Matériaux moléculaires amorphes pour la photostructuration de fluorescence

Aurélie Jacquart

▶ **To cite this version:**

Aurélie Jacquart. Matériaux moléculaires amorphes pour la photostructuration de fluorescence. Autre. École normale supérieure de Cachan - ENS Cachan, 2010. Français. NNT : 2010DENS0034 . tel-00561841

HAL Id: tel-00561841
https://theses.hal.science/tel-00561841

Submitted on 2 Feb 2011

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

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

ENSC-(n° d'ordre)

THESE DE DOCTORAT
DE L'ECOLE NORMALE SUPERIEURE DE CACHAN

Présentée par
Mademoiselle Aurélie JACQUART

pour obtenir le grade de
DOCTEUR DE L'ECOLE NORMALE SUPERIEURE DE CACHAN

Domaine : **CHIMIE**

Sujet de la thèse :

Matériaux moléculaires amorphes pour la photostructuration de fluorescence

Thèse présentée et soutenue à Cachan le 16 novembre 2010 devant le jury composé de :

Frédéric Fagès	Professeur des universités	Président
Jean-Luc Pozzo	Professeur des universités	Rapporteur
Olivier Soppera	Chargé de recherches	Rapporteur
Albert Manfred Brouwer	Professeur des universités	Examinateur
François Lagugné-Labarthet	Professeur associé	Examinateur
Robert Pansu	Directeur de recherches	Examinateur
Keitaro Nakatani	Professeur des universités	Invité
Eléna Ishow	Maître de conférences	Directrice de thèse

Laboratoire de photophysique et photochimie supramoléculaires et macromoléculaire
(ENS CACHAN/CNRS/UMR 8531)
61, avenue du Président Wilson, 94235 CACHAN CEDEX (France)

Remerciements

Ces trois années de thèse se sont déroulées au laboratoire de Photophysique Photochimie Supramoléculaire et Macromoléculaire à l'ENS de Cachan. Je remercie tout d'abord M. Jacques Delaire pour m'y avoir accueillie à l'automne 2007.

Je tiens également à remercier M. Keitaro Nakatani pour m'avoir acceptée dans son équipe pour travailler avec Mlle Eléna Ishow d'abord en qualité d'encadrante et enfin comme directeur de thèse. Grâce à elle, le travail effectué pendant ces trois années a été très riche et fort varié en connaissances et en savoir-faire. J'ai par ailleurs eu la chance de pouvoir profiter de sa disponibilité et de sa promptitude à la fois au laboratoire et pendant la rédaction, et ce même à des centaines de kilomètres.

Je remercie sincèrement M. Jean-Luc Pozzo et M. Olivier Soppera pour avoir accepté d'examiner et de juger ce travail en qualité de rapporteur.

Je suis également reconnaissant à M. Frédéric Fagès, M. François Lagugné-Labarthet, M. Robert Pansu pour participer à mon jury de thèse.

Je remercie tout particulièrement M. Fred Brouwer pour participer à ce jury de thèse mais surtout pour m'avoir accueillie dans son laboratoire à l'Université d'Amsterdam, avec M. René Williams afin de réaliser des mesures d'absorption transitoire femtoseconde.

Je tiens à nouveau à remercie M. Robert Pansu pour avoir jugé mes molécules curieusement intéressantes et avoir passé autant de temps derrière le microscope pour faire de belles images. D'autres belles images sont aussi le fruit du travail effectué en microscopie confocale avec M. Patrick Tauc du LBPA.

Pour toutes les procédures Igor que je n'aurais pas pu développées et qui m'ont bien aidée dans le traitement des données et les modélisations, mais aussi pour ses petits conseils, je tiens à remercier M. Rémi Métivier.

Pour la maîtrise du plateau de caractérisation de matériaux, je remercie Nadime et Arnaud B. pour avoir effectué avec ou sans moi des mesures AFM tant attendues après son congé de longue maladie pour blessure au scanner!!! Encore merci à Arnaud pour avoir toujours préparé les équipements quand j'en avais besoin.

Pour des molécules amorphes, une a cependant cristallisé et fournie un monocristal dont la structure cristallographie a été identifiée par M. Régis Guillot du LCI d'Orsay.

Je tiens à remercier Charlotta Gustavsson et Edouard Morin que j'ai eu l'occasion d'encadrer lors de leur stage.

Je tiens par ailleurs à remercier tous les acteurs du département de chimie, tout d'abord pour m'avoir permis de faire mes premier pas en tant qu'enseignante et pour m'avoir permis de réaliser de nombreux travaux pratiques dans de bonnes conditions et la bonne humeur.

Je remercie aussi tous les membres du PPSM qui de la même manière m'ont accompagnée pendant ces trois années dans le monde de la recherche. Mes remerciements sont

aussi adressés à Andrée pour avoir toujours réglé les démarches administratives en temps et en heure alors que je le lui demandais toujours à la dernière minute, à Jean-Pierre pour m'avoir fait confiance pour maîtriser la tournette du plateau de microfluidique, et Joseph du LPQM pour m'avoir permis de faire des mesures d'épaisseur au Dektak en salle blanche. Merci à Stéphane, Sandrine, Diane, pour avoir partagé pendant toute une année le peu de mètres linéaires de paillasses et de sorbonnes. Un grand merci à Jacky, Monsieur Informatique mais aussi Monsieur Sucreries ! ! ! !

Ces trois années de recherche se sont déroulées dans la bonne humeur et ce grâce à toutes les personnes que j'ai pu côtoyer au PPSM depuis mon arrivée : Arnaud S. pour m'avoir introduite au tout début dans le monde des thésards et à Marie et Antoine pour m'avoir à la fois rassurée et paniquée pendant la rédaction, mais aussi toute une ribambelle de thésards qui m'ont supportée dans notre grand bureau glacial en hiver mais fort chaleureux par leur présence : Jonathan, Chloé, Jérémy M., Qing, Jérémy B., Djibril mais aussi ceux qui n'y étaient pas Thanh, Olivier G., Olivier N., Cassandre.

Pour finir, je remercie ma famille (merci Maman pour les fautes d'orthographe !), et mes amis pour leur soutien et les petites soirées à Paris et ailleurs, les voyages et les vacances qui m'ont permis de m'échapper pour être toujours opérationnelle avec des idées fraîches.

En tout dernier lieu, j'envoie à Thanh toutes mes ondes positives pour la soutenir dans la rédaction et je tiens à dire à tous les futur docteurs qui vont me suivre que la rédaction est une belle montagne, mais qu'on arrive en haut ! ! !

Merci à tous

Table des matières

Remerciements iii
Introduction générale 8

1 Structuration à l'échelle sub-micrométrique des matériaux organiques : étude bibliographique 11

1.1 Domaines d'investigation 13
1.1.1 Surfaces fonctionnalisées et mise en forme d'objets 13
1.1.2 Adhésion cellulaire et criblages biochimiques 15
1.1.3 Influence sur les propriétés mécaniques 16
1.1.4 Photolithographie pour la microélectronique 17
1.1.5 Stockage optique de l'information 19
1.1.6 Dispositifs optiques 21
1.2 Les méthodes de structuration 24
1.2.1 Structuration par auto-assemblage 24
1.2.1.1 Auto-assemblage direct 24
1.2.1.2 Auto-assemblage guidé 25
1.2.2 Techniques d'impression par contact 26
1.2.2.1 Techniques de moulage et d'embossage 26
1.2.2.2 Moulage et embossage à l'aide de moules souples : technique de réplication 28
1.2.2.3 Transfert par impression 29
1.2.2.4 Lithographie par microscopie en champ proche 30
1.2.2.5 Utilisation d'une matrice mésoporeuse 31
1.2.2.6 Utilisation de masques 31
1.2.3 Structuration par la lumière : techniques de photolithographie . . . 31
1.2.3.1 Photolithographie 31
1.2.3.2 Lithographie par holographie 33
1.2.3.3 Photolitographie à deux photons 34
1.2.3.4 Structuration par résonance plasmon 35

1.3 Formation de structures par migration de matière photoinduite 37
1.3.1 Principes et systèmes 39
1.3.1.1 Principes 39
1.3.1.2 Systèmes 41
1.3.2 Observations expérimentales et mécanismes proposés 43
1.3.2.1 Observations expérimentales 43
1.3.2.2 Mécanismes proposés 44
1.3.3 Propriétés et applications 46
1.4 Structuration de la fluorescence 49
1.4.1 Par fonctionnalisation ou greffage d'entités fluorescentes 49
1.4.2 Par la modification de l'environnement du fluorophore 50
1.4.2.1 Modification de la longueur d'onde d'émission 51
1.4.2.2 Modulation de l'intensité de fluorescence 51

2 Elaboration de matériaux photo-actifs bifonctionnels 56
2.1 Ingénierie moléculaire 57
2.1.1 Critères spectroscopiques 60
2.1.2 Choix de l'espaceur 60
2.1.3 Choix des fluorophores 62
2.1.4 Stratégie de synthèse 64
2.2 Stratégies de synthèse des modules 66
2.2.1 Synthèse du module azoïque 66
2.2.2 Synthèse de l'espaceur 68
2.2.3 Synthèse des fluorophores de type nitro 70
2.2.4 Couplages 72
2.2.5 Synthèse de fluorophores dicyanovinylène 74
2.2.5.1 Couplage par réaction de susbstitution nucléophile aromatique à l'aide d'un dérivé fluoré 75
2.2.5.2 Couplage palladié à l'aide d'un dérivé bromé fonctionalisé . 77
2.2.5.3 Fonctionnalisation d'un fluorohore précurseur 78
2.2.5.4 Par étapes successives 81
2.3 Molécules étudiées 84
2.4 Élaboration des matériaux 85
2.4.1 Mise en forme 85
2.4.1.1 Méthode de dépôt par évaporation sous vide 85
2.4.1.2 Méthode de dépôt à la tournette 86
2.4.2 Caractérisations structurales en solution 87
2.4.2.1 Température de transition vitreuse 88

2.4.2.2 Formations cristallines 88
2.5 Conclusion 91

3 Etude spectroscopique stationnaire et résolue en temps des systèmes photo-actifs 92

3.1 Propriétés photochromes des composés azoïques 94
3.1.1 Quelques rappels sur les propriétés photophysiques et photochromes des dérivés azoïques 94
3.1.1.1 Généralités : la molécule d'azobenzène 94
3.1.1.2 Les différentes familles d'azobenzènes 98
3.1.1.3 Quelques généralités sur les composés azoïques de type "push-pull" ou de la famille des pseudo-stilbènes 99
3.1.1.4 Quelques paramètres expérimentaux affectant les réactions d'isomérisation 100
3.1.2 Spectroscopie d'absorption UV-visible des composés azoïques 103
3.1.2.1 Spectroscopie d'absorption des isomères E 103
3.1.2.2 Photoisomérisation 104
3.1.2.3 Calculs théoriques 108
3.1.3 Déterminations de caractéristiques de réaction photochrome 113
3.1.3.1 Equations cinétiques relatives aux photochromes de type T [1] 113
3.1.3.2 Expériences 114
3.1.3.3 Résultats 115
3.2 Spectroscopie d'absorption et de fluorescence UV-visible des composés fluorescents 123
3.2.1 Quelques rappels sur la fluorescence moléculaire 123
3.2.1.1 Principe et grandeurs caractéristiques 124
3.2.1.2 Principe de l'extinction de fluorescence (quenching de fluorescence) 126
3.2.2 Propriétés d'absorption et d'émission des composés fluorescents (régime stationnaire) 130
3.2.2.1 Spectres d'absorption 130
3.2.2.2 Propriétés d'émission 133
3.2.3 Fluorescence résolue en temps 142
3.3 Conclusion 146

4 Etude spectroscopique d'absorption transitoire femtoseconde des systèmes photo-actifs 147

4.1 Spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde : principes et expériences 148

4.1.1 Principes . . . 148

4.1.2 Expériences . . . 150

4.2 Absorption transitoire femtoseconde des composés azoïques . . . 152

4.2.1 Azoester . . . 152

4.2.2 AzoSp . . . 154

4.2.3 Discussion . . . 156

4.3 Absorption transitoire femtoseconde des composés fluorescents . . . 161

4.3.1 Fluobenzyl . . . 161

4.3.2 Fluoester . . . 164

4.3.3 FluoSp . . . 167

4.3.4 Discussion . . . 170

4.4 Absorption transitoire femtoseconde des composés bifonctionnels . . . 174

4.4.1 AzoFluo . . . 174

4.4.2 AzoSpFluo . . . 178

4.4.3 Discussion . . . 182

4.5 Conclusion . . . 187

5 Application à la structuration de fluorescence 188

5.1 Structuration de la fluorescence par migration de matière photoinduite . . . 189

5.1.1 Montage holographique . . . 189

5.1.2 Dynamiques de photostructuration . . . 191

5.1.2.1 Influence des conditions de la lumière et de l'épaisseur du matériau . . . 191

5.1.2.2 Influence de la structure . . . 194

5.1.2.3 Réversibilité . . . 196

5.1.3 Photostructures fluorescentes . . . 197

5.2 Variation spectrale de fluorescence par photomodulation de transfert de charge de systèmes push-pull radiatifs . . . 200

5.2.1 Triphénylamines de type push-pull pour la modulation spectrale de fluorescence . . . 200

5.2.1.1 Réaction de photoclivage du groupe *o*-nitrobenzyle . . . 201

5.2.1.2 Mise en évidence de la réaction de photoclivage du groupe *o*-nitrobenzyle du composé Fluobenzyl . . . 204

5.2.2 Identification du photoproduit majoritaire . . . 207

5.2.2.1 Suivi d'une solution irradiée par RMN du proton dans le cyclohexane deutéré 207
5.2.2.2 Identification des photoproduits par chromatographie . . . 209
5.2.2.3 Vérification par fluorescence 210
5.2.3 Influence des paramètres expérimentaux et ébauche d'un mécanisme réactionnel 212
5.2.3.1 Influence de la polarité du solvant 212
5.2.3.2 Influence de la structure du composé 214
5.2.3.3 Abstraction d'hydrogène 216
5.2.3.4 Discussion 218
5.2.4 Comportement à l'état solide 221
5.3 Conclusion 226
Conclusions et Perspectives 228

Bibliographie **232**

Experimental **252**

Liste des abréviations

ADN :	acide désoxyribonucléique
AFM :	microscope à force atomique
ANP :	3-(9-antrhyl)pyrazole
APC :	polycarbonate amorphe
APTS :	acide paratoluènesulfonique
ASE :	émission stimulée amplifiée
CCM :	chromatographie sur couche mince
CD :	compact disc
DCC :	N,N'-dicyclohexylcarbodiimide
DEAD :	diéthylazodicarboxylate
DFT :	théorie de la fonctionnelle de la densité
DHP :	dihydropyrane
DIC/DIPC :	diisopropylcarbodiimide
DMABN :	4-diméthylaminobenzonitrile
DMAD :	diméthylacétylènedicarboxylate
DMAP :	diméthylaminopyridine
DMF :	diméthylformamide
DMSO :	diméthylsulfoxyde
DNAB :	4-diméthylamino-4'-nitroazobenzène
DNT :	dinitrotoluène
DPPF :	1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocène
DPTS :	diméthylaminopyridinium p-toluènesulfonate
DR1 :	Disperse Red 1
DVD :	Digital Versatile Disc
FWHM :	full width at half maximum
HOMO :	highest occupied molecular orbital (orbitale moléculaire la plus haute occupée)
HVD :	Holographic Versatile Disc
IBX :	acide 2-iodoxybenzoïque
ICT :	transfert de charge intramoléculaire
Laser DBR :	Distributed Bragg Reflector laser
Laser DFB :	Distributed Feedback laser
LUMO :	lowest unoccupied molecular orbital (orbitale moléculaire la plus basse vacante)

μCP :	microcontact printing
MNAB :	4-méthoxy-4'-nitroazobenzène
MOFs :	metal-organic frameworks
NBS :	N-bromosuccinimide
NIL :	nanoimprint lithography
OLED :	organic light emitting diode
OPA :	amplificateur paramétrique optique
PCPs :	porous coordination polymers
PDMS :	polydiméthylsiloxane
PMMA :	polyméthacrylate de méthyle
PS :	polystyrène
PTFE :	polytétrafluoroéthylène
PU :	polyuréthane
PVDF :	polyfluorure de vinylidène
RIE :	reactive ion etching
RMN :	résonance magnétique nucléaire
SAM :	self-assembled monolayer
SAMIM :	solvent-assisted micromoulding
SFIL :	step and flash lithography
SNOM :	near-field scanning optical microscopy
SRG :	surface relief gratings
STM :	scanning tunneling microscopy
TBDMSCl :	*tert*-butyldiméthylchlorosilane
TBT :	tributylétain
TD-DFT :	time-dependent density functional theory
TFA :	acide trifluoroacétique
THF :	tétrahydrofurane
THP :	tétrahydropyrane
TICT :	twisted intramolecular charge transfer
TNT :	trinitrotoluène
UV :	ultra-violet

Introduction générale

En 1959, Richard Feynmann évoquait devant la Société Américaine de Physique un domaine de recherche encore inexploré : « l'infiniment » petit. Il envisageait déjà l'utilisation des constituants de la matière comme pièces de construction. Il imaginait déjà s'appuyer sur la petite taille des atomes pour écrire de grandes quantités d'informations sur de très petites surfaces : « Pourquoi ne pourrions-nous pas écrire l'intégralité de l'Encyclopoedia Britannica sur une tête d'épingle ? ». Il ouvrait ainsi la voie vers l'utilisation d'objet à des tailles microscopiques voire à des échelles inférieures comme celle du nanomètre.

Cependant, l'utilisation d'objets de taille nanométrique est connue depuis l'antiquité comme l'atteste le fameux vase de Lycurgus exposé au British Museum de Londres (fig. 1). L'incorporation de nanocristaux d'or et d'argent dans le verre modifie ses propriétés de transmission et de réflexion de la lumière, de sorte que le vase apparaît vert à la lumière du jour (par réflexion de la lumière) et rouge quand il est éclairé de l'intérieur (par transmission).

Figure 1: Vase le Lycurgus, British Museum.

A partir des années 1990, le monde scientifique s'ouvre sur un nouveau domaine d'étude à l'échelle nanométrique que nous nommons maintenant *nanosciences* et *nanotechnologies*. Les *nanosciences* sont l'étude et la manipulation de la matière à l'échelle de l'atome, de la molécule, de la macromolécule. Un objet peut être considéré comme « nano » s'il présente au moins une dimension de taille inférieure à 100 nm. Par ailleurs les propriétés physico-chimiques observées sur des nano-objets différent souvent de celles observées sur les mêmes matériaux à grande échelle. Les *nanotechnologies* s'appuient sur les nanosciences pour la fabrication et l'application d'objets nanométriques.

L'échelle nano décloisonne les domaines scientifiques. Il n'est pas rare de voir plusieurs domaines de compétences comme la chimie, la physique et la biologie à différents stades de l'évolution d'un projet scientifique portant sur des nano-objets. Les nanotechnologies ont ainsi de nombreux domaines d'applications.

Depuis l'avènement du transistor et de l'électronique, la course vers la miniaturisation des structures à base de silicium a poussé l'industrie de la microélectronique à développer

des procédés de fabrication de l'échelle centimétrique à l'échelle nanométrique. Début 2010, Intel lançait la commercialisation de microprocesseurs avec des transistors de 32 nm.

Les besoins croissants en capacité de stockage d'information nous conduisent vers ce qu'imaginait Feynmann : des systèmes de stockage denses, quasiment à l'échelle moléculaire.

Les objets structurés à l'échelle sub-micrométrique offrent de nombreuses perspectives dans les domaine de la biologie et de la chimie. Ils sont de mêmes dimensions que les cellules (1-10 μm), les protéines (10-100 nm), l'ADN (10-100 nm) et les molécules (0,1-100 nm). Ils deviennent ainsi des outils de choix pour interagir avec les molécules, l'ADN, les protéines et les cellules par exemple comme filtre moléculaire ou matériaux catalytiques hautement divisés, puce à ADN pour une rapide identification ou encore site préférentiel d'adhésion à la surface de matériaux biocompatibles.

Des objets de taille sub-micrométrique interagissent avec la lumière visible. Ceci donne lieu à des nombreuses applications en optique, comme des cristaux photoniques, des réseaux diffractants ou des cavités résonantes pour des lasers de type DFB (Distributed Feedback laser).

Deux approches sont souvent évoquées dans l'élaboration de matériaux structurés à l'échelle sub-micrométrique : l'approche *bottom-up* et l'approche *top-down*.

L'approche *bottum-up* consiste à utiliser l'« infiniment » petit (atome, molécule, macromolécule) pour former des structures par interactions faibles (forces de Van der Waals, liaisons hydrogène, liaisons ioniques). Il s'agit en général d'un travail d'ingénierie moléculaire où l'unité « monomère » va influencer l'organisation du matériau. La structure ainsi obtenue est intrinsèque au matériau.

L'approche *top-down* consiste à former des structures fines à l'aide de stimuli extérieurs (lumière, tampon, agent chimique au travers d'un masque). Ceci permet d'obtenir des motifs et des topographies choisis.

Nous nous sommes ainsi intéressés à la structuration de la matière organique à l'échelle sub-micrométrique par le biais des matériaux organiques à base de dérivés azoïques. Depuis quinze ans, les matériaux à base de dérivés azoïques sont connus pour former sous irradiation interférentielle (holographie), des déformations à la surface d'un film polymère dopé ou greffé de composés azoïques ayant la même forme et la même périodicité que la figure d'interférence lumineuse. C'est un mode de structuration de la matière qui n'utilise que la lumière. Nous avons utilisé cette propriété des dérivés azoïques pour structurer spatialement des propriétés physico-chimiques comme la fluorescence.

Ce manuscrit est organisé en cinq chapitres.

Tout d'abord, il s'agit d'une étude bibliographique portant sur la structuration à l'échelle sub-micrométrique de matériaux organiques. Ce chapitre s'arrête sur différentes applications résultant de la structuration de la matière à cette échelle et sur différentes

méthodes pour y parvenir comme le procédé tout optique de structuration par migration de matière photoinduite par les dérivés azoïques.

A la suite de ce premier chapitre d'introduction, nous nous sommes penchés sur l'élaboration de matériaux monomères pour la formation réversible de structures tridimensionnelles fluorescentes par migration de matière photoinduite. Quatre aspects seront discutés : ingénierie moléculaire, synthèse, élaboration et caractérisation des matériaux.

Le troisième chapitre est une étude spectroscopique des propriétés d'absorption et d'émission dans le domaine UV-visible des composés précédemment décrits.

Le quatrième chapitre est consacré à l'étude par spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde de ces composés. Cette étude résulte d'une collaboration avec le Pr Fred Brouwer et le Dr René Williams de l'Université d'Amsterdam.

Le cinquième et dernier chapitre est consacré à l'étude de la structuration de fluorescence suivant deux concepts différents mais n'utilisant que la lumière comme agent structurant. Il s'agit dans un premier temps de la formation de structures 3D réversibles par migration de matière photoinduite à l'aide de dérivés azoïques et dans un deuxième temps d'impression de motifs fluorescents bicolores à l'aide d'une réaction de photo-rupture de triphénylamines nitrées.

En fin de manuscrit sont rapportés les protocoles expérimentaux de synthèse des composés étudiés.

Chapitre 1

Structuration à l'échelle sub-micrométrique des matériaux organiques : étude bibliographique

On porte aujourd'hui un très grand intérêt aux structures de taille sub-micrométrique. De par leur taille, les propriétés intrinsèques des matériaux les constituant peuvent être modifiées, mais surtout les interactions avec différents objets appartenant aux domaines du vivant ou de la photonique se retrouvent privilégiées. La structuration de l'≪ infiniment ≫ petit offre par ailleurs une densité d'information et d'action élevé.

Les matériaux organiques présentent de nombreux avantages de par leur nature. Ils sont peu coûteux, leur mise en forme est aisée et très diversifiée. Ils peuvent aussi être employés pour diverses applications.

Ce premier chapitre s'organise en quatre parties. Dans un premier temps, nous nous pencherons sur les différents domaines d'investigation de structures à l'échelle sub-micrométrique des matériaux organiques. Nous nous intéresserons ensuite à différentes techniques de structuration de la matière organique à ces échelles en distinguant les procédés par auto-assemblage des procédés de structuration par action physique ou chimique sur le matériau. Parmi celles-ci, nous avons séparé les techniques par contact physique ou chimique de celles utilisant la lumière. Dans une troisième partie, nous nous sommes plus particulièrement intéressés au phénomène de migration de matière photoinduite sous irradiation interférentielle à l'aide de dérivés azoïques. La structuration de la matière à l'échelle sub-micrométrique peut s'accompagner d'une structuration de propriétés physico-chimiques pouvant conduire à de nouvelles propriétés et de nouveaux usages. Dans une dernière partie, nous avons choisi de nous intéresser à la structuration de la fluorescence.

1.1 Domaines d'investigation

Depuis une vingtaine d'années, la fabrication et l'étude d'objets de petite taille (du micromètre au nanomètre) a revêtu une grande importance.

Différentes techniques d'imagerie comme la microscopie confocale et la microscopie à force atomique nous donnent accès à des informations allant du micromètre au nanomètre à pression et température ambiantes. Ceci nous permet d'observer le comportement d'objets de taille sub-micrométrique sans modification du milieu environnant et permet par exemple d'observer le comportement de cellules vivantes.

D'autres techniques d'imagerie comme la microscopie électronique à balayage et à transmission ou encore la microscopie par effet tunnel donnent accès à la taille, à l'organisation, à la topographie et à la morphologie d'objets de taille nanométrique.

Aidé par ces techniques de caractérisation toujours plus performantes, le domaine des nanosciences s'est développé. Des objets de taille micro- et sub-micrométrique peuvent entrer en interaction avec d'autres objets de même taille comme du matériel vivant (cellule, protéine, ADN, antigène, virus...), du matériel chimique (gaz, molécules, macromolécules...), ou avec la lumière présentant des longueurs d'onde caractéristiques de même dimension. La miniaturisation dans le domaine de la microélectronique est motrice pour le développement de structures toujours plus petites et toujours plus denses pour augmenter les capacités de stockage et la vitesse de transfert. Ces micro- et nano-structures ont des propriétés physico-chimiques différentes du matériau à l'échelle macroscopique. Elles peuvent aussi avoir des propriétés mécaniques de résistance à la compression plus grandes que celles du matériau non structuré du fait de leur géométrie.

Nous allons dans cette première partie nous intéresser aux domaines d'application de structures micro- et nanométriques, que ce soit pour la chimie, la biologie, la micromécanique, la microélectronique, le stockage optique de l'information ou encore la photonique.

1.1.1 Surfaces fonctionnalisées et mise en forme d'objets

Les matériaux de taille micro- et nanométrique peuvent avoir diverses applications dans le domaine de la chimie.

Ces structures peuvent acquérir une activité chimique par post-fonctionnalisation de leur surface ou par auto-organisation pour donner lieu à des applications de reconnaissance d'entités chimiques, de séparation de gaz ou d'activité catalytique.

Quand la structuration est en surface, elle peut servir de support en vue d'une architecture plus complexe obtenue par post-fonctionalisation [2]. Par exemple, Carter et al. a combiné la structuration d'une résine obtenue par nanomoulage par contact (nanocontact

moulding NCM) pour faire croître à la surface des chaînes polymères en brosse [3, 4, 5, 6]. La croissance des brosses est rendue possible grâce à un initiateur de polymérisation contenu dans le résine. Les brosses de polymères offrent alors des propriétés de surface tout à fait différentes qui peuvent être modulées suivant la nature du polymère utilisé.

Les dispositifs microfluidiques utilisent déjà les techniques de microfabrication. Des fonctionnalités supplémentaires peuvent être apportées à ces canaux par une structuration à plus petite échelle de la surface intérieure. Romanato et al. a utilisé la lithographie 3D à rayons X pour former un tamis avec des pores de taille micrométrique. Ce tamis est placé en travers d'un canal microfluidique. En métallisant sa surface, ce tamis peut être transformé en détecteur électrique (ou diélectrique) [7]. De nombreuses autres structures micro- et nanométriques peuvent être utilisées dans les canaux microfluidiques aboutissant à l'obtention de microdétecteurs, de microréacteurs, de microconcentrateurs...

Des structures tridimensionnelles à base de matériaux organiques peuvent être employées comme supports pour des matériaux catalytiques [8]. Zhang et al. a obtenu des réseaux tridimensionnels de matériaux carbonés (sucroses) poreux à l'aide d'un procédé *one-pot* via l'auto-organisation de billes de latex et de billes de silices. Ce matériau s'est montré être un très bon support pour des alliages de platine et de ruthénium utilisés comme catalyseurs pour des piles à combustible au méthanol [9]. Les matériaux finement divisés offrent une plus grande surface active. Recouvrir la surface de matériaux organiques mésoporeux par une couche d'alliage de métaux catalyseurs permet à la fois d'obtenir une surface active très divisée, mais aussi d'économiser une masse importante de métaux très onéreux.

