1 mJ à 355 nm. b) Spectres d'absorption transitoire nano/microseconde normalisé de 8APhN enregistrés à 64 μs dans l'acétonitrile (noir) et dans le cyclohexane (rouge). c) Spectres d'absorption transitoire nano/microseconde enregistrés de 8APhN à 0,5 μs dans l'acétonitrile (noir) et dans le cyclohexane (rouge).

Des expériences similaires ont été effectuées dans l'acétonitrile, un solvant polaire. Dans ce cas, l'évolution spectrale observée en femto/picoseconde reste inchangée. Seuls les temps de vie des différentes espèces sont légèrement différents. Lors de l'expérience nano/microseconde, on observe cette fois une nette différence. En effet, la bande relative au triplet de la forme ouverte (T_{1FO}) n'est pas présente (Fig. 4.42). À la fin de l'impulsion nanoseconde, toute la photomérocyanine est formée, et elle n'évolue plus par la suite.

5.3.3 Influence des groupements aromatiques.

Il s'avère qu'une substitution par un simple groupement phényle n'influe que très peu sur le photochromisme du naphtopyrane à l'échelle femtoseconde. Au contraire, la substitution par

un groupement nitro-phényle change de manière très forte le mécanisme photochromique du naphtopyrane.

Lors de l'expérience nano/microseconde, nous avons mis en évidence, dans les deux composés, la réexcitation de la forme ouverte par la fin de l'impulsion nanoseconde. Ce phénomène a pu être observé uniquement en solvant apolaire et peut être considéré comme parasite puisqu'il affecte la photochromicité du composé. Cet effet de solvant peut s'expliquer en se basant sur une étude de spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde et picoseconde de la photomérocyanine[127]. Elle porte sur un diphenylchromène substitué par un groupement métoxy et montre que le temps de vie du premier état singulet excité de la forme ouverte (S_{1FO}) dépend de la polarité du solvant (*Tableau 5.4*).

	Cyclohexane	Acétonitrile
$\tau_{S_{1FO}}$ (ps)	14,7	1,9

Tableau 5.4 : Temps de vie de l'état S_{1FO} d'une photomérocyanine de naphtopyrane dans le cyclohexane et l'acétonitrile recueillis dans la littérature[127].

On remarque alors que dans le cyclohexane le temps de vie de S_{1FO} est plus long, on peut supposer que le croisement intersystème a le temps de se réaliser. On observe ainsi le peuplement de l'état triplet de la forme ouverte. Au contraire, dans l'acétonitrile, ce temps de vie étant plus court, toute la population de l'état S_{1FO} peut se relaxer par conversion interne.

Ces observations nous amènent à entrevoir quelques expériences qui pourraient s'avérer intéressantes pour mieux comprendre ce phénomène et tenter de s'en affranchir. En effet, nous avons affaire ici à un processus biphotonique. Aussi, une étude en fonction de la longueur d'onde d'excitation et de la puissance de l'impulsion sonde pourrait nous fournir des informations essentielles. De plus, une expérience du type pompe-pompe-sonde, nous permettrait d'observer la désexcitation de l'état S_{1FO} dans le régime femto/picoseconde.

5.4 Conclusion.

Dans ce chapitre nous avons pu étudier l'influence de la substitution, en position 3, par des systèmes conjugués. Pour les composés substitués par une chaîne bithiophénique en position 8, on remarque que :

- ◇ Dans le cas de la substitution en position 3 par des groupements méthyle (**Me2AC**), aucun photochromisme n'est observé.
- ◇ Dans le cas de la substitution en position 3 par des groupements phényle (**2AC**), on observe du photochromisme en compétition avec le croisement intersystème et l'émission de fluorescence.
- ◇ Dans le cas de la substitution en position 3 par des groupements bithiophénique (**2FGD**, **3FGD**), le photochromisme observé est en compétition avec l'émission de fluorescence, on observe plus de croisement intersystème.

D'une manière générale, la substitution par des groupements conjugués en position 3 abaisse la barrière énergétique de la photoréaction et favorise ainsi le photochromisme.

De plus, l'ajout de groupement conjugué en position 3 engendre une augmentation du coefficient d'absorption molaire de la photomérocyanine (ϵ_{FO}), due à l'extension de son système électronique π . Ceci est à l'origine d'une meilleure colorabilité A_0 .

Nous avons aussi, au cours de ce chapitre, mis en évidence un nouveau phénomène pour les composés substitués par des groupements aromatiques en position 8. Lorsque l'impulsion excitatrice est assez longue temporellement, elle permet une réexcitation de la forme ouverte du composé. Celle-ci se relaxe via son état triplet par croisement intersystème. Cette voie parasite réduit le photochromisme et nécessiterait d'être plus profondément étudiée par des expériences du type pompe-pompe-sonde.

Conclusion générale.

Lors de cette étude nous avons réalisé et interprété les spectres d'absorption transitoire femto/picoseconde et nano/microseconde de plusieurs séries de composés. L'attribution complète des signaux transitoires (absorption, blanchiment, fluorescence stimulée) et l'analyse des cinétiques ont permis de mettre en évidence l'existence de 3 processus de relaxation compétitifs de l'état excité singulet de la forme fermée initiale S_{1FF} et de rendements relatifs très différents selon les composés :

- ◇ L'émission de fluorescence qui occasionne un retour radiatif vers l'état S_{0FF} de la forme fermée.
- ◇ Le croisement intersystème vers l'état T_{1FF} de la forme fermée. Aucune réactivité à partir de cet état n'a pu être mise en évidence, il se relaxe vers l'état fondamental de la forme fermée (S_{1FF}).
- ◇ La réaction donnant lieu à l'état S_{0FO} de la forme ouverte. Le rendement de cette réaction n'est pas complet : une partie des molécules doit retourner vers l'état S_{0FF} de la forme fermée probablement via une intersection conique ou un croisement évité entre S_{1FF} et S_{0FO} le long du chemin réactionnel.

