



HAL
open science

Photochromisme à l'état solide : élaboration de nanomatériaux, propriétés de commutation, interactions avec des nanoparticules d'or

Arnaud Spangenberg

► **To cite this version:**

Arnaud Spangenberg. Photochromisme à l'état solide : élaboration de nanomatériaux, propriétés de commutation, interactions avec des nanoparticules d'or. Physique [physics]. École normale supérieure de Cachan - ENS Cachan, 2009. Français. NNT : . tel-00422168

HAL Id: tel-00422168

<https://theses.hal.science/tel-00422168>

Submitted on 6 Oct 2009

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

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



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

Présentée par

Monsieur Arnaud SPANGENBERG

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'ECOLE NORMALE SUPERIEURE DE CACHAN

Domaine :
CHIMIE-PHYSIQUE

Sujet de la thèse :

Photochromisme à l'état solide : élaboration de nanomatériaux, propriétés de commutation, interactions avec des nanoparticules d'or

Thèse présentée et soutenue à Cachan le 14 janvier 2009 devant le jury composé de :

| | | |
|---------------------|-----------------------------|--------------------|
| Jean AUBARD | Professeur-Paris VII | Rapporteur |
| Jean-Claude MICHEAU | Directeur de Recherche-CNRS | Rapporteur |
| Saïd SADKI | Professeur- UJF Grenoble | Examinateur |
| Anne BLEUZEN | Professeure-Paris XI | Examinatrice |
| Rémi METIVIER | Chargé de Recherche-CNRS | |
| Keitaro NAKATANI | Professeur-ENS Cachan | Directeur de thèse |

Laboratoire de Photophysique et de Photochimie Supramoléculaires et Macromoléculaires
(ENS CACHAN/CNRS/UMR 8531)
61, avenue du Président Wilson, 94235 CACHAN CEDEX (France)

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Photophysique et Photochimie Supramoléculaires et Macromoléculaires à l'Ecole Normale Supérieure de Cachan. Je remercie tout d'abord M. Jacques Delaire pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire, et surtout pour avoir guidé mes premiers pas dans l'enseignement supérieur.

Je tiens à remercier chaleureusement M. Keitaro Nakatani pour la confiance qu'il m'a témoigné en m'accueillant (à deux reprises : DEA et thèse !!) au sein de son équipe. Je lui suis extrêmement reconnaissant pour sa disponibilité (malgré un emploi du temps ministériel), les discussions échangées, et sa grande patience à mon égard, mais également pour tous ces moments inoubliables (Japon, congrès, réunions « décontractées » en fin de journée,...) que j'ai passés au cours de ces quelques années dans son équipe. J'ai vraiment apprécié sa vision, et sa façon de faire et de vivre la recherche. Il y aurait tant de chose à ajouter... Un grand merci !

Je tiens également à témoigner une reconnaissance toute particulière à M. Rémi Métivier pour son encadrement, son engagement, sa disponibilité et ses nombreux conseils au cours de cette thèse. J'ai bien sûr apprécié ses compétences en langage « igorien », mais j'ai surtout apprécié sa rigueur, son éternelle bonne humeur, et sa très grande gentillesse. Ce fût un réel plaisir, et une chance certaine d'avoir pu évoluer scientifiquement à ses côtés.

Je remercie vivement M. Jean Aubard et M. Jean-Claude Micheau pour avoir accepté d'examiner et de juger ce travail en qualité de rapporteurs.

Je suis également reconnaissant à Mme Anne Bleuzen et M. Saïd Sadki d'avoir eu la gentillesse de consacrer du temps à la lecture de ce manuscrit et de venir en discuter le jour de la soutenance.

Je suis particulièrement reconnaissant à M. Tsuyoshi Asahi de m'avoir accueilli à plusieurs reprises au cours de ma thèse au Laboratoire de Physique Appliquée à Osaka. J'ai ainsi découvert les joies de la spectroscopie et microscopie à l'échelle de la particule unique, mais également le fonctionnement d'un laboratoire japonais. Je lui exprime ma profonde gratitude pour toutes les explications expérimentales ou théoriques qu'il m'a enseignées au cours de nos différentes rencontres. J'en profite également pour remercier les étudiants (Uwada, Yasukuni, Jeon, Go Sensei, Shibata, Yokohama (capitaine de l'équipe de basket d'Osaka University)...) rencontrés lors de mes visites plus ou moins prolongées au Japon pour leurs aides, les échanges culturelles, et les bons moments passés ensemble.

Je souhaite également remercier vivement M. Pei Yu, Mme Anne Léaustic, et M. Régis Guillot, du Laboratoire de Chimie Inorganique d'Orsay, pour la synthèse et l'étude cristallographique du composé D2 (Attention l'étude d'un composé de M. Pei Yu prend en

moyenne deux thèses pleines), et les échanges enrichissants qui ont contribué à faire progresser ce travail.

Je remercie sincèrement tous les membres de l'équipe de M. François Maurel de l'Itodys, pour leur sympathie, et les échanges scientifiques qui ont permis de résoudre certaines questions cruciales concernant ce fameux composé **D2** et qui ont suscité chez moi un intérêt croissant pour la spectroscopie Raman et les plasmons en général.

Je suis également reconnaissant à M. Pance Naumov pour sa gentillesse, et sa très grande attention lors de mon séjour à Tsukuba.

Je remercie également Mme Isabelle Fabre-Francke et M. Said Sadki

Je remercie chaleureusement toutes les personnes du PPSM et du Département de Chimie qui m'ont accompagné et aidé dans le cadre de ma thèse, mais également du monitorat. Arnaud, d'un sang froid à toute épreuve (en particulier lors d'atterrissages forcés de la pointe AFM), et d'une hospitalité sans égale (Encore merci!!), Jacky le dieu de l'informatique (de mon point de vue), pongiste au grand cœur, Khaled pour sa gentillesse, ses repas syriens et sa sympathie, Vincent, le seul joueur de foot d'un niveau acceptable à Saint-Etienne, Minh pour sa malice, Emma (dit Wu Ting en langage codé) malgré tous les mets chinois qu'elle nous a fait tester (une pétition du bureau 224 a permis la construction d'un nouveau bâtiment dans lequel Wu Ting a été mutée), Eléna pour son dynamisme et ses conseils toujours précieux, Aurélie toujours prête à faire les 400 coups, Andrée pour son aide ô combien efficace et sa gentillesse, Zenji et Ruri pour (entre autre) la visite accélérée de Tokyo,... un grand merci à tous les autres membres du PPSM !!

Un grand merci également pour l'aide reçue au cours de cette thèse par Clémentine, Audrey, Boris et Alejandro sur le chemin tortueux des rendements quantiques, et par Julie, Siva et Jonathan sur les nanoparticules. Une pensée particulière pour Jonathan, qui prend la relève et qui a rendu possible quelques expériences de dernières minutes, ainsi que pour Michel mon prédécesseur qui m'a co-encadré lors de mon stage de DEA.

Evidemment un grand merci à Amélie pour son soutien indéfectible, présente en toutes circonstances (jusqu'au Japon !), et toujours partante pour de nouvelles aventures.

Et enfin, merci à ma famille pour leur confiance et leur amour.

Abréviations

D1 : Composé cis-1,2-dicyano-1,2- bis(2,4,5-triméthyl-3-thiényl)éthène

D2 : Composé 1,2-bis(5'-éthoxy-2'-(2''-pyridyl) thiazolyl) perfluorocyclopentène

DTAB : Bromure de dodecyltriéthoxyammonium

FF : Forme fermée

FO : Forme ouverte

IR : Infra-rouge

RMN : Résonance magnétique nucléaire

UV-vis : Ultra-violet / visible

DQEL : Diffusion quasi-élastique de la lumière

ONL : Optique non linéaire

RX : Rayons X

AFM : Microscopie à force atomique (atomic force microscopy)

DSC : Calorimétrie différentielle à balayage (differential scanning calorimetry)

NPs : Nanoparticules

AuNPs : Nanoparticules d'or

PSL : Plasmon de surface localisé

AuD2_40_H_100 : Nomenclature utilisée pour un échantillon constitué d'une couche de photochrome du composé **D2** de **100nm** d'épaisseur, déposée sur une lamelle de verre recouverte de nanoparticules d'**or** d'un diamètre de **40nm**. La densité de nanoparticules d'or est élevée d'où le **H** (pour Haute densité).

| | |
|------------------------------------|---|
| Introduction générale | 1 |
|------------------------------------|---|

Chapitre 1 : Introduction

| | |
|--|----|
| I Photochromisme et commutation | 4 |
| I.1 Historique | 4 |
| I.2 Définition | 5 |
| I.3 Différentes familles de photochromes | 6 |
| I.3.1 <i>Isomérisation cis-trans</i> | 6 |
| I.3.2 <i>Isomérisation par transfert de proton intramoléculaire</i> | 6 |
| I.3.3 <i>Isomérisation par fermeture ou ouverture de cycle</i> | 7 |
| I.4 Applications | 9 |
| I.4.1 <i>Applications dépendant du changement de couleur</i> | 9 |
| I.4.2 <i>Nouvelles fonctionnalités : vers de nouvelles applications</i> | 9 |
| II Contexte et objectifs | 17 |
| II.1 Introduction aux nanomatériaux | 17 |
| II.2 Les nanoparticules photochromes, à mi-chemin entre le solide massif et la molécule unique | 17 |
| II.3 Détection de la photocommutation à l'échelle nanométrique : difficultés et solutions | 19 |
| II.3.1 <i>Interactions photochrome-AuNPs</i> | 19 |
| II.3.2 <i>Interactions photochrome-fluorophore</i> | 21 |
| II.4 Molécules retenues | 23 |
| II.5 Objectifs | 24 |
| Références Bibliographiques | 26 |

Chapitre 2 : Méthodes expérimentales

| | |
|--|----|
| I Fabrication des nanoparticules et des couches minces | 30 |
| I.1 Généralités | 30 |
| I.2 Méthodes de reprecipitation et méthodes par croissances contrôlées | 30 |
| I.3 La fragmentation laser | 34 |
| I.4 Dépôt sous vide de couches minces | 37 |
| II Spectroscopie de diffusion | 39 |
| II.1 Etude du photochromisme à l'échelle de la particule unique | 39 |
| II.2 Etude de la diffusion d'un ensemble de particules | 40 |
| II.3 Théorie de Mie | 42 |
| Références Bibliographiques | 43 |

Chapitre 3 : Etude quantitative de la phototransformation à l'état solide

| | |
|--|----|
| I Position du problème | 45 |
| II Photocinétique : Principes et état de l'art | 47 |
| II.1 Equation différentielle | 47 |
| II.2 Méthodes de détermination de la quantité de la forme fermée du photochrome | 48 |
| II.3 Méthodes de détermination des rendements quantiques en solution et à l'état solide .. | 49 |
| | 49 |
| <i>II.3.1 Méthodes d'analyse photocinétiques en solution</i> | 49 |
| <i>II.3.2 Méthodes d'analyse photocinétiques en solide</i> | 51 |
| II.4 Apports de notre travail | 53 |
| III Systèmes étudiés | 54 |
| III.1 Composé D1 en solution | 54 |
| III.2 Composé D2 à l'état solide | 56 |
| IV Etude du composé D1 en solution : résultats expérimentaux | 60 |
| IV.1 Détermination de ϵ_B | 60 |
| <i>IV.1.1 Corrélation entre les spectroscopies IR et UV-visible</i> | 60 |
| <i>IV.1.2 Corrélation entre les spectroscopies RMN et UV-visible</i> | 66 |
| <i>IV.1.3 Comparaison des valeurs obtenues du coefficient d'absorption molaire via les deux corrélations</i> | 69 |
| IV.2 Détermination des rendements quantiques de D1 | 70 |
| <i>IV.2.1 Principe du programme en solution</i> | 70 |
| <i>IV.2.2 Résultats expérimentaux</i> | 71 |
| V Etude du composé D2 à l'état solide: résultats expérimentaux | 73 |
| V.1 Détermination de ϵ_B | 73 |
| V.2 Détermination des rendements quantiques de D2 | 79 |
| <i>V.2.1 Principe du calcul numérique pour un échantillon solide</i> | 79 |
| <i>V.2.2 Résultats expérimentaux</i> | 81 |
| V.3 Profil de concentration lors de l'irradiation à l'état solide | 83 |
| VI Conclusion et perspectives | 85 |
| Références Bibliographiques | 86 |

Chapitre 4 : Fabrication par fragmentation laser et études des propriétés spectroscopiques de nanoparticules organiques photochromes

| | |
|--|-----|
| I Objectifs et démarche | 88 |
| II Synthèse de nanoparticules organiques photochromes par fragmentation laser | 89 |
| II.1 Montage expérimental | 89 |
| II.2 Paramètres influençant la taille des nanoparticules | 90 |
| II.3 Caractérisation des nanoparticules | 90 |
| II.3.1 <i>Suivi de la formation des nanoparticules par la spectroscopie d'absorption UV-visible</i> | 90 |
| II.3.1.1 <i>Fragmentation laser à 355nm</i> | 90 |
| II.3.1.2 <i>Fragmentation laser « UV-assistée » à 532nm</i> | 92 |
| II.3.2 <i>Analyse par micro-filtrations successives</i> | 95 |
| II.3.3 <i>Analyse de la taille des particules par microscopie à force atomique (AFM) et diffusion quasi-élastique de la lumière (DQEL)</i> | 97 |
| III Mise en évidence par spectroscopie du photochromisme des nanoparticules en suspension aqueuse | 100 |
| III.1 Résultats expérimentaux | 100 |
| III.1.1 <i>Evolution des spectres d'extinction au cours d'une première irradiation visible ($\lambda = 530-720\text{nm}$)</i> | 101 |
| III.1.2 <i>Evolution des spectres d'extinction au cours d'une première irradiation UV ($\lambda=366\text{nm}$)</i> | 103 |
| III.1.3 <i>Evolution des spectres d'extinction au cours d'une deuxième irradiation visible ($\lambda = 530-720\text{nm}$)</i> | 105 |
| III.2 Comparaison des cinétiques de coloration et de décoloration | 106 |
| III.2.1 <i>Comparaison entre les différentes fractions de nanoparticules</i> | 106 |
| III.2.2 <i>Comparaison entre les différents états du composé D2</i> | 108 |
| IV Spectres d'extinction et de diffusion : Comparaison Théorie-Expérience | 110 |
| IV.1 Spectres d'extinction..... | 110 |
| IV.2 Spectre de diffusion | 112 |
| V Etude du photochromisme à l'échelle de la particule unique | 114 |
| V.1 Montage expérimental..... | 114 |
| V.2 Résultats expérimentaux..... | 115 |
| V.2.1 <i>Effet de taille</i> | 115 |
| V.2.2 <i>Caractérisation d'une nanoparticule unique</i> | 117 |
| VI Conclusion et perspectives | 121 |
| Références Bibliographiques | 123 |

Chapitre 5 : Nouveaux systèmes hybrides nanoparticules d'or-photochrome. Vers une commutation et une détection plus performante du photochromisme

| | |
|---|-----|
| I Objectifs et démarche | 124 |
| I.1 Généralités sur l'or..... | 124 |
| I.2 Introduction à l'effet plasmon..... | 125 |
| <i>I.2.1 Origine et découverte de ce phénomène.</i> | 125 |
| <i>I.2.2 Propriétés spectrales des particules d'or</i> | 126 |
| I.3 Objectifs..... | 128 |
| II Elaboration des systèmes hybrides or/photochrome | 131 |
| II.1 Préparation des substrats recouverts d'or..... | 131 |
| II.2 Dépôt de l'unité photochrome..... | 132 |
| <i>II.2.1 Protocole expérimental</i> | 132 |
| <i>II.2.2 Caractérisation des échantillons obtenus</i> | 133 |
| III Etude spectroscopique des systèmes hybrides | 136 |
| III.1 Montage expérimental..... | 136 |
| III.2 Résultats expérimentaux..... | 137 |
| <i>III.2.1 Evolution de la bande plasmon lors du dépôt de photochrome</i> | 137 |
| <i>III.2.2 Evolution spectrale des films minces hybrides sous irradiation UV et visible</i> | 139 |
| <i>III.2.2.1 Evolution des spectres lors de l'irradiation UV</i> | 139 |
| <i>III.2.2.2 Spectres d'extinction UV-visible différentiels lors de l'irradiation UV...</i> | 141 |
| <i>III.2.2.3 Spectres d'extinction UV-visible différentiels lors de l'irradiation dans le visible (547nm)</i> | 143 |
| III.3 Analyse par déconvolution des contributions photochrome et plasmonique (cas du photochrome D2)..... | 144 |
| <i>III.3.1 Evolution de la bande plasmon lors de l'irradiation UV</i> | 144 |
| <i>III.3.2 Evolution de la bande plasmon lors de l'irradiation à 547nm</i> | 146 |
| <i>III.3.3 Influence des nanoparticules d'or sur la réaction photochrome</i> | 148 |
| IV Comparaison des résultats expérimentaux avec la théorie de Mie | 151 |
| IV.1 Rappel des résultats expérimentaux..... | 151 |
| IV.2 Détermination des spectres théoriques..... | 153 |
| V Conclusion et perspectives | 155 |
| Références Bibliographiques | 157 |
| Conclusion générale | 158 |
| Annexes | 161 |

Introduction générale

Dans le domaine du traitement et du stockage de données, la conception de systèmes miniaturisés à réponse rapide est un enjeu majeur. Les composants photo- ou électro-commutables tels que les mémoires ou capteurs sont des éléments essentiels. Ils requièrent l'utilisation de matériaux aux propriétés optiques contrôlées facilitant le passage d'un haut débit d'informations, modulables rapidement par un stimulus externe avec une haute résolution spatiale (micro, voire nanométrique).

Des études antérieures ont mis en évidence la possibilité de photocommuter des propriétés diverses à l'aide de molécules photochromes. Dans ce cas, l'usage de la lumière comme stimulus allie l'avantage d'une commutation à la fois rapide et à distance et constitue une source d'énergie largement disponible. Néanmoins, la mise en évidence et le suivi de la réaction photochrome aux petites échelles, à la base de la fonction « lecture », demeurent difficile.

Dans ce contexte, la fabrication de matériaux multifonctionnels constitués d'une unité photochrome et d'une unité permettant une détection sensible de la photocommutation, par exemple un fluorophore, est une solution envisageable.

Depuis quelques années, l'étude des nanostructures métalliques a connu un essor important dû à leur capacité à confiner et exalter le champ électromagnétique, et ce, grâce à l'amélioration des techniques de fabrication. Une des propriétés remarquables de ces particules a pour origine l'oscillation collective des électrons de surface, nommée plasmon de surface. Ce phénomène étant facilement détectable par spectroscopie d'absorption UV-visible et également très sensible à son environnement, les nanoparticules métalliques (d'or en particulier) s'avèrent être de bons candidats pour sonder l'état du photochrome, au même titre que les fluorophores évoqués précédemment.

Comme tous les matériaux fonctionnels, l'intérêt réside dans la possibilité de pouvoir combiner au sein d'un même matériau des propriétés différentes, mais également dans l'émergence potentielle de nouvelles propriétés. Par exemple, dans le cadre du stockage de données, pour un système multifonctionnel composé d'une unité photochrome et de nanoparticules d'or, outre la lecture non destructive rendue possible par la détection de la réaction photochrome grâce au phénomène de plasmon de surface, une différence de cinétique de la réaction photochrome peut être attendue.

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes focalisés sur l'obtention de nanomatériaux multifonctionnels photocommutables. Dans ce but, différentes méthodes de fabrication ont été réalisées comme la fragmentation laser et la déposition sous vide. Des études spectroscopiques ont été menées pour caractériser les systèmes obtenus et pour comprendre les propriétés intrinsèques à ces matériaux.

Ce manuscrit présente quatre parties :

- La première partie, constituée des chapitres 1 et 2, permet de situer le sujet et d'expliquer nos choix, ainsi que notre démarche dans ce travail. Le premier chapitre fait l'objet de rappels généraux sur le photochromisme, puis décrit l'intérêt et les raisons qui nous ont poussés à étudier le photochromisme à l'échelle nanométrique. C'est également l'occasion d'explicitier les objectifs de ces travaux. Le deuxième chapitre décrit plus particulièrement la fabrication des nanoobjets organiques et les outils dont nous disposons pour les étudier.
- La deuxième partie, correspondant au chapitre 3, s'inscrit dans le cadre de travaux préalablement effectués au laboratoire sur les matériaux organiques photochromes à l'état solide. Dans ce chapitre, l'objectif consiste à déterminer les paramètres photochimiques de la réaction photochrome à l'état solide. Pour cela, une nouvelle approche basée sur la corrélation des spectroscopies IR et UV-visible pour accéder aux coefficients d'extinction molaire du photoproduit est présentée. Par ailleurs, une méthode d'analyse cinétique permettant la détermination des rendements quantiques associés à la photoréaction à l'état solide a été mise au point. Cette partie est à la base de la comparaison des propriétés d'un composé photochrome sous ses différents états (solution, solide, nanoparticule) via la détermination des rendements quantiques.
- La troisième partie, soit le chapitre 4, est consacrée à la fabrication de nanoparticules photochromes par la fragmentation laser et à leur caractérisation. La spécification des photochromes a été exploitée pour établir un protocole photo-assistée de fragmentation laser. La distribution en taille des nanoparticules ainsi fabriquées a été déterminée. Les propriétés photochromes ont été étudiées sur des solutions colloïdales de nanoparticules et à l'échelle de la particule unique.
- La dernière partie (chapitre 5) décrit les différentes étapes de la caractérisation d'un système hybride or/photochrome. Après leur élaboration, nous avons étudié les

interactions mutuelles entre les nanoparticules d'or et le photochrome. Nous avons mis en évidence deux effets :

- l'influence du photochrome sur la bande plasmon. Cette dernière se déplace lors de la réaction photochrome et permet ainsi de sonder l'état photochrome.

- l'influence des nanoparticules d'or sur le photochrome. Une différence dans la cinétique de la réaction photochrome a été observée sur des nanocouches photochromes en présence de nanoparticules d'or.

Le manuscrit se clôt par un bilan général de ce travail, suivi des annexes.

Chapitre 1 :

Introduction

Chapitre 1

I Photochromisme et commutation

I.1 Historique

En 1867, Fritzsche rapporta pour la première fois la décoloration d'une solution de tétracène à la lumière du soleil, puis son retour à sa couleur initiale (orange) dans le noir.^[1] D'autres travaux^[2,3] mentionnèrent des solutions et des matériaux avec un comportement similaire, mais c'est en 1899 que Markwald observa le premier composé photochrome organique à l'état solide présentant un changement de couleur réversible^[4] (*Figure 1-1*). Il nomma ce phénomène « phototropie ».

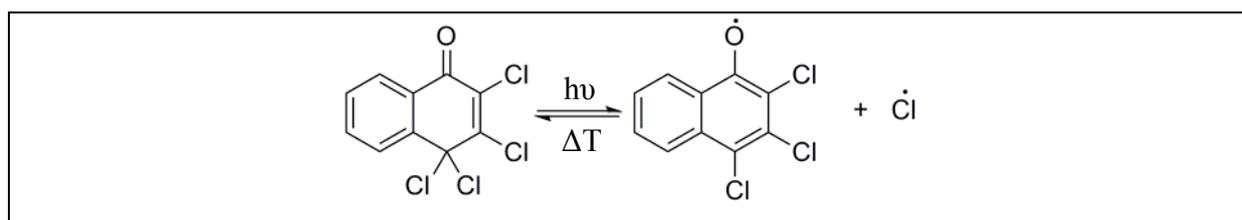


Figure 1-1 : Photochromisme à l'état cristallin du 2,3,4,4-tétrachloronaphtalen-1-(4H)-one (β -TCDHN).

Il faut ensuite attendre les années 1940-1960 pour voir apparaître de nombreux articles portant sur les photochromes organiques,^[5-7] et plus précisément sur les spiropyranes. En 1950, le terme « phototropie » fut abandonné sous l'impulsion d'Hirshberg, pour le terme « photochromisme », venant des mots grecs « phos » signifiant lumière, et « chroma » signifiant la couleur. Le terme « photochromisme » est toujours d'actualité, bien qu'aujourd'hui, il ne soit plus seulement utilisé pour désigner un changement de couleur, ce phénomène ayant été étendu aux domaines de l'UV et de l'IR. Les années 1970 et 1980 ont été marquées par l'utilisation des photochromes dans la lunetterie,^[8] pour réduire les effets d'éblouissements, nécessitant des matériaux réversibles thermiquement (type T, voir §I.2). Des années 1990 à aujourd'hui, ce sont les photochromes réversibles photochimiquement type P, voir §I.2) qui ont connu un véritable essor, grâce à l'engouement pour des domaines comme le stockage de données^[9] ou les interrupteurs moléculaires.

I.2 Définition

Le photochromisme est une transformation réversible, photoinduite dans au moins un sens, entre deux états A et B d'une espèce chimique ayant des spectres d'absorption différents. Le rayonnement électromagnétique induisant la transformation doit appartenir au domaine de l'UV, du visible ou du proche IR. Le passage A→B s'effectue par irradiation à une longueur d'onde λ_A correspondant à une zone d'absorption du photochrome à l'état A, et celui de B→A par irradiation à une longueur d'onde λ_B dans la zone d'absorption du photochrome à l'état B, ou par réaction thermique (Δ).

Il existe deux types de photochromes si l'on considère la réaction de retour de B vers A :

- type P, si le retour a lieu uniquement par voie photochimique ;
- type T, si le retour peut aussi avoir lieu par voie thermique.

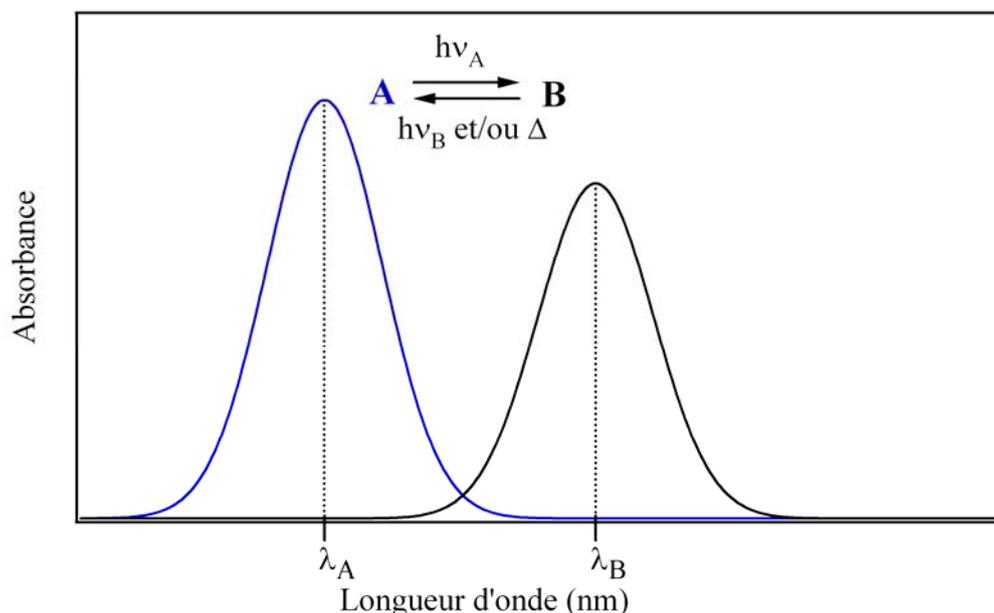


Figure 1-2 : Schéma de principe du photochromisme unimoléculaire. Spectres d'absorption des espèces A et B.

Suivant le but recherché, on peut utiliser soit des photochromes de type P (exemple des diaryléthènes) pour l'obtention de mémoires optiques, soit des photochromes de type T (exemple des spirooxazines) pour la lunetterie. La plupart des systèmes photochromes sont basés sur des réactions unimoléculaires, mais certains peuvent être bimoléculaires.^[4,10]

Un tel changement spectral peut également être obtenu, sur certains composés, par variation de température. Il s'agit alors de thermochromisme.

I.3 Différentes familles de photochromes

Les photochromes organiques peuvent être classés selon leur réaction organique. Seules les principales familles de réactions conduisant au photochromisme sont reportées dans ce manuscrit.^[11-13]

I.3.1 Isomérisation cis-trans

Les stilbènes, les azobenzènes^[14] et leurs dérivés présentent une isomérisation de la double liaison C=C ou N=N sous irradiation UV. Le changement de couleur entre les deux formes n'est généralement pas très prononcé en raison d'une faible différence de conjugaison entre les deux états. Toutefois, ces composés sont largement utilisés du fait de leur facilité de mise en œuvre et leurs comportements dichroïque et biréfringent.^[15]

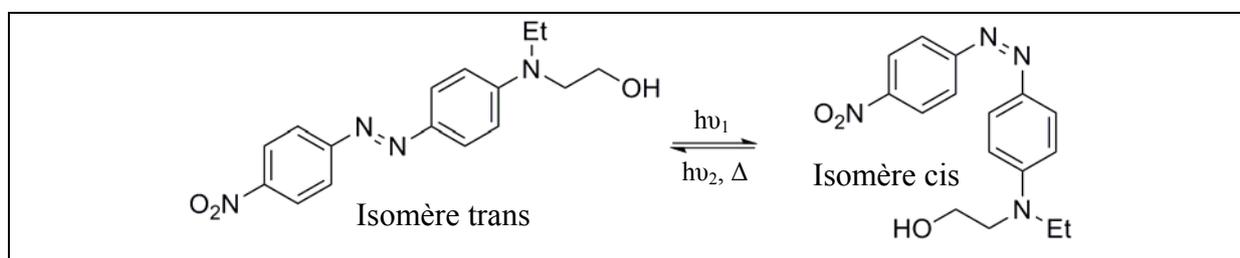


Figure 1-3 : Photoisomérisation cis-trans du « Disperse Red one » (DR1), exemple d'azobenzène.

I.3.2 Isomérisation par transfert de proton intramoléculaire

Dans cette famille de composés, les salicylidène-anilines ou salicylidène-aminopyridines (appelés « anils ») occupent une place de choix. Un transfert de proton intramoléculaire permet le passage de la forme énol à la forme cétone. Généralement la forme énol est jaune, et le photoproduit (cétone) est rouge dû à une transition $n-\pi^*$ de la paire d'électrons libres de l'oxygène^[6,16,17] (Figure 1-4). En solution, le photoproduit retourne à la forme énol en quelques millisecondes.^[18,19] Certains de ces composés peuvent être photochromes à l'état solide.^[20] Selon les composés, le retour à la forme énol peut prendre quelques secondes ou plusieurs mois à l'état solide.^[21,22]

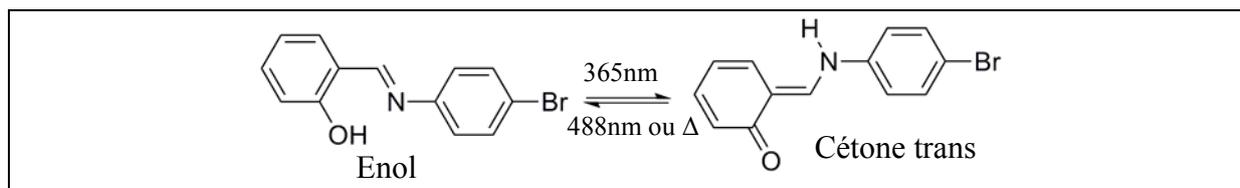


Figure 1-4: Phototautomérisation du N-salicylidène-4-bromo-aniline, exemple d'anil.

I.3.3 Isomérisation par fermeture ou ouverture de cycle

Deux classes de molécules présentent un tel mécanisme d'isomérisation :

- Molécules de type T comme les spiropyranes et spirooxazines (*Figure 1-5*).
- Molécules de type P comme les fulgides (*Figure 1-6*) et les diaryléthènes (*Figure 1-7*).

Les spiropyranes et les spirooxazines ont été largement étudiées.^[23,24] Sous irradiation UV, la liaison carbone-oxygène se rompt, suivi d'une isomérisation cis-trans menant à la forme colorée appelée mérocyanine (*Figure 1-5*). Cette dernière est une forme mésomère entre deux formes limites que sont la forme quinonique et la forme zwitterionique. Les spirooxazines se sont révélées être des composés intéressants pour des applications dans la lunetterie du fait de leur capacité à répéter la réaction photochrome un grand nombre de fois. Quelques rares exemples sont photochromes à l'état cristallin.^[25-27]

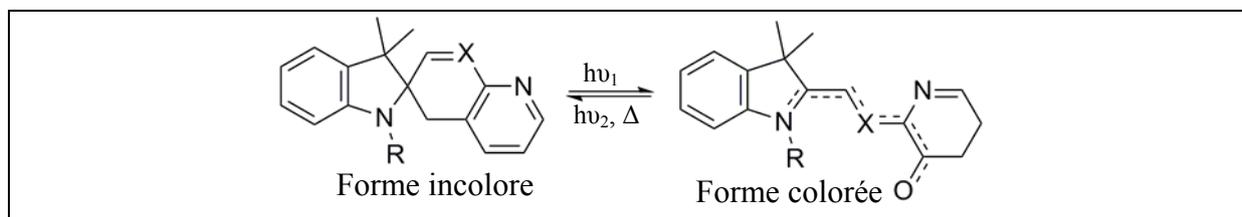


Figure 1-5: Photoisomérisation des spiropyranes et spirooxazines.

Les fulgides sont connus depuis le début du XX^{ème} siècle. Pour être photochromes, les fulgides doivent avoir au moins un carbone exo méthylène substitué.^[28] Les premiers fulgides présentaient un retour thermique non négligeable. Ce n'est que dans les années 1980, avec l'introduction d'hétérocycles en tant que groupement aryle et l'ajout de substituants sur les carbones du cycle, que les fulgides, modifiés en furylfulgide, devinrent des composés photochromes réputés pour leur stabilité thermique^[29,30] (*Figure 1-6*). Outre leur utilisation dans des dispositifs de stockage optique réinscriptible de l'information,^[31] ces composés et notamment le furylfulgide sont également connus en tant qu'actinomètres chimiques.^[13,32,33]

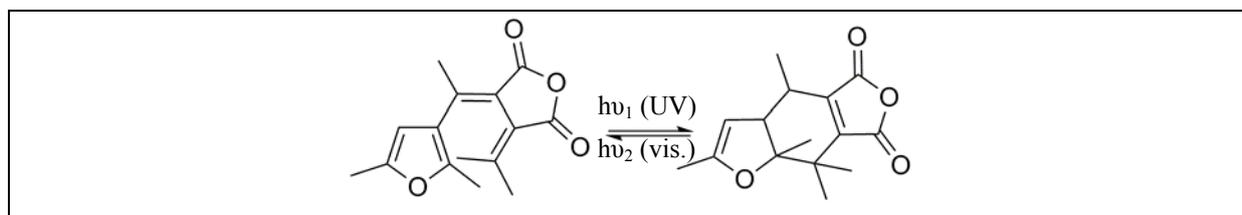


Figure 1-6: Photoisomérisation de l'Aberchrome 540[®], exemple de fulgides.

Les premiers exemples de diaryléthènes réversibles remontent à 1988 avec les travaux d'Irie et de Mohri^[34] (*Figure 1-7*). Ce sont actuellement les photochromes les plus étudiés du fait de

leur grande résistance à la fatigue. Les cycles de photocoloration et de photodécoloration peuvent être effectués sur certains diaryléthènes plus de 10^4 fois sans observation de photodégradation. Ils allient à la fois une irréversibilité thermique^[35] et une grande résistance, critères indispensables pour des applications en optoélectronique (mémoire, interrupteur...).

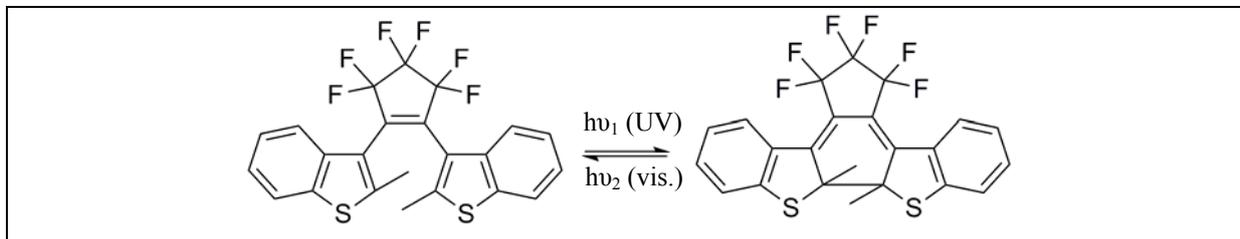


Figure 1-7: Photoisomérisation du 1,2-bis(2-méthylbenzo[b]3-thiényl)-perfluorocyclopentène, exemple de diaryléthène.

Les diaryléthènes^[36] sont en fait dérivés du *cis*-stilbène (Figure 1-8). Ils sont construits autour d'une double liaison C=C substituée par deux groupements aryle en *cis*. La photoisomérisation, entraînant une fermeture de cycle, est une réaction d'électrocyclisation [1,6]. L'ajout de substituants sur les carbones actifs des diaryléthènes (correspondant aux carbones 2 et 6' des cycles phényles dans le cas du *cis*-stilbène) permet d'éviter la réaction irréversible d'élimination des atomes d'hydrogène.

Ce type de réaction peut être thermiquement et/ou photochimiquement induit. Dans le cas des dithiényléthènes, des calculs ont montré que seul le processus photochimique était efficace.^[35] Les cycles aromatiques à 5 chaînons sont préférables à ceux en possédant 6, car ainsi la forme ouverte présente une plus faible énergie de stabilisation aromatique, facilitant l'obtention et entraînant la stabilité de la forme fermée.^[36] De plus, l'introduction d'hétéroatomes au sein des groupements aryles apporte une diminution de l'écart en énergie entre les formes ouverte et fermée, et une augmentation de l'énergie d'activation de la réaction retour. Un des enjeux des diaryléthènes est d'obtenir un système bistable, avec des rendements quantiques élevés dans les deux sens.

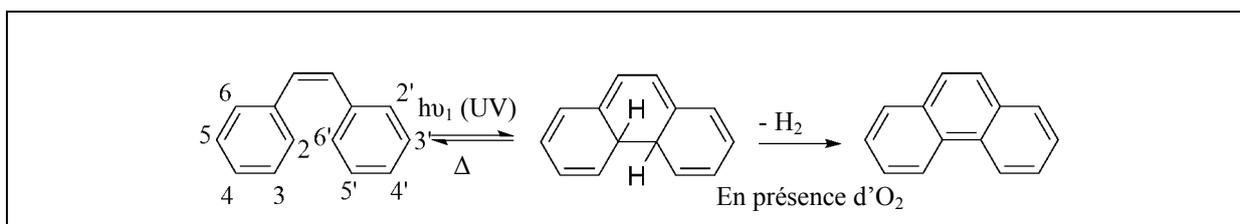


Figure 1-8: Réaction de photocyclisation du *cis*-stilbène, suivi de la réaction d'élimination en présence d'oxygène.

I.4 Applications

Les applications des photochromes sont réparties en deux catégories. Celles faisant intervenir directement le changement de couleur entre les deux espèces et celles basées sur d'autres modifications physico-chimiques associées à la réaction photochrome.

I.4.1 Applications dépendant du changement de couleur

Les photochromes ont tout d'abord été utilisés pour des applications directement liées au changement de couleur, à la variation des spectres d'absorption et/ou d'émission. Dans les années 1980, les études menées sur la photostabilité des spiropyranes ont relancé l'intérêt général pour les photochromes débouchant sur des applications en lunetterie. Les applications actuelles (*Figure 1-9*) basées sur le changement de couleur sont les suivantes :

- Matériaux optiques à transmission variable (verres ou lentilles ophtalmiques)
- Cosmétiques
- Systèmes d'authentification (encre pour impression sécurisée)
- Divers : jouets, T-shirt,...

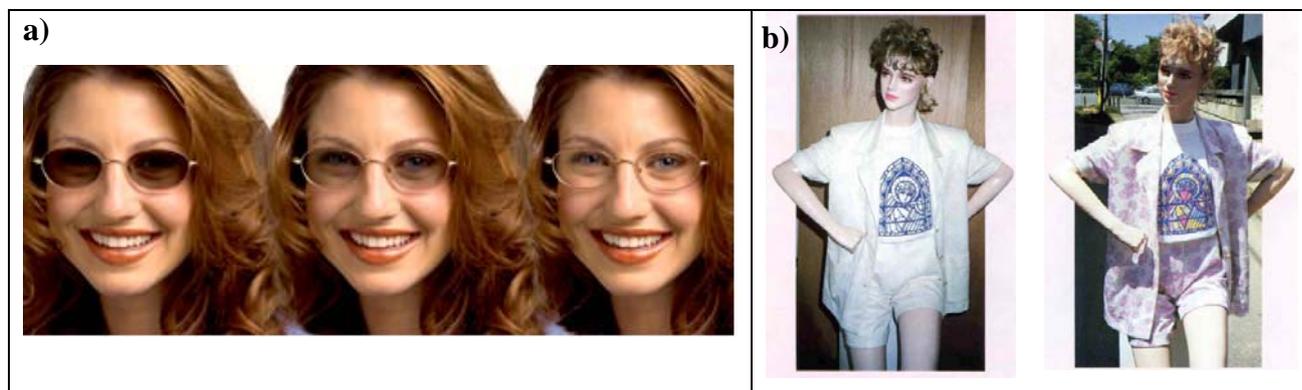


Figure 1-9: Exemples d'applications des photochromes dans la vie de tous les jours (a) James Robinson Ltd, Royaume-Uni, b) Technicolor, Japan).

I.4.2 Nouvelles fonctionnalités : vers de nouvelles applications

Depuis les années 1990 et l'essor de la photonique moléculaire, l'intérêt des photochromes réside dans la capacité à photoinduire des changements structuraux et électroniques, entraînant la modification de nombreuses propriétés physico-chimiques des molécules, voire du matériau. Voici quelques exemples d'utilisation de la modulation de diverses propriétés découlant de la réaction photochrome et d'applications potentielles.

Des débouchés envisageables sont le stockage optique, l'environnement^[37] ou encore la santé. Concernant le stockage optique, il s'agit d'un domaine en perpétuelle évolution du fait de la lutte acharnée entre les différents consortiums pour imposer leur technologie sur le marché du multimédia. Le dernier exemple concerne le format Blue-Ray (média supporté par Sony) réalisé au dépend du HD-DVD défendu par Toshiba. Dans ce domaine hautement compétitif, les photochromes sont susceptibles de jouer un rôle décisif dans les prochaines années, du fait de leur réversibilité, leur grande photorésistance, leur commutation rapide, leur stabilité (composés bistables) et leur faible coût. Dans le but d'augmenter la capacité de stockage des médias actuels, une des voies envisagées par la communauté scientifique est l'excitation biphotonique : l'idée consiste à stocker l'information non plus sur deux dimensions, à la surface du disque, mais selon les trois dimensions, en écrivant des informations dans tout le volume du disque.^[9]

Quant aux autres débouchés, le photochromisme peut être exploité pour le transport de molécules cibles dans la zone d'action voulue. L'utilisation des photochromes dans ce domaine permet le relargage de la molécule d'intérêt biologique (molécule thérapeutique, ions essentiels,...) de manière photocontrôlée. Des études récentes d'Andersson et al.^[38-40] portent sur la conception de système ADN-photochrome, afin de mieux comprendre le mécanisme de liaison entre l'ADN et les molécules. Les processus associés à la présence d'ADN dans une cellule pouvant être inhibés par une molécule en forte interaction avec l'ADN, la capacité de contrôler cette interaction par un stimulus extérieur peut s'avérer utile dans certaines thérapies.^[41] Des études antérieures ont déjà montré des systèmes faisant intervenir l'ADN et des molécules photochromes.^[42,43] L'originalité du système décrit par Andersson et al. Réside dans le fait que l'ADN utilisé n'est pas lié de façon covalente à la molécule photochrome, évitant ainsi de modifier l'ADN pour faciliter l'interaction avec le photochrome.

Les différentes manifestations du photochromisme sont à la base de ces fonctionnalités. Nous citons quelques exemples dans ce qui suit.

- ***Modulation de la fluorescence :***

Ces dix dernières années, le nombre de publications concernant l'association des propriétés photochromes aux propriétés de fluorescence n'a cessé de croître.^[44-51] Cet engouement est dû à la possibilité de lire les données sans les détruire en sondant les variations d'intensité de fluorescence. De plus, la fluorescence est connue pour être très facilement détectable, même à l'échelle de la molécule unique.^[52-56] L'intérêt majeur serait de pouvoir stocker un bit d'information sur un nm³ (ordre de grandeur du volume occupée par une molécule), ce qui

correspond à la limite de stockage ultime pour les mémoires à haute densité. Un premier pas vers cette brique moléculaire de stockage a été effectué par Irie et al. en 2002, en montrant la possibilité de suivre la photocommutation de la fluorescence à l'échelle de la molécule unique d'une molécule composée d'une unité photochrome et d'une unité fluorescente liées de façon covalente (*Figure 1-10*).^[57,58]

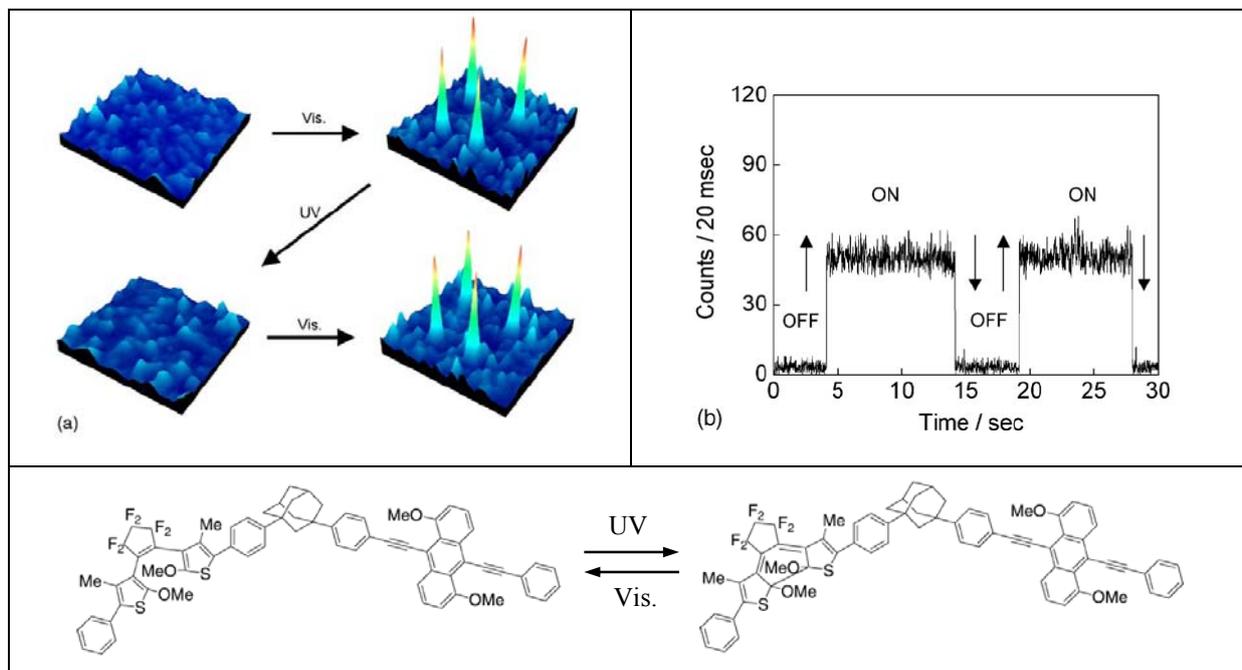


Figure 1-10: a) Images de fluorescence et b) trace de la photocommutation de fluorescence à l'échelle de la molécule unique.^[57]

Dans cet exemple, deux unités photochrome et fluorophore sont reliées par un espaceur (adamantane). Quand le diaryléthène est sous sa forme ouverte, l'émission du fluorophore est caractérisée par un rendement de fluorescence de 0,73. Si l'on fait l'analogie avec un interrupteur, on peut dire que la molécule est dans son état « ON ». Sous irradiation UV, la forme fermée du photochrome est induite. Le photochrome sous sa forme fermée désactive la fluorescence (le rendement quantique de fluorescence est inférieur à 0,001), la molécule est alors dans son état « OFF ». La *Figure 1-10a* présente plusieurs images obtenues par microscopie confocale montrant l'évolution de la fluorescence au cours de cycles d'irradiation UV-visible de quatre molécules. Initialement le film de polymère contenant les molécules ne présente pas de fluorescence. Après 10s d'irradiation visible, quatre molécules basculent dans leur état « ON ». Après 3s d'irradiation UV, les quatre molécules sont converties dans leur état « OFF », montrant ainsi la réversibilité du processus. La *Figure 1-10b* présente les traces

enregistrées au cours de ces cycles d'irradiation. La lumière qui sert à sonder la fluorescence ne semble pas perturber l'état du système « ON/OFF ». De plus, cette figure permet également de montrer que le changement d'état est pratiquement immédiat. C'est un résultat intéressant pour le stockage de données, puisqu'il est relié à la vitesse d'écriture et/ou de lecture.

- **Modulation des propriétés optiques :**

Nous nous limiterons aux modulations d'indice de réfraction et aux propriétés en optique non linéaire (ONL). Dans le dernier chapitre de ce manuscrit, nous nous appuyerons sur cette variation d'indice de réfraction pour expliquer certains phénomènes observés.

La variation d'indice n n'est pas du même ordre de grandeur selon que le photochrome est dans une matrice sol-gel,^[59] polymère,^[60-62] ou pur à l'état solide.^[36] Dans le cas des matrices polymères, le changement maximum de l'indice de réfraction est de l'ordre de 4×10^{-3} à 1300nm. La faible variation est expliquée par une conversion moins efficace en polymère et surtout au fait que la quantité de photochrome dispersé dans le polymère est limitée. Concernant les matériaux sol-gels, un échantillon de 650nm d'épaisseur, pour lequel la conversion est d'environ 95%, montre une variation d'indice de réfraction à 785nm est de 4×10^{-2} . Dans le cas du photochrome représenté à la *Figure 1-11*, la variation de son indice de réfraction à 817nm pour un film amorphe solide est également proche de 4×10^{-2} . Notons que ce photochrome a une structure proche à l'un des composés étudiés dans le cadre de cette thèse (le composé **D2**, voir §II.4). D'autres études sur des films de photochrome^[63] font état de variation d'indice supérieure à 10^{-2} à 1300nm.

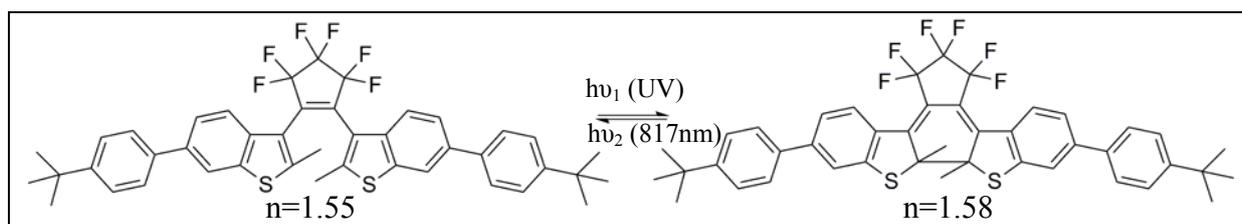


Figure 1-11: Exemple de photocommutation de l'indice de réfraction.^[64]

Les propriétés en ONL dépendent fortement de la structure et de l'hyperpolarisabilité de la molécule. Les changements structuraux associés le plus souvent à une réorganisation électronique lors de la réaction photochrome font des composés photochromes des candidats intéressants pour la modulation des propriétés ONL. La *Figure 1-12* illustre la photomodulation des propriétés de génération de second harmonique (GSH) pour un composé anil photochrome à l'état solide. Sous irradiation à 365nm, la forme cétone du composé est

obtenue. Simultanément, une diminution de 30% de l'intensité de GSH est observée. Sous irradiation à 532nm, le photochrome revient à son état initial (la forme éno) et l'intensité de GSH augmente également jusqu'à son niveau initial.

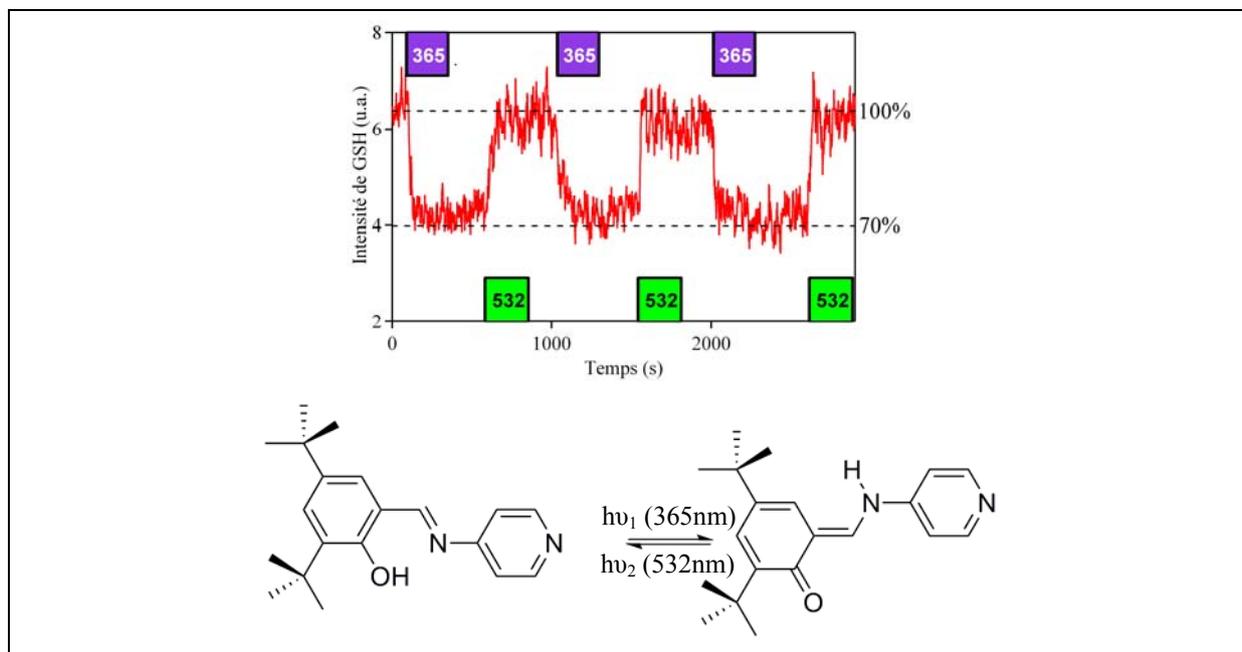


Figure 1-12: Exemple de photocommutation des propriétés d'ONL.^[21]

- **Propriétés mécaniques et photostructuration :**

Toujours dans le domaine du stockage de données, une solution alternative est l'holographie. Son intérêt vient de la vitesse d'écriture. En effet, contrairement aux autres méthodes où les informations sont écrites ou lues « bit » par « bit », cette méthode permet l'écriture ou la lecture d'un grand nombre d'informations sur toute une surface en une seule fois. Cette nouvelle technologie est notamment appuyée par l'entreprise Intel Phase Technology, très active dans le domaine du stockage de données. Jusqu'à récemment, l'holographie n'était pas envisagée comme une méthode réversible de stockage de données, mais l'utilisation combinée de matériaux photochromes photostructurables à des matériaux fluorescents par Ishow et al.^[65] ont montré la possibilité de faire de l'holographie réversible par absorption à deux photons.

Les études suivantes montrent la possibilité de convertir l'énergie lumineuse en énergie mécanique. Les débouchés pour de tels matériaux peuvent également se situer dans le domaine médical, par exemple pour l'élaboration de muscles artificiels.^[66] Les modifications engendrées par la photoisomérisation peuvent se manifester à la surface en formant des marches de quelques nanomètres (Figure 1-13).

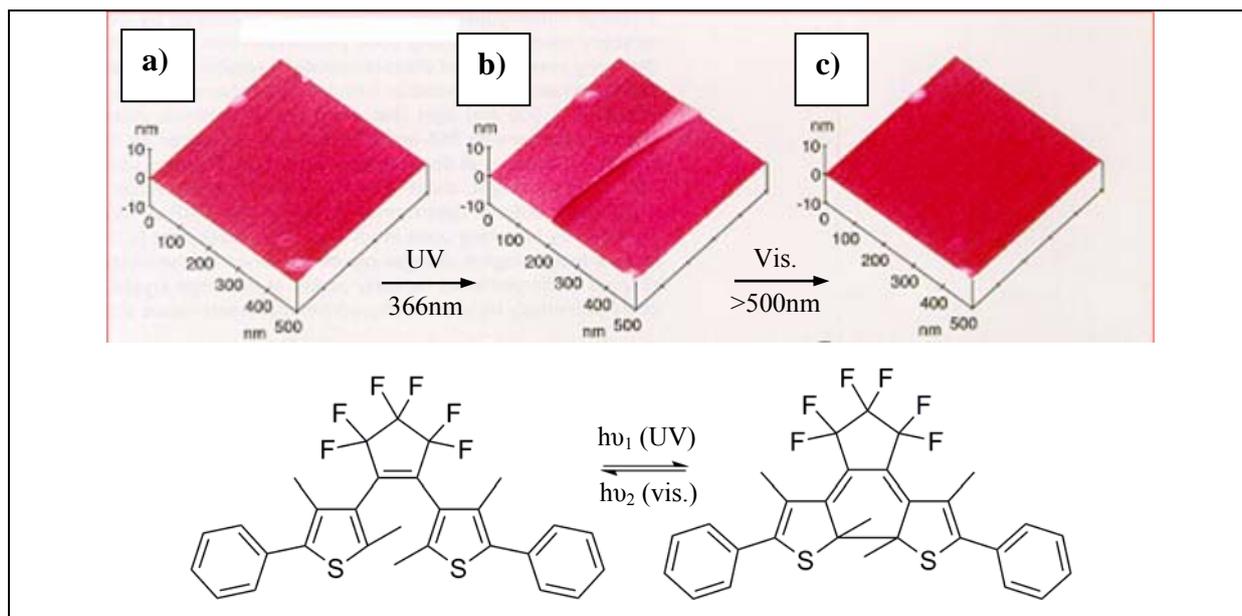


Figure 1-13: Modifications structurales photoinduites et réversibles sur un diaryléthène à l'état solide. Images AFM illustrant l'importance de la restructuration en fonction du temps d'irradiation, a) Surface (100) d'un monocristal de diaryléthène avant irradiation à 366nm, b) Après irradiation à 366nm pendant 10s. c) Après irradiation à $\lambda > 500\text{nm}$.^[67]

Les azobenzènes sont des photochromes efficaces pour les modifications mécaniques du fait de l'isomérisation cis-trans et du changement de géométrie (forme repliée à allongée) qui en résulte. Ikeda et al. ont utilisé un copolymère dans lequel le monomère comprend une unité azobenzène pour élaborer un film polymère sensible à la polarisation de la lumière.^[68]

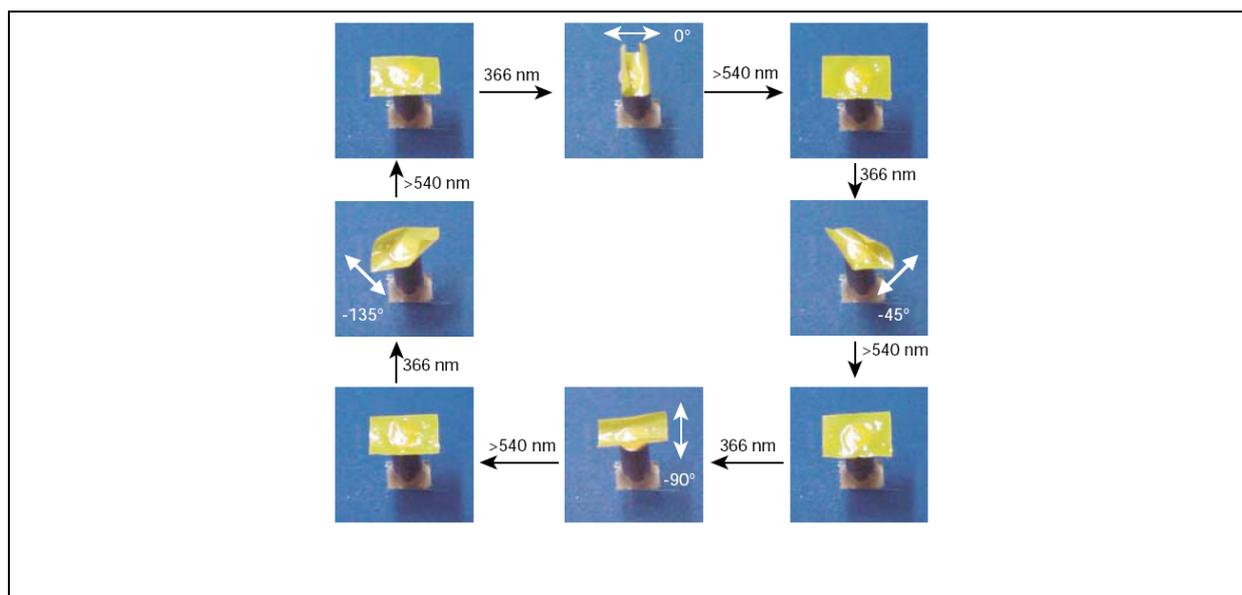


Figure 1-14: Contrôle de la torsion réversible d'un film polymère à base d'azobenzène par une lumière polarisée linéairement.^[68]

Macroscopiquement, le film est constitué de domaines orientés aléatoirement, au sein desquels les molécules sont alignées. En sélectionnant une direction de polarisation de la lumière, l'isomérisation cis-trans des molécules s'effectue uniquement dans les micro-domaines où les molécules sont alignées selon la polarisation de la lumière. La contraction de la surface s'effectue alors selon cette même direction privilégiée, induisant une torsion du film (*Figure 1-14*).

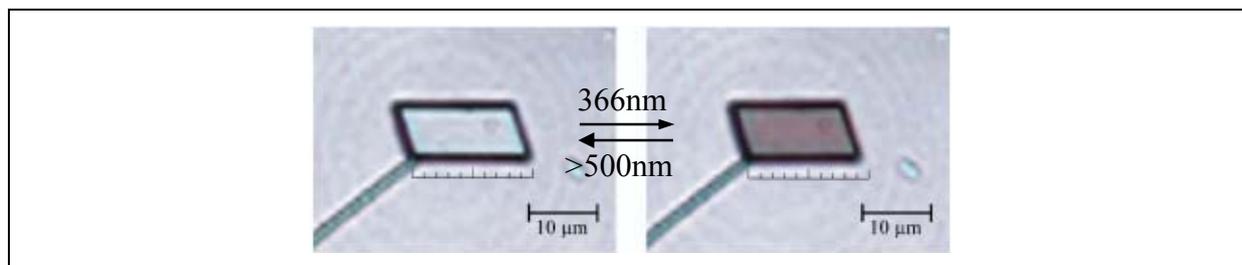


Figure 1-15: Déformation réversible de la structure d'un cristal de diaryléthène sous irradiation successive à 366nm et à $\lambda > 500\text{nm}$.^[69]

Plus récemment, Kobatake et al. ont montré la déformation réversible de la maille cristalline d'un monocristal rectangulaire de 300nm d'épaisseur lors d'un cycle d'irradiation à 366nm, puis dans le visible ($>500\text{nm}$).^[69] Le cristal se contracte, puis s'étire d'environ 7% (*Figure 1-15*).

- **Propriétés magnétiques :**

La modulation du couplage magnétique entre deux radicaux organiques peut être réalisée en utilisant un photochrome de type diaryléthène.^[45] Dans l'exemple représenté sur la *Figure 1-16*, le passage à la forme fermée induit une augmentation d'un facteur 5 de la constante de couplage antiferromagnétique entre ces radicaux nitronyl-nitroxydes.^[70]

Dans le but d'amplifier le contraste et de jouer sur le comportement photochimique entre les deux formes du système, des espaceurs de type phényle, biphenyle ou thiophène ont été utilisés entre le benzothiophène et le radical.^[71-73]

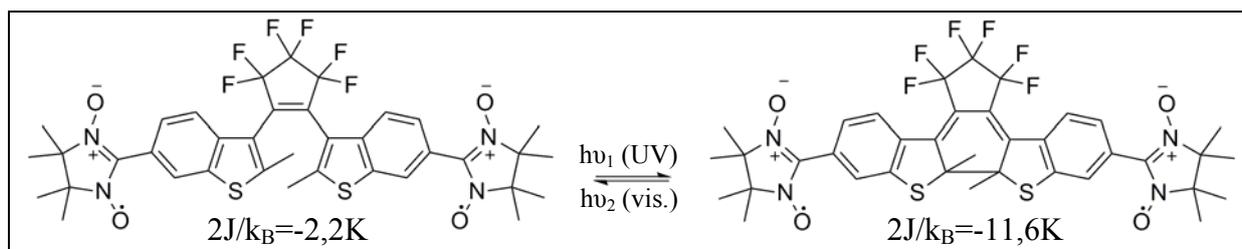


Figure 1-16: Exemple de photocommutation du couplage magnétique.^[70]

- **Complexation/décomplexation photoinduite :**

Des applications dans le domaine de la biologie peuvent être envisagées notamment avec des systèmes de type « hôte-invité ». L'intérêt de tels systèmes est le transport de la molécule d'intérêt biologique (molécule thérapeutique, ions essentiels,...) dans la zone d'action voulue et le relargage de manière photocontrôlée.

La plupart de ces systèmes sont constitués d'une unité photochrome et d'une unité de reconnaissance choisie pour ses propriétés de complexation, comme les éthers couronnes par exemple. La *Figure 1-17* présente un exemple de système « hôte-invité » fonctionnant dans l'acétonitrile. Sous irradiation UV, le cation Ca^{2+} est libéré, car le système constitué de la forme fermée du photochrome possède une constante de complexation de trois ordres de grandeurs inférieure à celle du système constitué de la forme ouverte du photochrome.

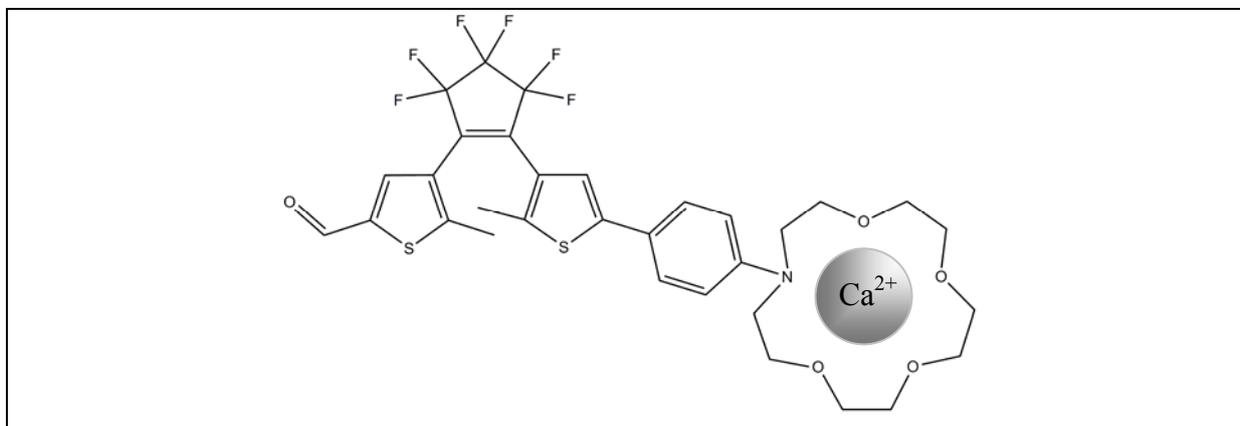


Figure 1-17: Exemple de système « hôte-invité ».^[74] La constante de stabilité du complexe est modifiée lors de la réaction de cyclisation de l'entité diaryléthène.

II Contexte et objectifs

II.1 Introduction aux nanomatériaux

Depuis les deux dernières décennies, l'intérêt pour les nanomatériaux ne cesse de croître. Ces matériaux, constitués d'objets dont au moins une de leurs trois dimensions est comprise entre 1 et 100nm, montrent des propriétés nouvelles basées sur des effets de taille et/ou des effets quantiques.

Jusqu'au début des années 2000, les efforts de recherche étaient surtout concentrés sur les matériaux inorganiques (quantum dots,^[75] nanoparticules métalliques^[76,77]...). L'intérêt limité pour les matériaux organiques pouvait s'expliquer par leur instabilité thermique, les faibles propriétés mécaniques, les faibles températures de fusion qui ne plaident pas pour des applications potentielles. Par ailleurs, les modèles décrivant les propriétés physiques (optique et électronique) de nano-objets inorganiques ne pouvaient s'appliquer au cas des organiques. En effet, dans le cas des nano-objets inorganiques, les effets de taille observés sont attribués au confinement des électrons dans un petit volume.^[78,79] Cet effet lié au confinement électronique n'est pas attendu dans le cas des nanoparticules organiques puisque les densités électroniques sont localisées principalement au niveau des liaisons chimiques, et plus généralement sur la molécule.

Cependant, depuis quelques années, de nombreux travaux sur les nanomatériaux organiques ont vu le jour montrant des effets de taille sur les propriétés optiques (fluorescence, absorption,...).^[80-82] Dans le domaine du photochromisme organique, les récents travaux d'Irie et al. ont montré la possibilité de détecter la commutation à l'échelle nanométrique. Ainsi ils ont ouvert la voie vers des unités de stockage à cette même échelle.^[67]

C'est dans ce contexte que nous nous sommes attachés à développer des nanomatériaux photochromes, sous forme de nanoparticules et/ou nanocouches. Nous allons voir les intérêts de tels matériaux par rapport au cristal (massif) macroscopique, mais également par rapport à la molécule unique.

II.2 Les nanoparticules photochromes, à mi-chemin entre le solide massif et la molécule unique

Outre le défi technologique que représentent l'élaboration et l'étude d'un système à l'échelle nanométrique, notre choix d'étudier des nanomatériaux photochromes est motivé par plusieurs facteurs.

Dans le cadre de l'application pour le stockage de données, l'avantage des nanoparticules est indéniable. En effet, à l'état solide massif, des problèmes de diffusion de lumière et de pénétration de la lumière d'irradiation dans l'échantillon réduisent la vitesse de transformation globale et gênent la conversion du cristal étudié (*Figure 1-18*). En réduisant la taille du matériau photochrome, le nombre de molécules à transformer est moindre. L'intérêt est alors triple, puisque le passage d'un état à l'autre devrait se faire plus rapidement, coûter moins d'énergie, et le contraste entre les deux états devraient être amélioré (*Tableau 1-1*).