Les polymères de coordination poreux et les réseaux métallo-organiques (porous coordination polymers PCPs ou metal-organic frameworks MOFs) sont des matériaux poreux à l'échelle nanométrique. Ces matériaux sont formés par un assemblage tridimensionnel d'un métal complexé par des ligands sous forme mésogénique. Cet assemblage forme un maillage large dont les dimensions varient en fonction des ligands et des métaux utilisés. De nombreuses propriétés physico-chimiques peuvent être modulées sur ces assemblages comme des propriétés de magnétisme liées principalement à la nature du métal (spin-cross over) [10, 11]. La séparation de gaz a pu être réalisée. La taille des pores et les interactions faibles entre les ligands organiques formant la structure et les molécules passant dans les pores permettent de séparer des effluents gazeux suivant le même principe que celui de la chromatographie. Ils peuvent constituer une alternative avantageuse au procédé classique de distillation plus consommateur d'énergie [12].

De par leur nature chimique différente, les structures organiques peuvent servir de gabarit pour la fabrication de structures complexes métalliques ou inorganiques (silice, céramique) par dissolution ou combustion du maillage organique.

Les surfaces et volumes micro- et nanostructurés ont de nombreux débouchés dans le domaine de la chimie, même s'ils ne constituent parfois qu'une étape parmi les nombreux processus requis pour l'application finale.

1.1.2 Adhésion cellulaire et criblages biochimiques

Aux échelles micro- et nanométriques, les applications utilisant des surfaces texturées, organisées en trois dimensions sont multiples.

La réponse chémotactique d'une cellule vis-à-vis d'une surface dépend de la nature chimique de la surface, de sa topographie et de sa dureté. Des surfaces structurées à l'échelle micro- et nanométrique offrent de nombreuses applications dans des domaines biologiques [13].

De nombreuses applications reposent sur l'interaction protéine/surface et cellule/surface comme la **fabrication de tissus cellulaires** ou la **fonctionnalisation de surfaces d'implants intracorporels**.

La fabrication de tissus cellulaires repose sur la capacité des cellules à se développer pour construire un tissu sain sur une surface artificielle. L'interaction chémotactique de la cellule avec la surface contrôle les processus cellulaires d'adhésion, de croissance, de mobilité, de différentiation ou d'apoptose. Cette interaction est dominée par la topographie de la surface, au niveau de la forme, de la taille, de la nature chimique et de la dureté.

Par exemple, une surface organisée en réseau d'amplitude oriente les cellules par contact guidée par les microcanaux et les arêtes du réseau [14, 15, 16, 17]. La variabilité mécanique nécessaire au développement des tissus sains est obtenue grâce à l'organisation des cellules induite par la structure du support.

Par ailleurs, l'interaction est souvent de nature chimique. A partir d'une surface lamellaire de copolymères dibloc de type polyméthacrylate de méthyle-co-polystyrène (PMMA-co-PS), des protéines responsables de l'adhésion des cellules sur des surfaces comme le collagène de type I s'organisent suivant un motif lamellaire de même taille que celle du motif formé par les polymères. Les protéines se fixent préférentiellement au niveau des chaînes de polystyrènes (PS) [18]. Cette organisation de protéines peut être une base pour la fabrication d'édifices biologiques artificiels. Le positionnement de cellules sur des substrats structurés ouvre des possibilités dans l'analyse des processus d'interaction intercellulaire [19].

L'attachement des cellules n'est pas la seule application visée. Des implants intra-artériels comme les *stents* utilisés pour traiter le blocage du flux de sang dans les vaisseaux sanguins. L'inscription de canaux à la surface de ces implants intra-artériels dans la direction du flux sanguin a permis la croissance plus rapide de cellules endothéliales sur toute la surface garantissant un moindre rejet par le système immunitaire [20]. Ainsi,

certaines surfaces nécessitent d'être conçues de manière à promouvoir ou limiter l'adhésion de cellules.

Comme nous venons de le voir, bon nombre de procédés de structuration de matériaux biologiques s'appuie sur des interactions chimiques [18]. Pourtant la topographie de la surface revêt une importance capitale qu'il est parfois difficile d'isoler car de nombreux procédés de microstructuration mêlent à la fois structuration topographique et structuration chimique. Une étude portant sur des surfaces microtexturées obtenues par embossage assisté par du dioxyde de carbone (CO_2) supercritique offrant une homogénéité chimique en surface a montré que la topographie seule pouvait organiser des cellules sur une surface [21].

La **biofouling** s'appuie sur l'établissement d'un même type d'interactions entre des organismes et les micro-organismes aquatiques et la surface d'objets immergés en milieu aquatique. Des revêtements **antifouling** sont utilisés pour limiter l'adhésion de ces organismes à la surface des coques des bateaux. La méthode utilisée aujourd'hui encore mais qui sera à terme interdite consiste à recouvrir la coque par des peintures contenant du tributylétain (TBT). Le TBT est une source importante de pollution aux métaux lourds ; des solutions de remplacement doivent de ce fait être développées. A ce jour, des polymères libérant des fongicides sont utilisés, mais ils constituent aussi une source de pollution à long terme. Une autre option consiste à utiliser des surfaces microtexturées limitant l'adhésion des micro-organismes [22, 23]. Cette voie est prometteuse puisqu'elle ne libère pas de substance polluante et offre une meilleure glisse du faite de l'hydrophobicité de ces surfaces. Un problème majeur réside cependant dans la résistance de ces matériaux au milieu marin. Cette technique semble pour le moment réservée à la marine militaire ou de compétition.

Les **biocapteurs** ou les **biopuces** représentent des séries d'entités de reconnaissance moléculaire et macromoléculaire organisées sur une surface à l'échelle sub-micrométrique. Ils permettent l'identification rapide de différents acteurs biologiques (ADN, protéines, anticorps) [24, 25, 26, 27].

La microstructuration de surface pour des applications biologiques est un domaine plein d'avenir. L'utilisation des matériaux organiques permet d'envisager un développement à bas coût et à grande échelle.

1.1.3 Influence sur les propriétés mécaniques

Les matériaux structurés à l'échelle sub-micrométrique ont souvent des propriétés physico-chimiques différentes de celles du matériau macroscopique. Nous nous intéressons dans cette partie à l'impact de la nanostructuration de matériaux organiques sur les propriétés mécaniques.

A l'échelle nanométrique, les propriétés intrinsèques des matériaux polymères comme

la température de transition vitreuse ou le module d'élasticité se trouvent abaissées pour des films de polymère très minces (autour de 50 nm d'épaisseur) [28]. Cependant, la structuration de ces matériaux peut conférer, suivant la forme, des propriétés mécaniques macroscopiques plus grandes comme la rigidité, l'élasticité, la résistance aux contraintes et à la déformation [29, 30].

Une structure en treillis obtenue par photopolymérisation d'un polymère à base de thiolène montre une très grande résistance à la compression [31]. Cette résistance est de plus très sensible à la géométrie, car celle-ci augmente avec l'angle formé ente les branches du treillis (fig. 1.1) [32, 33].

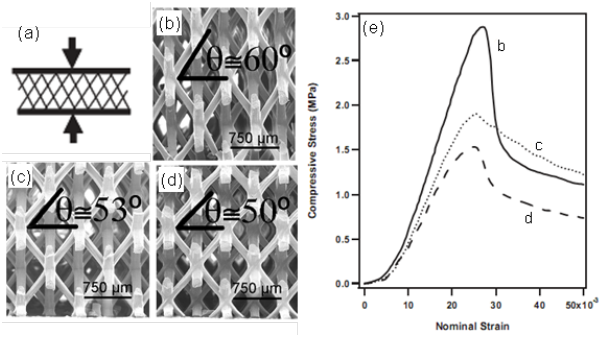


Figure 1.1: Réponse élastique de structures cellulaires en treillis à angle variable (b-d) à la compression (a,b) [31].

Les micro- et nanostructures d'origine naturelle ont aussi largement été étudiées et « imitées » pour leurs propriétés uniques d'hydrophobicité, de guidage des fluides comme la surface des feuilles de lotus ou l'organisation des écailles de requin respectivement. Elles ont été utilisées dans la conception de combinaisons de natation, de sous-marins ou à la surface d'avion [34].

La structuration d'une surface joue sur les propriétés de mouillabilité du matériaux. Un quadrillage de micropiliers dont la taille et l'organisation ont été calculées en se basant sur les modèles de Cassie [35] et Wenzel [36] peut être utilisé pour recouvrir des pare-brise ou la surface des avions. L'eau n'adhère pas à la surface par éclatement des gouttes à l'impact. De nombreuses applications sont envisageables dans l'industrie avec des surfaces texturées.

1.1.4 Photolithographie pour la microélectronique

Le domaine de l'électronique peut se séparer en deux sous-domaines : le domaine de la microélectronique pour la fabrication de puces et de microprocesseurs et la technologie des afficheurs à base de matériaux émissifs organiques.

Le domaine de la microélectronique est depuis son avènement un des moteurs dans la

recherche de nouveaux procédés de fabrication de microstructures et de nanostructures. Le but est de développer des dispositifs toujours plus petits, rapides, avec des tensions de fonctionnement toujours plus basses, pour des systèmes toujours plus denses, mais se présentant toujours sous la forme d'une puce de taille constante. Gordon E.Moore postulait en 1965 que les performance des circuits imprimés doublerait tous les ans. En 1975, la *deuxième loi de Moore* révisait ce postulat en estimant que la capacité ou la réduction de moitié des dimensions doublerait tous les 18 mois. Cette loi empirique s'est vérifiée par la suite.

Cette recherche de la performance a poussé à leurs limites les procédés classiques de photolithographie pour structurer le silicium cristallin avec des transistors dont la taille est de l'ordre de 90 nm. La fabrication de transistors d'une taille en deçà de 32 nm (taille atteinte en 2009) conduit à recourir d'autres techniques [37].

La structuration du silicium est toujours d'actualité. La miniaturisation des transistors est encore possible jusqu'à la limite physique le permettant, mais d'autres chemins s'ouvrent comme l'utilisation de matériaux organiques pour l'électronique. Les semiconducteurs organiques ne viennent pas supplanter la technologie du silicium mais offrent une alternative intéressante en termes de coût de production : process à basse température (inférieure à 150°C), mise en forme plus aisée (polymères et petites molécules en solution), utilisation de substrats souples et plastiques pour des afficheurs flexibles [38].

Les nouvelles technologies des afficheurs à l'aide de diodes électro-luminescentes organiques (OLED) sont à ce jour un domaine en pleine expansion. Elles nécessitent à la fois des technologies de structuration toujours plus fines (résolution du pixel) et toujours plus étendues (dimensions des afficheurs). Sur la figure 1.2, on peut voir un afficheur souple et très mince sous forme de rouleau développé par Sony à base d'OLED et de transistors organiques en 2010.

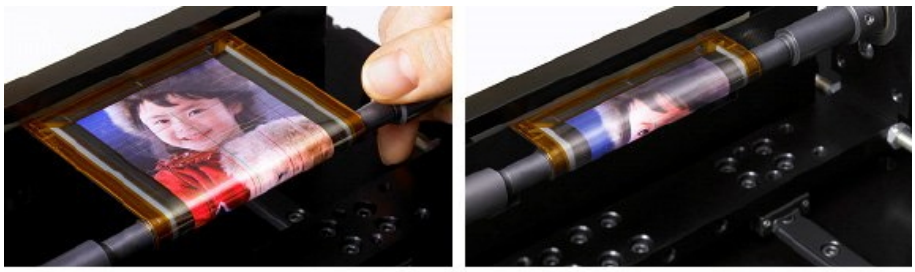


Figure 1.2: Ecran souple sous forme de rouleau de technologie électronique tout organique.

Les images sont formées à partir de couches de matériaux luminescents adressées par une matrice active de transistors. Cette matrice est généralement un dispositif annexe. La structuration directe de cette matrice en utilisant des matériaux semi-conducteurs

organiques structurés déboucherait sur un gain économique et d'encombrement [39].

De nombreux efforts portent sur tous les constituants d'un transistor organique. La structuration d'une électrode organique à base de nanotubes de carbone améliore les transferts des charges du matériau semi-conducteur vers l'électrode. Par ailleurs, des électrodes nanostructurées à base de matériaux organiques peuvent être utilisées avec des substrats plastiques souples pour des dispositifs semi-transparents [40].

La microélectronique s'appuie sur de nombreuses techniques de structuration à l'échelle sub-micrométrique qui ont été dans l'ensemble développées grâce à elle. Nous détaillerons ces techniques par la suite.

1.1.5 Stockage optique de l'information

La demande actuelle en dispositifs de stockage de données est toujours plus pressante. Deux approches visent à augmenter la densité de stockage. Une première approche consiste à jouer sur la longueur d'onde d'inscription et l'augmentation de l'ouverture numérique. Une deuxième approche consiste à utiliser le volume du matériau et non plus juste la surface par les techniques d'holographie et d'inscription à deux photons.

Depuis l'avènement du CD vers la fin de années 80, les méthodes de stockage optique de l'information ont permis de stocker davantage de données sur un médium de la taille d'un disque. Le CD d'une capacité de 650 MBytes a été supplanté vers le milieu des années 1990 par le DVD offrant une capacité de stockage de 4,7 GBytes. La technologie Blue-Ray a débouché sur le marché fin 2006 avec une capacité de 25 GBytes et plus.

L'augmentation des capacités a été obtenue par le perfectionnement de la focalisation du faisceau laser de couleur rouge utilisé pour la lecture permettant le passage du CD au DVD et l'utilisation d'un faisceau laser bleu (405 nm) à la place d'un faisceau laser rouge permettant le passage du DVD au Blue-Ray.

En suivant la même démarche, des systèmes plus denses nécessiteraient l'utilisation de faisceaux laser dans l'ultraviolet.

Une autre voie consiste à utiliser le matériau de stockage en volume et non plus en surface seulement. Le stockage optique de l'information s'appuie sur des matériaux photosensibles adressables par des procédés optiques en volume comme l'absorption biphotonique et l'holographie. Le stockage des données dans le matériau s'appuie sur la modification locale de propriétés optiques comme l'indice de réfraction ou la transmission, détectable par des procédés optiques. La résolution est limitée par les techniques d'inscription disponibles.

Des disques stockant les informations en trois dimensions au moyen d'un procédé holographique peuvent constituer une évolution de ce type de support. Le format le plus avancé dans ce domaine est le disque holographique polyvalent (Holographic Versatile Disc HVD) mis au point conjointement par les sociétés Inphase Technologies et Cypress. La capacité

de stockage pourrait atteindre 3,9 TBytes [41].

Ce système s'appuie sur la capacité de matériaux à répondre à un stimulus lumineux structuré en intensité ou en polarisation. Les matériaux les plus courants sont des photopolymères. L'information est inscrite sous la forme d'une variation de l'indice de réfraction du matériau [42].

Un autre système s'appuie sur le même principe d'inscription par variation d'indice de réfraction par holographie. Il s'agit d'un matériau composite à base de deux résines photosensibles. Dans un premier temps, des réseaux diffractants par variation d'indice de réfraction sont inscrits par photoréticulation des résines. Dans un deuxième temps, des réseaux d'indice de réfraction sont formés par démixion photoinduite des deux résines. Ces systèmes sont parfaitement transparents, mais non réversibles [43].

Le procédé d'holographie reste encore difficile d'accès. La mise en oeuvre nécessite du matériel lourd et onéreux.

En 2000, Kawata proposait l'utilisation de matériaux photochromes pour le stockage optique en trois dimensions [44]. Les composés photochromes sont caractérisés par leur capacité à alterner entre deux formes chimiques distinctes présentant des spectres d'absorption différents en réponse à une irradiation lumineuse effectuée à la longueur d'onde appropriée. Les matériaux photochromes sont des média prometteurs pour le stockage optique des données car seule la lumière permet l'écriture, l'effacement et la lecture. Comme le mécanisme d'enregistrement est basé sur la réaction photochimique de chaque molécule dans la matrice, une résolution spatiale extrêmement fine peut être atteinte.

La lecture de l'information s'appuie sur la détection d'une différence de transmission, de fluorescence, ou d'indice de réfraction qui peut être provoqué par la réaction photochrome.

L'absorption à deux photons est un phénomène non-linéaire. La probabilité d'absorption à deux photons est proportionnelle au carré de la puissance lumineuse. Cette probabilité d'absorption (donc de réaction photochimique pour un composé photochrome actif à deux photons) n'est possible que dans un volume très restreint (voxel).

L'utilisation de matériaux à base de composés photochromes sensibles à une excitation biphotonique permet d'adresser un point dans le volume du matériau à une résolution inférieure à la limite de diffraction de la lumière.

De nombreux systèmes ont été basés sur ce principe à la suite des travaux de Kawata (fig. 1.3). Certains reposent d'ailleurs sur des systèmes bistables dans lesquels une forme ou l'environnement du composé photochrome est fluorescent, l'autre ne l'étant pas. Ceci permet d'effectuer les trois opérations d'écriture, d'effacement et de lecture à des longueurs d'ondes et à des puissances d'irradiation différentes [45, 46, 47, 48].

Pham et al. a proposé un système multichromophorique nanostructuré [49]. Des fluorophores dont les domaines spectraux sont disjoints et sont répartis en nanodomaines dans

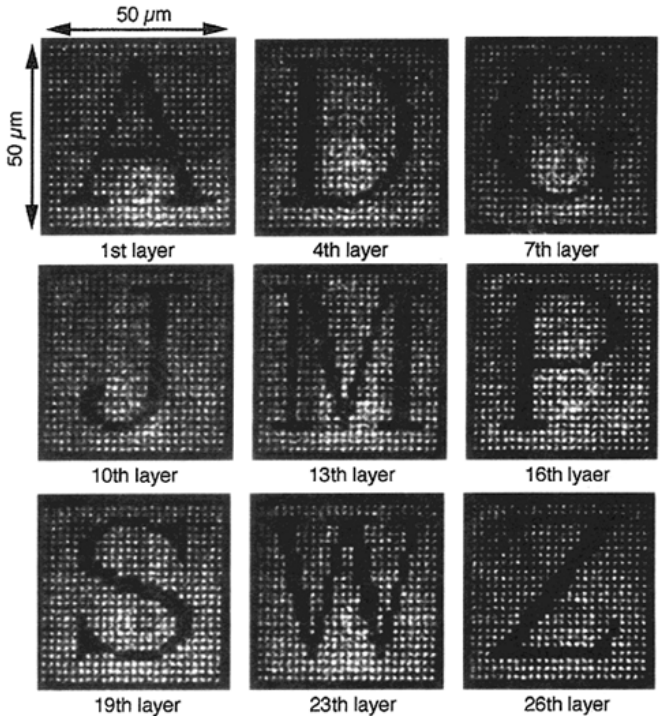


Figure 1.3: Alphabet inscrit par excitation biphotonique dans un polymère contenant des diaryléthènes [44].

des matrices polymères différentes grâce à la fusion partielle de nanoparticules à base de polymères coeur-coquille. Les informations sont inscrites par photoblanchiment du fluorophore à forte puissance d'irradiation par excitation biphotonique. La lecture s'effectue par fluorescence à une puissance plus faible à la longueur d'onde appropriée pour chaque fluorophore. L'utilisation de n fluorophores offre la possibilité de multiplier par n la capacité de stockage.

L'utilisation en volume du matériau semble être l'évolution programmée pour augmenter les capacités de stockage optique de l'information.

1.1.6 Dispositifs optiques

Les objets de taille sub-micrométrique interagissent de manière privilégiée avec la lumière visible du fait de leur taille. La structuration de l'objet joue sur des interférences des ondes constructives et destructives permettant de sélectionner certaines longueurs d'onde ou de guider la lumière.

Les cristaux photoniques sont des matériaux microstructurés pour lesquels la constante diélectrique est modulée spatialement et périodiquement à une échelle comparable à celle de la longueur d'onde pour l'opération désirée.

Ils sont présents dans la nature et donnent lieu à des couleurs d'une qualité otique

particulière comme les ailes de certains papillons, des écailles de poissons ou la carapace des scarabés [50]. La couleur bleu iridescent des ailes du papillon *Morpho Retenor* (fig. 1.4) ne résulte pas de la présence d'un pigment, mais de structures detype cristal photonique [51]. Le monde des cosmétiques s'intéresse à cette propriété des micro- et nanostructures pour élaborer des fards à base de cristaux photoniques. L'utilisation de tels « pigments » donne lieu à des effets visuels inédits [52].

Les cristaux photoniques ont de multiples applications dans le domaine scientifique comme des guides d'onde, des coupleurs optiques, des dispositifs laser.

Les guides d'onde en matériaux polymères ont le potentiel de devenir des acteurs importants en photonique et opto-électronique grâce à leur facilité de fabrication, la flexibilité de la composition chimique des polymères et leur bas coût. Les matériaux utilisés sont généralement des polymères passifs ordinaires comme le polyméthacrylate de méthyle (PMMA), le polycarbonate amorphe (APC), le polystyrène (PS) ou le polyuréthane (PU) [37, 53]. Des réseaux de surface peuvent aussi être formés à la surface de guides d'ondes pour leur apporter de nouvelles fonctionnalités et constituer des coupleurs, des réflecteurs optiques [54] ou encore des filtres interférentiels utilisant des réseaux de Bragg [55]. Les réseaux de Bragg de période spatiale Λ réfléchissent les longueurs d'ondes (λ_B) suivant la relation $\lambda_B{=}2n_{eff}\Lambda$ où n_{eff} est l'indice de réfraction effectif du guide d'onde.

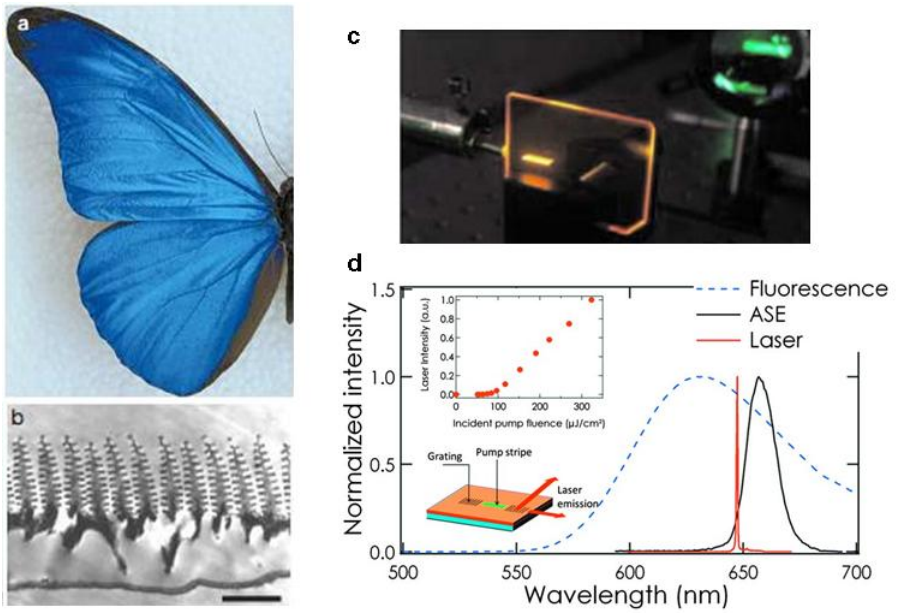


Figure 1.4: Iridescence bleue du papillon *Morpho Retenor* et dipositif pour un laser DBR à colorant organique solide. a) Photographie en vraies couleurs ; b) image pas microscopie électronique à transmission d'une coupe de l'aile (barre : 1,8 μm) [51] ; c) photographie du dispositif laser expérimental ; d) spectres d'émission, d'émission stimulée et d'émission laser [56].

Des matériaux émissifs organiques peuvent être combinés à un réseau modulé en surface, mais ces matériaux peuvent aussi être structurés directement pour produire des laser DFB et DBR (Distributed Feedback and Distributed Bragg Reflector resp.). Les résonateurs des lasers DFB impliquent des réseaux uniformes ou présentant un décalage de phase, alors que les résonateurs des lasers DBR utilisent des réseaux alignés séparés par une faible distance. Les résonateurs peuvent être obtenus par la structuration des matériaux photoluminescents ou de leurs supports. Ces matériaux doivent manifester un rétrécissement de leur spectre d'émission sous forte fluence, due à un phénomène d'émission stimulée amplifiée (ASE) [57]. Parmi les photons émis par la couche de matériau fluorescent, certains vont être piégés dans le guide d'onde formé par le film structuré. Ils sont ensuite réfléchis par aller et retour au niveau du résonateur créant ainsi la rétroaction nécessaire pour laser. La couleur du laser est proche de la longueur d'onde de Bragg défini par le réseau [58, 59, 60, 61, 62].

La structuration de surface peut être aussi utilisée pour corriger à la fois les aberrations sphériques et chromatiques de lentilles plan-convexe. Il s'agit de former sur la face plane de la lentille un réseau de diffraction [63].

La méthode la plus généralement utilisée pour obtenir des surfaces anti-reflets consiste à recouvrir le matériau par une ou plusieurs couches d'un matériau transparent et d'indice de réfraction soigneusement choisi. Cette méthode s'appuie sur les interférences destructives provoquées par la lumière réfléchie sur les interfaces de la couche anti-reflet pour minimiser l'intensité totale de lumière réfléchie [64]. Ce type de traitement n'est efficace que pour une gamme de longueurs d'onde limitée et pour des angles d'incidence proches de la normale.

Une autre approche consiste à fabriquer des structures anti-reflet présentant une morphologie de surface similaire à la surface de la cornée des mites [65]. Choi et al. propose une structure de paraboloïdes de révolution de 85 nm de large organisés en nid d'abeille et espacés de 100 nm. La structure a été calculée au préalable et la surface en PMMA a été obtenue par un procédé de moulage [66]. Ce type de surface peut être utilisé pour des dispositifs optiques nécessitant une grande transmission de la lumière à des angles d'incidence variés comme les cellules photovoltaïques ou les afficheurs [67, 68, 69].

Nous allons voir au cours du chapitre différentes techniques de structuration des matériaux organiques à l'échelle sub-micrométrique.

1.2 Les méthodes de structuration

Parmi les méthodes de structuration, nous avons distingué deux catégories : les structurations spontanées par auto-assemblage, correspondant à une approche par le bas de type *bottom-up* reposant sur des interactions entre les unités et les techniques de structuration physique, correspondant à une approche par le haut de type *top-down*. Dans cette deuxième catégorie, nous avons distingué les méthodes par contact, comme l'embossage ou l'impression par contact, des techniques s'appuyant sur la lumière comme agent structurant telle que la photolithographie.

1.2.1 Structuration par auto-assemblage

L'auto-assemblage est une approche de type *bottom-up* définie comme l'organisation spontanée d'au moins deux composants en une architecture complexe bi- ou tridimensionnelle via l'établissement coopératif de liaisons covalentes ou non-covalentes [70].

Ce concept est issu de la chimie supramoléculaire utilisant la thermodynamique des équilibres. L'avantage d'une telle stratégie réside dans la fabrication des morphologies désirées via une modulation fine des interactions intermoléculaires dans des conditions douces [71].

Nous nous focaliserons sur plusieurs types d'auto-assemblages. Dans un premier temps les auto-assemblages directs, et dans un deuxième temps les auto-assemblages guidés.

1.2.1.1 Auto-assemblage direct

Le seul mélange de plusieurs composés débouchant sur des structures organisées est attirant par sa simplicité d'exécution et son efficacité potentielle.

Les mono-couches auto-assemblées (Self-Assembled Monolayers SAMs), les copolymères à blocs et les assemblages de nanoparticules constituent des exemples de matériaux obtenus par auto-assemblage [72, 73, 74, 75, 76]. Nous allons nous arrêter plus particulièrement sur les auto-assemblages à partir de copolymères à blocs.

Les copolymères à blocs sont constitués de deux ou plusieurs chaînes de polymères de nature chimique différente qui sont liées de manière covalente pour former une macromolécule plus grande et plus complexe. Les copolymères vont s'organiser et former des structures de manière à minimiser leur énergie. Les assemblages formés présentent des morphologies ordonnées à des températures inférieures à la température caractéristique de transition ordre-désordre (T_{OD}). Des films minces de copolymères blocs présentant une morphologie homogène sur des grandes surfaces peuvent être considérés comme des surfaces organisées périodiquement. La taille du motif est déterminée par les dimensions de la chaîne polymère pour une gamme de 1 à 100 nm [18, 77].

Cette technique est intéressante pour obtenir des surfaces structurées à cette échelle car cette taille est difficile à atteindre par des méthodes de type *top-down*. La génération de structures ordonnées à l'aide de copolymères à blocs ne nécessite ni l'utilisation de masques ni d'appareils de projection coûteux. Cependant elle requière le design approprié de composés, le contrôle de la morphologie sur de grandes surfaces et la possibilité de retirer sélectivement un bloc pour obtenir des structures en relief [34].