Nous avons aussi observé, pour deux composés (**8APh** et **8APhN**), un processus de relaxation de l'état excité singulet de la forme ouverte (S_{1FO}) par croisement intersystème vers l'état triplet T_{1FO} de la forme ouverte.

Parmi les molécules que nous avons étudiées, nous avons pu voir qu'une substitution par des groupements conjugués en position 8 ou en position 3 du naphthopyrane n'avait pas le même effet.

Pour une substitution en position 8, une corrélation évidente est observée entre la longueur d'onde maximale de fluorescence (λ_{Fluo}) (correspondant à l'énergie de la transition $S_0 - S_1$), la durée de vie de l'état S_1 de la forme fermée (τ_{s_1}), l'intensité relative de fluorescence (I/I_{3ET}), le rendement de formation d'état triplet (ϕ_T^X) et le rendement de photocoloration (ϕ_{col}). Globalement, l'accroissement de la longueur de la chaîne oligothiophène aussi bien que du caractère conjuguant de la jonction entraînent un déplacement bathochrome de λ_{Fluo} , un rallongement de la durée de vie de S_1 , l'augmentation des rendements de fluorescence et de formation d'états triplet, et la réduction du rendement de photocoloration.

Il est possible d'en déduire, qualitativement, une tendance générale :

Plus la chaîne oligothiophénique est longue et conjuguée au naphthopyrane en position 8, plus la configuration électronique dans S_1 est délocalisée, de sorte que l'énergie globale de S_1 est plus faible mais aussi plus diluée. Elle est donc moins concentrée sur la partie réactive du photochrome, réduisant ainsi la probabilité de franchissement d'une barrière à l'ouverture de cycle. La réaction d'ouverture de cycle est ralentie ce qui a pour effet l'augmentation du temps de vie de l'état S_1 . De nouvelles voies de désactivation de l'état S_1 comme le croisement intersystème et l'émission de fluorescence apparaissent impliquant une augmentation de ϕ_T^X et I/I_{3ET} .

Lorsque la chaîne oligothiophénique devient trop grande et trop conjuguée, l'énergie globale de S_1 passe sous un seuil et devient trop faible pour franchir la barrière énergétique à l'ouverture de cycle. τ_{S_1} augmente fortement et l'état S_1 ne se relaxe plus que par croisement intersystème et par fluorescence. ϕ_T^X et I/I_{3ET} augmentent fortement et le composé n'est plus photochrome (ϕ_{col} devient nul).

Trois comportements majeurs ont été observés lors de ces expériences :

- ◇ Pour **0AC**, **1AC**, **1ET**, **1ES** et **2ES**, la durée de vie de l'état S_{1FF} est de quelques centaines de femtosecondes. La réaction d'ouverture de cycle est ultrarapide, elle désactive instantanément l'état S_{1FF} . La fluorescence et le croisement intersystème n'ont pas le temps de se produire (ϕ_T^X et I/I_{3ET} sont nuls).
- ◇ Pour **3AC** et **3ET**, l'absence de photochromisme résulte du fait que la réaction d'ouverture n'a pas lieu et non pas d'une instabilité de la photomérocyanine qui serait trop fugitive pour permettre une mesure de photocoloration. En effet, dans ce dernier cas, un photochromisme transitoire aurait été détecté. La fluorescence et le croisement intersystème sont les seuls processus photophysiques observés (ϕ_{col} est nul). τ_{S_1} est alors supérieur à 300 ps.
- ◇ Pour les autres composés, **2AC**, **2ET**, et **3ES**, la situation est intermédiaire. On observe, simultanément, les 3 processus de désactivation de S_1 (fluorescence, croisement intersystème et ouverture de cycle) dont la durée de vie est de quelques centaines de ps.

Quantitativement, la corrélation entre les différents paramètres est complexe et ne peut être expliquée à partir des seuls résultats obtenus ici. Il faudrait pour aller plus loin s'attacher à une famille précise et l'étudier beaucoup plus en détail et à l'aide de calculs quantiques.

Enfin l'évolution de la colorabilité A_0 d'une molécule à l'autre dépend à la fois du rendement de photocoloration et des coefficients d'extinction molaires des formes ouvertes et fer-

mées (ϵ_{FO} et ϵ_{FF}). La combinaison de ces 3 paramètres permet d'expliquer les valeurs observées.

Pour une substitution en position 3, on observe une faible évolution de λ_{Fluo} et de ϵ_{FF} (correspondant à l'énergie de la transition $S_0 - S_1$). Pourtant le temps de vie de l'état S_1 de ces composés évolue fortement et est corrélé avec les rendements de photocoloration (ϕ_{col}) et de formation d'état triplet (ϕ_T^X).

D'une manière générale, cette substitution n'influe que très peu sur la délocalisation de la configuration électronique dans S_1 car les groupements en position 3 ne participent pas à la délocalisation du système π du naphtopyrane. L'énergie globale de S_1 reste donc environ constante.