Des matériaux de dimension nanométrique pourraient permettre la miniaturisation et l'augmentation de la capacité de stockage d'informations.

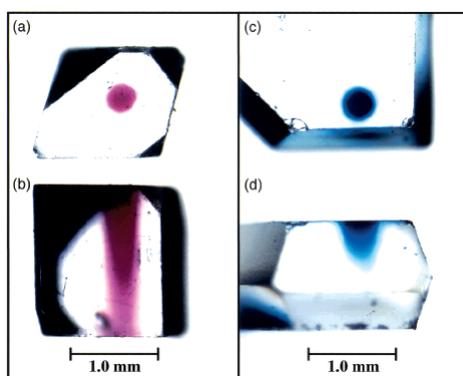


Figure 1-18 : Illustration des problèmes de pénétration de la lumière d'irradiation dans un cristal massif, lors d'une transformation photochrome.^[83]

| Epaisseur | Temps | Energie (J) |
|-------------------|-------|-------------|
| 2 μ m | 17h | 2080 |
| 200nm | 11s | 0,374 |
| 10 \times 200nm | 110s | 3,74 |

Tableau 1-1 : Energies et temps nécessaires pour induire la conversion totale d'une surface de 1cm² de molécules photoactives à l'état solide d'une densité égale à 2,74. Comparaison entre un échantillon de 2 μ m, de 200nm d'épaisseur et de 10 échantillons de 200nm d'épaisseur. Calculs effectués sur la base d'un coefficient d'absorption molaire $\varepsilon_A(\lambda_{irr})=13700 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, d'un coefficient d'absorption molaire $\varepsilon_B(\lambda_{irr})=7300 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, d'un coefficient d'absorption molaire $\varepsilon_B(628nm)=4500 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ et d'un rendement quantique de $\phi_{A \rightarrow B}=0.05$ sous une irradiation à 366nm de 34mW cm⁻².

Une autre solution consiste à travailler directement au niveau de la molécule unique. Comme évoqué précédemment (*Figure 1-10*) il est possible de suivre la photocommutation d'une molécule unique en détectant la fluorescence.^[57] Les problèmes de diffusion sont absents et la réponse pratiquement immédiate. C'est à ce jour la plus petite unité de stockage envisageable. Cependant, d'un point de vue pratique, les molécules ne sont pas (encore !) assez résistantes pour subir plusieurs cycles d'irradiation. L'avantage de travailler avec des nanoparticules réside dans le nombre de molécules constituant une nanoparticule. L'objectif est de maintenir un rapport d'intensité état « ON »/état « OFF » suffisamment élevé pour pouvoir différencier avec certitude les deux états. Dans une nanoparticule, la dégradation éventuelle de quelques molécules n'altère en rien la capacité à distinguer les deux états.

Les matériaux à l'échelle nanométrique constituent un bon compromis entre le matériau massif, dont la conversion est coûteuse en énergie, et la molécule unique, qui à ce jour pose encore quelques difficultés pour subir des commutations répétées. Par ailleurs, les nanoparticules présentent des effets dus à la taille ou à l'agrégation, propre à leur structuration, pouvant donner lieu à de nouvelles propriétés optoélectroniques.^[84] Enfin, les nanoparticules peuvent être utilisées dans des matrices variées (polymère, sol-gel, solution,...) facilitant la mise en œuvre du matériau.

Pour toutes les raisons évoquées précédemment, nous avons décidé d'élaborer et d'étudier des systèmes photochromes nanométriques sous forme de nanoparticules ou de nanocouches.

II.3 Détection de la photocommutation à l'échelle nanométrique : difficultés et solutions

La méthode « traditionnelle » qui consiste à suivre les variations d'absorption d'un système photochrome n'est généralement plus assez sensible lorsqu'on descend à des dimensions nanométriques. Afin de pallier ce problème, plusieurs voies sont actuellement explorées. Elles consistent à associer à l'unité photochrome une autre entité possédant une propriété dont les changements photoinduits sont plus facilement détectables que l'absorption. Dans ce cadre, nous avons choisi d'aller vers des matériaux photochromes/nanoparticules d'or (AuNPs) et photochromes/fluorophores.

II.3.1 Interactions photochrome-AuNPs

Comme nous le verrons dans le dernier chapitre de ce manuscrit, les nanoparticules d'or présentent une résonance plasmon de surface localisée (PSL) communément appelée « bande plasmon ». La position, l'intensité, ainsi que la largeur de cette bande plasmon sont fonction

de l'indice de réfraction du milieu environnant. Nous allons utiliser cette bande plasmon pour sonder l'état du photochrome. Cette méthode basée sur les interactions réciproques entre le plasmon et le photochrome est inspirée des travaux sur la Diffusion Raman Exaltée de Surface (DRES, ou SERS en anglais pour Surface Enhancement Raman Scattering) et sur des travaux plus récents de la littérature sur la grande sensibilité de détection des plasmons de surface localisés et la possibilité de sonder l'état du photochrome.^[85-89] Malgré l'existence de certains travaux de la littérature faisant état d'une désactivation de la réaction photochrome en présence de métaux, comme par exemple les travaux de Feringa et al.,^[90] ou ceux de Kobatake et al.,^[91] c'est un sujet en pleine expansion illustré par l'émergence récente d'études expérimentales et théoriques sur des systèmes similaires dans la littérature.^[92-97]

De plus, des communications récentes d'Asahi et al. ont montré que pour des systèmes AuNPs-photochrome, où le photochrome est dissout dans une matrice polymère, la réaction retour du photochrome était accélérée.^[98]

La possibilité de détecter la réaction photochrome via les nanoparticules d'or, ainsi que la possibilité d'influencer la cinétique de la réaction photochrome, nous a motivé à étudier de tels systèmes AuNPs-photochrome. Dans le cadre de cette thèse, notre objectif consiste à obtenir des systèmes hybrides constitués de nanoparticules d'or et d'une couche photochrome (*Figure 1-19*), puis à étudier deux aspects de ces systèmes. D'une part, la détection de la photocommutation en sondant le déplacement de la bande plasmon et d'autre part d'examiner l'influence éventuelle de la présence des NPs d'or sur la réaction photochrome.

Ce travail fait partie d'un projet plus général qui englobe des études et des techniques complémentaires telle que la spectroscopie Raman (collaboration avec l'ITODYS, Université Paris Denis Diderot). A terme, l'objectif est de sonder les propriétés localement sur des nanoparticules d'or individuelles.

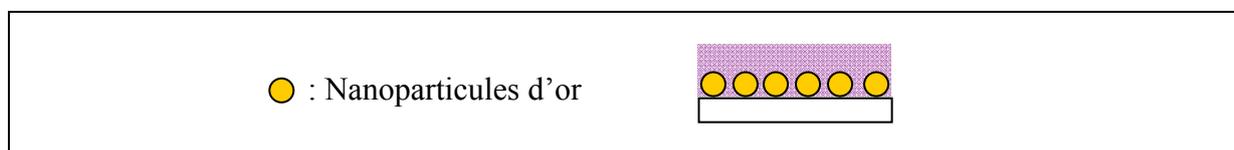


Figure 1-19 : Système hybride AuNPs-photochrome.

II.3.2 Interactions photochrome-fluorophore

Une autre méthode pour amplifier la détection de la photocommutation consiste à photomoduler la fluorescence. Nous allons voir quelques exemples de la littérature, puis nous expliciterons le système final ciblé et les effets attendus, afin de situer notre travail dans ce contexte.

Exemple de matériau multifonctionnel : les nanoparticules photochromes modulant la fluorescence

Les matériaux photochromes fluorescents ont un fort potentiel technologique en tant que mémoire optique ou sonde fluorescente. Nous avons déjà vu précédemment que de tels systèmes moléculaires seraient utilisables pour une lecture optique non destructive (voir I.4). L'utilisation des nanoparticules pour moduler la fluorescence est relativement récente (2004).^[84,99] On peut toutefois distinguer deux approches.

La première employée par Park et al. consiste à synthétiser une molécule au sein de laquelle les unités photochrome et fluorophore sont liées de façon covalente. Cette méthode demande un effort de synthèse important, et en général, l'efficacité de fluorescence des chromophores organiques décroît en phase solide à cause d'un effet de concentration de désactivateur (quencheur). Cependant au début des années 2000, un phénomène nommé « aggregation induced enhanced emission » (AIEE) a été rapporté,^[100,101] indiquant qu'une amplification de la fluorescence au lieu d'une diminution était observée à l'état solide pour certains fluorophores. Dans leur étude, Park et al. signale un effet similaire dans des nanoparticules synthétisées par reprecipitation. Ces nanoparticules présentent une efficacité de fluorescence 700 fois supérieure à celle de la molécule correspondante en solution. Les nanoparticules sont ensuite dispersées en matrice polymère (PMMA, 20% en masse de NPs). Le film obtenu est irradié à 365nm avec une puissance de $1,2\text{mW cm}^{-2}$ et le retour à l'état initial est assuré par une irradiation à $\lambda > 500\text{nm}$ (Figure I-20).

La deuxième approche sélectionnée par Yao et al.^[99] consiste à associer, de manière non covalente, une unité fluorophore, un photochrome (un spiropyrane) et une 3^{ème} unité nommée « emitting assistant » permettant d'augmenter l'émission, et donc le contraste de l'image entre les états « ON » et « OFF ». Cette dernière unité permet également d'accorder la longueur d'onde d'excitation pour lire la fluorescence. Un autre avantage de cette méthode repose sur l'absence de synthèse. Les nanoparticules sont ensuite obtenues par reprecipitation. Dans ce cas aussi, un système de stockage de données peut être envisagé.

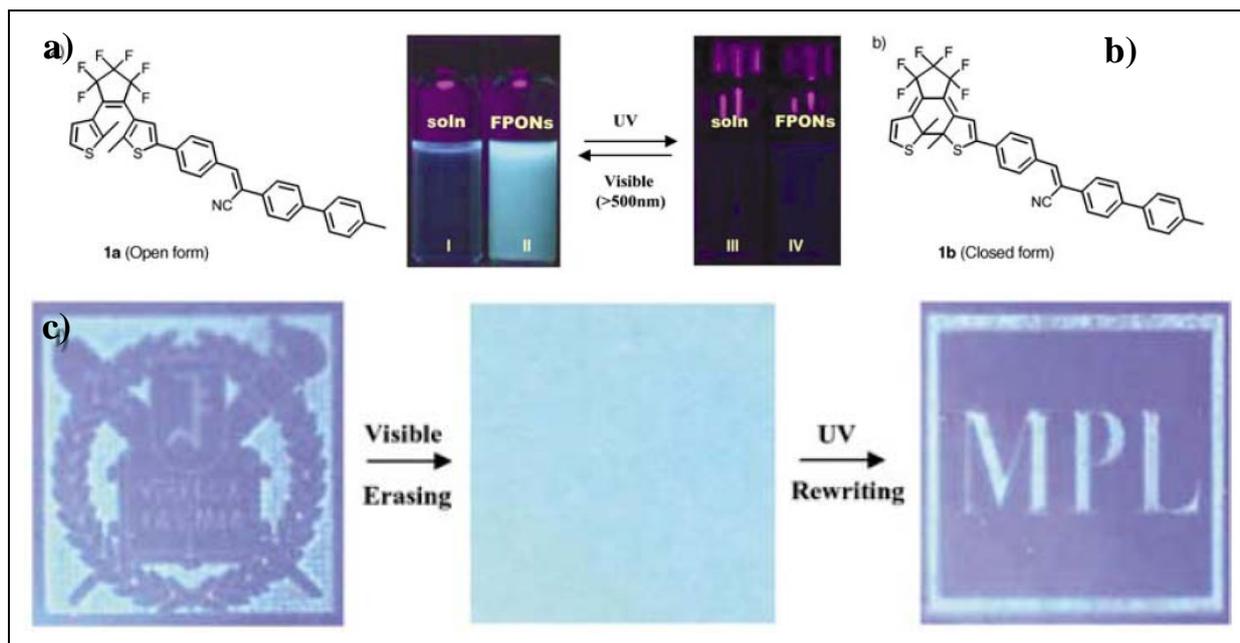


Figure 1-20: Molécule comportant une unité photochrome et fluorophore liées de manière covalente. a) Structure chimique de la forme ouverte (état « ON »), et image associée de la solution (I) et de la suspension (II) de NPs ($C = 1.10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$). b) Structure chimique de la forme fermée (état « OFF ») et image associée de la solution (III) et de la suspension de NPs (IV). c) Imagerie de fluorescence photo-réinscriptible sur un film polymère dopés avec les NPs. Les parties sombres sur les images de fluorescence correspondent aux zones irradiées en UV.^[84]

Structure du système cible

Comme dans les exemples précédents, le principe de notre système cible est de choisir une unité photochrome désactivant la fluorescence dans un état, et ne la désactivant pas dans l'autre (Figure 1-21). Dans un tel système, le processus d'écriture consiste à irradier à une longueur d'onde où la réaction photochrome est induite, et le processus de lecture consiste à sonder la fluorescence.

En plus d'une détection sensible par la fluorescence, un tel système permet de tirer parti de la désactivation de plusieurs molécules fluorescentes par une seule nanoparticule photochrome pour améliorer le contraste.

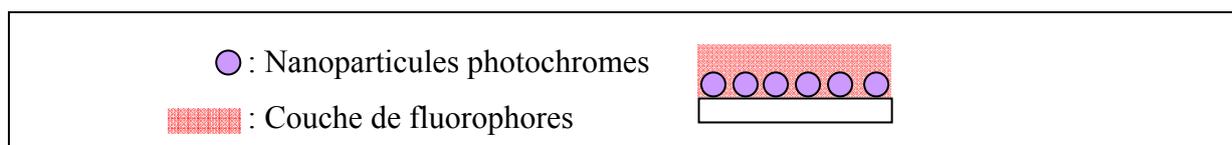


Figure 1-21 : Matériau multifonctionnel composé de NPs photochromes et d'une couche de fluorophore.

Dans le cadre de ce projet, ce travail de thèse a pour objectif l'élaboration et l'étude de l'un des composants du système photochrome-fluorophore, à savoir la fabrication et le photochromisme des nanoparticules de photochrome.

II.4 Molécules retenues

Dans le but d'obtenir ces nouveaux matériaux multifonctionnels, les diaryléthènes présentent du fait de leur stabilité thermique et de leur grande photorésistance, des composés de choix parmi les photochromes. Nous avons donc retenu deux diaryléthènes pour nos études, l'un commercial, et le second synthétisé par le Dr Pei Yu du Laboratoire de Chimie Inorganique (LCI, Université Paris XI).

cis-1,2-dicyano-1,2- bis(2,4,5-triméthyl-3-thiényl)éthène (D1)

Le *cis-1,2-dicyano-1,2- bis(2,4,5-triméthyl-3-thiényl)éthène (D1)* présente l'avantage d'être commercial. Ses propriétés en solution sont rapportées dans la littérature.^[34,102,103]

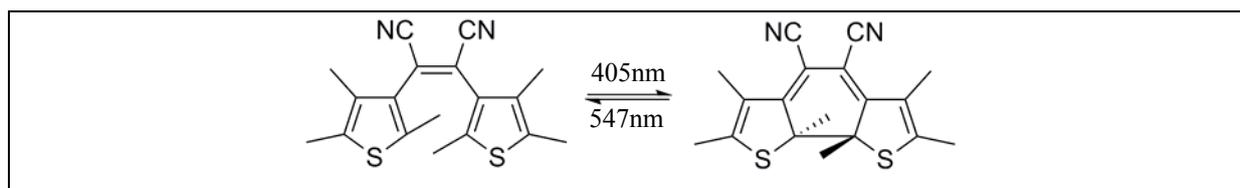


Figure 1-22: Photoisomérisation du *cis-1,2-dicyano-1,2- bis(2,4,5-triméthyl-3-thiényl)éthène (D1)*.

1,2-bis(5'-éthoxy-2'-(2''-pyridyl) thiazolyl) perfluorocyclopentène (D2)

Le *1,2-bis(5'-éthoxy-2'-(2''-pyridyl) thiazolyl) perfluorocyclopentène (D2)* est photochrome à l'état cristallin. Il a été montré^[36] que le cycle à 5, le perfluorocyclopentène, était le meilleur compromis par rapport à un cycle à 4 ou 6 lorsque l'on tenait compte des deux facteurs que sont le rendement de cyclisation, la longueur d'onde du maximum d'absorption de la forme fermée et la résistance à la fatigue. L'augmentation de la longueur d'onde dans le cas de **D2** par rapport à la molécule analogue avec des groupements cyano peut s'expliquer par la planéité que confère le perfluorocyclopentène à la molécule dans son état fermé. La conjugaison est ainsi améliorée. De plus, le perfluorocyclopentène offre une meilleure photorésistance par rapport aux groupements cyano, au cyclopentène ou encore au cycle maléimide.

D2 a été choisi également pour son photochromisme à l'état solide. Pour qu'un diaryléthène soit photochrome à l'état cristallin, deux critères nécessaires mais pas suffisants doivent être respectés :

- Les groupements sur les carbones réactifs doivent être placés en trans, ce qui implique une cristallisation dans la conformation anti-parallèle.
- Les atomes de carbone réactifs, participant à la fermeture de la réaction, doivent se situer à une distance inférieure à 4.2Å, afin de faciliter le recouvrement entre les orbitales pour former la liaison simple.^[104] Dans le cas de **D2**, cette distance est de 3,271Å.

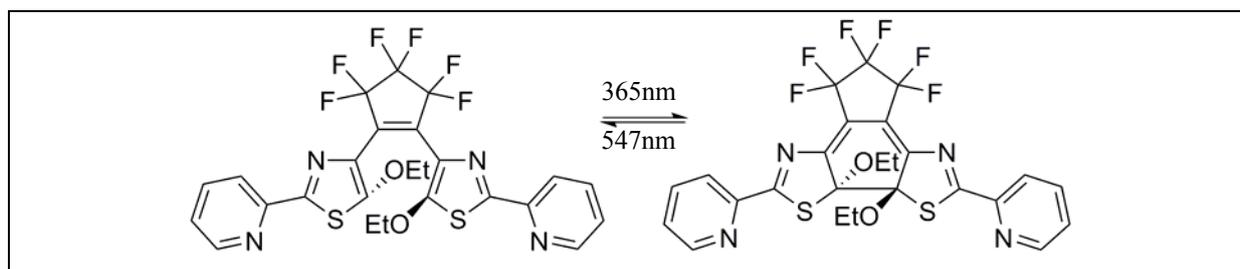


Figure 1-23: Photoisomérisation du 1,2-bis(5'-ethoxy-2'-(2''-pyridyl) thiazolyl) perfluorocyclopentène (**D2**).

II.5 Objectifs

Le chapitre qui suit présente les méthodes de fabrication et d'investigations d'objets à l'échelle nanométrique. Les résultats de nos travaux sont présentés dans les chapitres 3 à 5.

- Le chapitre 3 aborde les problèmes d'irradiation à l'état solide à travers la mise en place d'une méthode numérique pour l'étude quantitative de la phototransformation, et plus particulièrement pour la détermination des rendements quantiques. Ces rendements sont les paramètres photochimiques caractérisant la réaction photochrome et qui nous permettront de comparer l'efficacité de cette réaction pour un composé donné, qu'il soit à l'état solide (micro- et nanoparticules) ou en solution.
- Le chapitre 4 concerne la fabrication des nanoparticules photochromes, qui entreront dans la composition du système cible de la *Figure 1-21*, ainsi que leur étude spectroscopique. La présentation d'une nouvelle voie de fabrication de nanoparticules photochromes par fragmentation laser est présentée. L'étude de la réaction photochrome d'un ensemble de nanoparticules en solution colloïdale, ainsi qu'à l'échelle de la particule unique a été réalisée.

Pour effectuer cette dernière, j'ai eu l'occasion de séjourner trois mois au sein de l'équipe du Pr Asahi à Osaka University (Japon).

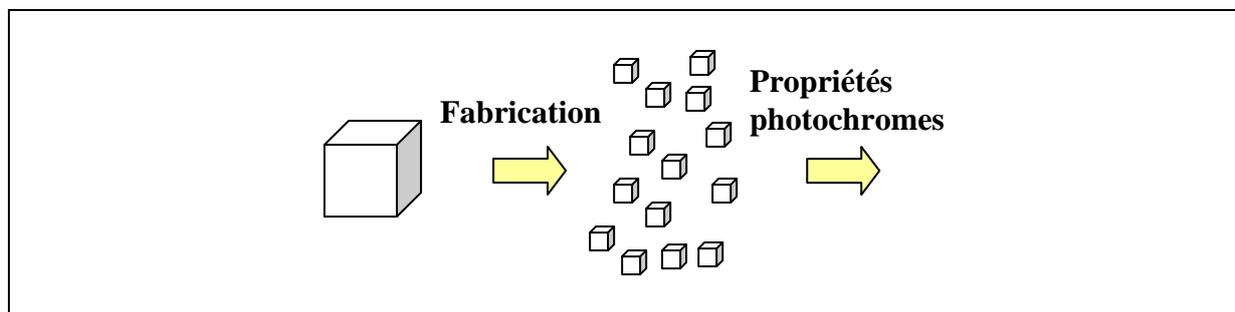


Figure 1-24 : Fabrication et études spectroscopiques de nanoparticules photochromes.

- La dernière partie, le chapitre 5, porte sur l'étude des interactions entre les nanoparticules d'or et une unité photochrome. Pour cela, des études en spectroscopie d'absorption ont été réalisées sur des couches minces de photochromes déposées sous vide sur des substrats recouverts de particules d'or.

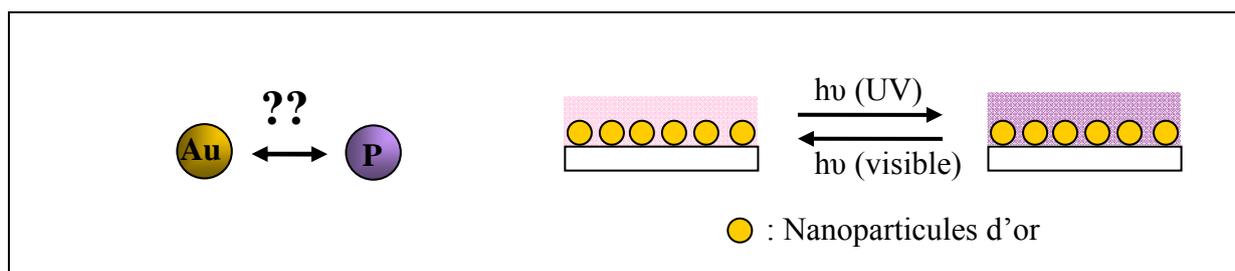


Figure 1-25 : Etude des interactions dans un système hybride AuNPs-photochrome. Influence des nanoparticules d'or sur la réaction photochrome.

Bibliographie

- [1] J. Fritzsche *C. R. l'Academie Sci.* **1867**, 69, 1035.
- [2] T. L. Phipson *Chem. News* **1881**, 43, 283.
- [3] E. Ter Meer *Annu. Chem.* **1876**, 181.
- [4] W. Markwald *Phys. Chem.* **1899**, 30, 140.
- [5] Y. Hirshberg *C. R. l'Academie Sci.* **1950**, 231, 903.
- [6] M. D. Cohen, G. M. J. Schmidt *J. Phys. Chem.* **1962**, 66, 2442-2446.
- [7] E. Fischer *J. Phys. Chem.* **1967**, 71, 3704.
- [8] S. Higgins *Chim. Oggi-Chem. Today* **2003**, 21, 63-67.
- [9] S. Kawata, Y. Kawata *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1777-1788.
- [10] D. Bailey, V. E. Williams *Chem. Commun.* **2005**, 2569-2571.
- [11] H. Dürr, H. Bouas-Laurent *Photochromism, Molecules, and Systems*; Elsevier: Amsterdam, 1990.
- [12] J. C. Crano, R. Guglielmetti *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds*; Plenum ed. New York, 1999; Vol. 1.
- [13] H. Bouas-Laurent, H. Durr *Pure Appl. Chem.* **2001**, 73, 639-665.
- [14] H. Rau *Photochemistry and photophysics*; Rabek, J.F. ed.; CRC Press: Boca Raton, 1990; Vol. 2.
- [15] J. A. Delaire, K. Nakatani *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1817-1845.
- [16] R. S. Becker, W. F. Richey *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 1298-&.
- [17] J. W. Ledbette *J. Phys. Chem.* **1966**, 70, 2245.
- [18] E. Hadjoudis, E. Hayon *J. Phys. Chem.* **1970**, 74, 3184.
- [19] R. Nakagaki, T. Kobayashi, J. Nakamura, S. Nagakura *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1977**, 50, 1909-1912.
- [20] E. Hadjoudis, M. Vittorakis, I. Moustakali-Mavridis *Tetrahedron* **1987**, 43, 1345-1360.
- [21] M. Sliwa, S. Letard, I. Malfant, M. Nierlich, P. G. Lacroix, T. Asahi, H. Masuhara, P. Yu, K. Nakatani *Chem. Mater.* **2005**, 17, 4727-4735.
- [22] E. Hadjoudis, I. M. Mavridis *Chem. Soc. Rev.* **2004**, 33, 579-588.
- [23] G. Berkovic, V. Krongauz, V. Weiss *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1741-1753.
- [24] B. Schaudel, C. Guerneur, C. Sanchez, K. Nakatani, J. A. Delaire *J. Mater. Chem.* **1997**, 7, 61-65.
- [25] S. Benard, P. Yu *Adv. Mater.* **2000**, 12, 48-50.
- [26] S. Benard, P. Yu *Chem. Commun.* **2000**, 65-66.
- [27] S. Spagnoli, D. Block, E. Botzung-Appert, I. Colombier, P. L. Baldeck, A. Ibanez, A. Corval *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 8587-8591.
- [28] Y. Yokoyama *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1717-1739.
- [29] H. G. Heller, S. Oliver *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1981**, 197-202.
- [30] H. G. Heller, J. R. Langan *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1981**, 341-343.
- [31] F. Matsui, H. Taniguchi, Y. Yokoyama, K. Sugiyama, Y. Kurita *Chem. Lett.* **1994**, 1869-1872.
- [32] E. Uhlmann, G. Gauglitz *J. Photochem. Photobiol., A* **1996**, 98, 45-49.
- [33] Z. X. Guo, G. J. Wang, Y. W. Tang, X. Q. Song *J. Photochem. Photobiol., A* **1995**, 88, 31-34.
- [34] M. Irie, M. Mohri *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 803-808.
- [35] S. Nakamura, M. Irie *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 6136-6138.
- [36] M. Irie *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1685-1716.
- [37] S. A. Ahmed, M. Tanaka, H. Ando, K. Tawa, K. Kimura *Tetrahedron* **2004**, 60, 6029-6036.

- [38] J. Andersson, S. M. Li, P. Lincoln, J. Andreasson *Chem. Nucl. Acid Comp.* **2008**, *10*, 305-306.
- [39] J. Andreasson, J. Andersson, P. Lincoln, S. Li *Nucleic Acids Symp Ser (Oxf)* **2008**, 675.
- [40] J. Andersson, S. M. Li, P. Lincoln, J. Andreasson *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11836-11837.
- [41] I. Willner *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 347-356.
- [42] P. Audebert, K. Kamada, K. Matsunaga, K. Ohta *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *367*, 62-71.
- [43] C. Dohno, S. N. Uno, K. Nakatani *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11898-+.
- [44] M. Tomasulo, S. Sortino, F. M. Raymo *Org. Lett.* **2005**, *7*, 1109-1112.
- [45] K. Matsuda, M. Irie *J. Photochem. Photobiol., C* **2004**, *5*, 169-182.
- [46] R. Davis, N. Tamaoki *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 626-631.
- [47] J. N. Moorthy, P. Venkatakrishnan, S. Sengupta, M. Baidya *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4891-4894.
- [48] K. D. Belfield, M. V. Bondar, C. C. Corredor, F. E. Hernandez, O. V. Przhonska, S. Yao *ChemPhysChem* **2006**, *7*, 2514-2519.
- [49] T. Fukaminato, M. Irie *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 3225-3228.
- [50] M. Bossi, V. Belov, S. Polyakova, S. W. Hell *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 7462-7465.
- [51] C. C. Corredor, Z. L. Huang, K. D. Belfield *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2910-2914.
- [52] T. Basché *J. Lumin.* **1998**, *76-7*, 263-269.
- [53] T. Gensch, J. Hofkens, A. Heirmann, K. Tsuda, W. Verheijen, T. Vosch, T. Christ, T. Basche, K. Müllen, F. C. De Schryver *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 3752-3756.
- [54] F. Koberling, A. Mews, G. Philipp, U. Kolb, I. Potapova, M. Burghard, T. Basche *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *81*, 1116-1118.
- [55] R. Metivier, T. Christ, F. Kulzer, T. Weil, K. Mullen, T. Basche *J. Lumin.* **2004**, *110*, 217-224.
- [56] J. Hofkens, M. Maus, T. Gensch, T. Vosch, M. Cotlet, F. Kohn, A. Herrmann, K. Müllen, F. De Schryver *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9278-9288.
- [57] M. Irie, T. Fukaminato, T. Sasaki, N. Tamai, T. Kawai *Nature* **2002**, *420*, 759-760.
- [58] T. Fukaminato, T. Sasaki, T. Kawai, N. Tamai, M. Irie *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14843-14849.
- [59] J. Biteau, F. Chaput, K. Lahlil, J. P. Boilot, G. M. Tsivgoulis, J. M. Lehn, B. Darracq, C. Marois, Y. Levy *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 1945-1950.
- [60] M. Hoshino, F. Ebisawa, T. Yoshida, K. Sukegawa *J. Photochem. Photobiol., A* **1997**, *105*, 75-81.
- [61] T. Yoshida, K. Arishima, F. Ebisawa, M. Hoshino, K. Sukegawa, A. Ishikawa, T. Kobayashi, M. Hanazawa, Y. Horikawa *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry* **1996**, *95*, 265-270.
- [62] T. Yoshida, K. Arishima, M. Hoshino, F. Ebisawa, K. Sukegawa, A. Ishikawa, T. Kobayashi, M. Hanazawa, Y. Horikawa *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* **1996**, *212*, 239-PMSE.
- [63] M. S. Kim, H. Maruyama, T. Kawai, M. Irie *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 4539-4543.
- [64] T. Kawai, N. Fukuda, D. Groschl, S. Kobatake, M. Irie *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2 Let.* **1999**, *38*, L1194-L1196.
- [65] E. Ishow, A. Brosseau, G. Clavier, K. Nakatani, R. B. Pansu, J. J. Vachon, P. Tauc, D. Chauvat, C. R. Mendonca, E. Piovesan *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8970-8971.
- [66] Y. Liu, A. H. Flood, P. A. Bonvallett, S. A. Vignon, B. H. Northrop, H. R. Tseng, J. O. Jeppesen, T. J. Huang, B. Brough, M. Baller, S. Magonov, S. D. Solares, W. A. Goddard, C. M. Ho, J. F. Stoddart *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9745-9759.

- [67] M. Irie, S. Kobatake, M. Horichi *Science* **2001**, *291*, 1769-1772.
- [68] Y. L. Yu, M. Nakano, T. Ikeda *Nature* **2003**, *425*, 145-145.
- [69] S. Kobatake, S. Takami, H. Muto, T. Ishikawa, M. Irie *Nature* **2007**, *446*, 778-781.
- [70] K. Matsuda, M. Irie *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7195-7201.
- [71] K. Matsuda, M. Irie *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 3466-3473.
- [72] K. Matsuda, M. Matsuo, S. Mizoguti, K. Higashiguchi, M. Irie *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 11218-11225.
- [73] K. Matsuda, M. Matsuo, M. Irie *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 8799-8803.
- [74] J. P. Malval, I. Gosse, J. P. Morand, R. Lapouyade *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 904-905.
- [75] T. Trindade, P. O'Brien, N. L. Pickett *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3843-3858.
- [76] S. Link, M. A. El-Sayed *Int. Rev. Phys. Chem.* **2000**, *19*, 409-453.
- [77] S. Link, Z. L. Wang, M. A. El-Sayed *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 3529-3533.
- [78] C. Burda, X. B. Chen, R. Narayanan, M. A. El-Sayed *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1025-1102.
- [79] S. X. Xiao, M. Myers, Q. Miao, S. Sanaur, K. L. Pang, M. L. Steigerwald, C. Nuckolls *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 7390-7394.
- [80] S. Li, L. He, F. Xiong, Y. Li, G. Yang *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *108*, 10887-10892.
- [81] D. B. Xiao, X. Lu, W. S. Yang, H. B. Fu, Z. G. Shuai, Y. Fang, J. N. Yao *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6740-6745.
- [82] B. K. An, S. K. Kwon, S. D. Jung, S. Y. Park *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14410-14415.
- [83] K. Shibata, K. Muto, S. Kobatake, M. Irie *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 209-214.
- [84] S. J. Lim, B. K. An, S. D. Jung, M. A. Chung, S. Y. Park *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 6346-6350.
- [85] D. J. Maxwell, S. R. Emory, S. M. Nie *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 1082-1088.
- [86] F. Maurel, S. L. Troung, J. P. Bertigny, R. Dubest, G. Levi, J. Aubard, S. Delbaere, G. Vermeersch *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2005**, *430*, 235-241.
- [87] X. Y. Zhang, M. A. Young, O. Lyandres, R. P. Van Duyne *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4484-4489.
- [88] A. J. Haes, R. P. Van Duyne *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10596-10604.
- [89] J. C. Riboh, A. J. Haes, A. D. McFarland, C. R. Yonzon, R. P. Van Duyne *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 1772-1780.
- [90] T. Kudernac, S. J. van der Molen, B. J. van Wees, B. L. Feringa *Chem. Commun.* **2006**, 3597-3599.
- [91] H. Nishi, S. Kobatake *Macromolecules* **2008**, *41*, 3995-4002.
- [92] H. Yamaguchi, M. Ikeda, K. Matsuda, A. Irie *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2006**, *79*, 1413-1419.
- [93] M. Ikeda, N. Tanifuji, H. Yamaguchi, M. Irie, K. Matsuda *Chem. Commun.* **2007**, 1355-1357.
- [94] D. Dulic, S. J. van der Molen, T. Kudernac, H. T. Jonkman, J. J. D. de Jong, T. N. Bowden, J. van Esch, B. L. Feringa, B. J. van Wees *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 207402.
- [95] N. Katsonis, T. Kudernac, M. Walko, S. J. van der Molen, B. J. van Wees, B. L. Feringa *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1397-1400.
- [96] W. R. Browne, T. Kudernac, N. Katsonis, J. Areephong, J. Hielm, B. L. Feringa *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 1183-1190.
- [97] A. Perrier, F. Maurel, J. Aubard *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 9688-9698.
- [98] T. Asahi, K. Satake, S. Kobatake, H. Nishi, JSPS-CNRS Seminar, New Horizons of Photochromism, Communication Orale.

- [99] X. H. Sheng, A. D. Peng, H. B. Fu, Y. Y. Liu, Y. S. Zhao, Y. Ma, J. N. Yao *Nanotechnol.* **2007**, *18*.
- [100] J. D. Luo, Z. L. Xie, J. W. Y. Lam, L. Cheng, H. Y. Chen, C. F. Qiu, H. S. Kwok, X. W. Zhan, Y. Q. Liu, D. B. Zhu, B. Z. Tang *Chem. Commun.* **2001**, 1740-1741.
- [101] R. Deans, J. Kim, M. R. Machacek, T. M. Swager *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8565-8566.
- [102] H. Ishitobi, Z. Sekkat, M. Irie, S. Kawata *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12802-12805.
- [103] T. Koshido, T. Kawai, K. Yoshino *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 6110-6114.
- [104] S. Kobatake, K. Uchida, E. Tsuchida, M. Irie *Chem. Commun.* **2002**, 2804-2805.

Chapitre 2 :

Méthodes expérimentales

Chapitre 2

L'objet de ce chapitre est de fournir quelques éléments sur le choix des méthodes utilisées pour la fabrication et l'étude des nanoparticules et des nanocouches photochromes, après en avoir décrit l'état de l'art.

I Fabrication des nanoparticules et des couches minces

I.1 Généralités

Récemment, de nombreuses techniques pour fabriquer des nanoparticules et/ou nanocouches ont été mises au point et développées.^[1,2] Ces méthodes peuvent être classées en deux catégories : la première approche, appelée « bottom-up » consiste à partir de la molécule pour obtenir de plus gros objets comme les nanoparticules. La deuxième approche, appelée « top-down », correspond à la division du matériau solide macroscopique en nanoparticules. On peut citer les méthodes de reprecipitation,^[3-9] sol-gel,^[10-12] micro-onde^[13-15] et sonication,^[16] comme faisant partie de la catégorie « bottom-up ». La méthode de fragmentation laser^[17-19] correspond à une approche « top-down ». D'autres méthodes, comme le dépôt sous vide,^[20] permettent l'obtention de couches minces.

Dans cette partie, nous allons d'abord nous intéresser à la méthode de reprecipitation considérée comme la méthode la plus courante, puis nous citerons quelques exemples tirés de la littérature pour la synthèse de nanoparticules photochromes. Ensuite, nous présenterons les méthodes que nous avons choisies : la fragmentation laser et le dépôt sous vide.

I.2 Méthodes de reprecipitation et méthodes par croissances contrôlées

La méthode de reprecipitation (*Figure 2-1*) a été reportée par Nakanishi et al. pour la première fois en 1992^[3] et est devenue la méthode de préparation la plus utilisée pour obtenir des solutions colloïdales de nanoparticules organiques du fait de sa rapidité et de sa simplicité.

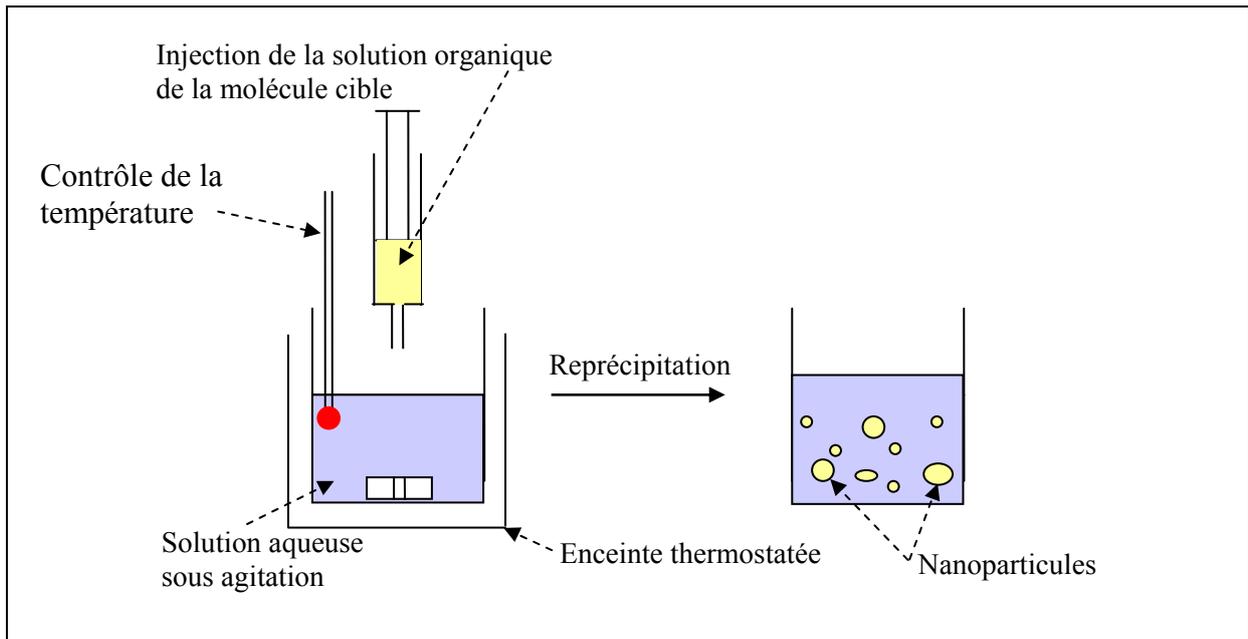


Figure 2-1: Schéma de principe simplifié de la réprecipitation.

Cette méthode nécessite un mélange rapide d'une faible quantité d'une solution concentrée de la molécule avec un autre solvant dans lequel le produit n'est pas soluble. Une miscibilité partielle entre ces deux solvants, ainsi qu'une différence de solubilité du produit sont essentielles. Les molécules sont alors exposées rapidement au solvant dans lequel elles sont moins solubles, induisant la nucléation et la croissance vers des nanoparticules. La taille des nanoparticules obtenues dépend essentiellement de la température à laquelle s'effectue le mélange,^[5,6] de la quantité de solution injectée,^[6,7,21] de sa concentration,^[22] de l'agitation,^[8,21]... Généralement la formation de petites particules est favorisée à basse température, à temps d'agitation court, et à faible ajout d'une solution peu concentrée du produit.

Des recherches ont été menées dans le but d'améliorer le contrôle en taille des échantillons obtenus par réprecipitation donnant naissance à des méthodes de réprecipitation « améliorée ». Par exemple, les méthodes par micro-onde et par sonication permettent d'évaporer plus rapidement le solvant en défaut, favorisant la formation de petites particules et présentant une distribution en taille restreinte.^[14] Al-Kaysi et al. ont comparé des suspensions colloïdales obtenues par réprecipitation et par réprecipitation et sonication.^[23] Dans le premier cas, les nanoparticules synthétisées sont amorphes, et ne se conservent que quelques jours. Dans le cas de la sonication, un contrôle de la distribution en taille et de la cristallinité des particules est assuré en jouant sur le temps de sonication. Les suspensions obtenues sont stables plusieurs semaines.

Dans la littérature, quelques récents travaux portent sur la synthèse de nanoparticules organiques photochromes. Les premières nanoparticules organiques photochromes ont été réalisées par re-précipitation de diaryléthène dans un mélange eau/THF.^[24] En réalisant le mélange à 283K, des nanoparticules de 60 à 100nm ont été formées. A 293K, les nanoparticules sont comprises entre 170 et 230nm (*Figure 2-2a et b*). En supposant une cinétique de premier ordre, les rendements quantiques de photocyclisation à 365nm en solution et en solution colloïdale de nanoparticules sont respectivement de 0,34 et 0,075. La diminution du rendement quantique pour les nanoparticules est expliquée par une réduction de la mobilité des molécules au sein du solide.

Park et al. ont également montré une diminution du rendement quantique de la réaction de cyclisation sous irradiation UV dans le cas des nanoparticules par rapport à la solution.^[25] Les particules ont été réalisées par re-précipitation d'un diaryléthène dans l'eau/THF et présentent, selon les conditions opératoires, une taille de 40, 125, 200, ou 275nm (*Figure 2-2c*).

Sheng et al. ont employé une méthode intitulée « Composite Organic Nanoparticles », qui consiste à fabriquer des nanoparticules à partir de deux ou plusieurs constituants ayant des propriétés physiques et/ou chimiques différentes. Les particules sont de 70 et 100nm. Dans ce cas, l'unité photochrome est un spiropyrane. Il n'y a pas d'informations relatives aux propriétés photochromes.^[26]

La méthode employée par Ibanez et al. est la fabrication de nanoparticules à l'aide de sol-gels. Le principe de cette méthode repose sur le contrôle de la nucléation et la cinétique de croissance de la phase organique en jouant sur la vitesse de rotation, la volatilité du solvant, les concentrations du composé organique et du solvant, la matrice précurseur, l'âge de la solution et la température. Des tailles monodisperses peuvent ainsi être obtenues. Par cette méthode, des nanoparticules de tailles comprises entre 100 et 500nm ont été réalisées (*Figure 2-2d et e*).^[12]

Pour terminer, une étude du groupe de Zhu et al.^[27] a permis l'obtention de nanoparticules de spiropyranes de tailles comprises entre 40 et 400nm en présence de polymère. Ce contrôle de la taille des nanoparticules est possible, en faisant varier le ratio entre les monomères hydrophiles (*N*-isopropylacrylamide) sur les monomères hydrophobes (styrène) (*Figure 2-2f*). En effet, la croissance des nanoparticules photochromes a lieu en même temps qu'une polymérisation par émulsion.^[27]

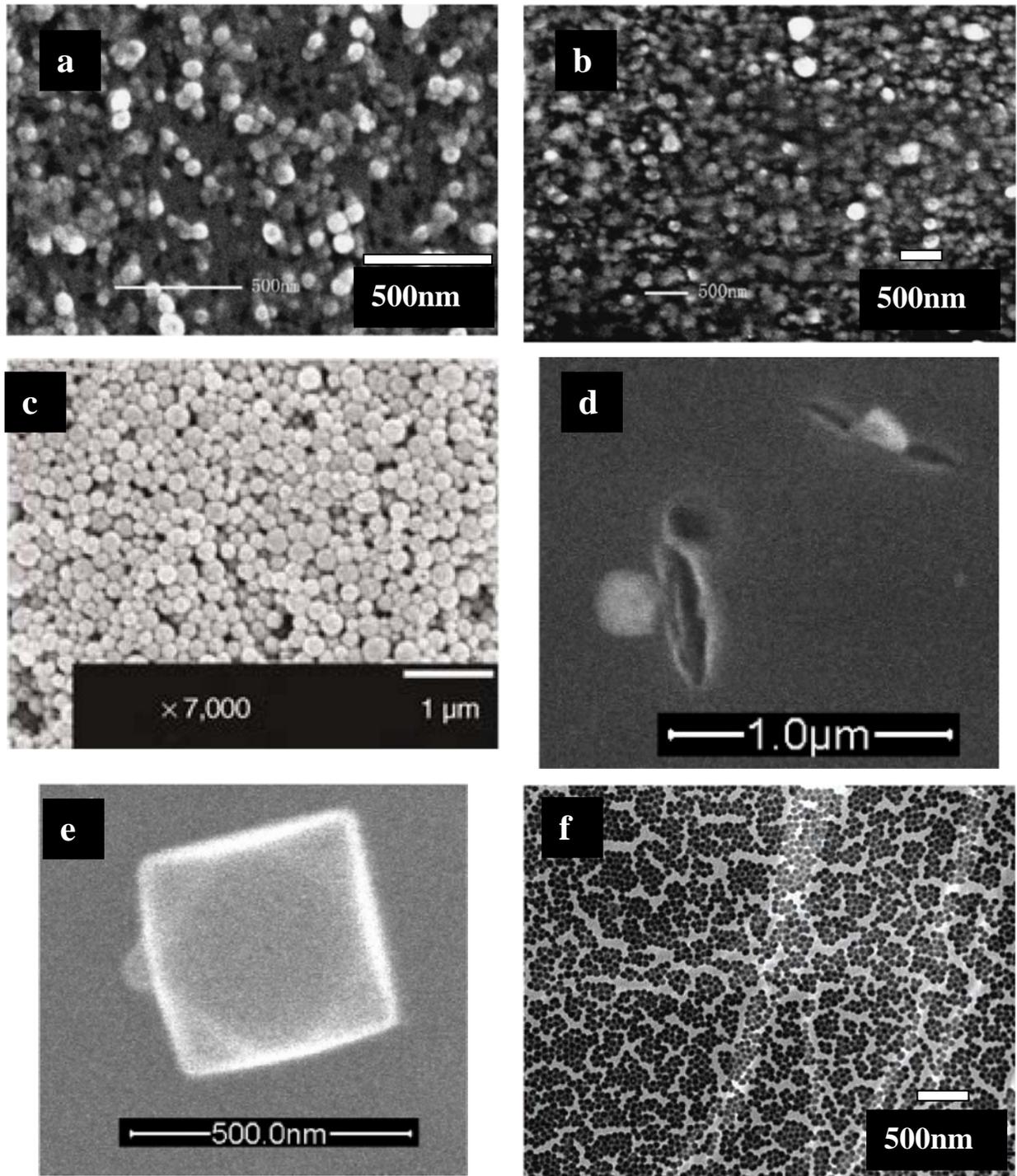


Figure 2-2: a, b) NPs de diaryléthène obtenues par reprécipitation à respectivement 283K et 293K.^[24] d, e) NPs de spiroyrane obtenues par sol-gel.^[12] f) NPs de spiroyrane obtenues par polymérisation par émulsion.^[27] c) NPs de diaryléthène obtenues par reprécipitation.^[25] Les images a, b, et c sont réalisées par MEB-EC (Microscopie Electronique à Balayage à Emission de Champ). Les images d et e sont obtenues par MEB (Microscopie Electronique à Balayage). L'image f est réalisée par MET (Microscopie Electronique à Transmission).

I.3 La fragmentation laser

La fragmentation laser sur des composés organiques a été développée dans le groupe du Pr H. Masuhara (Université d'Osaka) il y a moins d'une dizaine d'années^[28] et a permis de mettre en évidence la possibilité d'obtenir par cette voie des nanoparticules organiques de phtalocyanine, d'anthracène, de pérylène, de quinacridone, ...^[17-19,28-30]

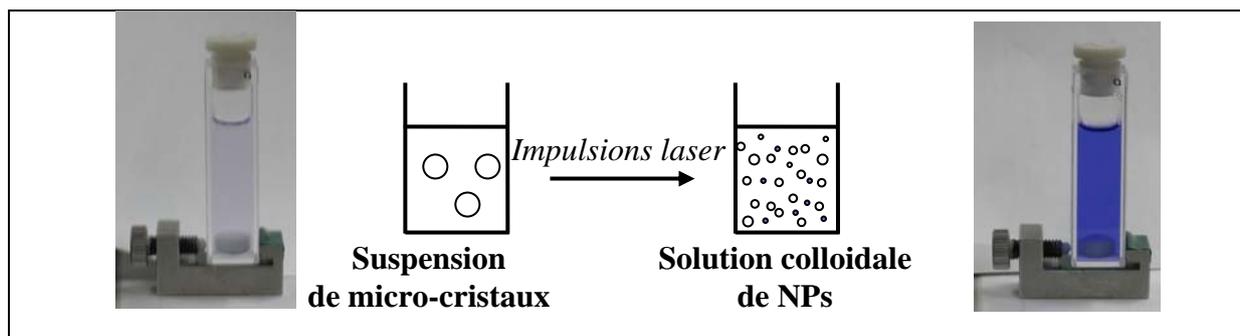


Figure 2-3: Schéma de principe de la fragmentation laser. Photographie de la suspension avant ablation laser, puis coloration de la solution colloïdale montrant la formation de nanoparticules.

Dans cette méthode, les nanoparticules sont obtenues par irradiation de microcristaux par des impulsions laser en suspension dans un milieu dans lequel le composé n'est pas soluble, habituellement en phase aqueuse pour les composés organiques (Figure 2-3). Ces impulsions laser induisent une fragmentation des microcristaux en nanoparticules. Le mécanisme exact de la photofragmentation a été l'objet de nombreuses recherches^[18,29-33] qui ont conduit à l'hypothèse d'un processus basé sur un effet photothermique (Figure 2-4). Lorsque le solide organique est soumis à une excitation laser, un état électronique excité est formé, majoritairement distribué en surface ; il relaxe rapidement à l'état fondamental par un processus non radiatif. Ce déclin non radiatif se produit généralement en quelques dizaines de picosecondes.^[32,33] Dans le cas d'une excitation par un laser pulsé nanoseconde, un processus cyclique de génération et relaxation de l'état excité a lieu durant la largeur temporelle de l'impulsion laser. Ce processus induit un saut de température au niveau de la surface photo-excitée des microparticules. Lorsque l'élévation de la température atteint un certain seuil, il est supposé que les nanoparticules sont éjectées de la surface des nano-cristaux (Figure 2-4). De nombreuses expériences appuient cette théorie, telles que l'existence d'un seuil d'activation,^[17,28,29,31,34] la dépendance en taille et de la nature de la phase cristalline vis-à-vis

de la fluence,^[30,31] de la longueur d'onde,^[30] de la largeur temporelle de l'impulsion du laser (*Figure 2-6*),^[18] ainsi que du solvant utilisé.^[29]

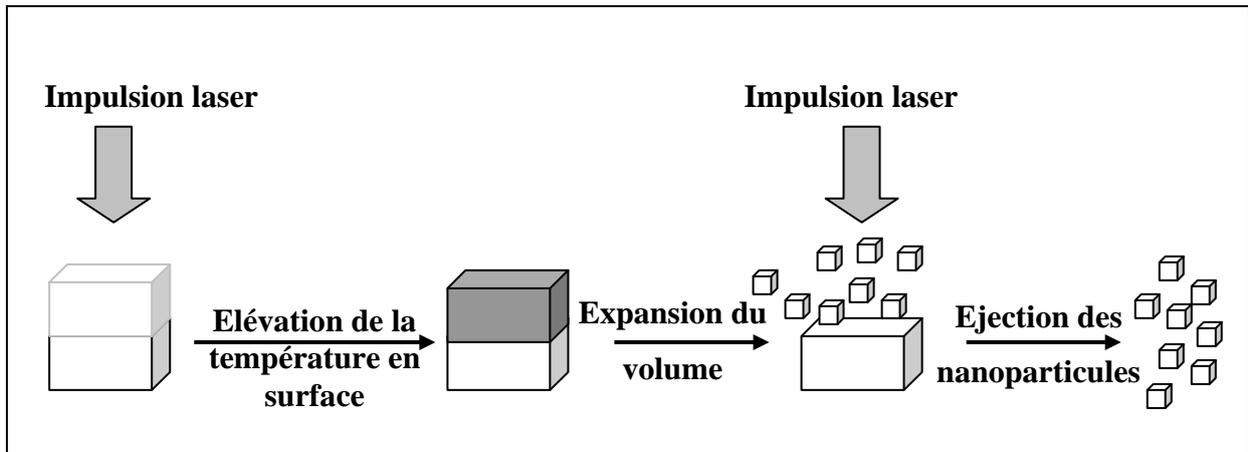


Figure 2-4: Schéma illustrant les différentes étapes susceptibles d'intervenir lors de la photofragmentation (Cas d'une impulsion nanoseconde).

La fragmentation laser est simple à utiliser et permet dans certains cas d'obtenir des solutions colloïdales de nanoparticules stables sans ajout de surfactant dans l'eau.^[19] De plus, comme la plupart des matériaux organiques présentent une bande d'absorption dans le visible ou l'UV, cette technique peut être utilisée pour la plupart d'entre eux en ajustant la longueur d'onde du laser à la bande d'absorption. La taille des particules, ainsi que la phase cristalline peut être contrôlée simplement en ajustant les paramètres du laser comme la longueur d'onde, la puissance, ou la largeur temporelle de l'impulsion. Hiramatsu et al ont également montré que l'addition d'un tensio-actif joue un rôle sur la taille des particules ainsi que sur la stabilité de la suspension colloïdale.^[34]

Sur des nanoparticules d'or, El-Sayed et al. ont montré qu'un changement de forme est observé selon que le laser est nanoseconde ou femtoseconde. Dans cette même étude, la dépendance de la taille et de la forme des nanoparticules en fonction de la fluence du laser est observée (*Figure 2-5*).^[35] Asahi et al. ont également étudié l'influence de la largeur temporelle de l'impulsion laser sur des matériaux moléculaires.^[18] La fragmentation par un laser femtoseconde donne une distribution en taille plus étroite et décalée vers les petites tailles comparée à une fragmentation par un laser nanoseconde dans les mêmes conditions d'irradiation (*Figure 2-6*).

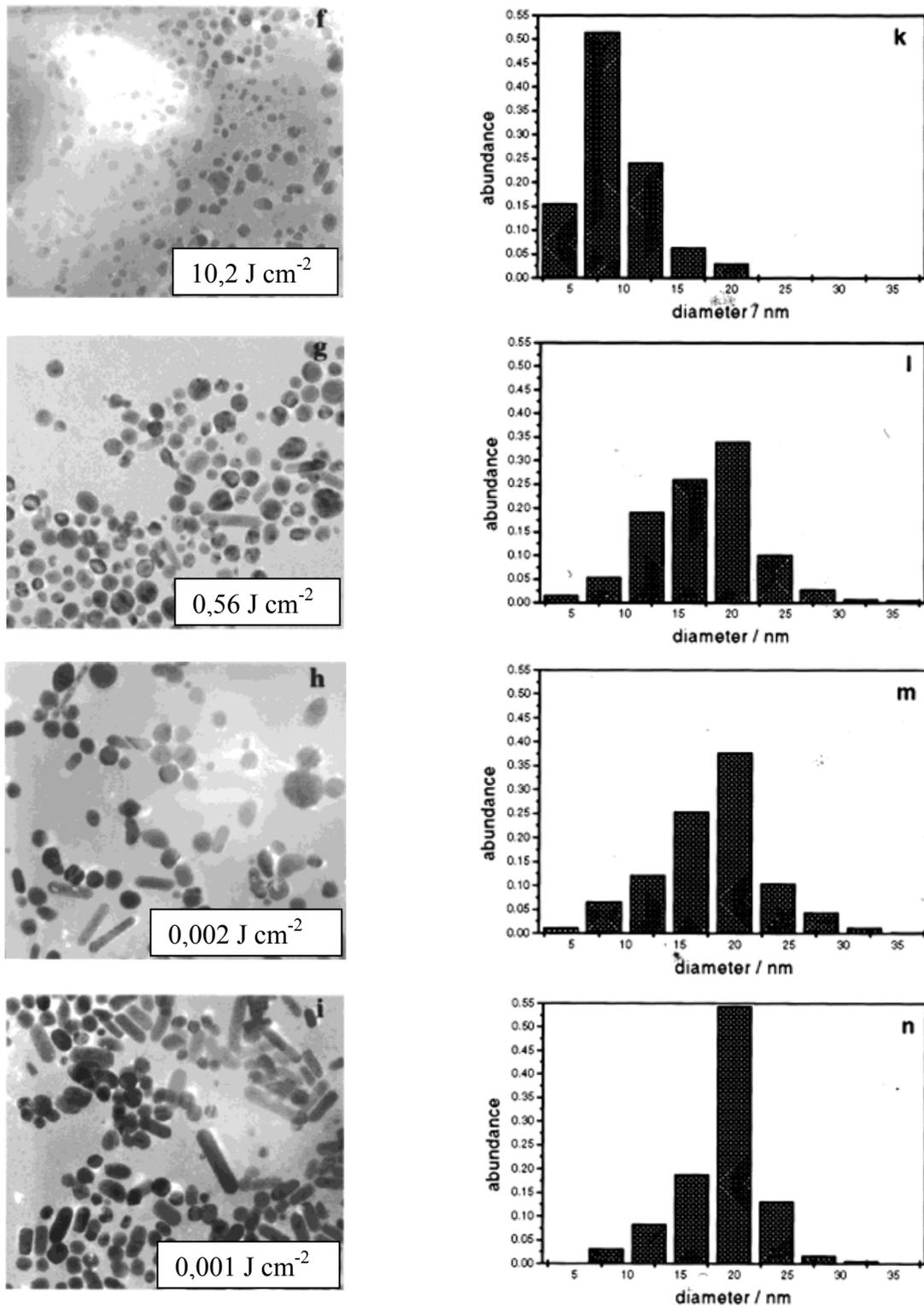


Figure 2-5: Influence de la fluence d'un laser sur la taille et la forme des NPs d'or.^[35] f-i) Images MET (Microscopie Electronique à Transmission) de NPs d'or obtenues par fragmentation laser à l'aide d'un laser pulsé femtoseconde. La distribution en taille des NPs sphériques est donnée (k-n). La fluence est de $10,2 \text{ J cm}^{-2}$, $0,56 \text{ J cm}^{-2}$, $0,002 \text{ J cm}^{-2}$, $0,001 \text{ J cm}^{-2}$ (de haut en bas).

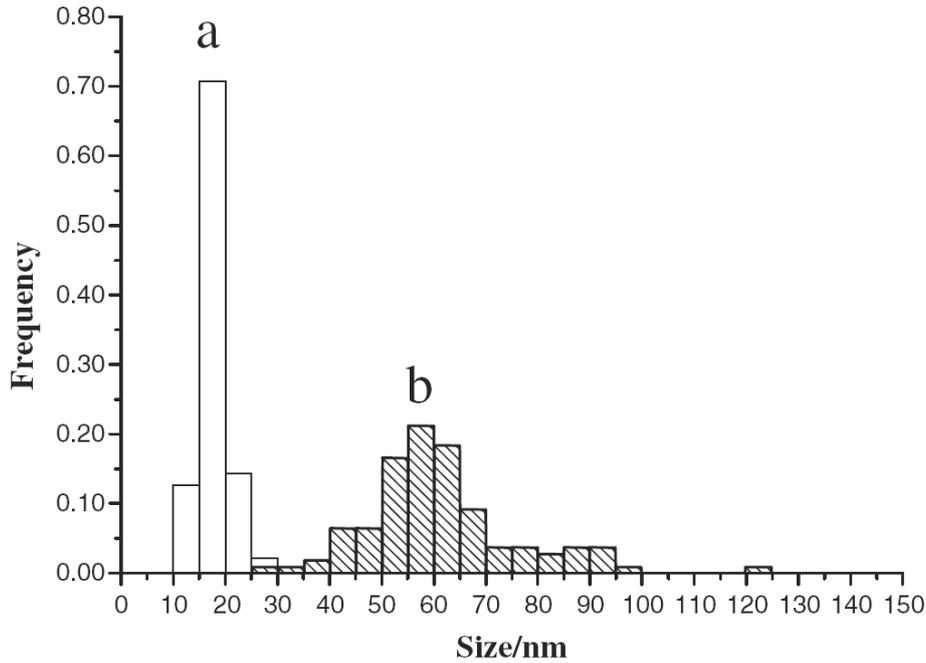


Figure 2-6: Distribution en taille de NPs d'oxo(phtalocyaninato)vanadium(IV) (VOPc) photofragmentées par a) un laser femtoseconde et b) un laser nanoseconde. Les autres conditions opératoires sont identiques dans les deux cas (fluence = $51\text{mJ impulsion}^{-1}$, temps de fragmentation = 10 min).^[18]

Aucun exemple de fragmentation laser de composés photochrome n'est décrit dans la littérature. Nous nous proposons d'appliquer cette technique sur des composés photochromes. De plus, en jouant sur la présence de bandes d'absorption différentes entre les deux états du photochrome, nous disposons d'un levier supplémentaire par rapport aux expériences d'ablation effectuées à ce jour, pour jouer sur la taille, la distribution en taille des nanoparticules, voire sur leur cristallinité le cas échéant.

I.4 Dépôt sous vide de couches minces

Le dépôt sous vide est une méthode relativement facile à mettre en œuvre pour la préparation de nanomatériaux, notamment pour la fabrication de matériaux nanométriques selon une seule dimension, comme les nanocouches. Le principe de cette technique est basé sur la sublimation sous pression réduite d'un solide porté à haute température (voir Annexes 1-5 et 1-6). Cette méthode a remporté un fort succès, par exemple, dans la fabrication de couches minces de composés inorganiques ou dans la mise en œuvre de diodes organiques électroluminescentes^[20,36] pour les écrans plats. Toutefois, la monodispersité des dimensions

du matériau obtenu est difficile à contrôler avec les molécules organiques à faible poids moléculaire (Figure 2-7).^[37]

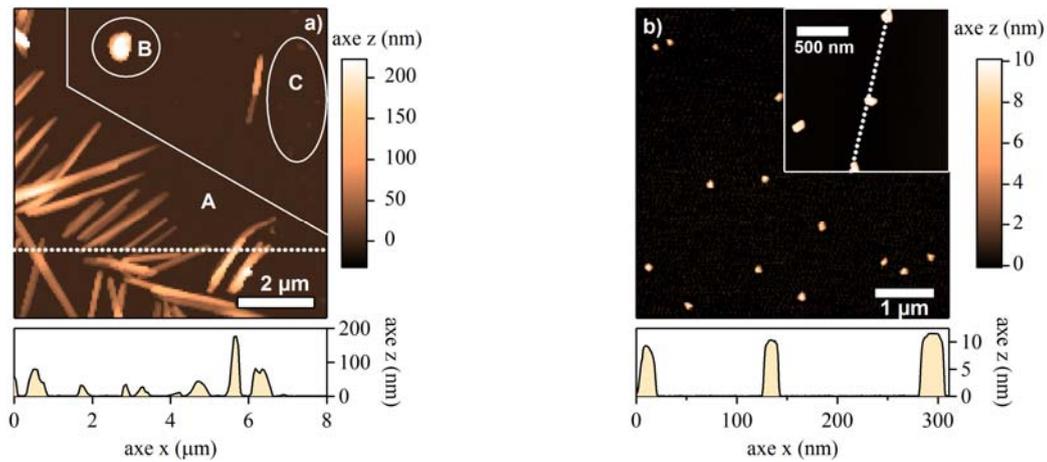


Figure 2-7: Image réalisée par Microscopie à Force Atomique (AFM) d'un dérivé d'anil. La surface est recouverte de cristaux de taille hétérogène. Deux sous-populations de particules sont observées : de gros cristaux en aiguilles (A), ou autre forme (B), et de petits cristaux (C). L'image b) présente un agrandissement de C. Les profils horizontaux montrent la taille des cristaux étudiés selon la zone sondée.^[37]

Pour fabriquer des dispositifs hybrides comprenant une unité photochrome associée à des nanoparticules d'or, la méthode de dépôt sous vide nous est apparue comme une méthode de choix.

Parmi les méthodes donnant accès à des informations structurales sur les nanomatériaux, nous avons opté pour la Microscopie à Force Atomique (AFM pour Atomic Force Microscopy), car c'est une technique non restrictive vis-à-vis de la nature de la surface (ou du matériau) à étudier. De plus, la résolution est suffisante pour nos études (~ 1 nm en z, voir Annexe 1-7).

Dans le cadre de cette thèse, l'AFM nous a permis de contrôler l'état de surface et l'épaisseur des films minces déposés sous vide (Chapitre 3 et 5) et d'estimer la distribution en taille des nanoparticules photochromes synthétisées par fragmentation laser (Chapitre 4).

II Spectroscopie de diffusion

Dans le cadre de cette thèse, l'un de nos objectifs consiste à mettre en évidence la réaction photochrome à l'échelle de la particule unique. Le but de cette partie est donc d'introduire la spectroscopie de diffusion et les notions associées à cette technique. Dans une première sous-partie, nous expliquerons l'intérêt de la spectroscopie de diffusion par rapport à celle d'absorption ou de fluorescence. Ensuite, nous nous attacherons à souligner l'intérêt de mesures préliminaires en spectroscopie de diffusion d'un ensemble de particules ainsi que l'apport de la théorie de Mie. Ce sera également l'occasion de rappeler quelques définitions comme le facteur d'efficacité de diffusion.

II.1 Etude du photochromisme à l'échelle de la particule unique

Pour les mesures d'ensemble, il est nécessaire de préparer précautionneusement les échantillons afin d'avoir une distribution en taille et en forme la plus restreinte possible. Cette hétérogénéité dans la distribution peut dans le cadre des spectroscopies conventionnelles engendrer des ambiguïtés dans les résultats obtenus, dû fait que le système étudié est la moyenne d'un grand nombre de particules. En spectroscopie, cette hétérogénéité conduit à des structures élargies dans le domaine des fréquences, et des déclin non-exponentiel dans le domaine des temps.

Dans le but de mieux comprendre la photochimie et photophysique des nanoparticules, il est donc intéressant de sonder leurs propriétés à l'échelle de la particule unique. En effet, mesurer et caractériser directement à l'échelle de la particule unique nous informe directement sur les propriétés chimiques et physiques qui peuvent être cachés dans un ensemble de particules.

La spectroscopie à l'échelle de la particule unique requiert des techniques microscopiques ayant une haute résolution spatiale dans le but de détecter une particule unique dans un ensemble suffisamment dilué.

La mesure du spectre d'absorption d'une particule unique de taille inférieure à 500nm devient difficile tant que l'on adopte un mode de transmission conventionnel car le rapport signal sur bruit est très faible. En effet, il est très difficile de mesurer de petites variations d'intensité de lumière transmise. La microscopie de fluorescence permet de s'affranchir de ce problème dès lors que le faisceau excitateur est éliminé et que seule la lumière émise est collectée. Cependant, les photochromes étudiés ne sont pas fluorescents.

Une autre solution, celle que nous avons retenue dans le cadre de ce travail, est la microscopie de diffusion ou champ sombre. Dans ce cas, la lumière excitatrice est éliminée grâce à une astuce géométrique (*Figure 2-8*). Pour ce faire, elle est envoyée à travers un condenseur champ sombre qui comporte un élément permettant de bloquer une partie de la lumière. Ainsi, en plaçant un objectif de microscope de faible ouverture numérique, seule la lumière diffusée est détectée, améliorant le rapport signal sur bruit.

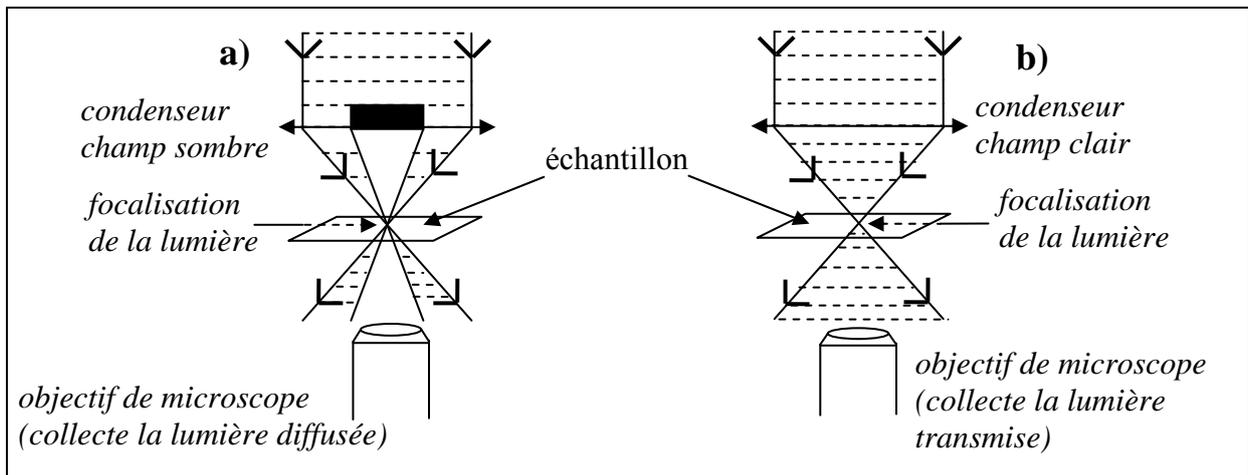


Figure 2-8: Schéma de principe de la microscopie a) en champ sombre et b) en champ clair.

Le montage complet utilisé pour les expériences de microscopie à l'échelle de la nanoparticule unique sera présenté au chapitre 4.

II.2 Etude de la diffusion d'un ensemble de particules

Avant d'utiliser la microscopie de diffusion à l'échelle de la particule unique, des études préliminaires de diffusion ont été réalisées sur les solutions colloïdales à l'aide d'un spectromètre « trois voies » (*Figure 2-9*). L'intérêt de telles études consiste à obtenir une première idée de la réponse spectrale attendue pour une nanoparticule unique.