Des objets obtenus par auto-assemblage présentent cependant des défauts de structures. Une périodicité parfaite du motif obtenue à partir de composants de taille nanométrique est généralement limitée à des surfaces de taille micrométrique [78]. Les composants ont aussi un nombre limité d'arrangements différents ne générant qu'un nombre limité de structures fonctionnelles.

L'organisation des molécules en des structures bien définies à l'échelle nanométrique utilisant des interactions faibles (forces de Van der Waals, liaisons hydrogène) conduit à une variété importante de nouveaux phénomènes et applications [79, 80]. Une profonde compréhension de l'arrangement des molécules à l'échelle atomique peut fournir des informations intéressantes sur ce type d'interactions non covalentes qui contrôlent et dirigent les phénomènes d'auto-organisation de la matière.

1.2.1.2 Auto-assemblage guidé

En guidant l'auto-assemblage, il est possible d'introduire un élément du motif dans la structure auto-assemblée et d'augmenter le taux d'organisation de la structure.

L'auto-assemblage peut être dirigé par des surfaces déjà structurées en relief par exemple. Cette méthode est une alternative à l'auto-assemblage direct pour obtenir des surfaces plus larges et sans défaut structurées à l'échelle nanométrique.

Ces techniques reposent sur l'utilisation de substrats pré-structurés chimiquement et/ou topographiquement [81] :

- une structure déjà obtenue par photolithographie sur laquelle viennent s'auto-organiser des copolymères di-blocs [82] ;
- un motif hexagonal de polydiméthylsiloxane (PDMS) comme patron, permettant à une structure formée par des copolymères-blocs de subsister après recuit [83],
- une surface modulée chimiquement sur lesquelles des auto-assemblages de co-polymères blocs sont obtenus dans des temps très courts (10 s) par rapport aux longues étapes de recuit (3-7 jours) [84].

Nous n'avons pas balayé de manière exhaustive toutes les méthodes existant à ce jour.

Cependant, une des problématiques principales autour des matériaux structurés par auto-assemblage réside dans le fait de maintenir l'état d'équilibre gouvernant la structure. Cet état pourrait être altéré à cause des conditions physico-chimiques plus sévères

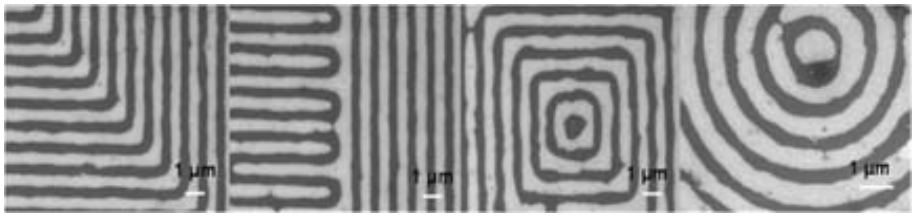


Figure 1.5: Géométries non uniformes obtenue par auto-assemblage de copolymères sur des substrats pré-structurés de PMMA [84].

sous-tendues par une application pratique particulière. Par ailleurs, la morphologie et les propriétés de ces architectures supramoléculaires sont intimement liées, et ne peuvent pas être modulées séparément. L'arrangement moléculaire ou macromoléculaire détermine les propriétés [85].

Les techniques d'auto-assemblage ne permettent pas d'obtenir des structures dont on contrôle facilement le motif. Nous allons nous intéresser maintenant aux techniques de structuration utilisant un effet mécanique pour donner forme au matériau.

1.2.2 Techniques d'impression par contact

De nombreuses procédures de structuration à l'échelle sub-micrométriques s'inspirent des procédés de mise en forme et d'impression utilisés en plasturgie ou en imprimerie. Ces impressions peuvent être distinguées par le type d'interactions mises en jeu comme un impression par action « physique » ou par transfert « chimique ».

1.2.2.1 Techniques de moulage et d'embossage

Les méthodes inspirées par des procédés industriels issus de la plasturgie reposent sur les procédés de moulage et d'embossage. Nous allons établir ici un petit aperçu de ces techniques adaptées à l'échelle micro- et nanométrique il y a environ 20 ans et connues sous les noms de « moulding and embossing » [78].

Nous nous arrêterons sur les techniques de moulage et d'embossage connues sous les noms de Nanoimprint Lithography (NIL) [86], méthode de moulage par photo réticulation (UV-NIL and Step and Flash Imprint Lithography (SFIL)) [87], de moulage assisté par un solvant [88, 89] et des techniques de réplication à l'aide de moules souples [90, 91]. Ces techniques reposent essentiellement sur l'amollissement des matériaux organiques par différentes méthodes physico-chimiques (température, solvant) pour le moulage et sur le durcissement des matériaux organiques avant le démoulage (lumière, température, évaporation).

Des techniques telles que l'impression de reliefs et le moulage par injection requièrent des moules rigides ou des tampons pour transférer un motif topographique à un substrat polymère, pré-polymère ou monomère. Les moules rigides les plus communément utilisés sont en silicium ou en quartz. Les motifs sont obtenus par gravure chimique ou ionique (Reactive Ion Etching RIE) à l'aide de surfaces de silicium ou de quartz recouvertes de résines structurées par photolithographie. La surface finale est rendue moins adhésive par le dépôt d'une fine couche de polymères fluorés. Les moules rigides présentent de nombreux avantages : peu de déformation locale et une bonne résistance à la pression du fait de leur rigidité ainsi qu'une bonne stabilité thermique et une inertie chimique (Si, quartz). Des moules souples (en polymère de type PDMS) peuvent aussi être obtenus par réplication de ces moules.

Les techniques d'**embossage à chaud** (nanoimprint lithography **NIL**), de **moulage par photoréticulation** (**UV-NIL**) et de **moulage assisté par un solvant** (solvent-assisted micromoulding **SAMIM**) reposent sur le même principe de formation des structures en trois étapes.

Dans un premier temps, le matériau à former est rendu malléable pour occuper par capillarité ou sous pression les cavités du moule. Dans le cas de la technique d'embossage à chaud le matériau polymère est ramolli ou fondu en plaçant le système à une température supérieure à la température de transition vitreuse du matériau à former. Dans le cas du moulage par photoréticulation, le matériau polymère est un liquide ou un solide de très faible viscosité sous forme de monomère, pré-polymère, ou polymère non réticulé photosensible. Dans le cas du moulage assisté par un solvant, le matériau polymère à former est en solution. Dans un deuxième temps, le moule est appliqué sur le matériau à former, dans le cas de l'embossage à chaud, le moule rigide est appliqué avec une forte pression permettant au polymère fondu de prendre la forme du moule. Dans les cas des moulages par photoréticulation et assisté par un solvant, le matériau liquide remplit les cavités par capillarité. Le matériau est ensuite durci par refroidissement, par photopolymérisation ou photoréticulation ou par évaporation du solvant. Dans un dernier temps, le matériau est séparé du moule en laissant une reproduction fidèle et stable du relief (fig. 1.6).

L'embossage à chaud peut structurer divers polymères pour obtenir des motifs aussi petits que à 5 nm de côté [86, 92]. La durée de vie des moules est un des principaux problèmes. Ils nécessitent d'être remplacés après 50 impressions [93]. Les cycles de chauffage/refroidissement à haute pression (50-130 bars) appliqués pendant l'embossage provoquent un stress et une usure sur les moules. Le coût très élevé de fabrication des moules et les cycles thermiques limitent aussi la cadence avec une impression toutes les 10 minutes [78]. Différentes configurations ont été développées pour imprimer sur de grandes surfaces : l'impression par étapes [94, 95] et à l'aide de tambours [96]. Pour chacune de ces

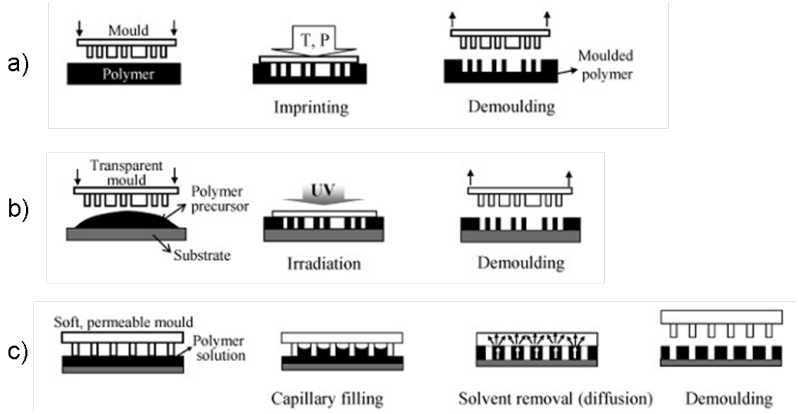


Figure 1.6: Processus (a) d'embossage à chaud (NIL), (b) de moulage par photoréticuation (UV-NIL), (c) de moulage assisté par un solvant (SAMIM) [34].

techniques les conditions expérimentales (température, pression, durée) varient suivant la géométrie du motif.

Le moulage par photopolymérisation présente certains avantages par rapport à cette première technique.

- le processus de photopolymérisation UV est rapide ($\sim$ 0,1 s) permettant ainsi une cadence élevée ;
- il peut être effectué à température ambiante et basse pression (<1 bar) ; les contraintes exercées sur le moule étant moins sévères, il peut par ailleurs être remplacé par un moule souple transparent en PDMS [97] ;
- les propriétés finales du matériau peuvent être modulées selon la formulation ;
- pendant la photopolymérisation, le polymère se contracte favorisant ainsi le démoulage.

Ce dernier paramètre est à double tranchant, car la réticulation peut provoquer une trop grande rétraction du matériau et altérer la structure souhaitée. La combinaison de cette technique avec des procédés étape-par-étape a donné lieu à la technique de « Step and Flash Imprint Lithography » (SFIL) permettant une cadence élevée et de bas coûts pour générer des motifs en relief sur de larges surfaces [98, 99].

La dernière technique de moulage assisté par un solvant constitue une alternative intéressante car elle permet de structurer des matériaux polymères sensibles à la température et non photosensibles.

1.2.2.2 Moulage et embossage à l'aide de moules souples : technique de réplication

Les techniques de préparation de moules et de tampons souples par dépôt liquide d'un précurseur de polymère sur un moule rigide portant un motif en relief sont communément nommées « soft lithography ». Un certain nombre de polymères peut être utilisé. Les

élastomères constituent une classe étendue parmi laquelle le polydiméthylesiloxane PDMS est le plus répandu [100, 101]. Ils présentent l'avantage d'être à la fois résistants, inertes chimiquement vis-à-vis de la plupart des matériaux moulés, insolubles dans de nombreux solvants et transparents optiquement au-dessus de 280 nm.

Plusieurs méthodes de structuration à l'échelle nanométrique utilisent des moules souples en PDMS comme la méthode de moulage à partir d'une réplique (Replica Moulding RM).

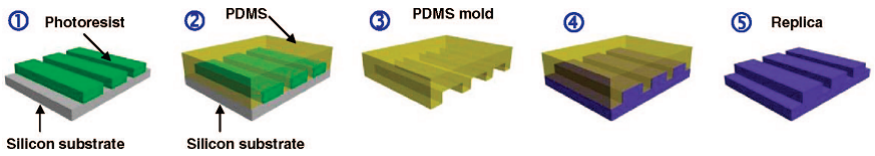


Figure 1.7: Processus par moulage d'une réplique en PDMS (Replica Moulding) [102].

La technique de moulage à l'aide d'une réplique en PDMS est un processus en trois étapes (fig. 2.4) :

1. la création d'un moule rigide portant le motif désiré,
2. le transfert du motif par moulage sur du PDMS (replica moulding),
3. la fabrication d'une réplique identique au moule original par transfert du motif du moule en PDMS sur un film de pré-polymère photo- ou thermoréticulable [91].

Cette méthode présente de nombreux avantages. Les moules peuvent être utilisés sur des surfaces non planes, rigides et flexibles. Ils sont par ailleurs peu coûteux à la différence des moules rigides.

Les différentes techniques de moulage et d'embossage permettent d'obtenir des géométries très diverses. Le matériau structuré est cependant soumis à des changements physico-chimiques importants qui pourraient altérer les propriétés intrinsèques du matériau.

1.2.2.3 Transfert par impression

Une autre méthode s'appuie directement sur le principe de l'imprimerie à l'aide d'encre. L'**impression par transfert** permet de transférer une réplique en négatif à partir d'un moule souple sur un autre substrat. Une couche d'une substance est déposée par spin-coating sur le moule plutôt que sur le substrat. Après évaporation du solvant, un film très fin subsiste à la surface du moule et peut être transféré sur un substrat vierge sous des conditions douces de température et de pression (30°C en dessous de la température de transition vitreuse à 1 MPa) [103] (fig. 1.8).

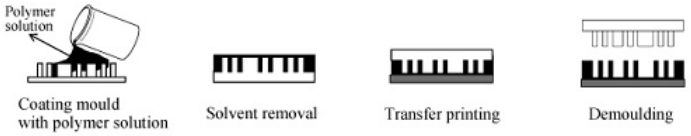


Figure 1.8: Processus d'impression par transfert [34].

L'impression par transfert nécessite un traitement de surface préalable du moule et du substrat pour réduire (ou améliorer) l'affinité moule/polymère (ou polymère/substrat). Le transfert peut être facilité par l'utilisation de couches adhésives comme des polyélectrolytes ou par des affinités chimiques particulières comme le transfert de chaînes d'alkylthiols sur des surfaces métalliques (or, argent, palladium) [104].

1.2.2.4 Lithographie par microscopie en champ proche

Un substrat peut être nanostructuré avec la pointe d'un microscope en champ proche (AFM, STM, SNOM). Le procédé nécessite le contact direct de la pointe avec le substrat. L'écriture est facilitée par l'élévation de la température de la pointe au-dessus de la température de transition vitreuse du polymère (méthode par microscopie AFM dite de « pointe chauffée »). Un motif arbitraire est ainsi créé en gravant le substrat comme un stylet sur une tablette de cire. La résolution est limitée à la taille de la pointe [34].

Ce type de structuration peut aussi être utilisé pour le dépôt de molécules sur une surface avec une géométrie totalement arbitraire. Cette technique est connue sous le nom de Dip-pen Lithography [78]. La pointe AFM est « encrée » avec une solution du matériau devant être transféré. Le matériau adsorbé à la surface de la pointe se transfère sur le substrat. Les molécules arrangées suivant cette technique incluent les SAM pour lier à une surface des molécules d'intérêt biologique comme l'ADN [25] (fig. 1.9).

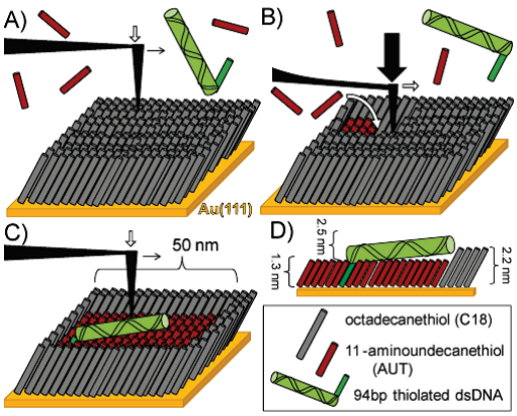


Figure 1.9: Arrangement de brin d'ADN à l'aide d'une pointe AFM [25].

1.2.2.5 Utilisation d'une matrice mésoporeuse

Des membranes synthétiques ou des matrices poreuses peuvent être utilisées comme moule pour confiner des monomères polymérisables, des polymères en solution ou fondus ou des petites molécules. Si la membrane est posée sur un substrat non poreux, des arrangement de structures organiques peuvent être obtenues après polymérisation, évaporation ou refroidissement et libération de la membrane par dissolution sélective de celle-ci ou par démoulage [34]. Typiquement, des membranes d'alumine anodisée, de silice mésoporeuse, ou des zéolithes mésoporeux sont utilisés comme gabarit [105, 106].

1.2.2.6 Utilisation de masques

Des dépôts de petites molécules par évaporation sous vide formant des motifs peuvent être réalisés grâce à l'utilisation de masques. Un masque est placé à proximité du substrat sur lequel la matière va se déposer par le procédé d'évaporation sous vide. La matière va se déposer sur le substrat au niveau des zones non masquées. Une résolution fine est limitée par la solidité du masque. Une grille trop fine perdrait toute résistance à la déformation. Elle est aussi limitée par la distance entre le masque et le substrat pour qu'il n'y ait pas de contact entre eux [37].

Malgré une bonne résolution spatiale et la grande variété des structures, ces techniques reposent sur le contact du moule, du tampon, du stylet ou du gabarit pour imprimer un motif sur un matériau (en excluant l'utilisation de masques). Les techniques se basant sur la lumière comme agent de structuration présentent de nombreux avantages : la lumière est adressable à distance et modulable que ce soit en longueur d'onde, en énergie apportée au système ou encore en polarisation. Les processus de photolithographie s'appuient sur la lumière pour graver la matière. Différentes techniques sont proposées pour créer des motifs à l'échelle sub-micrométrique.

1.2.3 Structuration par la lumière : techniques de photolithographie

1.2.3.1 Photolithographie

La lithographie est une technique utilisée pour transférer un motif sur un substrat par un procédé de gravure. La photolithographie utilise une source d'irradiation et un matériau polymère photosensible.

Ce procédé débute par le recouvrement d'une surface plane (typiquement une galette (wafer) de silicium) à l'aide d' une résine liquide photosensible. Après dépôt du film mince de résine, le substrat est légèrement chauffé pour évaporer le solvant encore présent dans la couche de résine et améliorer l'adhésion de la résine au substrat. A l'étape suivante,

la résine photosensible est irradiée à travers un masque (lampe UV, faisceau d'électron, rayon X). La lumière induit une série de processus photochimiques dans la couche de résine, modifiant les propriétés physico-chimiques de la résine au niveau des zones irradiées. La plupart du temps, la solubilité du film est altérée en étant soit augmentée dans les zones irradiées (donnant lieu à une image en positif), soit diminuée (donnant lieu à une image en négatif). Le substrat est soumis à un recuit après le développement pour améliorer la stabilité mécanique des motifs (fig. 1.10).

Suivant la résine utilisée, l'impression peut avoir lieu selon un mode *positif*, où la matière subsiste dans les zones non éclairées, ou selon un mode *négatif*, où la matière subsiste dans les zones éclairées

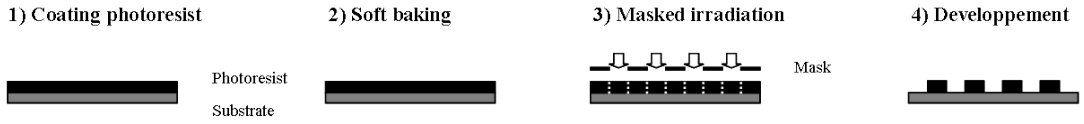


Figure 1.10: Processus de photolithofraphie [34].

Pendant les trente dernières années, la plupart des efforts et des développements ont été dirigés vers la réduction des dimensions latérales des motifs [107, 108]. Différentes approches ont été suivies comme l'utilisation de longueurs d'ondes d'irradiation toujours plus courtes (193 nm et en deçà), technique connue sous le nom de photolithographie aux UV-lointains [109, 110]. Le principe d'immersion utilisé en microscopie optique améliore la résolution en augmentant l'indice de réfraction du milieu entre la lentille et le plan focal, permettant une focalisation du faisceau [111, 112, 113].

Plus récemment, les techniques de photolithographhie ont été étendues à la fabrication de motifs plus complexes en trois dimensions avec des géométries courbes, suspendues ou inclinées. Ces techniques jouent sur plusieurs paramètres du procédé de photolithographie comme l'angle formé entre la normale au support et la direction du faisceau d'irradiation, ou la rotation du support pendant l'irradiation [7, 114, 115]. La dose de photons apportés joue sur la solubilité de la résine lors de l'étape de développement. Il s'agit ici d'une lithographie en niveaux de gris utilisant des masques avec une transmission variable [116, 117]. La répétition des étapes de dépôt de couche de résine et de leur irradiation permet d'obtenir des objets structurés en trois dimensions grâce à un système de couches empilées. Cette technique est cependant très longue car le processus global de photolithographie doit être répété à chaque couche [118].

1.2.3.2 Lithographie par holographie

La lithographie par holographie est basée sur les interférences lumineuses résultant de l'intersection de deux faisceaux laser cohérents formant un motif lumineux périodique et d'intensité sinusoïdale dans l'espace (fig. 1.11 a).

En exposant un matériau photosensible à cette figure d'interférence, des structures périodiques de géométrie diverse peuvent être obtenues. La période (Λ) du motif est déterminée par la longueur d'onde de la lumière incidente λ et l'angle bissecteur ϕ entre les deux faisceaux :

$$\Lambda = \frac{\lambda}{2\ sin\phi}. \tag{1.1}$$

Selon cette équation, la résolution spatiale maximale est de l'ordre de $\frac{\lambda}{2}$. La profondeur de champ est définie par le diamètre du faisceau, le profil d'intensité et l'angle d'intersection. Différents motifs peuvent être générés en contrôlant le nombre, l'amplitude, la phase, le vecteur d'onde et la polarisation des faisceaux laser.

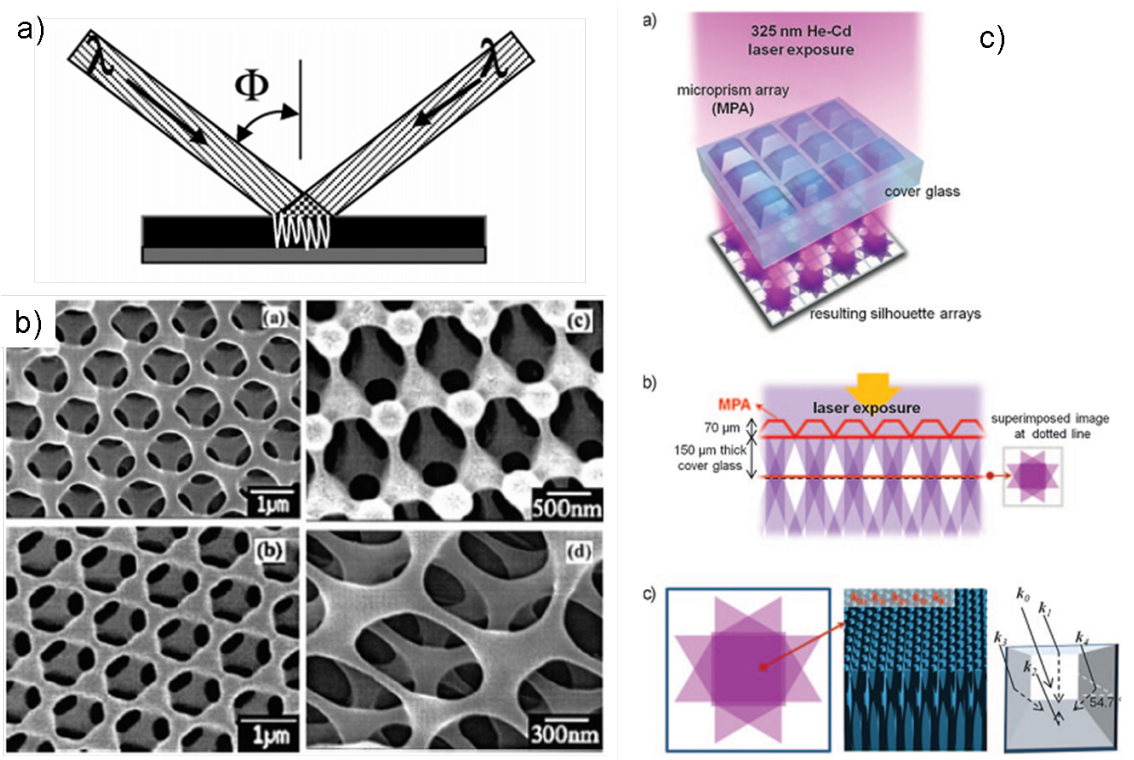


Figure 1.11: Lithographie par holographie : a) principe de l'holographie par interférences entre deux faisceaux laser cohérents ; b) structures formée par holographie à 4 faisceaux [119], c) structuration à l'aide de microprismes [120].

Cette technique a été utilisée avec succès pour produire des structures périodiques [121, 122]. L'utilisation de faisceaux additionnels ou la superposition de plusieurs expositions ont permis la fabrication des structures périodiques tridimensionnelles (fig. 1.11 b) [123, 124,

119]. Lee et al. a proposé un dispositif de fabrication des microstrutures par holographie en utilisant un quadrillage de microprismes (fig. 1.11 c). Chacun des microprismes composant ce système éclairé par un faisceau laser équivaut à cinq faisceaux laser cohérents. Ce dispositif permet de créer des motifs périodiques très originaux [120].

La lithographie par holographie offrent de nombreux avantages par rapport aux méthodes de photolithographie classique. Elle n'utilise ni masque ni lentille minimisant les coûts et éliminant les aberrations optiques associées à des systèmes complexes de lentilles. Des surfaces allant jusqu'à 1 m^2 peuvent être structurées par holographie, même si cette technique est limitée à la fabrication de structures périodiques [125].

1.2.3.3 Photolitographie à deux photons

A forte fluence, l'absorption simultanée de deux photons porte un système à un état électronique dont le peuplement est interdit pas les règles de sélection. La probabilité d'absorption dépend du carré de l'intensité de la lumière. C'est un processus non linéaire. Un laser pulsé femtoseconde est généralement utilisé car il offre une puissance de crête élevée capable de porter le systéme directement à un état excité par absorption de deux photons. L'efficacité de ce processus est directement reliée à la valeur de la partie imaginaire de la susceptibilité électrique du 3ème ordre ($Im(\chi^3)$).

A partir de ce phénomène a été mis au point la technique de photolithographie à deux photons. Comme la probabilité d'absorption à deux photons est proportionnelle au carré de l'intensité lumineuse, l'activation de la photopolymérisation à deux photons peut être parfaitement localisée dans un volume très restreint. La photolithographie à deux photons combine un laser pulsé femtoseconde dans le domaine du proche infra-rouge et un polymère photopolymérisable par excitation biphotonique pour former des structures 3D à l'envie [126].

Cette technique permet de sculpter un matériau dans la masse à l'échelle sub-micrométrique grâce à une grande profondeur de pénétration du faisceau, la plupart de polymères n'absorbant pas dans l'infra-rouge [127, 128, 129].

Elle offre une flexibilité très grande dans la formation de motifs car elle n'utilise ni masque, ni moule, ni tampon. Quelques limitations sont cependant à noter : l'utilisation de grandes longueurs d'onde abaisse la résolution à cause de la limite de diffraction. Le processus de fabrication est long, la structure est obtenue point par point. La polymérisation point par point à deux photons d'une enveloppe permet d'obtenir une forme semi-rigide après élimination du matériau non polymérisé à l'extérieur. Le coeur de la structure peut être durci après développement par exposition à l'aide d'une simple lampe UV ou par introduction d'éléments inorganiques [128].

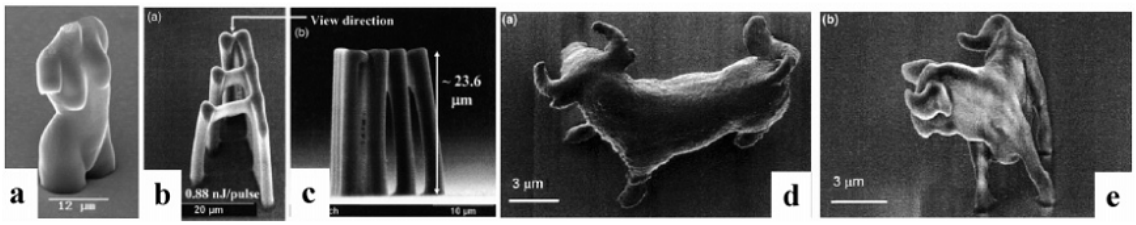


Figure 1.12: Lithographie à deux photons : Images par microscopie électrnique à balayage, a) buste féminin [129] ; b,c) pont suspendu [127] ; d,e) un micro-taureau obtenu par photolithographie (d), par photolithographie à deux photons de l'enveloppe, puis photoréticulation du coeur (e) [128].

1.2.3.4 Structuration par résonance plasmon

La structuration basée sur la photopolymérisation à deux photons permet de former des structures par une excitation localisée d'un très petit volume de matériau. Cette technique est malheureusement limitée en résolution par la limite de diffraction de la lumière. Par excitation de le visible ou dans le proche infra-rouge de nanoparticules métalliques (or et argent principalement), le champ électrique au voisinage de la particule est fortement augmenté et amplifie des phénomènes photophysiques comme la fluorescence, l'excitation à deux photons ou encore la diffusion Raman.