Dans le cas de la substitution par un groupement faiblement conjugué, l'énergie globale de l'état S_1 est trop faible pour franchir la barrière d'énergie de l'ouverture de cycle. L'état S_1 ne se relaxe que par croisement intersystème et par fluorescence. Lorsque la conjugaison du groupement substitué augmente, la réaction d'ouverture de cycle désactive l'état S_1 et son temps de vie (τ_{S_1}) diminue fortement. L'énergie de cet état n'évoluant que faiblement, l'ouverture de cycle est due à un abaissement de la barrière d'énergie de la réaction. Le rendement de photocoloration augmente et celui de formation d'état triplet diminue.

Trois comportements majeurs ont été observés lors de ces expériences :

- ◇ Pour **Me2AC**, la réaction d'ouverture n'a pas lieu. La fluorescence et le croisement intersystème sont les seuls processus photophysiques observés (ϕ_{col} est nul). τ_{S_1} est alors supérieur à 600 ps.
- ◇ Pour les composés **2FGD** et **3FGD**, la durée de vie de l'état S_{1FF} est de quelques ps. La réaction d'ouverture de cycle est très rapide, elle désactive l'état S_{1FF} . On observe un peu de fluorescence et le croisement intersystème n'a pas le temps de se produire (ϕ_T^X est nul).
- ◇ Pour les autres composés **Me1AC**, **2AC**, la situation est intermédiaire. On observe, simultanément, les 3 processus de désactivation de S_1 (fluorescence, croisement intersystème et ouverture de cycle) dont la durée de vie est de quelques centaines de ps.

Enfin dans ces composés, l'évolution du A_0 dépend surtout de ϵ_{FO} . En effet, dans la forme ouverte, le groupement en position 3 participe cette fois à la délocalisation du système électronique π entraînant une exaltation du ϵ_{FO} et donc une augmentation de A_0 .

Enfin, il faut rappeler que dans l'optique de concevoir des polymères conducteurs photocromiques, la longueur de la chaîne et la conjugaison entre cette chaîne ainsi que la partie photocromique sont deux facteurs essentiels. Malheureusement, ces deux paramètres influent de façon négative sur le photocromisme en le rendant moins efficace et en exaltant la fluorescence et le croisement intersystème.

Toutefois, nous avons vu qu'une substitution en position 3 par une chaîne oligothiophénique pouvait favoriser le photocromisme. Il serait donc intéressant de synthétiser des composés substitués en position 3 et 8 par des terthiophènes afin d'en étudier leurs propriétés photophysiques et photochimiques et de voir si un retour du photocromisme est observé. De plus ce genre de molécule serait un bon précurseur à l'élaboration de polymères conducteurs.

Référence :

1. Aviram, A. and Ratner, M.A., "*Molecular rectifiers.*" Chemical Physics Letters, 1974. **29**: p. 277.
2. Reed, M.A., Zhou, C., Muller, C.J., Burgin, T.P. and Tour, J.M., "*Conductance of a molecular junction.*" Science, 1997. **278**: p. 252.
3. Moustrou, C., Samat, A., Guglielmetti, R., Dubest, R. and Garnier, F., "*Synthesis of Thiophene-Substituted Spiropyrans and Spirooxazines, Precursors of Photochromic Polymers.*" Helvetica Chimica Acta, 1995. **78**(7): p. 1887-93.
4. Moustrou, C., Rebière, N., Samat, A., Guglielmetti, R., Yassar, A., Dubest, R. and Aubard, J., "*Synthesis of Thiophene-Substituted 3H-Naphtho[2,1-b]pyrans, Precursors of Photomodulated Materials.*" Helvetica Chimica Acta, 1998. **81**(5-8): p. 1293-302.
5. Frigoli, M., "*Synthèse et étude des propriétés photochromique de [3H]-naphthopyranes liés à des oligothiophenes ou à des groupements aromatiques. Relations structures/propriétés*, in *Chimie organique*. 2000, Université de la Méditerranée: Marseille.
6. Frigoli, M., Moustrou, C., Samat, A. and Guglielmetti, R., "*Photomodulable Materials. Synthesis and Properties of Photochromic 3H-Naphtho[2,1-b]pyrans Linked to Thiophene Units via an Acetylenic Junction.*" Helvetica Chimica Acta, 2000. **83**(11): p. 3043-52.
7. Frigoli, M., Moustrou, C., Samat, A., Guglielmetti, R., Dubest, R. and Aubard, J., "*Synthesis and photochromic properties of thiophene linked [2H]-Chromene.*" Mol. Crys. Liq. Crys., 2000. **344**: p. 139-44.
8. Frigoli, M., Moustrou, C., Samat, A. and Guglielmetti, R., "*Synthesis of New Thiophene-Substituted 3,3-Diphenyl-3H-naphtho[2,1-b]pyrans by Cross-Coupling Reactions, Precursors of Photomodulated Materials.*" European Journal of Organic Chemistry, 2003. **2003**(15): p. 2799-812.
9. Fritzsche, J., "*Note sur les carbures d'hydrogène solides, tirés du goudron de houille.*" Hebd. Seances Acad. Sci. (Paris), 1867. **69**: p. 1035.
10. Ter Meer, E., Justus Liebigs Ann. Chem., 1876. **181**: p. 1.
11. Hirshberg, Y., "*Photochromie dans les séries de bianthrone.*" Comptes rendus de l'Académie des sciences, 1950. **231**: p. 903.
12. Inouye, M., Kim, K. and Kitao, T., "*Selective coloration of spiro pyridopyrans for guanosine derivatives.*" Journal of the American Chemical Society, 1992. **114**(2): p. 778-80.
13. Bertelson, R.C., "*Photochromic process involving heterolytic cleavage.*" Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1971. **246**: p. 67-73.
14. Crano, J.C., Flood, T., Knowles, D., Kumar, A. and Van Germet, B., "*Photochromic compounds: Chemistry and application in ophthalmic lenses.*" Pure Appl. Chem., 1996. **68**(7): p. 1395-98.
15. Jin Fang, Z., Baba, R., Hashimoto, K. and Fujishima, A., "*Photoelectrochromic properties of a spirobenzopyran derivative.*" J. Photochem. Photobiol A: Chemistry, 1995. **92**(1-2): p. 91-97.
16. Chaiken, J. and Birge, R.R., "*Photochromic materials suitable for cosmetic and sunblocking effects*" United states Patent N°: 6461594 (2002)
17. Ligas, J.S. and Werber, S.W., "*Authenticating Method*" United States Patent N°: 5289547 (1994)
18. Riazantsev, I.S. and Iurechko, V.N. *On the applicability of photochromic flow visualization in space fluid dynamics experiments.* in AIAA/IKI Microgravity Science Symposium. (1991). Moscow: American Institute of Aeronautics and Astronautics. p. 76-78
19. Humphrey, J.A.C., "*Effect of turbulence on the precision of velocity and velocity fluctuation data obtained by photochromic visualization.*" Canadian Journal of Chemical Engineering, 1977. **55**: p. 126-30.
20. Yassar, A., Jaafari, A., Rebiere, N., Frigoli, M., Moustrou, C., Samat, A. and Guglielmetti, R., "*Photochromic oligothiophene substituted chromenes a new approach towards a molecular switch: electrical characterisation.*" The European Physical Journal - Applied Physics, 2002. **18**(3-8).
21. Yassar, A., Rebière, N., Frigoli, M., Moustrou, C., Samat, A., Guglielmetti, R. and Jaafari, A., "*Molecular switch devices realised by photochromic oligothiophenes.*" Synthetic Metals, 2001. **124**: p. 23-27.