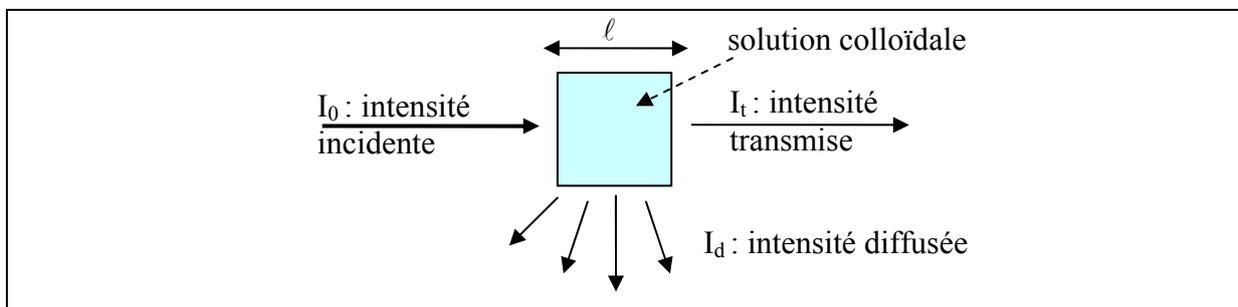


Figure 2-9: Présentation schématique du montage pour la mesure de spectres de diffusion (Spectromètre portatif StellarNet, série EPP2000).

Soit une solution colloïdale de nanoparticules dans une cuve de chemin optique ℓ et I_0 l'intensité de lumière incidente arrivant sur cette cuve. L'intensité transmise I_t permet d'accéder uniquement à l'extinction de la solution colloïdale. Rappelons que l'extinction est la somme des phénomènes d'absorption et de diffusion atténuant un faisceau lumineux traversant un milieu donné. Pour déterminer expérimentalement l'intensité diffusée I_d , il est donc nécessaire d'utiliser une sphère d'intégration ou de collecter l'intensité sous un certain angle, par exemple à 90° . Nous avons opté pour cette dernière méthode (*Figure 2-9* et *Annexe 1-11*).

Afin d'introduire brièvement quelques notions utilisées par la suite, considérons une particule unique illuminée par un faisceau de densité d'énergie incidente F_{inc} (exprimée en $J\ cm^{-2}$). La quantité totale d'énergie diffusée E_{diff} (exprimée en J) par la particule est proportionnelle à F_{inc} telle que :

$$E_{diff} = F_{inc} \times C_{diff} \quad \text{Équation 2-1}$$

où C_{diff} est la section efficace de diffusion de la particule exprimée en cm^2 .

De manière analogue, la quantité totale d'énergie absorbée E_{abs} par la particule est proportionnelle à F_{inc} telle que :

$$E_{abs} = F_{inc} \times C_{abs} \quad \text{Équation 2-2}$$

avec C_{abs} la section efficace d'absorption de la particule.

La section efficace d'extinction C_{ext} de la particule caractérisant l'ensemble des pertes due à la diffusion et à l'absorption est égale à :

$$C_{ext} = C_{diff} + C_{abs} \quad \text{Équation 2-3}$$

Si on rapporte les sections efficaces à la section géométrique de la particule projetée sur un plan perpendiculaire à la direction de propagation du faisceau incident (πR^2 pour une particule sphérique de rayon R), on peut alors définir les facteurs d'efficacité (ou rendement) d'absorption Q_{abs} et de diffusion Q_{diff} :

$$Q_{abs} = \frac{C_{abs}}{\pi R^2}$$

$$Q_{diff} = \frac{C_{diff}}{\pi R^2} \quad \text{Équation 2-4}$$

II.3 Théorie de Mie

Il nous a semblé intéressant de comparer les spectres de diffusion, mais aussi d'extinction expérimentaux à ceux calculés grâce à la théorie de Mie (Annexe 2-II).

Dans le cadre de ce manuscrit, nous avons étudié le cas d'une sphère d'un matériau donné placée dans un milieu diélectrique homogène et illuminée par une onde plane. Ce problème trouve une solution complète à travers la théorie de Mie développée en 1908.^[38] Nous verrons dans le chapitre 5 que nous avons également abordé le cas d'un système plus complexe de type « cœur-coquille ». Il s'agit d'une nanoparticule d'or enrobée d'une couche supposée homogène de photochrome.

Nos calculs sont basés sur les algorithmes développés par Bohren et Hoffman.^[39] Dr Rémi Métivier a implémenté ces algorithmes sous l'environnement de programmation du logiciel Igor, ce qui nous permet de déterminer les sections efficaces de diffusion, d'extinction, et par conséquent d'absorption du système étudié. Ces grandeurs seront comparées par la suite aux résultats expérimentaux.

Bibliographie

- [1] D. Horn, J. Rieger *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 4331-4361.
- [2] Y. S. Zhao, H. Fu, A. Peng, Y. Ma, D. Xiao, J. Yao *Adv. Mater.* **2008**, *9999*, 1-18.
- [3] H. Kasai, H. S. Nalwa, H. Oikawa, S. Okada, H. Matsuda, N. Minami, A. Kakuta, K. Ono, A. Mukoh, H. Nakanishi *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2 Let.* **1992**, *31*, L1132-L1134.
- [4] H. Kasai, H. Oikawa, S. Okada, H. Nakanishi *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1998**, *71*, 2597-2601.
- [5] H. B. Fu, J. N. Yao *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1434-1439.
- [6] H. B. Fu, B. H. Loo, D. B. Xiao, R. M. Xie, X. H. Ji, H. N. Yao, B. W. Zhang, L. Q. Zhang *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 962-965.
- [7] S. W. Oh, Y. S. Kang *Colloids Surf. A* **2005**, *257-58*, 415-418.
- [8] D. B. Xiao, X. Lu, W. S. Yang, H. B. Fu, Z. G. Shuai, Y. Fang, J. N. Yao *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6740-6745.
- [9] B. K. An, S. K. Kwon, S. D. Jung, S. Y. Park *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14410-14415.
- [10] A. Ibanez, S. Maximov, A. Guin, C. Chaillout, P. L. Baldeck *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 1540-1543.
- [11] N. Sanz, P. L. Baldeck, A. Ibanez *Synth. Met.* **2000**, *115*, 229-234.
- [12] S. Spagnoli, D. Block, E. Botzung-Appert, I. Colombier, P. L. Baldeck, A. Ibanez, A. Corval *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 8587-8591.
- [13] K. Baba, H. Kasai, S. Okada, H. Oikawa, H. Nakanishi *Opt. Mater.* **2002**, *21*, 591-594.
- [14] K. Baba, H. Kasai, S. Okada, H. Oikawa, H. Nakanishi *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2 Let.* **2000**, *39*, L1256-L1258.
- [15] C. Nitschke, S. M. O'Flaherty, M. Kroll, J. J. Doyle, W. J. Blau *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *383*, 555-560.
- [16] Y. S. Zhao, W. S. Yang, J. N. Yao *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 3300-3303.
- [17] Y. Tamaki, T. Asahi, H. Masuhara *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 2135-2139.
- [18] T. Sugiyama, T. Asahi, H. Masuhara *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 724-725.
- [19] R. Yasukuni, T. Asahi, T. Sugiyama, H. Masuhara, M. Sliwa, J. Hofkens, F. C. De Schryver, M. Van der Auweraer, A. Herrmann, K. Muller *Appl. Phys. A* **2008**, *93*, 5-9.
- [20] S. R. Forrest *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1793-1896.
- [21] H. B. Fu, X. H. Ji, X. H. Zhang, S. K. Wu, J. N. Yao *J. Colloid Interface Sci.* **1999**, *220*, 177-180.
- [22] H. Katagi, H. Kasai, S. Okada, H. Oikawa, K. Komatsu, H. Matsuda, Z. F. Liu, H. Nakanishi *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2 Let.* **1996**, *35*, L1364-L1366.
- [23] R. O. Al-Kaysi, A. M. Muller, T. S. Ahn, S. Lee, C. J. Bardeen *Langmuir* **2005**, *21*, 7990-7994.
- [24] F. Sun, F. S. Zhang, F. Q. Zhao, X. H. Zhou, S. Z. Pu *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *380*, 206-212.
- [25] S. J. Lim, B. K. An, S. D. Jung, M. A. Chung, S. Y. Park *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 6346-6350.
- [26] X. H. Sheng, A. D. Peng, H. B. Fu, Y. Y. Liu, Y. S. Zhao, Y. Ma, J. N. Yao *Nanotechnol.* **2007**, *18*.
- [27] M.-Q. Zhu, L. Zhu, J. J. Han, W. Wu, J. K. Hurst, A. D. Q. Li *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4303-4309.
- [28] Y. Tamaki, T. Asahi, H. Masuhara *Appl. Surf. Sci.* **2000**, *168*, 85-88.
- [29] Y. Tamaki, T. Asahi, H. Masuhara *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* **2003**, *42*, 2725-2729.

- [30] J. Sugiyama, T. Asahi, H. Takeuchi, H. Masuhara *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* **2006**, *45*, 384-388.
- [31] S. Kita, S. Masuo, S. Machida, A. Itaya *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* **2006**, *45*, 6501-6507.
- [32] Y. Hosokawa, M. Yashiro, T. Asahi, H. Masuhara *J. Photochem. Photobiol., A* **2001**, *142*, 197-207.
- [33] Y. Hosokawa, M. Yashiro, T. Asahi, H. Fukumura, H. Masuhara *Appl. Surf. Sci.* **2000**, *154*, 192-195.
- [34] B. Li, T. Kawakami, M. Hiramatsu *Appl. Surf. Sci.* **2003**, *210*, 171-176.
- [35] S. Link, C. Burda, B. Nikoobakht, M. A. El-Sayed *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 6152-6163.
- [36] S. R. Forrest *Nature* **2004**, *428*, 911-918.
- [37] A. Spangenberg, A. Brosseau, R. Metivier, M. Sliwa, K. Nakatani, T. Asahi, T. Uwada *J. Phys. Org. Chem.* **2007**, *20*, 985-991.
- [38] G. Mie *Ann. Phys.* **1908**, *25*.
- [39] C. F. Bohren, D. R. Huffman *Absorption and Scattering of light by Small Particles*; John Wiley and Sons, Inc.: New-York, 1983.

Chapitre 3 :
Etude quantitative de la
phototransformation à l'état solide

Chapitre 3

I Position du problème

Depuis les années 1950, de nombreux travaux traitent de l'élucidation de la cinétique des systèmes photochromes bimoléculaires en solution (*Figure 3-1*).^[1-12] L'engouement pour ces études vient de la nécessité de contrôler les caractéristiques cinétiques, de comparer aux exigences requises et d'en améliorer l'efficacité selon les applications visées. La réaction entre les deux formes A et B d'une espèce photochrome est caractérisée par quatre grandeurs, les rendements quantiques, $\phi_{A \rightarrow B}$ et $\phi_{B \rightarrow A}$, et les constantes cinétiques des réactions thermiques, $k_{A \rightarrow B}$ et $k_{B \rightarrow A}$ (*Figure 3-1a*). Dans la plupart des cas, la forme B est exclusivement générée par voie photochimique, et le retour à la forme initiale A peut se faire par voie photochimique et/ou thermique.

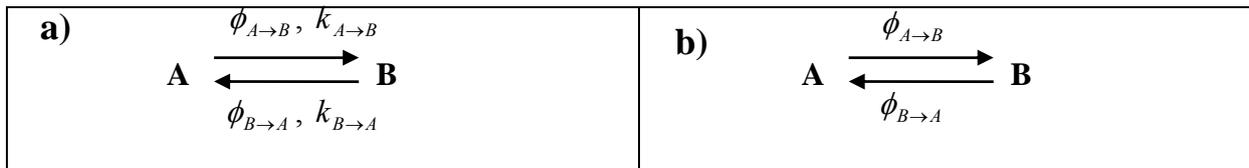


Figure 3-1 : Système photochrome bimoléculaire où le passage d'une forme à l'autre peut se faire a) par voie photochimique et thermique (système AB(2k, 2 ϕ)), b) exclusivement par voie photochimique (système AB(2 ϕ)).

Dans notre travail, l'objectif est de déterminer les rendements quantiques $\phi_{A \rightarrow B}$ et $\phi_{B \rightarrow A}$ associés à la réaction photochrome dans un système bimoléculaire contrôlé uniquement par voie photochimique à l'état solide (*Figure 3-1b*). Le système étudié sera le composé **D2**.

Ce travail est composé de deux étapes :

- la première étape consiste à déterminer la quantité de l'espèce B formée (ou la quantité de l'espèce A disparue) au cours de la réaction. En effet, même quand la forme B est stable, il peut être difficile d'isoler cette espèce et donc d'accéder à la quantité de matière photoinduite. Les parties IV.1 et V.1 expliciteront l'approche envisagée pour résoudre ce problème à travers la détermination du coefficient d'absorption molaire de la forme B à la longueur d'onde voulue.

- le deuxième point essentiel de cette étude sera de se munir d'un outil permettant la modélisation des variations des concentrations des formes A et B au cours de la phototransformation pour un composé à l'état solide. En effet dans le cas du solide, le problème d'atténuation de la lumière d'irradiation traversant un milieu absorbant est différent de celui existant en solution. Ce point sera détaillé dans la partie V.2.1.

II Photocinétique : Principes et état de l'art

II.1 Equation différentielle

L'équation différentielle suivante décrit les variations des concentrations des formes A et B en fonction du temps pour un système bimoléculaire AB(2 ϕ) (Figure 3-1b) dans un milieu homogène:

$$\frac{dC_A(t)}{dt} = -\frac{dC_B(t)}{dt} = \phi_{B \rightarrow A} I_B^{abs}(\lambda_{irr}, t) - \phi_{A \rightarrow B} I_A^{abs}(\lambda_{irr}, t) \quad \text{Équation 3-1}$$

Avec

$\phi_{A \rightarrow B}$: rendement quantique caractérisant la réaction de photocoloration A \rightarrow B

$\phi_{B \rightarrow A}$: rendement quantique caractérisant la réaction de photodécoloration B \rightarrow A

$C_i(t)$: concentration du composé i dans le milieu absorbant homogène (en mol L⁻¹) à l'instant t

$I_i^{abs}(\lambda_{irr}, t)$: intensité absorbée par le composé i à un instant t (en mol L⁻¹ s⁻¹)

L'intensité absorbée pour l'espèce i sur l'épaisseur ℓ s'exprime :

$$I_i^{abs}(\lambda_{irr}, \ell, t) = \frac{C_i(t) \times \varepsilon_i(\lambda_{irr})}{\sum_j C_j(t) \times \varepsilon_j(\lambda_{irr})} I_0 \left(1 - 10^{-\left(\sum_j C_j(t) \times \varepsilon_j(\lambda_{irr}) \right) \ell} \right) \quad \text{Équation 3-2}$$

Avec :

$\varepsilon_i(\lambda_{irr})$: coefficient d'absorption molaire décimal du composé i à la longueur d'onde d'irradiation λ_{irr} (en L mol⁻¹ cm⁻¹)

$I_0(\lambda_{irr})$: intensité lumineuse incidente (en mol L⁻¹ s⁻¹)

Afin de simplifier l'écriture, le facteur photocinétique $F_{tot}^{\lambda_{irr}}(t)$ est introduit tel que :

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

Ce facteur permet de tenir compte de la quantité totale de lumière absorbée à l'origine de la photoréaction. Il dépend du temps t.

La difficulté provient du fait que l'équation différentielle (Équation 3-1) ne présente pas toujours de solution analytique.

Dans notre étude, A est la forme ouverte (FO) et B est la forme fermée (FF). Les deux formes absorbent dans l'UV et seule la forme B absorbe dans le visible (*Figure 3-2*). Lors de l'étude de l'irradiation UV, une autre difficulté provient de l'absorbance de ce rayonnement par les deux espèces dont la quantité évolue au cours de l'expérience. Le suivi de la réaction dans le visible est privilégié car on sonde uniquement la forme B.

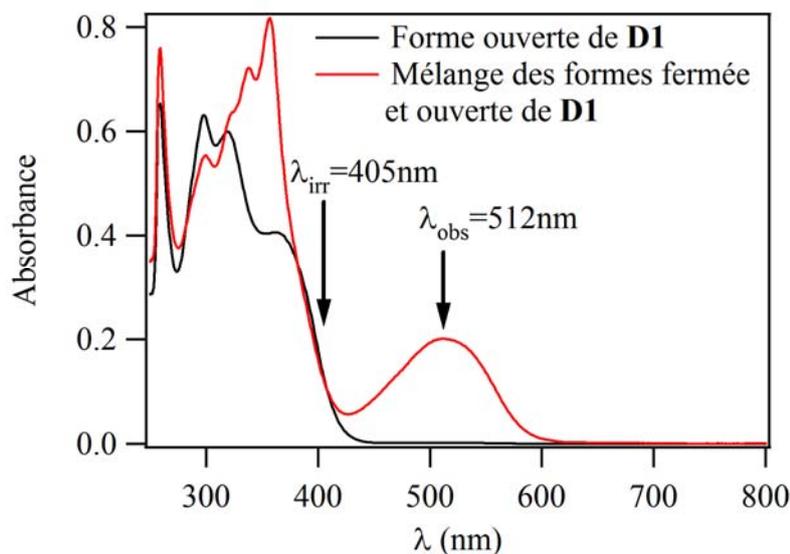


Figure 3-2 : Spectres d'absorption UV-visible de la forme ouverte (FO) avant irradiation à 405nm et du mélange photostationnaire entre la forme ouverte et fermée (FF) du composé **D1** après irradiation à 405nm (60min, P=21mW cm⁻²).

II.2 Méthodes de détermination de la quantité de la forme fermée du photochrome

Comme mentionné précédemment, pour accéder aux rendements quantiques il est nécessaire de connaître la quantité de forme B ou du moins la proportion entre les formes A et B. La détermination du coefficient d'absorption molaire de la forme B permet d'accéder à ces grandeurs. Toutefois, elle n'est pas chose aisée. En effet, dans un grand nombre de cas, l'espèce B ne peut pas être isolée. Quant à déterminer la quantité de forme A, ceci est impossible par l'absorption UV-visible, car les spectres d'absorption se superposent souvent dans la région UV.

De nombreuses méthodes^[2,4,6,12-20] plus ou moins faciles à mettre en œuvre et plus ou moins satisfaisantes ont été mises au point afin d'accéder au coefficient d'absorption molaire de la forme B. Certaines de ces méthodes nécessitent de se placer à basse température pour

minimiser le retour thermique dans le cas d'un système bimoléculaire $AB(1k, 2\phi)$, et donc modifier l'état photostationnaire. Le problème rencontré dans ces méthodes est la forte dépendance du coefficient d'absorption molaire en fonction de la température.^[2,13,14,16,17]

Une autre méthode consiste à jouer également sur l'état photostationnaire en variant les intensités lumineuses.^[4,6,15,17,20] Les intensités utilisées dans ce cas doivent être élevées et peuvent donc engendrer des problèmes d'inhomogénéité en solution, même sous agitation. L'intervalle de temps entre les différentes mesures doit être suffisamment grand pour permettre l'homogénéisation du mélange. De plus, du fait d'une forte intensité, une augmentation locale de la température peut être induite, favorisant dans certains cas le retour thermique ou une photodégradation. Enfin certaines de ces méthodes déterminent simultanément les rendements quantiques et le coefficient d'absorption molaire de l'espèce B.^[12,18,19] C'est généralement le cas des méthodes d'intégration numériques nécessitant plusieurs jeux de courbes expérimentales. Dans toutes ces méthodes la technique utilisée est la spectroscopie d'absorption UV-visible. Dans le cas où le retour thermique est lent, une autre possibilité est de combiner la spectroscopie d'absorption UV-visible avec d'autres techniques comme la HPLC ou la RMN. Le système étudié est irradié jusqu'à l'état photostationnaire, puis son spectre d'absorption UV-visible est enregistré. La composition du mélange obtenu est ensuite analysée par HPLC ou RMN.

Pour des systèmes photochromes à l'état solide, cette dernière méthode reste valable. En effet, après irradiation du composé, ce dernier est dissout dans un solvant approprié puis le mélange obtenu est analysé comme précédemment. Pour les photochromes présentant un retour thermique de quelques millisecondes en solution, la détermination du coefficient d'absorption molaire de la forme B par cette méthode est donc impossible. C'est le cas par exemple des anils.^[21,22] Toujours à l'état solide, une approximation couramment utilisée consiste à supposer que le coefficient d'absorption molaire de l'espèce B à l'état solide est similaire à celui de l'espèce B en solution.^[23]

II.3 Méthodes de détermination des rendements quantiques en solution et à l'état solide

II.3.1 Méthodes d'analyse photocinétiques en solution

La première étude portant sur la détermination des paramètres photochimiques fut l'œuvre de Zimmerman et al.^[1] Dans cette étude, les auteurs établissent l'équation différentielle (Équation 3-1) décrivant la photoisomérisation d'un système photochrome en solution

homogène, sous agitation et irradiation continue. La combinaison de cette équation avec la loi de Beer-Lambert est la base de toutes les études postérieures sur le sujet. Deux types de méthodes en découlent, l'une basée sur l'état photostationnaire appelée « méthode photostationnaire », et une deuxième méthode basée sur l'évolution de l'absorbance (ou autre grandeur mesurable) au cours de la réaction. Cette dernière est nommée « méthode photocinétique ». Sans être exhaustif, nous allons décrire chaque méthode par des exemples de la littérature.

- **Méthode photostationnaire :**

Dans le cadre de cette méthode, seules les propriétés de l'état photostationnaire sont prises en compte. Les premières études sont celles de Fisher^[2], puis Wyman.^[3]

Selon la méthode de Fisher, les termes faisant intervenir les rendements quantiques dans les équations cinétiques sont favorisés en utilisant une forte intensité lumineuse lors de l'irradiation continue. Cette forte irradiation permet au processus photochimique d'être la contribution dominante dans la cinétique au détriment de la réaction thermique,^[24] et donc en définitive, de négliger le retour thermique. L'irradiation élevée doit être délivrée par un laser par exemple.

Une autre possibilité pour négliger le retour thermique consiste à effectuer les mesures à basse température et à plusieurs températures. Ce traitement nécessite également que l'irradiation soit effectuée à deux longueurs d'onde différentes, correspondant à deux expériences distinctes, telles que les deux espèces A et B absorbent différemment (i.e. $\varepsilon_A(\lambda_{irr}) \neq \varepsilon_B(\lambda_{irr})$). Comme pour toutes les études suivantes, les rendements quantiques sont supposés indépendants de la longueur d'onde d'irradiation. L'objectif de cette méthode consiste à se placer dans des conditions d'irradiation et d'analyses particulières afin de simplifier les équations différentielles.

- **Méthode photocinétique :**

Cette méthode s'est développée grâce au développement de la photolyse continue milliseconde permettant le suivi rapide de l'absorbance au cours du temps d'irradiation. Les informations sur l'état photostationnaire sont également accessibles, mais l'avantage est de pouvoir se placer dans le cas général, permettant ainsi de tenir compte de réactions plus complexes telles que la photodégradation.^[12]

L'une des difficultés de la méthode photocinétique est l'évaluation continue du facteur photocinétique défini précédemment. La difficulté d'intégrer les équations différentielles

vient du fait que ce facteur cinétique dépend de l'absorbance totale du milieu à la longueur d'onde d'irradiation qui évolue au cours du temps. D'ailleurs, certains auteurs analysent l'évolution de l'absorbance au cours de l'irradiation au point isosbestique.^[2,11] En ce point, l'égalité des coefficients d'absorption molaire des deux espèces A et B permet de ramener le facteur photocinétique à une constante par rapport au temps t .

Micheau et al. ont développé une méthode d'intégration numérique, couplée à un algorithme de minimisation non-linéaire.^[12,25] Le but est d'optimiser l'ajustement numérique d'un faisceau de courbes expérimentales obtenues à des longueurs d'onde d'analyse distinctes. Ces courbes expérimentales représentent l'évolution de l'absorbance au cours du temps. Plusieurs irradiations sont effectuées à des longueurs d'onde différentes, en supposant que les rendements quantiques sont indépendants de la longueur d'onde. Le traitement des données nécessite l'analyse de 4 à 9 traces cinétiques effectuées à 2 ou 3 longueurs d'onde d'irradiation distinctes selon les cas.

De nombreuses autres études ont été effectuées sur ce sujet présentant des approximations ou des simplifications mathématiques différentes.^[7,15,20,26,27] Régulièrement, de nouvelles études sur le sujet paraissent dans la littérature. Par exemple, Brown et al. ont publié récemment des travaux portant sur l'amélioration de méthodes analytiques.^[10,11,28]

Tous les travaux évoqués dans cette partie portent sur un système bimoléculaire AB en solution. Jusqu'à présent aucune étude n'a fait l'unanimité. Les discussions portant sur les hypothèses émises dans le cas des méthodes photostationnaires et sur l'aspect mathématique dans le cas des méthodes photocinétiques restent d'actualité.

II.3.2 Méthodes d'analyse photocinétiques en solide

L'analyse cinétique de systèmes moléculaires AB à l'état solide a été très peu étudiée par rapport à ceux en solution. Dans la littérature, un nombre restreint d'articles est répertorié sur la détermination de rendements quantiques à l'état solide.^[29-35] Ceci peut s'expliquer par la difficulté à prendre en compte l'atténuation de la lumière d'irradiation dans l'échantillon.

La *Figure 3-3* illustre la pénétration de la lumière dans un milieu absorbant homogène d'épaisseur ℓ . Il est admis que la lumière incidente est atténuée au cours de son passage à travers le milieu absorbant selon une loi exponentielle.^[9] La variation de l'intensité absorbée par le milieu au cours du temps est un paramètre essentiel, puisqu'il est à l'origine de la photoréaction. Dans le cas des solutions, une agitation vigoureuse permet d'obtenir une concentration homogène des espèces A et B, à un instant t donné. A l'état solide, le milieu est hétérogène, ce qui signifie que pour chaque endroit de l'échantillon, la proportion entre A et B

est différente. Celle-ci doit être déterminée afin d'accéder à l'intensité absorbée en chaque point de l'échantillon. Les équations énoncées en solution restent vraies, mais une intégration par rapport à l'épaisseur est nécessaire.

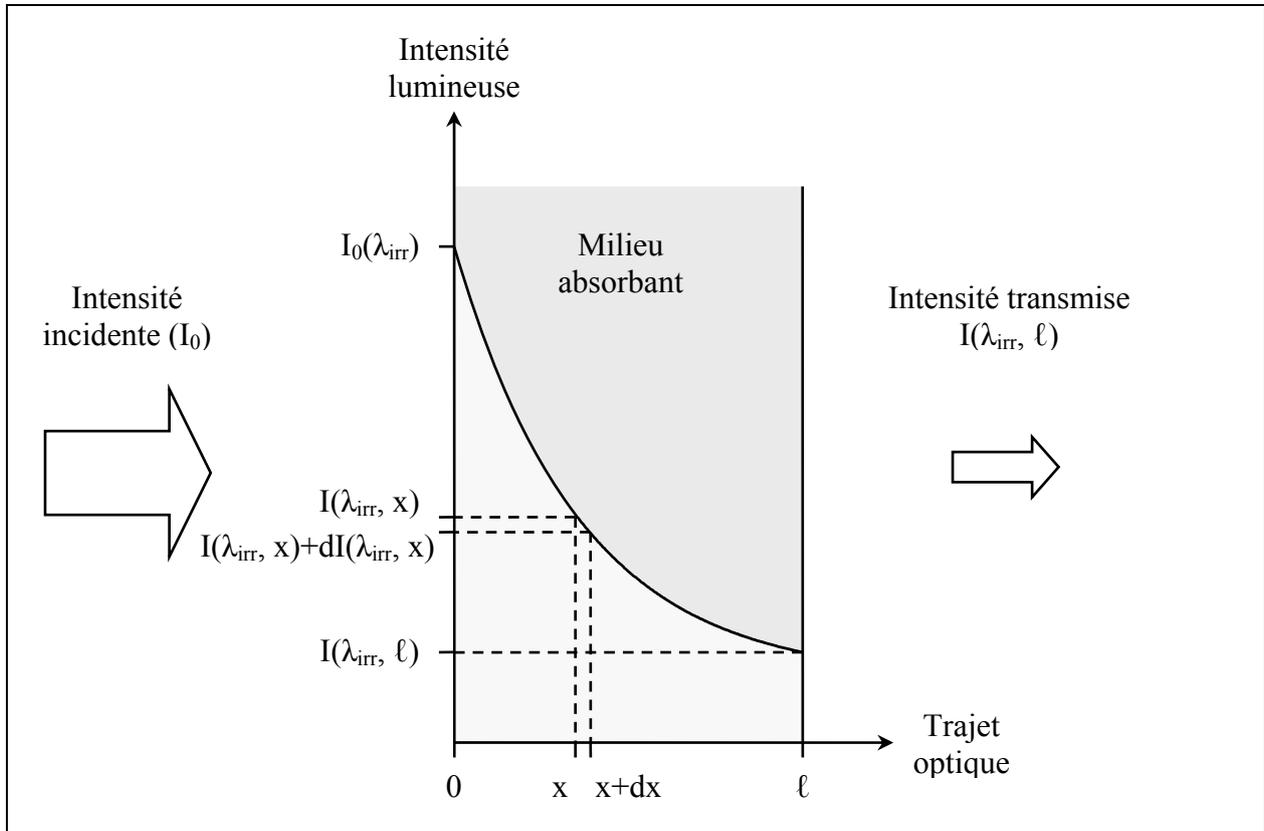


Figure 3-3 : Profil d'irradiation dans un milieu absorbant d'épaisseur ℓ supposé homogène.

En supposant que le retour thermique est négligeable, que la concentration de l'espèce B est supposée nulle ou négligeable devant celle de l'espèce A à l'instant $t=0$ et que seule l'espèce B absorbe à la longueur d'onde d'observation, une expression simplifiée du rendement quantique $\phi_{A \rightarrow B}$ est obtenue (Équation 3-4). Cette méthode, quoique rudimentaire, est simple à mettre en œuvre.

$$\phi_{A \rightarrow B} = \frac{V}{I_0 (1 - 10^{-\varepsilon_A(\lambda_{irr}) C_{tot} \ell})} \times \frac{1}{\varepsilon_B(\lambda_{obs}) \times \ell} \left(\frac{dAbs}{dt} \right)_{t=0} \quad \text{Équation 3-4}$$

Avec

$I_0(\lambda_{irr})$: intensité lumineuse incidente (en $\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$)

V : volume de la solution irradiée (en mL)

Par ailleurs, la plupart des études développées à l'état solide ont pour objectif de valider de nouveaux actinomètres, ou de présenter de nouvelles méthodes en actinométrie. C'est le cas notamment des travaux de Bunce et al.^[30-32] où la matrice polymère contenant l'actinomètre

est discrétisée en plusieurs tranches selon l'épaisseur de l'échantillon. Ensuite, après quelques approximations mathématiques, une intégration numérique en fonction de l'épaisseur et du temps d'irradiation est effectuée.

II.4 Apports de notre travail

Dans un premier temps, pour la détermination de ε_B , nous nous proposons de mettre en place une nouvelle méthode basée sur la combinaison des spectroscopies Infra-Rouge (IR) et UV-visible. En effet, la résolution plus fine des bandes en spectroscopie IR fait de celle-ci une méthode de choix pour mener une étude quantitative, contrairement à la spectroscopie UV-visible. De plus, pour une forme donnée, plusieurs bandes isolées sont spécifiques à celle-ci. Des études IR ont déjà été réalisées sur les photochromes de façon qualitative, par exemple dans le cadre des travaux d'Uchida et al. ^[36,37] dans le but de réaliser une lecture non-destructive vis-à-vis de la forme du photochrome sondée, mais peu d'études IR quantitative ont été menées en particulier sur le sujet des rendements quantiques. On peut citer les travaux de Seibold et al. ^[38] montrant la possibilité de déterminer les rendements quantiques par la spectroscopie IR en solution. Notre approche est donc novatrice, dans le sens où l'on cherche à combiner les spectroscopies IR et UV-visible pour des systèmes à l'état solide.

Pour la détermination des rendements quantiques en phase solide, la mise au point d'une méthode numérique basée sur la discrétisation de l'échantillon en tranches permettra de simuler l'évolution des proportions de forme A et B, et donc d'accéder aux valeurs des rendements quantiques en tenant compte de l'atténuation du faisceau d'irradiation. Les équations différentielles, ainsi que leur intégration dans une méthode numérique seront explicitées dans la partie V.2.1. Contrairement aux travaux de Bunce et al., les coefficients d'absorption molaire de l'espèce initiale (A dans notre cas) et du produit (correspondant à la forme B pour un système photochrome) ne sont pas supposés égaux à la longueur d'onde d'irradiation. De plus cette méthode est appliquée à un système bimoléculaire réversible, complexifiant les équations à intégrer.

III Systèmes étudiés

Dans la suite de ce manuscrit, nous allons travailler avec des diaryléthènes. Nous rappelons au lecteur que pour un diaryléthène, la forme A (ou espèce A) et la forme B (ou espèce B) sont aussi appelées respectivement forme ouverte (FO) et forme fermée (FF).

III.1 Composé **D1** en solution

Nous allons utiliser le composé **D1** pour tester en solution notre approche sur la corrélation IR/UV-visible. Historiquement, il s'agit du premier diaryléthène photochrome découvert en 1988 par M. Irie et al.^[39-41]

Le composé **D1** est soluble dans le tétrachlorure de carbone (CCl₄), solvant transparent dans la gamme IR étudiée (de 700 à 1700cm⁻¹). Dans ce même solvant, des études corrélant la spectroscopie d'absorption UV-visible et la RMN ont déjà été effectuées par Irie et al.^[39] montrant ainsi un taux de conversion proche de 60%. De plus, il a été montré que les diaryléthènes possédant des hétérocycles à 5 chaînons (les hétérocycles contenant les deux carbones réactifs) présentaient deux conformations. La première ayant une symétrie miroir est appelée la conformation parallèle, et la deuxième a une symétrie C₂: c'est la conformation antiparallèle.^[39,42]

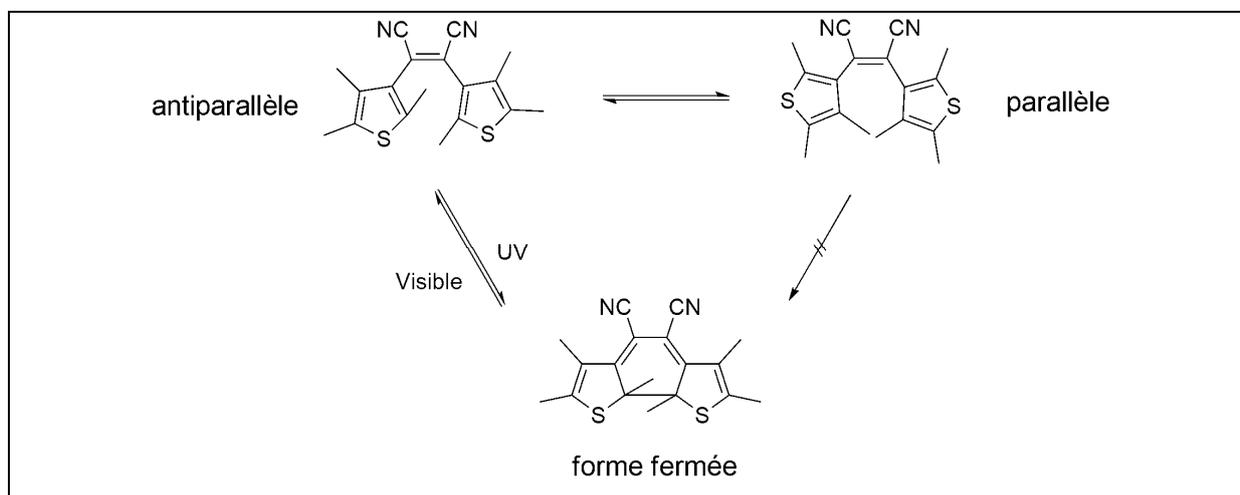


Figure 3-4: Représentation des formes ouvertes (antiparallèle et parallèle) et fermée du composé **D1**.

La proportion relative de ces deux conformations est un paramètre à prendre en compte pour avoir une réaction de photocyclisation efficace. En effet, seule la photoexcitation de la forme

antiparallèle conduit à la formation de la forme fermée (*Figure 3-4*). Généralement, quand la conformation antiparallèle est favorisée, le rendement quantique augmente.

Sur ce composé, nous allons effectuer une corrélation IR/UV-visible afin de déterminer le coefficient d'absorption molaire de la forme fermée. Ensuite, une corrélation RMN/UV-visible sera réalisée pour valider notre nouvelle approche. Pour effectuer ces corrélations, nous avons été confrontés à des problèmes de concentrations. En effet, les différentes techniques nécessitent des concentrations qui parfois diffèrent de plusieurs ordres de grandeur. Nous avons mis au point les protocoles expérimentaux présentés aux *Figure 3-5* et *Figure 3-6*.

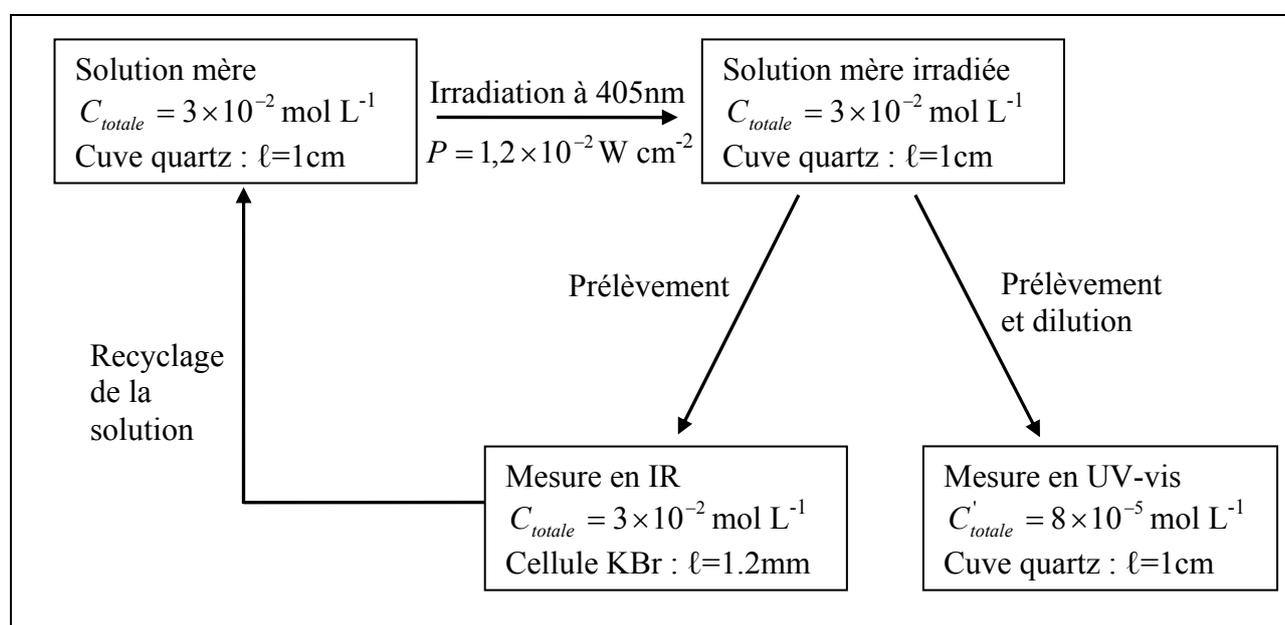


Figure 3-5 : Protocole expérimental utilisé lors de la corrélation des mesures IR et UV-vis pour le composé **D1** en solution dans le tétrachlorure de carbone (CCl_4).

La *Figure 3-5* présente le protocole expérimental utilisé pour effectuer la corrélation IR/UV-visible. Comme mentionné précédemment, malgré sa toxicité, le solvant retenu pour faire les études est le CCl_4 du fait de sa faible absorption dans les zones d'intérêt en spectroscopie IR et UV-visible.

3mL d'une solution mère du composé **D1** sont irradiés à 405nm sous agitation. A chaque temps t d'irradiation, deux prélèvements de la solution mère sont effectués. Le premier prélèvement est utilisé directement pour enregistrer un spectre IR. Le deuxième prélèvement est d'abord dilué, puis sondé en absorption UV-visible. En effet, les coefficients d'absorption molaire en IR étant généralement 10 à 10^3 fois plus faible que les coefficients d'absorption

molaire en absorption UV-visible, les solutions utilisées pour la spectroscopie IR sont trop concentrées pour des mesures en absorption UV-visible. Les prélèvements de solutions mesurées en IR sont ensuite réinjectés dans la solution mère, afin de conserver un volume suffisant de solution tout au long de l'irradiation.

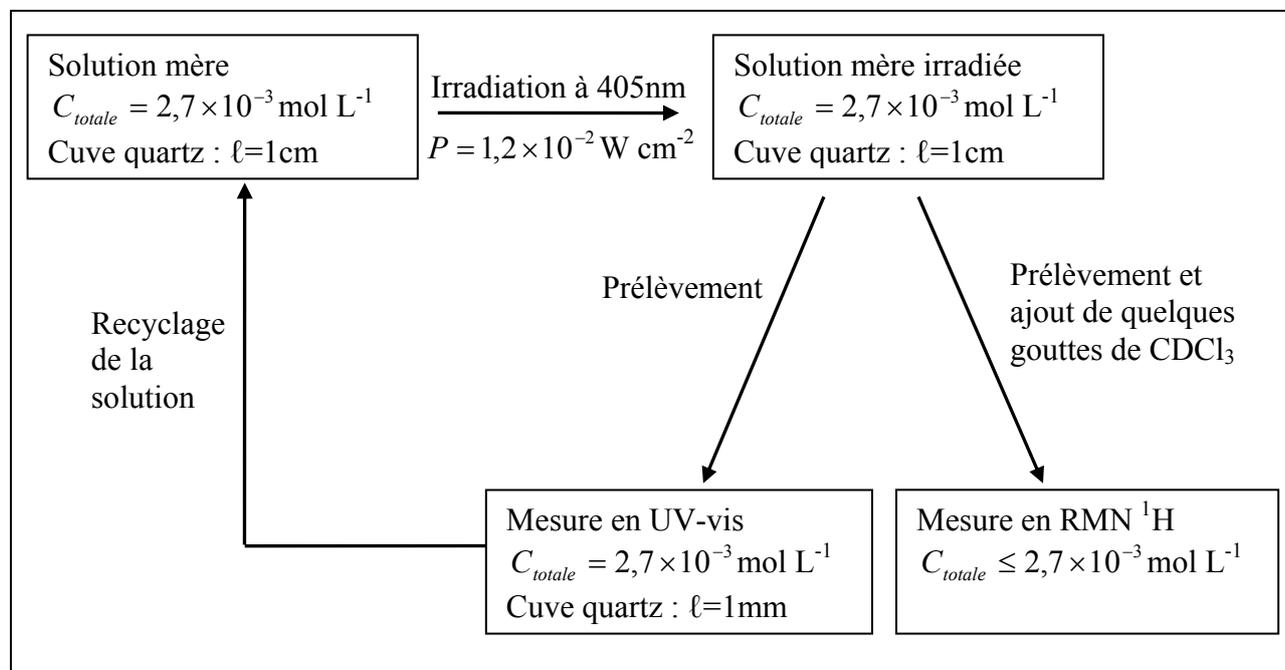


Figure 3-6 : Protocole expérimental utilisé lors de la corrélation des mesures RMN et UV-vis pour le composé **D1** en solution dans le CCl_4 . Pour les mesures en RMN ^1H , quelques gouttes de chloroforme deutéré (CDCl_3) sont ajoutées.

La Figure 3-6 présente le protocole expérimental utilisé pour effectuer la corrélation RMN/UV-visible. Les études ont été réalisées dans le CCl_4 .

3mL d'une solution mère du composé **D1** sont irradiés à 405nm sous agitation. A chaque temps t d'irradiation, deux prélèvements de la solution mère sont effectués. Le premier prélèvement est utilisé directement pour enregistrer un spectre d'absorption UV-visible. Pour enregistrer un spectre RMN ^1H , quelques gouttes de chloroforme deutéré sont ajoutées au deuxième prélèvement pour permettre la mesure (lock et référence).

Comme précédemment, le premier prélèvement est réinjecté dans la solution mère afin de conserver un volume suffisant de solution au cours de l'irradiation.

III.2 Composé **D2** à l'état solide

Pour le composé **D2** la corrélation IR/UV-visible en solution n'a pu être réalisée en raison d'un problème de solubilité dans CCl_4 . Ce composé ne présentant pas de retour

thermique, une étude par chromatographie pourrait être réalisée pour déterminer la proportion de forme ouverte et fermée dans un mélange. Néanmoins, dans ce manuscrit, notre objectif est de déterminer le coefficient d'absorption molaire de la forme fermée à l'état solide de ce composé par une corrélation IR/UV-visible.

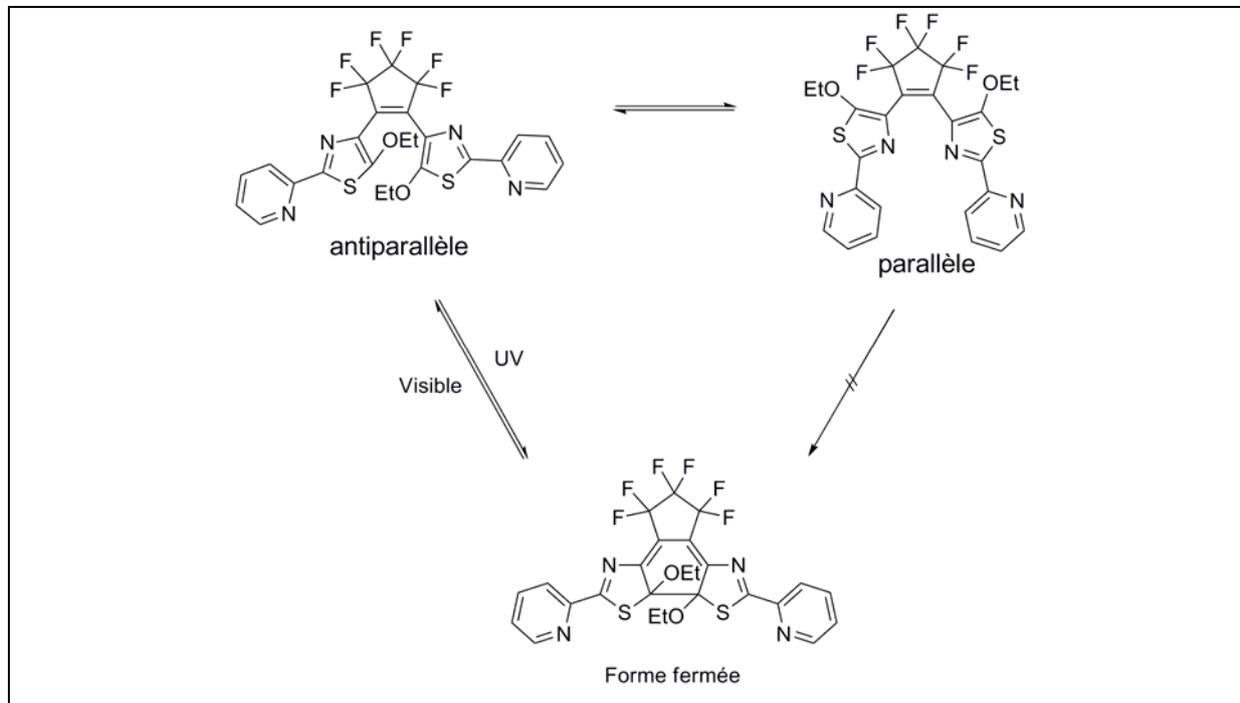


Figure 3-7: Représentation des formes ouvertes (antiparallèle et parallèle) et fermée du composé **D2**.

Comme pour le composé **D1**, ce composé présente deux conformations avant cyclisation (Figure 3-7). A l'état solide, la résolution de la structure cristallographique montre que toutes les molécules du cristal sont en conformation antiparallèle. Ce point sera discuté plus amplement lors de la comparaison des rendements quantiques à l'état solide, en solution, et sous forme de nanoparticules dans le chapitre 4.

Par ailleurs, Maurel et al. ont réalisé une étude théorique du composé **D2** basée sur des calculs TD-DFT qui met en évidence la présence de deux conformères pour la forme fermée (Figure 3-8).^[43] L'un des conformères appelé conformère Gauche Gauche (GG), du fait de la position du groupement éthoxy par rapport au thiazole, présente un maximum d'absorption à 613nm. Le deuxième conformère nommé Gauche Anti (GA) a son maximum d'absorption à 571nm (Figure 3-8).

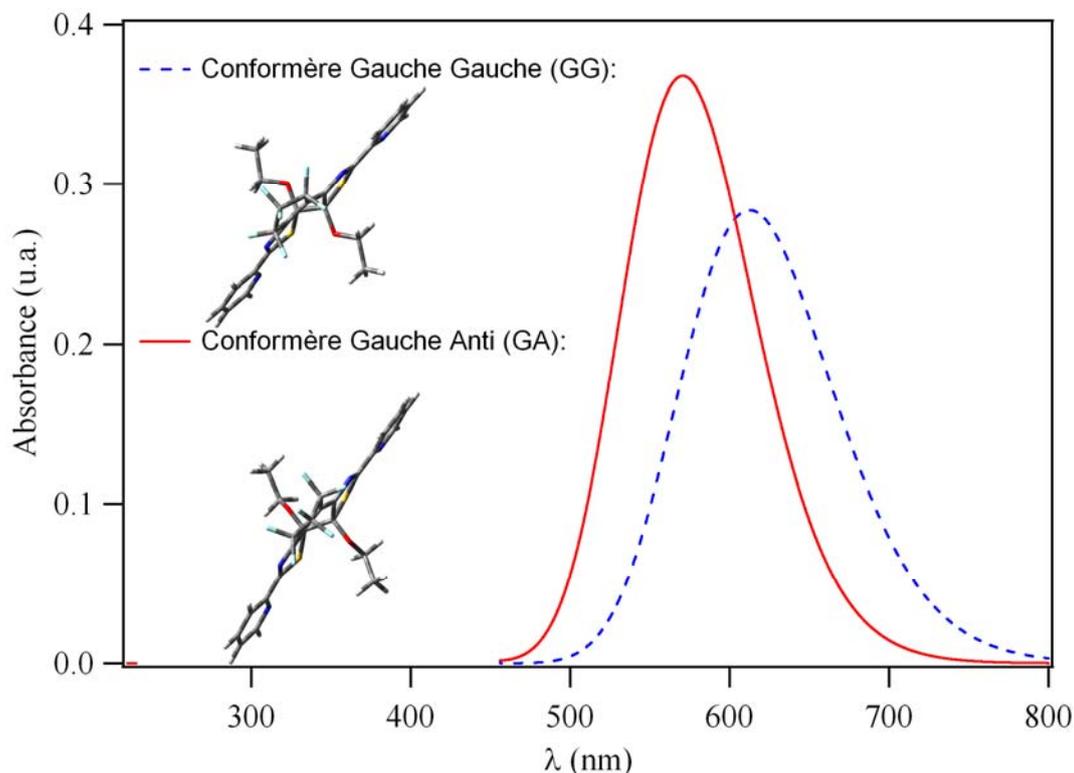


Figure 3-8 : Spectres d'absorption UV-visible théoriques des deux conformères de la forme fermée du composé **D2** (Gaussian 03, TD-DFT, fonctionnelle B3LYP/6-31G (d,p)).

Une caractéristique importante du composé **D2** est la présence de groupements éthoxy sur les atomes de carbone réactifs. Sur des composés analogues (des diathiazolyléthènes), Irie et al. ont montré que l'introduction de groupements méthoxy sur les deux carbones impliqués dans la réaction engendrait une diminution du rendement quantique dans le sens B vers A d'un facteur 100, sans affecter le rendement quantique de la réaction de photocyclisation (de A vers B).^[44]

Caractérisation de l'échantillon

Une fois le film de photochrome déposé sous vide, l'épaisseur est déterminée à l'aide de la microscopie à force atomique (AFM). Des mesures sur les bords du dépôt, et au centre de l'échantillon, ont permis d'estimer son épaisseur à 240nm (Figure 3-9). La concentration molaire du film est estimée à partir des données cristallographiques obtenues sur la forme ouverte du composé **D2** (Annexe 3-1), notamment à partir de la masse volumique déduite des différents paramètres de maille. Pour le film étudié, la concentration est donc obtenue selon l'équation suivante :

$$C_0 = \frac{n}{V} = \frac{\rho}{M} = \frac{1.59}{584} = 2.74 \text{ mol L}^{-1}$$

Équation 3-5

Avec

V : volume de l'échantillon (en L)

n : quantité de matière contenue dans le volume V (en mol)

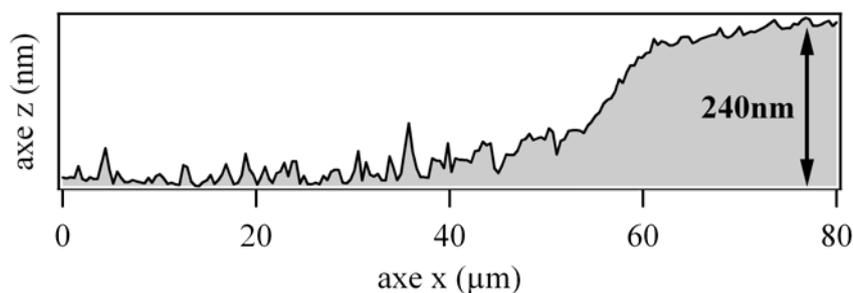
M : masse molaire (en g mol⁻¹) ρ : masse volumique (en g L⁻¹)

Figure 3-9 : Profil mesuré par AFM d'un film mince du composé **D2** déposé sous vide sur un substrat de KBr.

Finalement, le *Tableau 3-1* récapitule les différentes méthodes que nous avons mises en oeuvre pour accéder aux paramètres photochimiques recherchés.

| | D1 en solution | D2 en solution | D2 à l'état solide |
|---|---|----------------------------|--|
| Coefficient d'absorption de la forme fermée | Corrélation RMN/UV-visible Corrélation IR/UV-visible | Chromatographie | Corrélation IR/UV-visible |
| Rendement quantique | Modèle homogène (solution) | Modèle homogène (solution) | Modèle hétérogène (échantillon solide) |

Tableau 3-1 : Méthodes envisagées selon l'état physique du matériau pour obtenir les coefficients d'absorption molaire de la forme fermée des composés **D1** et **D2** et les rendements quantiques de la réaction photochrome.

IV Etude du composé **D1** en solution : résultats expérimentaux

IV.1 Détermination de ε_B

IV.1.1 Corrélation entre les spectroscopies IR et UV-visible

Afin de minimiser les imprécisions éventuelles dues aux dilutions nécessaires pour les études en spectroscopie UV-visible (*Figure 3-5*), nous allons privilégier une méthode ratiométrique, c'est-à-dire effectuer le rapport d'absorbances mesurées à deux longueurs d'onde distinctes.

*Les différentes étapes du calcul à travers l'exemple du composé **D1** dans CCl_4*

En appliquant la loi de Beer-Lambert à un temps t d'irradiation et à deux longueurs d'onde d'observation $\lambda_{\text{obs}1}=357\text{nm}$ et $\lambda_{\text{obs}2}=512\text{nm}$ dans le cas du CCl_4 , on obtient :

$$\text{Abs}(357\text{nm})_t = C_{\text{tot}} \times \ell \times (X_t \varepsilon_B(357\text{nm}) + (1 - X_t) \varepsilon_A(357\text{nm})) \quad \text{Équation 3-6}$$

$$\begin{aligned} \text{Abs}(512\text{nm})_t &= C_{\text{tot}} \times \ell \times (X_t \varepsilon_B(512\text{nm}) + (1 - X_t) \varepsilon_A(512\text{nm})) \\ &= C_{\text{tot}} \times \ell \times X_t \varepsilon_B(512\text{nm}) \end{aligned} \quad \text{Équation 3-7}$$

Avec

$\text{Abs}(357\text{nm})_t$: Absorbance à 357nm après un temps t d'irradiation

$\text{Abs}(512\text{nm})_t$: Absorbance à 512nm après un temps t d'irradiation

X_t : fraction de l'espèce B à un instant t d'irradiation

$\varepsilon_A(\lambda \text{ nm})$ et $\varepsilon_B(\lambda \text{ nm})$: respectivement coefficients d'absorption molaires de la forme A et de la forme B à la longueur d'onde λ . $\varepsilon_A(512\text{nm})$ est nul.

Dans le CCl_4 , les longueurs d'onde d'observation sélectionnées correspondent respectivement aux maxima locaux d'absorption de la forme fermée du composé **D1** dans la région située entre 300 et 400nm et la région située entre 450 et 650nm.

En combinant les Équation 3-6 et Équation 3-7, on obtient :

$$\begin{aligned} \frac{\text{Abs}(357\text{nm})_t}{\text{Abs}(512\text{nm})_t} &= \frac{X_t \varepsilon_B(357\text{nm}) + (1 - X_t) \varepsilon_A(357\text{nm})}{X_t \varepsilon_B(512\text{nm})} \\ &= \frac{\varepsilon_B(357\text{nm})}{\varepsilon_B(512\text{nm})} + \frac{(1 - X_t) \varepsilon_A(357\text{nm})}{X_t \varepsilon_B(512\text{nm})} \end{aligned} \quad \text{Équation 3-8}$$

Ainsi, en traçant le rapport $\frac{\text{Abs}(357\text{nm})_t}{\text{Abs}(512\text{nm})_t} = f\left(\frac{1 - X_t}{X_t}\right)$, les valeurs des coefficients d'absorption molaires de la forme B aux longueurs d'onde d'observation sont accessibles via

la pente et l'absorbance à l'origine. En effet, la forme A du composé étant isolable, il est possible d'obtenir le coefficient d'absorption molaire quelle que soit la longueur d'onde (voir *Figure 3-14*).

Choix des bandes en IR

Pour pouvoir déterminer la fraction X_t de forme B induite au cours de l'irradiation à 405nm, nous avons vu qu'il est nécessaire de choisir des bandes d'absorption isolées afin d'éviter le problème de superposition des bandes des deux formes observé en absorption UV-visible (*Figure 3-2*). De plus, il est également important de suivre une bande dont l'intensité diminue au cours du temps d'irradiation. En effet, avant irradiation, la forme A est la seule espèce présente en solution, la fraction X_t de forme B est donc de 0%. Ainsi, si on suppose que la forme B ne possède aucune bande à cette endroit, nous pouvons calculer le pourcentage correspondant à la phototransformation de la forme A et donc en déduire la fraction X_t de forme B photoinduite à chaque instant t de l'irradiation.

La *Figure 3-10* présente l'évolution des spectres d'absorption IR du composé **D1** au cours de l'irradiation à 405nm. Le premier spectre ($t=0\text{min}$) correspond à la signature spectrale de la forme A seule. Sous irradiation UV, de nombreuses bandes apparaissent, mais seules 3 bandes diminuent dans la région $800\text{-}1600\text{cm}^{-1}$.

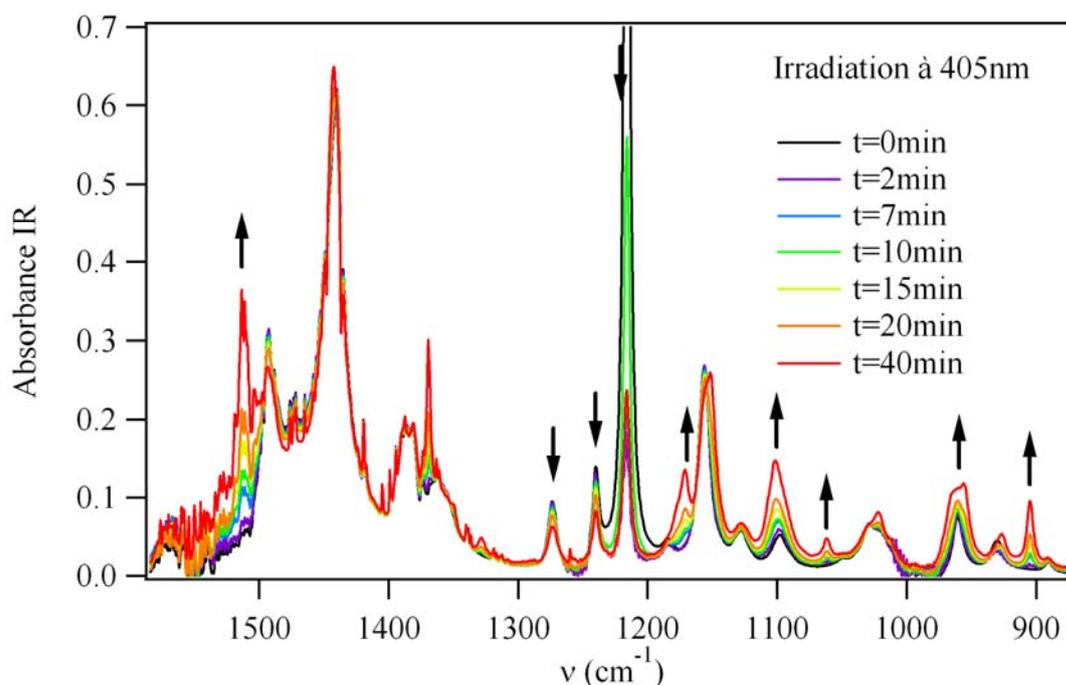


Figure 3-10 : Evolution des spectres d'absorption IR du composé **D1** lors d'une irradiation à 405nm ($P=1,2 \times 10^{-2} \text{W cm}^{-2}$; $C=3 \times 10^{-2} \text{mol L}^{-1}$).

La bande positionnée à 1215cm^{-1} est très intense, mais en raison d'un problème de sensibilité du détecteur (saturation), la précision sur les mesures n'est pas correcte. Ainsi, les deux bandes caractéristiques de la forme A retenues pour faire les analyses sont situées à 1240cm^{-1} et 1274cm^{-1} . En s'appuyant sur des calculs DFT, la bande à 1240cm^{-1} est attribuée à un mode de vibration de la double liaison C=C portant les groupements cyano et la bande à 1274cm^{-1} est attribuée à un mode de vibration d'une liaison C-C du thiophène (Annexe 2-I.1). En s'appuyant sur ces deux bandes, le facteur X_t est déterminé à chaque instant de la réaction (Tableau 3-2).

Parallèlement, des mesures en absorption UV-visible (Figure 3-11) ont été réalisées (Figure 3-5). Au cours de l'irradiation à 405nm , deux bandes caractéristiques de la forme B (forme fermée) apparaissent respectivement à 357nm et 512nm (Figure 3-11).

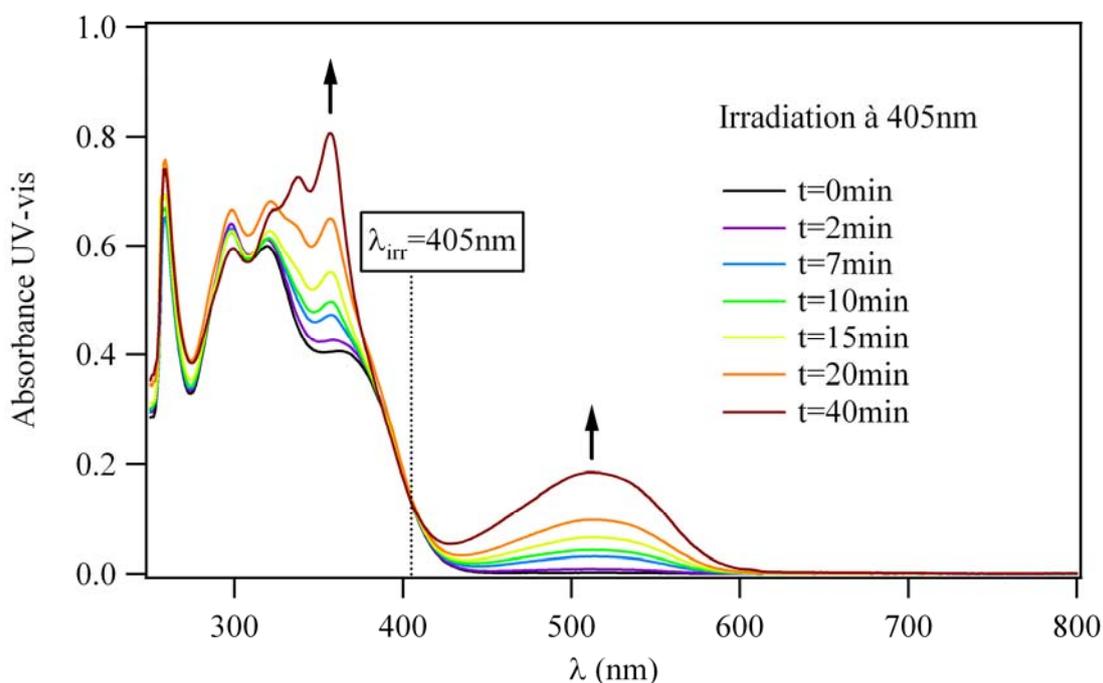


Figure 3-11 : Evolution des spectres d'absorption UV-visible du composé **D1** lors d'une irradiation à 405nm ($P=1,2\times 10^{-2}\text{W cm}^{-2}$; $C=8\times 10^{-5}\text{mol L}^{-1}$).

Corrélation entre les spectres d'absorption UV-visible et IR

Le point essentiel de cette étude consiste à relier les données IR et UV-visible d'un même échantillon irradié dans des conditions identiques. L'ensemble des études (détermination des coefficients d'absorption molaire et des rendements quantiques) pourrait être réalisé en tenant compte uniquement de la spectroscopie IR. Toutefois, notre objectif est de pouvoir suivre un système photochrome en spectroscopie d'absorption UV-visible et ceci pour des raisons pratiques. En effet, l'étude des échantillons en UV-visible est facile à mettre en œuvre surtout

à l'état solide. De plus, outre le prix élevé, et la sensibilité importante à l'humidité des substrats KBr, l'utilisation de ces derniers ne permet pas (facilement) de fonctionnaliser la surface, contrairement à un substrat de verre. Dans notre cas, cette fonctionnalisation est nécessaire comme nous le verrons dans le dernier chapitre de ce manuscrit.

La corrélation IR/UV-vis peut s'effectuer de façon directe, en traçant l'absorbance IR en fonction de l'absorbance UV-vis, pour chaque temps d'irradiation (*Figure 3-12*). Elle peut se faire également de façon ratiométrique en utilisant l'Équation 3-8 (*Figure 3-13*).

La corrélation directe permet de vérifier rapidement la qualité des mesures expérimentales, et parfois de privilégier une bande par rapport à une autre. Prenons l'exemple des corrélations IR/UV-vis présentées en *Figure 3-12*. L'étude de la corrélation IR/UV-vis, mettant en jeu la bande IR à 1240cm^{-1} et la bande UV-vis à 512nm (*Figure 3-12a*), permet de constater que le premier point de la corrélation correspond à une absorbance IR surestimée ou à une absorbance UV-vis sous-estimée.

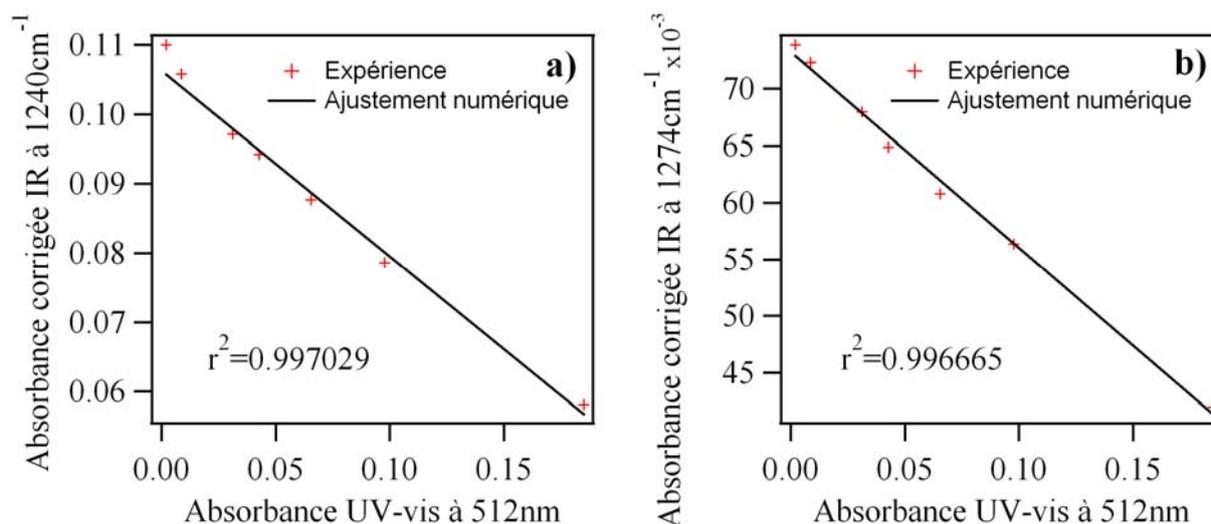


Figure 3-12 : Corrélation des spectres d'absorption IR et UV-visible du composé **D1** au cours de l'irradiation à 405nm . a) Corrélation entre la bande IR à 1240cm^{-1} corrigée et la bande UV-vis à 512nm . b) Corrélation entre la bande IR à 1274cm^{-1} corrigée et la bande UV-vis à 512nm .