Plusieurs groupes ont utilisé cette propriété pour former des structures par photopolymérisation de matériaux polymères au voisinage de la nanoparticule sous les effets de la résonance plasmon. Ueno et al. a mis en évidence par une irradiation continue dans la région spectrale de 600-1000 nm (200 $mW.cm^{-2}$), la photoréticulation de résine SU-8 dans les zones de plus forte intensité de la résonance plasmon d'une structure organisée de nanoblocs d'or. Or la photoréticulation de la résine SU-8 par irradiation autour de 800 nm a lieu via une excitation biphotonique. Les auteurs ont ainsi supposé que l'intensité du champ électrique dans ces zones était au moins équivalent à l'intensité développée par un laser femtoseconde généralement utilisé pour la photopolymérisation à deux photons [130]. Cette méthode permet de former des structures organiques de taille inférieure à la limite de diffraction de la lumière.

Balan et al. a développé des systèmes permettant de fabriquer des nanoparticules d'argent conjointement à la photoréticulation d'une résine acrylique [131]. Les nanoparticules d'argent obtenues par ce procédé sont relativement homogènes en taille, mais surtout elles sont bien dispersées dans la matrice polymère. La présence des nanoparticules augmente la vitesse de réticulation confirmant l'effet d'amplification généré par le plasmon de surface des nanoparticules. Des réseaux de nanoparticules dispersés dans une matrice polymère peuvent ainsi être obtenus par irradiation interférentielle.

Les effets d'amplification par résonance plasmon du champ optique au voisinage de

nanoparticule métallique ont pu être quantifiés à l'aide de ce procédé [132].

Ce procédé constitue une alternative non conventionnelle de photostructuration de la matière organique pour créer des objets de très petite taille. Il permet aussi d'étudier à un niveau plus fondamental le phénomène de résonance plasmon des nanoparticules métalliques.

Les techniques présentées au cours de cette partie sur les modes de structuration photoassistés sont adaptées à des matériaux polymères photosensibles. L'action de la lumière provoque une modification physico-chimique du matériau polymère (en générale photoréticulation ou photopolymérisation) donnant lieu à des structures en relief mais de manière non réversible. La surface de films minces de polymères à base de dérivés azoïques se déforme sous irradiation interférentielle. Une migration de matière est observée selon le motif lumineux. La partie suivante porte sur le phénomène de migration de matière photoinduite à l'aide de dérivés azoïques et de son utilisation comme méthode de structuration de la matière.

1.3 Formation de structures par migration de matière photoinduite

Toutes les méthodes de structuration présentées précédemment (moulage, photolithographie...) s'appuient sur la déformation d'une surface ou d'un matériau en lui donnant la forme désirée par compression ou par retrait de matière. Dans le premier cas, le motif est formé par contact, entraînant des risques de contamination. Dans le deuxième cas, l'utilisation de résine photoréticulable laisse au sein du matériau des composés chimiques (photoinitiateurs, agents réticulants...) non désirés pour des applications futures nécessitant une grande pureté du matériau structuré (OLED, cellules solaires, applications biologiques...). Par ailleurs, on doit tenir compte du phénomène de rétraction des motifs formés après séchage, refroidissement ou complète photoréticulation. Comme nous avons pu le voir précédemment, de nombreuses étapes sont nécessaires, le temps d'exécution est long hormis pour la technique de photolithographie par holographie.

En 1995, les groupes de S. Tripathy d'une part [88] et de P. Rochon et A. Nathansohn d'autre part [133] mettaient simultanément en évidence la formation de reliefs à la surface de films polymères contenant des dérivés azoïques exposés à des interférences lumineuses (cf. partie 1.2.2). La formation de ces motifs a été attribuée à la migration de la matière sur des distances allant jusqu'au micromètre (fig. 1.13). Ces structures connues sous le nom de réseaux de surface photoinduits (Surface Relief Gratings SRG) sont formées à partir de différents matériaux à base de dérivés azoïques comme des polymères amorphes greffés en chaîne latérale, des polymères cristaux liquides, des matériaux sols-gels et des matériaux moléculaires amorphes. Les structures (SRG) sont rarement formés à la surface des cristaux. Les propriétés de photoisomérisation de dérivés azoïques sous-tendent ce phénomène. La photoisomérisation est réversible ; elle conduit donc à une photostructuration également réversible.

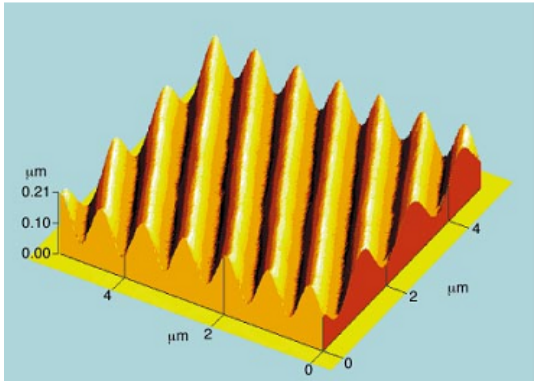


Figure 1.13: Vue typique en 3D d'un réseau de surface obtenu par migration de masse photoinduite sur un film polymère contenant des dérivés azoïques [134].

Des réseaux de surface peuvent aussi être formés à partir de matériaux ne contenant pas de dérivés azoïques. La plupart d'entre eux sont des polymères photopolymérisables [135] ou photoréticulables [136], pour lesquels le mécanisme de formation du réseau de surface résulte d'une diffusion des molécules des zones sombres vers les zones éclairées appauvries en monomères du fait de la photopolymérisation. Ce type de matériaux ne permet pas une structuration réversible. Certains groupes se sont intéressés à l'utilisation des dérivés photochromes présentant un changement structural fort entre les deux formes du composés comme les spiropyranes [137], de composés photochromes dimérisables [138].

Le photochromisme est une transformation réversible entre deux formes A et B d'une espèce chimique de spectres d'absorption distincts induite dans l'une ou les deux directions par l'absorption d'une photon [139]. Dans le cas de photochromes de type T, une des deux espèces n'est pas stable thermiquement.

Les dérivés azoïques sont largement utilisés du fait de leurs propriétés d'isomérisation pour photomoduler mécaniquement des systèmes biologiques ou chimiques. Comme nous aurons l'occasion de le voir plus en détail au chapitre 3, les dérivés azoïques évoluent de leur géométrie E la plus stable généralement à température ambiante vers une géométrie Z de manière réversible par réaction photochimique et thermique (fig. 1.14). Le passage de la forme E à la forme Z s'accompagne d'un changement du spectre d'absorption, dû au changement de géométrie (mésogénique, coudée).

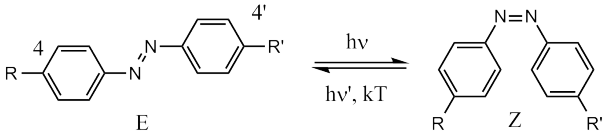


Figure 1.14: Représentation graphique des dérivés azoïques.

L'exploitation de ces modifications de géométrie a donné lieu à des systèmes à libération contrôlée de substances actives. Les unités azoïques sont greffées sur la surface interne de canaux des zéolithes. Le passage de la forme E allongée à la forme Z coudée ouvre le canal pour laisser circuler des principes actifs [140, 141, 142]. Il a également été possible de réaliser des photoactuateurs grâce au mouvement moléculaire impliqué dans la photoisomérisation [143, 144] à l'image de muscles artificiels, des matériaux polymères comportant des unités azoïques greffées en chaîne principale peuvent se contracter sous l'effet de la lumière [145, 146]. Enfin les dérivés azoïques chiraux sont souvent utilisés pour orienter les phases des cristaux liquides [147].

La variation de l'indice de réfraction du matériau photochrome conduit à la modification locale des propriétés de transmission du matériau. Le stockage optique des données dans le volume du matériau peut aussi utiliser des matériaux à base de dérivés azoïques

comme des copolymères à cristaux liquides [148, 149, 150, 151]. En dernier lieu, les dérivés azoïques peuvent moduler les propriétés superparamagnétiques de nanoparticules d'oxyde de fer en modifiant l'environnement électromagnétique de ces nanoparticules fonctionnalisées en surface par des unités azoïques [152] ou la conductivité de substrat électroactifs (surface d'or fonctionnalisée par des azo-thiophènes) [153]. Ils peuvent également servir d'encre effaçable en modifiant sur les propriétés d'agrégation de nanoparticules d'or fonctionnalisées en surface par des unités azoïques [154]. Le phénomène de migration de matière photoinduite peut être utilisé pour structurer la matière selon un procédé tout optique et utiliser ces structures (réseaux d'amplitude) comme dispositifs pour la photonique (polymères greffés en chaine latérale) [155].

Après cette introduction, nous allons décrire plus en détail le processus de structuration par migration de matière photoinduite de matériaux à base d'unités azoïques. Nous nous attarderons sur les différents systèmes utilisés, les concepts, les modèles et enfin quelques applications.

1.3.1 Principes et systèmes

1.3.1.1 Principes

Sous illumination, les dérivés azoïques photoisomérisent [156]. Lorsqu'un polymère est fonctionnalisé par des unités azoïques, le mouvement photoinduit d'une unité se propage à l'ensemble de la chaîne. Même non liés de manière covalente, les chromophores azoïques voient leur environnement modifié sous l'effet de leur photoisomérissation.

Les dérivés azoïques ont la particularité de se réorienter sous une lumière polarisée (fig. 1.15). L'excitation conduit à une diminution des molécules de configuration E avec une probabilité proportionnelle à $I_0 cos^2\theta$ où I_0 désigne l'intensité lumineuse incidente et θ l'angle formé entre la direction de polarisation du champ électrique de l'onde incidente et le moment de transition principalement porté par l'axe de symétrie longitudinal de la molécule. Les composés azoïques orientés le long de l'axe de polarisation de la lumière absorberont l'énergie tandis que les autres non. Il s'ensuit une diminution du nombre des molécules favorablement orientées vis-à-vis de l'excitation (*angular hole burning*) et une augmentation progressive des molécules après photoisomérisation, diffusion et relaxation aléatoire, dans une direction perpendiculaire à celle de la polarisation du champ électrique de l'onde incidente où les molécules n'absorbent plus [157].

Cette réorientation statistique s'accompagne de l'apparition d'une biréfringence (anisotropie de l'indice de réfraction) et de dichroïsme linéaire (anisotropie de l'absorption) au sein d'un matériau constitué de molécules azoïques sous leur forme E. Elle s'opère d'autant plus rapidement que les formes E et Z absorbent à la même longueur d'onde ou que l'environnement local est fluide. Pour ce faire, les positions 4- et 4'- (fig. 1.14) sont substituées

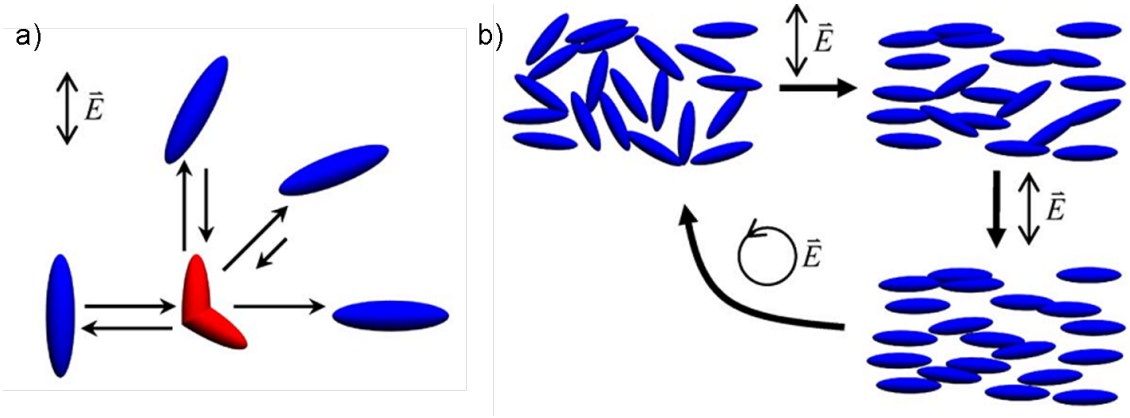


Figure 1.15: Mécanisme de photoorientation des dérivés azoïques. (a) Orientation d'une molécules ; (b) orientation du matériaux à partir d'un matériaux isotrope. L'isotropie peut être restaurée par une irradiation polarisée circulairement [158].

l'une par des groupes électro-donneurs et l'autre par des groupes électro-attracteurs, induisant un fort moment dipolaire au sein de la molécule.

A bien plus grande échelle (micromètre), les matériaux à base de dérivés azoïques exposés à des interférences lumineuses subissent des mouvements de migration de matière photoinduits [88, 133]. Des études ont montré que la déformation induite sur la surface libre d'un film mince de copolymère à base d'un dérivé azoïque le Disperse Red 1 (DR1) suit la variation d'intensité (ou de polarisation) de la lumière incidente. La formation spontanée de ces motifs s'effectue à faible puissance sans ablation ni destruction de la matière. Les matériaux polymères se déforment sur des hauteurs allant du nanomètre au micromètre et à des températures bien inférieures à leur température de transition vitreuse.

Ces réseaux de surface peuvent être fabriqués en une seule étape par un procédé tout optique en projetant sur la surface d'un film de matériau à base de dérivés azoïques une figure de lumière issue de l'interférence de deux faisceaux de lumière cohérents et polarisés [88].

La figure 1.16 présente un montage expérimental type utilisé pour la fabrication de réseau de surface par holographie. Un laser à argon ionisé Ar^+ (absorbé par le matériau à 488 nm ou 515 nm pour l'inscription) est filtré spatialement, collimaté puis séparé à l'aide d'un cube séparateur (beam splitter BS), en deux faisceaux d'égale intensité. Les deux faisceaux, après réflexion sur les miroirs (M_1 et M_2,) sont recombinés à la surface du film pour former une figure d'interférences. La polarisation du laser Ar^+ est rectiligne. Les deux lames demi-onde $\lambda/2$ (wave-plate, WP) combinées à des polariseurs permettent de contrôler la polarisation des faisceaux. L'exposition du film à cette figure d'interférences, selon une polarisation adaptée conduit à la formation des réseaux de surface. L'angle θ formé par les deux faisceaux interférants peut être ajusté pour obtenir la périodicité désirée

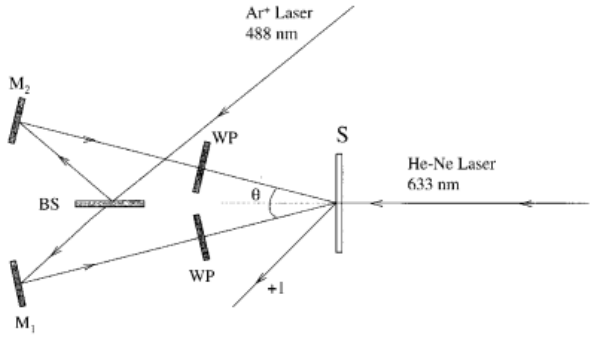


Figure 1.16: Montage expérimental pour l'inscription de réseaux de surface sur des matériaux à base de dérivés azoïques [134].

Λ selon la relation :

$$\Lambda = \frac{\lambda}{2sin\frac{\theta}{2}} \tag{1.2}$$

avec λ la longueur d'onde d'inscription. L'intensité lumineuse est de l'ordre de 50 mW.cm^{-2}. La formation des réseaux est suivie en temps réel par mesure du premier ordre diffracté d'un laser de faible intensité en diffractant un faisceau laser non polarisé de faible intensité (He-Ne, 632,8 nm, 1 mW, $\oslash$= 2 mm) non absorbé par le matériau.

1.3.1.2 Systèmes

L'inclusion d'une unité azoïque et sa capacité d'isomérisation sont cruciales pour la formation de reliefs par migration de matière photoinduite. Les matériaux utilisés sont généralement composés d'un dérivé azoïque et d'une matrice conférant au système ses propriétés mécaniques. Des systèmes à base de polymères dopés sont peu efficaces tandis que des systèmes utilisant des polymères à haut poids moléculaire fortement réticulés forment des reliefs d'à peine quelques nm de hauteurs [159]. Parmi les systèmes les plus étudiés, on trouve des polymères greffés en chaînes latérales par des dérivés azoïques comme le DR1 (fig. 1.17) [88, 133, 134, 160]. Ces matrices sont généralement à base de PMMA ou de polystyrène. Le PMMA est généralement choisi pour ses propriétés de bonne transparence optique, de compatibilité chimique avec les chromophores organiques et d'obtention de films homogènes.

D'autres types de matrice peuvent être utilisés comme les matrices sols-gels [161, 162, 163], ou des polymères cristaux liquides [164, 165, 166]. Ces derniers sont généralement moins efficaces que les systèmes amorphes [158]. Des matériaux moléculaires amorphes se sont révélés très prometteurs pour leur capacité à former des structures plus rapidement que des systèmes polymères amorphes. Les verres monomères offrent un contrôle fin de l'architecture moléculaire par rapport aux matériaux polymères. L'unicité de la structure

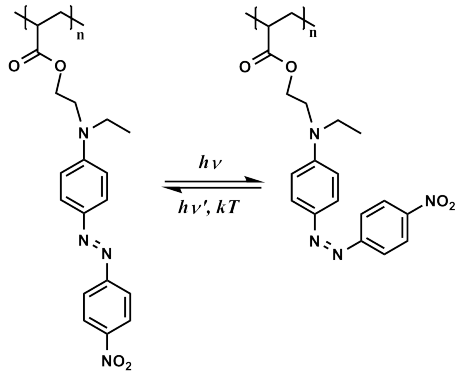


Figure 1.17: Co-polymère greffé polyacrylate-co-DR1 [160].

(pas de distribution en taille) conduit à une meilleure reproductibilité des propriétés. La concentration en unités actives est augmentée du fait de l'absence de dilution dans une matrice. L'amplitude de la migration est donc plus élevée et le système plus réactif. Ces molécules impliquent la présence de groupes encombrants ou "twistés" ou évitant des interactions $\pi - \pi$ et a fortiori la cristallisation du matériaux. La triphénylamine de géométrie non plane est souvent associée à des groupes encombrants comme le fluorényle [167] et le biphényle [168] dont les structures sont représentées à la figure 1.18.

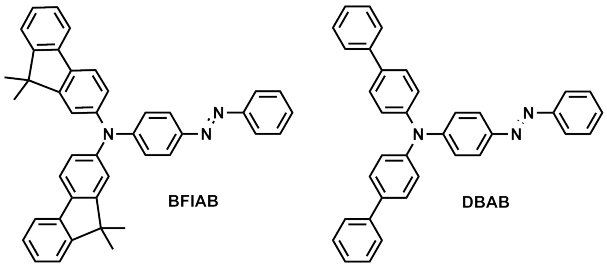


Figure 1.18: Verre monomère organique pour la structuration par migration de matière photoinduite [167, 168].

Du fait de la grande rigidité des cristaux, la formation de réseau par migration de matière photoinduite est difficile à la surface de cristaux de dérivés azoïques mais a cependant été observée [169, 170]. L'amplitude des réseaux dépend de l'orientation des chromophores par rapport à la polarisation. Elle est plus grande quand ceux-ci sont orientés parallèlement à la polarisation (amplitude creux à crête = 450-550 nm) que perpendiculairement (amplitude creux à crête = 100-170 nm).

1.3.2 Observations expérimentales et mécanismes proposés

1.3.2.1 Observations expérimentales

La structuration des surfaces par migration de masse est basée sur une réaction photochimique, c'est-à-dire que la topographie de la surface est une reproduction holographique de la lumière incidente. De nombreuses autres formes peuvent être inscrites dans la matière comme le spot d'un faisceau laser focalisé de forme gaussienne [171], des réseaux multiples ou croisés [172]. L'ampleur de la formation des réseaux de surface, caractérisée par la hauteur de crête à creux et l'efficacité de diffraction augmente avec la puissance d'irradiation jusqu'à atteindre un plateau.

Dans les matériaux amorphes de type polymère ou monomère, le réseau de surface présente un décalage de phase de 180° par rapport à la figure d'interférence. Les creux correspondent aux maxima d'intensité et les crêtes aux minima, la matière fuyant les zones éclairées pour s'accumuler dans les zones sombres. Différentes combinaisons de polarisation peuvent mener à des formations de l'ordre de la centaines à quelques centaines de nanomètres (comparable à l'épaisseur du matériau). En premier lieu, une composante du champ électrique doit être dans la direction du gradient de champ des interférences (perpendiculaire au franges d'interférences) [171]. Une polarisation **s** (champ parallèle aux franges) pour chacun des faisceaux ne conduit qu'à un très faible déplacement de matière (hauteur maximale de quelques dizaines de nanomètres). Grâce à des études de formation de réseaux de surface sous microscope en champ proche (couplage AFM-SNOM), Garrot et al. a montré que pour des matériaux sol-gel sous irradiation lumineuse, un réseau de surface de faible amplitude se forme immédiatement en phase avec la figure d'interférences. Pour une irradiation de polarisation **s**, ce réseau se maintient, mais pour une irradiation de polarisation **p** (perpendiculaire aux franges d'interférence), cette structure s'écroule pour donner lieu à un réseau en opposition de phase et de grande amplitude. Sous irradiation, une expansion de la matière semble se produire résultant de la photoisomérisation, mais sous l'effet de la polarisation **p** dans la direction du gradient de champ électrique des interférences, le mouvement de masse photoinduit est activé [162]. Un motif de polarisation pure peut aussi donner lieu à des réseaux d'amplitude, même si des réseaux de très grande amplitude ont été obtenus en utilisant un faisceau de polarisation circulaire gauche et un faisceau de polarisation circulaire droite [134]. La combinaison de la variation d'intensité et de la polarisation de la lumière structurante augmente considérablement l'efficacité de formation des réseaux.

D'autres propriétés de la matière sont modulées par la formation des réseaux : la biréfringence que nous avons déjà évoquée [150], mais aussi l'orientation des chromophores. Une orientation périodique a été mise en évidence par des études de microscopie Raman qui

ont montré un alignement statistique des chromophores perpendiculairement à la direction de la polarisation locale de la figure lumineuse [173, 174, 175].

La formation des réseaux implique des forces considérables pour que le mouvement de la matière ait lieu sur des distances aussi importantes à l'échelle moléculaire. Pour des systèmes amorphes, l'inscription des réseaux s'effectue à des températures bien inférieures à la température de transition vitreuse du matériau. La répétitivité de cycles d'isomérisation E-Z-E est cruciale pour la formation des structures et il a été évoqué un phénomène d'amolissement ou de plastification sous l'effet de la lumière rendant les polymères localement plus mous mais à basse température. Cette hypothèse a été rejetée car des études portant sur ce photo-amolissement à l'aide de microbalance à quartz [176] et de spectroscopie électromécanique [177, 178] ont montré que la modification de la plasticité sous irradiation ne s'élevait pas à plus de 10% par rapport au matériau non irradié, ce qui est bien insuffisant pour expliquer les mouvements impliqués.

Par ailleurs les propriétés de coeur du matériau restent inchangées. Il est clair que l'isomérisation augmente largement les mouvements moléculaires. Cet effet est appelé l'effet photomécanique.

L'effet photomécanique est relié à la capacité d'un matériau à changer de forme sous irradiation lumineuse et de manière réversible. Les matériaux à base de composés azoïques sont les meilleurs systèmes répondant à cet effet. L'effet photomécanique est défini comme le changement réversible de forme induit chez certaines molécules par absorption de photons, conduisant à une déformation macroscopique et mécanique significative du matériau hôte [144, 179]. La formation de réseaux de surface est certainement due en partie à cette capacité qu'ont les matériaux azoïques à transformer l'énergie lumineuse en énergie mécanique.

1.3.2.2 Mécanismes proposés

L'origine microscopique sous-tendant la formation de réseaux de surface est la photoisomérisation provoquée par l'illumination des unités azoïques constitutives. Du fait de la forte dépendance à la polarisation, le phénomène ne peut pas être la conséquence d'un effet thermique. Depuis sa découverte en 1995, de nombreux groupes se sont attelés à élucider le mécanisme et la force motrice de formation des réseaux de surface. De nombreuses théories ont été proposées, au niveau microscopique comme au niveau macroscopique tentant d'expliquer les dépendances observées vis-à-vis de l'intensité et de la polarisation de la lumière projetée.

Le premier mécanisme proposé par Barrett et al. prend en compte l'expansion de volume dû à la photoisomérisation des unités azoïques et le gradient de pression

interne qui en résulte [159]. Selon la figure d'interférences, des régions à fort taux de photoisomérisation côtoient des zones de faible taux de photoisomérisation. Le gradient de pression apparaît à cause de la photoisomérisation qui nécessite du volume libre. Les régions à haut taux de photoisomérisation sont à une pression interne plus élevée induisant un flux viscoélastique du matériau des zones de haute pression vers les zones de basse pression (des zones éclairées vers les zones sombres) conduisant à un profil sinusoïdal.

La mise en équation de ce modèle a été rapportée en 1998 en utilisant le formalisme de Navier-Stokes pour un flux laminaire d'un fluide visqueux [180]. Les composantes de la vitesse dans le film sont reliées au gradient de pression en définissant les conditions de couches frontières. Un certain nombre d'expériences a pu être modélisé par cette théorie grâce à sa capacité à intégrer la notion de volume libre nécessaire à la photoisomérisation et la viscosité du polymère. De plus elle permet de prédire que les crêtes du réseau sont en opposition de phase avec la figure d'interférence. Cependant celle-ci ne prend pas en compte la dépendance à la polarisation.

Ce modèle a été repris par une équipe japonaise pour laquelle le modèle de mécanique des fluides prend en compte la dépendance en profondeur de la force motrice photoinduite et la distribution des vitesses à la surface du film [181]. Les dynamiques de formation des réseaux sont formulées en fonction de l'épaisseur du film et de la période spatiale des réseaux Λ [182]. Ce modèle s'appuie sur d'autres modèles par rapport à la force motrice pour établir son formalisme.

Au niveau moléculaire, Lefin et al. a proposé un modèle de diffusion anisotrope des composés azoïques. Les auteurs ont étudié les effets d'une migration unidirectionnelle le long de l'axe perpendiculaire à la surface de l'échantillon en comparant le mouvement des molécules à chaque isomérisation à celui d'une chenille [183]. Ce sont ensuite les gradients de concentration des chromophores qui engendrent la diffusion au sein du polymère. Les effets de surface sont donc gouvernés par la diffusion en volume des molécules photoactives. Ce modèle repose sur quatre hypothèses :

- les mouvements de rotation et de translation des molécules sont corrélés ;
- une molécule subissant un cycle d'isomérisation E-Z-E se déplace dans une direction parallèle à la direction de l'axe longitudinal de sa forme initiale E (porteur du moment de transition dipolaire) et le déplacement peut avoir lieu en avant et en arrière de manière aléatoire ;
- l'échelle de temps de la distribution d'orientation des molécules liée à leur cycle de photoisomérisation (0,1 s à quelques secondes) est très inférieure à celle de leur diffusion (environ 10 minutes). La distribution angulaire est donc supposée indépendante du temps.

– enfin, l'intensité lumineuse est supposée suffisament faible pour que la distribution de population de l'isomère E reste isotrope (pas d'orientation du matériau).

L'apparence des réseaux est considérée comme résultant de réseaux de concentration.

Tripathy et al. se réfère au gradient de champ optique appliqué au matériau via la figure d'interférences. A partir de cette figure modulant le champ électrique de la figure lumineuse, il a été suggéré l'intervention de forces d'interactions dipôle permanent/champ électrique et dipôle induit/champ électrique exercé par la lumière sur une unité azoïque [184]. La force alors exercée sur les molécules est exprimée en fonction du champ électrique total et de la polarisation induite par le champ :

$$\overrightarrow{f} = \langle [\overrightarrow{P}(\overrightarrow{r},t).\overrightarrow{grad}]\overrightarrow{E}(\overrightarrow{r},t)\rangle_t \tag{1.3}$$

où $\langle\rangle_t$ est la valeur moyenne au cours du temps, $\overrightarrow{P}(\overrightarrow{r},t) = \varepsilon_0\chi\overrightarrow{E}(\overrightarrow{r},t)$ est la polarisation induite et χ la susceptibilité électrique linéaire du milieu [171]. Les auteurs ont montré que le mouvement de matière est initié par celui d'une couche fine (∼10 nm) à la surface de l'échantillon.

En 2005, Saphiannikova et Neher ont proposé un modèle thermodynamique. Leur hypothèse stipule que sous illumination homogène, un échantillon totalement isotrope peut s'allonger le long de la direction de polarisation pour compenser la diminution de l'entropie résultant de la réorientation photoinduite des chromophores [185]. Une valeur de la tension d'élongation peut être estimée en prenant en compte la dérivée de l'énergie libre par rapport à la déformation de la surface. Cette tension paraît suffisante pour induire une déformation plastique du film polymère. Cette étude constitue une approche alternative à la force motrice régissant ce phénomène. Elle considère d'ailleurs la polarisation de la lumière comme le facteur principal de structuration via l'orientation des chromophores [186].

Les mécanismes proposés pour expliquer le phénomène de migration de la matière sont nombreux. Ils peuvent être regroupés en deux catégories : ceux recherchant l'origine microscopique du phénomène (force motrice) et ceux cherchant à expliciter les conséquences macroscopiques (formalisme et modélisation).