22. Dürr, H., Thome, A., Kranz, C., Kilburg, H., Bossmann, S., Braun, B., Janzen, K.P. and Blasius, E., "Supramolecular effects on photochromism - properties of crown ether-modified dihydroindolizines." Journal of Physical Organic Chemistry, 1992. **5**(10): p. 689-98.
23. Merlini, L., "Advances in heterocyclic chemistry." ed. A.R. Katritzky and A.J. Boulton. Vol. 18. 1975, New York: Academic Press. 159-98.
24. Schweizer, E.E. and Meeder-Nycz, D., "The chemistry of heterocyclic compounds." ed. G.P. Ellis. Vol. 31. 1977, New York: Wiley. 11-139.
25. Becker, R.S. and Michl, J., "Photochromism of synthetic and naturally occurring 2H-chromenes and 2H-pyrans." Journal of the American Chemical Society, 1966. **88**(24): p. 5931-33.
26. Kolc, J. and Becker, R.S., "Proof of the structure of the colored photoproducts of chromenes spiro-pyrans." J. Phys. Chem., 1967. **71**(12): p. 4045-47.
27. Becker, R.S. and Tyer, N.W., "Photochromic Spiropyrans. I. Absorption spectra and evaluation of the π -electron orthogonality of the constituent halves." J. Am Chem. Soc., 1970. **92**(5): p. 1289-94.
28. Becker, R.S. and Tyer, N.W., "Photochromic Spiropyrans. II. Emission spectra, Intramolecular energy transfert, and photochemistry." J. Am Chem. Soc., 1970. **92**(5): p. 1295-302.
29. Kolc, J. and Becker, R.S., "The spectroscopy photochemistry naturally occurring and symmetric chromenes." J. Photochrom. Photobiol., 1970. **12**(383-393).
30. Becker, R.S., Dolan, E. and Balke, D.E., "Vibronic effects in photochemistry-competition between internal conversion and photochemistry." The Journal of Chemical physics, 1969. **50**(1): p. 239-45.
31. R. Wizinger and H. Wenning, "Über intramolekulare Ionisation." Helvetica Chimica Acta, 1940. **23**(1): p. 247-71.
32. Livingstone, R., Miller, D. and Morris, S., "2-methoxy-2,4-diphenylchroman and 5,6-dihydro-6-methoxy-4,6-diphenyl-4H and 6,6-diphenyl-6H-naphtho(2',1':2,3)pyran." J. Chem. Soc., 1960: p. 5148-52.
33. Becker, R.S., USA Patent N°: 3567605 (1971)
34. Lenoble, C. and Becker, R.S., "Photophysics, photochemistry and kinetics of photochromic 2H-pyrans and chromenes." J. Photochem., 1986. **33**(2): p. 187-97.
35. Pawda, A., Au, A., Lee, G.A. and Owens, W., "Photochemical ring-opening reactions of substituted chromenes and isochromenes." J. Org. Chem., 1975. **40**(8): p. 1142-49.
36. Van Gemert, B., Bergomi, M. and Knowles, D., "Photochromism of diarylnaphthopyrans." Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1994. **246**: p. 67-73.
37. Van Gemert, B., Kumar, A. and Knowles, D., Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1997. **297**: p. 131-38.
38. Kumar, A., Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1997. **297**: p. 139-45.
39. Luthern, J.J., Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1997. **297**: p. 155-60.
40. Tourillon, G., "Handbook of Conducting Polymer", ed. T.A. Skotheim. 1986, New York: Marcel Dekker. p: 294.
41. Roncali, J., "Conjugated poly(thiophene): Synthesis, Functionalization, and Applications." Chemical Reviews, 1992. **92**: p. 711-38.
42. Rasch, B. and Vielstich, W., "Polythiophenes via thiophene, bithiophene and terthiophene in propylene carbonate: an electrochemical and in-situ FTIR study." Journal of Electroanalytical Chemistry, 1994. **370**(1-2): p. 109-17.
43. Roncali, J., "Synthetic Principles for Bandgap Control in Linear π -Conjugated Systems." Chemical Reviews, 1997. **97**(1): p. 173-206.
44. McCullough, R.D., "The Chemistry of Conducting Polythiophenes." Advanced Materials, 1998. **10**(2): p. 93-116.
45. Fichou, D., "Structural order in conjugated oligothiophene and its implications on opto-electronic devices." J. Mater. Chem., 1999. **10**: p. 571-88.
46. "Handbook of Oligo- and Polythiophenes." Fichou, D. ed. 1999, Weinheim: Wiley-VCH.
47. Garnier, F., Horowitz, G., Peng, X. and Fichou, D., "An all-organic thin film transistor with very high carrier mobility." Advanced Materials, 1990. **2**(12): p. 592-94.