En analysant plus précisément la bande IR à 1240cm^{-1} , nous observons que les deux premiers points sont affectés par la proximité de la bande intense centrée à 1215cm^{-1} (*Figure 3-10* et *Annexe 4-1*) entraînant une surestimation de l'absorbance. Pour les points correspondant à des temps d'irradiation supérieurs, le biais est négligeable. Pour ajuster numériquement cette corrélation, nous avons donc décidé de prendre en compte tous les points excepté le premier. Une correction est ensuite appliquée à l'ensemble des points pour tenir compte du fond continu présent dans les spectres. Cette correction correspond à la soustraction de l'ensemble

des spectres IR à différents temps d'irradiation par une constante (0,0245 dans le cas de la corrélation faisant intervenir la bande à 1240cm^{-1} , voir Annexe 4-1). On obtient ainsi la corrélation IR/UV corrigée présentée en *Figure 3-12a*. Les détails de la correction sont explicités en Annexe 4-1. Un traitement analogue est effectué sur la corrélation IR/UV-vis présentée en *Figure 3-12b*. Ainsi la fraction de la forme B, $X(1240\text{cm}^{-1})_t$ et $X(1274\text{cm}^{-1})_t$, déterminée via ces jeux de données, est obtenue à chaque instant t. Nous en tirons une valeur X_t^{moy} , qui est la moyenne arithmétique des deux valeurs expérimentales.

| Temps d'irradiation (min) | $\frac{Abs(357nm)}{Abs(512nm)}$ | $X(1240\text{cm}^{-1})_t$ | $X(1274\text{cm}^{-1})_t$ | X_t^{moy} | $\frac{1 - X_t^{moy}}{X_t^{moy}}$ |
|---------------------------|---------------------------------|---------------------------|---------------------------|-------------|-----------------------------------|
| 0 | - | 0 | 0 | 0 | - |
| 2 | 50 | 0,7 | 2 | 1,35 | 73 |
| 7 | 15,2 | 8,8 | 8 | 8,4 | 11 |
| 10 | 11,6 | 11,6 | 12,2 | 11,9 | 7,4 |
| 15 | 8,4 | 17,7 | 17,7 | 17,7 | 4,6 |
| 20 | 6,7 | 26,2 | 23,7 | 25 | 3 |
| 40 | 4,4 | 45,4 | 43,2 | 44,3 | 1,3 |

Tableau 3-2 : Evolution du rapport d'absorbance $\frac{Abs(357nm)}{Abs(512nm)}$ et de la fraction de la forme B du composé **D1** ($X(1240\text{cm}^{-1})_t$ et $X(1274\text{cm}^{-1})_t$) au cours de l'irradiation à 405nm.

En utilisant les valeurs du *Tableau 3-2* et l'Équation 3-8, la régression linéaire présentée en *Figure 3-13* est obtenue. Les deux premiers points ont été écartés : le premier point parce qu'il n'est pas défini, et le second en raison d'une erreur importante induite par le biais de la bande à 1215cm^{-1} .

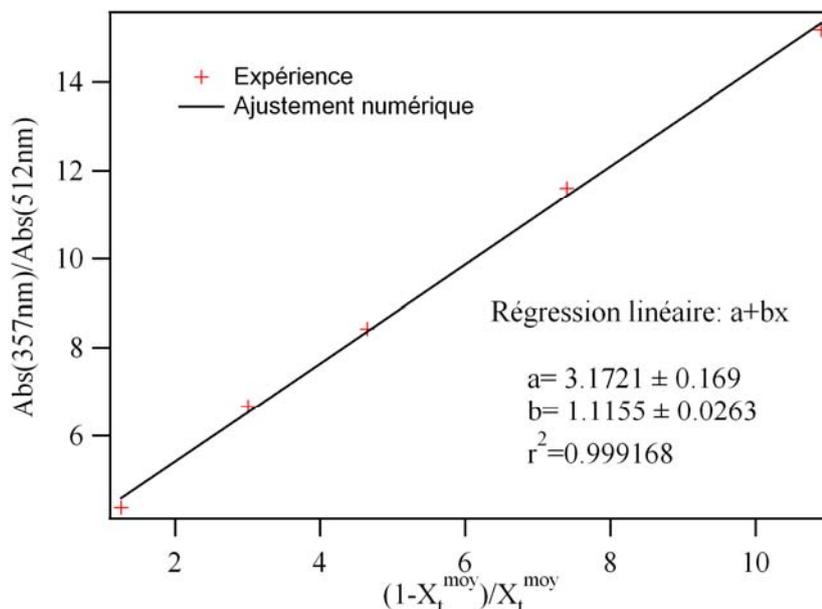


Figure 3-13 : Rapport de l'absorbance à 357nm sur celle à 512nm en fonction du paramètre $\frac{1 - X_t^{moy}}{X_t^{moy}}$ relatif à la fraction de la forme B déterminée par spectroscopie IR.

Si l'on reporte les valeurs de l'ordonnée à l'origine et de la pente trouvée grâce à la régression linéaire dans l'Équation 3-8, on obtient le système suivant :

$$\frac{\varepsilon_B(357nm)}{\varepsilon_B(512nm)} = 3,17 \quad \text{Équation 3-9}$$

$$\frac{\varepsilon_A(357nm)}{\varepsilon_B(512nm)} = 1,12 \quad \text{Équation 3-10}$$

Le coefficient d'absorption molaire de la forme A dans le CCl_4 ayant été déterminé à toute longueur d'onde (Figure 3-14), les coefficients d'absorptions molaires de la forme B à 357 et 512 nm sont facilement déductibles des Équation 3-9 et Équation 3-10; ils sont respectivement égaux à 14270 et 4500 $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ (Tableau 3-4). En s'appuyant ensuite sur la valeur du coefficient d'absorption molaire de la forme fermée à 512nm, sur la concentration de la solution, et sur la fraction de la forme fermée à un temps d'irradiation, les coefficients d'absorption molaire de la forme fermée peuvent être déduits quelque soit la longueur d'onde (Figure 3-14).

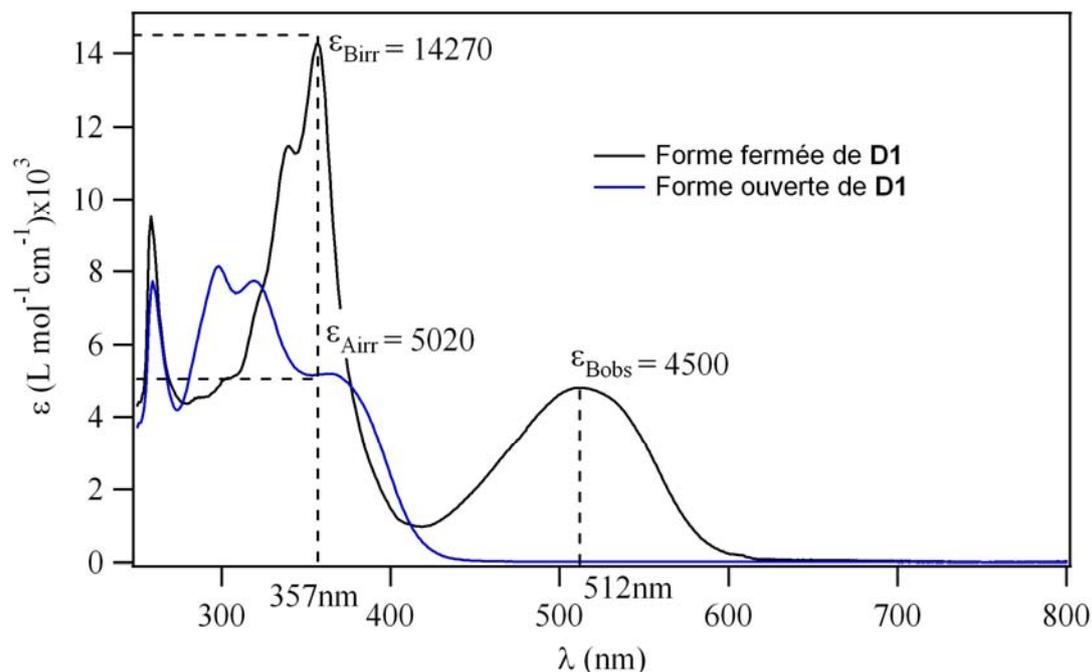


Figure 3-14 : Spectres d'absorption des formes ouverte et fermée du composé **D1** dans le CCl_4 . L'axe des ordonnées donne les valeurs de coefficients d'absorption molaires.

IV.1.2 Corrélation entre les spectroscopies RMN et UV-visible

Afin de vérifier les valeurs obtenues par la corrélation IR/UV-visible, les coefficients d'absorption molaire de la forme B ont également été déterminés par corrélation RMN/UV-visible.

Choix des bandes en RMN (CCl_4)

Les Figure 3-15 et Figure 3-16 présentent respectivement l'évolution des spectres RMN et d'absorption UV-visible au cours de l'irradiation à 405nm. A $t=0$ min, le composé **D1** est sous sa forme ouverte. D'après des études RMN dans CCl_4 ,^[39] le composé **D1** est majoritairement sous sa forme ouverte cis. De plus, le dédoublement de plusieurs pics entre 1,8 et 2,5ppm avant irradiation est la signature de l'existence de deux conformères de l'isomère cis (Figure 3-4). L'un des conformères présente des cycles thiophènes en symétrie miroir (parallèle), tandis que le second conformère présente des thiophènes possédant une symétrie C_2 (antiparallèle). Les larges pics dans cette région s'expliquent par l'interconversion des deux conformères qui est induite par la rotation des cycles thiophènes.

Nous avons retenu les bandes B1 et B2 attribuées à la forme ouverte, ainsi que la bande B3 attribuée à la forme fermée du composé **D1** (Figure 3-15) pour déterminer la fraction X_t de la forme fermée à chaque instant t .

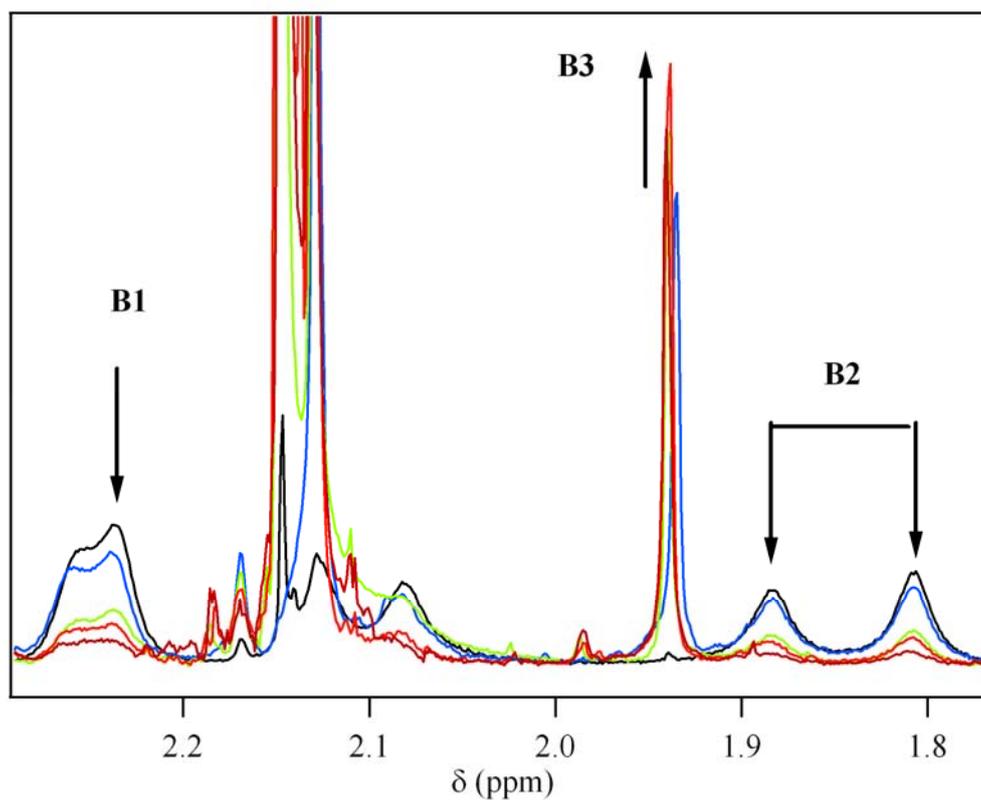


Figure 3-15 : Evolution des spectres RMN ^1H du composé **D1** au cours d'une irradiation à 405nm dans CCl_4 ($P=1,2\times 10^{-2}\text{W cm}^{-2}$; $C\leq 2,7\times 10^{-3}\text{mol L}^{-1}$).

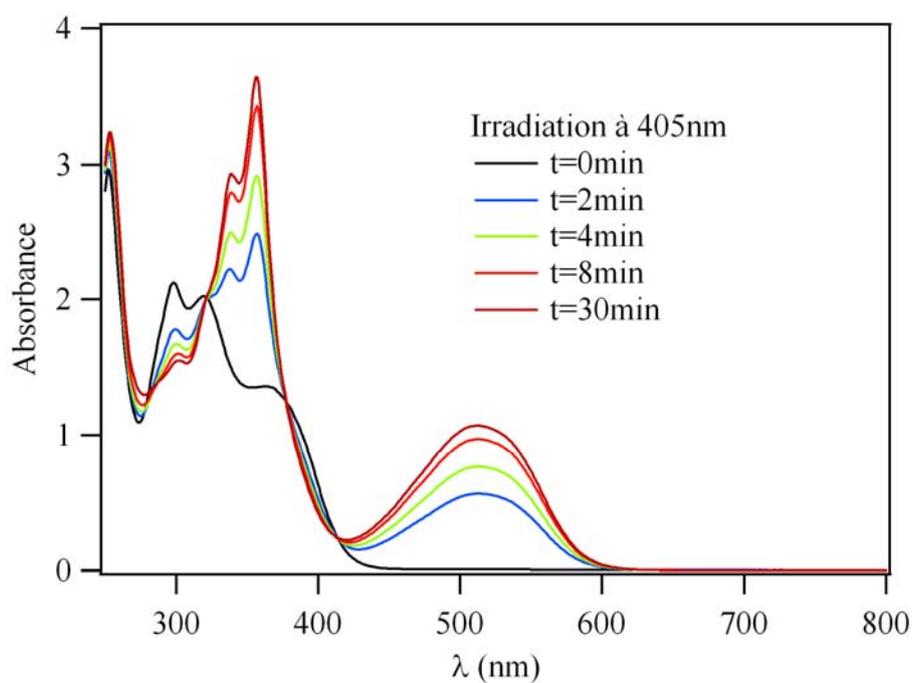


Figure 3-16 : Evolution des spectres d'absorption UV-visible du composé **D1** au cours d'une irradiation à 405nm dans CCl_4 ($P=1,2\times 10^{-2}\text{W cm}^{-2}$; $C=2,7\times 10^{-3}\text{mol L}^{-1}$).

La fraction X_t est définie telle que :

$$X_t^{B1} = \frac{\text{Aire_B3}}{\text{Aire_B3} + \text{Aire_B1}}$$

$$X_t^{B2} = \frac{\text{Aire_B3}}{\text{Aire_B3} + \text{Aire_B2}}$$

Équation 3-11

avec :

X_t^{B1} : la fraction de la forme fermée calculée à partir des intégrations des bandes B1 et B3

X_t^{B2} : la fraction de la forme fermée calculée à partir des intégrations des bandes B2 et B3

Aire_B1 : l'intégration de la bande B1

Aire_B2 : l'intégration de la bande B2

Aire_B3 : l'intégration de la bande B3

Chaque B_x correspond à 3H.

A partir des fractions X_t^{B1} et X_t^{B2} , la fraction X_t^{moy} est obtenue. Les valeurs expérimentales et les expressions utilisées dans l'Équation 3-8 sont reportées dans le *Tableau 3-3*.

| Temps d'irradiation (min) | $\frac{Abs(357nm)}{Abs(512nm)}$ | X_t^{B1} | X_t^{B2} | X_t^{moy} | $\frac{1 - X_t^{moy}}{X_t^{moy}}$ |
|---------------------------|---------------------------------|------------|------------|-------------|-----------------------------------|
| 0 | - | 0 | 0 | 0 | - |
| 2 | 4,40 | 0,50 | 0,40 | 0,45 | 1,22 |
| 4 | 3,82 | 0,70 | 0,57 | 0,64 | 0,56 |
| 8 | 3,53 | 0,78 | 0,63 | 0,71 | 0,41 |
| 30 | 3,40 | 0,91 | 0,83 | 0,87 | 0,15 |

Tableau 3-3 : Evolution du rapport d'absorbance $\frac{Abs(357nm)}{Abs(512nm)}$ et de la fraction de la forme

B du composé **D1** (X_t^{B1} et X_t^{B2}) au cours de l'irradiation à 405nm.

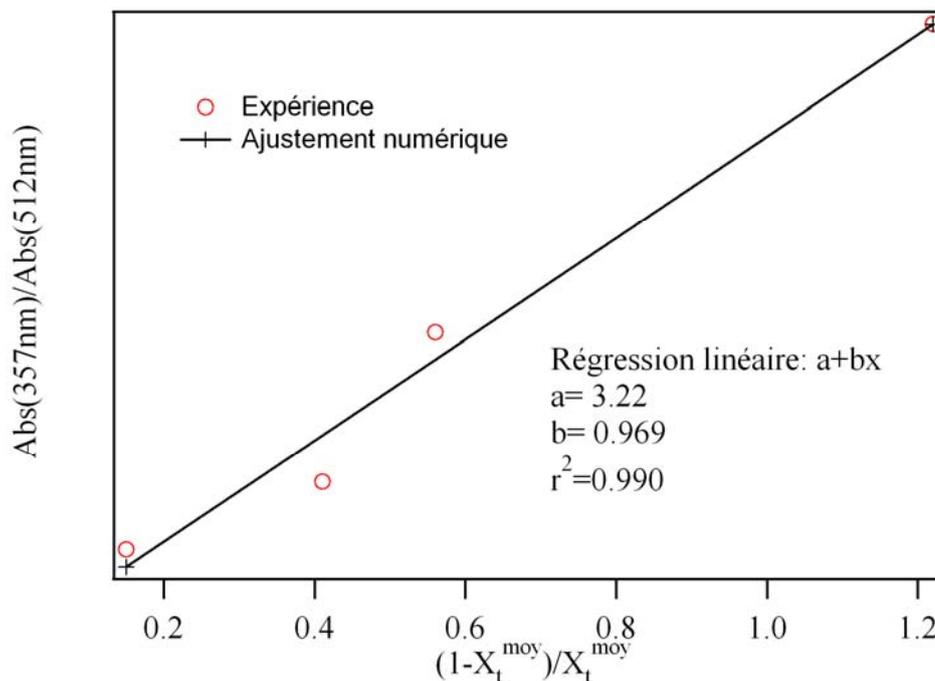


Figure 3-17 : Rapport de l'absorbance à 357nm sur celle à 512nm en fonction du paramètre $\frac{1 - X_t^{moy}}{X_t^{moy}}$ relatif à la fraction de la forme B déterminée par RMN (CCl₄).

En utilisant les valeurs du *Tableau 3-3* et l'Équation 3-8, la régression linéaire présentée en *Figure 3-17* est obtenue. Si l'on reporte les valeurs de l'ordonnée à l'origine et de la pente trouvée grâce à la régression linéaire dans l'Équation 3-8, on obtient le système suivant :

$$\frac{\varepsilon_B(357nm)}{\varepsilon_B(512nm)} = 3,22 \quad \text{Équation 3-12}$$

$$\frac{\varepsilon_A(357nm)}{\varepsilon_B(512nm)} = 0,969 \quad \text{Équation 3-13}$$

Comme précédemment les différentes valeurs des coefficients d'absorption molaire du composé **D1** sont déduites aisément des Équation 3-12 et Équation 3-13. Ces valeurs sont répertoriées dans le *Tableau 3-4*.

IV.1.3 Comparaison des valeurs obtenues du coefficient d'absorption molaire via les deux corrélations

Les valeurs des coefficients d'absorption molaire déterminées par les deux méthodes de corrélation IR/UV-visible et RMN/UV-visible sont répertoriées dans le *Tableau 3-4*.

| λ (nm) | * ϵ_A^λ (L mol ⁻¹ cm ⁻¹) | ** ϵ_B^λ (L mol ⁻¹ cm ⁻¹) | *** ϵ_B^λ (L mol ⁻¹ cm ⁻¹) |
|----------------|---|--|---|
| 357 | 5020 | 14270 | 16680 |
| 405 | 1650 | 1080 | 1330 |
| 512 | 0 | 4500 | 5180 |
| 547 | 0 | 3380 | 3680 |

Tableau 3-4 : Coefficients d'absorption molaire des formes A (forme ouverte) et B (forme fermée) du composé **D1** dans CCl₄.

* les valeurs sont déduites de la *Figure 3-14*.

** les valeurs sont déduites de la corrélation IR/UV-vis.

*** les valeurs sont déduites de la corrélation RMN/UV-vis.

D'après les valeurs présentées dans le *Tableau 3-4* les corrélations IR/UV-visible et RMN/UV-visible permettent l'obtention de valeurs comparables pour les coefficients d'absorption molaires de la forme fermée du composé **D1**. Des valeurs légèrement plus élevées sont observées dans le cas de la corrélation RMN/UV-visible, mais la différence reste inférieure à 15% par rapport à la valeur moyenne déterminée par les deux méthodes. Pour la détermination des rendements quantiques, nous utiliserons les valeurs issues de la corrélation IR/UV-visible.

IV.2 Détermination des rendements quantiques de **D1**

Dans cette partie, nous allons déterminer les rendements quantiques grâce à la modélisation d'un milieu homogène à travers l'exemple du composé **D1** dans le CCl₄. Dans un premier temps, nous expliquerons notre démarche et donc les hypothèses sous-tendant notre approche pour la modélisation d'un tel milieu.

IV.2.1 Principe du programme en solution

L'analyse numérique d'un système photochrome bimoléculaire AB(2 ϕ) en milieu homogène repose sur les Équation 3-1 et Équation 3-2 données en début de chapitre.

$$\frac{dC_A(t)}{dt} = -\frac{dC_B(t)}{dt} = \phi_{B \rightarrow A} I_B^{abs}(\lambda_{irr}, t) - \phi_{A \rightarrow B} I_A^{abs}(\lambda_{irr}, t) \quad \text{Équation 3-1}$$

$$I_i^{abs}(\lambda_{irr}, \ell, t) = \frac{C_i(t) \times \varepsilon_i(\lambda_{irr})}{\sum_j C_j(t) \times \varepsilon_j(\lambda_{irr})} I_0 \left(1 - 10^{-\left(\sum_j C_j(t) \times \varepsilon_j(\lambda_{irr}) \right) \ell} \right) \quad \text{Équation 3-2}$$

La première équation exprime la variation temporelle de la concentration des espèces A et B en fonction des intensités absorbées et la deuxième exprime les intensités absorbées par les espèces A et B au cours du temps en fonction des concentrations. Nous avons donc ici un système de deux couples d'équations différentielles faisant intervenir deux couples d'inconnues (C_A et C_B d'une part, I_A^{Abs} et I_B^{Abs} d'autre part). Ensuite la programmation d'un algorithme itératif à partir des équations différentielles et la connaissance des différents paramètres photophysiques impliqués (notamment les coefficients d'absorption molaires) permettent de simuler l'évolution de l'absorbance en fonction du temps d'irradiation. En utilisant une fonction d'ajustement aux moindres carrés automatique, les paramètres inconnus, en l'occurrence les rendements quantiques, sont optimisés afin d'obtenir l'ajustement numérique le plus proche de la courbe expérimentale. Il faut noter que les intervalles itératifs doivent être suffisamment petits pour éviter des variations de concentration et d'intensité d'absorption trop élevées entre chaque itération.

IV.2.2 Résultats expérimentaux

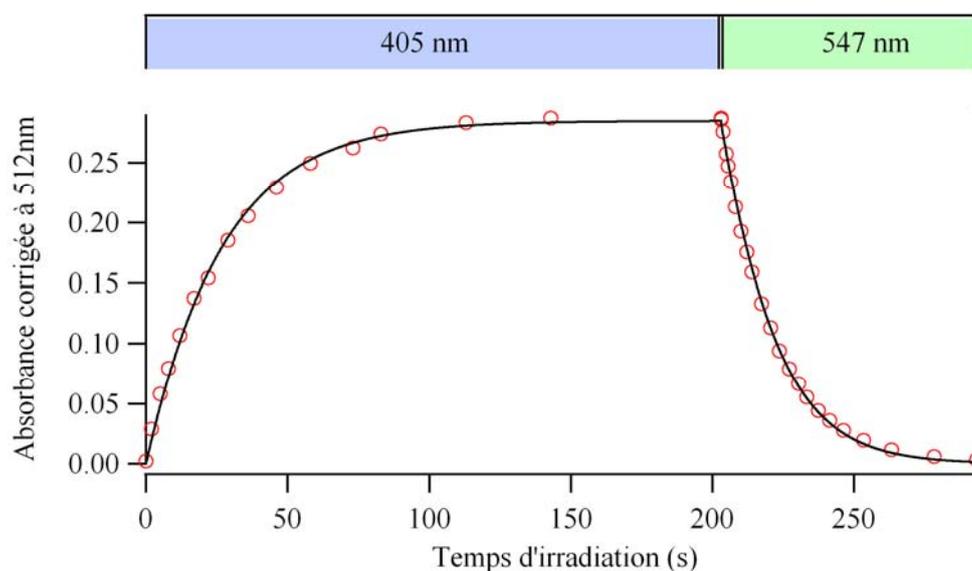


Figure 3-18 : Ajustement numérique et données expérimentales de l'évolution de l'absorbance à 512nm du composé **D1** en solution dans CCl_4 en fonction du temps d'irradiation ($P=21,5\text{mW}$ à 405nm, $P=43\text{mW}$ à 547nm).

Les paramètres photophysiques utilisés pour l'ajustement sont indiqués dans le *Tableau 3-5*. L'ajustement numérique obtenu est satisfaisant (*Figure 3-18*). Les rendements quantiques aller et retour estimés en ajustant l'expérience lors de la photocoloration sont respectivement de 0,41 et 0,07. Concernant la photodécoloration, l'irradiation étant dans le visible (547nm), le coefficient d'absorption molaire de la forme A est nul, et donc seul le rendement quantique $\phi_{B \rightarrow A}$ peut être estimé. La valeur obtenue est de 0,12.

Cette valeur est légèrement différente de la précédente. Cependant, il faut noter que l'implémentation de la valeur 0,12 pour le rendement quantique $\phi_{B \rightarrow A}$ dans le cas de la photocoloration génère un ajustement numérique acceptable. Outre les éventuelles erreurs expérimentales, ceci peut être expliqué par le fait que les rendements quantiques ne sont pas forcément indépendants de la longueur d'onde d'excitation.

| λ_{irr} (nm) | $C_{tot}(M)$ | Volume (mL) | Puissance (mW) | $\epsilon_A^{\lambda irr}$ | $\epsilon_B^{\lambda irr}$ | ϵ_A^{512} | ϵ_B^{512} | $\phi_{A \rightarrow B}$ | $\phi_{B \rightarrow A}$ |
|-------------------------|--------------------------------|----------------|-------------------|----------------------------|----------------------------|--------------------|--------------------|--------------------------|--------------------------|
| 405 | 7×10^{-5} (100%A)* | 3 | 21,5 | 1650 | 1100 | 0 | 4500 | 0,41 | 0,07 |
| 547 | 7×10^{-5} (10%A)* | 3 | 43 | 0 | 3400 | 0 | 4500 | - | 0,12 |

Tableau 3-5 : Paramètres photophysiques et données utilisés pour l'ajustement numérique du composé **D1** en solution (CCl₄). Les valeurs des coefficients d'absorption molaire sont données en L mol⁻¹ cm⁻¹ et la concentration en mol L⁻¹.

*pourcentage de forme A avant irradiation.

V Etude du composé **D2** à l'état solide: résultats expérimentaux

Dans le cas du composé **D2**, la détermination des rendements quantiques est complexifiée en raison de l'étude en phase solide. Par ailleurs, la présence de deux conformères pour la forme fermée renforce encore cette difficulté. En effet, le système étudié est en réalité un cas un peu plus compliqué (*Figure 3-19*), pour lequel le passage des formes B_1 à B_2 (ou B_2 à B_1) doit être pris en compte à travers, par exemple, un équilibre thermique.

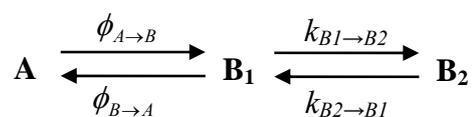


Figure 3-19 : Système photochrome correspondant au composé **D2** à l'état solide.

Cependant, afin de simplifier le problème, nous allons nous placer dans le cas d'un système bimoléculaire $AB(2\phi)$ et effectuer les différentes analyses à des longueurs d'onde bien choisies pour contourner cette difficulté. Le choix de ces longueurs d'onde sera explicité ultérieurement.

V.1 Détermination de ϵ_B

Notre méthode pour l'étude de l'état solide se compose de la façon suivante :

- Etude de l'échantillon dans des conditions d'irradiation identiques en spectroscopie IR et UV-visible (corrélation IR/UV-visible).
- Détermination des coefficients d'absorption molaire des formes A et B à la longueur d'onde d'irradiation, puis à la longueur d'onde d'absorption maximale de la forme B dans le visible.

Choix des bandes en IR

Comme pour l'étude du composé **D1** en solution, lors de la détermination de la fraction X_t de forme B induite au cours de l'irradiation à 405nm, il est nécessaire de choisir des bandes IR isolées afin d'éviter tout problème de superposition des bandes des deux formes. De même, pour pouvoir déterminer aisément la fraction de forme fermée induite, nous allons appuyer notre étude sur des bandes dont l'intensité décroît au cours du temps d'irradiation à 366nm. De plus, en suivant des bandes décroissantes, nous appuyons notre étude sur la disparition de

la forme A, ce qui permet de contourner le problème des conformères de la forme fermée évoqué précédemment. Les bandes sélectionnées pour cette étude sont celles positionnées à 1277 et 1515 cm^{-1} .

La *Figure 3-20* illustre la différence entre les spectres expérimentaux de la forme ouverte et d'un mélange majoritairement composé de la forme fermée.

Des calculs théoriques ont été réalisés dans le but d'attribuer les bandes IR retenues pour l'étude (*Figure 3-21* et Annexe 2-I.2). Un bon accord est observé entre les calculs théoriques et les résultats expérimentaux. Les calculs théoriques font état de bandes IR à 1260 et 1524 cm^{-1} (*Figure 3-20*, à comparer à 1277 et 1515 cm^{-1} déterminés expérimentalement) caractéristiques de la forme ouverte. La première bande est attribuée aux modes de vibrations des groupements éthoxy, la seconde bande est attribuée à l'élongation de la liaison C=N des cycles thiazoles (voir Annexe 2-I.2).

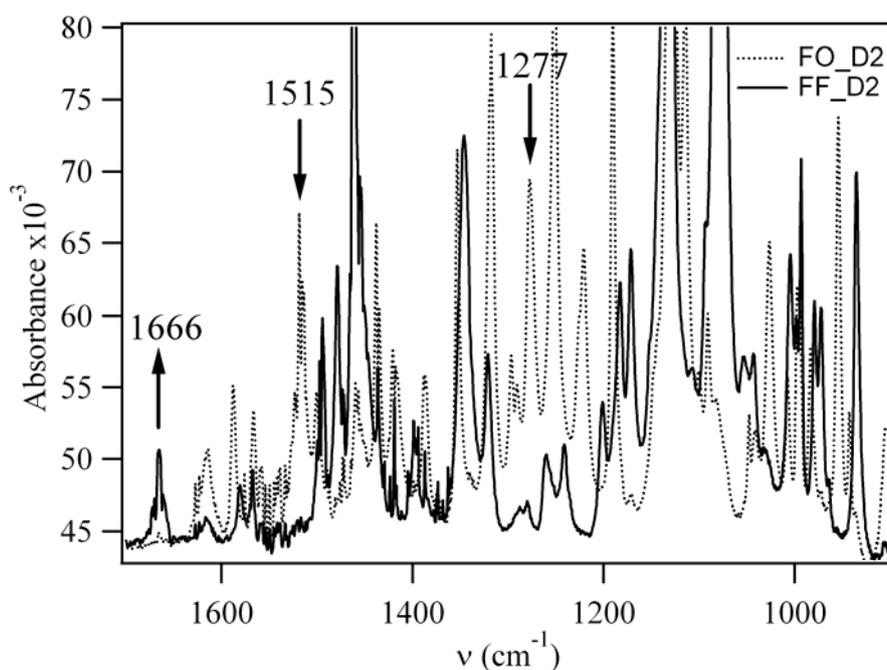


Figure 3-20 : Comparaison des spectres IR expérimentaux de la forme ouverte (FO) et d'un mélange des deux formes majoritairement composé de la forme fermée (FF) du composé **D2** à l'état solide, après 180s d'irradiation à 366nm ($P=34\text{mW cm}^{-2}$).

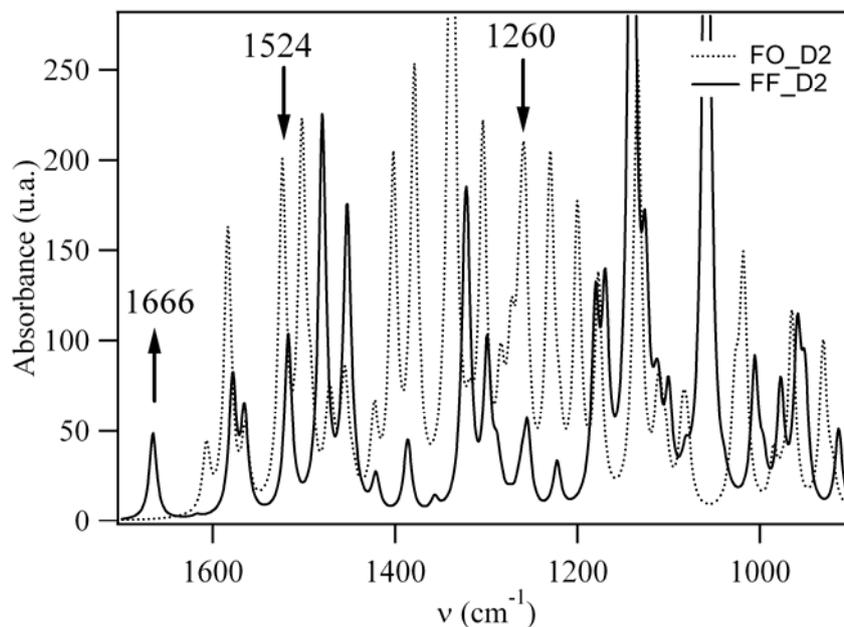


Figure 3-21 : Comparaison des spectres IR théoriques des formes ouverte (FO) et fermée (FF) du composé **D2**. (Gaussian 03, DFT, fonctionnelle B3LYP/6-31G (d,p) ; le coefficient multiplicatif est égal à 0,965).

Corrélation IR/UV-visible

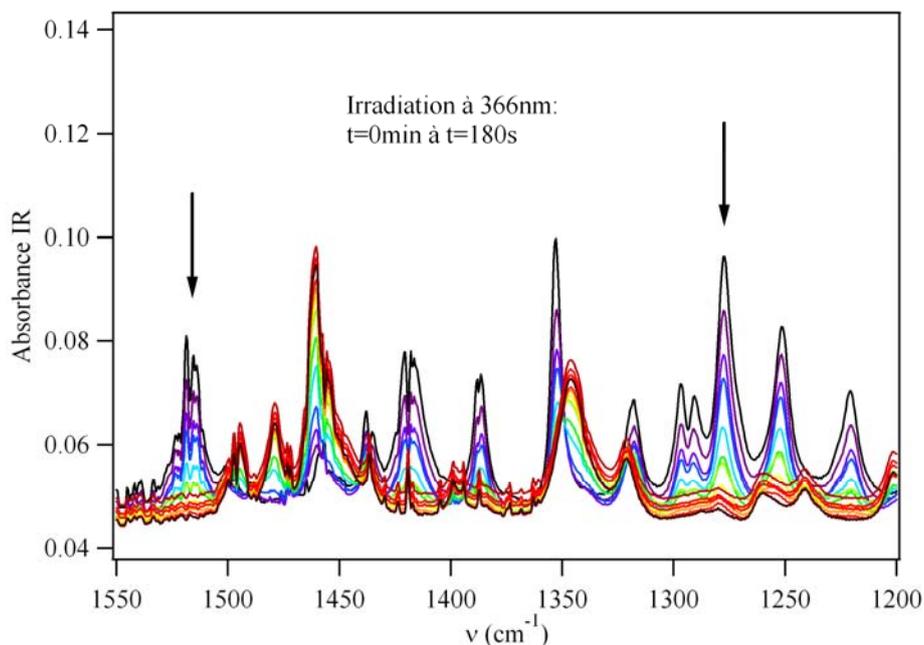


Figure 3-22 : Evolution des spectres d'absorbance IR au cours d'une irradiation à 366nm ($P=34\text{mW cm}^{-2}$) d'un film mince de **D2** d'épaisseur 240nm.

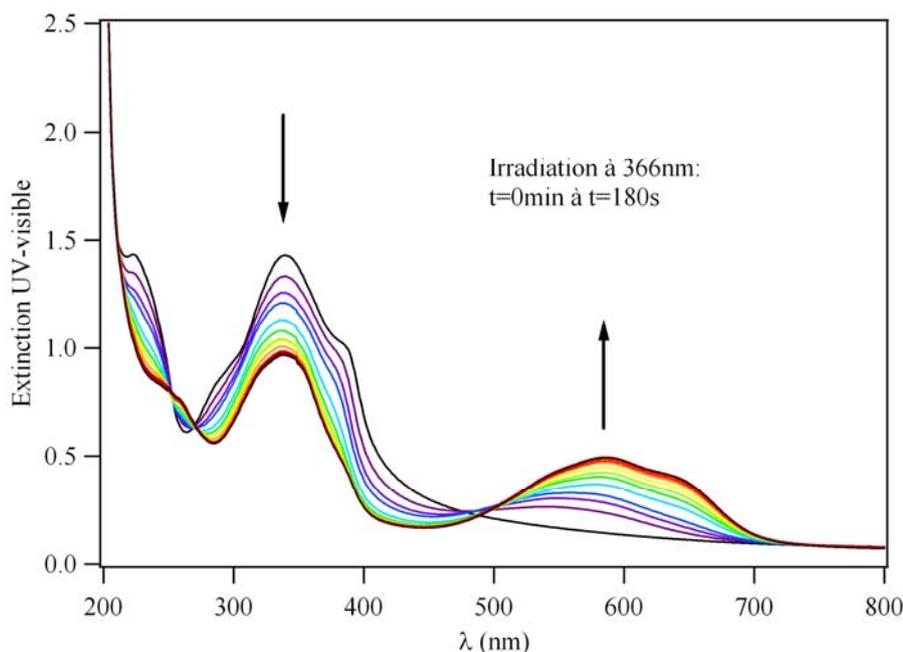


Figure 3-23 : Evolution des spectres d'extinction UV-visible au cours d'une irradiation à 366nm ($P=34\text{mW cm}^{-2}$) d'un film mince de **D2** d'épaisseur 240nm.

Les Figure 3-22 et Figure 3-23 présentent respectivement l'évolution des spectres expérimentaux d'absorption IR et d'extinction UV-visible d'un film mince au cours d'une même irradiation à 366nm. En effet, afin d'éviter tout problème d'irreproductibilité concernant l'irradiation entre deux expériences différentes, nous avons choisit d'enregistrer successivement un spectre d'absorption IR et un spectre d'extinction UV-visible pour chaque temps t d'irradiation à 366nm.

Sur la Figure 3-22, les bandes caractéristiques de la forme ouverte (1515 et 1277cm^{-1}) disparaissent complètement sous irradiation à 366nm, ce qui montre d'une part que les bandes sélectionnées sont relativement bien isolées et d'autre part qu'une conversion proche de 100% est réalisée.

La Figure 3-23 présente les spectres enregistrés en spectroscopie d'absorption UV-visible. La forme ouverte présente une large bande entre 300 et 400nm et aucune bande dans le visible. Au cours de l'irradiation à 366nm, la bande centrée à 340nm diminue, sans disparaître complètement. Simultanément, une bande apparaît vers 585nm caractéristique de la forme fermée. Cette bande présente un épaulement vers 630-640nm. Nous verrons plus loin que sous irradiation visible, on retrouve le spectre initial. Comme mentionné au §-III.2, l'épaulement observé peut être expliqué par la présence de deux conformères pour la forme fermée en accord avec les spectres théoriques déterminés par Maurel et al.^[43]

A l'état solide, nous sommes confrontés au phénomène de diffusion, dont la contribution au cours de l'irradiation à 366nm est, par conséquent, difficile à estimer. Nous avons tout de même apporté une estimation de cette contribution (Annexe 4-2) pour les deux formes du composé **D2**, afin de corriger l'absorbance. Par la suite, l'analyse a été effectuée dans la bande d'absorption à 585nm en spectroscopie d'absorption UV-visible où l'effet de la diffusion est plus faible que dans la région UV. Pour la suite des analyses, on supposera que la diffusion à cette longueur d'onde varie peu entre les formes ouverte et fermée, et que l'absorbance de la forme ouverte à 585nm est nulle. L'absorbance à 585nm sera donc corrigée par soustraction d'une même constante pour tous les temps d'irradiation.

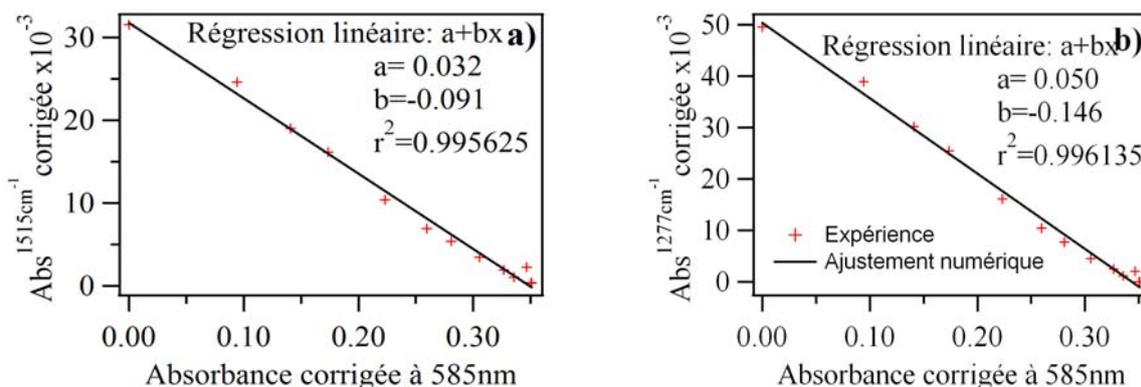


Figure 3-24 : Corrélation des spectres d'absorption IR et UV-visible au cours de l'irradiation UV. a) IR à 1515cm⁻¹ UV-vis à 585nm. b) IR à 1277cm⁻¹ et UV-vis à 585nm. Les valeurs sont corrigées de la diffusion.

En utilisant les résultats expérimentaux présentés en Figure 3-22 et Figure 3-23, la corrélation IR/UV-visible est obtenue pour deux jeux de données différentes en IR à 1515cm⁻¹ et à 1277cm⁻¹ (Figure 3-24). Dans les deux cas, les derniers points expérimentaux sont écartés en raison d'un rapport signal/bruit trop faible. La valeur expérimentale de l'absorbance à 585nm correspondant à 100% de forme fermée est déterminée par l'intersection de la fonction affine obtenue par ajustement numérique avec l'axe des abscisses. La fraction X_t de la forme fermée à un instant t est déduite de la diminution d'intensité des bandes IR telle que :

$$X_t(1277cm^{-1}) = \frac{Abs_t(1277cm^{-1})}{Abs_{t=0}(1277cm^{-1})}$$

$$X_t(1515cm^{-1}) = \frac{Abs_t(1515cm^{-1})}{Abs_{t=0}(1515cm^{-1})}$$

Équation 3-14

Les résultats de cette extrapolation donnent des valeurs d'absorbances égales à 0,3505 et 0.3509 pour des analyses effectuées respectivement à 1515 et 1277cm⁻¹. L'écart est très faible et nous pouvons adopter la valeur moyenne de $Abs_B(585nm) = 0,35$. Compte tenu de la concentration ($C=2,74 \text{ mol L}^{-1}$) et de l'épaisseur de l'échantillon ($\ell = 240nm$), nous en déduisons une valeur de coefficient d'absorption molaire de $\varepsilon_B(585nm) = 5320 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Il est à noter qu'en fin d'irradiation, les bandes IR à 1515 et 1277cm⁻¹ disparaissent pour atteindre le niveau du front de diffusion. On peut estimer que la conversion est pratiquement de 100%.

Détermination des coefficients d'absorption molaire à la longueur d'onde d'irradiation (366nm)

Pour déterminer $\varepsilon_A(366nm)$, on se base sur le spectre d'extinction expérimental de la forme A. Après avoir retiré la contribution de la diffusion (Annexe 4-2), la part due à l'absorption est estimée à : $Abs_A(366nm) = 0,9$. Comme la concentration est égale à 2,74 mol L⁻¹ et l'épaisseur ℓ est de 240nm, on obtient : $\varepsilon_A(366nm) = 13690 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Dans le cas du composé D2, les mesures en IR ont montré que la conversion est pratiquement de 100%. De manière analogue à $\varepsilon_A(366nm)$, on obtient alors :

$$\varepsilon_B(366nm) = 7310 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}.$$

Une autre démarche pour la détermination de $\varepsilon_B(366nm)$ s'appuie sur les équations suivantes :

$$\begin{aligned} \Delta Abs_t(366nm) &= ((\varepsilon_B(366nm) \times \ell \times X_t - \varepsilon_A(366nm) \times \ell \times X_t) \times C_{tot} \\ &= (\varepsilon_B(366nm) - \varepsilon_A(366nm)) \times \ell \times X_t \times C_{tot} \\ \Delta Abs_t(585nm) &= (\varepsilon_B(585nm) \times \ell \times X_t \times C_{tot} - \varepsilon_A(585nm) \times \ell \times X_t \times C_{tot}) \\ &= (\varepsilon_B(585nm) - \varepsilon_A(585nm)) \times \ell \times X_t \times C_{tot} \end{aligned} \quad \text{Équation 3-15}$$

On en déduit donc :

$$\frac{\Delta Abs_t(366nm)}{\Delta Abs_t(585nm)} = \frac{(\varepsilon_B(366nm) - \varepsilon_A(366nm))}{(\varepsilon_B(585nm) - \varepsilon_A(585nm))} \quad \text{Équation 3-16}$$

Si l'on prend les valeurs de $\Delta Abs(366nm)_t$ et $\Delta Abs(585nm)_t$ à t=3min, on obtient :

$$\begin{aligned} \varepsilon_B(366nm) &= \frac{\Delta Abs_t(366nm)}{\Delta Abs_t(585nm)} \times (\varepsilon_B(585nm) - \varepsilon_A(585nm)) + \varepsilon_A(366nm) \\ &= 7360 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \end{aligned} \quad \text{Équation 3-17}$$

Cette valeur est proche de celle trouvée en supposant une conversion de 100%. Pour la suite, nous retiendrons la valeur de $\varepsilon_B(366nm) = 7310 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

| λ (nm) | ε_A^λ ($\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) | ε_B^λ ($\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) |
|----------------|--|--|
| 366 | 13690 | 7310 |
| 585 | 0 | 5320 |

Tableau 3-6 : Coefficients d'absorption molaire des formes A (forme ouverte) et B (forme fermée) du composé **D2** à l'état solide.

V.2 Détermination des rendements quantiques de **D2**

Dans cette partie, notre objectif est de modéliser la réaction photochrome d'un système bimoléculaire AB (2ϕ) dans un milieu hétérogène, puis d'extraire les valeurs des rendements quantiques associés à la photoréaction. Au-delà de cette détermination, cette analyse numérique doit nous permettre de répondre à des questions sur la quantité de formes A et B présentes à chaque instant, en particulier à l'état photostationnaire, ou encore sur leur répartition au sein du matériau dans le cas d'un milieu hétérogène.

V.2.1 Principe du calcul numérique pour un échantillon solide

L'analyse numérique d'un système photochrome AB(2ϕ) en milieu hétérogène repose sur les mêmes équations qu'en milieu homogène, à l'exception du fait que les concentrations molaires et les intensités de lumière absorbées par les espèces A et B dépendent non seulement du temps, mais également de la profondeur (x) dans le matériau étudié. Les Équation 3-1 et Équation 3-2 deviennent :

$$\frac{dC_A(t,x)}{dt} = -\frac{dC_B(t,x)}{dt} = \phi_{B \rightarrow A} I_B^{abs}(t,x) - \phi_{A \rightarrow B} I_A^{abs}(t,x) \quad \text{Équation 3-18}$$

$$I_i^{abs}(t,x) = \frac{\varepsilon_i C_i(t,x)}{\varepsilon_A C_A(t,x) + \varepsilon_B C_B(t,x)} \frac{I_0}{dx} \left[1 - 10^{-(\varepsilon_A C_A(t,x) + \varepsilon_B C_B(t,x)) dx} \right] \quad \text{Équation 3-19}$$

L'Équation 3-18 exprime la variation de la concentration des espèces A et B en fonction du temps et en tout point de l'échantillon. L'Équation 3-19 exprime l'intensité absorbée par les

espèces A et B exprimée en $M s^{-1}$ au cours du temps dans une tranche de l'échantillon située entre x et $x+dx$ (Figure 3-25). I_0 est exprimée en $mol s^{-1} cm^{-2}$.

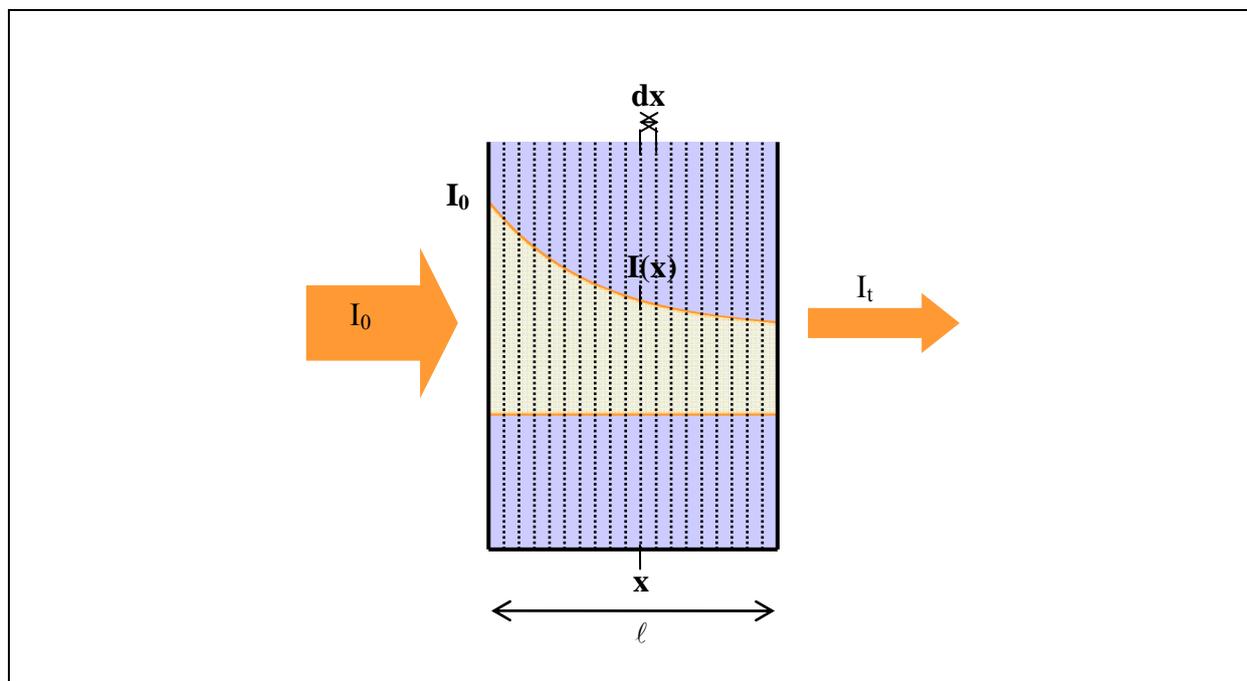


Figure 3-25 : Schéma de principe du calcul numérique pour un échantillon solide : discrétisation de l'échantillon en tranches et atténuation du faisceau d'irradiation.

La programmation d'un algorithme itératif en t et en x à partir des équations différentielles (Figure 3-26) et de la connaissance des différents paramètres photophysiques impliqués (Tableau 3-7) permet de prédire l'évolution de l'absorbance en fonction du temps d'irradiation. Puis, comme précédemment (IV-2.1), une fonction d'ajustement automatique aux moindres carrés implémentée dans le programme permet d'optimiser les rendements quantiques pour faire concorder la simulation aux données expérimentales. Les intervalles itératifs doivent être suffisamment petits en t et en x pour éviter des variations de concentration et d'intensité d'absorption trop élevées entre chaque itération.

Pour un t fixé, et une petite variation sur x :

$$\begin{cases} I_0(t, x + dx) = I_0(t, x) \times 10^{-(\varepsilon_A C_A(t, x+dx) + \varepsilon_B C_B(t, x+dx)) dx} \\ I_i^{Abs}(t, x + dx) = \frac{\varepsilon_i C_i(t, x + dx)}{\varepsilon_A C_A(t, x + dx) + \varepsilon_B C_B(t, x + dx)} \times \frac{I_0(t, x + dx)}{dx} \times (1 - 10^{-(\varepsilon_A C_A(t, x+dx) + \varepsilon_B C_B(t, x+dx)) dx}) \end{cases}$$

→ Calcul à (t, x+dx), des intensités absorbées par A et B

Puis, avec x fixé et pour une petite variation sur t :

$$\begin{cases} C_A(t + dt, x) = C_A(t, x) + [\phi_{B \rightarrow A} I_B^{Abs}(t, x) - \phi_{A \rightarrow B} I_A^{Abs}(t, x)] \times dt \\ C_B(t + dt, x) = C_{tot} - C_A(t + dt, x) \end{cases}$$

→ Calcul des concentrations de A et B à (t+dt, x)

Figure 3-26 : Principe du calcul itératif dans la méthode numérique appliquée à un milieu hétérogène.

V.2.2 Résultats expérimentaux

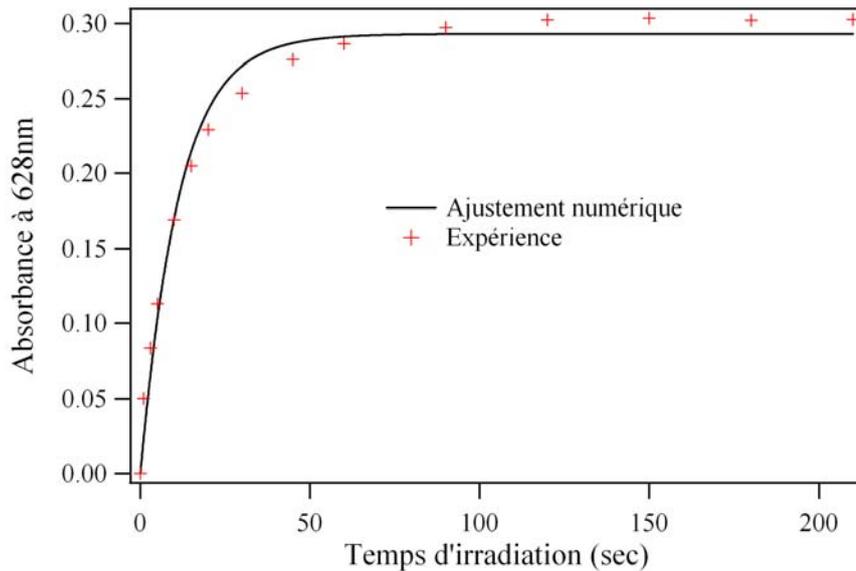


Figure 3-27 : Ajustement numérique et données expérimentales de l'évolution de l'absorbance du composé **D2** à 628nm en fonction du temps d'irradiation à 366nm (P=34mW cm⁻²).

Les analyses cinétiques sont effectuées à 628nm, longueur d'onde correspondant au point isosbestique entre les deux conformères de la forme fermée (Annexe 4-3). En effet, une analyse à cette longueur d'onde permet de s'affranchir des problèmes liés à l'existence de ces deux conformères et de les considérer comme une seule espèce.

L'ajustement numérique obtenu est satisfaisant (*Figure 3-27*). Le rendement quantique $\phi_{A \rightarrow B}$ obtenu pour la photocoloration est de 0,053. Le rendement quantique $\phi_{B \rightarrow A}$ est déterminé via un ajustement numérique de la réaction de photodécoloration (*Figure 3-28*). Dans la pratique, deux ajustements numériques sont nécessaires en raison de l'observation de deux comportements cinétiques distincts. Le premier ajustement correspond à la cinétique « rapide » d'une première population de molécules revenant sous la forme A, tandis que le deuxième ajustement correspond à la cinétique « lente » d'une seconde population de photochromes. En tenant compte des valeurs de rendements quantiques extraites de ces deux ajustements, un encadrement du rendement quantique $\phi_{B \rightarrow A}$ est obtenu : $1 \times 10^{-5} < \phi_{B \rightarrow A} < 1 \times 10^{-4}$ (voir *Tableau 3-7*).

Cette valeur est très faible, ce qui n'est pas surprenant compte tenu des résultats en solution où $\phi_{B \rightarrow A} = 1,3 \times 10^{-3}$.^[45]

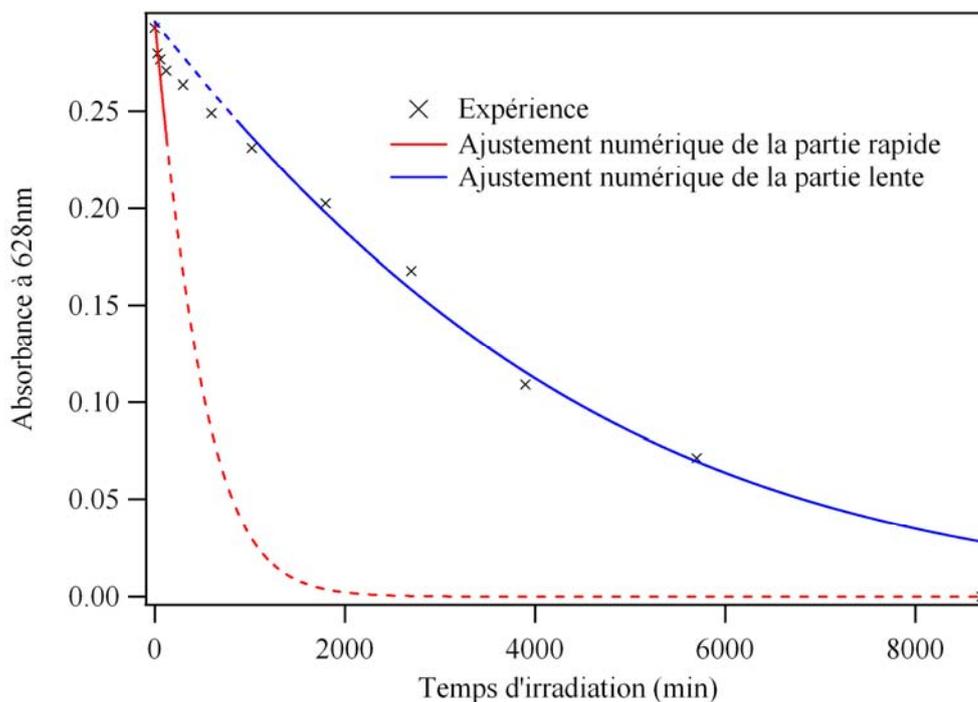


Figure 3-28 : Données expérimentales et ajustement numérique de l'évolution de l'absorbance du composé **D2** à 628nm, à l'état solide, en fonction du temps d'irradiation à $\lambda > 530$ nm ($P=400\text{mW cm}^{-2}$).

Il faut noter que pour la réaction de photodécoloration, l'irradiation a été effectuée avec un filtre passe-haut ($\lambda > 530\text{nm}$). Le coefficient d'absorption molaire utilisé est donc un coefficient d'absorption molaire moyen sur la région comprise entre 530 et 720nm compte-tenu des caractéristiques spectrales de la lampe d'irradiation (voir Annexe 4-4).

| Type de Réaction | Photocoloration | Photodécoloration |
|--|-----------------|---|
| $\lambda_{\text{irradiation}}$ (nm) | 366 | $\lambda > 530$ |
| Pourcentage de forme A avant irradiation | 100% | 0% |
| Epaisseur (nm) | 240 | 240 |
| Puissance (mW cm^{-2}) | 34 | 400 |
| $\varepsilon_A(\lambda_{\text{irr}})$ ($\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) | 13690 | 0 |
| $\varepsilon_B(\lambda_{\text{irr}})$ ($\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) | 7310 | 6380 |
| $\varepsilon_A(628\text{nm})$ ($\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) | 0 | 0 |
| $\varepsilon_B(628\text{nm})$ ($\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) | 4500 | 4500 |
| $\phi_{A \rightarrow B}$ | 0,053 | - |
| $\phi_{B \rightarrow A}$ | - | $1,2 \times 10^{-5}$ à 1×10^{-4} |

Tableau 3-7 : Paramètres photophysiques utilisés pour les ajustements numériques du composé **D2** à l'état solide correspondant à une concentration de $2,74 \text{ mol L}^{-1}$.

V.3 Profil de concentration lors de l'irradiation à l'état solide

Dans la méthode numérique qui traite d'un milieu hétérogène, les concentrations des espèces A et B sont calculées à chaque instant t et pour chaque point de l'échantillon. Ainsi, il est possible de visualiser le profil des concentrations en fonction de la profondeur de l'échantillon à chaque instant t.

Pour l'échantillon étudié précédemment, dont l'épaisseur est de 240nm, la conversion est pratiquement de 100% dans tout l'échantillon après 3 minutes d'irradiation à 366nm avec une irradiance de 34mW cm^{-2} . Pendant l'irradiation, on s'aperçoit que la conversion se fait plus rapidement à la surface exposée au rayonnement.

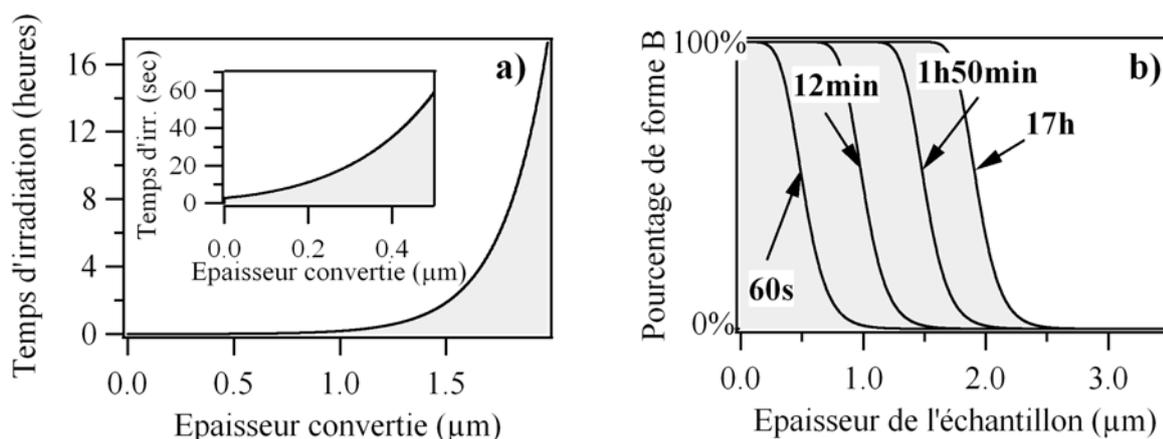


Figure 3-29 : a) Fraction de matière transformée sous la forme B en fonction de la profondeur à différents temps d'irradiation. b) Estimation du temps nécessaire pour induire une transformation de 100%.

Lorsque les coefficients d'absorption molaires et les rendements quantiques sont connus, notre méthode numérique permet d'accéder à la quantité de matière transformée en fonction du temps. Cette démarche peut être étendue à l'estimation du temps nécessaire pour convertir un matériau solide. En effet, la question sur la quantité de matière transformée se pose lorsque l'on manipule des échantillons « épais » de quelques micromètres d'épaisseur. La *Figure 3-29a* montre la simulation sur un échantillon de **D2** de 2μm d'épaisseur.

On s'aperçoit que le temps nécessaire pour convertir 100% du photochrome sous la forme B serait de 60s pour un échantillon de 0,05μm d'épaisseur, de 12min pour 1μm, de 1h50min pour 1,5μm et de 17h pour 2μm (*Figure 3-29b*).

Ces données montrent la difficulté à obtenir une conversion efficace sur des matériaux photochromes épais. Cela pose problème lorsque des mesures physiques nécessitent de travailler sur des échantillons d'une certaine taille, comme la diffraction de rayon X.

VI Conclusion et perspectives

Dans ce chapitre, une nouvelle approche basée sur la corrélation IR/UV-visible nous a permis de déterminer les valeurs des coefficients d'absorption molaire de la forme B d'un système bimoléculaire AB(2ϕ). Ce travail préliminaire a permis de travailler sur des ajustements numériques automatisés en solution et à l'état solide pour la détermination des rendements quantiques de systèmes photochromes AB (2ϕ). Cette méthode fait l'objet de développements pour des systèmes plus complexes AB ($2\phi,k$). La complexité s'ajoute non seulement au niveau des calculs, mais également au niveau expérimental car l'espèce B n'est pas stable.

Quant au composé **D2**, nous avons pu déterminer les rendements quantiques de la réaction photochrome à l'état solide ($\phi_{A\rightarrow B}=0,053$ et $1,2\times 10^{-5} < \phi_{B\rightarrow A} < 1\times 10^{-4}$). Ces valeurs sont plus faibles que celles en solution ($\phi_{A\rightarrow B}=0,34$ et $\phi_{B\rightarrow A}=1,3\times 10^{-3}$). Ces résultats permettent de situer l'efficacité du photochromisme de nanoparticules de **D2** et de matériaux hybrides qui feront l'objet des chapitres suivants.

Bibliographie

- [1] G. Zimmermann, L. Y. Chow, U. I. Paik *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 3528.
- [2] E. Fischer *J. Phys. Chem.* **1967**, *71*, 3704.
- [3] G. M. Wyman *Mol. Photochem.* **1974**, *6*, 81-90.
- [4] F. Gregoire, D. Lavabre, J. C. Micheau, M. Gimenez, J. P. Laplante *J. Photochem.* **1985**, *28*, 261-271.
- [5] H. Rau *EPA Newslet.* **1984**, *21*.
- [6] G. Gauglitz, E. Scheerer *J. Photochem. Photobiol., A* **1993**, *71*, 205-212.
- [7] G. Favaro, V. Malatesta, U. Mazzucato, G. Ottavi, A. Romani *J. Photochem. Photobiol., A* **1995**, *87*, 235-241.
- [8] A. V. Metelitsa, J. C. Micheau, N. A. Voloshin, E. N. Voloshina, V. I. Minkin *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 8417-8422.
- [9] H. Mauser, G. Gauglitz In *Comprehensive Chemical Kinetics*; Compton, R. G., Hancock, G., Eds.; Elsevier: Amsterdam, 1998; Vol. 36.
- [10] M. Maafi, R. G. Brown *Int. J. Chem. Kinet.* **2007**, *39*, 539-545.
- [11] M. Maafi, R. G. Brown *Photochem. Photobiol. Sci.* **2008**.
- [12] V. Pimienta, D. Lavabre, G. Levy, A. Samat, R. Guglielmetti, J. C. Micheau *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 4485-4490.
- [13] J. Blanc, D. L. Ross *J. Phys. Chem.* **1968**, *72*, 2817-24.
- [14] H. Rau *J. Photochem.* **1984**, *26*, 221-225.
- [15] H. Rau, G. Greiner, G. Gauglitz, H. Meier *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 6523-6524.
- [16] G. M. Wyman, W. R. Brode *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 1487-1493.
- [17] T. B. Krasieva, Y. N. Malkin, B. A. Kuzmin *Aca. Sci. USSR Div. Chem. Sci.* **1988**, *37*, 1239-1240.
- [18] A. V. Metelitsa, V. Lokshin, J. C. Micheau, A. Samat, R. Guglielmetti, V. I. Minkin *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 4340-4345.
- [19] A. V. Metelitsa, J. C. Micheau, S. O. Besugliy, E. B. Gaeva, N. A. Voloshin, E. N. Voloshina, A. Samat, V. I. Minkin *Int. J. Photoenergy* **2004**, *6*, 199-204.
- [20] L. S. Atabekyan, G. V. Zakharova, A. K. Chibisov *High En. Chem.* **2001**, *35*, 349-354.
- [21] E. Hadjoudis, E. Hayon *J. Phys. Chem.* **1970**, *74*, 3184.
- [22] R. Nakagaki, T. Kobayashi, J. Nakamura, S. Nagakura *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1977**, *50*, 1909-1912.
- [23] S. M. Aldoshin, L. A. Nikonova, V. A. Smirnov, G. V. Shilov, N. K. Nagaeva *J. Mol. Struct.* **2005**, *750*, 158-165.
- [24] J. C. Crano, R. Guglielmetti *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds*; Plenum ed. New York, 1999; Vol. 2.
- [25] V. Pimienta, C. Froute, M. H. Deniel, D. Lavabre, R. Guglielmetti, J. C. Micheau *J. Photochem. Photobiol., A* **1999**, *122*, 199-204.
- [26] J. Polster, H. Mauser *J. Photochem. Photobiol., A* **1988**, *43*, 109-118.
- [27] G. Gauglitz, P. Stossel, H. Meier, H. Rau *J. Photochem. Photobiol., A* **1995**, *85*, 207-211.
- [28] M. Maafi, R. G. Brown *Int. J. Chem. Kinet.* **2006**, *38*, 421-430.
- [29] S. Murakami, T. Tsutsui, R. Tanaka, S. Saito *Nipp. Kag. Kais.* **1985**, 1598-1602.
- [30] N. J. Bunce *J. Photochem.* **1987**, *38*, 99-108.
- [31] N. J. Bunce, G. G. Debrabandere, K. B. Jacobs, M. E. Lemke, C. R. Montgomery, J. S. Nakai, E. J. Stewart *J. Photochem.* **1986**, *34*, 105-115.
- [32] N. J. Bunce, J. J. Smith *J. Photochem.* **1983**, *23*, 219-231.
- [33] J. N. Pitts, J. K. S. Wan, E. A. Schuck *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3606-&

- [34] Y. Yokoyama, H. Hayata, H. Ito, Y. Kurita *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *63*, 1607-1610.
- [35] A. K. Vorobiev, D. Menshykau *J. Photochem. Photobiol., A* **2008**, *199*, 303-310.
- [36] K. Uchida, M. Saito, A. Murakami, S. Nakamura, M. Irie *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 121-125.
- [37] K. Uchida, M. Saito, A. Murakami, T. Kobayashi, S. Nakamura, M. Irie *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2005**, *430*, 31-36.
- [38] M. Seibold, H. Port, K. Gustav *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *314*, 65-72.
- [39] M. Irie, M. Mohri *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 803-808.
- [40] T. Koshido, T. Kawai, K. Yoshino *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 6110-6114.
- [41] H. Ishitobi, Z. Sekkat, M. Irie, S. Kawata *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12802-12805.
- [42] M. Irie, K. Sakemura, M. Okinaka, K. Uchida *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 8305-8309.
- [43] F. Maurel, Raman spectra of a photochromic diarylethene molecule: a combined theoretical and experimental study, Communication personnelle.
- [44] S. Takami, T. Kawai, M. Irie *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 3796-3800.
- [45] R. Métivier, Switching properties of nanomaterials based on organic photochromism, ISOP Vancouver, Communication orale.