Aucun modèle ne semble satisfaire pleinement toutes les caractéristiques expérimentales et les dépendances observées.

1.3.3 Propriétés et applications

La formation de réseaux de surface offre de nombreuses potentialités. Nous avons déjà vu au début de ce chapitre de nombreuses applications de surfaces structurées et nombre

d'entre elles peuvent être réalisées par structuration photoinduite de matériaux azoïques.

Dans un premier temps, les réseaux de surface photoinduits à base de matériaux azoïques ont permis d'élaborer des objets pour l'optique. Les dimensions choisies pour les réseaux permettent de former des structures aux dimensions voulues pour interagir avec la lumière. Les dérivés azoïques utilisés sont généralement rouges et absorbent donc dans le vert. Ils sont transparents au delà de 600 nm dans le domaine de longueurs d'onde supérieures et peuvent tout à fait être utilisés comme guides d'ondes pour des angles d'incidence et des longueurs d'onde données [155, 187], comme cristaux photoniques [188]. Du fait de la réorientation des unités azoïques lors de la formation du réseau, la polarisation locale est modifiée. Des masques de phase ont pu être élaborés par ce procédé [134, 189]. Le matériau structuré est utilisé comme dispositif optique passif [190].

Des réseaux de surface peuvent aussi être utilisés comme support de topographie modulée. La modulation du support permet de moduler les surfaces des couches supérieures dans des dispositifs électro-optiques comme des cellules photovoltaïques ou des OLED (fig. 1.19). La forme du réseau est communiquée aux couches supérieures de matériaux actifs. Elle permet d'augmenter l'absorption du matériau photovoltaïque à certaines longueurs d'onde en guidant la lumière réfléchie et diffractée sur la surface métallique structurée dans la couche de matériau photovoltaïque [191]. Le même principe de refocalisation permettant de limiter les pertes de lumière sur les côtés est utilisé dans un dispositif OLED [192, 193].

Nous avons longuement développé les méthodes de photolithographie et de moulage qui nécessitent l'emploi de masques et de moules coûteux. Les réseaux peuvent aussi être utilisés comme masques de variation de phase ou d'intensité. Ils donnent lieu à des répliques obtenues sur des matériaux azoïques de même nature [189]. Un réseau de surface obtenu par photomigration de matériaux azoïques monomères amorphes peut constituer un moule original pour la technique de moulage à l'aide d'une réplique (Replica Molding) en PDMS [194]. Cette dernière technique permet d'avoir une structure identique à celle obtenue par holographie mais dans un milieu transparent et non coloré (polycarbonate).

Une autre technique se rapprochant des techniques de photolithographie permet d'obtenir des réseaux dans un milieu transparent et incolore (fig. 1.19). Il s'agit d'un polymère photoréticulable comportant des sites d'interaction non covalente (liaison H). Le polymère est structuré à l'aide de dérivés azoïques interagissant avec la matrice par liaison hydrogène. Une fois la structure inscrite par entraînement suite à la migration photoinduite des unités azoïques, celle-ci est fixée par réticulation puis les unités azoïques sont retirées par lavage par un solvant organique (THF) ne dissolvant pas le polymère photoréticulé (développement) pour donner un matériau transparent non coloré [165].

Hormis les capacités intrinsèques des dérivés azoïques, d'autres propriétés peuvent être

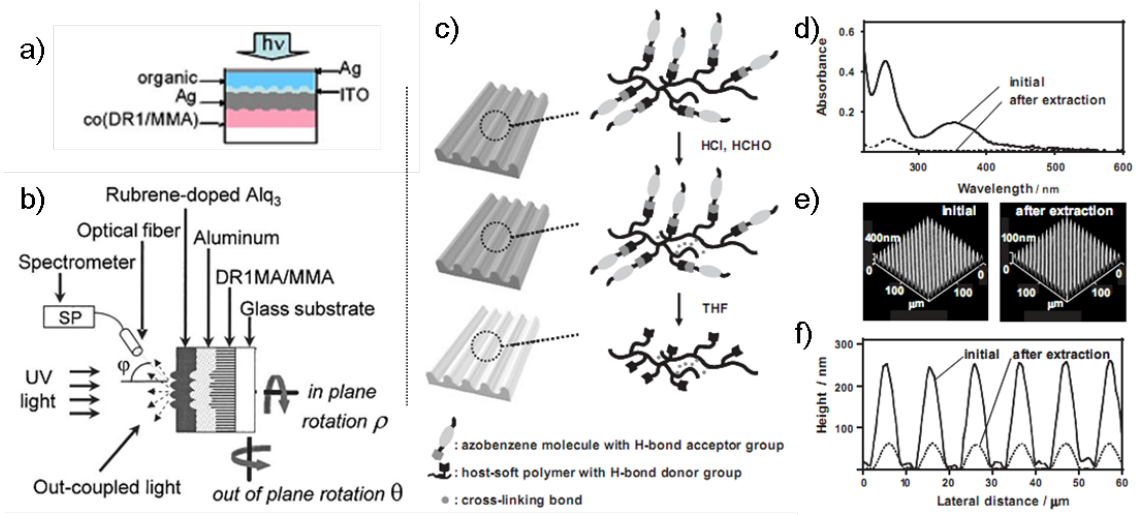


Figure 1.19: (a,b) Structures des dispositifs photovoltaïques et OLED [191, 192] ; (c) principe de photolithographie par formation de réseaux en relief à l'aide de dérivés azoïques ; (d) Spectres d'absorption UV-visibles des films minces avant et après extraction du dérivé azoïque ; (e,f) topographie AFM 3D et profils [165].

couplées à celles des dérivés azoïques pour les moduler spatialement. Les unités azoïques ont déjà été utilisées comme ligands modulant les propriétés magnétiques [195] ou les capacités d'agrégation de nanoparticules d'or fonctionnalisées en surface par des unité azoïques [154].

Une autre propriété comme la fluorescence peut aussi être modulée spatialement en utilisant les propriétés structurantes des unités azoïques et en les couplant avec une unité fluorescente. Ce type de système peut être particulièrement intéressant pour la fabrication de laser DFB où le matériau émissif est structuré et sert de cavité laser résonante. Ceci constituerait un système tout-en-un structurable et émissif. La nature photoréversible de formation des réseaux permettrait d'avoir des lasers accordables en longueur d'onde en fonction du pas du réseau et de la gamme spectrale d'émission du fluorophore.

Nous allons ainsi nous intéresser à la structuration de fluorescence.

1.4 Structuration de la fluorescence

Nous venons d'évoquer dans la partie précédente la structuration de fluorescence. Deux voies majoritaires peuvent être empruntées pour obtenir des motifs fluorescents sur une surface. La première consiste à faire apparaître les motifs fluorescents par fonctionnalisation ou greffage d'entités fluorescentes sur une surface, la deuxième consiste à modifier l'environnement du fluorophore pour jouer sur ses propriétés d'émission. La fluorescence peut ainsi être modulée en énergie ou en intensité.

1.4.1 Par fonctionnalisation ou greffage d'entités fluorescentes

Nous avons pu voir au cours de ce chapitre qu'il existe de nombreuses méthodes de structuration de la matière. La plupart de ces méthodes conduisent à des dispositifs passifs dont la structure est utilisée en vue d'applications ultérieures. Par ailleurs, elles peuvent impliquer des conditions expérimentales « dures » (température élevée, rayonnement UV, ablation laser ou gravure ioniques) risquant de détériorer des composés fluorescents. La plupart des matériaux utilisés sont d'ailleurs non fluorescents.

Un motif de sites réactifs peut être obtenu grâce à des techniques d'impression par transfert (microcontact printing) ou par la formation d'entités réactives par une réaction photochimique via masquage (par analogie avec la photolithographie).

Gonzalez-Campo et al. propose une structuration de fluorescence utilisant la technique d'impression par contact (microcontact printing μCP) [196]. La première étape consiste à venir créer un motif de cyclodextrines (initialement fonctionnalisées par des groupes azides) sur une surface fonctionnalisée par des coumarines comportant une fonction alcyne. Les cyclodextrines déposées préalablement sur le tampon vont réagir avec la coumarine selon une réaction de chimie « clic ». Le triazole formé modifie les propriétés émissives de la coumarine, ce qui entraîne des modulations de fluorescence entre les zones tamponées et celle qui ne le sont pas. Des motifs plus complexes et multicolores peuvent être obtenus par des cycles d'impression et d'imprégnation successifs de solutions de fluorophores, se greffant à la surface par chimie « clic » ou se logeant dans la cavité de la cyclodextrine (fig. 1.20). On pourrait plus simplement déposer des motifs fluorescents par tamponnage direct de fluorophores.

Une différentiation de la chimie de surface peut aussi être obtenue via une réaction photochimique. La réaction photochimique génère une entité réactive ; l'utilisation d'un masque permet ainsi de graver tout un motif sur une surface. Les zones irradiées peuvent alors constituer des sites de greffage d'entités fluorescentes via des liaisons covalentes (chimie "clic") [197, 198] ou via des interactions faibles ou électrostatiques (protéines fluorescentes) [199].

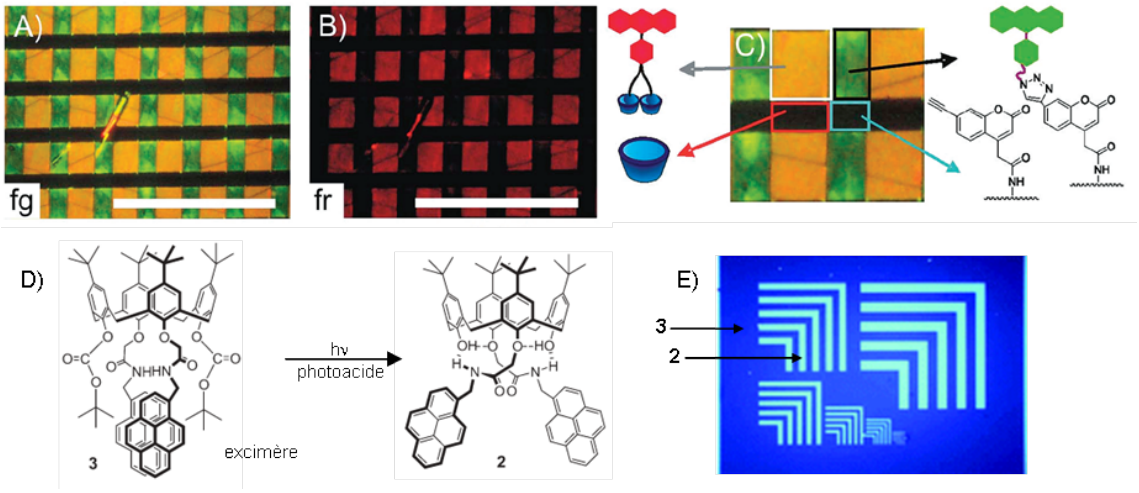


Figure 1.20: Formation de structure 2D par réaction chimie et photochimique. Images par microscopie de fluorescence de motifs multicolores, excitation bleue (A), excitation rouge (B), molécules définissant la chimie de surface (C) [196] ; Réaction de photoclivage activée par un photoacide (D), image par microscopie optique des motifs (E) [200].

L'utilisation de groupes photolabiles comme le groupe *ortho*-nitrobenzyle lié à un fluorophore permet de faire apparaître ou disparaître la fluorescence après irradiation UV. L'irradiation provoque la réorganisation cyclique de l'*o*-nitrobenzyle en un dérivé acide carboxylique. Cette réorganisation entraine la rupture de la liaison covalente entre le groupe *o*-nitrobenzyle et une entité fluorescente qui voyait son émission éteinte (*quenchée*) par un transfert d'électron photoinduit vers le groupe *o*-nitrobenzyle. Cette réaction photochimique conduit ainsi à une réapparition de la fluorescence du fluorophore [201, 202, 203]. Alvarez et al. ainsi que Driscoll et al. ont utilisé cette technique pour créer des motifs fluorescents [199, 198].

Les méthodes photochimiques conduisent à des motifs fluorescents très contrastés et parfois multicolores. Cependant, ces méthodes nécessitent également de nombreuses étapes d'imprégnation et de lavage pour générer le motif fluorescent et l'utilisation de nombreux composés différents est susceptible d'entraîner une ségrégation.

1.4.2 Par la modification de l'environnement du fluorophore

Nous venons d'évoquer la formation de motifs fluorescents par greffage de fluorophores sur une surface non fluorescente.

La structuration de fluorescence peut avoir lieu à partir de matériaux fluorescents (polymères dopés par exemple) en modifiant l'environnement des fluorophores contenus dans ce matériau. La fluorescence peut être modulée de deux façons : soit en modifiant la longueur d'onde d'émission, soit en modulant l'intensité d'émission. Nous allons développer

au cours de cette partie ces deux aspects en nous focalisant sur une modification de l'état excité de l'entité émissive par formation d'agrégats ou d'excimères et sur le couplage d'entités fluorescentes avec des composés photochromes avec des fluorophores.

1.4.2.1 Modification de la longueur d'onde d'émission

La longueur d'onde d'émission d'un composé dépend souvent de son environnement et de son état physico-chimique. Nous allons développer deux exemples pour lesquels des motifs fluorescents sont obtenus grâce à des différences d'énergie entre les configurations et/ou l'environnement chimique d'une même espèce fluorescente.

Le pyrène est connu pour former des excimères par interactions $\pi - \pi$ entre deux fluorophores. Sous forme de monomère, le pyrène émet autour de 400 nm et sous forme d'excimère autour de 470 nm. Très récemment Kim et al. a montré la structuration de fluorescence par destruction photochimique d'un excimère formé entre des pyrènes portés par un calixarène [200]. Les groupes *t*-Boc encombrés favorisent la formation d'excimère du pyrène ; le photoclivage acide des groupes *t*-Boc éloigne les deux pyrènes et détruit l'excimère (fig. 1.20). Un motif émissif bicolore peut facilement être obtenu par irradiation au travers d'un masque provoquant cette réaction photochimique dans des zones déterminées.

Gao et al. a proposé une méthode intéressante pour obtenir des motifs fluorescents bicolores par photoblanchiment sélectif [204]. Le fluorophore (3-(9-antrhyl)pyrazole ANP) est déposé sur un film mince de PMMA. Pendant une période d'incubation, le fluorophore diffuse dans la couche de PMMA. Il en résulte un système bicouche constitué pour la couche inférieure d'un film de PMMA dopé par l'ANP et pour la couche supérieure d'une couche de fluorophores d'ANP pur sous forme d'agrégats. Le fluorophore ne présente pas le même spectre d'émission ni la même résistance au photoblanchiment en solution solide dans le PMMA ou sous forme d'agrégat. Par irradiation à 370 nm à travers un masque, la couche d'agrégats est dégradée et perd ses propriétés émissives, laissant apparaître l'émission de la couche de PMMA dopé. Il apparaît alors un motif bicolore où l'émission de la couche de PMMA dopé et l'émission de la couche d'agrégats s'alternent.

Les deux méthodes proposées donnent des motifs fluorescents contrastés basés sur la variation de l'énergie de l'état émissif en fonction de l'environnement du fluorophore. Cette structuration n'est cependant pas réversible. Comme nous l'avons déjà vu dans la partie « Application au stockage optique de l'information partie 1.1.5 », les composés photochromes peuvent servir à structurer la fluorescence et ce de manière réversible.

1.4.2.2 Modulation de l'intensité de fluorescence

La formation de motifs fluorescents peut aussi s'effectuer à partir de composés photochromes associés à des composés fluorescents ou intrinsèquement fluorescents.

Sous l'action de la lumière, une molécule photochrome A se transforme en une nouvelle espèce B s'accompagnant de la modification du spectre d'absorption. Cette réaction est réversible (fig. 1.21).

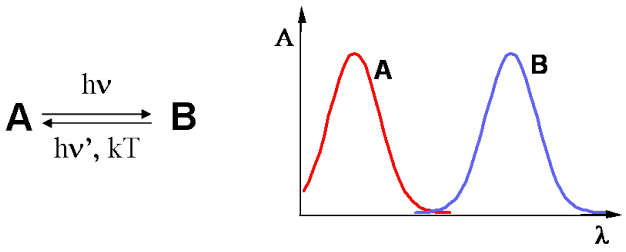


Figure 1.21: Principe du photochromisme moléculaire

Les composés photochromes sont séparés en deux classes. Les photochromes de type T : la forme B n'est pas stable thermiquement et relaxe vers la forme A. On classe principalement dans cette catégorie les spiropyranes, les spiroxazines, et les dérivés azoïques. Les photochromes de type P : la forme B est stable thermiquement. Le retour vers la forme A n'a lieu que par voie photochimique. Ce système est bistable. Les systèmes les plus connus sont les diaryléthènes, les fulgides, des dérives polycycliques π-conjugués comme les chromènes [139].

La structuration de fluorescence à base de dérivés photochromes s'appuie sur différents concepts. Soit le composé photochrome est intrinsèquement fluorescent sous l'une de ses deux formes, soit il est entouré de fluorophores, auxquels il peut être lié de manière covalente [205]. Ces entités photochromes se présentent généralement sous la forme diluée dans une matrice polymère de PMMA. Bien que les principes de fonctionnement de ces systèmes soient différents, la structuration de fluorescence revient à éteindre (ou allumer) graduellement la fluorescence de l'entité fluorescente. L'intensité de fluorescence est reliée à la concentration en unités fluorescentes actives.

Le système doit donc répondre à deux critères de stabilité :

- le système doit être stable dans le temps. Après structuration du matériau par transformation du composé photochrome, celui-ci doit rester sous cette forme à température ambiante. Les photochromes de type P sont préconisés.
- le système doit être stable vis-à-vis de la lecture de la fluorescence. La lumière excitatrice d'adressage ne doit pas provoquer la réaction retour.

Parmi certains des systèmes déjà présentés, des dérivés des spiroxazines peuvent présenter sous leur forme ouverte un système π conjugué étendu, ce qui provoque à la fois un changement de couleur et l'apparition de fluorescence [45]. La réaction photochrome d'ouverture du cycle est effectuée par irradiation plein champ à un photon au travers d'un masque

ou par irradiation à deux photons. D'autres systèmes utilisent des rhodamines photochromes [206] ou un système dimérisable impliquant une réaction de cycloaddition [2+2] photochimique qui provoque le retour à l'aromaticité et donc l'apparition de fluorescence lors de la rupture du cycle [46].

Ces systèmes sont stables dans le temps et répondent donc au premier critère de stabilité mais la lecture de la fluorescence s'effectue dans la bande d'absorption de plus basse énergie (responsable de la couleur) de la forme colorée. Elle risque malheureusement de provoquer la réaction retour entraînant un effacement de la structure et par conséquent de l'information.

Une autre alternative permet de limiter cet effet. Il s'agit de réaliser un matériau photochrome dopé en composés fluorescents [48]. Ces composés ont été choisis de manière à ce que le composé photochrome sous sa forme fermée absorbe l'émission du fluorophore et que les spectres d'absorption du composé photochrome et du fluorophore ne se superposent pas. La fluorescence et la réaction photochrome peuvent être adressées sélectivement (fig. 1.22).

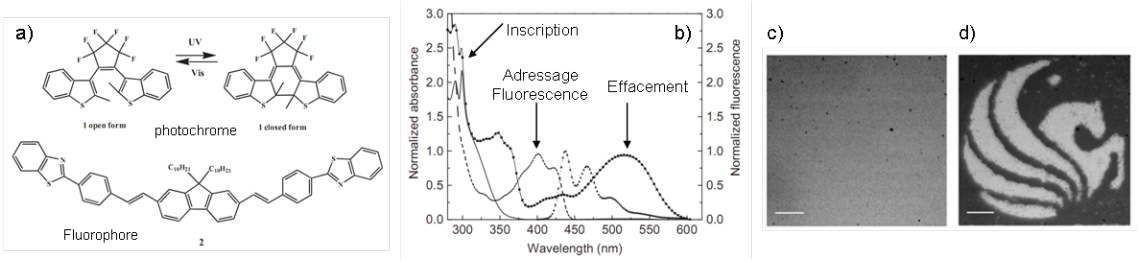


Figure 1.22: Composés photochrome et fluorescent dilués dans une matrice polymère : représentation graphique des molécules (a), spectres d'absorption et d'émission (b), image avant enregistrement (c) et après enregistrement (irradiation à 254 nm) (d) [48].

Une autre approche consiste à lier de manière covalente un composé photochrome non fluorescent intrinsèquement et une entité fluorescente. Depuis le début des années 2000, le groupe de M. Irie s'est attelé à coupler des composés fluorescents à des diaryléthènes connu pour avoir une faible fatigabilité vis-à-vis des cycles d'irradiation ($\sim 10^6$-10^7) et l'existence de deux états stables adressables par la lumière. L'état « éteint » correspond à la forme fermée du photochrome et l'état « allumé » correspond à la forme ouverte. A la différence de systèmes intrinsèquement fluorescents, l'instabilité du système à la lecture n'est pas due directement à une excitation dans la bande d'absorption de l'espèce fermée, mais à un transfert d'énergie provenant de l'émission du fluorophore vers le photochrome provoquant ainsi la réouverture de la forme cyclisée (fermée). Au cours du temps, qu'il soit lié ou non au fluorophore, le photochrome revient à son état initial avant irradiation.

L'utilisation d'un espaceur non conjugué a permis d'accroître la stabilité du système vis-à-vis de la lecture et d'augmenter également l'efficacité d'écriture en limitant une

désactivation électronique du diaryléthène excité vers le fluorophore plus bas en énergie à l'état excité [207, 208, 209, 210]. Ce dernier système est le plus stable à la lecture parmi tous les systèmes décrits ; néanmoins, graduellement, une fluorescence réapparaitra par simple lecture et réouverture des cycles là où elle avait été éteinte.

L'utilisation de composés photochromes présente le grand avantage d'utiliser la lumière comme seule source d'activation. C'est un procédé en une seule étape d'exposition, sans contaminant chimique. Malgré des longueurs d'onde et des puissances d'irradiation différentes pour la structuration basée sur la réaction photochrome et l'adressage de la fluorescence, les systèmes que nous venons de décrire ne répondent pas au deuxième critère de stabilité.

Les dérivés azoïques sont aussi des composés photochromes. Les coupler avec une unité fluorescente est cependant un défi à relever puisqu'ils sont connus pour être une ≪ pompe à photons ≫. Nous pouvons cependant utiliser leurs propriétés de migration de matière photoinduite pour moduler la fluorescence. Cette méthode de structuration est aussi un procédé tout optique à la fois dénuée de contaminants chimiques et réversible.

Le concept réside dans la combinaison des propriétés de structuration des matériaux azoïques avec l'émission du matériau. Les composés azoïques n'étant pas intrinsèquement fluorescents, il faut donc associer des entités fluorescentes à un matériau azoïque. L'unité fluorescente doit être reliée au matériau azoïque (liaison covalente, liaison hydrogène) pour être entrainée lors de la migration de matière photoinduite. La migration de matière permet d'accumuler de la matière riche en fluorophore au niveau des crêtes, correspondant ainsi aux maxima d'intensité de fluorescence.

A la figure 1.23 est schématisé le principe de structuration à l'aide de dérivés azoïques.

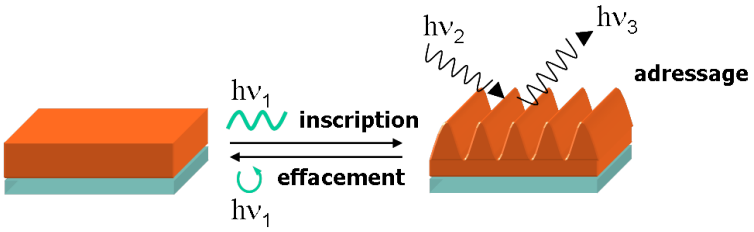


Figure 1.23: Principe de structuration de fluorescence à l'aide de dérivés azoïques.

Les systèmes bifonctionnels sont totalement discernables et à condition de choisir judicieusement le fluorophore et le composé azoïque chacun peut être excité dans une gamme spectrale distincte. La phase d'écriture met en jeu la formation de réseaux de surface par excitation sous lumière intense et polarisée des unitées azoïques. Ces réseaux sont stables à température et sous lumière ambiantes. La phase de lecture implique quant à elle l'excitation des fluorophores dans une zone où les composés azoïques absorbent peu ou pas. La

faible densité d'énergie et le caractère isotrope de la lumière excitatrice ou de la lumière émise n'entraînent aucune destruction du réseau de surface. De cette manière, les deux critères de stabilité dans le temps et à l'adressage sont assurés.

Chen et al. a proposé un système supramoléculaire basé sur un polymère fonctionnalisé par des dérivés azoïques et des fluorophores interagissant de manière non covalente. Les dérivés azoïques entrainent par migration de matière photoinduite la matrice et par là même, les fluorophores [211]. Les maxima d'intensité de fluorescence correspondent aux zones de plus grande amplitude où les fluorophores se sont accumulés.

Nous nous sommes appuyés sur ce principe pour élaborer des matériaux bifonctionnels combinant une unité azoïque et une unité fluorescente, conférant au matériau des propriétés de photochromisme, de migration de matière photoinduite et de fluorescence. Plusieurs systèmes avaient déjà été élaborés au laboratoire [212, 213]. Il s'agissait de deux système différents dont le premier s'appuie sur le concept précédemment développé. Un composé bifonctionnel combinant une entité azoïque dérivé du Disperse Red 1 et une entité fluorescente de type squaraine ont été reliés de manière covalente [212]. Le deuxième système était basé sur un principe légèrement différent. Une couche de matériau fluorescent était recouverte d'une couche de composés azoïques structurée par holographie. La variation d'épaisseur de la couche de matériau azoïque servait alors de simple masque vis-à-vis de la fluorescence émise par la couche fluorescente et lue au travers de la couche azoïque [213]. Ce travail de thèse s'inscrit précisement à la suite de ce projet.

Chapitre 2

Elaboration de matériaux photo-actifs bifonctionnels

2.1 Ingénierie moléculaire

Notre objectif est d'élaborer de nouveaux matériaux pour structurer la fluorescence par la lumière et de manière réversible. Nous avons choisi de nous intéresser à des systèmes photostructurables – les dérivés azoïques – et fluorescents à l'état solide. Deux systèmes ont déjà été développés au laboratoire, suivant deux principes différents de structuration 3D de la fluorescence (fig. 2.1).

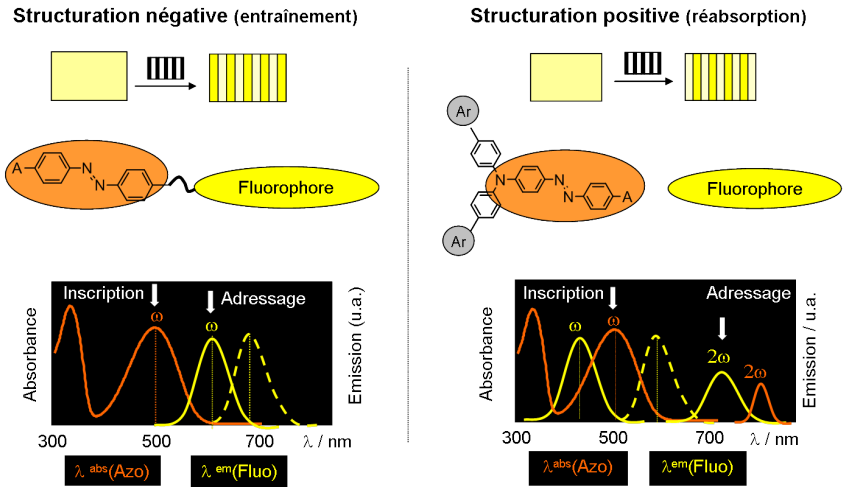


Figure 2.1: Principe de structuration de fluorescence à l'aide de dérivés azoïques.

Le premier principe est un mode de **structuration par entraînement** où un composé azoïque est lié à une fluorophore de manière covalente. Par une structuration par holographie, la modulation de la fluorescence provient d'une accumulation/déplétion en composé azoïque et a fortiori fluorescent. Les zones d'accumulation de matière (crêtes) correspondent aux franges sombres de la figure d'interférence. Par analogie avec les techniques de photolithographie, on peut parler de **structuration négative** dans le sens où les zones irradiées conduisent à une diminution de la fluorescence par migration vers les zones sombres des dérivés bifonctionnels [212].

Le deuxième principe est un mode de **structuration par réabsorption** [213]. C'est un système bicouche où une couche de composés fluorescents est recouverte par une couche de composés azoïques photostructurables. Les composés sont choisis de manière à ce que le spectre d'émission du composé fluorescent et le spectre d'absorption du composé azoïque se recouvrent partiellement. La structuration par holographie de la couche supérieure azoïque conduit un film d'une épaisseur variable (crêtes et creux) et de ce fait d'absorption plus ou moins grande. Au niveau des crêtes, la couche de composé azoïque est épaisse et réabsorbe entièrement les photons émis par la couche fluorescente. Au niveau des creux la couche de composé azoïque est plus faible et ne réabsorbe que partiellement les photons

émis par la couche fluorescente. Lors d'une structuration par holographie, les zones de crêtes correspondent aux franges sombres de la figure d'interférence. Par analogie avec la photolithographie, on parle de **structuration positive** car l'émission de fluorescence la plus importante correspond aux zones irradiées.