48. Horowitz, G., Peng, X., Fichou, D. and Garnier, F., "Organic thin film transistor using π -conjugated oligomers: Influence of the chain length." J. Mol. Electron., 1991. **7**: p. 85-89.
49. Horowitz, G., Fichou, D., Peng, X., Xu, Z. and Garnier, F., "A field-effect transistor based on conjugated alpha-sexithienyl." Solid State Communications, 1989. **72**(4): p. 381-84.
50. Venec, D., Delbaere, S., Micheau, J.C., Frigoli, M., Moustrou, C., Samat, A. and Vermeersch, G., "NMR and kinetic investigations of the multistep photochromism of 3-thienyl-naphthopyrans." Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2006. **183**(1-2): p. 70-78.
51. Venec, D., Delbaere, S., Micheau, J.C., Frigoli, M., Moustrou, C., Samat, A. and Vermeersch, G., "Photochromism of 8-thienyl-naphthopyrans investigated by NMR spectroscopy." Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2006. **181**(2-3): p. 174-79.
52. Frigoli, M., Pimienta, V., Moustrou, C., Samat, A., Guglielmetti, R., Aubard, J., Maurel, F. and Micheau, J.C., "Continuous irradiation and flash-photolysis studies of new[3H]naphtho[2,1-b]pyrans linked by covalent bond to oligothiophene units. Effect of thiophene substituents on the photochromism." Photochem. Photobiol. Sci., 2003. **2**: p. 888-92.
53. Sease, J.W. and Zechmeister, L., "Chromatographic and spectral characteristics of some polythienyls." J. of the American Chem. Soc., 1947. **69**(2): p. 270-73.
54. Reyftmann, J.P., Kagan, J., Stantus, R. and Morliere, P., Photochem. Photobiol., 1985. **41**: p. 1.
55. Evans, C.J. and Scaiano, C., "Photochemical generation of radical cations from alpha-terthienyl and related thiophenes: kinetic behaviour and magnetic field effects on radical-ion pairs in micellar solution." Journal of the American Chemical Society, 1990. **112**: p. 2694.
56. Rossi, R., Ciofalo, M., Carpita, A. and Ponterini, G.J., Photochem. Photobiol., 1993. **70**: p. 59.
57. Wintgens, V., Valat, P. and Garnier, F., "Photochemical Generation of Radical Cations from Thiophene Oligomers." J. Phys. Chem., 1994. **98**: p. 228-32.
58. Chosrovian, H., Rentsch, S., Grebner, D., Dahm, D.U., Birckner, E. and Naarmann, H., "Time-resolved fluorescence studies on thiophene oligomers in solution." Synthetic Metals, 1993. **60**(1): p. 23-26.
59. Colditz, R., Grebner, D., Helbig, M. and Rentsch, S., "Theoretical studies and spectroscopic investigations of ground and excited electronic states of thiophene oligomers." Chemical Physics, 1995. **201**(2-3): p. 309-20.
60. Becker, R.S., Seixas de Melo, J., Macanita, A.L. and Elisei, F., "Comprehensive Evaluation of the Absorption, Photophysical, Energy Transfer, Structural, and Theoretical Properties of α -Oligothiophenes with One to Seven Rings." J. Phys. Chem., 1996. **100**(48): p. 18683-95.
61. Yang, J.P., Paa, W. and Rentsch, S., "Femtosecond investigations of photophysics of ultrafast intersystem crossing in terthiophene by wavelength dependent excitation." Chemical Physics Letters, 2000. **320**(5-6): p. 665-72.
62. Paa, W., Yang, J.P. and Rentsch, S., "Intersystem crossing in oligothiophenes studied by fs time-resolved spectroscopy." Applied Physics B: Lasers and Optics, 2000. **71**(3): p. 443-49.
63. Paa, W., Yang, J.P. and Rentsch, S., "Ultrafast intersystem crossing in thiophene oligomers investigated by fs-pump-probe spectroscopy." Synthetic Metals, 2001. **119**(1-3): p. 525-26.
64. Paa, W., Yang, J.P., Helbig, M., Hein, J. and Rentsch, S., "Femtosecond time-resolved measurements of terthiophene: fast singlet-triplet intersystem crossing." Chemical Physics Letters, 1998. **292**(4-6): p. 607-14.
65. Yang, J.P., Paa, W. and Rentsch, S., "Size dependent ultrafast dynamics of oligothiophenes with 1-4 monomer units." Synthetic Metals, 1999. **101**(1-3): p. 624-25.
66. Janssen, R.A.J., Smilowitz, L., Sariciftci, N.S. and Moses, D., "Triplet states photoexcitations of oligothiophene films and solutions." The Journal of Chemical physics, 1994. **101**: p. 1787-98.
67. Becker, R.S., Seixas de Melo, J., Macanita, A.L. and Elisei, F., "Comprehensive investigation of the solution photophysics and theoretical aspects of oligothiophenes of 1-7 rings." Pure and Applied Chemistry, 1995. **67**: p. 9-16.
68. Ottavi, G., Malesta, V. and Favaro, G., "Spectrokinetic study of 2,2-diphenyl-5,6-benzo(2H)chromene: a thermoreversible and photoreversible photochromic system." J. Photochem. Photobiol A: Chemistry, 1998. **115**: p. 123-28.