Chapitre 4 :

**Fabrication par fragmentation laser
et études des propriétés
spectroscopiques de nanoparticules
organiques photochromes**

Chapitre 4

I Objectifs et démarche

Ce chapitre est principalement axé sur l'obtention de nanoparticules organiques photochromes par la méthode de fragmentation laser et sur la caractérisation des nanoparticules obtenues par cette méthode. Comme présenté dans le chapitre 1, plusieurs méthodes pour obtenir des nanoparticules organiques photochromes ont été réalisées avec succès. Mais, à notre connaissance, aucune étude portant sur la synthèse de tels objets par fragmentation laser n'a été publiée.

La mise en œuvre d'une méthode efficace et reproductible pour fabriquer les nanoparticules sera donc développée dans une première partie. Notre objectif consistera à comparer les cinétiques de photocoloration et de photodécoloration d'un même composé photochrome **D2** (Chapitre 1-II.4), sous ses différents états (solution, nanoparticules, solide). Pour les nanoparticules, il sera intéressant d'examiner s'il existe un effet de taille sur les rendements quantiques. Pour comparer les différentes cinétiques, les rendements quantiques seront déterminés à l'aide de la méthode présentée dans le chapitre 3.

Dans une dernière partie, j'exposerai le travail que j'ai réalisé au laboratoire du Pr Asahi à l'université d'Osaka (Japon), dans le but de mettre en évidence la réaction photochrome à l'échelle de la nanoparticule unique. Dans ce cadre, l'utilisation de la microscopie en champ sombre s'est révélée être une méthode de choix.

La conclusion de ce chapitre replacera les nanoparticules organiques photochromes dans un contexte plus large : leur intérêt et les perspectives sur le plan des applications potentielles.

II Synthèse de nanoparticules organiques photochromes par fragmentation laser

Tout au long de ce chapitre, le composé étudié sera la molécule **D2** présentée dans le chapitre 1 et caractérisée à l'état solide dans le chapitre 3.

II.1 Montage expérimental

Les solutions colloïdales de **D2** sont préparées par fragmentation laser. Quelques milligrammes de produit sous la forme ouverte (FO, 0,3mg), issus de la synthèse sont placés dans une cuve en quartz contenant une solution aqueuse (3mL) de tensioactif, le dodecyltriméthylammonium (noté DTAB, 0,08M). La suspension obtenue est agitée vigoureusement et exposée au faisceau d'un laser nanoseconde Néodyme YAG caractérisé par une largeur temporelle à mi-hauteur de 7ns et cadencé à 10Hz. Le faisceau est centré à une longueur d'onde de 355nm (*Figure 4-1a*), correspondant à la fréquence triplée du fondamental ($\lambda=1064\text{nm}$) du laser, appelée la troisième harmonique. Le faisceau délivre alors une énergie de $10\text{mJ impulsion}^{-1}$. A cette longueur d'onde, les formes ouvertes et fermées du photochrome absorbent le faisceau laser.

Une autre configuration peut être employée (*Figure 4-1b*). Le faisceau est centré à 532nm, longueur d'onde correspondant à la seconde harmonique. L'énergie utilisée est également de $10\text{mJ impulsion}^{-1}$. Dans ce dernier cas, une irradiation simultanée à 366nm (1mW cm^{-2}) à l'aide d'une lampe Mercure/Xénon permet d'induire et de maintenir le photochrome sous sa forme fermée qui présente une bande d'absorption entre 500 et 700nm. Ce processus sera appelé fragmentation « UV-assistée ».

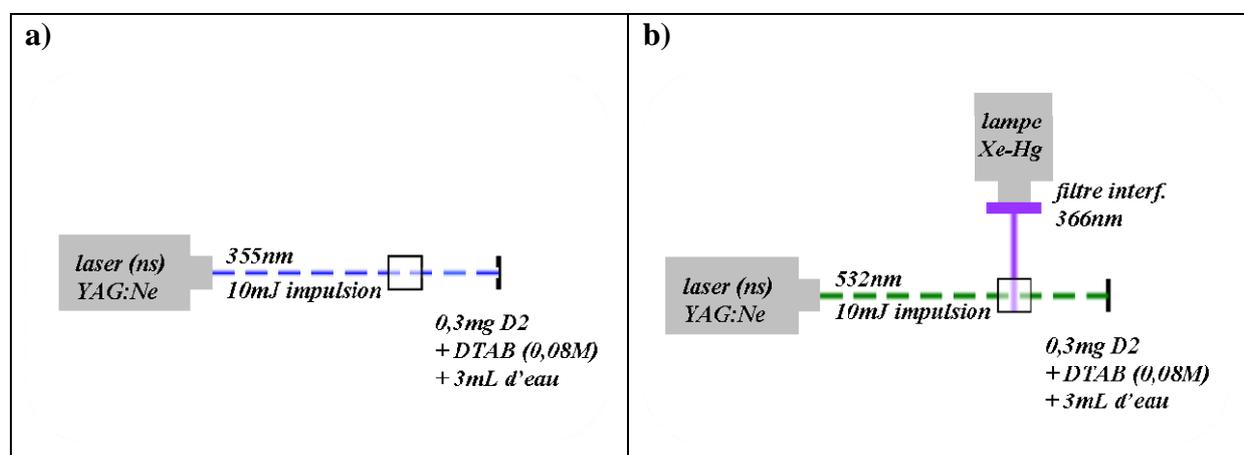


Figure 4-1 : a) Montage expérimental de fragmentation laser à 355nm et b) « UV-assistée » à 532nm.

II.2 Paramètres influençant la taille des nanoparticules

De nombreux paramètres peuvent influencer la taille des nanoparticules lors de la fragmentation laser. Concernant le laser, la fluence, la largeur temporelle de l'impulsion ou la longueur d'onde jouent des rôles importants. Dans le cas d'une fragmentation laser « UV-assistée » à 532nm, la puissance d'irradiation pour induire et maintenir le photochrome sous sa forme fermée est également un facteur important. De manière générale, une fluence élevée et une largeur temporelle courte des impulsions laser induisent une distribution en taille de nanoparticules plus restreinte et déplacée vers les petites tailles.^[1-3] L'impact de la longueur d'onde d'ablation sera discuté plus loin dans ce chapitre. D'autres paramètres, relatifs à la composition de la suspension utilisée, jouent un rôle important dans la formation des particules comme la quantité volumique de produit, la nature du tensioactif ou encore la concentration du tensioactif.

Tous ces différents paramètres ont été analysés de façon plus systématique dans le cadre du stage de Master 2^{ème} année de Jonathan Piard.^[4] Lors de ma thèse, j'ai utilisé principalement les deux configurations présentées en *Figure 4-1* et comparé les résultats entre la fragmentation réalisée avec un faisceau laser à 355nm et à 532nm.

II.3 Caractérisation des nanoparticules

II.3.1 Suivi de la formation des nanoparticules par la spectroscopie d'absorption UV-visible

II.3.1.1 Fragmentation laser à 355nm

Pour suivre la formation des nanoparticules photochromes au cours de la fragmentation laser, nous avons utilisé la spectroscopie d'absorption UV-visible. La *Figure 4-2a* présente les évolutions des spectres d'extinction du composé **D2** lors de la fragmentation laser à 355nm. l'échantillon a la composition décrite dans §II.1. Après un temps de pré-agitation d'une heure permettant la dispersion des micro-cristaux en suspension, le spectre d'extinction correspondant à t=0min de fragmentation laser est enregistré.

Ce spectre présente une bande d'absorption centrée vers 350nm comme pour le composé **D2** sous sa forme ouverte en solution dans le chloroforme. Par ailleurs, un front de diffusion est observé. La suspension est blanche, d'apparence laiteuse.

A la fin de l'expérience, le spectre d'extinction a une allure proche de celle du composé **D2** sous sa forme fermée à l'état solide. Une bande centrée à 580nm présentant un épaulement

vers 640nm est observée. Dans la région supérieure à 700nm, on constate une diminution de la diffusion par rapport au spectre avant fragmentation. La suspension est alors de couleur violette et limpide.

Les spectres d'extinction avant et après fragmentation mettent en évidence un changement de diffusion et d'absorption au cours de la fragmentation. Les spectres d'extinction enregistrés au cours de la fragmentation laser vont donc nous permettre de suivre l'évolution de ces deux phénomènes (Figure 4-2b).

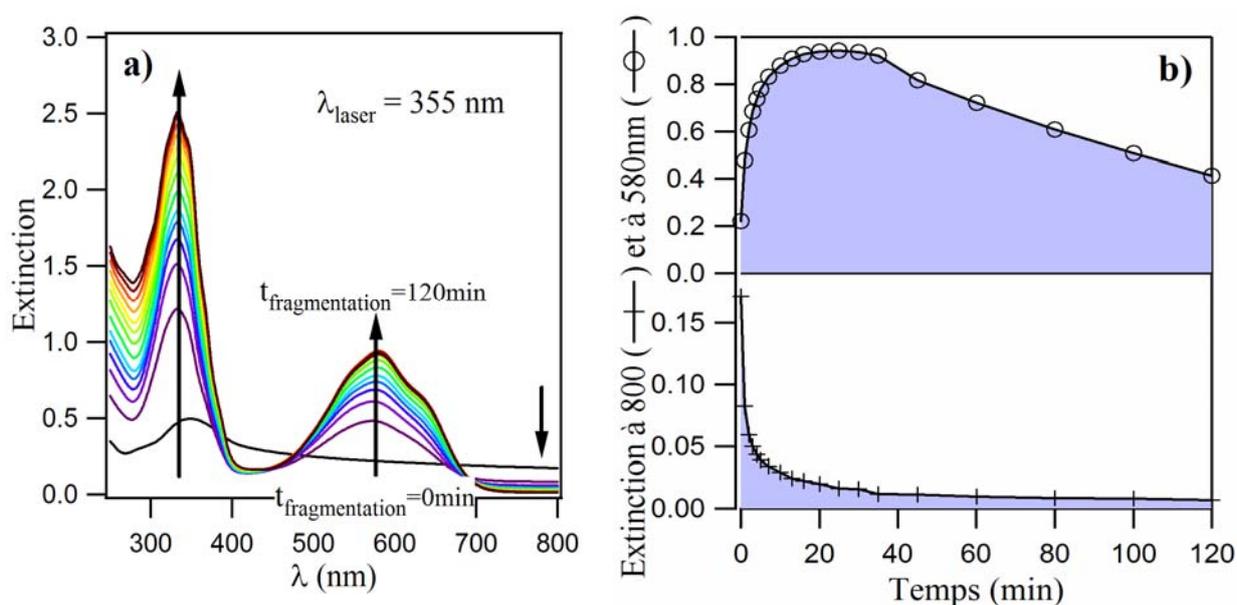


Figure 4-2 : a) Evolution des spectres d'extinction du composé **D2** lors de la fragmentation laser à 355nm (0,3mg de **D2** dans 3mL d'eau, [DTAB]=0,08mol L⁻¹, fluence par impulsion = 10mJ cm⁻²). b) Evolution de l'extinction à 580 et 800nm au cours de la fragmentation laser.

Lorsque les premières impulsions laser sont envoyées dans la suspension, une diminution brutale de l'extinction entre 700 et 800nm est observée, accompagnée d'une augmentation importante de l'extinction à 338 et 580nm.

En fait, lors de la fragmentation laser, deux processus interviennent simultanément : d'une part la réaction photochrome, et d'autre part la fragmentation des micro-cristaux en nanoparticules. Ainsi, dès le début de la fragmentation, la forme fermée (FF) du composé **D2** est induite, caractérisée par l'apparition de la bande à 580nm. Le nombre de particules, de plus en plus petites, augmente. L'augmentation à la fois des bandes à 338 et 580nm au cours du temps (Figure 4-2b) peut être expliquée par la formation d'un plus grand nombre de petites particules absorbantes au cours de la fragmentation. La diminution de l'extinction constatée à

800nm est due à la formation de particules de plus en plus petites, donc de moins en moins diffusantes. L'évolution de la diffusion n'est pas observée à 580nm car elle est masquée par l'augmentation de l'absorbance à cette longueur d'onde.

La fragmentation laser est arrêtée quand l'extinction à 580nm n'évolue plus (*Figure 4-2b*), soit après 40 minutes de fragmentation dans ce cas. Pour des temps de fragmentation plus élevés, la solution colloïdale se dégrade, comme le montre une diminution de l'extinction à 580nm lors d'une fragmentation prolongée.

II.3.1.2 Fragmentation laser « UV-assistée » à 532nm

Lorsque seul le laser à 532nm irradie la forme ouverte du composé **D2**, le processus de fragmentation laser n'est pas efficace. La majorité des particules reste de taille supérieure à 800nm (voir Annexe 3-2). La longueur d'onde du laser pour la fragmentation doit se situer dans une des bandes d'absorption du composé.^[5,6] C'est pourquoi, lors d'une fragmentation laser à 532nm, une irradiation continue UV est nécessaire afin d'induire, puis de maintenir la forme fermée au cours de l'expérience.

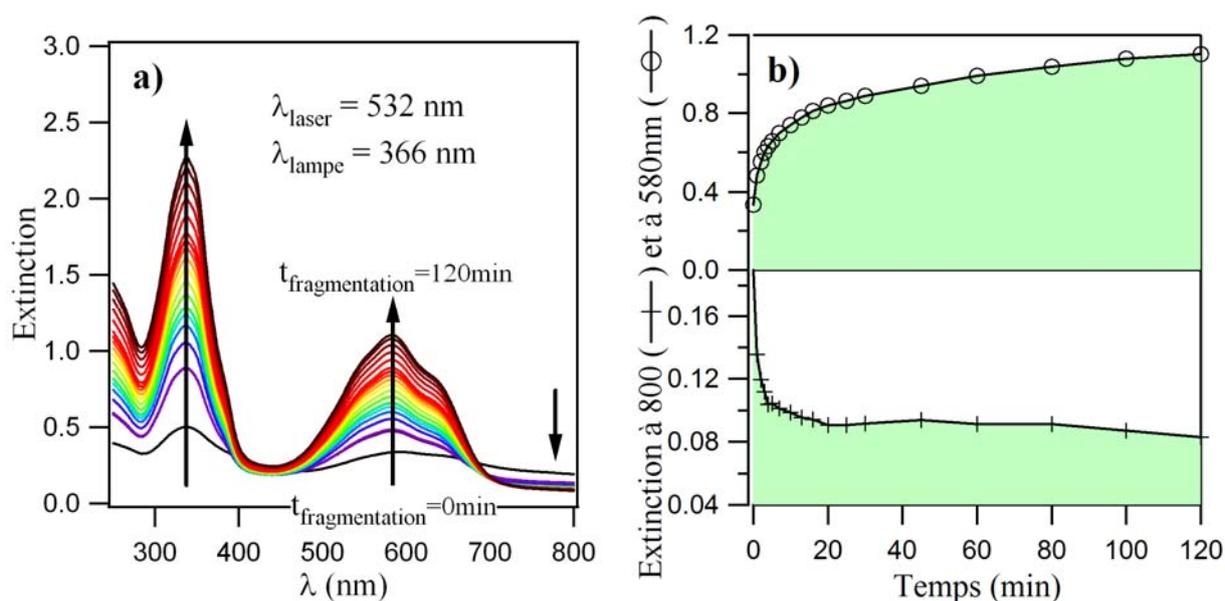


Figure 4-3 : a) Evolution des spectres d'extinction du composé **D2** lors de la fragmentation laser à 532nm sous irradiation UV (0,3mg de **D2** dans 3mL d'eau, [DTAB]=0,08mol L⁻¹, fluence par impulsion = 10mJ cm⁻², P_{irr}(366nm)=0,5mW cm⁻²). b) Evolution de l'extinction à 580 et à 800nm au cours de la fragmentation laser.

La *Figure 4-3a* présente les spectres d'extinction enregistrés au cours de la fragmentation laser à 532nm avec irradiation continue à 366nm. Le premier spectre est enregistré après une

heure de pré-agitation sous irradiation UV, d'où la présence d'une bande dans la région visible.

Au cours de cette expérience, des variations similaires sont notées par rapport à la fragmentation à 355nm. Toutefois nous observons quelques différences entre les deux configurations.

Premièrement, les évolutions de l'extinction à 800 et 580nm au cours du temps de fragmentation sont différentes (*Figure 4-2b* et *Figure 4-3b*). A fluence de laser égale, la comparaison cinétique de l'évolution de l'extinction à 580nm semble montrer un processus de formation de particules plus lente dans le cas de la fragmentation laser à 532nm. Après 2 heures de fragmentation à 532nm, le spectre d'extinction évolue encore légèrement, alors qu'au bout de 40 minutes de fragmentation laser à 355nm, la valeur d'extinction atteint un palier avant de diminuer, mettant en évidence un processus de dégradation. Dans le cas de la configuration à 532nm, il n'y a pas de dégradation observée, même après une fragmentation prolongée. La comparaison des cinétiques à 800nm montre une diminution rapide de la diffusion dans les deux cas, dès les premières impulsions laser. Cette diminution est plus importante dans le cas de la fragmentation laser à 355nm (valeur finale de 0,01 contre 0,08). Cette comparaison des cinétiques semblent indiquer la formation de particules plus petites dans la configuration à 355nm. Ceci sera confirmé dans la suite (voir §II.3.2).

Deuxièmement, les bandes dans les régions UV et visible ne sont pas situées à la même longueur d'onde. La première bande est centrée à 334nm pour la fragmentation à 532nm (au lieu de 338nm) et la bande dans le visible présente un maximum à 583nm (contre 580nm précédemment) avec un épaulement vers 640nm. Ces décalages sont probablement dus à une proportion légèrement différente entre les deux conformères de la forme fermée (voir chapitre 3-III.2).

Troisièmement, le rapport des bandes visible et UV est respectivement de 0,38 et 0,49 pour une fragmentation laser à 355 et 532nm. Nous en déduisons que la fragmentation à 532nm produit plus de forme fermée que celle à 355nm.

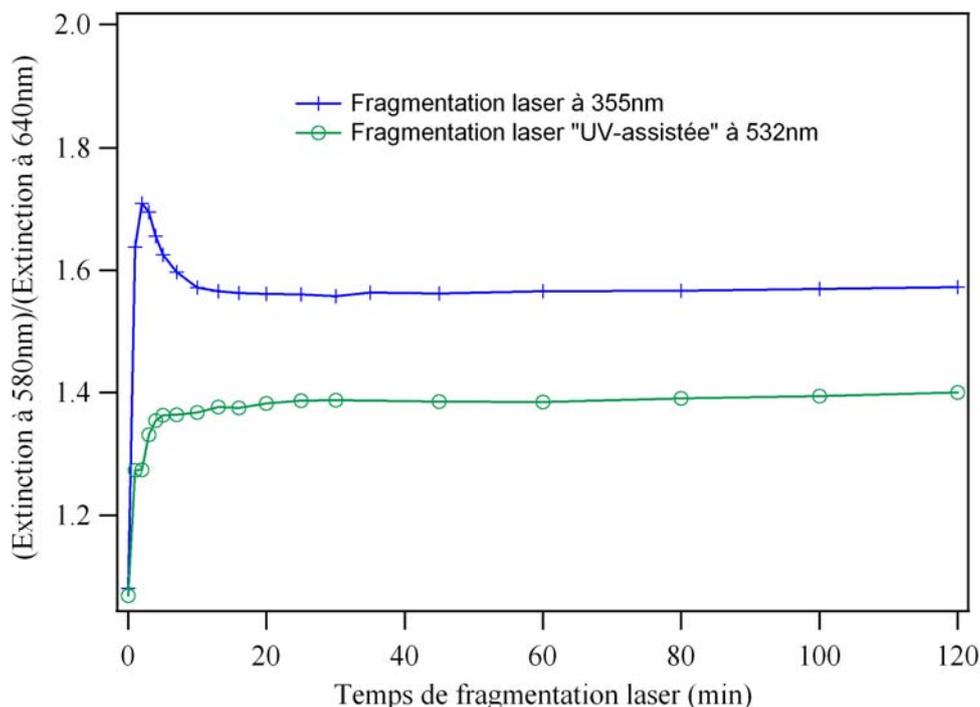


Figure 4-4 : Evolution du rapport des bandes à 580 et 640nm pour les fragmentations laser à 355 et 532nm sous irradiation UV.

Un quatrième point illustré par la *Figure 4-4* montre une différence de rapport entre le maximum d'extinction dans le visible (autour de 580nm) et l'épaule à 640nm. C'est un paramètre intéressant puisqu'on a vu dans le chapitre précédent que ces longueurs d'onde d'extinction étaient proches de celles calculées pour deux conformères de la forme fermée de **D2**.

Ainsi, les trois derniers points évoqués tendent à montrer la formation de conformères de la forme fermée du composé **D2** en proportion différentes selon les conditions expérimentales. Par rapport à la fragmentation à 355nm, celle à 532nm favoriserait le conformère dont l'absorption est située vers 640nm. Il est intéressant de remarquer qu'après les premières minutes de fragmentation, le rapport n'évolue plus au cours de la fragmentation quelle que soit la configuration. Dans le cas de la fragmentation à 355nm, on constate que ce rapport reste constant même après 40 minutes, lorsque la dégradation est observée. C'est un paramètre intéressant à prendre en compte quand on comparera les cinétiques de photocoloration et photodécoloration.

Pour poursuivre la comparaison entre les deux configurations, il est nécessaire de mesurer la distribution en taille de chaque solution obtenue.

II.3.2 Analyse par micro-filtrations successives

Dans un premier temps, pour estimer la distribution en taille des solutions colloïdales, des micro-filtrations successives ont été réalisées à l'aide d'un jeu de membranes de diamètres de pores décroissant. Après chaque micro-filtration, les spectres enregistrés sont comparés au spectre d'extinction obtenu après filtration à 800nm. Ce dernier prend en compte toutes les nanoparticules dont la taille est inférieure à 800nm et servira de référence.

En supposant que le coefficient d'absorption molaire est identique quelle que soit la taille des particules, la proportion de molécules dans des particules dont la taille se situe entre deux limites n et m (notée X_{n-m}) peut être déterminée par l'intermédiaire des absorbances mesurées pour les solutions filtrées par deux filtres dont les diamètres de pores correspondent à n et m.

A priori, le rapport forme fermé / forme (FF/FO) ouverte est inconnu. Par conséquent, l'idéal serait d'effectuer ces mesures à un point isosbestique du système photochrome. Cependant, aux points isosbestiques, situés dans l'UV, l'absorption ou la diffusion du tensioactif est non négligeable devant l'absorption du photochrome. Les mesures sont effectuées avec une plus grande précision à 585nm, au maximum d'absorption de la forme fermée. L'analyse à cette longueur d'onde est possible à condition de considérer que le rapport FF/FO est invariant en fonction de la taille des nanoparticules.

Ainsi, à titre d'exemple, en notant A_{220} et A_{100} les absorbances à 585nm des solutions filtrées à 220nm et à 100nm, la fraction des particules dont la taille est comprise entre 220 et 100 nm est obtenue par l'Équation 4-1.

$$X_{100-220} = \frac{A_{220} - A_{100}}{A_{800}} \quad \text{Équation 4-1}$$

Les *Figure 4-5a)*, et *4-5c)* représentent les spectres d'extinctions enregistrés après chaque micro-filtration respectivement dans le cas d'une fragmentation laser UV-assistée à 532nm et à 355nm. Les *Figure 4-5b)* et *4-5d)* illustrent les distributions en taille correspondant à ces modes de préparation.

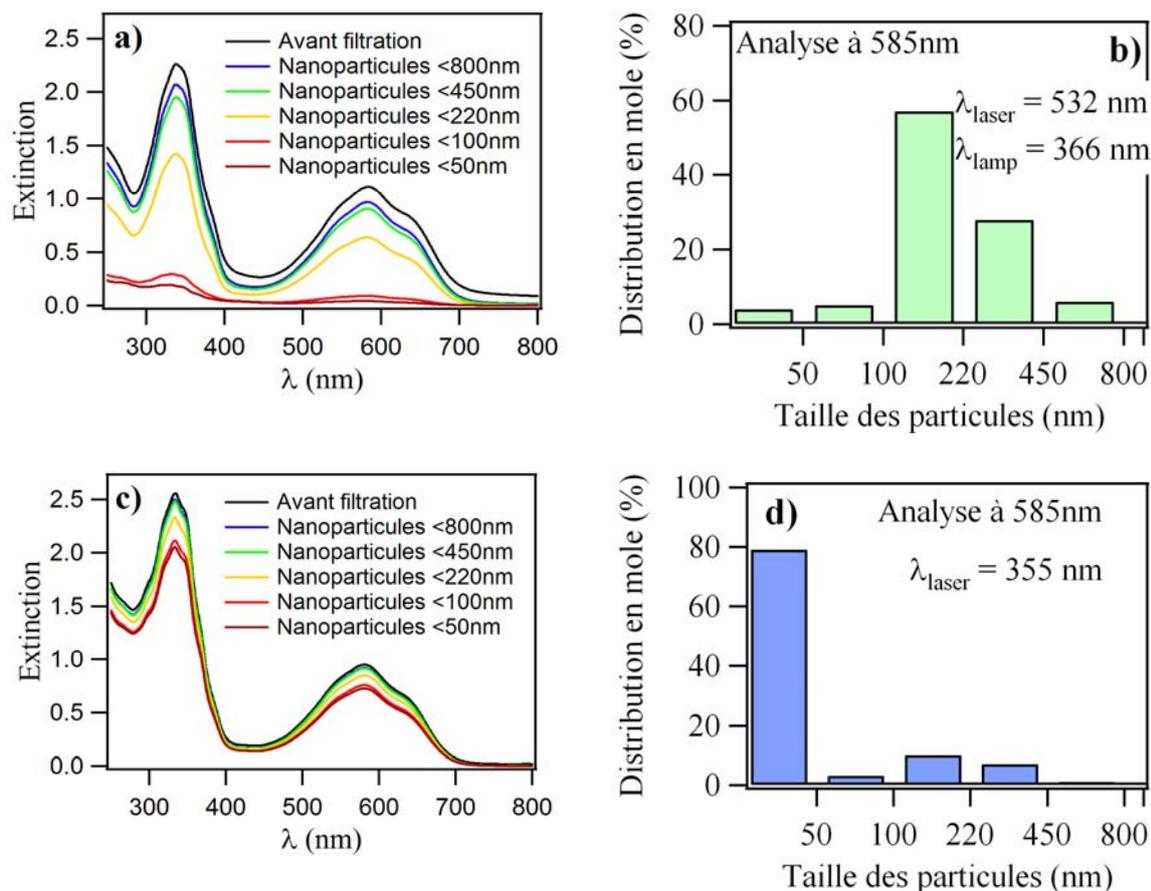


Figure 4-5 : a) Spectres d'extinction UV-visible d'une solution après fragmentation UV-assistée à 532 nm et des solutions résultantes de micro-filtrations successives. b) Distribution en taille des nanoparticules déduites à l'aide des micro-filtrations présentées en a). c) Spectres d'extinction UV-visible d'une solution après fragmentation laser à 355 nm et des solutions résultantes de micro-filtrations successives. d) Distribution en taille des nanoparticules déduites à l'aide des micro-filtrations présentées en c).

Dans la configuration à 532 nm, moins de 10% des nanoparticules après filtration à 800 nm sont de tailles inférieures à 100 nm. La majorité de ces nanoparticules (57%) sont de tailles comprises entre 100 et 220 nm. 28% d'entre elles ont une taille comprise entre 220 et 450 nm, et enfin, 6% sont comprises entre 450 et 800 nm.

Dans le cas de la fragmentation à 355 nm, près de 80% des nanoparticules ont une taille inférieure à 50 nm. Les autres fractions se situent en dessous de 10%.

La fragmentation laser à 355 nm favorise donc très largement la formation de petites particules par rapport à la fragmentation à 532 nm, confirmant les observations décrites précédemment sur l'évolution de la diffusion à 800 nm.

Cette méthode d'analyse est donc suffisante pour obtenir des premières tendances sur la qualité et la composition de nos échantillons. Néanmoins elle comporte certains inconvénients :

- l'écart entre deux populations est limité par les filtres disponibles commercialement. La distribution en taille ne peut donc pas être affinée par cette méthode.
- les coefficients d'absorption molaires sont supposés constants, quelle que soit la taille des particules.

Afin de confirmer et d'affiner la distribution en taille obtenue par les micro-filtrations successives, d'autres méthodes ont été mises en œuvre.

II.3.3 Analyse de la taille des particules par microscopie à force atomique (AFM) et diffusion quasi-élastique de la lumière (DQEL)

L'étude de la diffusion quasi-élastique de la lumière (DQEL) et l'utilisation de la microscopie à force atomique (AFM) ont permis de vérifier les distributions obtenues par filtrations successives. Néanmoins, l'utilisation de l'AFM reste délicate du fait de la présence de tensioactif. Dans le cadre du stage de Master 2 de Jonathan Piard, le recours à la centrifugation des échantillons a permis de séparer une partie du tensioactif des nanoparticules formées. Les solutions ainsi traitées sont déposées sur lamelle de verre (*Figure 4-6a* et *b*), puis étudiées en AFM. Afin d'éviter de sonder les amas de tensioactif résiduel, les images topographiques par AFM sont mesurées sur le pourtour extérieur du dépôt. La distribution en taille des nanoparticules est générée par un logiciel adéquat, à partir des données topographiques. On supposera que la masse volumique ne dépend pas de la taille des nanoparticules, permettant ainsi la comparaison des distributions en volume avec celle en quantité de matière.

La distribution en taille d'une solution colloïdale issue d'une fragmentation laser UV-assistée à 532nm (*Figure 4-6c*) montre que la plupart des particules ont une taille comprise entre 100 et 200nm, confirmant ainsi les mesures effectuées par micro-filtration. Le diamètre moyen calculé est de 115nm. Dans le cas d'une fragmentation laser à 355nm, la distribution en taille (*Figure 4-6d*) est légèrement déplacée vers les plus petites tailles, mais contrairement aux analyses déduites des micro-filtrations, la majeure partie des particules semble se situer dans

une gamme de 50 à 100nm. Le diamètre moyen est de 90nm, ce qui est légèrement supérieur à ce que pouvait laisser prédire l'analyse par filtrations successives (*Figure 4-5d*).

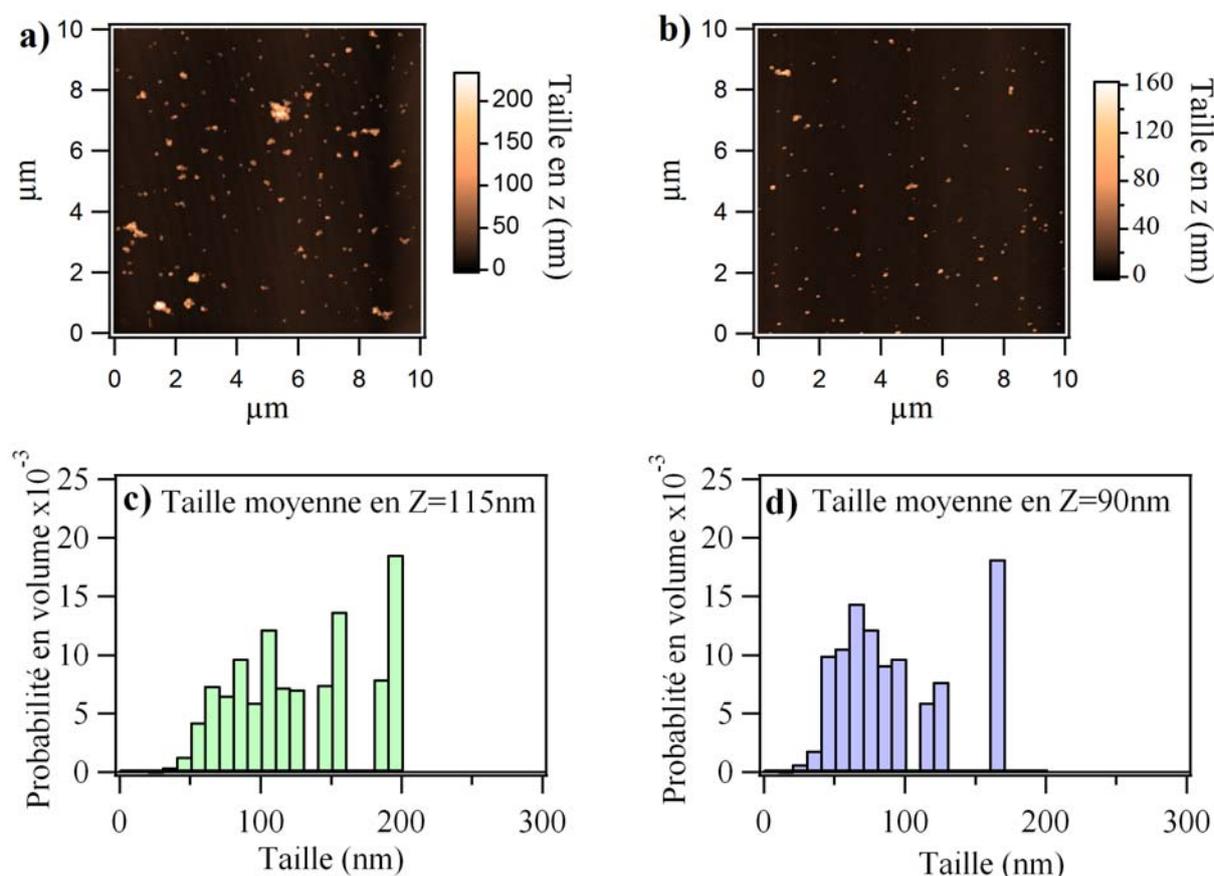


Figure 4-6 : a) Images AFM de nanoparticules issues d'une fragmentation UV-assistée à 532nm. b) Image AFM de nanoparticules issues d'une fragmentation à 355nm. c) Distribution en taille basée sur l'image AFM présentée en a). d) Distribution en taille obtenue à partir de l'image AFM présentée en b).

Nous avons également utilisé la DQEL, méthode non destructrice, qui permet de sonder directement la solution colloïdale issue de la fragmentation, même en présence de tensioactif (voir Annexe 1-9).

Pour la fragmentation à 355nm (*Figure 4-7b*), la plupart des particules possède une taille comprise entre 25 et 105nm avec une taille moyenne de 73nm alors que pour la fragmentation à 532nm (*Figure 4-7a*), la taille moyenne est de 141nm avec une majorité de particules comprise entre 40 et 165nm. Ce résultat est donc cohérent avec celui des micro-filtrations présentées ci-dessus.

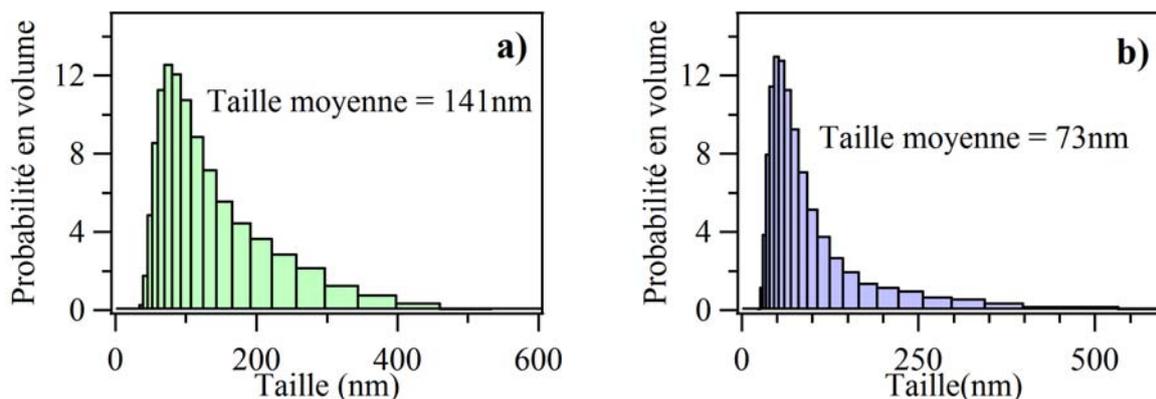


Figure 4-7 : a) Distribution en taille obtenue par DQEL pour une fragmentation laser UV-assistée à 532nm. b) Distribution en taille obtenue par DQEL pour une fragmentation laser à 355nm.

La fragmentation laser s'est révélée être une méthode efficace et reproductible (voir Annexe 3-3) pour l'obtention de nanoparticules organiques photochromes. Des études sont en cours pour affiner l'analyse des distributions en taille et pour connaître plus précisément les impacts des différents paramètres jouant un rôle sur la taille des nanoparticules obtenues. Des mesures en DQEL durant la fragmentation sont également envisagées pour comprendre et suivre l'évolution de la taille des nanoparticules pendant le processus de fragmentation.

Malgré un temps de préparation plus élevé, ainsi que des tailles de nanoparticules globalement plus importantes, nous avons décidé d'étudier les propriétés spectroscopiques des échantillons obtenus par fragmentation laser à 532nm en raison de leur large distribution en taille et de l'absence apparente de dégradation. En effet, une distribution en taille plus large permet via des filtrations successives d'obtenir une variété d'échantillons de nanoparticules de tailles différentes.

III Mise en évidence par spectroscopie du photochromisme des nanoparticules en suspension aqueuse

Dans cette partie, nous mettons en évidence le caractère photochrome des nanoparticules en utilisant la spectroscopie d'absorption UV-visible conventionnelle. Ensuite, les rendements quantiques sont déterminés pour les fractions filtrées à 450, 220 et 100nm, en utilisant la méthode d'étude cinétique du photochromisme pour les solutions (voir chapitre 3). Les rendements quantiques obtenus en solution, en nanoparticule et en solide seront discutés.

III.1 Résultats expérimentaux

Les solutions colloïdales proviennent d'une fragmentation laser UV-assistée à 532nm. Cependant, par rapport à l'expérience décrite dans le §II, les conditions expérimentales ont été modifiées afin d'obtenir une distribution plus large en taille de nanoparticules. Les conditions expérimentales pour cette fragmentation laser ainsi que la distribution en taille obtenue sont donnés en Annexe 3-4.

La solution obtenue à l'issue de la fragmentation est constituée essentiellement de la forme fermée. Après filtration, la solution subit un cycle d'irradiation visible, puis UV, puis à nouveau visible (*Figure 4-8*). L'irradiation dans le visible est effectuée à l'aide d'un filtre passe-bande ($\lambda = 530 - 720 \text{ nm}$, $P = 400 \text{ mW cm}^{-2}$). Celle dans la région UV est effectuée à l'aide d'un filtre interférentiel ($\lambda = 366 \text{ nm}$, $P = 21 \text{ mW cm}^{-2}$).

Comme pour l'étude en phase solide, les analyses sont effectuées à 628nm correspondant au point isosbestique entre les deux conformères de la forme fermée caractérisé dans le cas du composé **D2** à l'état solide (Chapitre 3.III.2).

A cette longueur d'onde, $\epsilon_{628\text{nm}} = 3640 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ pour la forme fermée du composé **D2**. Cette valeur est déduite à partir de la quantité de photochrome introduite dans la cuve et de la valeur de l'absorbance obtenue au terme de la fragmentation. La diffusion et les pertes de produits au cours de la fragmentation ont été négligés.

Afin de permettre la comparaison des cinétiques obtenues pour chaque fraction, les solutions colloïdales sont diluées, de manière à ce que la valeur d'extinction à 580nm soit proche de 0,1 (*Figure 4-8*). Les concentrations molaires des solutions colloïdales des fractions filtrées à 100,

220 et 450nm peuvent être déduites et sont respectivement de $2,2 \times 10^{-5}$, $2,16 \times 10^{-5}$ et $1,57 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

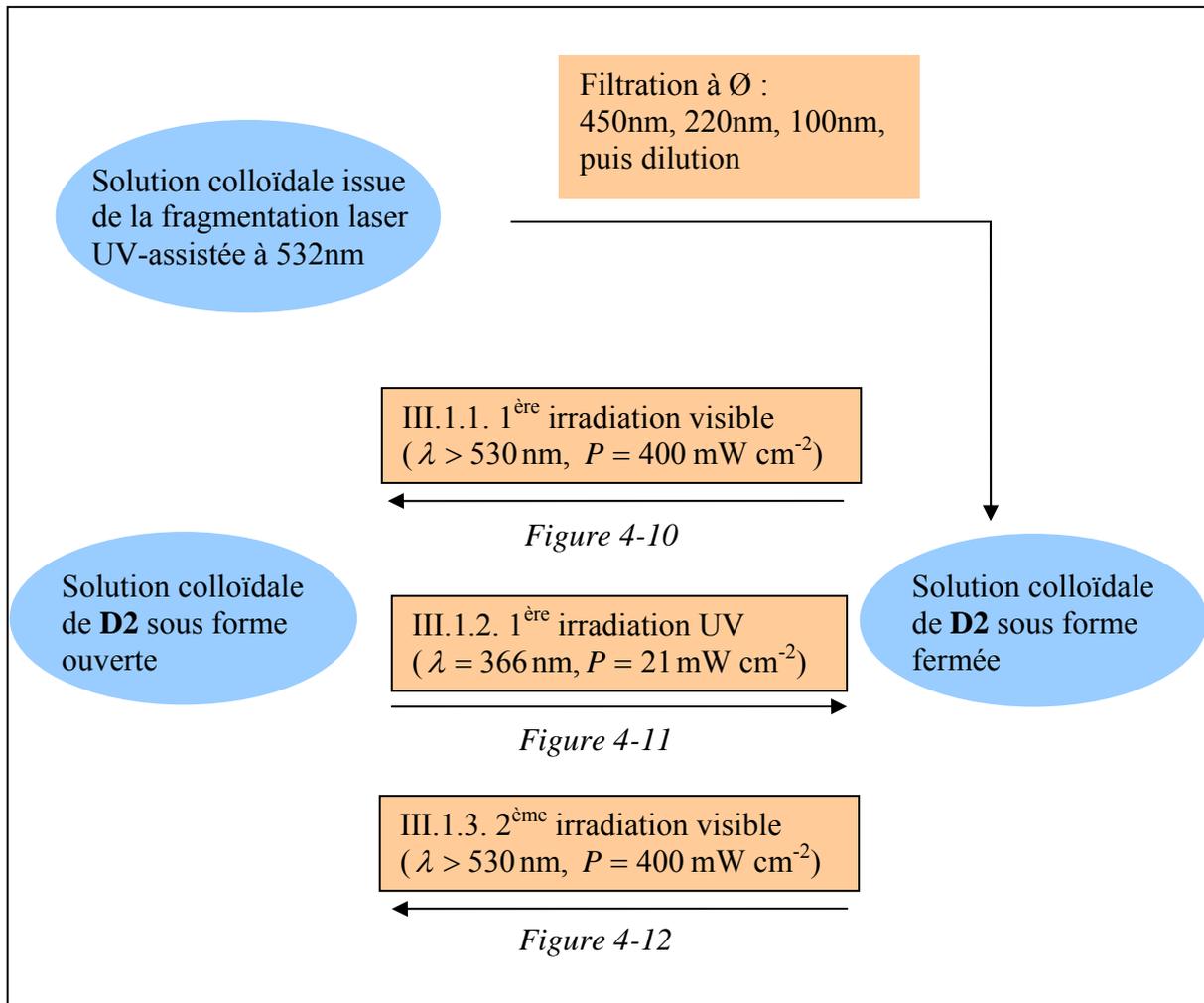


Figure 4-8 : Schéma de principe décrivant les différentes étapes de préparation et d'irradiations auxquelles est soumise la solution colloïdale issue de la fragmentation laser UV-assistée à 532nm.

III.1.1 Evolution des spectres d'extinction au cours d'une première irradiation visible ($\lambda = 530\text{-}720\text{nm}$)

Après fragmentation laser, le photochrome est sous sa forme fermée. Nous suivons l'évolution des spectres d'extinction des fractions filtrées à 450, 220 et 100nm lors d'une première irradiation visible avec un filtre passe-bande ($\lambda = 530\text{-}720\text{nm}$, $P=400\text{mW cm}^{-2}$) (Figure 4-9). Dans le visible, la bande d'absorption est tout à fait semblable à celle à l'état solide (voir chapitre 3 §V.1). Lors de l'irradiation visible, la bande dans le visible diminue très lentement malgré une irradiation conséquente et ce pour les trois fractions de

nanoparticules. Finalement, après 200min d'irradiation, la bande d'absorption dans le visible disparaît complètement. Les ajustements numériques sont détaillés dans le §III.2.1.

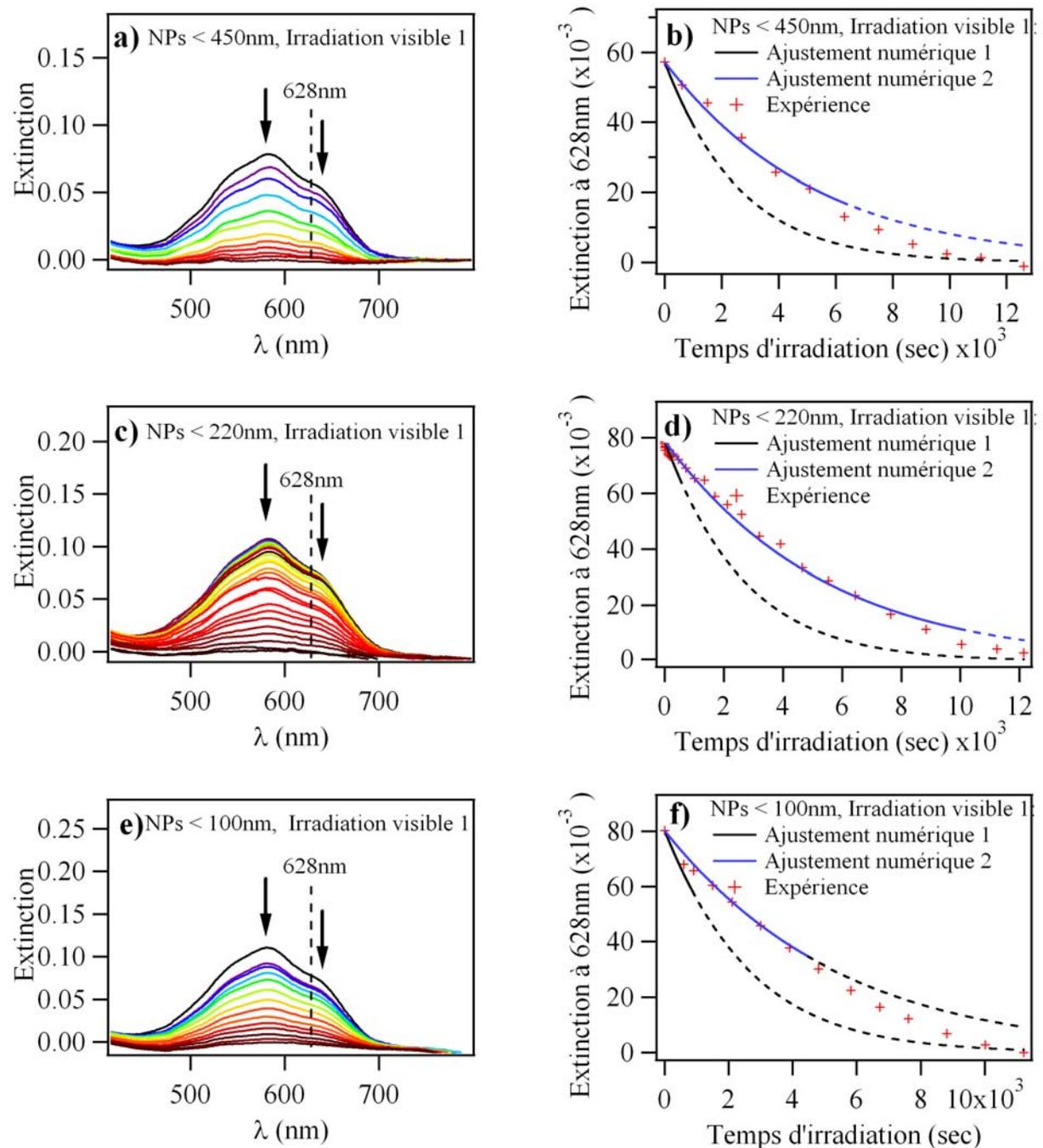


Figure 4-9 : Evolution des spectres d'extinction d'une solution colloïdale lors d'une première irradiation visible ($\lambda = 530\text{-}720\text{nm}$, $P=400\text{mW cm}^{-2}$) de NPs a) $< 450\text{nm}$, c) $< 220\text{nm}$, e) $< 100\text{nm}$. Analyse cinétique à 628nm et encadrement permettant l'obtention de rendements quantiques pour des NPs b) $< 450\text{nm}$, d) $< 220\text{nm}$, f) $< 100\text{nm}$.

III.1.2 Evolution des spectres d'extinction au cours d'une première irradiation UV ($\lambda=366\text{nm}$)

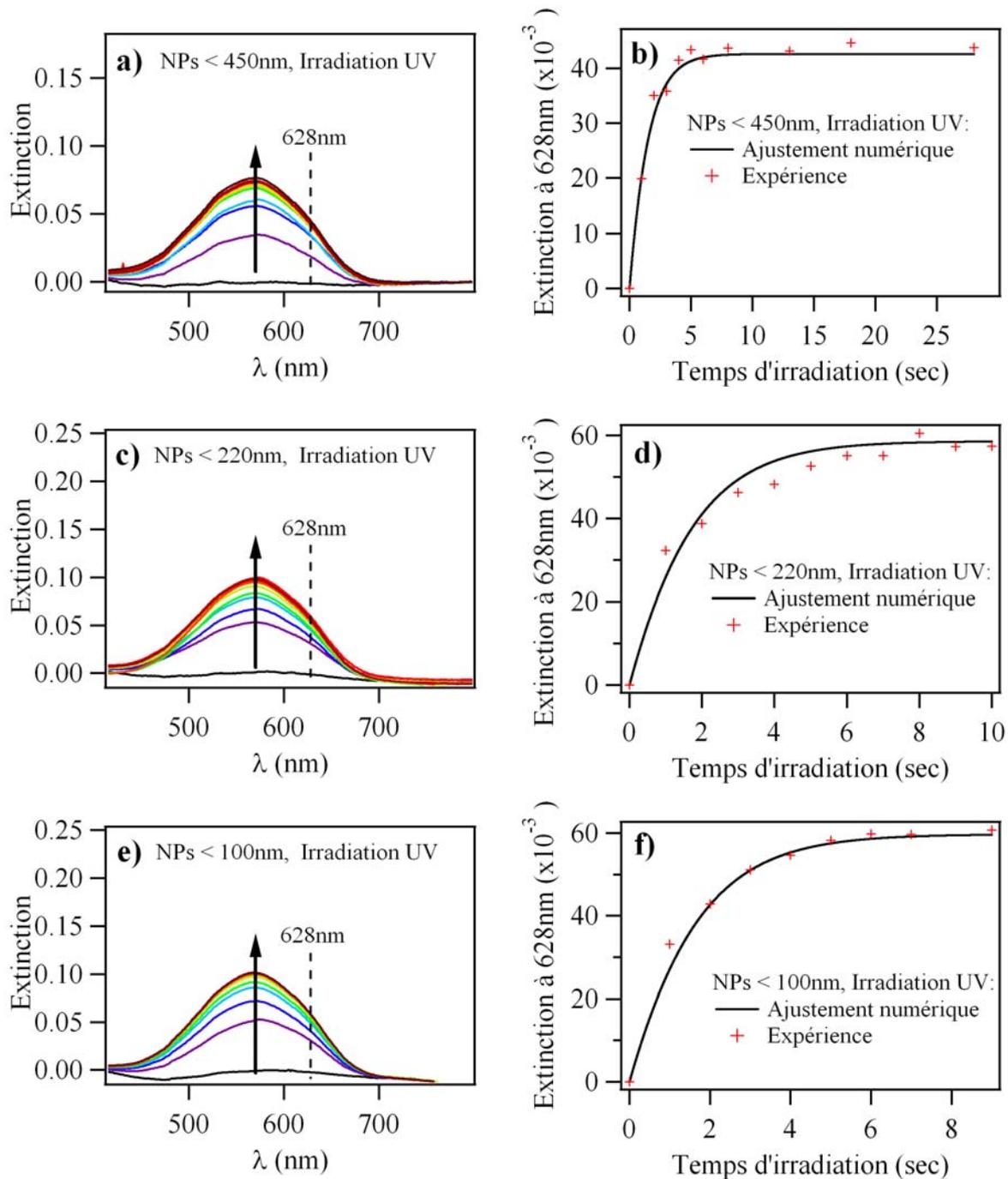


Figure 4-10 : Evolution des spectres d'extinction d'une solution colloïdale lors d'une première irradiation UV ($\lambda = 366 \text{ nm}$, $P = 21 \text{ mW cm}^{-2}$) de NPs a) < 450nm, c) < 220nm, e) < 100nm. Analyse cinétique à 628nm et ajustement numérique pour des NPs b) < 450nm, d) < 220nm, f) < 100nm.

L'évolution des spectres d'extinction des fractions 450, 220, et 100nm est présentée sur la *Figure 4-10*. Ces spectres sont enregistrés au cours d'une irradiation dans l'UV avec un filtre interférentiel ($\lambda = 366 \text{ nm}$, $P = 21 \text{ mW cm}^{-2}$).

Après la première irradiation dans le visible, les solutions colloïdales sont irradiées dans l'UV (*Figure 4-10a*, c, et e). Pour les trois fractions, une bande centrée à 569nm apparaît et croît lors de l'irradiation UV. Elle correspond à la forme fermée, présente dans la solution avant la première irradiation visible. Cependant, nous ne revenons pas tout à fait à l'état initial.

Premièrement, par rapport à l'état initial, la bande dans le visible qui apparaît lors de l'irradiation dans l'UV se situe à une longueur d'onde plus faible et l'épaule à 640nm est estompé. Cette différence peut s'expliquer par une proportion différente entre les conformères de la forme fermée.

Deuxièmement, lors de l'irradiation dans l'UV, la valeur maximum de la bande n'atteint pas le niveau avant l'irradiation dans le visible : elle est environ 4-8% inférieure. Les hypothèses suivantes peuvent être émises :

- le cycle d'irradiation induit une dégradation potentielle du photochrome.
- le cycle d'irradiation induit un changement de coefficient d'extinction molaire via un changement de morphologie.
- la proportion de forme fermée est plus faible après l'irradiation UV.

La dernière hypothèse est écartée, car elle est peu probable, si l'on considère le rapport des rendements quantiques $\phi_{A \rightarrow B}$ et $\phi_{B \rightarrow A}$ (chapitre 3 V.2.2 et chapitre 4 III.2.2). Nous ne pouvons trancher entre les deux premières hypothèses. Pour les déterminations quantitatives de rendements quantiques, nous avons opté pour la première.

Ainsi, les valeurs de concentrations déduites via la loi de Beer-Lambert sont respectivement, après un cycle d'irradiation visible-UV de $1,65 \times 10^{-5}$, $1,57 \times 10^{-5}$ et $1,20 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (au lieu de respectivement $2,2 \times 10^{-5}$, $2,16 \times 10^{-5}$ et $1,57 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ avant irradiation visible, soit 25%, 27% et 24% de dégradation) pour les fractions à 100, 220 et 450nm. Les ajustements numériques résultants sont présentés sur les *Figure 4-10b*, d et f.

III.1.3 Evolution des spectres d'extinction au cours d'une deuxième irradiation visible ($\lambda = 530-720\text{nm}$)

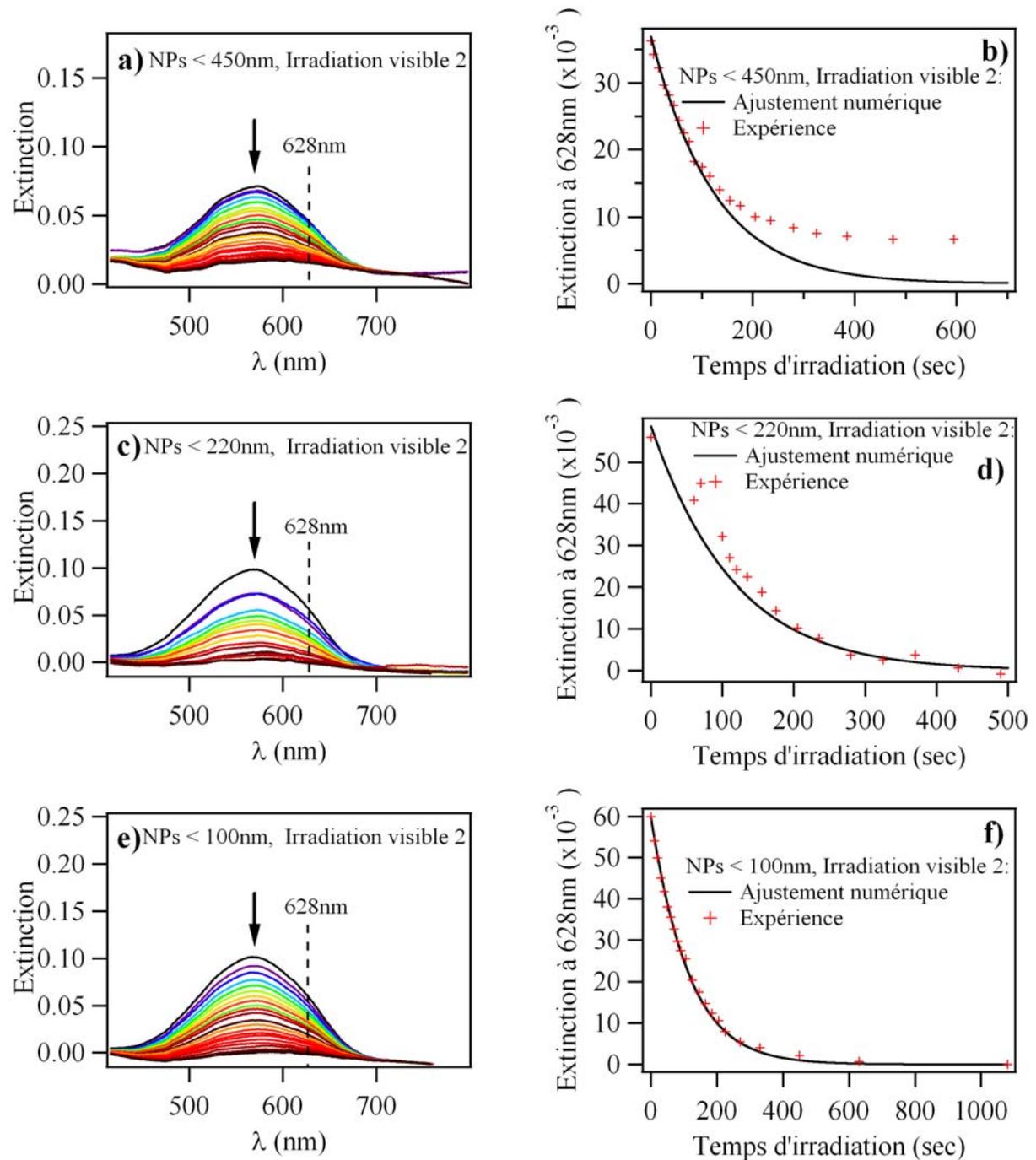


Figure 4-11 : Evolution des spectres d'extinction d'une solution colloïdale lors d'une deuxième irradiation visible ($\lambda > 530\text{nm}$, $P=400\text{mW cm}^{-2}$) de NPs a) < 450nm, c) < 220nm, e) < 100nm. Analyse cinétique à 628nm et ajustement numérique pour des NPs b) < 450nm, d) < 220nm, f) < 100nm.

L'évolution des spectres d'extinction des fractions 450, 220, et 100nm est présentée sur la *Figure 4-11*. Ces spectres sont enregistrés au cours d'une seconde irradiation dans le visible dans des conditions identiques à la première ($\lambda = 530 - 720\text{nm}$, $P = 400\text{ mW cm}^{-2}$). D'importantes différences cinétiques entre les deux irradiations sont notées. La seconde est pratiquement cinquante fois plus rapide que la première. Par ailleurs, nous observons que pour la fraction de nanoparticules de tailles inférieures à 450nm (*Figure 4-11b*), le photochrome n'est pas entièrement revenu à sa forme initiale après 17min d'irradiation. Ce dernier point peut s'expliquer par l'existence d'une fraction de forme fermée qui est plus difficile à décolorer. Nous allons maintenant porter notre attention sur les rendements quantiques des différentes fractions de nanoparticules déterminés en utilisant le modèle pour les solutions présenté au chapitre 3.

III.2 Comparaison des cinétiques de coloration et de décoloration

III.2.1 Comparaison entre les différentes fractions de nanoparticules

Comparaison des évolutions

Après normalisation entre 0 et 1 des valeurs de l'extinction à 628nm pour chaque fraction de nanoparticules, les cinétiques de coloration et de décoloration ont été comparées. Nous ne pouvons conclure quant à l'existence d'effet de taille sur la cinétique de la réaction photochrome (*Figure 4-12a, b et c*). En effet, les cinétiques semblent similaires pour l'ensemble des fractions. Cependant ces tendances doivent être confirmées en étudiant des fractions monodisperses en taille.

Détermination des rendements quantiques pour chaque fraction de nanoparticules

Pour chaque irradiation, ainsi que pour chaque fraction de nanoparticules, les analyses cinétiques à 628nm sont ajustées numériquement. Les valeurs de rendements quantiques sont données dans le *Tableau 4-1*. Les valeurs de concentrations et de coefficient d'extinction molaires sur lesquelles ces calculs sont basés figurent en Annexe 3-5.

Seul un encadrement par deux ajustements distincts a pu être obtenu pour la première irradiation visible (*Figure 4-9*). Un premier ajustement permet de considérer les premiers points de la cinétique et par conséquent une population de photochrome à décoloration

relativement rapide. Le deuxième ajustement permet de prendre en compte la population de photochrome revenant plus lentement (*Figure 4-9b*). Comme mentionné précédemment, l'existence de deux populations ayant des cinétiques distinctes pourraient être expliquée par la présence des deux conformères de la forme fermée. Le rendement quantique $\phi_{B \rightarrow A}^1$ obtenu est compris entre 2×10^{-5} et 1×10^{-4} , ce qui confirme une réaction de photodécoloration peu efficace. Irie et al. ont étudié l'influence de l'introduction de groupements méthoxy au niveau des carbones réactifs de dérivés dithiazolyléthène sur les rendements quantiques.^[7] Ils ont montré que cela diminuait l'efficacité de la réaction retour d'un facteur 10^3 par rapport au même composé avec des groupements méthyles. Ceci est expliqué par une modification de la structure électronique des états excités des molécules portant des groupements méthoxy.^[8]

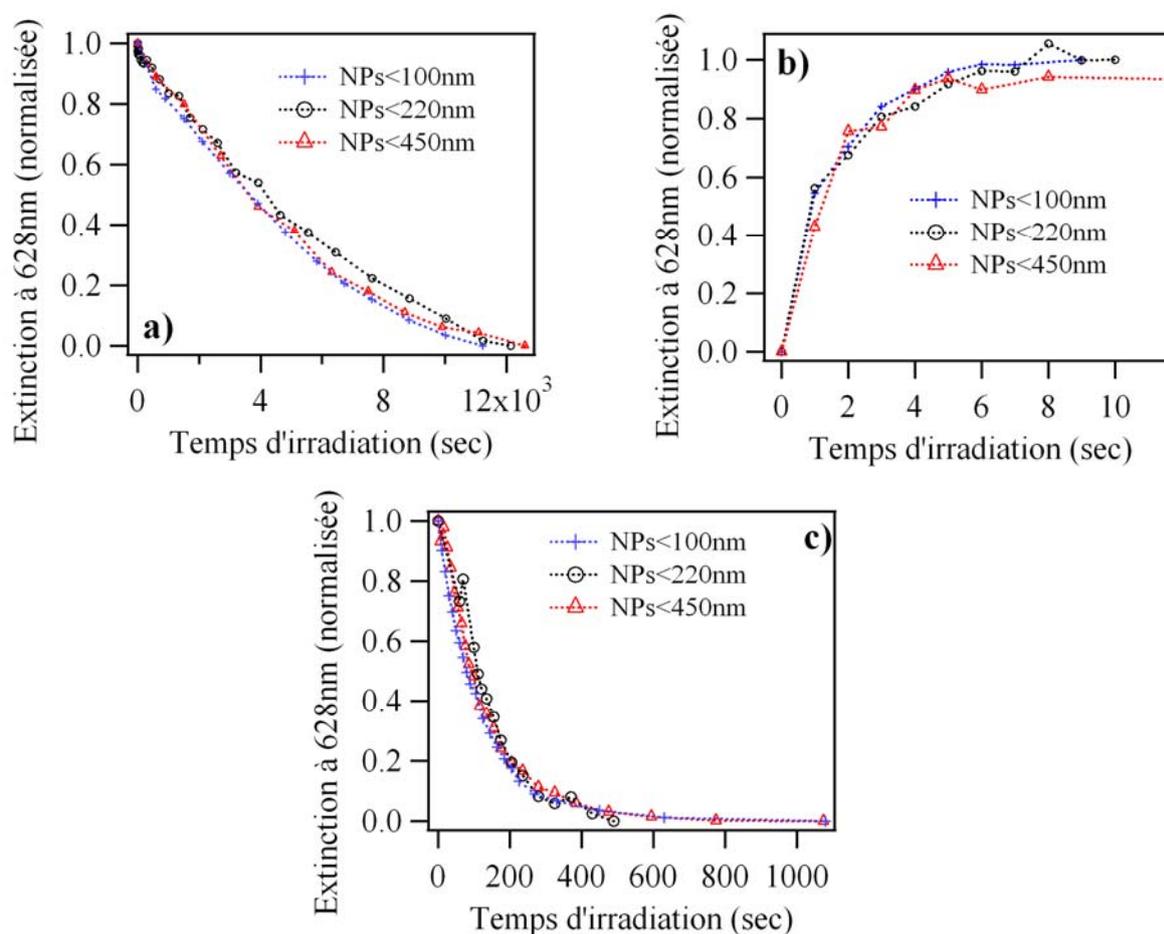


Figure 4-12 : Comparaison des cinétiques après normalisation de l'extinction entre 0 et 1 pour les fractions de nanoparticules de tailles inférieures à 450, 220 et 100nm. a) première irradiation visible, b) irradiation UV, c) deuxième irradiation visible.

Lors de l'irradiation UV, le rendement quantique associé à la réaction de cyclisation ($\phi_{A \rightarrow B}$) est proche pour les trois fractions de nanoparticules. Il se situe entre 0,66 et 0,7, selon la

fraction étudiée. Lors de l'irradiation UV, la faible efficacité dans le sens B→A rend la détermination de $\phi_{B \rightarrow A}$ impossible : l'ajustement numérique est très bon aussi bien pour des valeurs de $\phi_{B \rightarrow A}$ de 1×10^{-2} que de 1×10^{-5} . Lors de la deuxième irradiation visible, le comportement photochrome des nanoparticules est différent de la première. Le rendement quantique $\phi_{B \rightarrow A}^2$ est de 9×10^{-4} pour les nanoparticules inférieures à 100 et 220nm et 7×10^{-4} pour les nanoparticules inférieures à 450nm (*Tableau 4-1*), soit dix à cinquante fois plus élevé que $\phi_{B \rightarrow A}^1$.

L'origine de la différence entre la première et la deuxième irradiation visible n'a pu être déterminée, mais elle pourrait provenir d'un changement de morphologie lors des cycles d'irradiations.

| NPs ($\varnothing < 100\text{nm}$) | | | NPs ($\varnothing < 220\text{nm}$) | | | NPs ($\varnothing < 450\text{nm}$) | | |
|--------------------------------------|----------------------------|----------------------------|--------------------------------------|----------------------------|----------------------------|--------------------------------------|----------------------------|----------------------------|
| $\phi_{A \rightarrow B}$ | $\phi_{B \rightarrow A}^1$ | $\phi_{B \rightarrow A}^2$ | $\phi_{A \rightarrow B}$ | $\phi_{B \rightarrow A}^1$ | $\phi_{B \rightarrow A}^2$ | $\phi_{A \rightarrow B}$ | $\phi_{B \rightarrow A}^1$ | $\phi_{B \rightarrow A}^2$ |
| 0,70 | 2×10^{-5} | 9×10^{-4} | 0,68 | 2×10^{-5} | 9×10^{-4} | 0,66 | 2×10^{-5} | 7×10^{-4} |
| | à | | | à | | | à | |
| | 1×10^{-4} | | | 1×10^{-4} | | | 1×10^{-4} | |

Tableau 4-1 : Rendements quantiques de la réaction photochrome des fractions de NPs < 100, 220 et 450nm. $\phi_{A \rightarrow B}$ représente le rendement quantique sous irradiation UV. $\phi_{B \rightarrow A}^i$ représente le rendement quantique sous irradiation visible associé à la réaction retour lors d'une i^{ème} irradiation.

III.2.2 Comparaison entre les différents états du composé **D2**

| NPs ($\varnothing < 100\text{nm}$) | | | Solution (CHCl ₃) | | Solide | |
|--------------------------------------|----------------------------|----------------------------|-------------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| $\phi_{A \rightarrow B}$ | $\phi_{B \rightarrow A}^1$ | $\phi_{B \rightarrow A}^2$ | $\phi_{A \rightarrow B}$ | $\phi_{B \rightarrow A}$ | $\phi_{A \rightarrow B}$ | $\phi_{B \rightarrow A}$ |
| 0,70 | 2×10^{-5} | 9×10^{-4} | 0,34 | $1,3 \times 10^{-3}$ | 0,053 | $1,2 \times 10^{-5}$ |
| | à | | | | | à |
| | 1×10^{-4} | | | | | 1×10^{-4} |

Tableau 4-2 : Comparaison des rendements quantiques de la réaction photochrome des NPs, de la solution et de l'état solide.

Le *Tableau 4-2* rassemble les valeurs de rendements quantiques obtenus pour le composé **D2** à l'état solide, en solution (dans CHCl₃) et sous forme de nanoparticules ($\varnothing < 100\text{nm}$).

La comparaison des rendements quantiques montre que la photocoloration est plus efficace dans le cas de la solution colloïdale ($\phi_{A \rightarrow B} = 0,7$) par rapport à la solution ($\phi_{A \rightarrow B} = 0,34$) et à l'état solide ($\phi_{A \rightarrow B} = 0,053$). Un tel effet en faveur de la solution colloïdale peut s'expliquer de la façon suivante. D'abord, le caractère (partiellement) cristallin des nanoparticules (voir §V.2.2) contribue à favoriser la conformation anti parallèle de la forme ouverte des molécules de **D2**. Cette conformation est photoactivable, contrairement à la forme parallèle (voir chapitre 3-IV.2).^[9] Ainsi, la solution étant constituée d'un mélange de ces deux conformères, le rendement quantique est deux fois plus élevé à l'état de nanoparticules qu'en solution. Ensuite, la photocoloration est plus efficace qu'à l'état solide. Même si cette observation ne peut être expliquée de façon rigoureuse, nous pouvons émettre l'hypothèse que la gêne stérique et les contraintes imposées par la maille cristalline sont atténuées au sein des nanoparticules.