Ces deux concepts s'appuient sur des systèmes différents. Pour le premier, il s'agissait d'une molécule bifonctionnelle comportant un dérivé du Disperse Red 1 (DR1) pour la partie azoïque lié de manière covalente à un fluorophore de type squaraine [212]. La fluorescence était maximale dans les zones où le composé « azo-fluo » se trouvait en plus grande quantité. Ce système suit le principe de structuration négative ou par entraînement. Pour une structuration par holographie, les zones les plus fluorescentes correspondaient aux crêtes du réseau de surface et ainsi aux franges sombres de la figure d'interférences. Ce système était bien fluorescent ($\phi_f = 0{,}31$) en solution, nous laissant espérer une bonne sensibilité à la lecture, mais le composé s'agrégeait facilement par interaction $\pi - \pi$ du fait du caractère aromatique étendu de la partie squaryle. Il n'a pu être utilisé à l'état solide que sous forme de dopant dans des films polymères (PMMA) à raison de 1% en masse. Le système manquait alors de contraste en émission et de persistance des structures dans le temps (très faible amplitude des SRG dans les polymères dopés et diffusion des entités dans la matrice).

Le deuxième système développé était un système bicouche [213]. Les composés utilisés étaient des petites molécules aux propriétés amorphes formant des films non dopés homogènes et non diffusifs. Deux composés ont été employés : un composé fluorescent à l'état solide et un composé azoïque répondant bien à la structuration par migration de matière photoinduite [214]. Les composés fluorescent et azoïque ont été évaporés successivement l'un sur l'autre pour conduire à un dispositif bicouche. La couche supérieure azoïque a été structurée par holographie. L'émission de la couche fluorescente inférieure était réabsorbée de manière prépondérante là où les entités azoïques avaient migré sous irradiation (c'est-à-dire au niveau des crêtes du réseau). Il s'agissait d'une structuration positive où les zones illuminées correspondaient aux maxima d'intensité de fluorescence. Les images obtenues par microscopie confocale présentaient un bon contraste de fluorescence, une totale stabilité topographique à température et lumière ambiantes. La mise en forme était cependant relativement lourde du fait des évaporations successives des deux couches.

Ces études préliminaires nous ont amenés à améliorer les propriétés des composés bifonctionnels utilisables en structuration négative (fig. 2.3). Nous avons adopté l'utilisation de verres monomères pour plusieurs raisons :

- une purification aisée (à la différence des polymères),
- une structure bien définie,

– de meilleures performances qu'en matrice polymère pour la formation de réseaux de surfaces,
– des méthodes de mise en forme plus diversifiées (spin-coating, évaporation sous vide),
– une reproductibilité des propriétés du fait de l'unicité structurale des composants,
– une densité élevée en chromophores offrant une réponse plus grande par rapport à des stimuli extérieurs.

Au regard des deux systèmes étudiés précédemment, nous avons développé des systèmes de type verres monomères alliant des propriétés de fluorescence et de migration de matière photoinduite (fig. 2.2). Ce système comprend :

– une unité azoïque responsable des propriétés de photochromisme et de migration de matière photoinduite,
– une unité fluorescente donnant lieu à de la fluorescence à l'état solide,
– une structure encombrée à l'origine des propriétés amorphes.

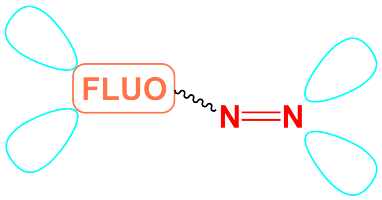


Figure 2.2: Entité modèle précurseur de verres monomères bifonctionnels pour la photostructuration de fluorescence.

Nous avons conservé le motif triphénylamine combiné au motif *tert*-butylbiphényle reconnu pour former des matériaux amorphes [215].

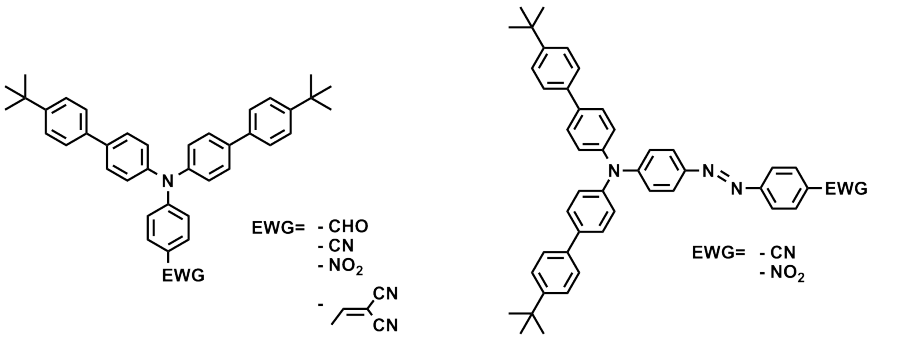


Figure 2.3: Familles de composés fluorescents et azoïques précurseurs de verres monomères

2.1.1 Critères spectroscopiques

L'élaboration de composés azoïques et fluorescents obtenus en liant un fluorophore à une unité azoïque n'est pas sans enjeu lorsque l'on connaît la réaction compétitive ultra-rapide de photoisomérisation des dérivés azoïques. La réaction de photoisomérisation E $\longrightarrow$ Z de ces dérivés s'opère en quelques picosecondes et désactive ainsi très facilement par transfert d'énergie toute entité portée dans un état excité plus énergétique et proche spatialement.

Deux stratégies s'offrent à nous : l'éloignement des deux entités pour limiter par un effet de distance le transfert d'énergie et ainsi l'extinction (*quenching*) de fluorescence et/ou l'utilisation d'un fluorophore avec un spectre d'émission largement déplacé vers le rouge pour limiter, voire éliminer son recouvrement spectral aves les bandes d'absorption de l'unité azoïque ($\lambda_{abs}(azo) = 420 - 510$ nm , $\lambda_{em}(fluo) > 500$ nm)(fig. 2.4).

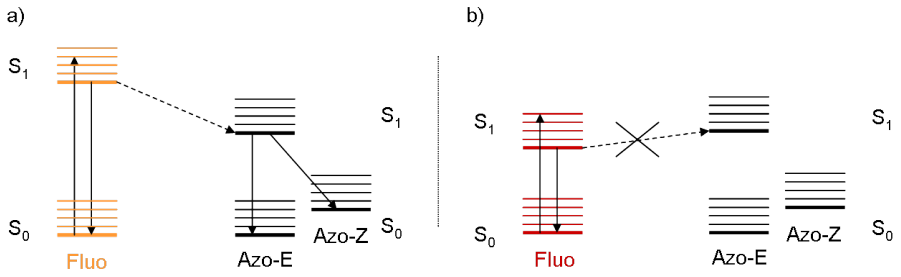


Figure 2.4: Principe du déplacement bathochrome de l'émission.

2.1.2 Choix de l'espaceur

Le choix de l'espaceur repose sur quatre critères :

- il doit être **saturé**, pour assurer une isolation électronique suffisante et limiter la probabilité d'extinction de fluorescence par un mécanisme d'échange électronique intramoléculaire (mécanisme de Dexter),
- **allongé**, pour éloigner les deux entités et limiter quenching de fluorescence par transfert d'énergie par résonance (mécanisme de Förtser),
- **rigide** : une longue chaîne alkyle ne conviendrait pas, le repliement de la molécule pourrait conduire à une espèce non radiative par formation d'adduit intramoléculaire de type π entre les unités azoïque et fluorescente ;
- **volumineux** afin de renforcer les propriétés amorphes et de créer du volume libre nécessaire à la photomigration.

Ces réflexions nous ont conduits vers des structures rigides comme l'adamantyle [210, 216, 217], les carboranyles [218], les triptycényles et anthryles [219].

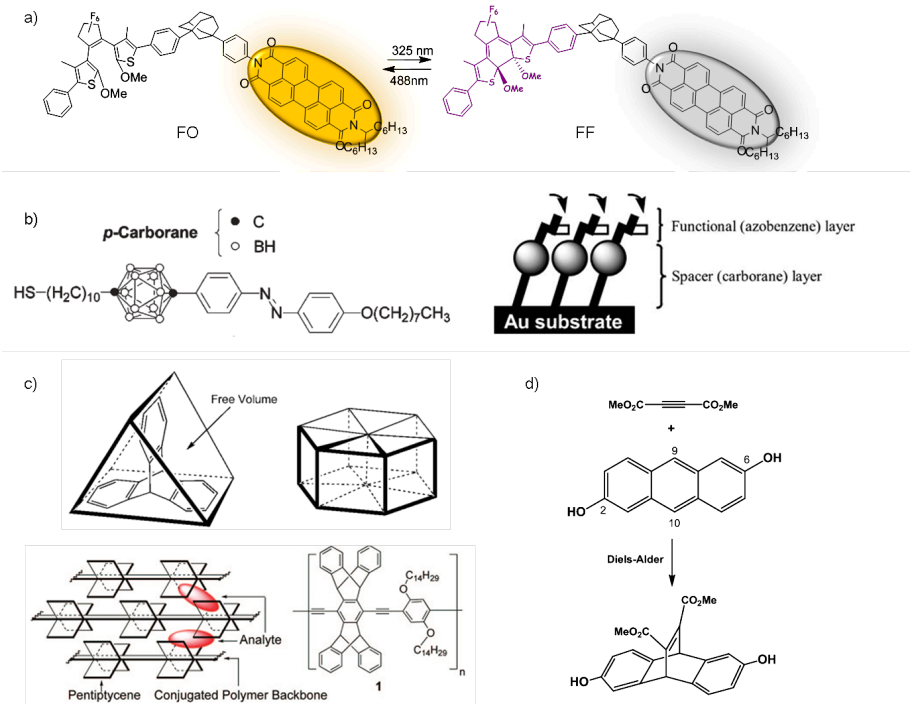


Figure 2.5: Espaceurs de type adamantyle (a), carboranyle (b), triptycényle (c) et anthryle (d) [210, 218, 219].

L'espaceur de type adamantyle utilisé par Irie et al. (fig. 2.5 a) a permis de disposer de deux états discrets d'un système fluorophore/diaryléthene. Il jouait d'abord le rôle d'isolant électronique entre les deux entités fluorescente et photochrome, mais surtout il éloignait les deux entités l'une de l'autre et fixait leur position l'une par rapport à l'autre (cf. facteur d'orientation κ^2 dans le formalisme de Förster pour le transfert d'énergie au chapitre 3 partie 3.2.1). En considérant le sens gauche-droite où l'on passe de la forme ouverte à la forme fermée du diaryléthène, la présence de l'espaceur empêche un transfert d'énergie du diaryléthène vers le fluorophore et permet de ce fait d'obtenir une bonne efficacité de cyclisation. Dans l'autre sens, l'éloignement de deux entités empêche la réouverture du cycle par transfert d'énergie du fluorophore au diaryléthène sous sa forme fermée [208, 210, 216, 217].

L'adamantyle a bien rempli son rôle d'isolant électronique et spatial. Cependant l'adamantyle est cristallogène et ne peut donc pas convenir pour les applications souhaitées avec des systèmes amorphes.

Ito et al. a développé un espaceur de type carboranyle afin de créer du volume libre au niveau de couche auto-assemblées sur des surfaces d'or (fig. 2.5 b) [218]. Les monocouches auto-assemblées sont généralement très denses, mais l'encombrement apporté par le carboranyle évite l'agrégation des unités azoïques grâce à la formation de couches moins denses.

L'introduction de cet espaceur apportant du volume libre a permis la photoisomérisation contrôlée de dérivés azoïques placés au bout des chaînes alkyles formant la monocouche.

Le carboranyle apporte du volume libre au système, cependant il est comme l'adamantyle de très petite taille (environ 5 Å). Un calcul du rayon de Förster du couple formé par tBuCN dans le rôle de l'accepteur et fNO_2 dans le rôle du donneur d'énergie a donné une estimation de 16 Å. Dans l'optique d'utiliser ces deux composés pour former des systèmes bifonctionnels, un espaceur de plus grande taille est nécessaire. Nous nous sommes alors tournés vers des molécules de plus grande taille.

Le triptycène est une molécule connue pour créer un important volume libre de par sa structure (fig. 2.5 c). Swager et al. utilise largement des dérivés du triptycène pour organiser les chaînes polymères au sein du matériau et créer des matériaux organiques poreux favorisant la diffusion de vapeurs de TNT et de DNT pour signaler la présence de mines anti-personnelles. Le triptycène et ses dérivés sont aussi connus pour limiter l'empilement dans des cristaux moléculaires [219]. Des adduits d'anthryle, obtenus par une réaction de Diels-Alder sur les positions 9,10- de l'anthracène présentent une structure voisine de celle du triptycène (fig. 2.5 d). Elles confèrent ainsi un encombrement et un volume libre important.

Les espaceurs de types adamantyle et carboranyle ont été rejetés pour leur petite taille et les propriétés cristallogènes du premier. Nous avons alors choisi d'utiliser un espaceur de type adduit d'anthryle. La distance entre les positions 2- et 6- à été estimée à 14 Å ce qui se rapproche plus de la distance souhaitée entre l'unité fluorescente et l'unité azoïque pour limiter les transferts d'énergie.

2.1.3 Choix des fluorophores

Les conditions de fluorescence à l'état solide et de propriétés amorphes nous confortent dans l'utilisation des fluorophores de type triphénylamines encombrées substituées par des groupes électro-attracteurs développés au laboratoire [220]. Parmi ceux-ci, nous nous intéressons aux composés présentant les groupes électro-attracteurs $-NO_2$ (fno2) et dicyanovinylène (fvin). En film mince non dopé, leur émission est largement déplacée vers le rouge ($\lambda^{em}_{max}(fno2)$ = 600 nm, $\Delta\nu_{1/2}$= 110 nm et $\lambda^{em}_{max}(fvin)$ = 630 nm, $\Delta\nu_{1/2}$= 90 nm) par rapport à l'absorption du dérivé azoïque (tBuCN) ($\lambda^{abs}_{max}(tBuCN)$ = 480 nm, $\Delta\nu_{1/2}$= 110 nm). Nous avons par ailleurs synthétisé un fluorophore supplémentaire avec un groupement électro-attracteur plus fort, l'acide thiobarbiturique (fbarbi) qui émet à 680 nm.

Nous avons élaboré une première série de films minces de PMMA dopés à 6% en composés fluorescents (fno2, fvin et fbarbi) et une seconde série dopée à 6% en composés fluorescents et 6% en composé azoïque (tBuCN) (fig. 2.6). Des mesures de fluorescence nous

montrent que plus l'émission est déplacée vers le rouge, plus les systèmes azo+fluo sont émissifs. Cette évolution provient d'une diminution de fluorescence par transfert d'énergie intermoléculaire suite à des recouvrements des spectres d'émission des fluorophores et d'absorption de l'unité azoïque de plus en plus faibles. Ceci nous montre bien que le déplacement bathochrome des spectres d'émission des fluorophores par rapport au spectre d'absorption de l'unité azoïque peut fournir des systèmes bifonctionnels plus émissifs.

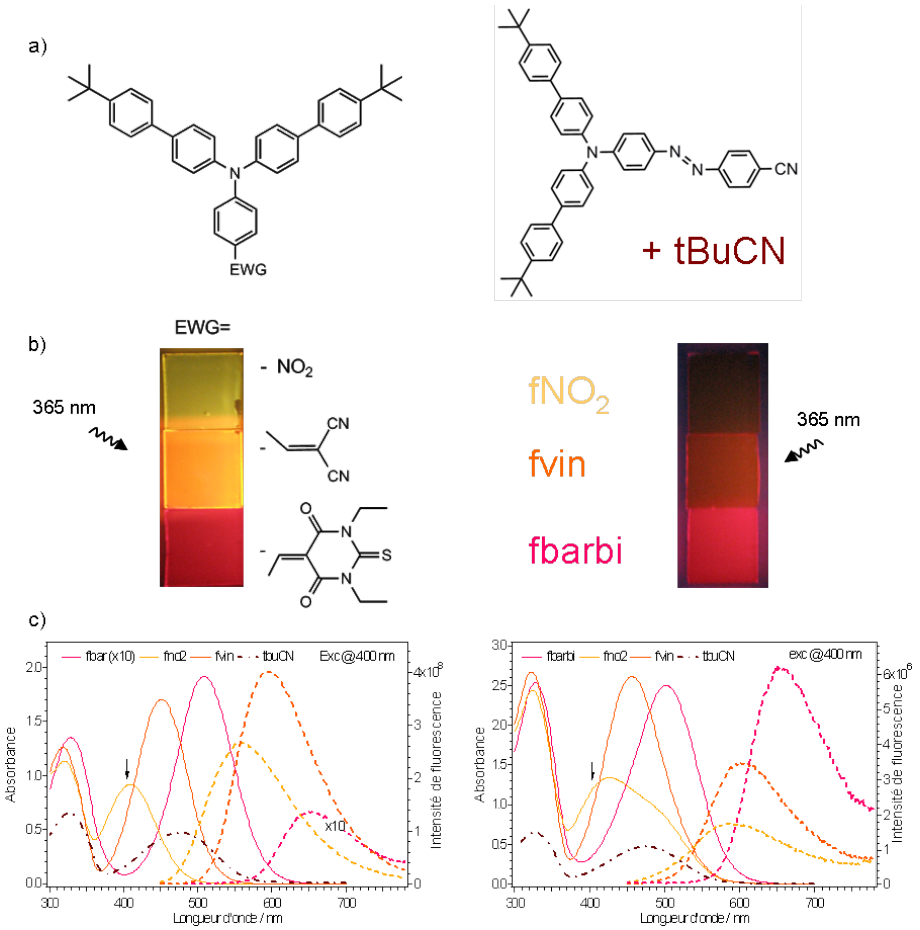


Figure 2.6: Déplacement bathochrome de l'émission du fluorophore : (a) structures des fluorophores (à gauche) et du composé azoïque (à droite), (b) photographie de film PMMA dopé à 6% en masse en fluorophore (à gauche) et en fluorophore et azo (à droite) irradié sous lampe UV, (c) spectres d'absorption et d'émission UV-visible des films.

Le fluorophore portant le groupe thiobarbiturique apparaît être le plus adapté, mais il cristallise et ne semble pas très stable à la lumière. Nous allons donc développer des fluorophores présentant des groupes électro-attracteurs forts comme –NO_2 et dicyanovinylène.

2.1.4 Stratégie de synthèse

Nous avons choisi un espaceur présentant des fonctions phénol pouvant évoluer en fonction ester.

Le composé azoïque doit conserver un caractère push-pull. Nous pouvons remplacer le groupe cyano du dérivé azoïque modèle tBuCN par un groupe carboxy. Le caractère électro-attracteur est conservé.

De la même manière, nous devons ajouter au composé fluorescent un "bras" qui servira d'accroche au système azoïque. Le choix de ce bras est motivé par plusieurs critères :

- le composé fluorescent doit conserver ses propriétés d'absorption et d'émission dans le visible, l'état à transfert de charge amino→groupe électro-attracteur responsable de l'émission doit être peu affecté ;
- la fonctionnalisation au niveau des biphényles est écartée pour des raisons stériques et synthétiques ;
- il doit être engagé dans une fonction ester.

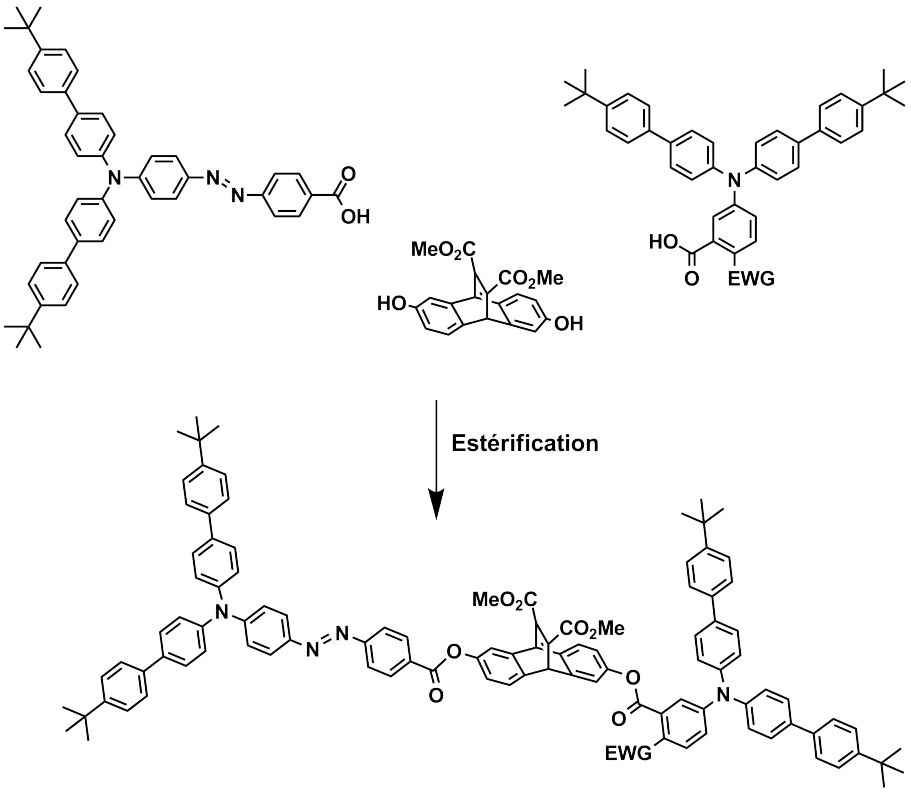


Figure 2.7: Synthèse du composé bifonctionnel comportant l'espaceur.

Pour ces trois raisons, nous avons donc choisi de fonctionnaliser le cycle aromatique substitué par un groupe électro-attracteur en position *méta* du groupe amino. La position *méta* n'est pas conjuguée avec le groupe amino par effet mésomère. Cette position amplifie

l'effet de transfert de charge à la différence de la position *ortho* qui peut créer un transfert de charge compétitif (confirmé par des calculs DFT). Comme deux types de composés bifonctionnels seront élaborés (avec et sans espaceur), un bras présentant une fonction acide permet de coupler le fluorophore sur le composé comportant l'espaceur (fig. 2.7) tandis qu'un bras présentant une fonction alcool aboutira au couplage direct entre le fluorophore et le composé azoïque (composé sans espaceur) (fig. 2.8).

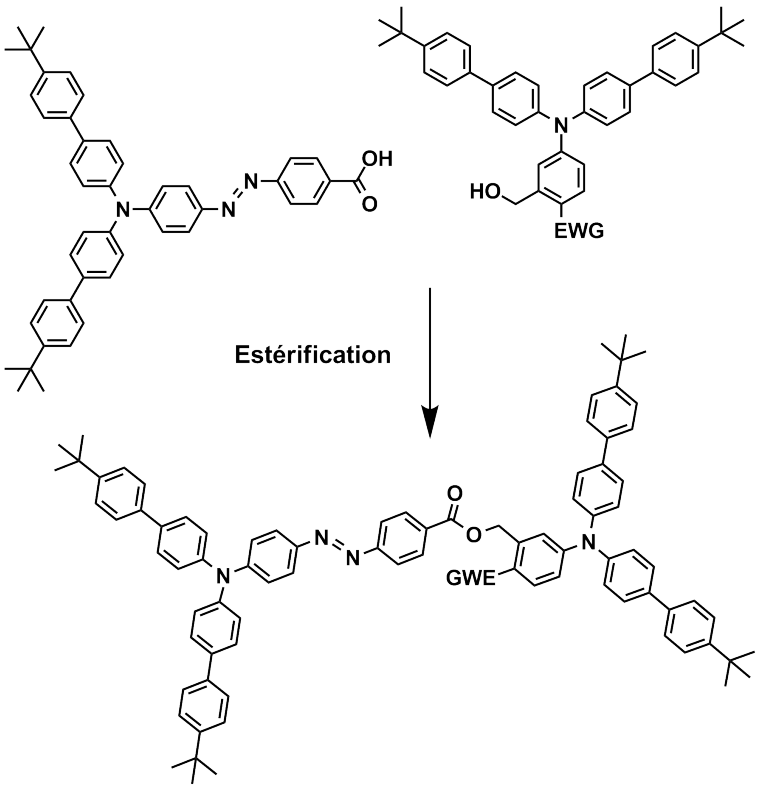


Figure 2.8: Synthèse du composé bifonctionnel sans espaceur.

Les voies de synthèses adoptées nous permettent de générer des composés modèles dont l'étude des propriétés photophysiques sera indispensable pour interpréter les comportements des molécules bifonctionnelles. La synthèse de ces différents composés va être décrite par module.

2.2 Stratégies de synthèse des modules

La synthèse des différents modules constituant les chromophores va être décrite comme suit : les unités azoïques, l'espaceur, les unités fluorescentes de type nitro, les réactions de couplage pour former les chromophores bifonctionnels et une présentation des voies de synthèse envisagées pour obtenir des fluorophores avec une émission décalée vers le rouge.

2.2.1 Synthèse du module azoïque

La synthèse des dérivées azoïques dissymétriques de type push-pull s'effectue générale ment à l'aide d'un sel de diazonium aromatique sur une amine aromatique. Le caractère donneur de l'amine rend la position en *para* nucléophile et favorise une réaction de substitution électrophile aromatique pour aboutir au motif azoïque. Cette méthode fait intervenir des sels de diazonium peu solubles en milieu organique, ce qui entraîne des difficultés de traitement des réactions.

La synthèse des composés azoïques s'appuie sur la formation du groupement azo par réaction d'une aniline sur un nitroso arène. Nous avons suivi la procédure décrite par Beate Priewsch et Karola Rück-Braun [221]. Cette réaction est d'autant plus adaptée que nous travaillons sur des composés de type push-pull. Cette synthèse s'effectue en deux temps : d'abord la synthèse de l'amine aromatique **6** et du composé nitroso, enfin l'oxydation du groupe amino en groupe azo. La réaction de couplage est catalysée en milieu acide acétique pur ou dans un mélange acide acétique/DMSO 1 : 1 suivant les composés. Les dérivés azoïques précipitent en fin de réaction et sont ainsi obtenus purs avec des rendements voisins de 90 % (fig. 2.9).

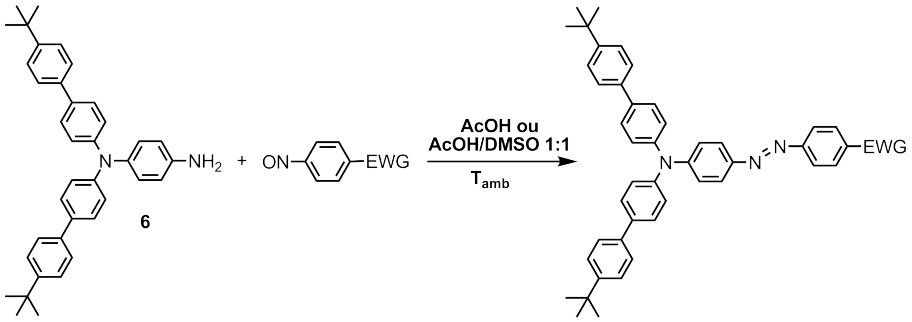


Figure 2.9: Formation du chromophores azo

Cette réaction nous permet de synthétiser avec un minimum d'intermédiaires une variété importante de dérivés azoïques de type push-pull en fonction du dérivé nitroso utilisé.

La formation du dérivé nitroso s'effectue par oxydation d'une amine aromatique pri-

maire à l'aide d'oxone dans un mélange eau/dichlorométhane (fig. 2.10). L'oxone est un persulfate stable ($2KHSO_5 \bullet KHSO_4 \bullet K_2SO_4$) commercial. Le nitroso est obtenu par cette méthode en grande quantité, pur et peut être conservé au réfrigérateur pendant des années.

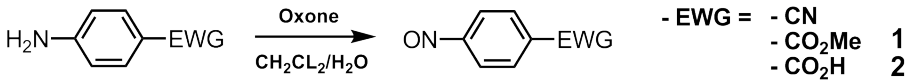


Figure 2.10: Oxydation en nitroso.

La formation de l'amine s'appuie sur une procédure développée au laboratoire [213]. Elle s'effectue en cinq étapes à partir de la diphénylamine.

Dans un premier temps, la diphénylamine subit une bromation ionique par la N-bromosuccinimide dans le DMF pour donner la bis(4-bromophényl)amine **3** avec un rendement de 60 %. Cette dernière est ensuite impliquée dans une réaction de substitution nucléophile aromatique avec le 4-fluoronitrobenzène dans le DMSO en présence de carbonate de potassium. La bis(4-bromophényl)-4-nitrophénylamine **4** est obtenue pure avec un rendement de 90 %.