- 69.....Delbaere, S., Luccioni-Houze, B., Bochu, C., Teral, Y., Campredon, M. and Vermeersch, G., "*Kinetic and structural studies of the photochromic process of 3H-naphthopyrans by UV and NMR spectroscopy.*" J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1998: p. 1153-57.
- 70.....Jockush, S., Turro, N.J. and Blackburn, F.R., "*Photochromism of 2H-Naphtho[2,1-b]pyrans: A Spectroscopic Investigation.*" J. Phys. Chem. A, 2002. **106**: p. 9236-41.
- 71.....Delbaere, S., Micheau, J.C., Teral, Y., Bochu, C., Campredon, M. and Vermeersch, G., "*NMR Structural and Kinetic Assignment of Fluoro-3H-naphthopyran Photomeriocyanines.*" Photochem. Photobiol., 2001. **74**(5): p. 694-99.
- 72.....Gentili, P.L., Danilov, E., Ortica, F., Rodgers, M.A.J. and Favaro, G., "*Dynamics of the excited states of chromenes studied by ultrafast spectroscopies.*" Photochem. Photobiol. Sci., 2004(3): p. 886-91.
- 73.....Kodama, Y., Nakabayashi, T., Segawa, K., Hattori, E., Sakuragi, M., Nishi, N. and Sakuragi, H., "*Time-Resolved Absorption Studies on the Photochromic Process of 2H-Benzopyrans in the Picosecond to Submillisecond Time Domain.*" J. Phys. Chem. A, 2000. **104**: p. 11478-85.
- 74.....Nakabayashi, T., Nishi, N. and Sakuragi, H., "*Photochemistry of photochromic benzopyrans studied by time resolved absorption spectroscopy.*" Science Progress, 2001. **84**(2): p. 137-56.
- 75.....Aubard, J., Maurel, F., Buntinx, G., Poizat, O., Levi, G., Guglielmetti, R. and Samat, A., "*Femto/picoseconde transient absorption spectroscopy of photochromic 3,3-diohénylnaphtho[2,1-b]pyran.*" Mol. Cryst. Liq. Cryst., 2000. **345**: p. 215-20.
- 76.....Venec, D., *Comportement photochromique de thiényl-naphthopyranes suivi par résonance magnétique nucléaire*, in *Chimie Organique et Macromoléculaire*. 2005, Université des Sciences et Technologies de Lille.
- 77.....Rebiere, N., Moustrou, C., Meyer, M., Samat, A., Guglielmetti, R., Micheau, J.C. and Aubard, J., "*Structure-property relationships in a series of photochromic thiophene-substituted 3H-naphtho[2,1-b]pyrans.*" Journal of Physical Organic Chemistry, 2000. **13**(9): p. 523-30.
- 78.....Coen, S., Moustrou, C., Frigoli, M., Julliard, M., Samat, A. and Guglielmetti, R., "*Spectroscopic properties of thiophene linked [2H]-chromenes.*" J. Photochem. Photobiol A: Chemistry, 2001. **139**: p. 1-4.
- 79.....Appriou, P., Guglielmetti, R. and Garnier, F., "*Étude du processus photochimique impliqué dans la réaction d'ouverture du cycle benzopyranique des spyropiranes photochromiques.*" J. Photochem., 1978. **8**(2): p. 145-65.
- 80.....Ortica, F., Moustrou, C., Berthet, J., Favaro, G., Samat, A., Guglielmetti, R., Vermeersch, G. and Mazzucato, U., "*Comprehensive Photokinetic and NMR Study of a Biphotochromic Supermolecule Involving Two Naphthopyrans Linked to a Central Thiophene Unit Through Acetylenic Bonds.*" Photochemistry and Photobiology, 2003. **78**(6): p. 558-66.
- 81.....Ortica, F., Smimmo, P., Favaro, G., Mazzucato, U., Delbaere, S., Venec, D., Vermeersch, G., Frigoli, M., Moustrou, C. and Samat, A., "*Effect of oligothiophene substituents on the photophysical and photochromic properties of a naphthopyran.*" Photochem. Photobiol. Sci., 2004. **4**: p. 878-85.
- 82.....Rullière, C., Amand, T. and Marie, X., "*Spectroscopic Methods for analyse of sample dynamics (Femtosecond Laser Pulses)*", ed. Springer-Verlag. 1998, Berlin. 203-59.
- 83.....Guidoni, L., "*Spectroscopie de fluorescence et d'absorption en régime femtoseconde : quelques aspects expérimentaux (Lasers et Technologies Femtosecondes)*". 2005, Saint-Etienne: Publications de l'université de Saint-Etienne. 223-46.
- 84.....Martini, I. and Hartland, G.V., "*Relaxation dynamics in the first excited singlet state of a cyanine dye: HITC.*" Chemical Physics Letters, 1996. **258**(1,2): p. 180-86.
- 85.....Buntinx, G., Naskrecki, R., Didierjean, C. and Poizat, O., "*Transient Absorption and Time-Resolved Raman Study of the Photophysics of 4-Phenylpyridine in Solution.*" Journal of Physical Chemistry A, 1997. **101**(47): p. 8768-77.
- 86.....Buntinx, G., Naskrecki, R. and Poizat, O., "*Subpicosecond Transient Absorption Analysis of the Photophysics of 2,2'-Bipyridine and 4,4'-Bipyridine in Solution.*" Journal of Physical Chemistry, 1996. **100**(50): p. 19380-88.
- 87.....Salin, F., "*How to manipulate and change the characteristics of laser pulses*", ed. C. Ruillère. Vol. 6. 1998, Berlin.