$\phi_{B \rightarrow A}$ est compris entre 2×10^{-5} et 1×10^{-4} pour l'état solide et les solutions colloïdales lors de la première irradiation visible. Lors de la seconde irradiation visible des solutions colloïdales, cette valeur augmente pratiquement d'un facteur 10, s'approchant de celle en solution. Nous pouvons soupçonner un changement de morphologie qui fait passer les nanoparticules sous une forme moins rigide. Ces valeurs sont en accord avec celles répertoriées dans la littérature pour des diaryléthènes dont les carbones réactifs sont substitués par des groupements alkoxy.^[7,10]

IV Spectres d'extinction et de diffusion : Comparaison Théorie-Expérience

L'intérêt de cette étude est double. D'une part, il s'agit d'examiner l'influence éventuelle de la taille des nanoparticules sur le spectre d'extinction. D'autre part, dans la suite de ce travail, l'étude du photochromisme à l'échelle de la nanoparticule unique (partie V) s'effectuera par spectroscopie de diffusion. L'étude de la diffusion en solution colloïdale, permettra ainsi une comparaison avec l'étude des nanoparticules uniques. Dans cette partie, nous allons comparer les spectres d'extinction expérimentaux enregistrés sur un spectrophotomètre conventionnel aux spectres d'extinction calculés par le formalisme de Mie (Chapitre 2-II.3). La même comparaison sera faite sur les spectres de diffusion.

IV.1 Spectres d'extinction

La *Figure 4-13a*) présente les spectres d'extinction expérimentaux normalisés à 580nm de différentes fractions. La normalisation permet de visualiser plus facilement les différences de spectres entre les différentes fractions. Dans la région comprise entre 500 et 800nm, les spectres d'extinction sont caractérisés par une bande dont le maximum se situe vers 580nm et présente un épaulement vers 640nm (voir §II.3.2). Le maximum d'extinction est déplacé de 5nm entre la solution colloïdale avant filtration ($\lambda_{\max}=584\text{nm}$) et la fraction à 50nm ($\lambda_{\max}=579\text{nm}$). Outre ce déplacement hypsochrome du maximum lorsque la taille des nanoparticules diminue, une légère évolution du rapport entre les deux bandes est observée pouvant être attribuée à une proportion entre les deux conformères de la forme fermée du photochrome légèrement modifiée selon les fractions.

Les spectres d'extinction peuvent être calculés par le formalisme de Mie pour des particules sphériques et de diamètre inférieur à 300nm. Ces calculs nécessitent la connaissance des indices réel et imaginaire du composé **D2**. N'ayant pas accès aux valeurs expérimentales des indices de ce composé, nous nous sommes basés sur la valeur d'indice réel ($n=1.55$) d'un composé de la famille des diaryléthènes ayant une structure proche et dont les indices sont disponibles dans la littérature (*Figure 4-14*).^[11] La forme ouverte du photochrome n'absorbant pas dans le visible, son indice imaginaire est supposé nul.

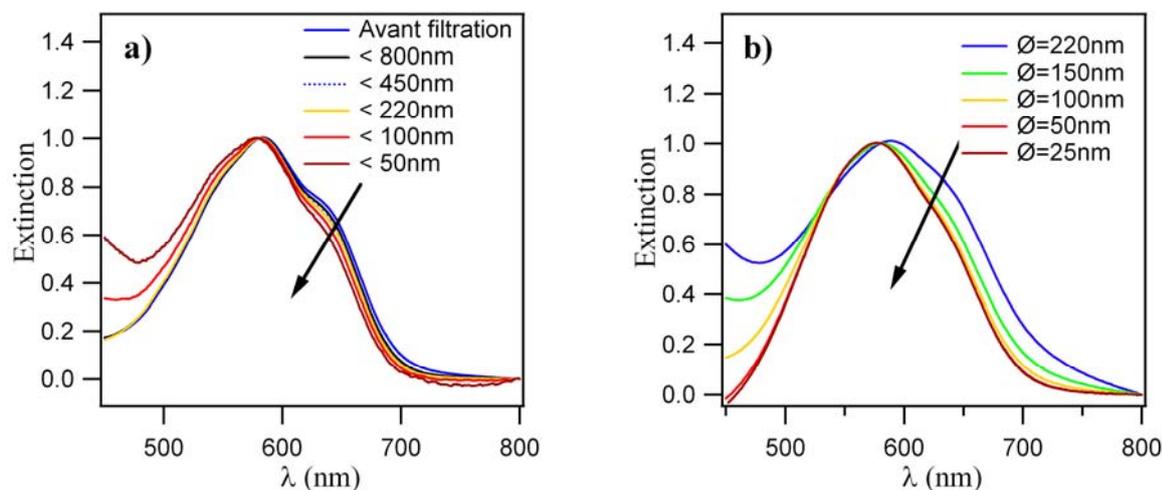


Figure 4-13 : a) Spectres d'extinction expérimentaux normalisés à 580nm correspondant à des fractions de nanoparticules de diamètre respectivement inférieur ou égal à 800, 450, 220, 100, et 50nm. b) Spectres d'extinction calculés pour des nanoparticules sphériques de diamètre successivement égal à 220, 150, 100, 50 et 25nm.

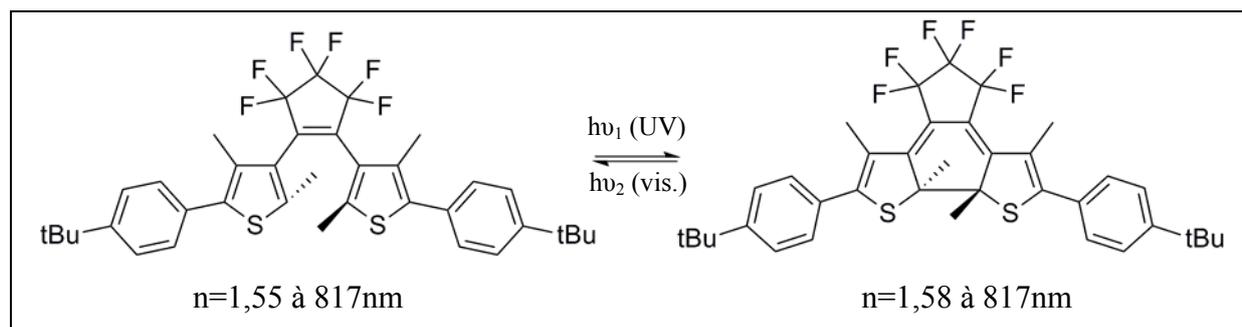


Figure 4-14: Diaryléthène modèle dont les valeurs d'indice ont été utilisées.

Par ailleurs, l'indice imaginaire de la forme fermée du composé **D2** est déduit des relations de Kramers-Kronig, via un programme disponible dans la littérature.^[12] les données initiales sont la valeur de l'indice réel du composé étudié et son spectre d'extinction (ou son spectre différentiel). Pour ces calculs, nous avons utilisé le spectre différentiel du composé **D2** à l'état solide, résultant de la différence entre le spectre d'extinction de la forme fermée et celui de la forme ouverte (Figure 5-14b, chapitre 5-III.2.2.2). Enfin, l'indice du milieu environnant, qui dans notre cas correspond à l'indice d'une solution eau-surfactant ($n=1,3368$), est également un paramètre important.

Les spectres présentés en Figure 4-13b sont normalisés à 580nm. Une bande dont le maximum se situe vers 580nm est observée. Lorsque la taille des nanoparticules diminue, un déplacement hypsochrome du maximum d'extinction est observé ; à 220nm le maximum est

$\lambda_{\max}=587\text{nm}$ (au lieu de 583nm pour le spectre expérimental), et à 50nm le maximum est $\lambda_{\max}=577\text{nm}$. Les calculs montrent également la diminution de la diffusion vers $750\text{-}800\text{nm}$, observée expérimentalement, lorsque la taille des particules diminue. Ce résultat tout comme le déplacement hypsochrome de l'extinction lorsque la taille des particules diminue montrent une bonne corrélation entre l'expérience et le calcul.

IV.2 Spectre de diffusion

Par le formalisme de Mie, les spectres de diffusion théoriques peuvent être déterminés par les formules mentionnées dans l'Annexe 2-II. Les paramètres nécessaires à cette détermination sont identiques à ceux de la partie précédente (IV.1). Le spectre expérimental de Q_{diff} , obtenu à partir de l'intensité lumineuse incidente, transmise et diffusée à 90° d'une solution colloïdale filtrée à 220nm est enregistré grâce au montage de la *Figure 2-9* du chapitre 2. Le raisonnement permettant l'obtention du rendement de diffusion Q_{diff} est décrit dans l'Annexe 1-11.

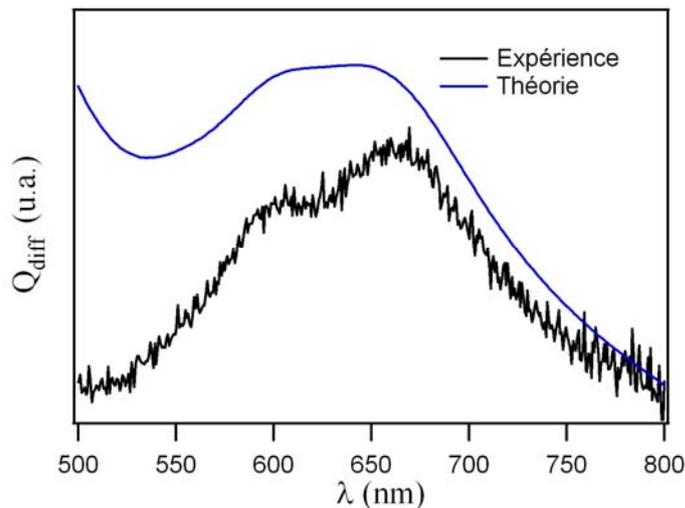


Figure 4-15 : Spectre de diffusion expérimental d'une solution colloïdale de nanoparticules de **D2** sous forme fermée filtrée à 220nm et spectre de diffusion calculé par le formalisme de Mie pour des nanoparticules sphériques de **D2** sous forme fermée de diamètre égal à 220nm .

Nous avons comparé les spectres de diffusion expérimentaux et théoriques (*Figure 4-15*) pour une solution colloïdale de nanoparticules colorées correspondant à une fraction 220nm . Le spectre expérimental présente deux bandes, l'une centrée vers 600nm et l'autre vers 660nm d'intensité plus importante. Le spectre calculé présente également une double bande déplacée vers le rouge par rapport à la double bande d'extinction. La première bande est centrée vers 610nm d'intensité légèrement inférieure à la deuxième bande, localisée vers 645nm . L'accord

entre la théorie et l'expérience est très satisfaisant. Une étude plus fine, grâce à des fractions dont la distribution en taille serait plus restreinte, permettrait d'envisager de s'appuyer sur la corrélation théorie-expérience pour établir une méthode de mesure de taille de nanoparticules à partir de leur spectre de diffusion. Mais nous n'irons pas jusque là dans le cadre de ce travail.

Les résultats de ce travail préliminaire permettent de considérer la spectroscopie de diffusion comme méthode pour étudier le photochromisme de particules uniques.

V Etude du photochromisme à l'échelle de la particule unique

Dans cette partie, le but est de mettre en évidence la réaction photochrome à l'échelle de la nanoparticule unique. A cette échelle, l'étude par spectroscopie d'absorption n'est pas aisée, nous avons donc adopté la spectroscopie de diffusion. Pour cela, nous nous sommes appuyés sur la microscopie en champ sombre comme expliqué dans le chapitre 2. Ce travail a été réalisé en collaboration avec le groupe du Pr Asahi (Osaka University, Japan), auprès duquel j'ai effectué plusieurs séjours de recherche dans le cadre des programmes JSPS (Japanese Society for Promotion of Science) et EGIDE (programme Sakura).

V.1 Montage expérimental

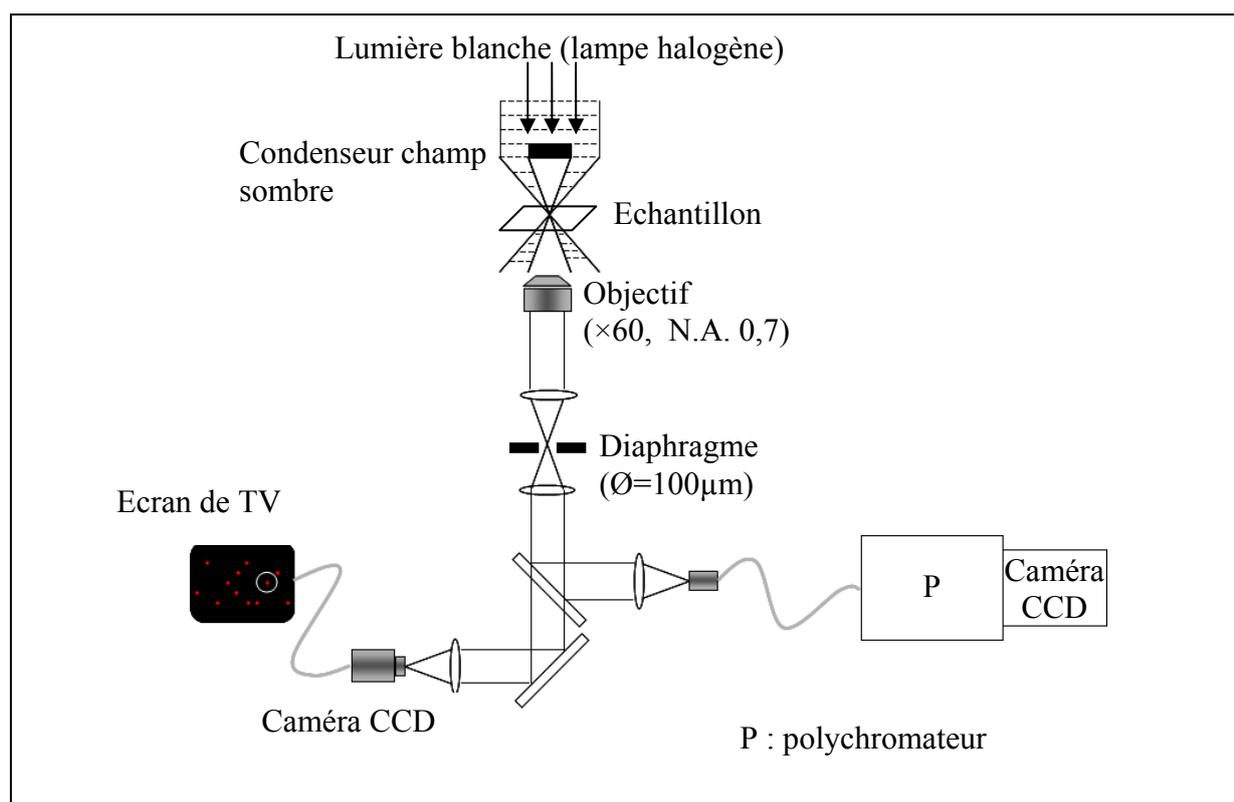


Figure 4-16 : Schéma du montage de microscopie en champ sombre.^[13]

La Figure 4-16 illustre le système de microscopie en champ sombre utilisé à Osaka permettant d'enregistrer des spectres de diffusion à l'échelle de la nanoparticule unique. La lumière blanche, issue d'une lampe halogène, est focalisée sur l'échantillon à l'aide d'un condenseur champ sombre qui permet une illumination annulaire du point focal avec une

ouverture numérique relativement élevée (N.A.=1,2). La lumière diffusée par l'échantillon est récoltée par un objectif de microscope et dirigée vers un détecteur, ici un polychromateur associé à une caméra CCD, permettant d'enregistrer en une seule acquisition un spectre de diffusion sur l'ensemble des longueurs d'onde sélectionnées. Un diaphragme est placé devant le détecteur dans le but de sélectionner exclusivement le signal issu d'une zone réduite (environ $2 \times 2 \mu\text{m}$), correspondant à une nanoparticule unique. La zone sélectionnée par le diaphragme est visualisée sur l'écran (voir Annexe 1-12).

V.2 Résultats expérimentaux

V.2.1 Effet de taille

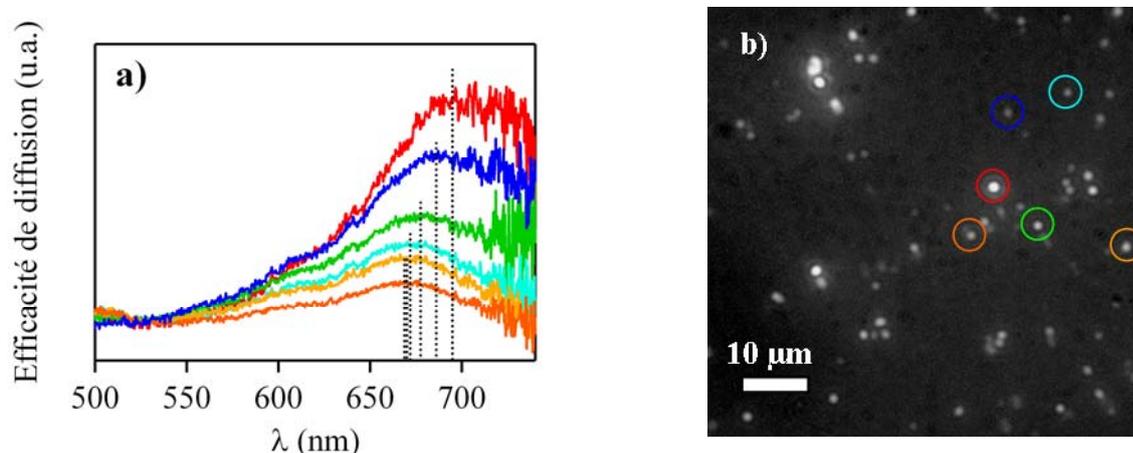


Figure 4-17 : a) Spectres de diffusion enregistrés pour différentes particules photochromes colorées. b) Image obtenue par microscopie en champ sombre illustrant les particules étudiées. Les couleurs des cercles sur la figure b) correspondent à celles des spectres de la figure a).

La solution colloïdale issue de la fragmentation laser est filtrée à 220nm avant dépôt sur une lamelle de microscope en verre, pour éliminer les plus grosses particules. La Figure 4-17a présente les spectres d'efficacité de diffusion enregistrés pour différentes particules de photochromes colorées. Expérimentalement, la valeur mesurée selon l' Equation 4-2 est relative à l'intensité de la source de lumière. Par conséquent, elle est donnée en unités arbitraires (u.a.) :

$$\text{Efficacité de diffusion mesurée expérimentalement} = \frac{I - I_m}{I_0} \quad \text{Equation 4-2}$$

Avec respectivement, I , I_0 et I_m les intensités mesurées pour l'échantillon, la référence et le milieu environnant (peu diffusant) de la particule étudiée. Ces intensités sont corrigées des éventuels bruits, notamment électriques. La correction de l'intensité de l'échantillon par l'intensité du milieu environnant permet d'améliorer le rapport signal/bruit en supprimant la diffusion due à la lamelle de verre.

La *Figure 4-17b* montre une image de microscopie en champ sombre d'une lamelle de verre sur laquelle des nanoparticules photochromes ont été déposées. Pour chaque particule sélectionnée, une large bande est observée vers 600-750nm. Dans certains cas, deux bandes sont observées dans cette région, une première faiblement marquée vers 610-630nm et une seconde vers 660-690nm. Globalement cette large bande est donc déplacée vers le rouge par rapport à la bande observée sur les spectres d'extinction des solutions colloïdales (*Figure 4-13a*). En comparant les longueurs d'onde correspondant à la diffusion maximale des différentes particules sondées, de légères différences sont observées. Ainsi selon la particule observée, le maximum de diffusion varie entre 670 et 690nm.

La *Figure 4-18* présente les spectres de diffusion calculés pour des particules de tailles comprises entre 25 et 300nm. Contrairement aux calculs effectués dans le cas des solutions colloïdales, l'indice du milieu environnant est supposé égal à 1,1, correspondant à un indice moyen pondéré entre ceux de l'air et du verre (*Équation 4-3*). En effet, les particules supposées sphériques étant déposées sur une surface de verre à l'air libre, l'indice du milieu est pris égal à :

$$n_m = \frac{3}{4} \times n_{air} + \frac{1}{4} \times n_{verre} \quad \text{Équation 4-3}$$

Les spectres théoriques sont normalisés afin de pouvoir comparer des tailles différentes de nanoparticules. Comme pour les spectres expérimentaux, une double bande est observée entre 580 et 670nm. Un déplacement hypsochrome de cette bande est observé lorsque le diamètre des nanoparticules diminue (*Figure 4-18*). Même si une corrélation entre la taille des nanoparticules et la position de cette double bande dans le visible reste difficile à établir quantitativement, nous pouvons relier les différences observées dans les spectres expérimentaux aux différences de taille entre les particules observées. Plus la particule est de petite taille, plus le maximum de diffusion est déplacé vers le bleu.

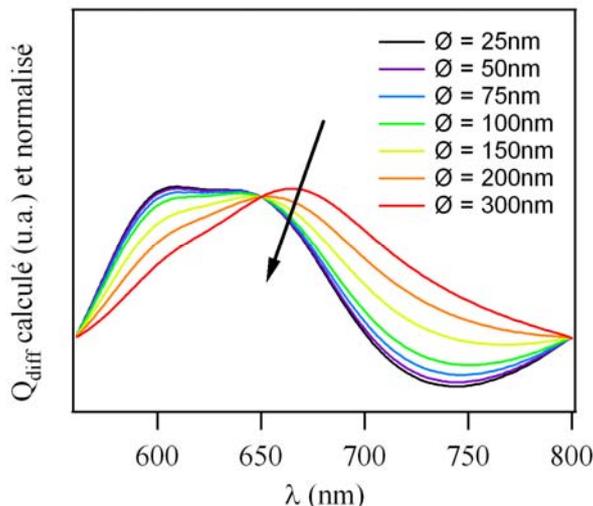


Figure 4-18 : Spectres de diffusion calculés pour différentes tailles de particules photochromes colorées. L'indice du milieu environnant est pris égal à 1,1.

V.2.2 Caractérisation d'une nanoparticule unique

Mise en évidence des propriétés photochromes d'une nanoparticule unique

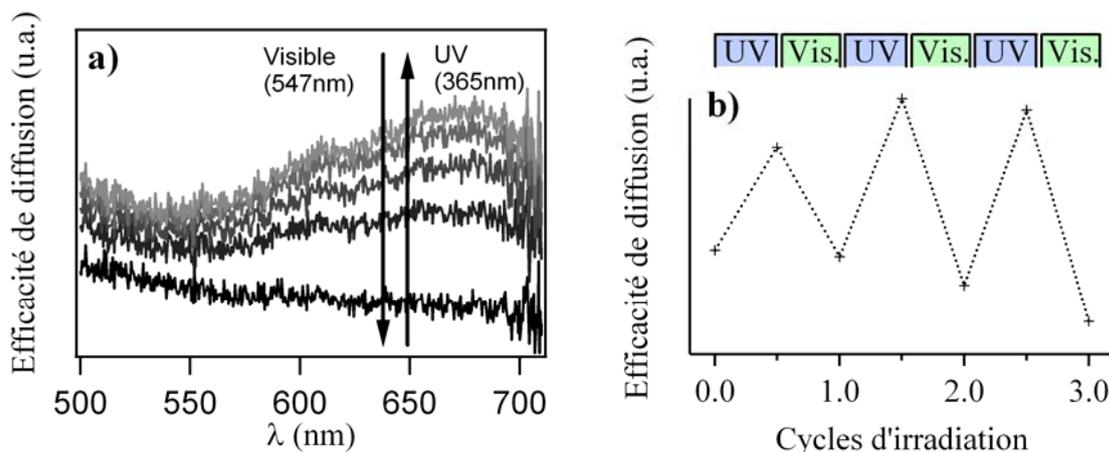


Figure 4-19 : a) Evolution des spectres de diffusion d'une nanoparticule unique de **D2** sous irradiation UV ($\lambda_{irr}=366\text{nm}$, $P= 75\text{mW cm}^{-2}$) et visible ($\lambda_{irr}=547\text{nm}$, $P= 13\text{W cm}^{-2}$) b) Cycles d'irradiation obtenus sur la même nanoparticule (temps d'irradiation UV=3min, temps d'irradiation visible=6min).

Comme précédemment, la solution colloïdale est filtrée à 220nm, puis déposée sur une lamelle de verre. L'efficacité de diffusion d'une nanoparticule unique est enregistrée au cours de cycles d'irradiation UV-visible (Figure 4-19a). Un changement significatif et réversible est observé dans la région de 600 à 700nm. Une augmentation du signal est observée lors de

l'irradiation à 366nm, et une diminution de ce signal est induite par une irradiation à 547nm. Selon toute vraisemblance, le maximum de diffusion correspond à celui de la forme fermée. De plus, plusieurs cycles d'irradiation ont pu être effectués sur une même nanoparticule (*Figure 4-19b*). Après plusieurs séquences d'irradiation UV et visible, la nanoparticule conserve ses propriétés de réversibilité. Ceci démontre la capacité d'un tel matériau à jouer le rôle de photocommutateur à l'échelle nanométrique.

Caractère cristallin des nanoparticules

Par ailleurs, nous avons pu mettre en évidence une variation sinusoïdale du signal enregistré en fonction de l'angle de polarisation de la lumière incidente à la longueur d'onde de diffusion maximale, lorsque le composé est sous sa forme fermée (*Figure 4-20 b*).

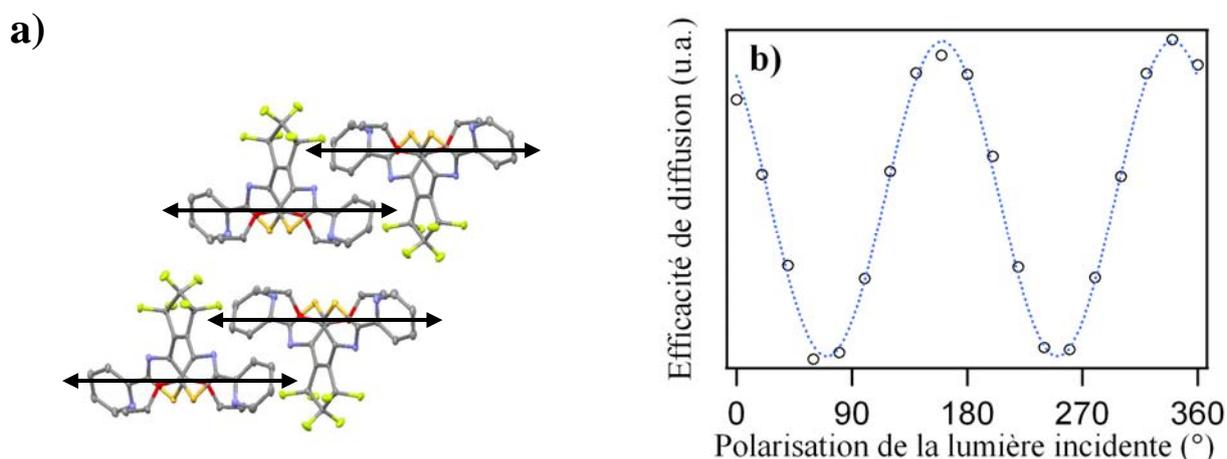


Figure 4-20 : a) Arrangement cristallin de la forme ouverte du photochrome obtenu par diffraction des rayons X sur un monocristal. Les directions des moments de transition calculés par TD-DFT sont représentées par des doubles flèches noires*. b) Evolution de l'efficacité de diffusion d'une nanoparticule colorée en fonction de la polarisation de la lumière incidente.

*Les calculs TD-DFT ont été réalisés par le Dr Rémi Métivier (PPSM, ENS Cachan), et la structure cristallographique a été résolue par le Dr Régis Guillot (LCI, ICCMO, Université Paris-Sud, voir Annexe 3-1).

La structure cristalline de la forme ouverte (*Figure 4-20a*) a été obtenue par diffraction des rayons X d'un monocristal micrométrique. De plus, d'après des calculs TD-DFT sur le composé photochrome à l'état ouvert, les moments de transition sont tous orientés selon une même direction. Par conséquent, en supposant que le passage à la forme colorée ne perturbe pas trop l'agencement des molécules dans le cristal, une telle dépendance en fonction de la

polarisation pour cette forme est attendue. Ceci montre le caractère au moins partiellement cristallin de ces nanoparticules.

Il serait intéressant de résoudre la structure cristalline du photochrome sous sa forme fermée pour confirmer ces corrélations.

Cinétique de la réaction photochrome à l'échelle de la nanoparticule.

Lors de l'étude d'un nouveau matériau, deux critères sont testés :

- la résistance à la fatigue du nouveau matériau illustrée dans ce cas par les cycles d'irradiations (*Figure 4-19b*).
- les rendements quantiques caractérisant l'efficacité de la réaction photochrome.

Pour un ensemble de raisons expérimentales que nous allons expliciter ci-dessous, les rendements quantiques n'ont pas pu être déterminés. Nous nous contenterons de décrire les évolutions au cours de l'irradiation (*Figure 4-21*).

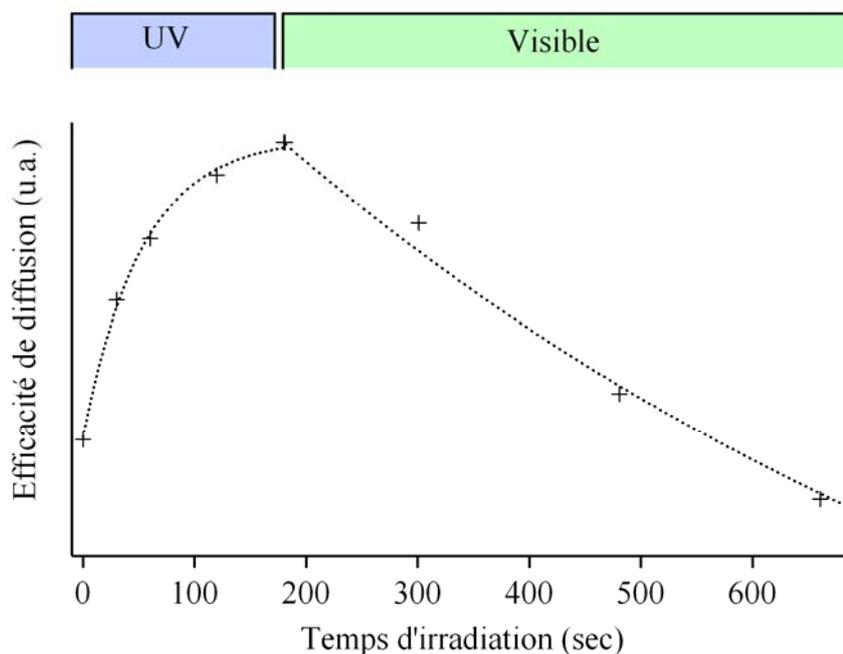


Figure 4-21 : Evolution de l'efficacité de diffusion à 680nm au cours d'un cycle d'irradiation d'une nanoparticule. (à $\lambda_{irr}=366\text{nm}$, $P= 75\text{mW cm}^{-2}$; à $\lambda_{irr}=547\text{nm}$, $P= 13\text{W cm}^{-2}$).

En effet, la détermination des rendements quantiques à l'échelle de la nanoparticule n'est pas envisageable pour plusieurs raisons expérimentales. D'abord, la mesure de la puissance est peu précise du fait de la difficulté pratique à mesurer une faible puissance en sortie d'un

objectif de microscope. Ensuite, la démarche adoptée pour la détermination des rendements quantiques est basée sur l'absorption. Or, ici le phénomène physique mesuré est la diffusion dont l'intensité n'est pas directement proportionnelle à la quantité de matière transformée. Enfin, l'impossibilité de connaître le nombre de molécules dans une particule de taille inconnue représente une autre difficulté.

Néanmoins, nous avons réussi à suivre les cinétiques de photocoloration et de photodécoloration sur une nanoparticule unique (*Figure 4-21*). Il est intéressant de noter qu'avec des irradiations UV de puissance comparable (respectivement 75mW cm^{-2} et 45mW cm^{-2} pour une nanoparticule et le solide), le temps nécessaire pour atteindre l'état photostationnaire est de l'ordre de quelques centaines de secondes à la fois pour une unique particule et un film mince de 100nm d'épaisseur. Concernant la photodécoloration, les puissances en jeu sont très différentes, respectivement de 13W cm^{-2} et 400mW cm^{-2} pour une unique nanoparticule et un film mince de 100nm d'épaisseur. Dans le cas d'une nanoparticule unique, seulement 800s d'irradiation sont nécessaires pour revenir à l'état initial. Dans les conditions d'irradiation du film mince, plusieurs heures sont nécessaires.

Pour des applications en tant qu'interrupteur moléculaire, il serait intéressant d'obtenir des systèmes qui commutent plus rapidement. L'amélioration des vitesses de la photoréaction sera abordée dans le chapitre suivant.

VI Conclusion et perspectives

Dans ce chapitre, une méthode reproductible et originale pour fabriquer des nanocristaux organiques photochromes a été présentée. Originale, d'une part, car c'est la première fois que la fragmentation laser est utilisée sur des photochromes, d'autre part, car nous avons montré la possibilité de faire sur un même composé l'ablation à deux longueurs d'onde différentes, en exploitant des changements des spectres d'absorption lors de la photocommutation entre les deux états du photochrome.

Néanmoins, des progrès sont à réaliser au niveau du contrôle de la distribution en taille des échantillons, afin de faciliter l'analyse spectroscopique des données, notamment le calcul des rendements quantiques. Des études encore en cours d'investigation ont déjà permis d'améliorer les méthodes d'analyse en taille de ces échantillons. Récemment des images en microscopie électronique ont permis d'observer des nanoparticules de formes relativement sphériques ce qui nous conforte dans les hypothèses retenues pour les calculs théoriques.

De plus, les études spectroscopiques sur les solutions colloïdales ont permis de mettre en évidence le photochromisme des nanoparticules formées. Des différences de comportements entre solution, solide et nanoparticules ont pu être observées, confirmées par des déterminations de rendements quantiques. Notamment, un facteur deux entre les rendements quantiques aller de la photoloration en faveur des nanoparticules par rapport à la solution, expliqué par des facteurs structuraux, renforce l'intérêt de l'échelle nanométrique en vue de l'obtention de propriétés originales. De même, l'obtention de deux formes pour les nanoparticules ayant des cinétiques de décoloration très différentes a été mise en évidence. Une des deux formes présente une cinétique retour proche de celle en solution, alors que la deuxième montre une cinétique comparable à celle de l'état solide. Des études théoriques sont en cours pour essayer de caractériser chacune de ses formes. L'utilisation de la diffraction RX et de la DSC lors d'une irradiation pourraient également nous apporter des informations complémentaires concernant l'état du matériau à l'échelle de nanoparticules, sous forme colorée et incolore.

Par ailleurs, les rendements quantiques, illustrant l'efficacité de la réaction photochrome, semblent ne pas être influencés par la taille des nanoparticules. Toutefois un meilleur contrôle de la distribution en taille est nécessaire pour confirmer ce résultat.

Toujours dans l'optique de caractériser les différentes gammes de taille de nanoparticules, une comparaison des résultats théoriques et expérimentaux a été effectuée à la fois pour les spectres d'extinction et de diffusion. Un bon accord a été observé.

Dans la dernière partie de ce chapitre, nous avons mis en évidence la réaction photochrome à l'échelle de la nanoparticule unique. Des mesures fonction de la polarisation de la lumière incidente ont permis de montrer le caractère cristallin ou partiellement cristallin des nanoparticules. La résolution de la structure cristalline de la forme fermée permettrait de conforter nos observations. Plusieurs cycles d'irradiation sur une même nanoparticule ont pu être enregistrés montrant ainsi la possibilité d'utiliser de tels objets pour des interrupteurs, ou commutateurs à cette échelle.

En perspective, un montage expérimental combinant la microscopie de diffusion à la microscopie à force atomique devrait permettre de corrélérer la taille des nanoparticules à leurs propriétés photophysiques.

Bien que nous ayons mis en évidence la réaction photochrome à l'échelle de la nanoparticule unique, nous souhaiterions améliorer la détection de la commutation afin d'envisager une application éventuelle dans le stockage de données. Ce sera l'un des enjeux du chapitre suivant.

Bibliographie

- [1] J. Sugiyama, T. Asahi, H. Takeuchi, H. Masuhara *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* **2006**, *45*, 384-388.
- [2] T. Sugiyama, T. Asahi, H. Masuhara *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 724-725.
- [3] S. Kita, S. Masuo, S. Machida, A. Itaya *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* **2006**, *45*, 6501-6507.
- [4] J. Piard *Elaboration et caractérisation de nanomatériaux photochromes: vers la photocommutation de la fluorescence*, Université Paris-Sud /PPSM, ENS Cachan, 2008.
- [5] Y. Tamaki, T. Asahi, H. Masuhara *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 2135-2139.
- [6] Y. Tamaki, T. Asahi, H. Masuhara *Appl. Surf. Sci.* **2000**, *168*, 85-88.
- [7] S. Takami, T. Kawai, M. Irie *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 3796-3800.
- [8] D. Guillaumont, T. Kobayashi, K. Kanda, H. Miyasaka, K. Uchida, S. Kobatake, K. Shibata, S. Nakamura, M. Irie *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 7222-7227.
- [9] K. Shibata, K. Muto, S. Kobatake, M. Irie *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 209-214.
- [10] K. Morimitsu, S. Kobatake, M. Irie *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2005**, *431*, 451-454.
- [11] M. Irie *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1685-1716.
- [12] C. F. Bohren, D. R. Huffman *Absorption and Scattering of light by Small Particles*; John Wiley and Sons, Inc.: New-York, 1983.
- [13] T. Uwada, R. Toyota, H. Masuhara, T. Asahi *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 1549-1552.

Chapitre 5 :

**Nouveaux systèmes hybrides
nanoparticule d'or-photochrome.**

**Vers une commutation et une
détection plus performantes du
photochromisme**

Chapitre 5

I Objectifs et démarche

I.1 Généralités sur l'or

Bien que l'or soit étudié depuis plusieurs siècles, une croissance « exponentielle » de publications est observée ces dernières décennies, plus spécifiquement dans le domaine des nanosciences au sujet des nanoparticules ou des monocouches d'or.^[1-3] L'intérêt de ces nanoobjets réside dans l'accordabilité des propriétés magnétiques, électroniques et optiques en fonction de leur taille et/ou de leur environnement.^[1,4-9] Leur potentiel dans des domaines tels que la nanotechnologie, la biologie ou la catalyse en font un matériau clef du XXI^{ème} siècle.

L'extraction de l'or a commencé vers 5000 avant JC dans la région de Varna (Bulgarie), pour atteindre une production annuelle estimée à 10 tonnes par an en Egypte autour de 1200-1300 avant JC, période durant laquelle la statue de Toutankamon a été construite. Il est supposé que l'or soluble apparut aux alentours du V^{ème} siècle avant JC en Egypte et en Chine. Dans l'antiquité, l'or était aussi bien utilisé dans un but artistique que dans un but médical. Au niveau artistique, l'un des plus célèbres exemples reste la coupe de Lycurgus datant du IV^{ème}-V^{ème} siècle. Due à la présence de nanoparticules d'or incorporées dans le verre, elle apparaît rouge-rubis en lumière transmise, et verte en lumière réfléchie. L'or est toujours utilisé de nos jours pour colorer les verres ou les céramiques.

L'or soluble a également connu un grand succès dans le domaine médical essentiellement au Moyen-âge dû à sa réputation de guérir différents maux comme les maladies vénériennes, la dysenterie, l'épilepsie ou les tumeurs, et de diagnostiquer la syphilis. Par la suite, de nombreux livres ont été écrits sur le sujet rapportant ses différentes vertus.^[10,11] En 1857, Michael Faraday décrit la formation de solutions colloïdales d'or rouges foncées en effectuant la réduction d'une solution aqueuse de chlorure d'or (AuCl_4^-) par le phosphore

dans CS₂. Il étudia les propriétés optiques de films minces préparés à partir de ces solutions et observa une dépendance de la couleur en fonction de la compression mécanique. Ces travaux sont considérés comme les premiers pas dans le domaine des nanoparticules métalliques.^[12]

I.2 Introduction à l'effet plasmon

I.2.1 Origine et découverte de ce phénomène.

Ces dernières décennies, le phénomène physique des plasmons a permis le développement de nouvelles techniques d'analyses jusqu'à la détection de molécules uniques.^[13,14] Mais, dès 1902, les premières observations de ce phénomène avaient été répertoriées par Wood, apparaissant sous la forme inattendue de fines bandes sombres dans le spectre de diffraction d'une source continue de lumière blanche par un réseau métallique.^[15] Ces observations seront expliquées en 1941 par les expériences de Fano, montrant la possibilité d'associer ces fines bandes à des ondes de surface supportées par le réseau.^[16] En 1950, Ritchie mena des expériences de spectroscopie par perte d'énergie d'électrons sur un film métallique prouvant ainsi une quantification dans la perte d'énergie par les électrons lors de l'excitation de ces ondes de surface.^[17] L'oscillation collective des électrons de la bande de conduction du métal induite par l'excitation d'un champ électromagnétique fut appelée « plasmon » en référence aux électrons présents dans un gaz-plasma.

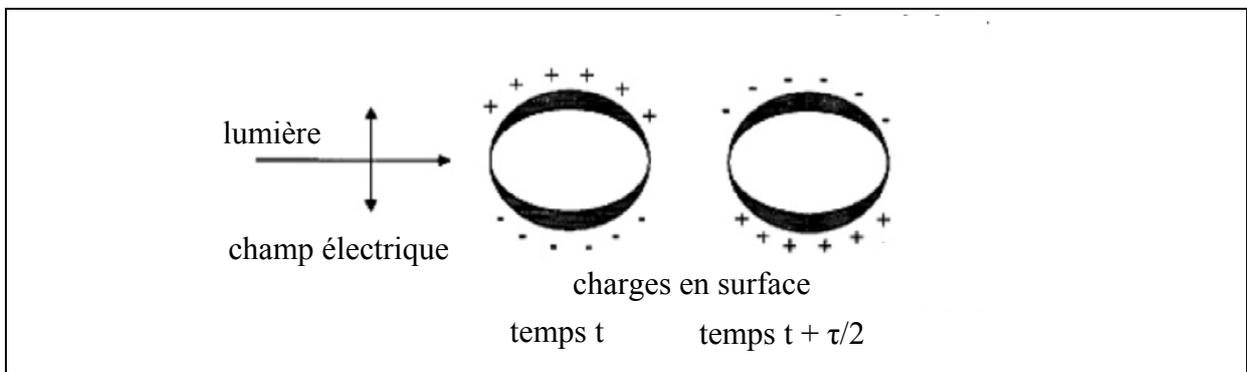


Figure 5-1 : Représentation schématique des plasmons de surface localisée (PSL), oscillations électroniques dans une nanoparticule métallique sphérique induites par un champ électromagnétique.^[2]

Les nanoparticules métalliques (or, argent, cuivre) de taille submicrométrique présentent également des modes d'oscillations collectifs des électrons de conduction de la surface nommés Plasmons de Surface Localisés (PSL) (*Figure 5-1*). Leurs solutions colloïdales fascinent les scientifiques depuis des décennies en raison de leur forte coloration et d'un fort

potentiel d'application dans des domaines variés.^[18-20] En 1908, Mie fut le premier à expliquer ce phénomène de coloration intense de façon théorique en résolvant les équations de Maxwell appliquées à l'absorption et à la diffusion de la lumière par des particules sphériques (voir chapitre 2 §II.3).^[21] Depuis, sa théorie est très largement répandue et permet le calcul des spectres d'extinction de particules sphériques, mais également de géométries différentes (cylindre infini, ellipsoïde, sphère composée d'un cœur et d'une coquille,...) en utilisant les conditions limites appropriées.

I.2.2 Propriétés spectrales des particules d'or

La position spectrale des plasmons de surface localisés dépend de plusieurs paramètres comme la nature du métal, la taille des nanoparticules (NPs),^[6,22] leur forme,^[6,22,23] leur environnement diélectrique,^[24] voire leur éventuel couplage électromagnétique (dépendant de la distance interparticule des NPs d'or).^[25]

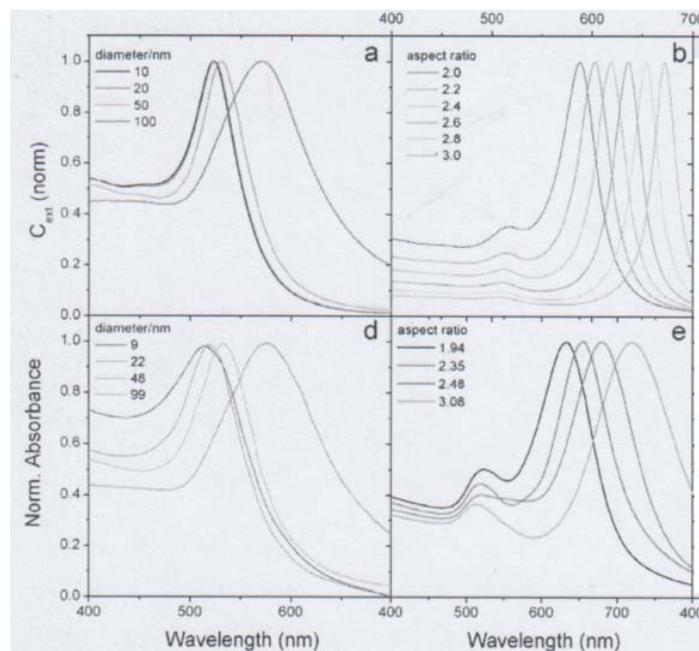


Figure 5-2 : Spectres d'extinction UV-visible a) calculés pour des sphères d'or avec différents diamètres, b) calculés pour des ellipsoïdes d'or avec différents ratio entre les axes, d) expérimentaux pour des sphères d'or, e) expérimentaux pour des nanobâtonnets.^[22]

Dans le cas des NPs de forme ellipsoïdales, deux résonances plasmons sont observées, correspondant aux résonances transversales et longitudinales (Figure 5-2). La résonance longitudinale correspond aux oscillations des électrons selon l'axe le plus grand de l'ellipsoïde. Par conséquent, la fréquence étant plus faible, la résonance plasmon est déplacée vers le rouge sur un axe en longueur d'onde. La Figure 5-2 illustre les effets relatifs induits

sur la résonance plasmon par des variations de paramètres comme la taille des NPs lorsqu'elles sont sphériques ou leur ellipticité. Dans cet exemple, le métal étudié est l'or. L'augmentation du diamètre de 10 à 100nm de la sphère induit un déplacement bathochrome de la résonance plasmon de 47nm. Comparé aux NPs de forme ellipsoïdales, ce déplacement est moins significatif. En effet, pour un changement du ratio entre les axes de 2,5 à 3,5 (impliquant une plus petite variation de taille par rapport au cas de la sphère), le déplacement observé de la résonance plasmon longitudinale est de 92nm. Ces résultats expérimentaux peuvent être retrouvés par des calculs théoriques en utilisant la théorie de Mie (*Figure 5-2a* et b).

Van Duyne et al. ont montré que la position du PSL des NPs d'argent (Ag) est fortement dépendante de l'indice de réfraction du milieu environnant (*Figure 5-3*). Pour cela, ils ont étudié les interactions entre le plasmon de NPs d'argent et la Rhodamine 6G (R6G).^[24] En utilisant des réseaux de NPs d'argent fabriqués par lithographie, la position des PSL des NPs d'argent peut être contrôlée. Le graphe A présente l'influence de la R6G sur le déplacement du PSL de NPs d'argent pour plusieurs réseaux. A un réseau donné correspond une position donnée du PSL des NPs d'argent avant modification par ajout de R6G. Lors de l'ajout de R6G, un déplacement de la position du PSL est observé, traduisant le changement de l'environnement. Selon le recouvrement entre le spectre d'absorption de la molécule et la résonance plasmon des NPs, le déplacement observé est plus ou moins important. Le graphe C correspond au déplacement de la position du PSL le plus important (55nm). Le recouvrement entre le spectre d'absorption de la R6G en solution et le PSL des NPs d'argent est important. En dehors de la résonance moléculaire, un faible déplacement bathochrome est observé (10nm, voir graphe E). Parallèlement à ce déplacement de la position du PSL, un élargissement ainsi qu'une intensité plus élevée sont observés en particulier à la résonance de la molécule de R6G.

Pour la suite de notre étude, nous retiendrons que le changement de l'environnement des NPs métalliques par ajout d'une couche de molécules d'indice de réfraction supérieur à celui de l'air peut engendrer un déplacement bathochrome de la position du PSL, ainsi qu'une augmentation de son intensité et de sa largeur à mi-hauteur, et plus particulièrement à la résonance de la molécule déposée sur les NPs métalliques.

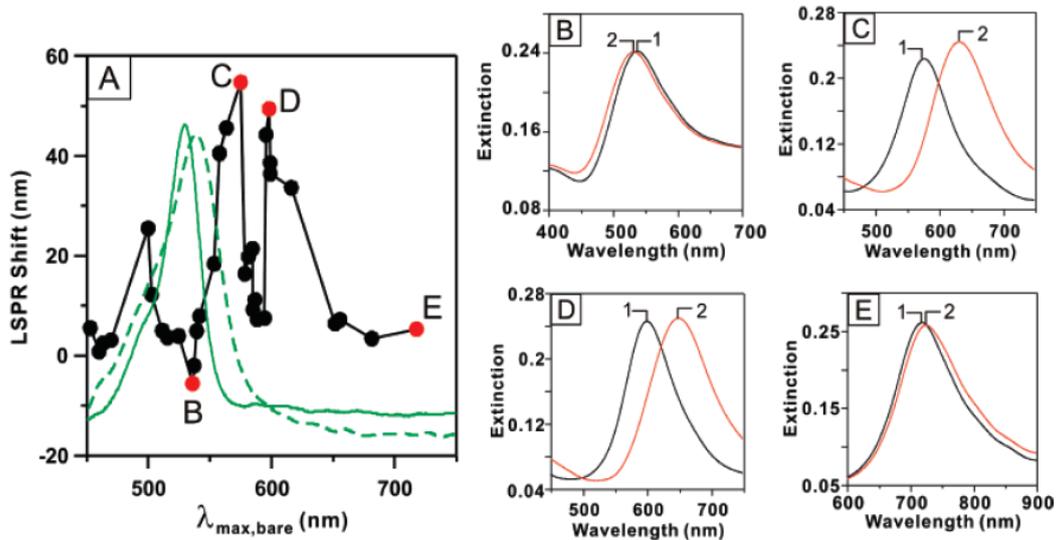


Figure 5-3. A) Influence de la Rhodamine 6G (R6G) sur le déplacement de la bande PSL de NPs d'argent (Ag). Spectre de la R6G dans l'éthanol (vert, trait plein). Spectre de la R6G sur un film d'Ag de 200nm d'épaisseur (vert, trait pointillé). Déplacement induit sur la position spectrale du PSL lors de l'ajout de R6G (axe des ordonnées) en fonction de la position initiale du PSL (noir, trait plein). Les graphes B, C, D et E correspondent aux spectres d'extinction expérimentaux enregistrés pour des réseaux de NPs d'Ag avant et après modification par ajout de la R6G. Ces réseaux ont des paramètres géométriques différents, ce qui se traduit par des positions de PSL différentes. La position des PSL pour chaque réseau avant modification est indiquée sur le graphe A (points rouges).^[24]

I.3 Objectifs

L'objectif principal des études relatives dans ce chapitre est la signalisation et l'amplification de la photo-commutation dans des systèmes multi-fonctionnels basés sur une entité photochrome et des nanoparticules d'or. Les études spectrales constitueront les tâches principales de ce travail pour caractériser l'efficacité des interactions entre les composants du système.

Comme introduit dans le chapitre 2, pour obtenir des systèmes hybrides associant les nanoparticules d'or et les photochromes, notre choix s'est porté sur l'évaporation thermique d'une couche de photochrome sur les nanoparticules d'or. En jouant sur des critères tels que le choix du photochrome, l'épaisseur de la couche évaporée, la taille des nanoparticules d'or, ainsi que leur densité sur les substrats de verre, de tels systèmes nous permettront de

sélectionner le dispositif or/photochrome manifestant les interactions les plus efficaces entre les différents constituants.

Au niveau des interactions or/photochrome, deux types d'effets différents sont attendus :

- Le premier repose sur la modification par la lumière des propriétés physico-chimiques des photochromes, notamment leurs indices de réfraction. On s'attend à ce que ce changement d'indice induise une modification de la fréquence et de l'intensité de la résonance plasmon. Suivre la longueur d'onde de la bande plasmon représenterait un moyen de lecture de l'état du photochrome non destructif et sensible (*Figure 5-4a*).

- Le second consiste en l'accélération de la cinétique retour du photochrome grâce à l'exaltation du champ électrique local à la surface des nanoparticules d'or, par excitation de la bande plasmon (*Figure 5-4b*).

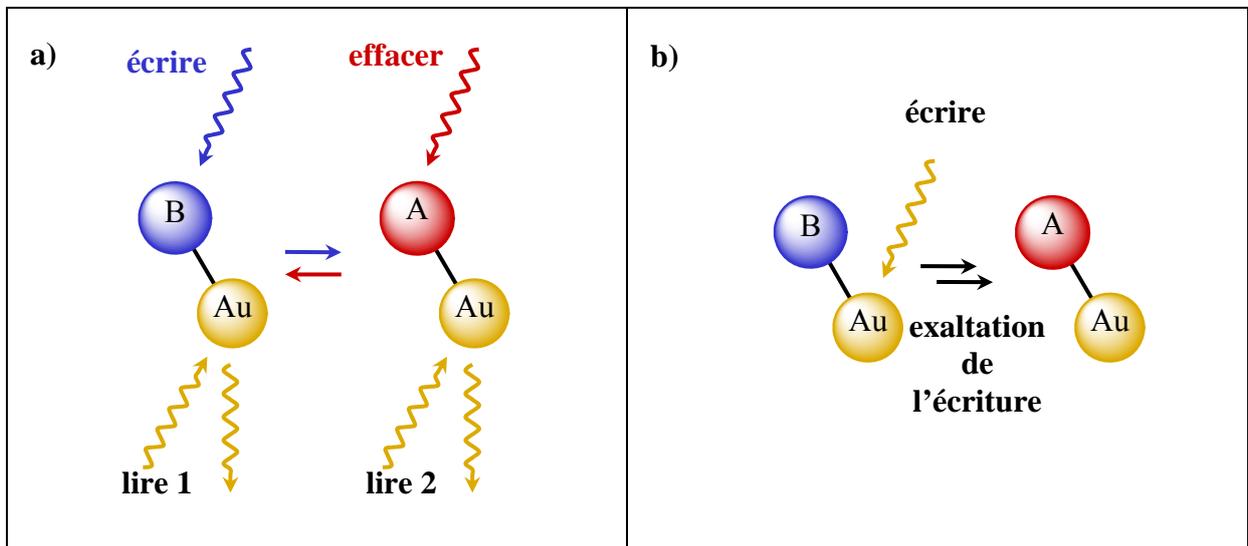


Figure 5-4 : Exploitation du couplage d'une unité photochrome (A ou B) avec une particule d'or (Au).

a) Lecture de la bande plasmon pour sonder l'état du système commutable

b) Excitation des NPs d'Or pour induire la commutation.

Les parties suivantes de ce chapitre détaillent l'élaboration des matériaux hybrides (partie II) et l'étude expérimentale de leurs propriétés (partie III) tels que résumés sur la *Figure 5-5*. La partie IV a pour objectif la corrélation entre les spectres expérimentaux et les calculs théoriques.

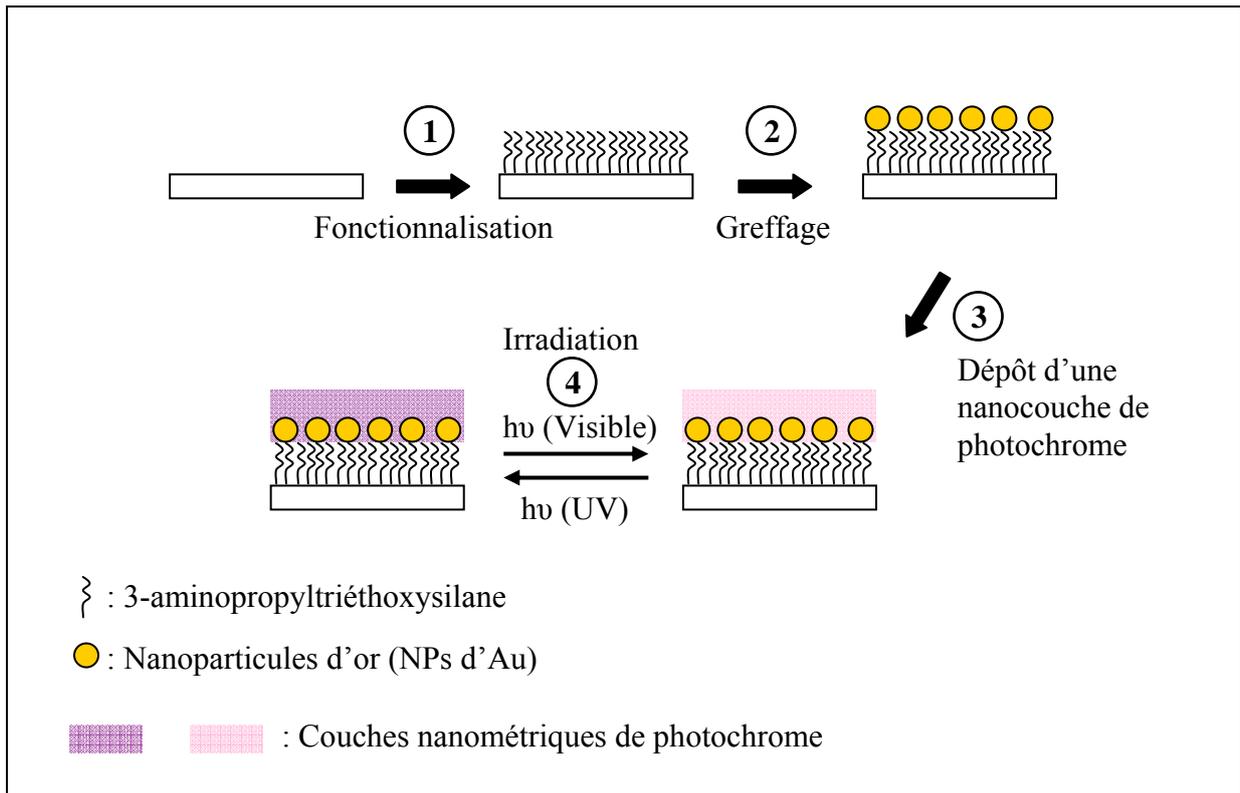


Figure 5-5 : De l'élaboration à l'étude de matériaux hybrides or/photochrome.

II Elaboration des systèmes hybrides or/photochrome

Dans cette partie, nous décrivons les différentes étapes permettant l'élaboration des systèmes hybrides. La fonctionnalisation des surfaces de verre, ainsi que le recouvrement de ces surfaces par des nanoparticules d'or ont été principalement réalisés par nos collègues d'Osaka (Japon, groupe du Pr T. Asahi). La caractérisation de ces échantillons par AFM, ainsi que le dépôt de la couche photochrome, et les études spectroscopiques des films obtenus ont été effectuées à l'ENS Cachan.

II.1 Préparation des substrats recouverts d'or

Les lamelles de verre sont découpées dans un mélange $H_2O/NH_3/H_2O_2$ (respectivement 3/1/1) à $80^\circ C$ pendant 30 minutes. Les lamelles sont ensuite rincées plusieurs fois à l'eau, et stockées dans de l'eau distillée jusqu'à leur utilisation.

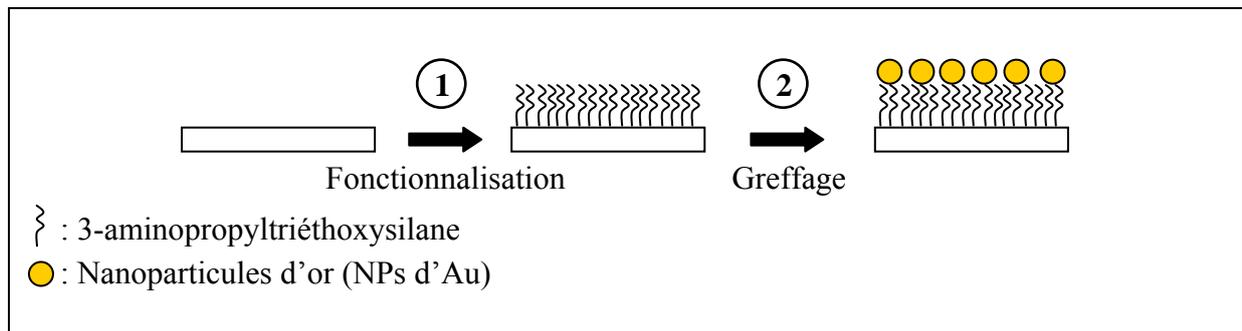


Figure 5-6 : Fonctionnalisation de la surface du substrat par une couche de 3-aminopropyltriéthoxysilane (étape 1), puis ajout des nanoparticules d'or (étape 2).

La fonctionnalisation des lamelles de verre par une couche de 3-aminopropyltriéthoxysilane permet d'immobiliser les particules d'or grâce à l'affinité des groupements amines pour l'or. Les particules d'or proviennent d'une solution commerciale (BBI : British Biocell International).

Une solution à 10% en masse de 3-aminopropyltriéthoxysilane dans l'éthanol est ajoutée goutte à goutte sur le substrat et laissée reposer pendant 15 minutes. Le substrat est ensuite rincé à l'éthanol et séché à l'azote. Afin de finir la silanisation de la surface, les substrats sont placés à l'étuve à $120^\circ C$ pendant 2h (Figure 5-6, étape 1). La solution colloïdale de particules d'or est ajoutée goutte à goutte sur le substrat silanisé. L'échantillon est laissé au repos

pendant une nuit. Le substrat est rincé plusieurs fois à l'eau, puis séché à l'azote. Finalement, le substrat est placé 2h à l'étuve à 200°C dans le but d'enlever l'éthylène glycol, stabilisant utilisé dans les solutions colloïdales commerciales d'or (*Figure 5-6*, étape 2).

La solution colloïdale d'or commerciale peut être diluée pour moduler la densité de NPs d'or et obtenir des taux de couverture différents sur le substrat. Ainsi en diluant 0,3mL de la solution commerciale dans 3mL ou 6mL d'éthanol, des taux de couverture respectifs de 25 ou 12% ont été obtenus pour les NPs d'Or de 100nm de diamètre (*Figure 5-7*).

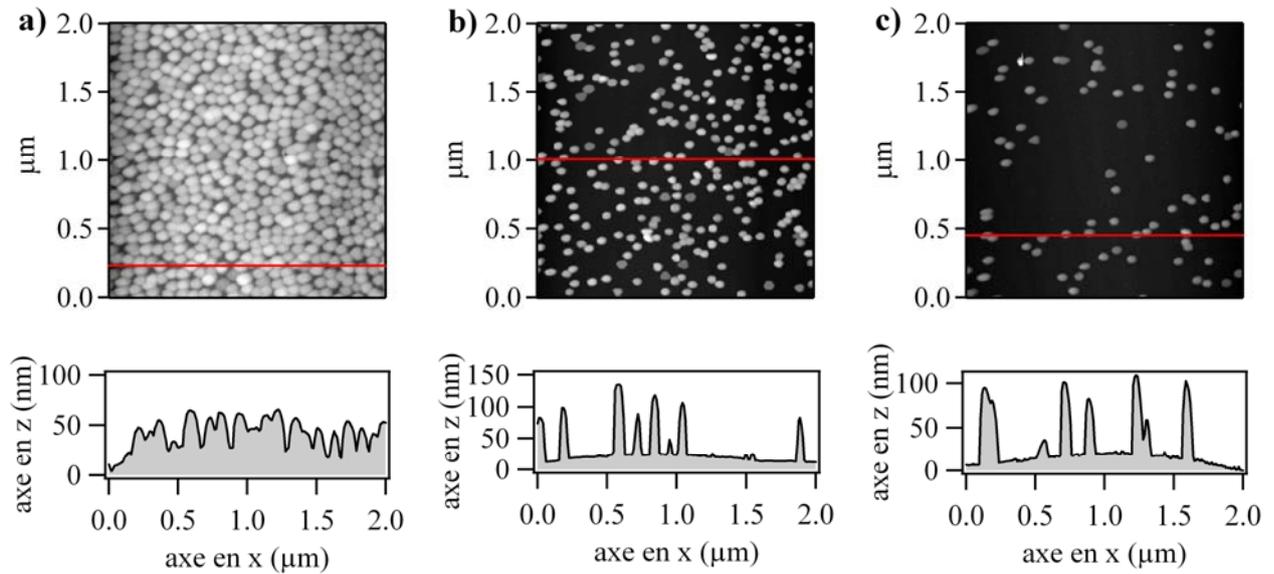


Figure 5-7 : Image AFM et profil en z de NPs d'Or.

- a) $\varnothing=40\text{nm}$, taux de couverture de 90% (« haute densité »)
- b) $\varnothing=100\text{nm}$, taux de couverture de 25% (« moyenne densité »)
- c) $\varnothing=100\text{nm}$, taux de couverture de 12% (« basse densité »).

II.2 Dépôt de l'unité photochrome

II.2.1 Protocole expérimental

Quelques milligrammes de photochrome, préalablement fondu puis refroidi, sont placés dans un creuset en quartz. Ce traitement préalable améliore la qualité du dépôt, en évitant les projections de micro-cristaux. Le creuset est ensuite placé dans la chambre à vide. Quand la pression atteint 1×10^{-5} mbar, le creuset est chauffé graduellement ($10^\circ\text{C min}^{-1}$, voir *Figure 5-8*, étape A) par un filament de tungstène afin de contrôler la vitesse du dépôt. L'épaisseur du dépôt peut être suivie directement pendant l'évaporation à l'aide d'un détecteur piézoélectrique, placé au même niveau que les substrats sur lesquels le produit photochrome est déposé. Généralement l'évaporation sous vide de quelques milligrammes se déroule en

quelques minutes. Après quelques minutes à 150°C, la majorité du produit photochrome est évaporé (*Figure 5-8*, étape B). La température du filament de tungstène est alors refroidie (*Figure 5-8*, étape C). Le vide est rompu lorsque la température interne est inférieure à 40°C.

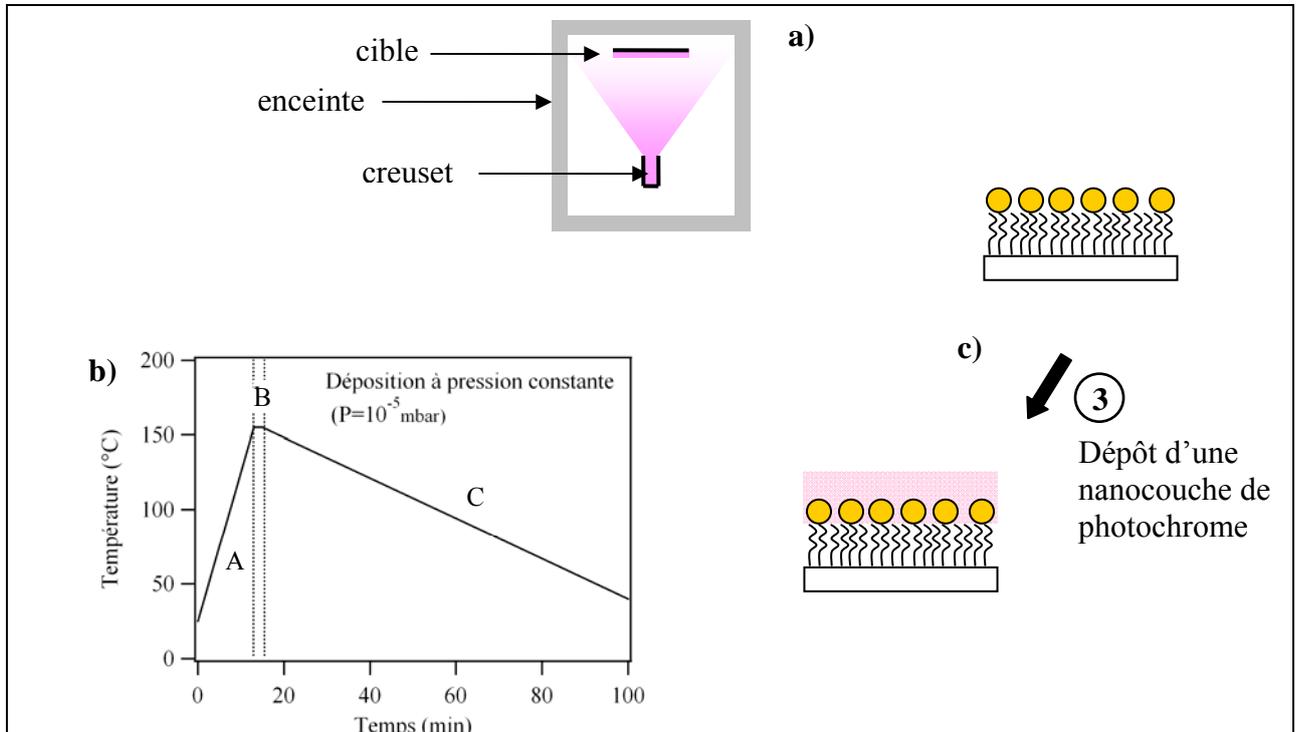


Figure 5-8 : Dépôt de couches photochromes par évaporation thermique sous vide. a) Schéma de l'évaporateur. b) Profil de température. c) Schéma illustrant la composition de l'échantillon final obtenu.

II.2.2 Caractérisation des échantillons obtenus.

Après dépôt du photochrome sur les particules d'or, l'épaisseur de la couche organique déposée est estimée par AFM, ainsi que la rugosité de la surface.

La *Figure 5-9* illustre quelques exemples d'images obtenues lors du dépôt des composés **D1** et **D2** sur du verre ou des substrats d'or. Le composé **D1** forme une couche amorphe plus ou moins homogène selon les dépôts (*Figure 5-9a*). Les mesures réalisées sur les échantillons obtenus avec le composé **D1** ont montré une épaisseur variant entre 50nm et 100nm selon les conditions expérimentales. Sur la *Figure 5-9c*), une couche de **D1** de 50nm d'épaisseur a été évaporée sur des particules d'or de 100nm. Sur le profil correspondant, on devine assez bien les particules d'or recouvertes par le photochrome. Egalement, des couches de nanocristaux de **D2** sont obtenues, présentant des épaisseurs variant entre 80 et 120nm (*Figure 5-9b*). Sur la *Figure 5-9d*, des particules d'or d'un diamètre de 40nm sont visibles entre les aiguilles de photochrome. Lors d'un dépôt par évaporation thermique sous vide, il est possible de

fabriquer 4 échantillons (2,5×2,5cm) simultanément permettant ainsi l'obtention d'épaisseurs de couches de photochromes pratiquement identiques. D'un dépôt à l'autre, la quantité de matière placée initialement dans le creuset permet de moduler l'épaisseur de la couche de photochrome. Elle est typiquement de 8 à 15mg pour des épaisseurs de 80 à 120nm.