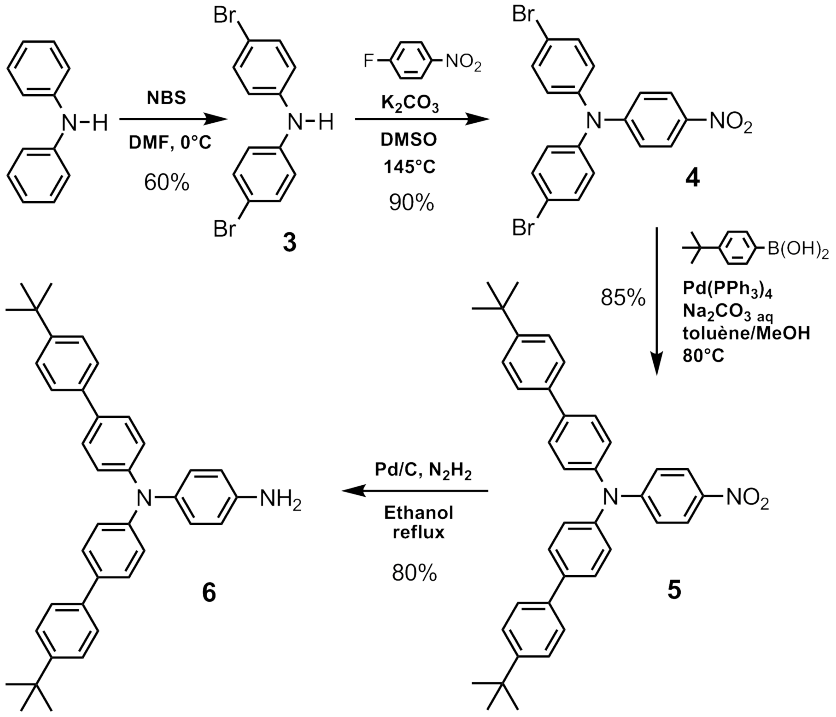


Figure 2.11: Synthèse de 4-(4'-*tert*-butylbiphenyl-4-yl)aniline.

Le motif *tert*-butylbiphényl est introduit grâce à un couplage de Suzuki entre le composé **4** et l'acide 4-*tert*-butylphénylboronique catalysé par le tétrakis(triphénylphosphine)

palladium (0) dans un mélange eau/méthanol/toluène désaéré. La bis(4'-*tert*-butylbiphényl-4-yl)-4-nitrophénylamine **5** est obtenue avec un rendement de 85 %. Le groupe nitro présent sur le composé **5** est enfin réduit par l'hydrazine en présence de palladium sur charbon à 10 % à reflux dans l'éthanol. L'aniline **6** ainsi obtenue avec un rendement de plus de 80 % est pure ; elle est ensuite utilisée en l'état dans la réaction de couplage (fig. 2.11).

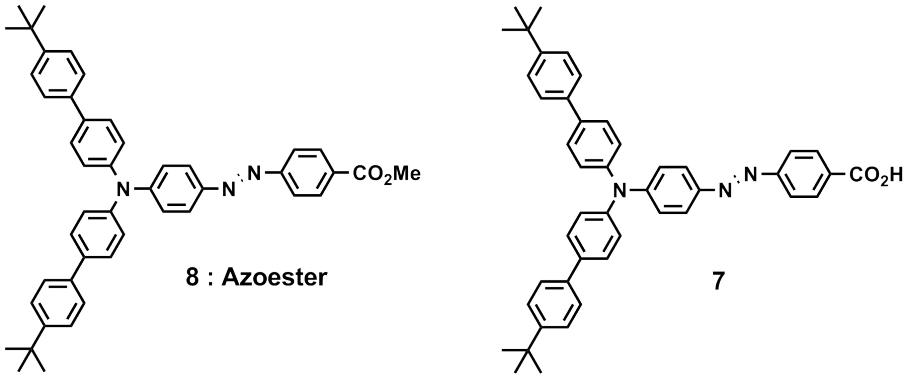


Figure 2.12: Composés azoïques « ester » et « acide ».

Les composés azoïques fonctionnalisés par une fonction ester **8 : Azoester** et une fonction acide **7** ont été obtenus par couplage entre l'amine **6** et les dérivés nitroso **1** et **2** respectivement et sont représentés à la figure 2.12.

La synthèse des composés azoïques est simple et rapide. Seule une étape nécessite une purification par chromatographie sur colonne de gel de silice. Ils ont tous été obtenus en quantité importante (environ 1 g).

2.2.2 Synthèse de l'espaceur

L'espaceur choisi est de type triptycényle. La formation du triptycène s'effectue par une réaction de Diels-Alder entre l'anthracène dans le rôle du diène et la benzoquinone dans le rôle du diénophile. La formation de cette adduit est suivie d'une réduction (en générale par le borohydrure de sodium $NaBH_4$) aromatisant le cycle (fig. 2.13).

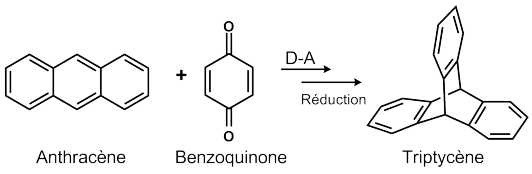


Figure 2.13: Synthèse du triptycène.

Nous avons de la même manière synthétisé l'espaceur retenu par la formation d'un adduit entre un dérivé de l'anthracène et le diméthylacétylènedicarboxylate (DMAD).

Cette synthèse de Diels-Alder s'appuie sur la voie de synthèse développée par Dougherty et al. à partir de la 2,6-dihydroxyanthraquinone (fig. 2.14) [222].

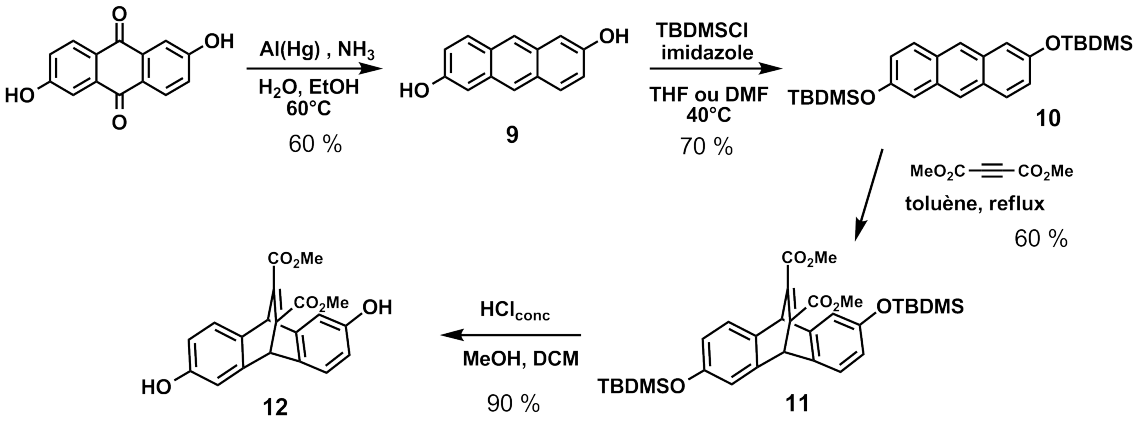


Figure 2.14: Synthèse de l'espaceur de type triptycényle.

Dans un premier temps, la 2,6-dihydroxyanthraquinone est réduite par un amalgame d'aluminium (Hg/Al) en milieu ammoniacal pour donner le 2,6-dihydroxyanthracène **9** avec un rendement maximal de 60 %. Cette réaction est délicate car le produit formé se réoxyde très facilement : la température doit être maintenue en dessous de 60°C pour éviter des réactions secondaires de réoxydation ; le produit est aussi difficile à isoler car peu soluble et peu stable à l'air. Les fonctions phénols sont alors immédiatement protégées par la formation d'éthers silylés à l'aide du *tert*-butyldiméthylchlorosilane (TBDMSCl) en présence d'imidazole. Le 2,6-dihydroxyanthracène protégé **10** est relativement stable à température ambiante et peut être conservé plusieurs semaines. La réaction se faisait initialement dans le DMF anhydre avec un rendement maximal de 40 %. Ce faible rendement est certainement dû à l'étape d'élimination du solvant qui s'effectue à une température relativement élevée. Ceci conduit très certainement à l'oxydation du composé **11**. L'emploi de THF anhydre a permis de pallier cette étape d'évaporation du solvant et le 2,6-bis(*tert*-butyldimethylsilyloxy)anthracène **10** a ainsi été obtenu avec un rendement de 70 %. La formation de l'adduit **11** s'effectue par réaction de Diels-Alder entre le DMAD et le composé **10** au reflux du toluène avec un rendement de 60 %. Au cours de la réaction, la perte d'aromaticité du réactif s'observe par la disparition de la fluorescence. L'adduit **11** est ensuite déprotégé en milieu acide pour donner l'adduit dihydroxylé **12** avec un rendement maximal de 90 %.

Cette synthèse en seulement quatre étapes est longue et délicate, le rendement global est de 22 %. (Globalement 3 g de 2,6-dihydroxyantrhaquinone ne produit que 300 mg d'adduit **12**.)

2.2.3 Synthèse des fluorophores de type nitro

La synthèse des fluorophores de type nitré repose sur un couplage de type Hartwig-Buchwald entre une amine aromatique secondaire symétrique et un dérivé bromé (fig. 2.15). Cette méthode est couramment utilisée pour synthétiser des triphénylamines dissymétriques.

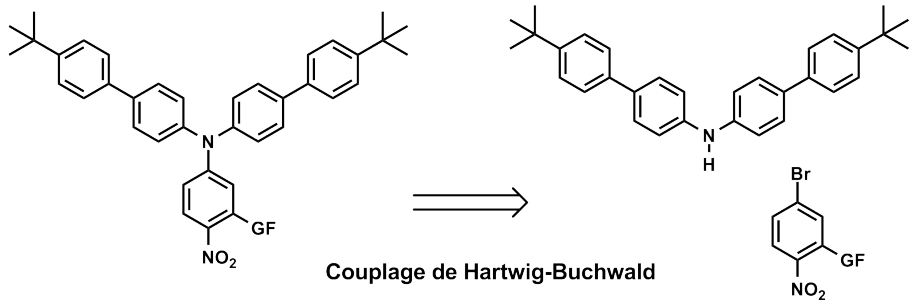


Figure 2.15: Principe de formation des fluorophores (GF : groupe fonctionnel).

Le dérivé bromé impliqué dans le couplage de Hartwig-Buchwald comporte le groupe -NO_2 donnant lieu à un transfert de charge intramoléculaire responsable de la fluorescence [213, 220]. Deux dérivés bromés ont été synthétisés, le premier avec une fonction acide protégée qui sera impliquée dans la synthèse du composé bifonctionnel comportant l'espaceur, le second avec une fonction alcool protégée qui sera impliquée dans la synthèse du composé bifonctionnel sans espaceur.

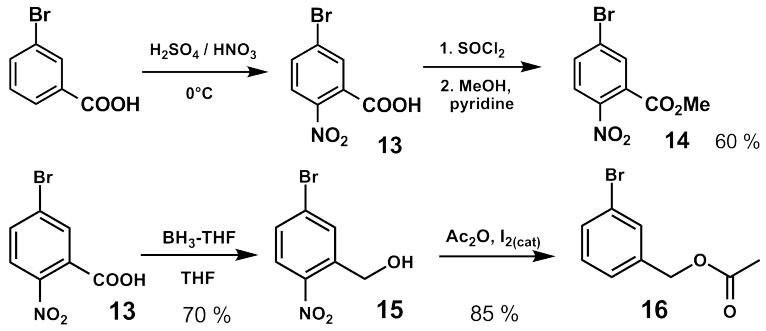


Figure 2.16: Synthèse de dérivés bromés.

La synthèse de ces dérivés bromés est décrite en figure 2.16. Elle débute par la nitration de l'acide 3-bromobenzoïque par un mélange acide nitrique à 68%/acide sulfurique concentré. La température est maintenue à 0°C pour limiter la formation d'un isomère de position (acide 3-bromo-2-nitrobenzoïque), le troisième isomère étant obtenu en très faible proportion (5 % environ) (acide 3-bromo-4-nitrobenzoïque). Le composé **13** est obtenu majoritairement à 80 % environ. Il est utilisé dans les étapes suivantes sans autre traitement. Le couplage de Hartwig-Buchwald nécessite la protection de la fonction acide

(déprotonation de l'acide par réaction acide base, formant un ion carboxylate très bon chélatant du catalyseur). Celle-ci est donc protégée par une fonction ester. Le mélange d'isomères obtenu après la nitration est engagé dans une réaction d'estérification en deux étapes : tout d'abord la formation du chlorure d'acide correspondant. Celui-ci est obtenu en dissolvant le mélange d'acide dans le chlorure de thionyle ($SOCl_2$) puis en ajoutant du méthanol dans la pyridine après élimination du chlorure de thionyle excédentaire. Les isomères sont séparés par chromatographie sur gel de silice. On obtient ainsi sur les deux étapes le 5-bromo-2-nitrobenzoate de méthyle **14** avec un rendement de 60 % .

Le 5-bromo-2-nitrobenzyl acétate **16** est obtenu en deux étapes à partir du mélange d'isomères de l'acide 5-bromo-2-nitrobenzoïque **13** par réduction de la fonction acide en alcool au moyen d'un complexe borane-THF dans le THF [223]. L'alcool **15** est obtenu après purification par chromatographie sur colonne de gel de silice avec un rendement de 70 % sur ces deux étapes. Un ester est ensuite formé par action de l'anhydride acétique et en présence de cristaux de diiode comme catalyseur avec un rendement de 85 % [224].

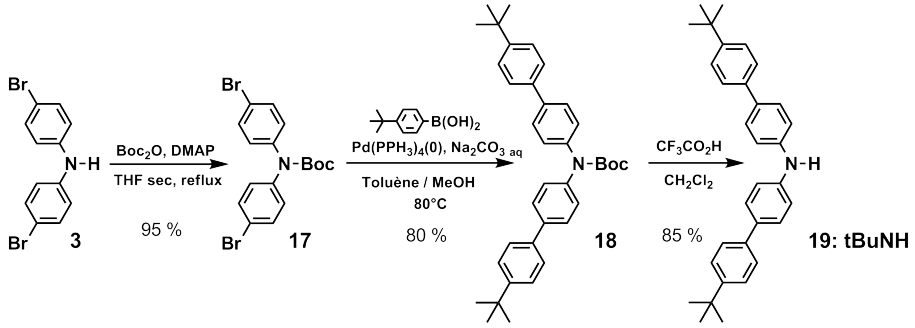


Figure 2.17: Synthèse de l'amine tBuNH.

La synthèse de cette amine aromatique secondaire s'effectue en trois étapes à partir de la bis(4-bromo)phénylamine (fig. 2.17). La fonction amine est dans un premier temps protégée par un groupe carbamate au moyen du *tert*-butoxydicarbonate (Boc_2O) en présence de diméthylaminopyridine (DMAP) dans le THF anhydre pour donner le composé **17**. Le rendement de cette réaction peut atteindre 95 % quand le THF est bien anhydre. Cette étape de protection est essentielle pour procéder au couplage de Suzuki permettant l'introduction du motif *tert*-butylbiphényle. Ce couplage aromatique s'effectue entre l'amine protégée **17** et l'acide 4-*tert*-butylphénylboronique et nécessite une catalyse par le tétrakis(triphénylphosphine)palladium (0) en présence de carbonate de sodium et pour aboutir au composé **18** avec un rendement de 80 %. Pour déprotéger l'amine, le carbamate précédemment obtenu est clivé en milieu acide (acide trifluoroacétique) dans le dichlorométhane. L'amine tBuNH **19** est obtenue avec un rendement de 85%. Le module amine est alors prêt à être engagé dans la construction des fluorophores.

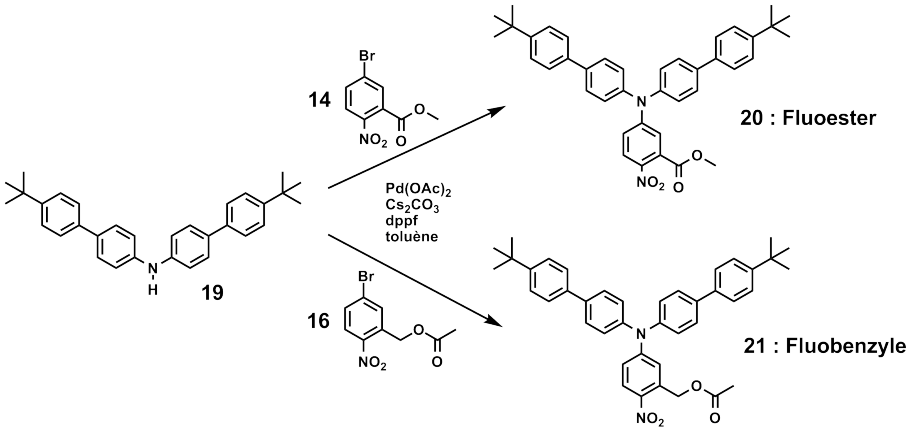


Figure 2.18: Couplage de Hartwig-Buchwald.

Les couplages de Hartwig-Buchwald (formation d'une liaison carbone-azote) entre un halogénure d'aryle et une amine aromatique nécessitent l'emploi d'un catalyseur au palladium(0) généralement, d'une base et d'un ligand de type phosphine. Nous avons choisi pour ces couplages le diacétate de palladium (II) ($Pd(OAc)_2$) qui sera réduit in-situ. Le 1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocène (dppf) a été utilisé comme ligand évitant des réactions parasites. Le carbonate de césium (Cs_2CO_3) connu pour être une base très faible a été choisi pour éviter la saponification de la fonction ester portée par les composés **14** et **16**. Par ces choix expérimentaux, les fluorophores Fluoester **20** et Fluobenzyle **21** sont obtenus avec des rendements de 95% (fig. 2.18).

2.2.4 Couplages

Nous décrivons ici la synthèse des composés bifonctionnels de la famille des fluorophores de type nitro.

Les différents modules sont liés chimiquement par une fonction ester. Du fait de la présence de nombreuses fonctions chimiques sensibles au pH ou à la température, une méthode d'estérification dans des conditions douces à été choisie. Il s'agit d'une estérification voisine de la réaction de Mitsunobu. Les estérifications de type Mitsunobu consistent à activer la fonction acide dans des conditions douces à la différence de la formation d'un chlorure d'acide. Des diazènes sont généralement utilisés comme le diethylazodicarboxylate (DEAD) [225] en présence d'une phosphine, ou des carbodiimides comme le dicyclohexylcarbodiimide (DCC) et diisopropylcarbodiimide (DIC ou DIPC) en présence d'une base. L'utilisation du DEAD menant à de faibles conversions avec des phénols, nous avons utilisé du DIPC en présence d'une base organique très faible le 4-(dimethylamino)pyridinium 4-toluènesulfonate (DPTS) dans le dichlorométhane à température ambiante selon la procédure de Huggins et al. [226, 227]. Cette procédure

nous assure une bonne solubilité des composés et limite les réactions secondaires comme la formation de N-acyle urée par l'utilisation d'une base très douce et à basse température.

Dans un premier temps nous avons synthétisé dans les conditions précédemment décrites le fluorophore ne comportant pas d'espaceur. Il s'agit alors de faire réagir le composé azoïque comportant une fonction acide carboxylique **7** et le fluorophore portant une fonction alcool **22** préalablement obtenu en déprotégeant la fonction par une saponification douce dans le THF en présence de soude. Le composé bifonctionnel **AzoFluo 23** est obtenu avec un rendement de l'ordre de 60% (fig. 2.19).

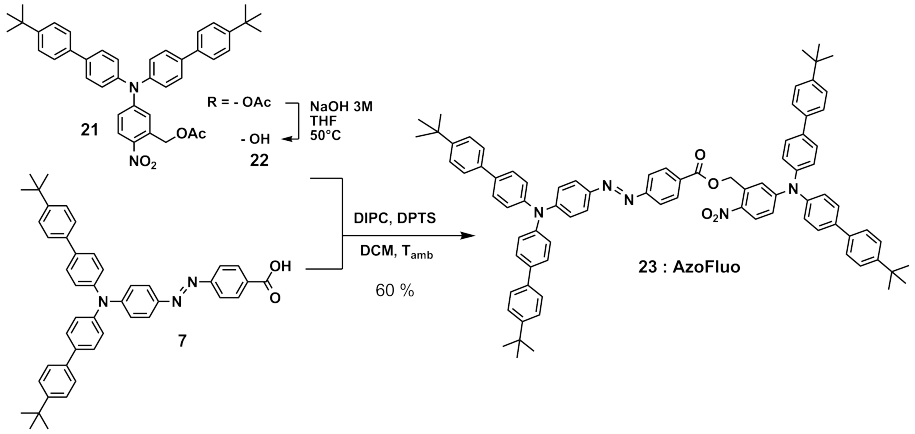


Figure 2.19: Formation du composé bifonctionnel AzoFluo sans espaceur.

Du fait de la structure symétrique de l'espaceur, la synthèse du composé bifonctionnel comportant l'espaceur s'effectue en deux étapes : un premier couplage entre l'unité azoïque et l'espaceur, pour donner l'espèce AzoSp **25**. Ce dernier composé est ensuite engagé avec le fluorophore sous forme acide **24** pour donner le composé bifonctionnel AzoSpFluo **27**.

Nous avons choisi de procéder dans cet ordre pour deux raisons. Nous avons jugé l'écart de polarité plus important entre la forme acide du fluorophore **24** et le composé bifonctionnel AzoSpFLuo **27** qu'entre le composé fluorescent comportant le pont FluoSp **26**, ce qui permet une meilleure séparation des composés et évite la présence de fluorophore résiduel. Par ailleurs, dans l'optique de développer des composés bifonctionnels comportant un fluorophore différent, le composé azoïque portant l'espaceur est déjà prêt.

Nous avons également synthétisé le composé FluoSp **26** en couplant l'espaceur avec le composé fluorescent sous forme acide **24** (fig. 2.20) pour évaluer ultérieurement l'influence de l'espaceur sur les propriétés spectroscopiques du fluorophore initial (Fluoester).

Comme nous l'avons noté précédemment l'espaceur possède deux fonctions phénol équivalentes. La réaction de couplage peut alors donner lieu à la formation de deux espèces : l'une comportant une fois l'unité azoïque et l'autre la comportant deux fois. Afin de favoriser la formation de l'espèce mono-substituée nous avons choisi de travailler en milieu

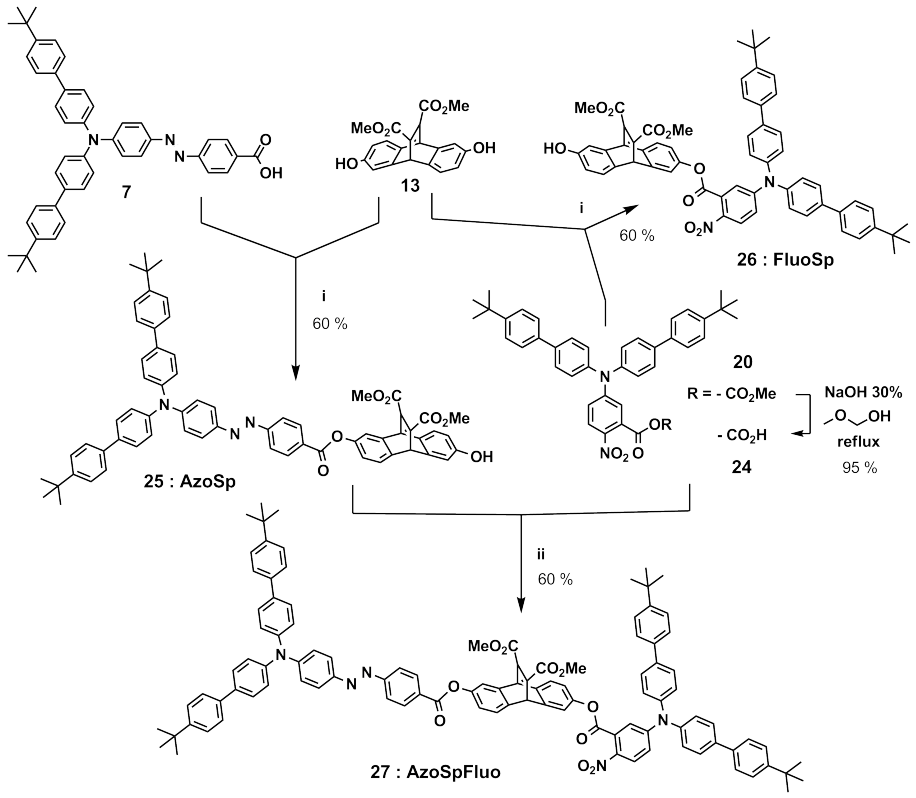


Figure 2.20: Formation des composés avec espaceur AzoSp, FluoSp et AzoSpFluo. (i)8 ou 24 1 eq., 13 2 eq. DIPC, DPTS, dichlorométhane, T_{amb} ; ii) 25 1 eq., 24 1 eq., DIPC, DPTS, dichlorométhane, T_{amb}.

fortement dilué et en excès de l'espaceur (deux équivalents par rapport à l'acide). De cette manière le composé mono-substitué est obtenu avec un rendement voisin de 60% contre 20% pour le di-substitué.

2.2.5 Synthèse de fluorophores dicyanovinylène

Notre objectif a été de développer un fluorophore substitué par le groupe électro-attracteur dicyanovinylène et par un groupe fonctionnalisable sous la forme d'un alcool benzylique ou d'un groupe carboxy, en vue de former des composés bifonctionnels azo-fluo dont le fluorophore présente une émission plus décalée vers le rouge par rapport à l'absorption du composé azoïque (fig. 2.21).

Le groupe dicyanovinylène est obtenu par condensation entre un aldéhyde et le malononitrile (fig. 2.23).

Deux stratégies de synthèse ont été envisagées.

Par analogie avec la stratégie de synthèse adoptée pour la formation des fluorophores de type nitro, la première stratégie consiste à coupler l'amine secondaire aromatique **19 : tBuNH** avec un dérivé halogéné substitué à la fois par un "bras fonctionnalisable" en

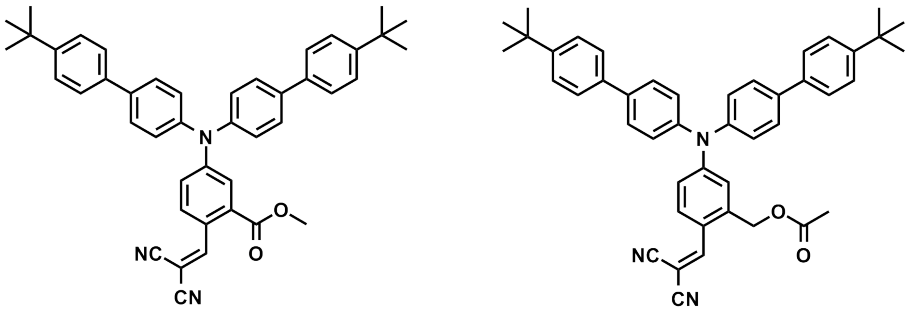


Figure 2.21: Fluorophores cibles. Les fonction acide carboxylique et alcool benzylique sont protégées par des fonctions ester. Ces fluorophores constituerons sous cette forme les fluorophores modèles.

position *méta* et le groupe électro-attracteur en position *para* de l'halogène.

La seconde stratégie consiste d'abord à former un fluorophore précurseur de structure identique au composé substitué en position *méta* du groupe amino un « bras fonctionnalisable », puis de fonctionnaliser ce fluorophore précurseur par le groupe électro-attracteur.

Plusieurs voies de synthèse suivant ces deux stratégies vont être décrites par la suite. Elle n'ont cependant pas abouti vers les molécules cibles désirées.

2.2.5.1 Couplage par réaction de susbstitution nucléophile aromatique à l'aide d'un dérivé fluoré

Cette voie s'appuie sur une réaction de couplage entre un dérivé halogéné comportant en position *para* de l'halogène un groupe électro-attracteur et une amine aromatique secondaire.

Par analogie avec les voies de synthèse développées pour la formation du fluorophore fNO2 **5** et des fluorophores Fluoester **20** et Fluobenzyle **21** nous avons envisagé deux voies de synthèse s'appuyant pour la première sur une réaction de substitution électrophile aromatique avec un dérivé fluoré, et la seconde sur un couplage de type Hartwig-Buchwald avec un dérivé bromé.

La difficulté réside principalement dans l'obtention d'un dérivé halogéné présentant à la fois une fonction acide carboxylique ou alcool (protégée ou masquée) correspondant au groupe fonctionnalisable et un groupe carbonyle nécessaire pour obtenir le groupe dicyanovinylène. Par ailleurs, les positions de ces groupes sur le cycle aromatique sont primordiales pour ne pas trop influencer les propriétés photophysiques. Il nous faut protéger de manière différente deux fonctions identiques et être en mesure de les discriminer.