88. Eimerl, D., Davis, L., Velsko, S., Graham, E. and Zalkin, A., "Optical, mechanical, and thermal properties of barium borate." *Journal of applied physics.* Journal of applied physics, 1987. **62**(5): p. 1968-83.
89. Pommeret, S., Van der Meulen, P., Buntinx, G., Naskrecki, R. and Mialocq, J.C., "Artéfacts dans une expérience pompe-sonde (Systèmes Femtosecondes)." 2001, Saint-Etienne: Publications de l'université de Saint-Etienne. 184-207.
90. Alfano, R.R., "The supercontinuum laser source", ed. Springer-Verlag. 1989, Berlin.
91. Fork, R.L., Shank, C.V., Hirlimann, C., Yen, R. and Tomlinson, W.J., "Femtosecond white-light continuum pulses." Optics Letters, 1983. **8**: p. 1-3.
92. Alfano, R.R. and Shapiro, S.L., "Observation of self-phase modulation and small-scale filaments in crystals and glasses." Physical Review Letters, 1970. **24**(11): p. 592-94.
93. Burdzinski, G., *Étude des propriétés photophysiques de thiocétones et de leurs dérivés en solution par spectroscopies électronique et vibrationnelle résolue dans le temps*, in *Lasers, Molécules, Rayonnement Atmosphérique*. 2003, Université des Sciences et Technologies de Lille.
94. Steinmeyer, G., "A review of ultrafast optics and optoelectronics." J. Opt. A: Pure Appl. Opt., 2003. **5**: p. R1-R15.
95. Ekvall, K., van der Meulen, P., Dhollande, C., Berg, L.E., Pommeret, S., Naskrecki, R. and Mialocq, J.C., "Cross phase modulation artifact in liquid phase transient absorption spectroscopy." Journal of Applied Physics, 2000. **87**(5): p. 2340-52.
96. Klimov, V.I. and McBranch, D.W., "Femtosecond high-sensitivity, chirp-free transient absorption spectroscopy using kilohertz lasers." Optics Letters, 1998. **23**: p. 277-79.
97. Bonneau, R., Wirz, J. and Zuberbühler, A.D., "Methods for the analysis of transient absorbance data." Pure & Appl. Chem, 1997. **69**(5): p. 979-92.
98. Cline, A.J., Jonah, D.C. and Bartels, M.D., "The secondary response distortion in transient absorption spectroscopy." Review of Scientific Instruments, 2002. **73**(11): p. 3908-15.
99. Sonntag, J.V., "The influence of solute absorbance in laser flash photolysis - actinometry in experiment and theory at non-vanishing absorbance." J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 1999. **126**: p. 1-5.
100. .. Mieghem, F.V., Brettel, K., Hillmann, B., Kamlowski, A., Rutherford, A.W. and Schlodder, E., "Charge recombination reaction in photosystem II 1. Yields, Recombination Pathways, and Kinetics of Primary Pair." Biochemistry, 1995. **34**: p. 4798-813.
101. .. Baldacchino, G. and Hickel, B., "A method to improve the nonrepetitive acquisition of transient absorption spectra with an intensified charge-coupled device camera." Review of Scientific Instruments, 1998. **69**(4): p. 1605-09.
102. .. Ushida, K., Nakayama, T., Nakazawa, T., Hamanoue, K., Nagamura, T., Mugishima, A. and Sakimu-kai, S., "Implementation of an image intensifier coupled with a linear position-sensitive detector for measurements of absorption and emission spectra from the nanosecond to millisecond time regime." Review of Scientific Instruments, 1989. **60**(4): p. 617-23.
103. .. Amand, B. and Bensasson, R., "Determination of triplet quantum yields by laser flash absorption spectroscopy." Chemical Physics Letters, 1975. **34**(1): p. 44-48.
104. .. Lamola, A.A. and Hammond, G.S., "Mechanisms of Photochemical Reactions in Solution. XXXIII. Intersystem Crossing Efficiencies." The Journal of Chemical Physics, 1965. **43**(6): p. 2129-35.
105. .. Parker, C.A. and Joyce, T.A., "Determination of triplet formation efficiencies by the measurement of sensitized delayed fluorescence." Trans. Faraday Soc., 1966. **62**: p. 2785.
106. .. Sandros, K., Acta Chemica Scandinavica, 1969. **23**: p. 2815-29.
107. .. Pina, J., Burrows, H.D., Becker, R.S., Dias, F.B., Maçanita, A.L. and Seixas de Melo, J., "Photophysical studies of α,ω -Dicyano-oligothiophenes $NC(C_4H_2S)_nCN$ ($n=1-6$)." J. Phys. Chem. B, 2006. **110**: p. 6499-505.
108. .. Bensasson, R., Goldschmidt, C.R., Land, E.J. and Truscott, T.G., "Laser Intensity and the comparative method for determination of the triplet quantum yield." Photochem. & Photobiol, 1978. **28**: p. 277-81.