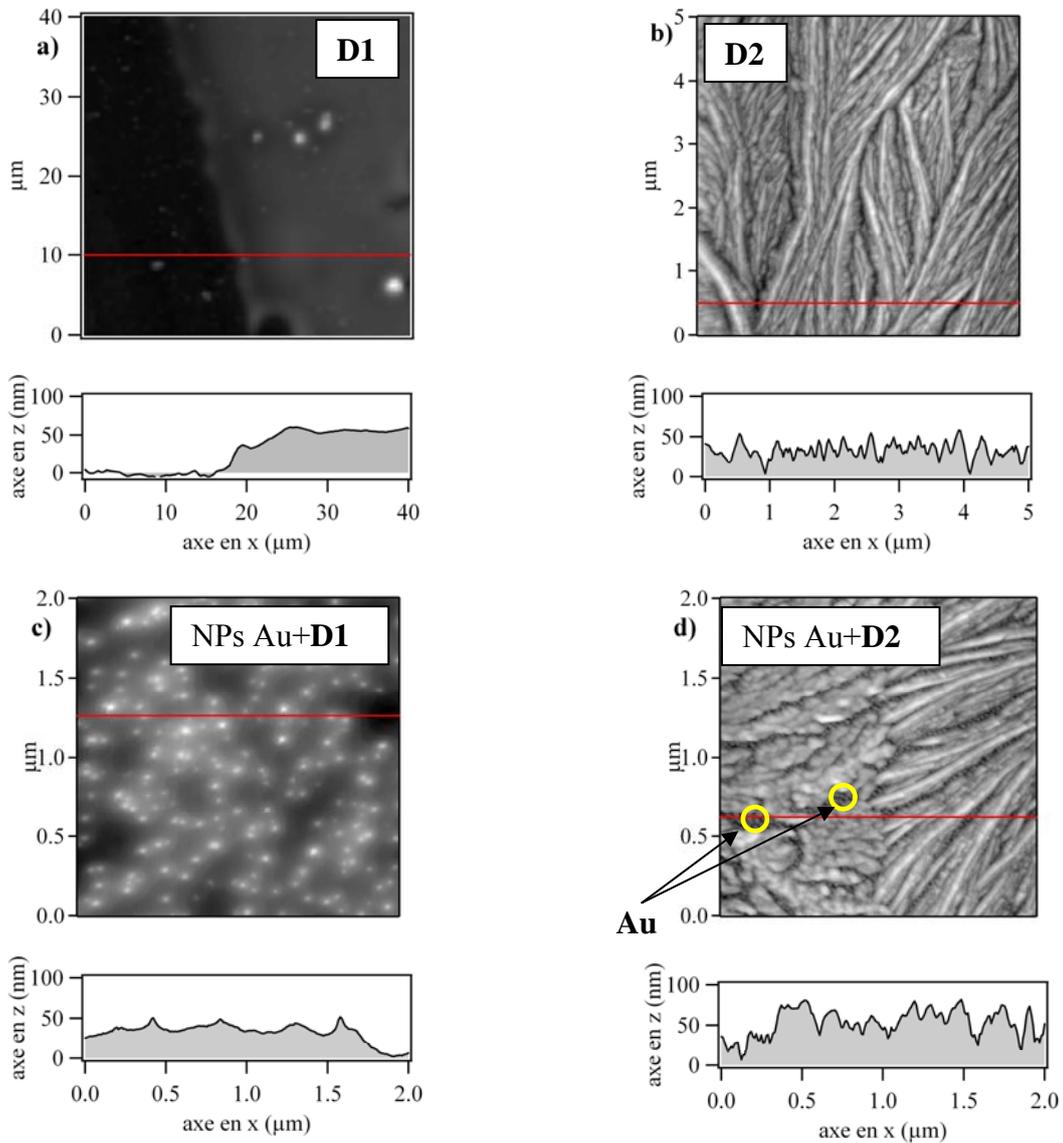


Figure 5-9 : Image par microscopie à force atomique (AFM) :

- a) d'une nanocouche de **D1** déposée sur du verre. Le photochrome couvre la partie droite.
- b) d'une surface de verre recouverte par des nanocristaux de **D2**. Le profil associé montre une rugosité importante.
- c) d'une surface de verre recouverte de particules d'or et d'une couche de **D1**.
- d) d'une surface de verre recouverte de particules d'or et d'une couche de **D2**.

Plusieurs dépôts ont été effectués avec les composés **D1** et **D2**. Trois paramètres ont été modifiés :

- l'épaisseur de la nanocouche de photochrome,
- le diamètre des NPs d' Au,
- le taux de couverture du substrat par les NPs d' Au.

Le *Tableau 5-1* récapitule les propriétés des différents échantillons obtenus et leur appellation.

| Au | | Photochrome | | Nom de l'échantillon |
|-----------------------------|------------------------|---------------------|-------------------------|----------------------|
| Diamètre des NPs d' Au (nm) | Taux de couverture (%) | Type de photochrome | Epaisseur du dépôt (nm) | |
| 40 | 90 | D1 | 80 | AuD1_40_H_80 |
| 40 | 90 | D2 | 80 | AuD2_40_H_80 |
| 40 | 90 | D2 | 100 | AuD2_40_H_100 |
| 100 | 25 | D1 | 80 | AuD1_100_M_80 |
| 100 | 25 | D2 | 80 | AuD2_100_M_80 |
| 100 | 25 | D2 | 100 | AuD2_100_M_100 |
| 100 | 25 | D2 | 120 | AuD2_100_M_120 |
| 100 | 12 | D2 | 80 | AuD2_100_B_80 |
| 100 | 12 | D2 | 100 | AuD2_100_B_100 |
| 100 | 12 | D2 | 120 | AuD2_100_B_120 |
| – | 0 | D1 | 80 | D1_80 |
| – | 0 | D2 | 80 | D2_80 |
| – | 0 | D2 | 100 | D2_100 |
| – | 0 | D2 | 120 | D2_120 |

Tableau 5-1 : Nomenclature des différents échantillons étudiés au cours de ce chapitre.

Les lettres H, M, et B désignent respectivement une densité de nanoparticules d'or haute, moyenne et basse. Dans le cas d'un dépôt de photochrome sans NPs d' Au, le préfixe « Au » est abrogé, ainsi que les parties faisant référence au diamètre et à la densité des NPs d' Au.

III Etude spectroscopique des systèmes hybrides

L'objet de cette partie est de mettre en évidence les interactions entre les nanoparticules d'or et la couche de photochrome, ainsi que les changements induits lors de l'irradiation UV et visible (*Figure 5-10*). Pour cela, la spectroscopie conventionnelle d'absorption UV-visible a été utilisée. Les résultats expérimentaux obtenus seront comparés à ceux obtenus dans le cadre de la théorie de Mie.

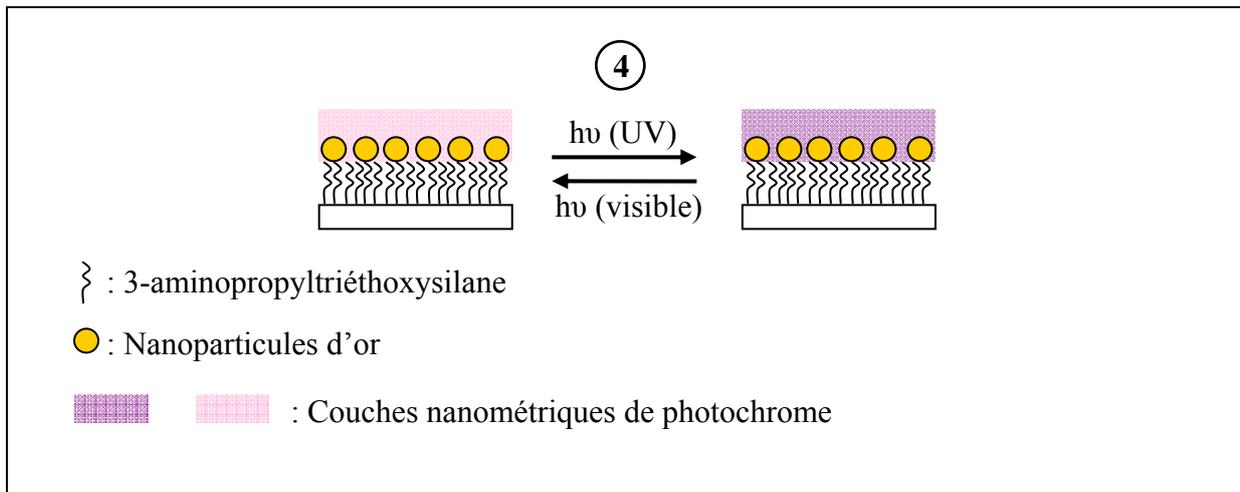


Figure 5-10 : étape 4 : Etude spectroscopique des films hybrides lors d'irradiation UV ou visible.

III.1 Montage expérimental

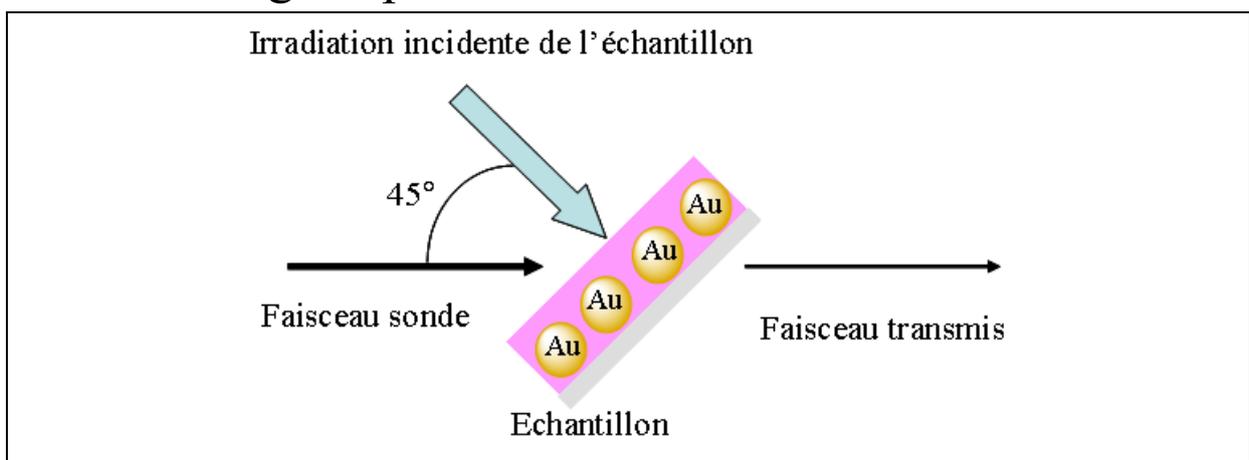


Figure 5-11 : Disposition géométrique de l'échantillon pour les expériences d'absorption UV-visible lors d'une irradiation.

Les propriétés spectrales et les changements lors des irradiations sont suivies dans un spectrophotomètre d'absorption UV-visible. L'inclinaison de l'échantillon à 45° permet l'irradiation *in situ* du composé, et donc l'enregistrement des spectres successifs *in situ* sans changer de position. Ce point est essentiel car les éventuelles inhomogénéités de l'échantillon empêchent une bonne reproductibilité des mesures lors du repositionnement de l'échantillon (voir *Figure 5-11*).

III.2 Résultats expérimentaux

III.2.1 Evolution de la bande plasmon lors du dépôt de photochrome

Avant dépôt des photochromes, la bande plasmon des nanoparticules d'or de 40nm de diamètre est respectivement centrée vers 519nm (*Figure 5-12*). La position des bandes plasmons dépend essentiellement de la taille des NPs d'Or, du couplage inter-particules et de l'indice de réfraction du milieu environnant. Dans notre cas, cet indice est identique pour tous les échantillons avant évaporation. Les légères différences observées entre les différents substrats d'or de 40nm (bande plasmon variant de 510 à 519nm) sont dues à des couplages plus ou moins intenses entre les particules d'or.

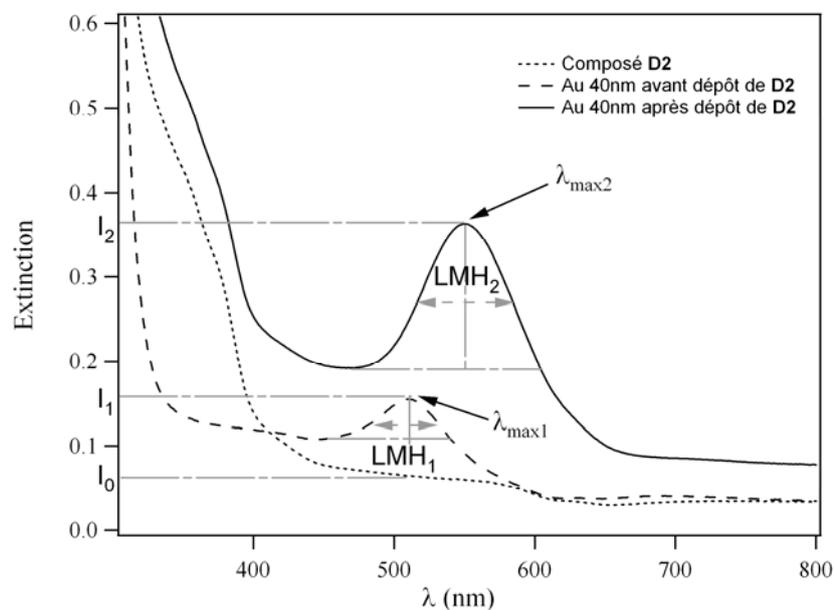


Figure 5-12 : Spectres d'absorption UV-visible d'un système hybride NPs d'Or-photochrome, et de ses constituants déposés séparément. Les indices 1 et 2 font respectivement référence aux NPs d'Or sans et avec la nanocouche de photochrome.

Ces couplages peuvent également avoir une influence sur la largeur à mi-hauteur des bandes plasmons. Les bandes plasmons des substrats d'or de 100nm de diamètre voient leur position varier de 528 à 534nm en fonction des substrats (Annexe 3-6).

Nous allons nous intéresser à trois paramètres permettant de rendre compte de l'évolution de la bande plasmon. Ces trois paramètres sont la largeur à mi-hauteur (LMH), l'intensité (I) et la longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption de la bande plasmon (λ_{\max}). Leurs évolutions avant et après le dépôt de photochrome sont notées ΔLMH , ΔI , et $\Delta \lambda_{\max}$ tels que :

$$\Delta LMH\% = \frac{LMH_2 - LMH_1}{LMH_1} \quad \text{Équation 5-1}$$

$$\Delta I\% = \frac{I_2 - (I_1 + I_0)}{I_1 + I_0} \quad \text{Équation 5-2}$$

$$\Delta \lambda = \lambda_{\max 2} - \lambda_{\max 1} \quad \text{Équation 5-3}$$

I_0 , I_1 et I_2 font référence respectivement aux intensité du photochrome seul, des NPs d' Au sans et avec dépôt d'une couche de photochrome.

| Echantillon | $\lambda_{\max 2}$ ($\Delta \lambda$) (nm) | LMH ₂ ($\Delta LMH\%$) (nm) | I_2 ($\Delta I\%$) |
|----------------|---|---|------------------------|
| AuD1_40_H_80 | 551 (30) | 63 (47) | 0,28 (17) |
| AuD1_100_M_80 | 572 (50) | 91 (81) | 0,29 (17) |
| AuD2_40_H_80 | 540 (30) | 68 (74) | 0,29 (60) |
| AuD2_100_M_80 | 560 (32) | 98 (96) | 0,38 (26) |
| AuD2_100_B_80 | 565 (32) | 52 (77) | 0,22 (9) |
| AuD2_40_H_100 | 550 (40) | 65 (35) | 0,33 (119) |
| AuD2_100_M_100 | 584 (56) | 108 (114) | 0,31 (16) |
| AuD2_100_B_100 | 576 (43) | 89 (62) | 0,11 (12) |
| AuD2_100_B_120 | 606 (80) | 125 (212) | 0,10 (-18) |

Tableau 5-2 : Evolution des propriétés spectrales de la bande plasmon lors du dépôt du photochrome. Données après dépôt ($\lambda_{\max 2}$, LMH₂, I_2) et variations dues au dépôt ($\Delta \lambda_{\max}$, $\Delta LMH\%$, $\Delta I\%$). Les différentes grandeurs sont définies sur la Figure 5-12 et dans les Equations 5-1 à 5-3.

Après dépôt du photochrome sous sa forme ouverte (qui ne présente pas de bande d'absorption dans le visible) sur les substrats recouverts d'or, un déplacement bathochrome et une augmentation de l'intensité de la bande plasmon sont observés pour tous les échantillons. Ce déplacement bathochrome du maximum de la bande plasmon est attendu en raison de l'augmentation de l'indice de réfraction du milieu environnant des particules d'or (*Tableau 5-2*).

Une variation nette des différents paramètres λ_{\max} , LMH et I est observée quel que soit le système hybride étudié, allant (sauf exception) dans le sens d'une augmentation de I et des LMH. La présence de l'interaction entre les NPs d'Or et la couche photochrome se manifeste notamment par une valeur importante de $\Delta I\%$. En effet, en l'absence d'interaction, I_2 devrait correspondre à la somme de I_0 et I_1 , et $\Delta I\%$ devrait être nul. Ces résultats sont conformes à ceux exposés dans l'étude préalablement citée au paragraphe I.2 du groupe de Van Duyne. En terme d'amplification de l'intensité de la bande plasmon, les systèmes hybrides AuD2_40_H_80 et AuD2_40_H_100, utilisant des NPs d'Or de 40nm de diamètre, s'avèrent être les plus efficaces. En terme de déplacement et d'élargissement de la bande plasmon, les systèmes faisant appel à des NPs d'Or de 100nm de diamètre et dotées de couches épaisses de photochrome ont tendance à montrer des variations plus importantes.

III.2.2 Evolution spectrale des films minces hybrides sous irradiation UV et visible

III.2.2.1 Evolution des spectres lors de l'irradiation UV

Pour les différents échantillons, les spectres d'extinction à différents temps d'irradiation UV ont été enregistrés. La *Figure 5-13* présente le spectre d'absorption UV-visible de 6 systèmes : les *Figure 5-13* a), c) et e) correspondent respectivement aux systèmes D1_80, AuD1_40_H_80, et AuD1_100_M_80 provenant d'une même expérience. L'épaisseur de photochrome déposée sur ces trois substrats est donc comparable. De même, les *Figure 5-13* b), d) et f) correspondent respectivement aux systèmes D2_100, AuD2_40_H_100, et AuD2_100_M_100 et proviennent également d'une même expérience d'évaporation du composé **D2**. La forme fermée de ces composés sous formes de couches minces présente une absorption dans le spectre visible, respectivement vers 540nm et 580nm pour les composés **D1** et **D2**. Le composé **D2** possède un épaulement supplémentaire vers 630nm qui est dû à la présence d'un autre conformère comme expliqué dans le chapitre 3-III.2. Il est à noter qu'en irradiant à 547nm, on observe pour tous les systèmes un retour à l'état initial.

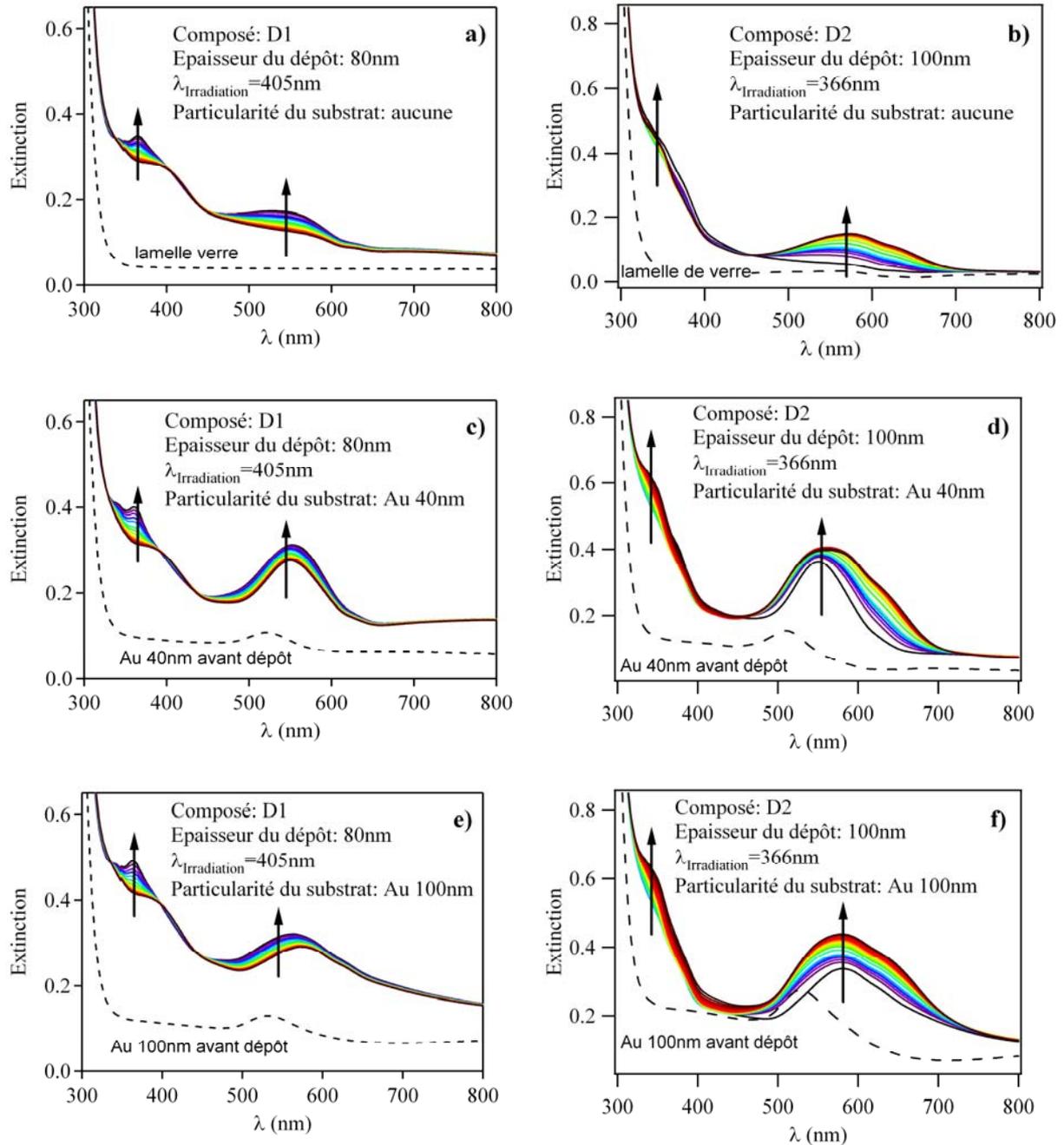


Figure 5-13 : Evolution des spectres sous irradiation UV pour les composés **D1** et **D2** déposés sur différents substrats. a) D1_80, b) D2_100, c) AuD1_40_H_80, d) AuD2_40_H_100, e) AuD1_100_M_80 et f) AuD2_100_M_100. Le temps d'irradiation entre le premier et le dernier spectre est de 1min à 13mW cm^{-2} pour a), c) et e) et de 3min à 55mW cm^{-2} pour b), d) et f).

Après irradiation UV pendant 1 minute à 13mW cm^{-2} , **D1** ainsi que ses systèmes hybrides avec les NPs d'Au atteignent un état photo-stationnaire. Les évolutions spectrales sont faibles. De plus, **D1** est photochrome à l'état solide lorsqu'il est amorphe, mais perd cette propriété au

bout de quelques jours en cristallisant. A l'inverse, **D2** présente une variation spectrale plus importante que **D1**. De plus, ces variations sont clairement différentes entre le photochrome seul et les systèmes hybrides (*Figure 5-13*).

Afin de mieux décrire les variations observées, nous allons comparer les spectres différentiels de chaque système hybride à ceux des couches minces de photochrome.

Prenons l'exemple du système **D1_80** : le spectre différentiel $\Delta Ext(D1_80)_t$ à un instant t d'irradiation est défini comme la soustraction du spectre d'extinction UV-visible à l'instant $t=0s$ d'irradiation au spectre d'extinction UV-visible à un instant t d'irradiation :

$$\Delta Ext(D1_80)_t = Ext(D1_80)_t - Ext(D1_80)_0 \quad \text{Équation 5-4}$$

Par souci de simplification, on notera $\Delta Ext(D1_80)$ la différence spectrale entre l'état photostationnaire obtenu après quelques minutes d'irradiation et le spectre initial avant irradiation.

III.2.2.2 Spectres d'extinction UV-visible différentiels lors de l'irradiation UV

La *Figure 5-14* présente les spectres d'extinction différentiels après irradiation UV pour différents systèmes.

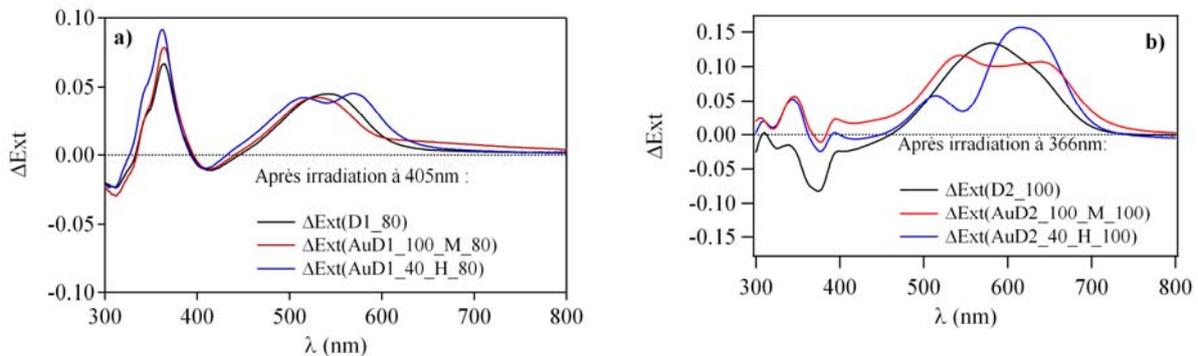


Figure 5-14 : Spectres d'extinction différentiels après irradiation UV sur différents systèmes comprenant a) le composé **D1** et b) le composé **D2** comme unité photochrome.

Sur la *Figure 5-14a*, les spectres différentiels enregistrés correspondent à la différence entre le dernier et le premier spectre de la *Figure 5-13* des systèmes **D1_80**, **AuD1_100_M_80** et **AuD1_40_H_80**. L'épaisseur de photochrome déposée étant identique, seule la nature du substrat de départ est différente. Le spectre différentiel correspondant au photochrome seul illustre uniquement les changements spectraux dus à la réaction photochrome. Le spectre différentiel enregistré pour le système **AuD1_100_M_80** présente peu de changements comparé à celui du système **D1_80**. En revanche, dans le cas du système **AuD1_40_H_80**, le

spectre différentiel fait apparaître un léger creux aux alentours de 540nm, dans la bande d'absorption de la FF du photochrome.

Comparons maintenant les spectres différentiels correspondant à un même dépôt de l'unité photochrome de type **D2** (*Figure 5-14b*). Comme précédemment, le spectre différentiel correspondant au photochrome seul représente uniquement les modifications spectrales dues à la réaction photochrome. Contrairement au cas de **D1**, le système AuD2_100_M_100 présente des changements importants par rapport au système D2_100. Le creux de la bande d'absorption de la FF du photochrome est nettement plus marqué. Il apparaît cette fois à 585nm. Un changement spectral similaire, beaucoup plus prononcé, est observé dans le cas du système AuD2_40_H_100. Le spectre différentiel fait apparaître un creux vers 550nm et on observe clairement une variation d'extinction plus importante par rapport à D2_100 aux alentours de 620nm. Ces observations peuvent se résumer en deux points :

- Premièrement, nous observons que les systèmes hybrides présentent des spectres différentiels différents de leur système photochrome référant. Il y a donc une contribution supplémentaire différente de celle de la réaction photochrome, qui évolue au cours du temps.

- Deuxièmement, dans les systèmes hybrides, les longueurs d'onde où un creux est observé correspondent aux longueurs d'onde des bandes plasmon après dépôt de la forme ouverte du photochrome (*Tableau 5-2*). On peut donc raisonnablement supposer que lors de l'irradiation UV, la bande plasmon se déplace, du fait du changement d'indice de réfraction lors du passage de la forme ouverte à la forme fermée.

Pour expliquer les changements des spectres différentiels, plus ou moins marqués, observés dans les systèmes hybrides, il faut s'intéresser au phénomène de résonance moléculaire discuté dans les travaux de Van Duyne (voir I.2.2). Prenons l'exemple du système AuD1_40_H_80. Dans ce cas, avant irradiation UV, le photochrome ne présente pas de bande d'absorption à la longueur d'onde de la bande plasmon (551nm). En revanche, sous irradiation UV, la forme fermée du composé **D1** est induite. Cette forme présente un maximum d'absorption à 550nm (*Figure 5-13a*). Comme montré par Van Duyne et al., l'interaction entre le plasmon et la molécule est alors élevée.

Pour le système AuD1_100_M_80, le maximum de la bande plasmon après dépôt du photochrome **D1** sous sa forme ouverte, est situé à 572nm. La faible différence du spectre différentiel (en comparaison à D1_80) peut s'expliquer par le faible recouvrement entre la bande plasmon et la bande d'absorption du composé **D1** sous sa forme fermée (*Tableau 5-2*, cellules grisées).

Pour les systèmes hybrides AuD2_40_H_100 et AuD2_100_M_100, le maximum de la bande plasmon correspondante est respectivement à 550 et 584nm. Comme pour le composé **D1**, le composé **D2** sous sa forme ouverte ne présente pas de bande d'absorption dans la région de 500 à 700nm (*Figure 5-13b*). Lors de l'irradiation UV, la forme fermée du photochrome apparaît, caractérisée par l'apparition d'une large bande d'absorption vers 580nm présentant un épaulement vers 640nm. Cette large bande, décrite dans les chapitres précédents (chapitre 3-III.2 et chapitre 4-II.3) par l'existence de deux conformères, peut expliquer que les changements observés dans les deux cas soient importants. Là encore, l'interaction or/photochrome est favorisée par le recouvrement entre la bande plasmon et la bande d'absorption du photochrome.

Dans le cas de **D1**, outre le fait d'être légèrement hors résonance moléculaire, l'influence modérée de la réaction photochrome sur le déplacement de la bande plasmon peut s'expliquer par le taux de conversion non quantitatif lors de la phototransformation. En effet, à l'état solide, le composé **D1** présente une conversion proche de 60% alors que, pour le composé **D2**, la conversion est proche de 100% (voir chapitre 3.III.). De plus, une plus faible variation des indices de réfraction lors du passage de la forme ouverte à fermée n'est pas à exclure dans le cas de **D1**.

Afin d'analyser plus finement les influences mutuelles entre les NPs d'Or et le photochrome, une déconvolution des spectres différentiels sera effectuée dans la partie III.3 sur les systèmes hybrides basés sur le photochrome **D2**.

III.2.2.3 Spectres d'extinction UV-visible différentiels lors de l'irradiation dans le visible (547nm)

La *Figure 5-15* présente les spectres différentiels des systèmes étudiés dans la partie III.2.2.2 lors du passage de la forme fermée à la forme ouverte du photochrome. Dans tous les cas, la forme des spectres différentiels est pratiquement symétrique à celle des spectres différentiels enregistrés lors de la réaction « aller » sous irradiation UV, ce qui permet d'affirmer que la commutation des propriétés spectrales est réversible.

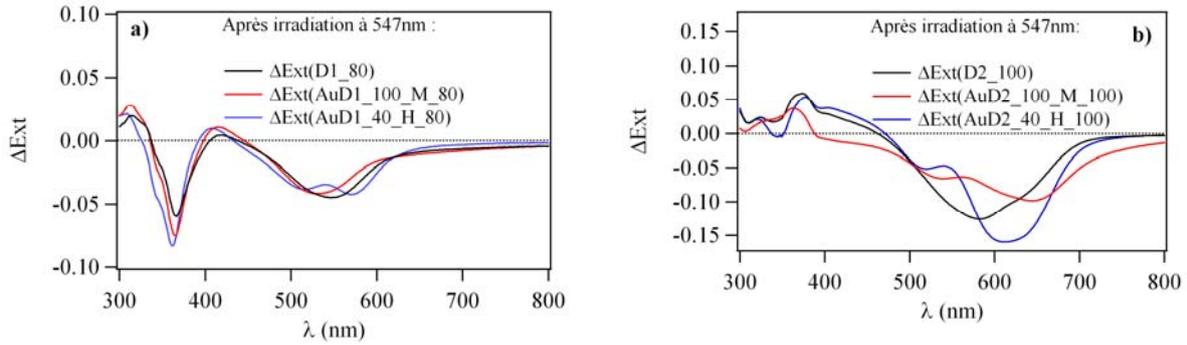


Figure 5-15 : Spectres d'extinction différentiels après irradiation à 547nm sur différents systèmes comprenant a) le composé **D1** et b) le composé **D2** comme unité photochrome.

III.3 Analyse par déconvolution des contributions photochrome et plasmonique (cas du photochrome **D2**)

Dans la partie précédente, nous avons mis en évidence le changement spectral réversible photoinduit. Afin de suivre directement le déplacement de la bande plasmon lors d'une irradiation, notre but est de s'affranchir de la contribution photochrome. Pour cette étude, nous traiterons plus particulièrement le système AuD2_40_H_100.

Nous définissons une grandeur ΔP qui permet de comparer, sous des conditions d'irradiation identiques, l'évolution du système hybride avec son échantillon référence, à savoir le système équivalent sans les NPs d'Au. Cette grandeur, ΔP , permet à priori de s'affranchir de la contribution du photochrome et d'extraire ce qui pourrait être attribué à l'évolution de la bande plasmon.

$$\Delta P(AuD2_40_H_100)_t = \Delta Ext(AuD2_40_H_100)_t - \Delta Ext(D2_100)_t \quad \text{Équation 5-5}$$

III.3.1 Evolution de la bande plasmon lors de l'irradiation UV

Dans un premier temps, nous suivons le déplacement de la bande plasmon lors de l'irradiation à 366nm. Pour cela, les systèmes D2_100 et AuD2_40_H_100 sont irradiés dans les mêmes conditions ($P=55\text{mW cm}^{-2}$). Les évolutions des spectres différentiels lors de l'irradiation à 366nm sont enregistrées pour plusieurs temps d'irradiation (Figure 5-16) pour les deux échantillons.

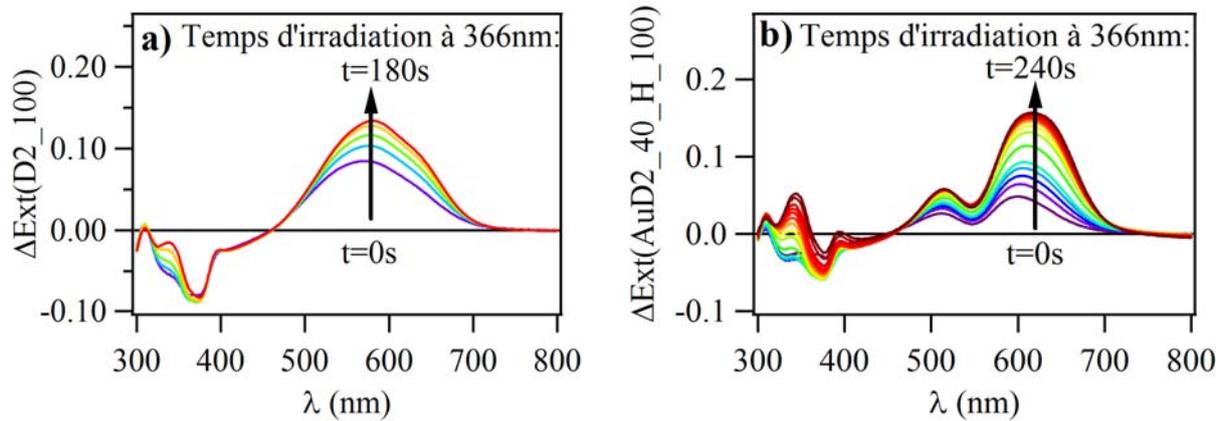


Figure 5-16 : Evolution des spectres d'extinction différentiels ΔExt (Équation 5-4) lors de l'irradiation à 366nm ($P=55\text{mW cm}^{-2}$) pour a) le système D2_100 et b) le système AuD2_40_H_100.

En appliquant l'Équation 5-5 définie précédemment pour des temps d'irradiation identiques, la contribution plasmonique du spectre différentiel du système AuD2_40_H_100 peut être visualisée (voir Figure 5-17). Nous supposons que la présence de NPs d'Au n'a pas d'effet important sur la cinétique de la réaction photochrome sous irradiation UV.

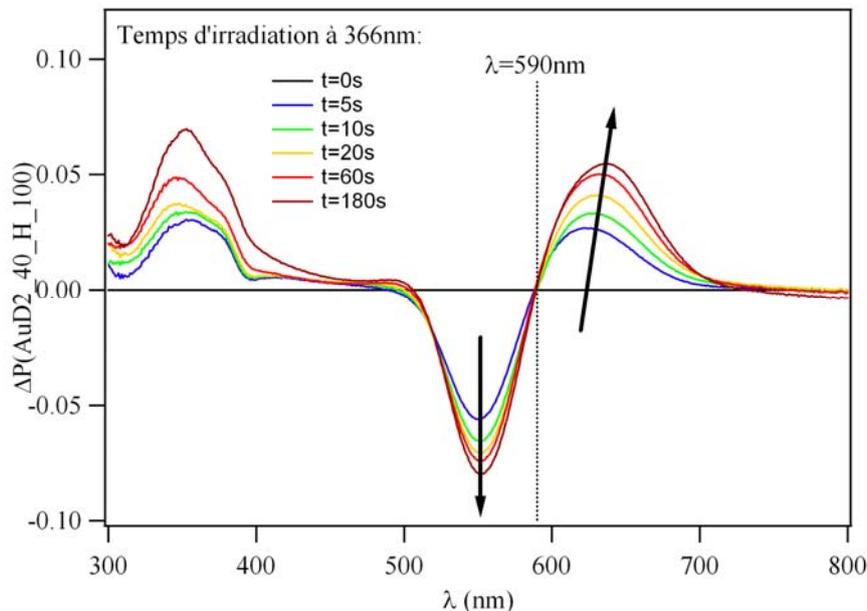


Figure 5-17 : Evolution de ΔP pour l'échantillon AuD2_40_H_100 (Équation 5-5) lors de l'irradiation à 366nm. Cette évolution peut être attribuée à celle de la bande plasmon.

Lors de l'irradiation à 366nm, plusieurs bandes évoluent au cours du temps. Pour faciliter la discussion, nous noterons « bande plasmon FO » et « bande plasmon FF » la bande plasmon observée quand le photochrome déposé sera respectivement sous sa forme ouverte et fermée.

Une première bande évolue positivement, dans la région comprise entre 300 et 400nm. Elle peut être attribuée à une modification de l'absorbance ou de la diffusion des nanoparticules d'or lors du passage de la forme ouverte à la forme fermée du photochrome.

Une deuxième bande, évoluant négativement au cours du temps d'irradiation, est observée dans la région comprise entre 500 et 590nm. Cette bande est centrée à 550nm, longueur d'onde correspondant à la position de la bande plasmon des NPs d'or du système AuD2_40_H_100 après dépôt de la forme ouverte du photochrome (*Tableau 5-2*). Cette bande peut donc être attribuée à la disparition de la bande plasmon FO au cours de la photoréaction.

Une dernière bande positive entre 600 et 670nm est observée. Le maximum de cette bande se déplace de 620 à 640nm au cours du temps d'irradiation. Cette bande est attribuée à la bande plasmon FF. L'évolution du maximum de cette bande au cours du temps d'irradiation peut s'expliquer par l'apparition de deux conformères de la forme fermée (voir chapitre 3-III.2) avec des cinétiques différentes et qui exercent des influences différentes sur la bande plasmon. Par ailleurs, il faut noter la présence d'un point isosbestique à 590nm dont nous tirerons avantage dans le paragraphe III.3.3.

Enfin, une comparaison des évolutions de la bande plasmon des systèmes AuD2_40_H_100 et AuD2_40_H_80 lors d'une irradiation UV, est effectuée en Annexe 3-8. Celle-ci permet de rendre compte de la faisabilité d'une détection d'une faible quantité de photochrome par la bande plasmon.

III.3.2 Evolution de la bande plasmon lors de l'irradiation à 547nm

En utilisant l'Équation 5-5 et les spectres d'extinction différentiels enregistrés lors de l'irradiation à 547nm pour les systèmes D2_100 et AuD2_40_H_100 (*Figure 5-18*), nous obtenons la série de spectres représentés sur la *Figure 5-19*. Elle correspond à $\Delta P(\text{AuD2_40_H_100})_t$.

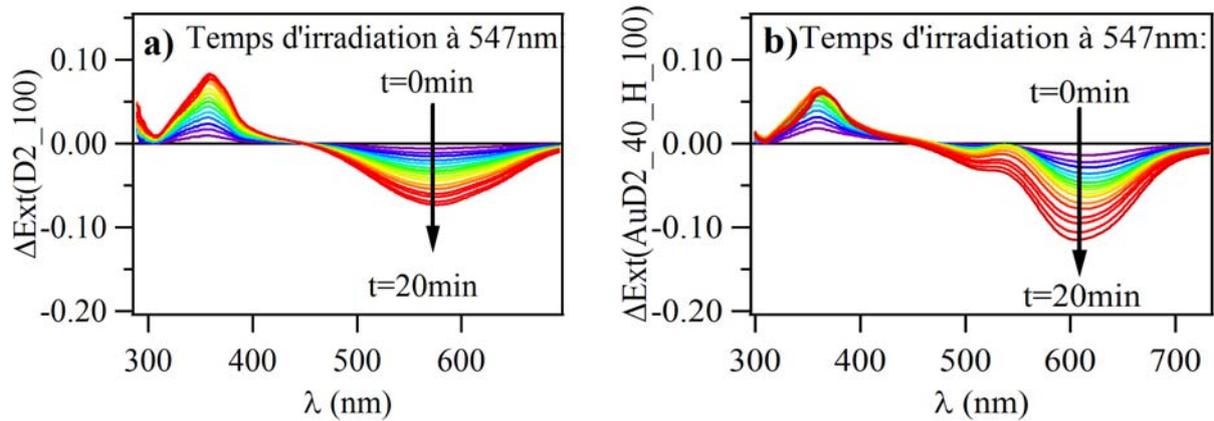


Figure 5-18 : Evolution des spectres d'extinction différentiels lors de l'irradiation à 547nm ($P=35\text{mW cm}^{-2}$) pour a) le système D2_100 et b) le système AuD2_40_H_100.

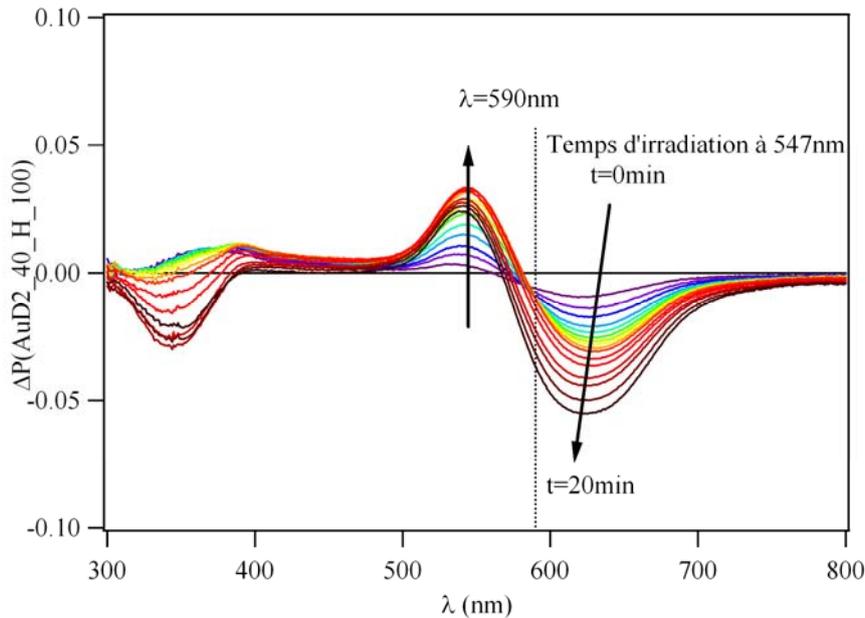


Figure 5-19 : Evolution de ΔP (Équation 5-5) pour l'échantillon AuD2_40_H_100 lors de l'irradiation à 547nm. Cette évolution englobe celle de la bande plasmon.

De la même façon que pour la réaction sous irradiation UV, nous observons trois bandes situées dans les mêmes zones spectrales que précédemment.

Les deux bandes dans le visible ont une évolution symétrique par rapport à l'expérience sous irradiation UV (Figure 5-17). Cependant, contrairement aux observations faites lors de l'irradiation UV, le point isosbestique des spectres $\Delta P(\text{AuD2_40_H_100})_t$, qui peut être relevé sur les premiers spectres (localisé à 586nm pour l'irradiation dans le visible contre

590nm pour l'irradiation dans l'UV), disparaît au cours du temps. Par ailleurs, la dissymétrie entre la bande positive et la bande négative est plus marquée lors de l'irradiation dans le visible.

Par comparaison à l'expérience sous irradiation UV (*Figure 5-17*), l'évolution de $\Delta P(\text{AuD2_40_H_100})_t$ sous irradiation visible semble contenir d'autres éléments que ceux dus à la bande plasmon. $\Delta P(\text{AuD2_40_H_100})_t$ équivaldrait à la contribution plasmonique de l'évolution spectrale, dans le cas où la présence de NPs d'Or n'influe pas sur la cinétique de la réaction photochrome. Apparemment, cette condition n'est pas satisfaite pour l'irradiation dans le visible, contrairement à l'irradiation dans l'UV. Cette constatation nous amène à étudier l'influence des NPs d'Or sur la cinétique de la réaction photochrome dans le paragraphe III.3.3.

III.3.3 Influence des nanoparticules d'or sur la réaction photochrome

Pour comparer les cinétiques aller et retour de la réaction photochrome des systèmes D2_100 et AuD2_40_H_100, il est nécessaire de suivre l'évolution de la réaction photochrome indépendamment de la modification de la bande plasmon sous irradiation. Pour cela, il suffit de se placer à une longueur d'onde d'observation indépendante de l'évolution de la bande plasmon au cours du temps d'irradiation. Pour cette raison, les cinétiques présentées à la *Figure 5-20* sont analysées à 590nm, longueur d'onde correspondant au point isosbestique observé à la *Figure 5-17*. A cette longueur d'onde, on s'affranchit, à priori, de la contribution liée au déplacement de la bande plasmon. Les évolutions sont normalisées, c'est-à-dire que le point initial et le point final, avant et après irradiation, correspondent respectivement à une extinction normalisée à 0 et 1 pour l'irradiation dans l'UV et à 1 et 0 pour l'irradiation dans le visible.

Les cinétiques de photocoloration sur les deux échantillons, avec et sans NPs d'Or, sont comparables (*Figure 5-20a*). Cela montre que les NPs d'Or n'ont pas d'influence sur le comportement de la molécule photochrome. En revanche, les cinétiques de photodécoloration des systèmes D2_100 et AuD2_40_H_100 sont différentes. Cette cinétique est plus rapide dans le cas du système hybride, montrant la possibilité d'une exaltation du champ électromagnétique. La différence du rôle des NPs d'Or entre les deux irradiations provient du fait que la longueur d'onde d'irradiation dans le visible correspond à celle de la bande plasmon, tandis que l'irradiation UV à 366nm n'active pas (ou peu) le plasmon.

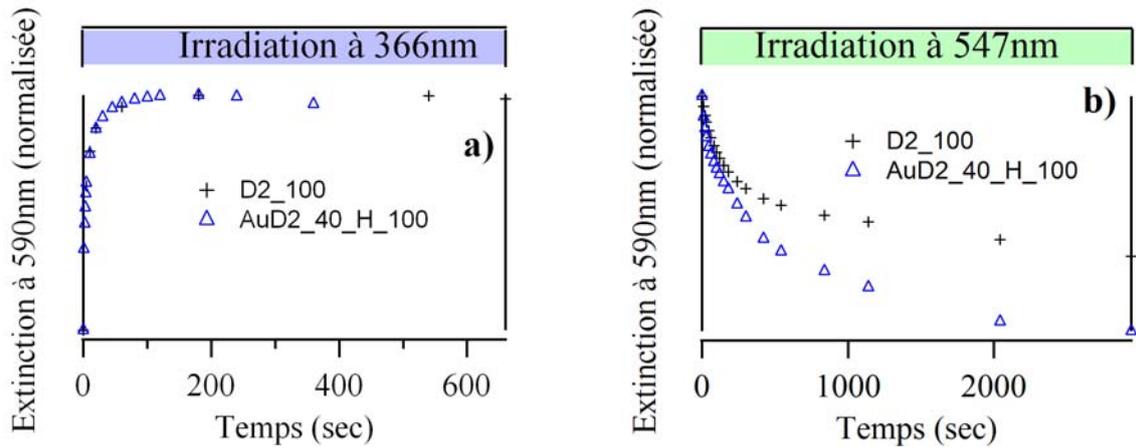


Figure 5-20 : Evolution de l'extinction normalisée et comparaison des cinétiques de a) photocoloration sous irradiation UV et b) photodécoloration sous irradiation visible des systèmes D2_100 et AuD2_40_H_100 ($P=55\text{mW cm}^{-2}$ à 366nm, $P=35\text{mW cm}^{-2}$ à 547nm).

Par ailleurs, comme pour le cas du solide (chapitre 3-V.2) et des nanoparticules de **D2** pour un premier retour (chapitre 4-III.1), les cinétiques de photodécoloration présentent deux comportements, l'un aux temps courts et l'autre aux temps longs. Dans le cas du système hybride AuD2_40_H_100, la cinétique des populations correspondantes aux temps longs est clairement accélérée par rapport au cas du système référant D2_100. En revanche, il est plus difficile d'observer un effet sur les populations aux temps courts. Pour cela, il faudrait déterminer les rendements quantiques. Dans le cas présent, cette détermination ne peut être effectuée à 628nm (longueur d'onde correspondante au point isobestique entre les deux conformères de la forme fermée) en raison de la contribution plasmonique à cette longueur d'onde qui évolue au cours du temps d'irradiation.

Dans le cas du composé **D1**, des études similaires ont été réalisées sur les systèmes AuD1_100_M_80, AuD1_40_H_80 et D1_80. Dans ces exemples, nous avons suivi les évolutions d'extinction à 372nm sous irradiation. En effet, à cette longueur d'onde, la variation de l'extinction de ces trois échantillons est identique. Cette longueur d'onde est donc optimale pour sonder uniquement la cinétique de coloration ou décoloration du photochrome. Par ailleurs, dans les échantillons **D1**, les changements spectraux liés à la bande plasmon sont faibles comparés à ceux du photochrome. Nous avons également suivi l'évolution de l'extinction à 545nm, longueur d'onde correspondant au maximum d'extinction de la forme fermée de **D1** dans le visible.

La Figure 5-21 présente les évolutions d'extinction à 372nm et 545nm dans des conditions d'irradiation identiques pour les systèmes D1_80, AuD1_40_H_80 et AuD1_100_M_80.

Après normalisation des spectres, aucun changement significatif n'apparaît. Dans ces systèmes, la réaction photochrome ne semble donc pas influencée par l'effet plasmon.

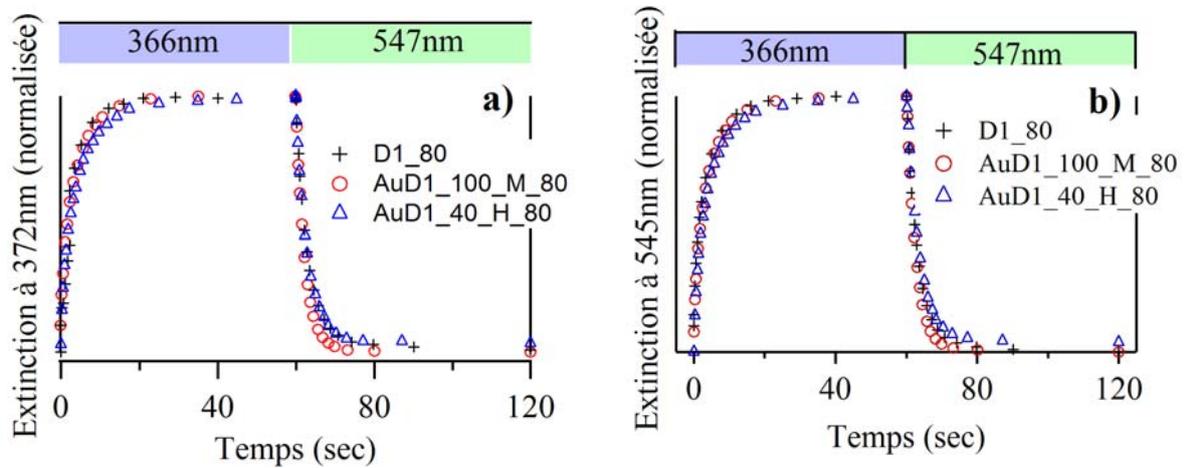


Figure 5-21 : Evolution de l'extinction à 372nm et 545nm normalisées et comparaison des cinétiques de a) photocoloration (irr. à 405nm) et b) photodécoloration (irr. à 547nm) des systèmes D1_80, AuD1_40_H_80 et AuD1_100_M_80 (($P=13\text{mW cm}^{-2}$ à 405nm, $P=37\text{mW cm}^{-2}$ à 547nm).

IV Comparaison des résultats expérimentaux avec la théorie de Mie

Dans cette partie, l'objectif est de confronter les propriétés spectrales des nanoparticules d'or, en interaction ou non avec l'unité photochrome **D2**, déterminées d'une part par des mesures expérimentales, et d'autre part théoriquement via le formalisme de Mie.

IV.1 Rappel des résultats expérimentaux

Dans un premier temps, nous allons nous intéresser aux propriétés spectrales des nanoparticules d'or obtenues expérimentalement. Les réponses spectrales des NPs d'Or sans interaction avec une unité photochrome de type **D2**, et avec interaction avec le composé **D2** sous sa forme ouverte, ont déjà été présentées et analysées au paragraphe III.2 (*Figure 5-13* et *Tableau 5-2*). Nous les noterons respectivement P(Au_40nm) et P(AuD2_40_H_100_FO). En revanche, pour avoir accès uniquement au spectre d'extinction des NPs d'Or en interaction avec la forme fermée de **D2** (que nous noterons P(AuD2_40_H_100_FF)), il nous faut soustraire la contribution photochrome correspondante (Equation 5-6). L'Equation 5-6 s'écrit :

$$P(\text{AuD2_40_H_100_FF}) = \text{Ext}(\text{AuD2_40_H_100_FF}) - \text{Ext}(\text{D2_100_FF})$$

Avec $\text{Ext}(\text{AuD2_40_H_100_FF})$ et $\text{Ext}(\text{D2_100_FF})$ les spectres d'extinction enregistrés respectivement aux *Figure 5-13d* et *b*, et correspondant à l'état photostationnaire (proche de 100% de la forme fermée de **D2**) atteint lors d'une irradiation à 366nm.

La *Figure 5-22* présente la contribution spectrale due aux nanoparticules d'or pour trois cas distincts :

- particules d'or non recouvertes de photochrome (P(Au_40nm)) : comme décrit précédemment, la bande plasmon présente un maximum vers 510nm (voir §III.2.1, *Figure 5-13d*).
- particules d'or recouvertes d'une nanocouche de **D2** sous sa forme ouverte (épaisseur = 100nm) : le maximum de la bande plasmon se situe à 550nm. Par rapport au cas précédent, un déplacement bathochrome, ainsi qu'une augmentation de l'intensité de la bande plasmon sont observés (voir §III.2.1 et *Tableau 5-2*).
- particules d'or recouvertes d'une nanocouche de **D2** sous sa forme fermée (épaisseur = 100nm) : par rapport au cas précédent, la bande plasmon est élargie et décalée vers les grandes longueurs d'onde et son intensité diminue. Cependant, si on prend en compte

uniquement la position du maximum de la bande plasmon, un léger déplacement hypsochrome est observé. L'élargissement de la résonance plasmon peut s'expliquer par l'atténuation des oscillations collectives des électrons de conduction, soit en d'autres termes par la diminution de la durée de vie du plasmon en raison de l'existence d'interaction entre les NPs d'Au et le composé **D2** sous sa forme fermée. Ceci est compatible avec les observations de Van Duyne et al.^[24] au sujet de NPs d'argent en interaction avec la Rhodamine 6G.

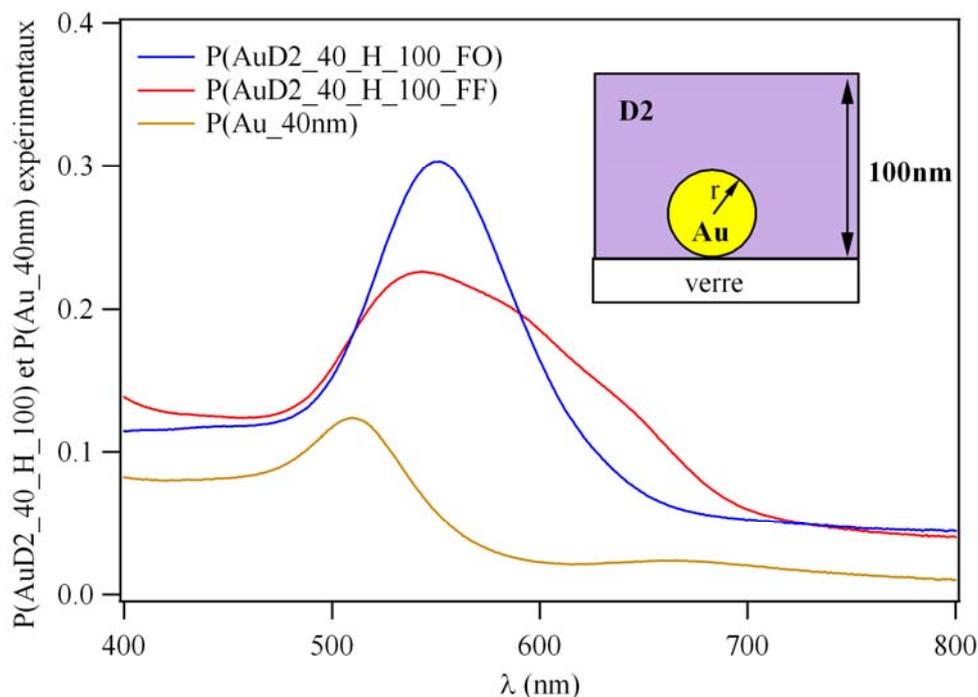


Figure 5-22 : Spectres d'extinction expérimentaux de la bande plasmon de NPs d'Au selon son environnement :

- P(Au_40nm) correspond au PSL des NPs d'Au sans photochrome,
- P(AuD2_40_H_100_FO) correspond au PSL des NPs d'Au en interaction avec la forme ouverte du composé **D2**,
- P(AuD2_40_H_100_FF) correspond au PSL des NPs d'Au en interaction avec la forme fermée du composé **D2**.

Le système d'étude peut être représenté schématiquement par une NPs d'Au sphérique de rayon $r=20\text{nm}$ recouverte par une couche de **D2** de 100nm.

IV.2 Détermination des spectres théoriques

Pour calculer les spectres théoriques, nous avons utilisé le modèle cœur-coquille développé par Bohren et Huffman.^[26] Ce modèle repose sur les mêmes équations que le modèle présenté au chapitre 2-II.3 (Annexe 2-II). Les calculs que nous avons effectués tiennent compte d'un cœur qui correspond à une nanoparticule d'or supposée sphérique d'un diamètre équivalent aux nanoparticules d'or utilisées pour nos expériences, soit 40nm. Les indices réel et imaginaire de l'or que nous avons implémenté dans le programme proviennent du logiciel MiePlot de Philip Laven.^[27] La coquille est constituée du composé **D2**. Le rayon de la sphère cœur-coquille est de 65nm, soit 20nm d'or et 45nm de photochrome afin de se rapprocher de nos conditions expérimentales (couche de photochrome de 100nm d'épaisseur déposée sur des particules d'or de 40nm). Les indices imaginaire et réel du composé **D2** sont déterminés par la relation de Kramers-Kronig^[28] et en s'appuyant sur les indices d'un composé de référence (voir chapitre 4-IV.2.1.). Par ailleurs, les échantillons étant déposés sur des lamelles de verre, l'indice du milieu environnant retenu est de 1,1 (voir chapitre 4-V.2.1.).

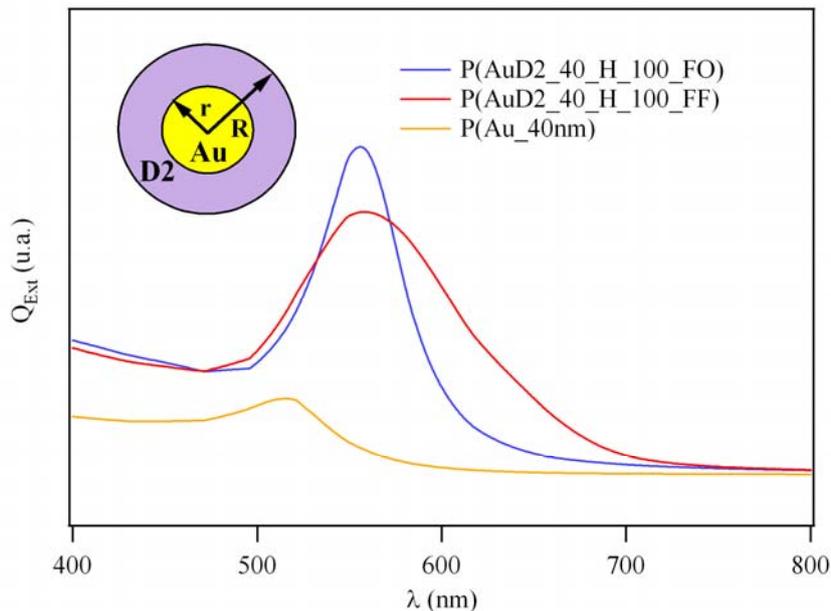


Figure 5-23 : Spectres d'extinction calculés pour différents systèmes cœur-coquille dont le cœur est une NPs d'or ($r = 20\text{nm}$) avec un indice environnant de 1,1 en utilisant les paramètres suivants :

(jaune) $r = 20\text{nm}$, $R = 20\text{ nm}$, (bleu) $r = 20\text{nm}$, $R = 65\text{ nm}$, **D2** sous sa forme ouverte, (rouge) $r = 20\text{nm}$, $R = 65\text{ nm}$, **D2** sous sa forme fermée.

La *Figure 5-23* présente les spectres d'extinction pour différents systèmes cœur-coquille. Comme pour l'expérience, la bande plasmon des nanoparticules d'or avant dépôt du photochrome est située vers 515nm. Après dépôt du photochrome sous sa forme ouverte, la bande plasmon est déplacée vers les grandes longueurs d'onde et son intensité s'accroît. Le maximum de la bande plasmon se trouve à 556nm. Quand le photochrome, constituant la coquille, est sous sa forme fermée, la bande plasmon est élargie et déplacée de 3nm vers le rouge. De plus, son intensité décroît par rapport au même système avec le photochrome sous sa forme ouverte. Son élargissement est moins prononcé que celui observé dans le cas de l'expérience mais de façon générale, les résultats expérimentaux et théoriques sont en très bon accord. Les différences observées quant à la position des bandes plasmons, voire à l'élargissement peuvent être expliquées par l'utilisation d'un modèle cœur-coquille pour décrire le système hybride étudié. En effet, dans ce modèle, l'unité photochrome recouvrent toute la surface des particules contrairement aux échantillons étudiés où l'on peut supposer que seule une partie de la surface des nanoparticules est en interaction avec le photochrome, tandis que l'autre partie est en contact avec le substrat sur lequel les nanoparticules ont été greffées.

V Conclusion et perspectives

Dans ce chapitre, l'élaboration et la caractérisation de systèmes hybrides NPs d'Au-photochrome ont été présentées.

Dans un premier temps, l'élaboration de systèmes hybrides NPs d'Au-photochrome a été réalisée via la technique de dépôt sous vide. Outre les avantages inhérents à cette méthode (reproductibilité, qualité du dépôt), cette technique a permis l'obtention de différents types d'échantillons. Ainsi, différents paramètres ont pu être testés comme l'épaisseur de la couche photochrome, le type de photochrome, la densité de NPs d'Au sur le substrat et la taille de ces nanoparticules.

Pour tous les échantillons hybrides, nous avons pu mettre en évidence des modifications spectrales réversibles liées au déplacement de la bande plasmon lors de la réaction photochrome. Des analyses plus fines sur le système AuD2_40_H_100 corrélées à des calculs théoriques ont montré des propriétés spectrales clairement différentes selon l'état (forme ouverte ou fermée) du photochrome. Ainsi, quand le photochrome est sous sa forme fermée, un déplacement de la position, un élargissement et une diminution de l'extinction de la bande plasmon sont observés, ce qui donne lieu à une méthode de lecture de l'état du photochrome non destructive et sensible. Par exemple, à 680nm, longueur d'onde où n'absorbe pas le photochrome, nous avons $\Delta\text{Ext}(680\text{nm})=0,02$ pour le système AuD2_40_H_100. Par ailleurs, des études préliminaires laissent envisager la possibilité de suivre la photoconversion d'une faible quantité de photochrome en suivant une bande plasmon intense et facilement détectable. Des études sont en cours pour approfondir et confirmer ces premiers résultats.

Enfin, nous avons pu mettre en évidence l'influence des nanoparticules d'or sur la réaction photochrome dans le cas du système AuD2_40_H_100. Une accélération de la cinétique retour du photochrome est observée en raison de l'exaltation du champ électrique local à la surface des nanoparticules d'or par excitation de la bande plasmon lors de l'irradiation à 547nm. Ces premiers résultats sont prometteurs en vue de l'augmentation de la vitesse d'écriture ou de lecture dans des systèmes ayant comme vocation d'être utilisés dans le stockage de données.

Toutefois, des études plus approfondies sont nécessaires afin de mieux comprendre les interactions or-photochrome et ainsi choisir le système hybride le plus performant par rapport à nos objectifs, à savoir une lecture non destructive et une exaltation du processus d'écriture. Pour cela, une solution consiste à mieux contrôler les propriétés spectrales de la bande

plasmon (comme la position du maximum, la largeur,...). Ceci est possible par l'utilisation de la nanolithographie permettant, par exemple, de contrôler la position avec précision du maximum de la bande plasmon en jouant sur les géométries, l'espacement ou la taille des particules d'or. Via cette technique de fabrication, nous pourrions également tirer avantage de l'obtention de nouvelles structures présentant des exaltations du champ électromagnétique beaucoup plus intenses et localisées pour influencer la réaction photochrome. Par exemple, des calculs à partir du modèle d'approximation dipolaire discrète, appuyés par des constatations expérimentales, ont montré une amplification et une localisation du champ électromagnétique aux sommets de nanotriangles.^[29,30]

Bibliographie

- [1] J. Homola *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 462-493.
- [2] S. K. Ghosh, T. Pal *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4797-4862.
- [3] M. Daniel, D. Astruc *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 293-346.
- [4] M. Hu, J. Y. Chen, Z. Y. Li, L. Au, G. V. Hartland, X. D. Li, M. Marquez, Y. N. Xia *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 1084-1094.
- [5] S. I. Bozhevolnyi, V. S. Volkov, E. Devaux, J. Laluet, T. W. Ebbesen *Nature* **2006**, *440*.
- [6] J. Perez-Juste, I. Pastoriza-Santos, L. M. Liz-Marzan, P. Mulvaney *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1870-1901.
- [7] A. J. Haes, R. P. Van Duyne *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10596-10604.
- [8] S. Link, Z. L. Wang, M. A. El-Sayed *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 3529-3533.
- [9] C. Wang, Z. Ma, T. Wang, Z. Su *Adv. Func. Mater.* **2006**, *16*, 1673-1678.
- [10] F. Antonii *Panacea Aurea-Auro Potabile*; Bibliopolio Frobeniano: Hamburg, 1618.
- [11] J. Kunckels *Nuetliche Observationes oder Anmerkungen von Auro und Argento Potabili*; Schutzens: Hamburg, 1676.
- [12] M. Faraday *Philos. Trans. R. Soc. London, A* **1857**, *147*, 145-181.
- [13] S. Nie, S. R. Emory *Science* **1997**, *275*.
- [14] K. Kneipp, Y. Wang, H. Kneipp, L. T. Perelman, I. Itzkan, R. R. Dasari, M. S. Feld *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*.
- [15] R. W. Wood *Phil. Mag.* **1902**, *4*.
- [16] U. Fano *J. Opt. Soc. Am.* **1941**, *31*.
- [17] R. H. Ritchie *Phys. Rev.* **1957**, *106*.
- [18] N. Felidj, G. Laurent, J. Grand, J. Aubard, G. Levi, A. Hohenau, F. R. Aussenegg, J. R. Krenn *Plasmonics* **2006**, *1*, 35-39.
- [19] G. Laurent, N. Felidj, J. Grand, J. Aubard, G. Levi, A. Hohenau, F. R. Aussenegg, J. R. Krenn *Phys. Rev. B* **2006**, *73*.
- [20] N. Felidj, G. Laurent, J. Aubard, G. Levi, A. Hohenau, J. R. Krenn, F. R. Aussenegg *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*.
- [21] G. Mie *Ann. Phys.* **1908**, *25*.
- [22] L. M. Liz-Marzan *Langmuir* **2006**, *22*, 32-41.
- [23] G. Laurent, N. Felidj, J. Aubard, G. Levi, J. R. Krenn, A. Hohenau, G. Schider, A. Leitner, F. R. Aussenegg *Phys. Rev. B* **2005**, *71*.
- [24] J. Zhao, L. Jensen, J. H. Sung, S. L. Zou, G. C. Schatz, R. P. Van Duyne *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7647-7656.
- [25] W. Rechberger, A. Hohenau, A. Leitner, J. R. Krenn, B. Lamprecht, F. R. Aussenegg *Opt. Commun.* **2003**, *220*, 137-141.
- [26] C. F. Bohren, D. R. Huffman *Absorption and Scattering of light by Small Particles*; John Wiley and Sons, Inc.: New-York, 1983.
- [27] P. Laven <http://www.philiplaven.com/mieplot.htm>.
- [28] R. D. L. Kronig, H. A. Z. Kramers *Phys.* **1928**, *48*, 174-179.
- [29] K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, G. C. Schatz *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 668-677.
- [30] L. J. Sherry, R. C. Jin, C. A. Mirkin, G. C. Schatz, R. P. Van Duyne *Nano Lett.* **2006**, *6*, 2060-2065.