- 109... Bensasson, R., Dawe, E.D., Long, D.A. and Land, E.J., "*Singlet - Triplet Intersystem Crossing Quantum Yields of Photosynthetic and Related Polyenes.*" J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 1977. **73**: p. 1319-25.
- 110... Amouyal, E. and Bensasson, R., "*Triplet states of ubiquinone analogs studied by ultraviolet and electron nanosecond irradiation.*" Photochem. & Photobiol, 1974. **20**: p. 415-22.
- 111... Guéron, M., Eisinger, J. and Schulman, R.G., "*Triplet yield determination by E.S.R.*" Mol. Phys., 1968. **14**: p. 111.
- 112... Bower, P.G. and Porter, G., Proc. Roy. Soc. A, 1967. **299**: p. 348.
- 113... Lament, B., Karpiuk, J. and Waluk, J., "*Determination of triplet formation efficiency from kinetic profiles of the ground state recovery.*" Photochem. Photobiol. Sci., 2003. **2**: p. 267-72.
- 114... Kumar, C.V., Qin, L. and Das, P.K., "*Aromatic Thioketone Triplets and their Quenching Behaviour toward Oxygen and Di-*t*-butylnitroxy Radical.*" J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2, 1984. **80**: p. 783-93.
- 115... Kumar, C.V. and Chattopadhyay, S.K., "*Triplet Excitation Transfert to Carotenoids from Biradical Intermediates in Norrish type II Photoreaction of o-Alkyl-Substitued Aromatic Carbonyl Compounds.*" Journal of the American Chemical Society, 1983. **105**: p. 5143-44.
- 116... Carmichael, I. and Hug, G.L., "*Triplet-triplet absorption spectra of organic molecules.*" J. Phys. Chem. Ref. Data, 1986. **15**: p. 1-250.
- 117... Murov, S.L., Carmichael, I. and Hug, G.L., "*Handbook of Photochemistry*", ed. I. Marcel Dekker. 1993, New York.
- 118... Carmichael, I., Helman, W.P. and Hug, G.L., J. Phys. Chem. Ref. Data, 1987. **16**: p. 239-60.
- 119... Chattopadhyay, S.K., Kumar, C.V. and Das, P.K., "*Substituent effects in the quenching of acetophenone and benzophenone triplets by oxygene and the di-*t*-butylnitroxy radical, and the efficiency of singlet oxygen photogeneration.*" J. Photochem, 1985. **30**: p. 81-91.
- 120... Baral-Tosh, S., Chattopadhyay, S.K. and Das, P.K., "*A laser flash photolysis study of paraquat reduction by photogenerated aromatic ketyl radicals and carbonyl triplets.*" J. Phys. Chem., 1984. **88**: p. 1404-08.
- 121... Bensasson, R. and Gramain, J.C., "*Benzophenone triplet properties in acetonitrile and water. Reduction by lactams.*" J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 1980. **76**: p. 1801-10.
- 122... Borderie, B., Lavabre, D., Levy, G., Laplante, J.P. and Micheau, J.C., "*Single run benzophenone/benzohydrol actinometry by means of an exponential dilution photochemical microreacteur.*" J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 1991. **56**: p. 13-23.
- 123... Deniel, M.H., Lavabre, D. and Micheau, J.C., "*Photokinetics under Continuous Irradiation.*" ed. J.C. Crano and J.R. Guglielmetti. Vol. 2. 1999, New York: Plenum Press. 167-209.
- 124... Queiroz, M.J.R.P., Dubest, R., Aubard, J. and Faure, R., "*Synthesis of photochromic thieno-2H-chromene derivatives.*" Dyes and Pigments, 2000. **47**(3): p. 219-29.
- 125... Stevens, B. and Thomaz, M.F., "*Double intersysteme-crossing in naphthalene and 1-chloronaphthalene.*" Chemical Physics Letters, 1968. **1**(11): p. 459-550.
- 126... Ware, W.R., "*Oxygen quenching of fluroescence in solution: an experimental study of th diffusion process.*" J. Phys. Chem., 1962. **66**(3): p. 455-58.
- 127... Hoblely, J., Malatesta, V., Hatanaka, K., Kajimoto, S., Williams, S.L. and Fukumura, H., "*Pi-coseond and nanosecond photodynamics of a naphthopyran merocyanine.*" Phys. Chem. Chem. Phys., 2002. **4**: p. 180-84.