Conclusion générale et perspectives

Les objectifs de ce travail de thèse étaient d'élaborer, puis d'étudier des nanomatériaux photochromes dans le but d'obtenir des systèmes multifonctionnels photocommutable.

Le fil rouge de ce travail est le photochrome **D2** que nous avons étudié sous différentes formes (solution, solide, nanoparticule).

En premier lieu (Chapitre 3), un des objectifs consistait à déterminer les paramètres photochimiques de la réaction photochrome associée à un système AB(2 ϕ) à l'état solide. Pour cela, une nouvelle approche basée sur la corrélation des spectroscopies IR et UV-visible pour accéder aux coefficients d'absorption molaires du photoproduit a été présentée. Cette approche a été confrontée à une corrélation RMN/UV-visible dans le cas du composé **D1** en solution. Par ailleurs, une méthode d'analyse cinétique numérique automatisée permettant l'étude quantitative de la phototransformation, et plus particulièrement la détermination des rendements quantiques associés à la photoréaction à l'état solide a été mise au point. En s'appuyant sur cette méthode, les rendements quantiques du composé **D2** à l'état solide ont pu être déterminés ou encadrés. Cependant, des recherches sont toujours en cours d'investigations pour améliorer les ajustements numériques à l'état solide. Cette étude nous a également permis de mettre en évidence l'évolution des espèces A et B en tout point de l'échantillon à chaque instant t. Cette modélisation du matériau est importante pour comprendre et quantifier la modulation de propriétés diverses et variées (ONL, fluorescence, interaction avec des nanoparticules d'or, ...) par l'unité photochrome.

La partie suivante, soit le chapitre 4, est consacrée à une méthode reproductible et originale pour fabriquer des nanoparticules organiques photochromes : la fragmentation laser photo-assistée. C'est en effet la première fois que la fragmentation laser est utilisée sur des photochromes. D'autre part, nous avons montré la possibilité de faire sur un même composé l'ablation à deux longueurs d'onde différentes, en profitant des changements des spectres d'absorption lors de la photocommutation entre les deux états du photochrome. Une caractérisation de la distribution en taille des nanoparticules ainsi fabriquées a été menée. Les études spectroscopiques sur les solutions colloïdales ont permis de mettre en évidence le photochromisme des nanoparticules formées. Des différences de comportements entre la solution, la phase solide et les nanoparticules ont pu être observées, confirmés par des déterminations de rendements quantiques. Notamment, un facteur deux entre les rendements quantiques associés à la photocoloration en faveur des nanoparticules par rapport à la solution expliqué par des facteurs structuraux, renforce l'intérêt de l'échelle nanométrique en vue de l'obtention de propriétés originales. Par ailleurs, les rendements quantiques, illustrant l'efficacité de la réaction photochrome ne semblent pas être influencés par la taille des

nanoparticules. Ensuite, en vue de caractériser au mieux les différentes fractions, une comparaison des résultats théoriques et expérimentaux a été effectuée à la fois pour les spectres d'extinction et de diffusion. Un bon accord a été observé. Enfin, nous avons mis en évidence la réaction photochrome à l'échelle de la nanoparticule unique par microscopie de diffusion en champ sombre. Des mesures en fonction de la polarisation de la lumière incidente ont permis de montrer le caractère (au moins partiellement) cristallin des nanoparticules. Plusieurs cycles d'irradiation sur une même nanoparticule ont pu être enregistrés, montrant ainsi la possibilité d'utiliser de tels objets pour des interrupteurs, ou commutateurs à cette échelle.

Les perspectives pour cette partie sont multiples. En premier lieu, un travail conséquent porterait sur l'influence des paramètres inhérents à la fragmentation laser (puissance du laser, longueur d'onde,...) sur la distribution en taille des nanoparticules. Des études sont aussi à prévoir pour améliorer la monodispersité des solutions colloïdales dans le but de faciliter la détermination des rendements quantiques des nanoparticules et de montrer un effet de taille le cas échéant. Enfin, la fragmentation laser pourrait être étendue à d'autres molécules photochromes possédant intrinsèquement d'autres propriétés, comme par exemple la fluorescence, afin d'obtenir directement des matériaux multifonctionnels.

Finalement, dans une dernière partie (chapitre 5), des systèmes hybrides nanoparticules d'or-photochrome ont été conçus par évaporation thermique sous vide. L'étude de ces systèmes a permis de mettre en évidence des interactions mutuelles entre les nanoparticules d'or et l'unité photochrome. Nous avons mis en évidence deux effets :

- l'influence du photochrome sur la bande plasmon : les propriétés spectrales des nanoparticules d'or, comme la largeur, l'intensité, la position du maximum de la bande plasmon, ont pu être modulées de façon réversible par la réaction photochrome, offrant la possibilité de suivre la réaction photochrome de façon amplifiée. Ces observations ont été corrélées à des calculs basés sur le formalisme de Mie. Via de tels systèmes, une méthode de lecture non destructive et sensible peut être envisagée. Cependant, pour tirer pleinement avantage de cette lecture non destructive en utilisant la bande plasmon comme "sonde", les maxima des bandes plasmon correspondant à chaque état du photochrome doivent correspondre à une région spectrale où l'absorption de l'unité photochrome est suffisamment faible. A l'avenir, cette correspondance spectrale pourrait être obtenue par le contrôle de la position de la bande plasmon, en jouant sur la géométrie, l'espacement ou encore la taille des particules d'or (via la nanolithographie). Par ailleurs, des études plus approfondies sur la détection de faibles quantités de photochromes sont en cours. Des résultats préliminaires

tendent à montrer que la bande plasmon demeure suffisamment intense pour être facilement détectée. Ceci nous permettrait de concevoir un système photocommutable, dont les états peuvent être sondés aisément, et nécessitant une faible quantité d'énergie pour induire la commutation.

- l'influence des nanoparticules d'or sur le photochrome : un phénomène remarquable a été mis en évidence par l'étude de ce même système, illustrant la possibilité d'accélérer la cinétique de photodécoloration du photochrome en présence de nanoparticules d'or. Cet effet est expliqué par l'exaltation du champ électrique local à la surface des nanoparticules d'or, par excitation de la bande plasmon dans le visible. Ceci permet d'envisager l'augmentation de la vitesse d'écriture dans des systèmes ayant comme vocation d'être utilisés pour le stockage de données. Toutefois, des investigations plus poussées sur la compréhension des interactions or-photochrome sont nécessaires afin d'améliorer les performances de ce type de systèmes hybrides. Par ailleurs, cet effet doit pouvoir être amplifié grâce à l'utilisation de la nanolithographie en créant de nouvelles structures présentant des exaltations localisées du champ électromagnétiques beaucoup plus intenses.

Annexes

| | |
|---|------------|
| Annexe 1 Protocoles expérimentaux et caractérisations..... | 161 |
| Annexe 2 : Calculs théoriques..... | 166 |
| Annexe 3 : Données expérimentales | 171 |
| Annexe 4 : Traitement et analyse des données | 179 |
| Références bibliographiques | 183 |

Annexe 1 : Protocoles expérimentaux et caractérisations

1) Spectres RMN

Les spectres de résonance magnétique nucléaire RMN du proton (^1H) ont été enregistrés sur un spectromètre JEOL 400MHz. Les déplacements chimiques (δ) sont exprimés en parties par millions (ppm). Le solvant utilisé est le chloroforme deutéré dont le singulet est posé égal à 7,27ppm par rapport au tétraméthylsilane (TMS) pris comme référence.

2) Spectres infra-rouge

Le spectromètre utilisé est un spectromètre à transformée de Fourier Nicolet Thermo-Electron de type Nexus. Les spectres en solution sont réalisés à l'aide d'une cellule OMNI-cell en KBr avec une entretoise de 1,2mm. Le solvant utilisé est le tétrachlorure de carbone (CCl_4). Les spectres en phase solide sont réalisés sur des échantillons constitués d'une pastille KBr recouverte d'un dépôt du composé étudié. Les spectres IR ont une résolution de 1cm^{-1} .

3) Spectres d'absorption UV-visible

Les spectres d'absorption à l'état solide ont été enregistrés sur un spectrophotomètre UV/Visible/proche infra-rouge à double faisceau Cary-5E de Varian. La mesure est possible de 175 à 3300nm avec une précision inférieure à 0,05nm. Habituellement, les spectres sont enregistrés de 300 à 800nm. Les lamelles de verre utilisées sont de marque Menzel-Glaser (20×20mm, # 1,5) et sont préalablement lavées avec un mélange eau millipore-tensioactif (9/1 en volume ; marque du tensioactif Hellmanex II). Pour les expériences de corrélation IR/UV-visible, des pastilles de KBr circulaires (épaisseur= 1,2mm, diamètre = 1,5cm) ont été utilisées.

Les spectres d'absorption des solutions et des solutions colloïdales de nanoparticules ont été enregistrées sur un spectrophotomètre UV/visible à double faisceau (Uvikon 940-KONTRON). Les cuves utilisées sont de marques Hellma QS de trajet optique 1cm.

4) Irradiation

Les irradiations des échantillons ont été effectuées avec une lampe Hg/Xe (Hamamatsu, LC6, P=200W) munie de filtres interférentiels ou passe-bande permettant de sélectionner la longueur d'onde d'irradiation souhaitée.

Filtres interférentiels :

à 366nm : Semrock Hg01-366-25

à 405nm : Ealing Electro-optics-Inc

à 547nm : DMZ 20-2

Filtre pass-bande :

$\lambda=530-720\text{nm}$: OG530

5) *Technique du dépôt sous vide*

Les films minces ont été réalisés à l'aide d'un bâti d'évaporation conçu spécialement pour réaliser des dépôts de composés organiques. Cet appareil permet un contrôle de l'épaisseur déposée sur le substrat au moyen d'un détecteur piézoélectrique et un contrôle de la température au niveau de la source et de l'échantillon (*Figure 1*). Ses caractéristiques sont les suivantes :

- Marque : Leybold
- Modèle : Univex 300
- Gamme de température : 25 à 500°C
- Volume de la source : 1 cm³
- Pression d'évaporation : $1,5 \times 10^{-5} \text{ mbar}$

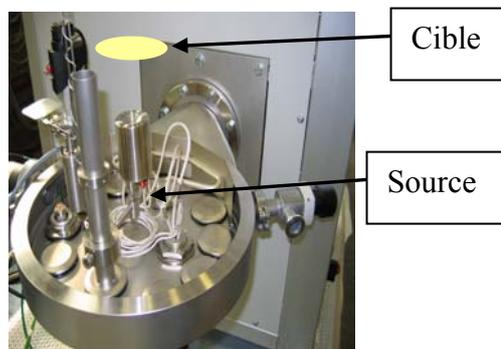


Figure 1 : Bâti d'évaporation ouvert

6) *Mode opératoire pour la fabrication de films minces par dépôt sous vide*

Quelques milligrammes (5-15mg) de produits, préalablement fondu, puis refroidi, sont placés dans un creuset en quartz. Ce traitement améliore la qualité du dépôt, en évitant les projections de micro-cristaux. Le creuset est ensuite placé dans la chambre à vide. Quand la pression atteint environ 1×10^{-5} millibare, le creuset est chauffé graduellement ($10^\circ\text{C min}^{-1}$) par un filament de tungstène afin de contrôler la vitesse de déposition. L'épaisseur du dépôt peut être suivi directement pendant l'évaporation à l'aide d'un détecteur piézoélectrique à quartz, placé au même niveau que les substrats sur lesquels le produit photochrome est évaporé. Dans la majorité des cas, lorsque la température atteint 150°C , l'essentiel du produit photochrome est évaporé en quelques minutes. La température du filament de tungstène est alors refroidie rapidement, et le vide est rompu quand la température interne est inférieure à 40°C pour éviter d'endommager le filament de tungstène.

7) *Microscope à Force Atomique (AFM) :*

Les images AFM ont été réalisées sur un AFM de marque Veeco en mode contact intermittent dont les caractéristiques sont les suivantes :

- Marque : Veeco
- Modèle : Explorer
- Surface de mesure : $100 \times 100 \mu\text{m}$
- Etendue selon l'axe z : $2 \mu\text{m}$
- Résolution en z : $\sim 1 \text{nm}$

8) *Centrifugation des solutions colloïdales pour la distribution en taille*

Les solutions issues de la fragmentation laser et étudiées par AFM ont été centrifugées à 15000g pendant 10min dans une centrifugeuse Eppendorf 5415R. L'appareil utilisé est au LIPM du Centre de Génétique Moléculaire du CNRS de Gif-sur-Yvette.

9) *Principe des mesures en DQEL*

Les mesures de diffusion quasi-élastique de la lumière des solutions ont été effectuées sur un Zetasizer Nano, modèle ZS, de la marque Malvern au laboratoire ICMMO à l'Université Paris XI (Orsay).

Un faisceau laser de longueur d'onde 633nm est dirigé vers une cuve contenant l'échantillon (*Figure 2*). Les fluctuations de la lumière rétrodiffusée à 170° sont enregistrées. A partir de la mesure de ces fluctuations de diffusion, l'appareil applique un modèle de diffusion pour le mouvement Brownien des particules assimilées à des sphères et en déduit la taille des particules, laquelle peut être comprise entre $\square 0,6 \text{nm}$ et $6 \mu\text{m}$.

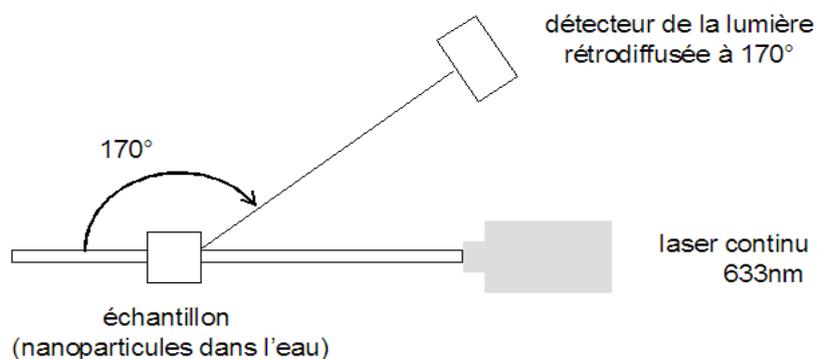


Figure 2 : Principe de l'appareil de DQEL Malvern Zetasizer Nano ZS.

10) Mode opératoire pour la fabrication de nanoparticules par fragmentation laser

Quelques milligrammes (0,2 à 0,35mg) de photochrome sous la forme ouverte issus de la synthèse sont placés dans une cuve en quartz contenant une solution aqueuse (3mL) de tensioactif, le dodecyltriméthylammonium (noté DTAB, 0,08M). La suspension obtenue est agitée vigoureusement et exposée au faisceau d'un laser nanoseconde Néodyme YAG caractérisé par une largeur temporelle à mi-hauteur de 7ns et cadencé à 10Hz. Le faisceau est centré à une longueur d'onde de 355nm, correspondant à la fréquence triplée du fondamental ($\lambda=1064\text{nm}$) du laser, appelée la troisième harmonique. Le faisceau délivre alors une énergie de $10\text{mJ impulsion}^{-1}$.

Dans la configuration d'une fragmentation « UV-assistée » à 532nm, le faisceau est centré à 532nm, longueur d'onde correspondant à la seconde harmonique. L'énergie utilisée est également de $10\text{mJ impulsion}^{-1}$. Dans ce dernier cas, une irradiation simultanée à 366nm (1mW cm^{-2} à 40mW cm^{-2}) à l'aide d'une lampe Mercure/Xénon permet d'induire la forme fermée et de la maintenir. Celle-ci présente une bande d'absorption entre 500 et 700nm

11) Spectre de diffusion d'un ensemble de particules en solution colloïdale

Les spectres de diffusion ont été enregistrés sur un spectromètre portatif « 3voies » (StellarNet, série EPP2000). Les mesures de I_t (intensité transmise) et I_d (intensité diffusée) permettent d'accéder au spectre de diffusion (Figure 3).

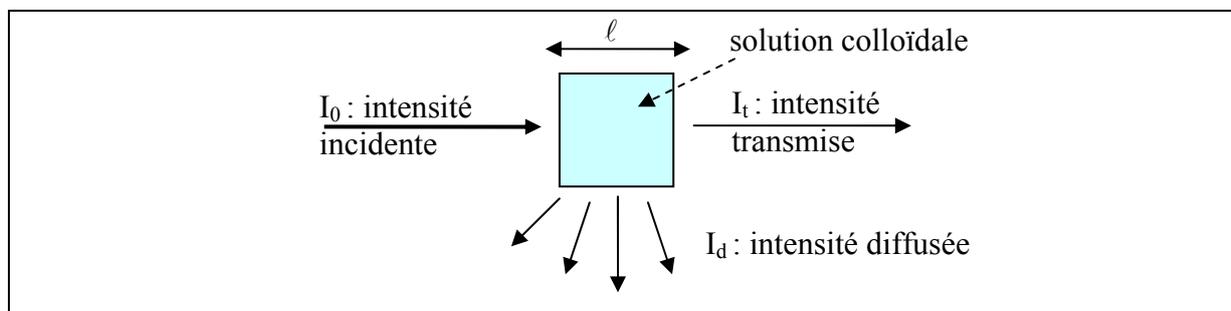


Figure 3: Présentation schématique du montage pour la mesure de spectres de diffusion (Spectromètre portatif StellarNet, série EPP2000).

La relation qui relie I_d et le coefficient de diffusion est donnée par :

$$I_d = \beta \times C_{diff} \times C \times 10^{-DO} \quad \text{Équation -1}$$

Avec :

C : la concentration en mol L^{-1} ,

I_d : intensité diffusée mesurée à 90°

C_{diff} : section efficace de diffusion

β : facteur de correction qui tient compte du système de détection utilisé et de sa géométrie

L'étude d'une solution colloïdale référence de polystyrène permet d'accéder à β en comparant les spectres d'absorption et de diffusion.

DO est définie comme :

$$DO = \log\left(\frac{I_t}{I_0}\right) \quad \text{Équation -2}$$

Avec :

I_t : intensité transmise

I_0 : intensité incidente

12) Spectroscopie et microscopie champ sombre à l'échelle de la particule unique^[1]

Les mesures en microscopie sont effectuées sur des solutions colloïdales obtenues par fragmentation laser « UV-assistée » à 532nm et déposées goutte à goutte sur des lamelles de verre. Les mesures sont effectuées sur un microscope inversé (IX70, Olympus). L'échantillon est illuminé par une lumière blanche (lampe halogène, P=100W) grâce à un condenseur champ sombre (U-DCD, Olympus). La lumière diffusée par les nanoparticules est collectée par un objectif de microscope ($\times 60$, NA 0.7, Olympus) et sélectionnée par un diaphragme ($\varnothing=100\mu\text{m}$). Les spectres de diffusion sont mesurés avec un spectromètre (Acton Research Spectra Pro 300i) couplé à une caméra CCD (Roper Scientific N/CCD-1340/100-EB/1). Les irradiations sont effectuées avec une lampe halogène (Olympus U-ULS100HG) équipée d'un jeu de filtres approprié dans les régions UV et visible : Olympus U-MNU (miroir dichroïque 400nm combiné à un filtre passe-bande 360-370nm ; intensité de sortie= 75mW cm^{-2}) et Olympus U-MWG (miroir dichroïque 570nm combiné à un filtre passe-bande 510-550nm ; intensité de sortie= 13W cm^{-2}). Pour les mesures en fonction de l'angle de polarisation, le polariseur est placé avant l'échantillon.

Annexe 2 : Calculs théoriques

I. Calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité

1) Comparaison des calculs théoriques et des spectres expérimentaux du composé **D1** en solution

L'optimisation des structures moléculaires et les analyses vibrationnelles sont effectuées en utilisant la méthode DFT avec la fonctionnelle B3LYP et une base 6-31G (d,p) sur le logiciel Gaussian 03. Les calculs de fréquence sont corrigés grâce à un facteur d'échelle de 0,952.

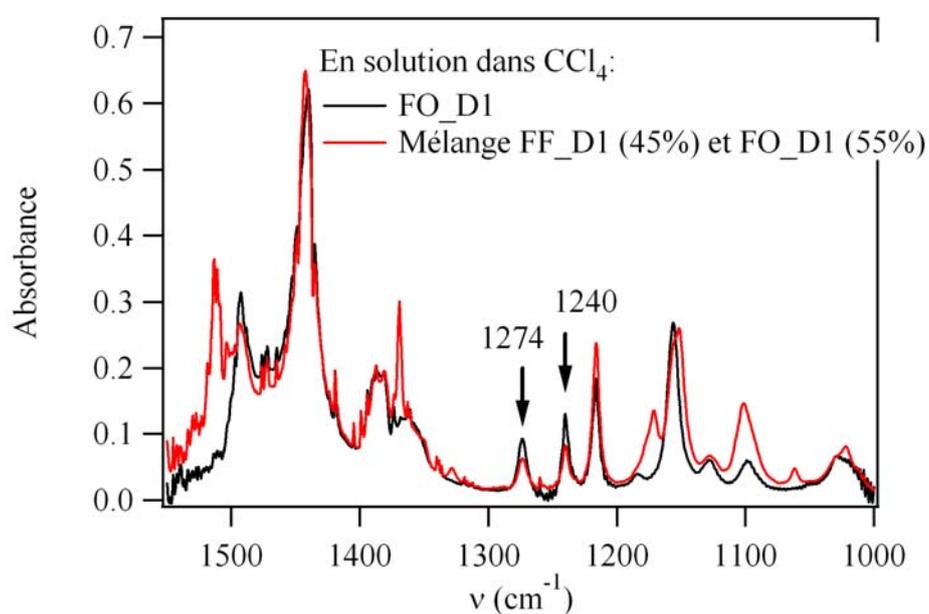


Figure 4 : Comparaison des spectres IR expérimentaux de la forme ouverte (FO) et d'un mélange des deux formes FF et FO du composé **D1** en solution (CCl₄). Les bandes à 1274 et 1240cm⁻¹ caractéristiques de la FO diminuent lors de l'irradiation UV.

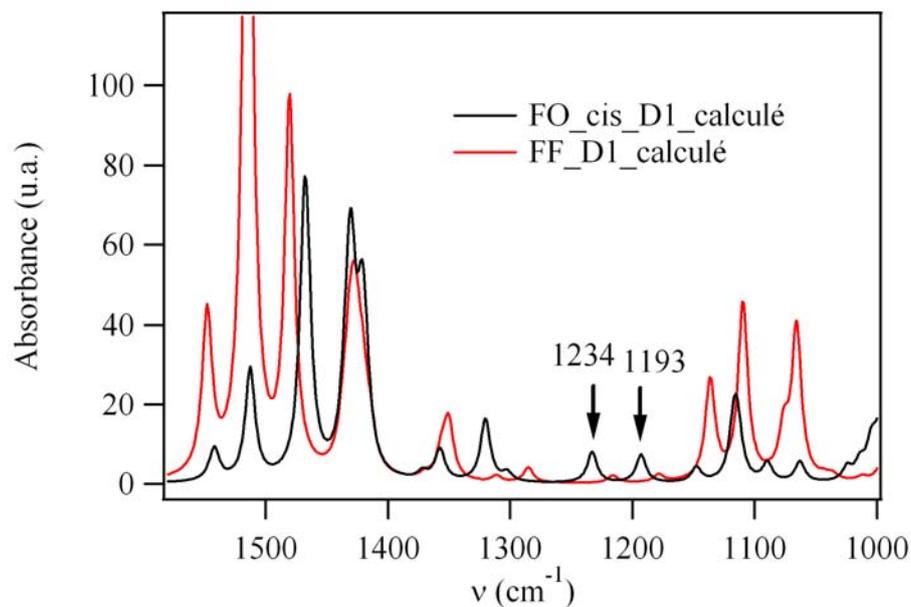


Figure 5 : Comparaison des spectres IR calculés des formes ouverte (FO) et fermée (FF) du composé **D1**.

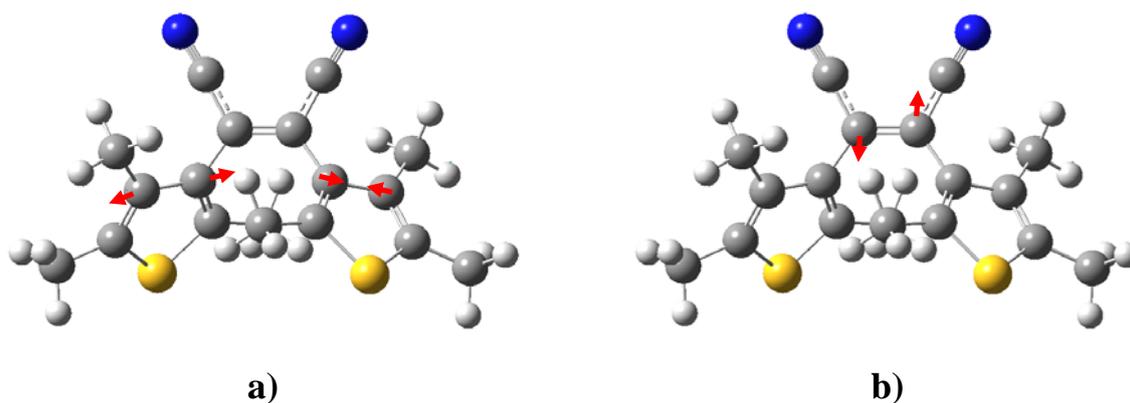


Figure 6 : Mode de vibration IR à a) 1274 cm^{-1} et b) 1240 cm^{-1} de la forme ouverte du composé **D1**.

2) Modes de vibrations des bandes IR sélectionnées pour la corrélation IR/UV-visible du composé **D2** à l'état solide

L'optimisation des structures moléculaires et les analyses vibrationnelles sont effectuées en utilisant la méthode DFT avec la fonctionnelle B3LYP et une base 6-31G (d,p) sur le logiciel Gaussian 03. Les calculs de fréquence sont corrigés grâce à un facteur d'échelle de 0,965.

Les spectres théoriques sont insérés dans le texte principal (Figure 3-21, chapitre 3). Les modes de vibration des bandes exploitées sont illustrés sur la Figure 5.

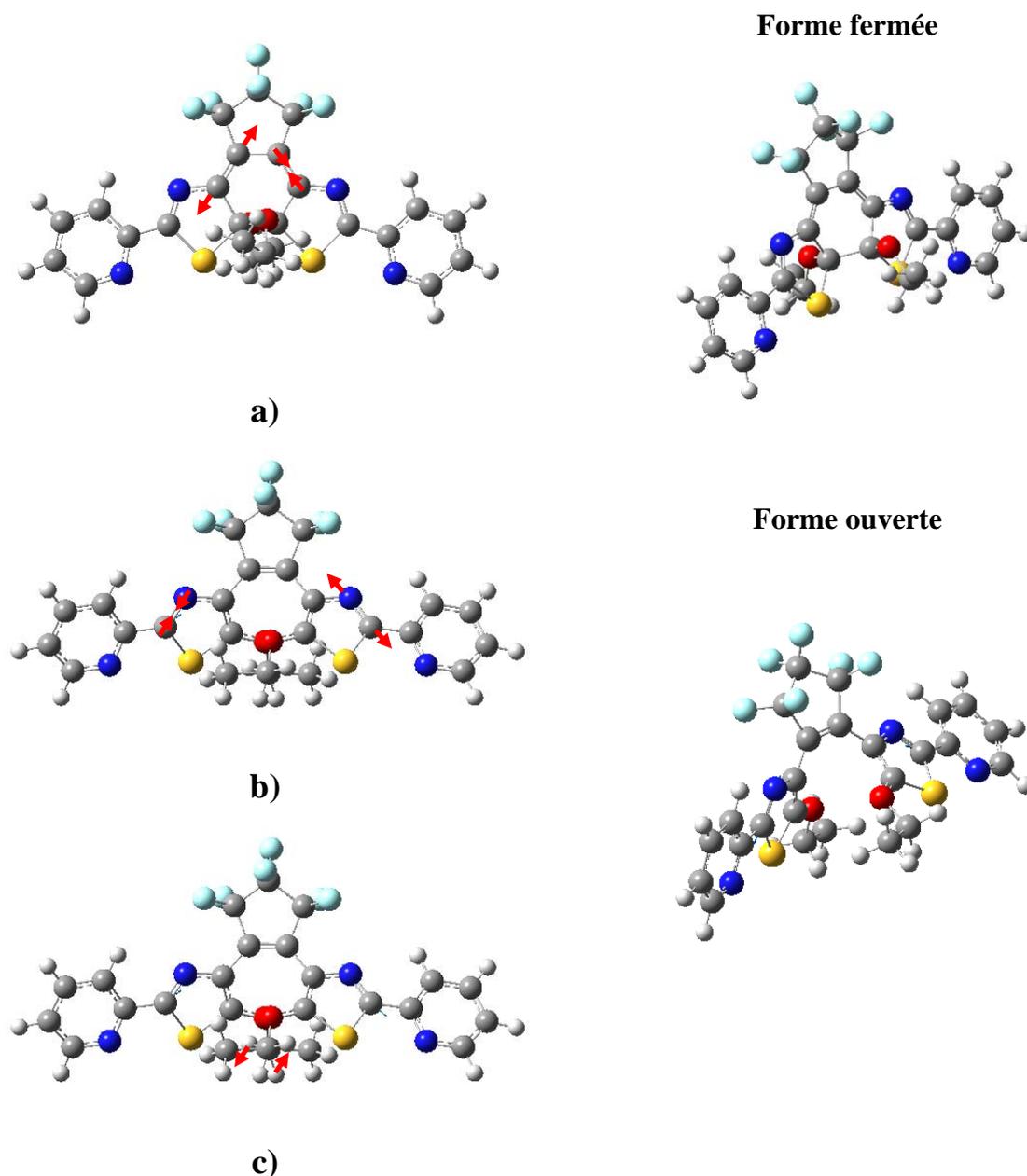


Figure 7 : Mode de vibration IR du composé **D2**. a) : 1666cm^{-1} (forme fermée). b) et c) : respectivement à 1524 et 1260cm^{-1} (forme ouverte).

II. Calculs basés sur le formalisme de Mie^[2-4]

Cas d'une sphère d'un matériau donné, placée dans un milieu diélectrique homogène et illuminée par une onde plane.

Par la théorie de Mie, en appliquant les conditions limites appropriées aux champs électromagnétiques incident et diffusé, ainsi qu'au champ à l'intérieur de la sphère, on obtient les expressions des rendements d'extinction Q_{ext} et de diffusion Q_{diff} sous la forme de séries des coefficients a_n et b_n , appelés coefficients de Mie :

$$\begin{aligned} Q_{ext} &= \frac{2}{x^2} \times \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \operatorname{Re}(a_n + b_n) \\ Q_{diff} &= \frac{2}{x^2} \times \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) (|a_n|^2 + |b_n|^2) \\ Q_{abs} &= Q_{ext} - Q_{diff} \end{aligned} \quad \text{Équation 3}$$

Avec :

$$x = \frac{2\pi R}{\lambda} : \text{le facteur de taille}$$

R : le rayon de la particule.

Les coefficients a_n et b_n représentent les termes d'une série de fonctions de Ricatti-Bessel. Ces fonctions font appel à deux paramètres importants que sont le facteur de taille défini précédemment et les constantes diélectriques de la particule, ε_2 , et du milieu environnant, ε_1 .

Par soustraction de Q_{diff} à Q_{ext} , le rendement d'absorption Q_{abs} de la sphère est obtenu.

Si on se place dans l'approximation quasi-statique, soit quand $R \ll \lambda$, les rendements d'absorption et de diffusion peuvent s'exprimer selon l'équation suivante :

$$\begin{aligned} Q_{diff} &= \frac{8}{3} x^4 \left| \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1} \right|^2 \\ Q_{abs} &= 4x \operatorname{Im} \left(\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1} \right) \end{aligned} \quad \text{Équation 4}$$

Avec :

ε_2 : la fonction diélectrique du métal

ε_1 : la fonction diélectrique du milieu diélectrique entourant la sphère

Im : indiquant la partie imaginaire de l'expression entre parenthèse

Les indices de la forme fermée du composé **D2**, et donc par conséquent la fonction diélectrique de ce composé, sont déduits de la relation de Kramers-Kronig^[5] appliquée au spectre d'absorption différentiel du système D2_100 défini par la différence entre le spectre

d'absorption de la forme fermée et celui de la forme ouverte (voir Équation 5). Cette relation permet d'exprimer la partie réelle de l'indice de réfraction comme une intégrale du coefficient d'absorption.

$$\Delta n(\varpi) = \frac{c}{\pi} \times \int_0^{\infty} \frac{\Delta \alpha(\varpi')}{(\varpi')^2 - \varpi^2} d\varpi'$$

Équation 5

Avec:

Δn : la différence entre l'indice réel du composé et l'indice du milieu environnant

c : la vitesse de la lumière dans le vide

ϖ : la fréquence angulaire à laquelle on calcul l'indice

ϖ' : la fréquence angulaire

$\Delta \alpha(\varpi')$: la différence entre les coefficients d'absorption de la forme ouverte et fermée du composé **D2**.

Annexe 3 : Données expérimentales

1) Diffraction RX d'un monocristal du composé D2 sous sa forme ouverte

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

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

Tableau 1 : Données cristallographiques de la forme ouverte du composé **D2**

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

2) Fragmentation laser à 532nm sur la forme ouverte du composé D2

La Figure 8 présente l'évolution des spectres d'extinction au cours de l'ablation laser à 532nm sur la forme ouverte du photochrome. Une augmentation du front de diffusion est observée au cours de l'irradiation, traduisant la formation d'un grand nombre de particules diffusantes. Contrairement aux autres configurations décrites en II.3.1, aucune diminution de ce front de diffusion n'est observée, illustrant le faible pourcentage de formation de nanoparticules, plus petites et donc moins diffusantes.

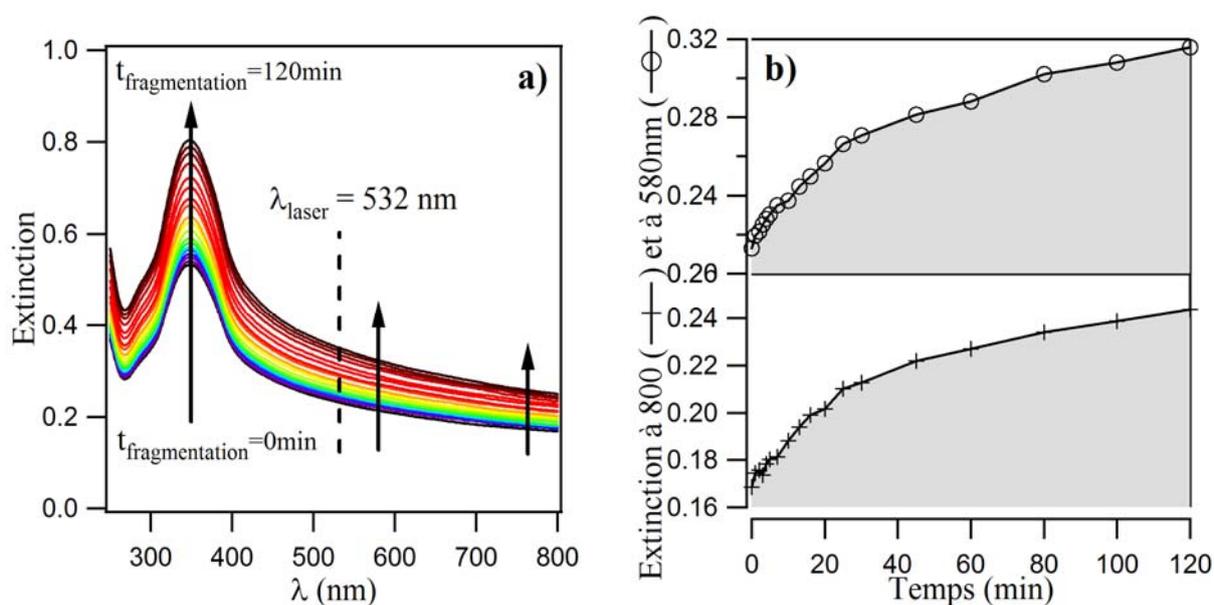


Figure 8 : a) Evolution des spectres d'extinction du composé **D2** lors de la fragmentation laser à 532nm (0,3mg de **D2** dans 3mL d'eau, [DTAB]=0,08mol L⁻¹, fluence par impulsion = 10mJ cm⁻²). b) Evolution de l'extinction à 580 et 800nm au cours de la fragmentation laser.

La Figure 9 présente les micro-filtrations réalisées pour obtenir la distribution en taille de la solution colloïdale. Après filtration ($\varnothing=800\text{nm}$), une diminution importante de l'extinction à $\lambda=800\text{nm}$ est observée due à l'élimination de grosses particules. Dans le cas présenté ici, une quantité de matière importante est éliminée lors de cette première filtration (>85%). La distribution présentée en Figure 9b n'est donc pas représentative de l'ensemble de la solution après fragmentation, mais tient compte uniquement des particules de taille inférieure à 800nm. Le processus de fragmentation laser n'a donc pas été efficace, mettant en évidence la nécessité d'effectuer l'ablation à une longueur d'onde où le composé absorbe.

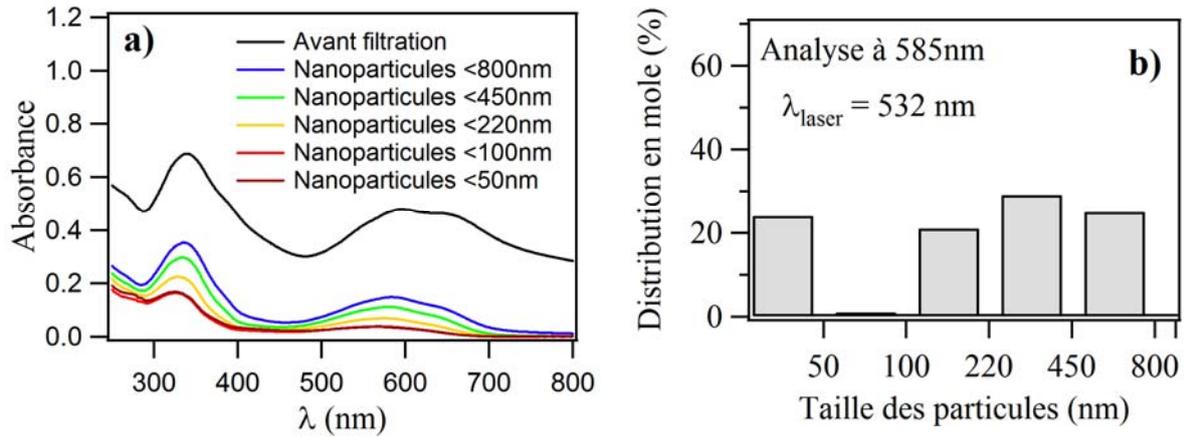


Figure 9: a) Spectres d'extinction UV-visible d'une solution après fragmentation à 532nm et des solutions résultantes de micro-filtration successives. b) Distribution en taille des nanoparticules déduites à l'aide des micro-filtrations présentées en a). Les solutions colloïdales sont irradiées à 366nm avant chaque filtration.

3) Reproductibilité de la méthode fragmentation laser

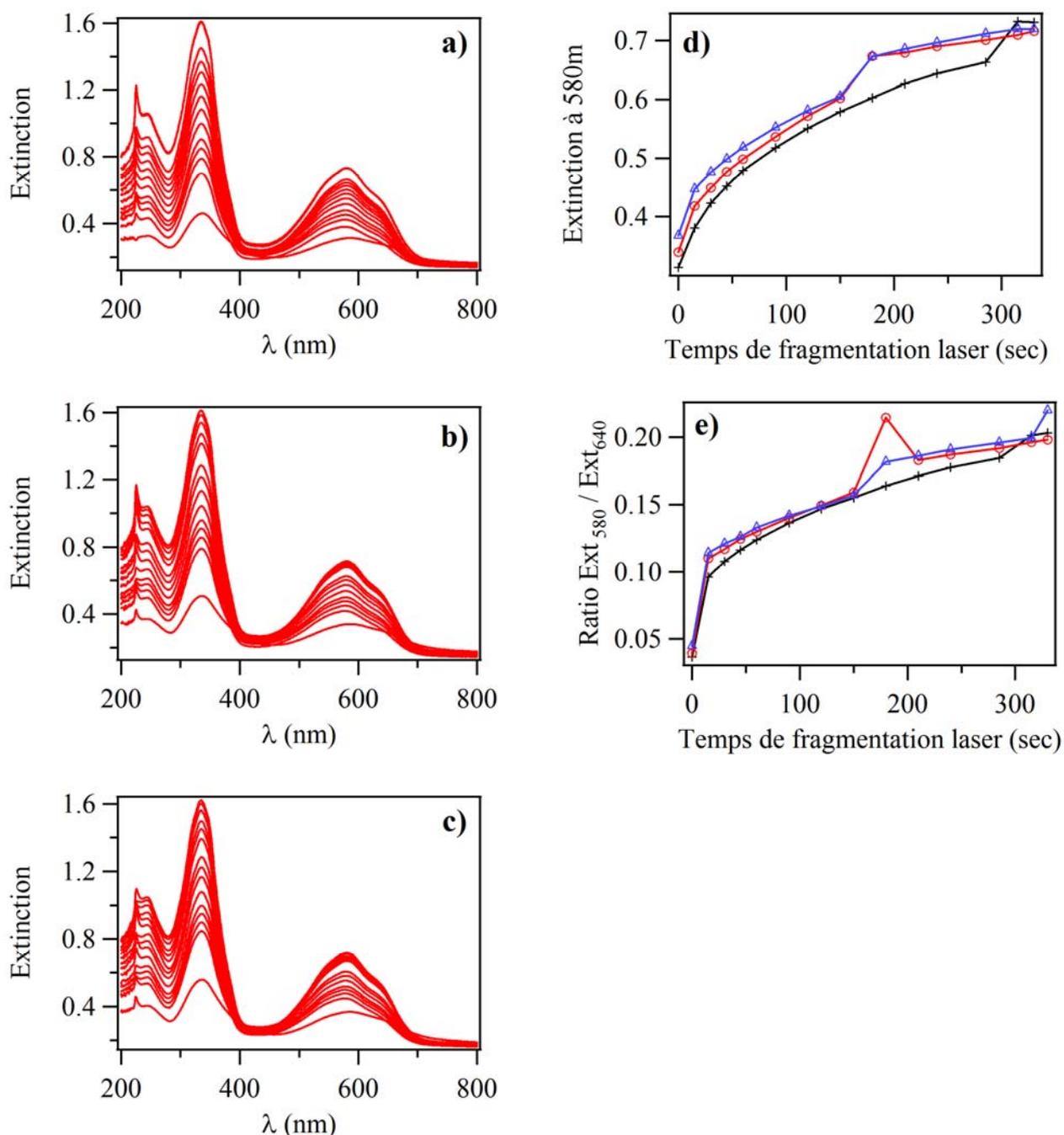


Figure 10: Comparaison de trois expériences de fragmentation laser « UV-assistée » à 532nm effectuées dans les mêmes conditions (0,3mg de **D2** dans 3mL d'eau, [DTAB]=0,08mol L⁻¹, fluence par impulsion = 10mJ.cm⁻², P(366nm)=0,5mW cm⁻²). a), b) et c) Evolution des spectres d'extinction au cours de la fragmentation laser. d) Comparaison des évolutions de l'extinction à 580nm pour les trois expériences de fragmentation laser. e) Rapport des extinctions à 580 et 640nm. Cette valeur rend compte de la proportion des deux conformères de la FF formée au cours de la fragmentation.

La Figure 10 présente la comparaison de trois expériences de fragmentation laser effectuées dans les mêmes conditions. Pour les trois expériences, la position des bandes et leur intensité sont identiques. La comparaison des évolutions de l'extinction à 580nm au cours des fragmentations laser confirme la bonne reproductibilité du processus (Figure 10d). Il est également intéressant de noter que le rapport entre les deux conformères de la forme fermée est identique et donc contrôlé (Figure 10e).

4) Caractérisation par micro-filtration successives de la solution colloïdale étudiée pour le calcul des rendements quantiques des NPs photochromes

Les solutions colloïdales ont été obtenues par une fragmentation laser « UV-assistée » à 532nm. En jouant sur la puissance d'irradiation UV (qui est nécessaire pour maintenir la forme fermée du composé **D2** au cours de la fragmentation laser), des distributions en taille différentes sont obtenues par rapport à celles précédemment mesurées avec une puissance UV de 1mW cm^{-2} (voir configuration décrite au §II.1 du chapitre 4 correspondant à la figure 4-1b).

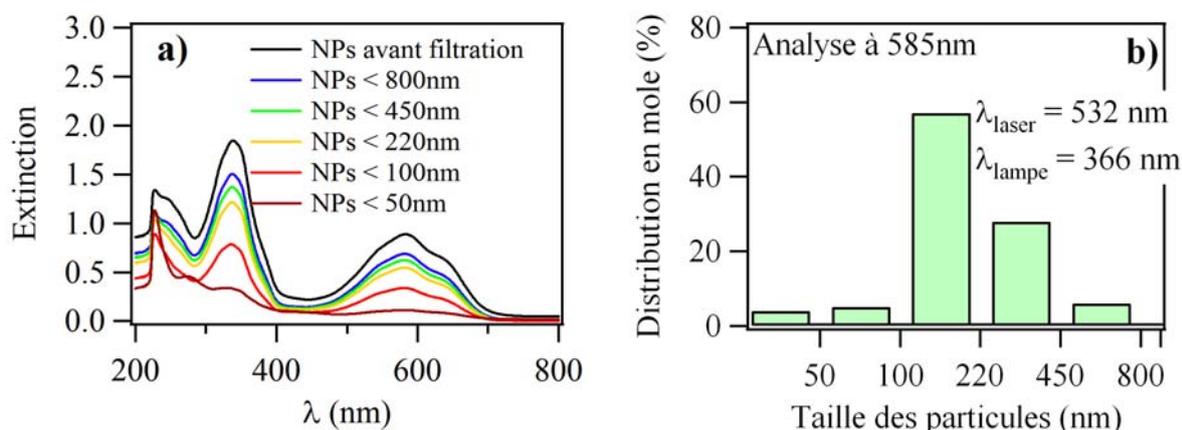


Figure 11: a) Spectres d'extinction UV-visible d'une solution après ablation à 532nm ((0,3mg de **D2** dans 3mL d'eau, [DTAB]=0,08mol L⁻¹, fluence par impulsion = 10mJ cm^{-2} , $P_{\text{irr}}(366\text{nm})=40\text{mW cm}^{-2}$) et des solutions résultantes de micro-filtration successives. b) Distribution en taille des nanoparticules déduites à l'aide des micro-filtrations présentées en a).

5) Paramètres photophysiques utilisés pour obtenir les ajustements numériques des différentes fractions de nanoparticules de D2

| Type de Réaction | Photocoloration (irradiation visible) | | | Photodécoloration (irradiation UV) | | |
|---|--|-------|-------|---------------------------------------|-------|-------|
| | Ø<450 | Ø<220 | Ø<100 | Ø<450 | Ø<220 | Ø<100 |
| Diamètre (nm) | | | | | | |
| Concentration ($\times 10^{-5}M$) | 1,2 | 1,57 | 1,65 | 1,57 | 2,16 | 2,2 |
| $\lambda_{irradiation}$ (nm) | | 366 | | $\lambda = 530-720$ | | |
| Proportion de la forme A avant irradiation (%) | | 100% | | 0% | | |
| Volume (mL) | | 1,8 | | 1,8 | | |
| Puissance ($mW\ cm^{-2}$) | | 21 | | 400 | | |
| $\varepsilon_A(\lambda_{irr})$ ($L\ mol^{-1}\ cm^{-1}$) | | 12896 | | 0 | | |
| $\varepsilon_B(\lambda_{irr})$ ($L\ mol^{-1}\ cm^{-1}$) | | 6040 | | 4280 | | |
| $\varepsilon_A(628nm)$ ($L\ mol^{-1}\ cm^{-1}$) | | 0 | | 0 | | |
| $\varepsilon_B(628nm)$ ($L\ mol^{-1}\ cm^{-1}$) | | 3640 | | 3640 | | |

Tableau 2 : Paramètres photophysiques utilisés pour les ajustements numériques des solutions colloïdales.

La concentration pour la photocoloration (irradiation dans le visible) et la photodécoloration sont différentes. Cela est dû à une dégradation du photochrome.

6) Bande plasmon des substrats d'or de 100nm de diamètre pour différentes densité de nanoparticules d'or

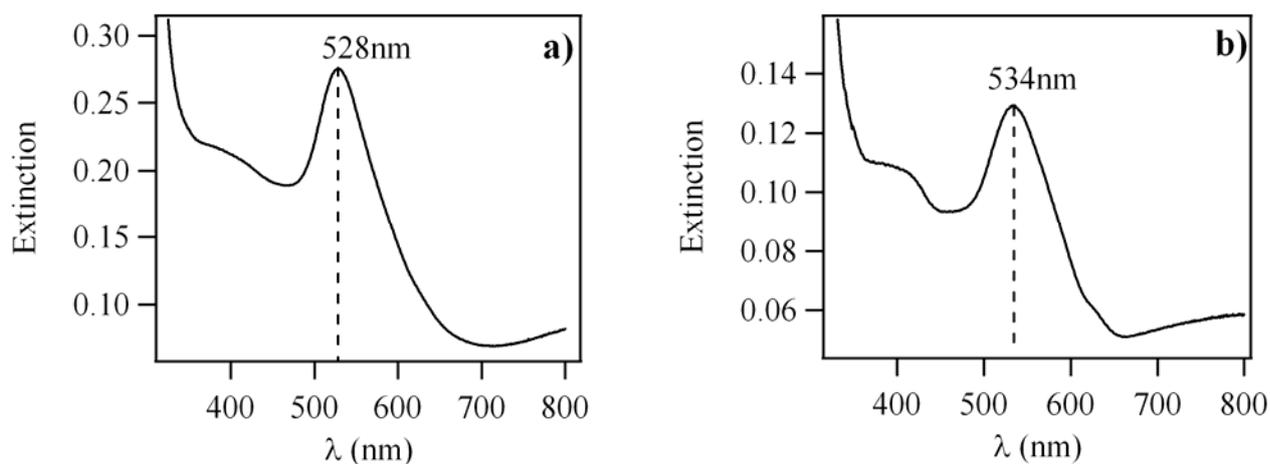


Figure 12: Spectres d'extinction UV-visible d'une lamelle de verre recouverte de nanoparticules d'or de 100nm avec un taux de couverture de a) 25% et b) 12%.

7) Spectres d'absorption des formes ouverte et fermée du composé D2 en solution (CHCl₃)

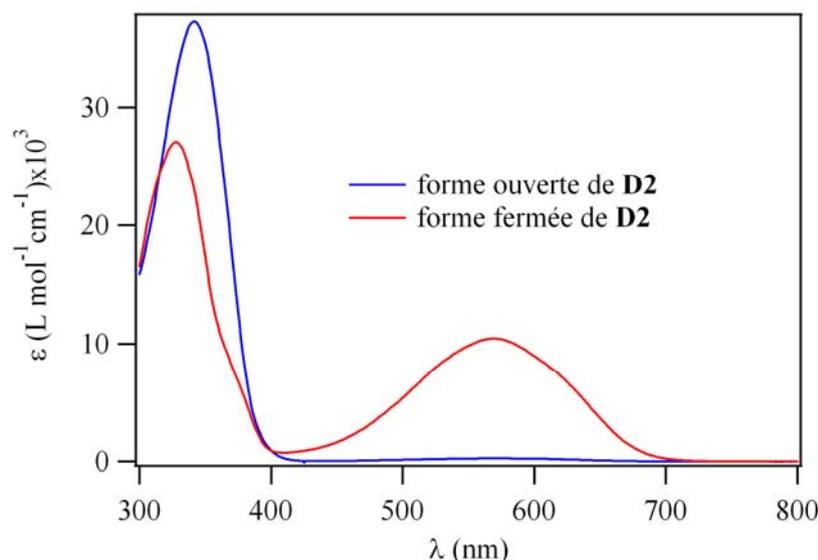


Figure 13 : Spectres d'absorption UV-visible des formes ouverte (FO) et fermée (FF) du composé **D2** dans le chloroforme. L'axe des ordonnées donne les valeurs de coefficients d'absorption molaires.

8) Possibilité de détecter la réaction photochrome aux petites échelles

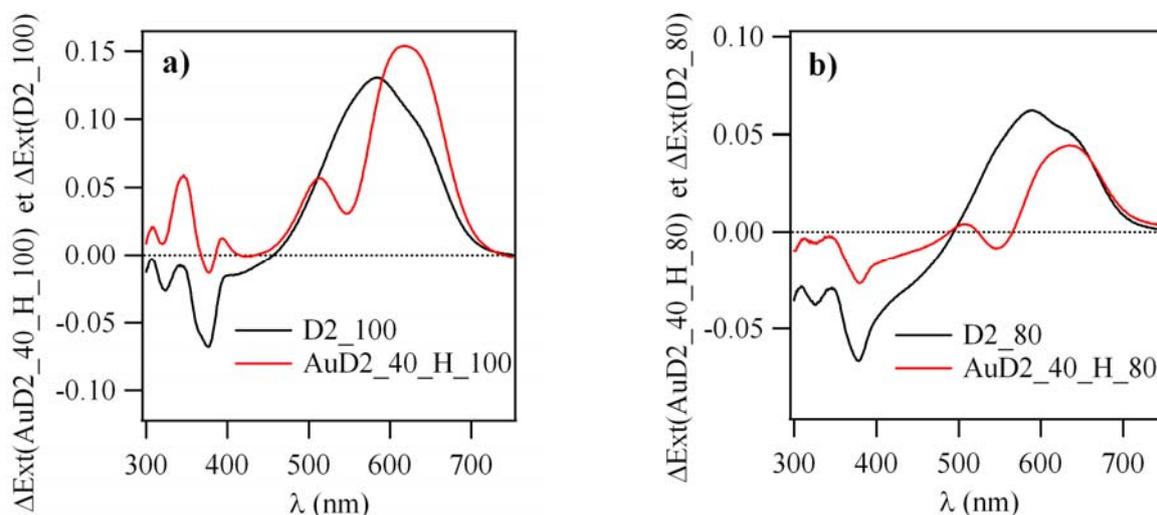


Figure 14 : Spectres d'extinction différentiels après irradiation à 366nm ($P=55\text{mW cm}^{-2}$) de différents systèmes a) AuD2_40_H_100 et D2_100 et b) AuD2_40_H_80 et D2_80.

Vers 550nm, longueur d'onde correspondant au maximum de la bande plasmon des NPs d'Au d'un diamètre de 40nm, une diminution de l'extinction est observée due au déplacement de la bande plasmon. Regardons la contribution du plasmon à 550nm pour les deux systèmes hybrides définie par :

$$\begin{aligned}\Delta P(\text{AuD2_40_H_100}) &= \Delta \text{Ext}(\text{AuD2_40_H_100}) - \Delta \text{Ext}(\text{D2_100}) \\ &= 0,077\end{aligned}$$

Équation 6

$$\begin{aligned}\Delta P(\text{AuD2_40_H_80}) &= \Delta \text{Ext}(\text{AuD2_40_H_80}) - \Delta \text{Ext}(\text{D2_80}) \\ &= 0,052\end{aligned}$$

On en déduit donc qu'une diminution proche de 30% de ΔP est observée quand on passe d'un échantillon constitué d'une couche de **D2** de 100nm à 80nm d'épaisseur.

Regardons maintenant la différence d'extinction $\Delta \text{Ext}(\mathbf{D2})$ définie par :

$$\Delta \text{Ext}(\mathbf{D2}) = \Delta \text{Ext}(\text{D2_100}) - \Delta \text{Ext}(\text{D2_80}) = 0,06$$

Equation 7

On a alors une diminution proche de 60% de ΔExt lors du passage d'un échantillon constitué d'une couche de **D2** de 100nm à 80nm d'épaisseur.

Finalement, ces premiers résultats tendent à montrer qu'en réduisant la quantité de photochrome déposé, l'absorbance due au composé photochrome peut diminuer sans trop affecter la contribution due à la bande plasmon, qui peut rester intense et facile à détecter. Des études sont en cours pour confirmer ces observations.

Annexe 4 : Traitement et analyse des données

1) Correction de la ligne de base des spectres IR du composé D1 en solution (CCl₄)

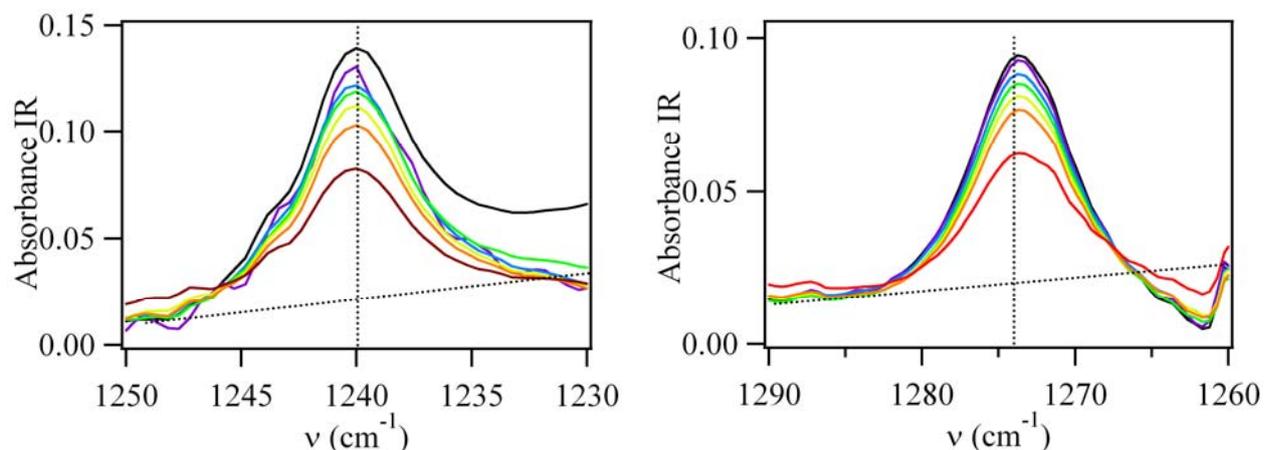


Figure 15 : Evolution des bandes d'absorption IR sélectionnées du composé **D1** à 1240cm⁻¹ et à 1274cm⁻¹ lors d'une irradiation à 405nm.

L'objectif de la correction est de soustraire la déviation de la ligne de base expérimentale observée sur les spectres IR. Pour cela, à un nombre d'onde donné, une constante est soustraite à l'ensemble des spectres. Cette constante est définie comme étant le point d'intersection entre la ligne de base estimée et une verticale située au nombre d'onde observé (Figure 15). Dans le cas de la bande IR à 1240cm⁻¹, une déviation plus importante de la ligne de base est observée pour le premier spectre (t=0min). Cette déviation est due à la présence d'une bande intense à 1215cm⁻¹. C'est pourquoi l'absorbance mesurée correspondant au premier spectre n'est pas prise en compte dans la corrélation.

2) Modélisation de la diffusion par une loi en k/λ^n avec k et n , constantes à déterminer

En supposant que l'intensité de diffusion s'exprime selon l'équation suivante :

$$I_{diff} = \frac{I_0}{\lambda^n} \times k \quad \text{Équation -8}$$

On a donc, en l'absence d'autres phénomènes tels que l'absorption :

$$I_{trans} = I_0 \times \left(1 - \frac{k}{\lambda^n}\right) \quad \text{Équation -9}$$

Avec I_0 , I_{trans} et I_{diff} respectivement les intensités incidente, transmise et diffusée.

L'Équation -9 peut se réécrire :

$$\ln\left(1 - \frac{I_{trans}}{I_0}\right) = \ln(k) - n \times \ln(\lambda) \quad \text{Équation 10}$$

En traçant $\ln\left(1 - \frac{I_{trans}}{I_0}\right)$ en fonction de $\ln(\lambda)$, les valeurs de n et de k peuvent être déduites.

Ces valeurs sont ensuite utilisées dans l'équation 6, puis la contribution D de la diffusion au spectre d'extinction est calculée :

$$D = \log\left(\frac{I_0}{I_{diff}}\right) = \log\left(\frac{\lambda^n}{k}\right) \quad \text{Équation 11}$$

$D=f(\lambda)$ fait office de ligne de base (*Figure 16*).

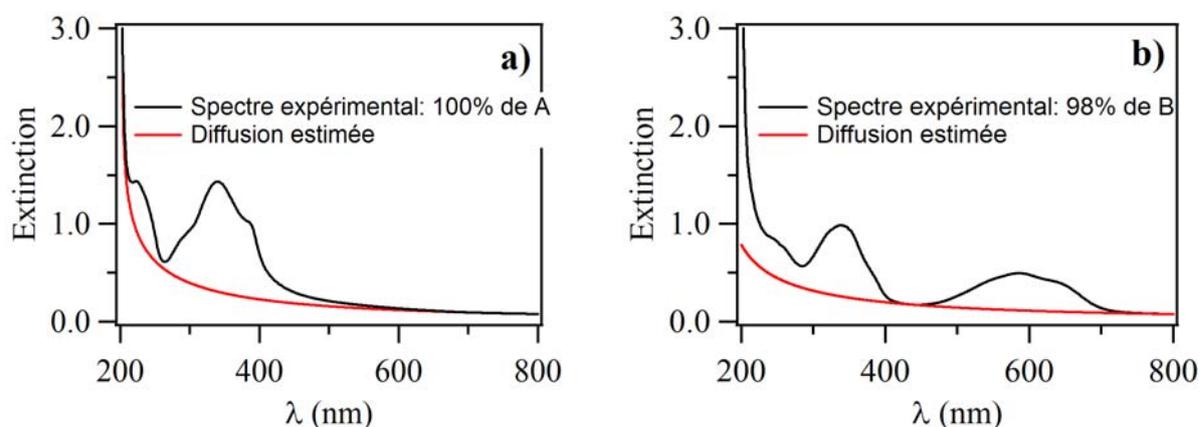


Figure 16 : Modélisation de la diffusion en $1/\lambda^n$ dans le cas de a) la forme ouverte du composé **D2** ($n=1,32$) et b) la forme fermée du composé **D2** ($n=1,19$).

3) Détermination du point isobestique entre les deux conformères de la forme fermée

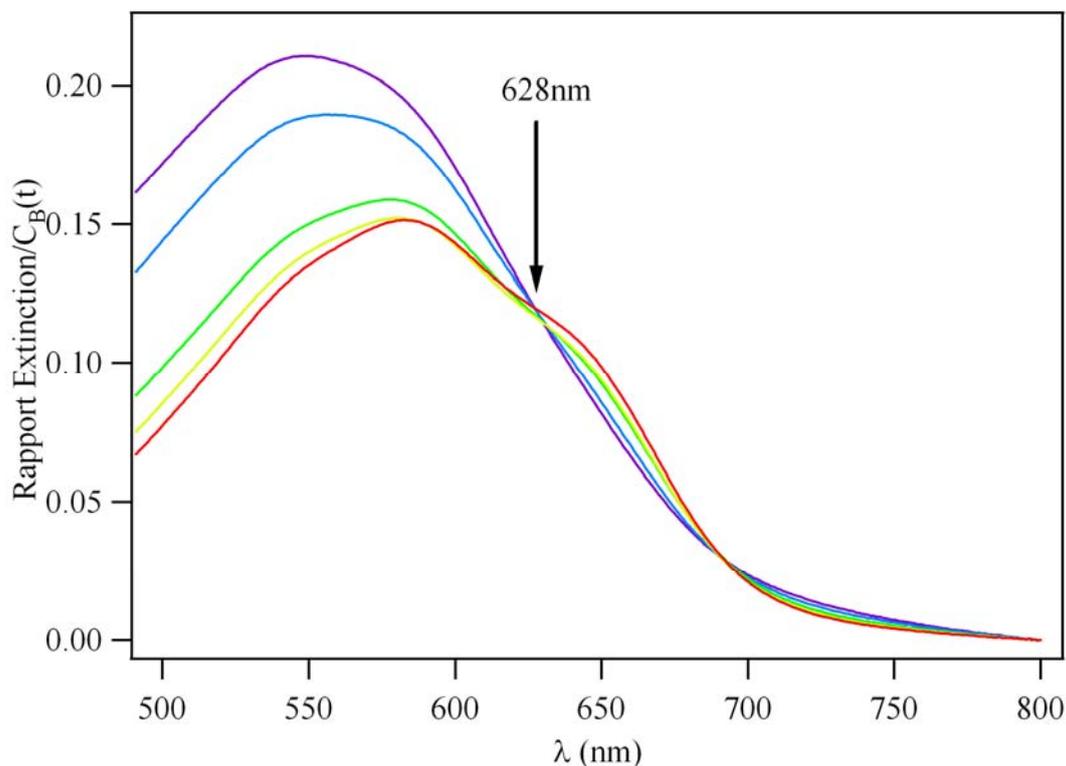


Figure 17 : Mise en évidence de l'existence d'un point isobestique entre les deux conformères de la forme fermée du composé **D2**. P=21,5mW à 366nm et P=43mW à 547nm.

Afin de déterminer la position du point isobestique, le rapport de l'extinction sur la concentration de l'espèce B à chaque temps t d'irradiation, déterminée par les mesures IR, est calculé. Le point isobestique se situe à 628nm (Figure 17).

4) Calcul du coefficient d'absorption molaire moyen pour une irradiation avec un filtre passe bande (OG530) et estimation de la puissance d'irradiation avec ce même filtre

Pour le composé **D2**, la réaction retour est très lente. C'est pourquoi, pour revenir à la forme ouverte, l'irradiation est effectuée en utilisant un filtre passe-bande. Dans ce cas, la détermination d'un coefficient d'absorption molaire moyen est nécessaire afin d'estimer du mieux possible la lumière incidente absorbée par le composé, et donc susceptible de générer l'espèce voulue. $i(\lambda)$ est obtenu à partir du spectre de la lampe donnée par le fournisseur et la mesure de la puissance globale passant à travers le filtre. Cette dernière est mesurée par un thermodétecteur. Pour $\epsilon(\lambda)$, nous nous sommes basés sur le spectre du composé **D2** à l'état solide (Figure 3-23, chapitre 3). L'Équation -12 est utilisée en choisissant comme bornes 530

et 720nm, longueurs d'onde correspondantes aux bornes inférieure et supérieure du filtre passe-bande utilisé. On obtient alors $\varepsilon_B(\lambda_{irr.})=6380 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

$$\varepsilon_{moyen} = \frac{\int_{\lambda_{530}}^{\lambda_{720}} \varepsilon(\lambda) \times i(\lambda) \times d\lambda}{\int_{\lambda_{530}}^{\lambda_{720}} i(\lambda) d\lambda}$$

Équation -12

$\varepsilon(\lambda)$: le coefficient d'absorption molaire à la longueur d'onde λ

$i(\lambda)$: la puissance de la lampe d'irradiation à la longueur d'onde λ

Bibliographie

- [1] T. Uwada, R. Toyota, H. Masuhara, T. Asahi *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 1549-1552.
- [2] G. Mie *Ann. Phys.* **1908**, *25*.
- [3] C. F. Bohren, D. R. Huffman *Absorption and Scattering of light by Small Particles*; John Wiley and Sons, Inc.: New-York, 1983.
- [4] H. C. Van de Hulst *Light scattering by small particles*; John Wiley and Sons, Inc.: New-York, 1957.
- [5] R. D. L. Kronig, H. A. Z. Kramers *Phys.* **1928**, *48*, 174-179.

Résumé :

Ce travail présente d'une part la fabrication d'entités nanométriques (nanocouches, nanoparticules) photochromes et d'autre part les méthodes de détection ou d'amplification de leur commutation. Des nanoparticules de diaryléthène ont été obtenues par fragmentation laser. Leur caractère photochrome en solution colloïdale a été mis en évidence par des mesures d'ensemble en spectroscopie d'absorption, mais également au niveau de la particule unique par la spectroscopie de diffusion en champ sombre. Ces nanoparticules ont montré des propriétés différentes de celles en solution et de celles à l'état solide illustrées par des rendements quantiques différents. Pour comparer les rendements quantiques des différents états, une méthode numérique a été mise au point pour l'étude à l'état solide. L'obtention de systèmes hybrides par dépôt de couches minces de photochromes sur des substrats recouverts de nanoparticules d'or a permis de mettre en évidence une nouvelle approche pour détecter la photocommutation aux petites échelles. Cette commutation du photochrome provoque un déplacement intense et réversible en longueur d'onde de la bande des plasmons de surface localisée (PLS) des nanoparticules d'or. Cette observation est corrélée à des calculs basés sur le formalisme de Mie. De plus, l'exaltation du champ électromagnétique par excitation des PLS a permis d'accélérer la réaction photochrome dans le sens de la décoloration, renforçant l'intérêt de ces matériaux hybrides pour le stockage de données.

Mots-clé : Photochromisme, commutation, systèmes hybrides, état solide, fragmentation laser, plasmons de surface localisée, Mie, nanoparticule.

Abstract :

This work deals with the design of photochromic nanoobjects (nanolayers, nanoparticles) and with new approaches to detect and enhance photoswitching. Nanoparticles have been obtained by laser ablation technique. Their photochromic properties have been demonstrated in colloidal solution using conventional absorption spectroscopy and at the single particle level using dark-field scattering microscopy. These nanoparticles exhibit quantum yields which are different from those determined in the solution and the solid state. In order to compare these quantum yields, a home-made software has been used for the solid state. Hybrid nanoscale layers with gold nanoparticles and photochromic compounds have been obtained by vacuum deposition technique of diarylethene on gold covered substrate. A reversible shift of the plasmon band induced by the photochromic reaction is correlated to calculation based on Mie formalism. The switchable plasmon shift is particularly interesting in order to allow detection at very low level. Besides, the enhancement of the electromagnetic field has induced the acceleration of the photochromic reaction to the colorless form, thus demonstrating the interest of these hybrid materials for data storage.

Key-words : Photochromism, switches, hybrid systems, solid state, laser fragmentation, localised surface plasmons, Mie, nanoparticle.