Nous avons tout d'abord envisagé une réaction de substitution nucléophile aromatique avec un dérivé fluoré. Le schéma rétrosynthétique est établi à la figure 2.22.

A partir des structures commerciales disponibles, nous nous sommes arrêtés sur le 2-

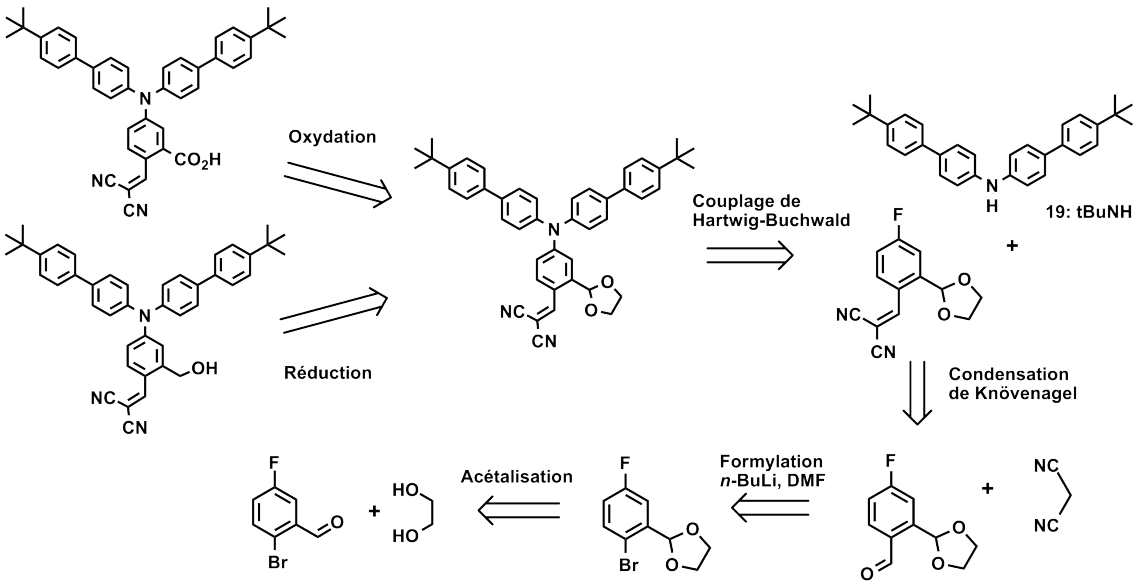


Figure 2.22: Schéma de synthèse des fluorophores dicyanovynilène à partir d'un dérivé fluoré.

bromo-5-fluorobenzaldehyde, le groupe carbonyle permettant de générer soit par oxydation un groupe carboxy, soit par réduction un groupe hydroxy.

Ce groupe carbonyle est tout d'abord protégé par formation d'un acétal avec le diéthylèneglycol (catalyse acide).

L'atome de brome en position *para* de l'atome de fluor génère le groupe carbonyle par action successive du *n*-butyllithium et du diméthylformamide. Le groupe carbonyle obtenu est ensuite engagé dans une condensation de Knövenagel avec le malononitrile pour former le groupe dicyanovinylène. Les deux groupes carbonyles sont discriminables à ce stade. L'hydrolyse de l'acétal permet de retrouver le groupe carbonyle initial après la réaction de couplage avec l'amine aromatique secondaire **19 : tBuNH** par substitution nucléophile aromatique.

Nous avons effectué des synthèses préliminaires avec des composés modèles afin d'optimiser les conditions opératoires du couplage. La réaction de substitution nucléophile aromatique en présence de base (K_2CO_3) entre l'amine secondaire **19** et le composé fluoré substitué par le groupe dicyanovinylène 2-(4-fluorobenzylidène)malononitrile obtenu par condensation de Knövenagel avec le 4-fluorobenzaldéhyde s'est soldée par un échec (fig. 2.23).

La couleur orange caractéristique du composé attendu disparaît, marquant la rupture du transfert de charge. Il s'agit ici d'une attaque nucléophile en position 1,4 par rapport à l'atome d'azote d'un groupe cyano. La conjugaison est rompue avec le cycle aromatique et le reste de la molécule (fig. 2.24).

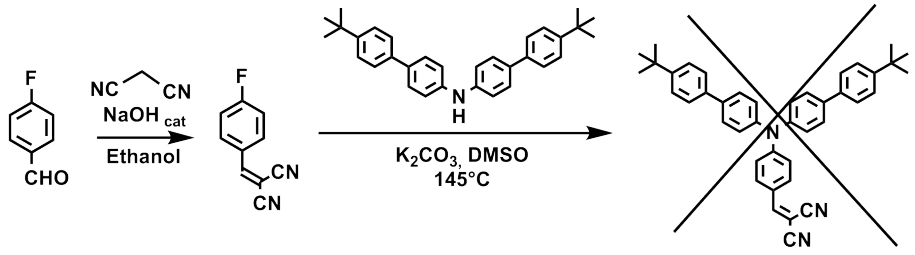


Figure 2.23: Réaction de couplage par substitution nucléophile aromatique.

Nous avons par conséquent abandonné cette voie.

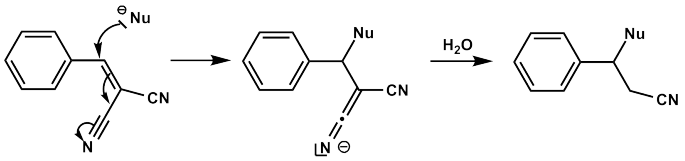


Figure 2.24: Attaque nucléophile en 1,4 sur le groupe dicyanovinylène.

2.2.5.2 Couplage palladié à l'aide d'un dérivé bromé fonctionalisé

Nous avons envisagé une autre voie de synthèse s'appuyant sur un couplage de Hartwig-Buchwald entre l'amine secondaire aromatique **19** et un dérivé bromé fonctionnalisé par un bras fonctionnalisable de type ester et un aldéhyde protégé sous forme d'acétal (fig. 2.25). Nous présentons ici le schéma rétrosynthétique envisagé faisant intervenir la synthèse du dérivé halogéné et le couplage suivi de la fonctionnalisation du groupe éléctro-attracteur final.

Le groupe dicyanovinylène se décompose en milieu basique et en présence d'un nucléophile (fig. 2.24). Pour cela, nous avons envisagé le couplage de Hartwig-Buchwald avec le groupe carbonyle. Ce type de couplage n'a jamais été rapporté dans la littérature avec un des deux dérivés (amine ou dérivé bromé) comportant une fonction aldéhyde, mais sous la forme d'acétal, forme protégée d'un aldéhyde.

Nous nous sommes donc penchés sur la synthèse du dérivé bromé s'effectuant en cinq étapes à partir de l'acide *ortho*-toluique. Cette synthèse s'inspire de la voie développée par Lartia et al. [228]. L'acide *o*-toluique comporte déjà la fonction acide carboxylique fonctionnalisable. Une première étape consiste à introduire un atome de brome en position *méta* du groupe carboxy qui est ensuite protégé par la formation d'un ester. La formylation s'effectue en deux étapes : d'abord par bromation radicalaire sur le méthyle à l'aide de N-bromosuccinimide, puis par oxydation à l'aide d'IBX. Le groupe carbonyle est ensuite protégé par la formation d'un acétal.

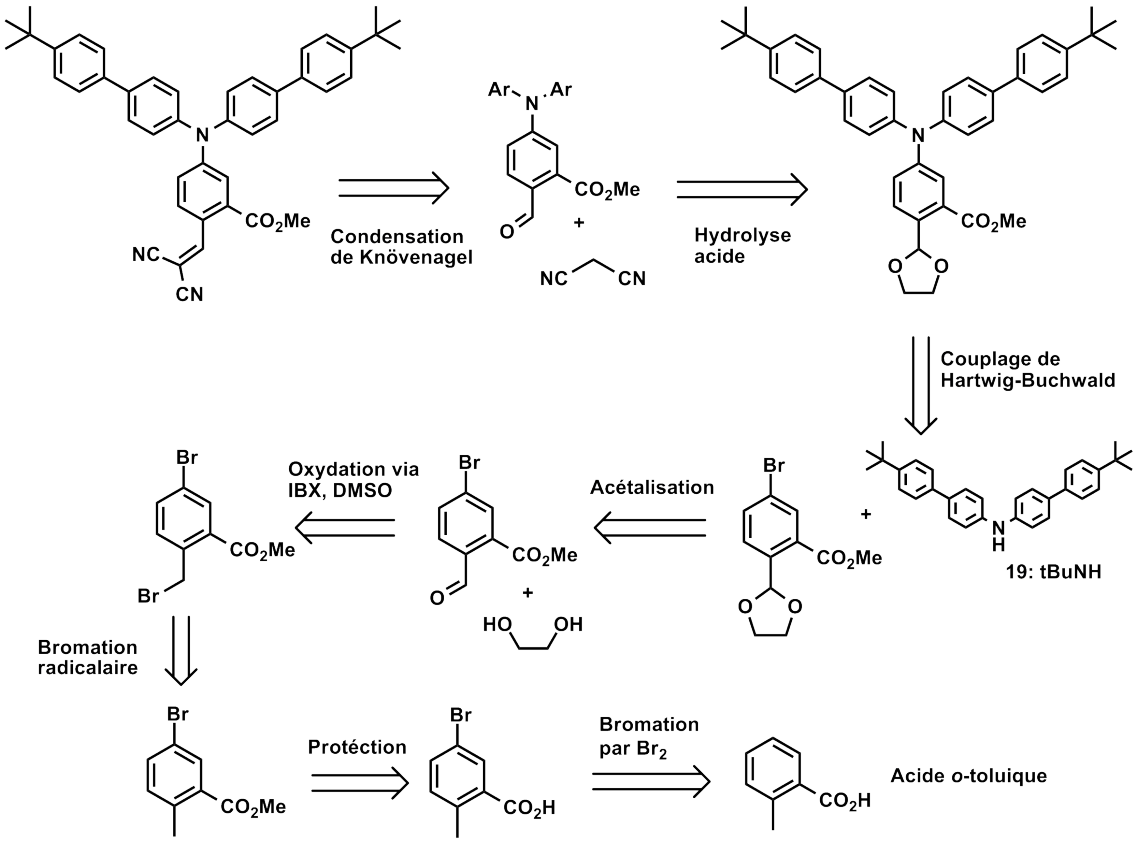


Figure 2.25: Schéma de synthèse du fluorophore dicyanovynilène à partir d'un dérivé bromé.

Nous n'avons pu parvenir à obtenir le dérivé halogéné souhaité, esn raison de nombreuses difficultés inhérentes à certaines étapes de la synthèse, mais surtout par manque de temps. Nous envisageons de travailler à nouveau sur cette voie pour obtenir le fluorophore de type dicyanovinylène.

2.2.5.3 Fonctionnalisation d'un fluorohore précurseur

Nous avons tenté parallèlement une autre voie de synthèse s'appuyant sur la fonctionnalisation d'un fluorophore précurseur substitué en position *méta* par le groupe fonctionnalisable mais ne comportant pas de groupe électro-attracteur en position *para* du groupe amino.

Ce précurseur une fois obtenu est formylé en position *para* du groupe amino par une réaction de Vilsmeier-Haack puis le groupe dicyanovinylène est ajouté par une condensation de Knövenagel entre l'aldéhyde précédemment obtenu et le malononitrile (fig. 2.26).

Nous avons utilisé deux types de couplage pour obtenir le fluorophore précurseur, d'abord à l'aide d'une catalyse au palladium, en suivant le couplage de Hartwig-Buchwald déjà utilisé précédemment. Ces couplages n'ayant donné aucun résultat, aucune réaction ne

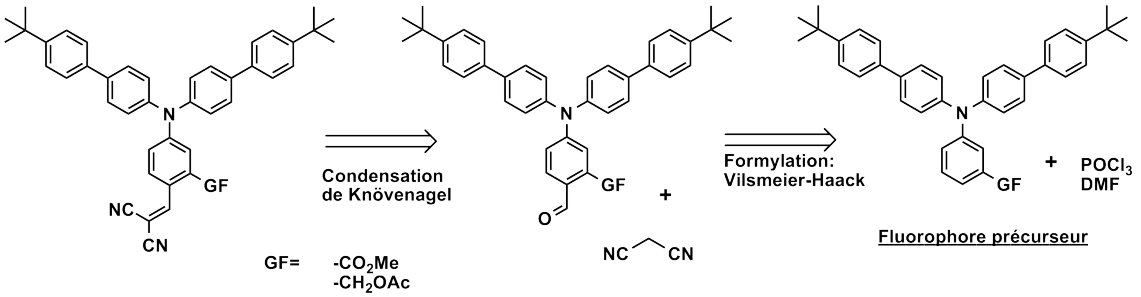


Figure 2.26: Schéma rétrosynthétique en vue d'obtenir le fluorophore cible dicyanovinylène par fonctionnalisation d'un fluorophore précurseur.

semblait être observée, nous avons utilisé un couplage catalysé au cuivre de type Ullmann. Cette dernière méthode n'a donné aucun résultat, la réaction ne semblait pas fonctionner, mais les réactifs étaient par ailleurs dégradés.

Lors de ces différentes tentatives nous avons fait varier les conditions opératoires. Celles-ci sont rassemblées dans le tableau 2.1.

dérivé halogéné (X)	groupe protecteur (P)	catalyseur (equivalents/X)	ligand (equivalents/X)	base (concentration en mol.L^{-1})	résultats commentaires
Br	ester	Pd_2dba_3 (0,02)	dppf (0,03)	NaO^tBu (0,15)	aucune réaction
Br	ester	$Pd(OAc)_2$ (0,02)	dppf (0,03)	Cs_2CO_3 (0,15)	aucune réaction
I	ester	Pd_2dba_3 (0,05)	dppf (0,15)	Cs_2CO_3 (0,17)	aucune réaction
I	ester	Cu, poudre (1,0)	-	K_2CO_3 (0,17)	dégradation des réactifs
I	THP	Cu,poudre (1,0)	-	K_2CO_3 (0,17)	dégradation des réactifs

Tableau 2.1: Conditions opératoires pour les couplages de type Hartwig-Buchwald.

A l'étude du cycle catalytique des réactions de type Hartwig-Buchwald, nous avons choisi de faire varier les différents réactifs intervenant dans la réaction (fig. 2.27).

- **La nature du dérivé halogéné bromé ou iodé :** les dérivés iodés sont parfois plus réactifs dans des catalyses au palladium. Ils sont surtout nécessaires pour une catalyse au cuivre.
- **La nature du catalyseur :** nous avons utilisé deux catalyseurs au palladium, le diacétate de palladium (II) $(Pd(OAc)_2)_2$ et le tris(dibenzylidèneacétone)dipalladium(0) (Pd_2dba_3) et le cuivre en poudre pour les couplages d'Ullman.
- **Le groupe protecteur :** nous avons tout d'abord protégé avec une fonction ester ; cependant les conditions basiques et de haute température des couplages d'Ullmann nous ont amenés à penser à une saponification de l'ester. Nous avons ainsi envisagé une protection par un groupe tetrahydropyranyle (THP).
- **La nature de la base :** comme nous travaillons avec un groupe ester, l'utilisation du carbonate de césium est préconisée [228] pour limiter les risques de saponification.

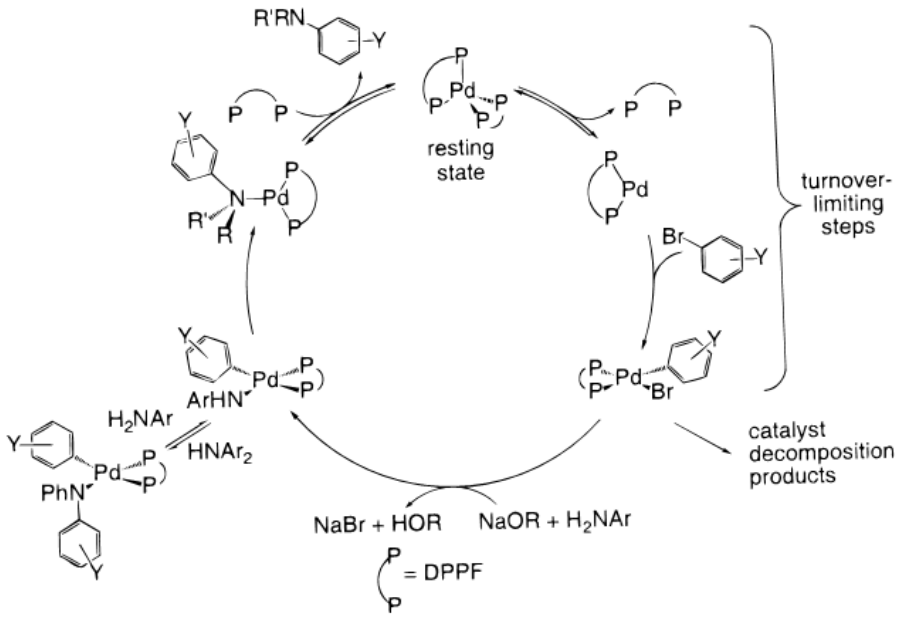


Figure 2.27: Cycle catalytique d'un couplage de Hartwig-Buchwald catalysé au palladium et en présence de dppf [229].

Nous avons utilisé pour les catalyses au palladium le diphénylphosphineférocène comme ligand. Ce dernier est connu pour donner de bons rendements sur des couplages entre des amines aromatiques et des dérivés halogénés aromatiques.

Plusieurs composés halogénés ont de ce fait été synthétisés (fig. 2.28). La synthèse des dérivés halogénés débute par la réduction de la fonction acide carboxylique des acides 2-bromobenzoïque et 2-iodobenzoïque. Cette réduction s'effectue par action du borane (BH_3) dans le THF anhydre. Le milieu doit rester sous agitation à température ambiante et sous atmosphère inerte au minimum 72 heures pour obtenir un rendement voisin de 90% en six jours contre 66 % en 24 heures. La fonction alcool doit ensuite être protégée pour éviter toute réaction lors du couplage. Par ailleurs ces dérivés s'oxydent rapidement sous leur forme alcool (brunissement de l'huile). Deux groupes protecteurs ont été utilisés : la formation d'un ester avec l'anhydride acétique catalysée par le diiode avec un rendement de 85 % [224] et la formation d'un acétal avec le 2,4-dihydropyrane (DHP) en présence d'acide *p*-toluène sulfonique (APTS) avec un rendement de 68 %.

La formation de liaison C-N est d'autant plus difficile que l'amine est fortement aromatique. Or l'amine **19** est peu réactive de par sa structure bis-biphényle. Le doublet non-liant de l'azote est moins disponible par délocalisation électronique sur les substituants biphényles.

D'autres paramètres auraient pu être modifiés comme le ligand ancillaire des complexes de palladium. Nous n'avons utilisé que le 1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocène (dppf) pour

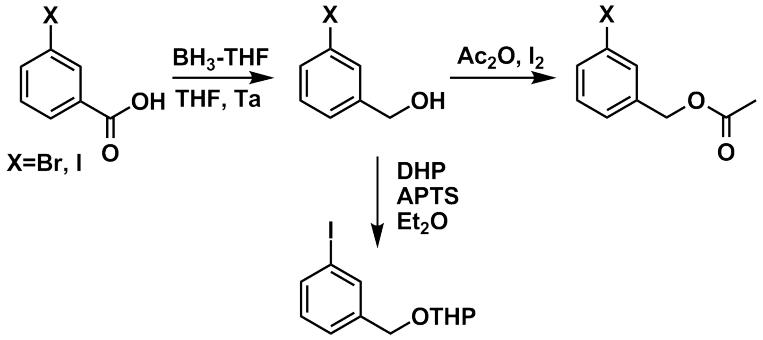


Figure 2.28: Schéma de synthèse des dérivés halogénés.

cette série. Ce type de couplage avec des amines aromatiques est très sensible vis-à-vis ligand utilisé.

Pourtant cette réaction de couplage fonctionne très bien dans le cas du groupe -NO_2 (rdt = 95%) et relativement bien dans le cas du groupe -CN (60%) [220]. Le groupe nitro en position *para* par rapport à l'atome de brome rend cette dernière position beaucoup plus électrophile par effet électro-attracteur.

Le couplage direct entre l'amine **19** et un dérivé de l'acide 3-bromobenzoïque a été abandonné, le manque de réactivité de l'amine combiné à un manque d'activation du dérivé halogéné (force électro-attracrice : H < CN < NO_2) ne menant à aucun résultat positif.

2.2.5.4 Par étapes successives

Nous avons cependant persévéré pour synthétiser ce fluorophore précurseur en utilisant un groupe carboxy comme bras fonctionnalisable.

Comme nous venons de le voir, le couplage direct catalysé au palladium entre l'amine **19** et un dérivé halogéné aromatique est improductif du fait de la faible réactivité de l'amine. Nous avons en outre rejeté l'utilisation d'un couplage d'Ullmann, car le travail à haute température (supérieur à 150°C) entraîne la dégradation du dérivé iodé.

La réactivité de l'amine **19** est une des principales causes de cette faible réactivité, nous avons choisi de développer un schéma réactionnel proche de celui développé pour la synthèse du fluorophore FNO2 **5**, ou le motif *tert*-butylbiphényle est formé une fois le couplage par substitution aromatique effectué comme indiqué sur le schéma rétrosynthétique à la figure 2.29.

La synthèse de triphénylamine dissymétrique présentant un groupe électro-attracteur en position *méta* par rapport au groupe amino est très rarement rapporté dans la littérature. La présence de ce groupe électro-attracteur sur cette position semble désactiver la réaction de couplage.

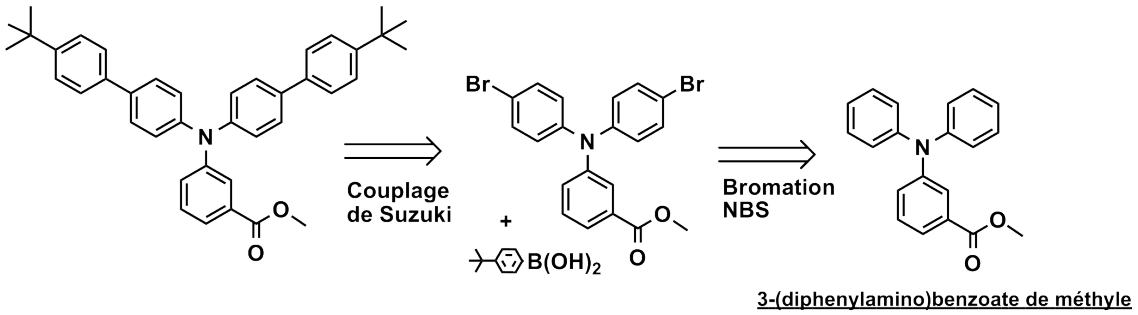


Figure 2.29: Formation du fluorophore précurseur.

L'utilisation de tri-*tert*-butylphosphine semble cependant donner de bons résultats avec les amines aromatiques secondaires [230, 231]. La synthèse du 3-(diphénylamino)benzoate de méthyle à partir du bromobenzène et du 3-aminobenzoate de méthyle a été décrite par Lartia et al. [228].

Le 3-(diphénylamino)benzoate de méthyle a été synthétisé selon la procédure établie par Lartia et al. à partir du bromobenzène et 3-aminobenzoate de méthyle, du diacétate de palladium ($Pd(OAc)_2$) comme catalyseur en présence de tri-*tert*-butylphosphine (P^tBu_3) et de carbonate de césium. Nous n'avons malheureusement pas réussi à reproduire les 85% de rendement rapportés, la première réaction de couplage ayant un rendement très faible de l'ordre de 20%.

Le 3-(diphénylamino)benzoate de méthyle **31** peut être obtenu à partir de la diphényl amine et du 3-bromobenzoate de méthyle **30**. Les amines aromatiques secondaires sont plus réactives que les amines aromatiques primaires. Nous avons pu obtenir le composé **31** avec un rendement 40% (malheureusement faible, mais supérieur à celui obtenu par la voie de synthèse précédente) en couplant la diphénylamine et le 3-bromobenzoate en présence de diacétate de palladium comme catalyseur, de la tri-*tert*-butylphosphine comme ligand ancillaire du catalyseur et du carbonate de césium comme base dans le toluène à 80°C sous atmosphère inerte. Le composé **31** a pu être obtenu en quantité importante par des synthèses répétées. Le 3-(bis(4-bromophenyl)amino)benzoate de méthyle **32** a été obtenu facilement avec un rendement de 75% bromation ionique en présence de deux équivalents de N-bromosuccinimide (NBS) dans le THF à 0°C. Le travail à basse température et en quantité stoechiométrique de NBS garantit une dibromation aux positions voulues (la position en *para* du groupe amino et en *ortho* du carboxyle est défavorisé par encombrement stérique et désactivation du cycle par la fonction ester). Le fluorophore précurseur **33** est obtenu par un couplage de Suzuki entre le composé **32** et l'acide 4-*tert*-butylphénylboronique en présence de tetrakis(triphenylphosphine)palladium (0) comme catalyseur et de carbonate de césium aqueux dans un mélange toluène/méthanol. Le fluorophore précurseur est

obtenu avec un rendement global de 21%.

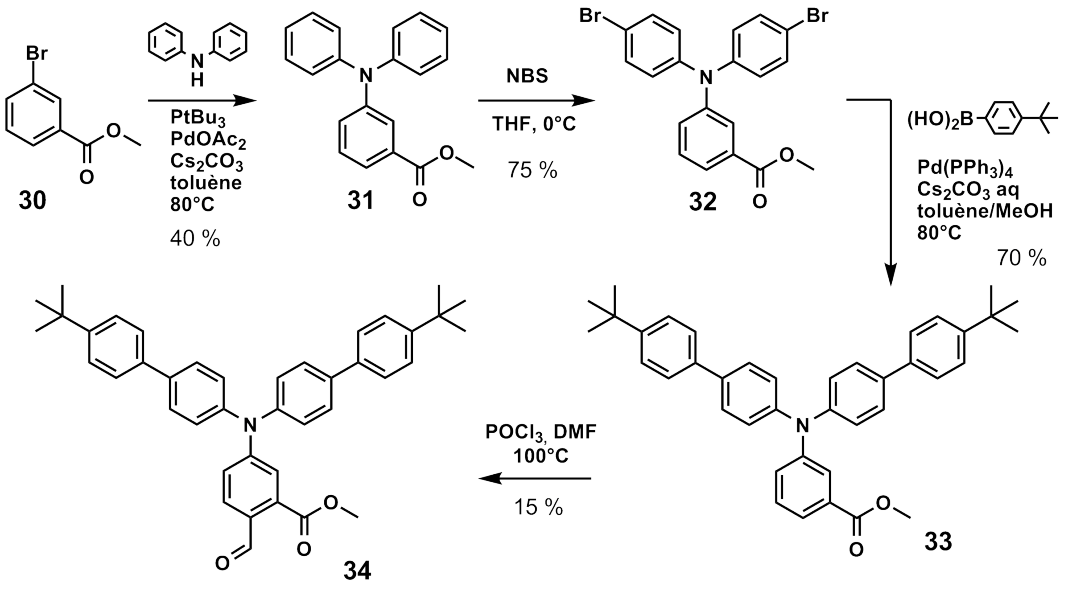


Figure 2.30: Schéma réactionnel de synthèse du composé fluo-vin ester à partir du 3-bromobenzoate de méthyle.

La dernière difficulté consiste à formyler en position *para* du groupe amino sur le cycle substitué par le groupe carboxy protégé par une réaction de Vilsmeier-Haack.

La réaction de Vilsmeier-Haack consiste à activer par l'oxychlorure de phosphore ($POCl_3$) le donneur d'aldéhyde, le diméthylformamide (DMF), en rendant le carbone de la double liaison C=O électrophile. La position en *para* du groupe amino est rendue plus nucléophile par le caractère donneur du groupe amino. Cependant, le groupe carboxy en *ortho* va exercer un effet électro-attracteur. Ces deux effets vont s'opposer et réduire la réactivité du cycle. Ces hypothèses se sont révélées malheureusement exactes car la formation du 5-(bis(4'-tert-butylbiphenyl-4-yl)amino)-2-formylbenzoate de méthyle **34** ne dépasse pas 15% de rendement. Les meilleurs rendements ont été obtenus en travaillant avec 12 équivalents de $POCl_3$ pour favoriser la réaction en augmentant la quantité de réactif et à 100°C mais avec des temps de réaction courts (2h) pour limiter la dégradation en milieu fortement acide. Le faible rendement de cette dernière étape, cumulé au faible rendement global de synthèse du fluorophore **33** ne nous a pas permis d'aller plus loin.

La synthèse de ces fluorophores comportant le groupement électro-attracteur dicyanovinylène est difficile. Les nombreuses voies de synthèse présentent de nombreuses incompatibilités et surtout une faible réactivité qui ne nous a pas permis d'obtenir ces fluorophores au cours de ce travail de thèse. Certaines voies comme la seconde voie proposée méritent d'être à nouveau explorées. Cette deuxième voie semble être la plus prometteuse au regard du travail déjà effectué.

2.3 Molécules étudiées

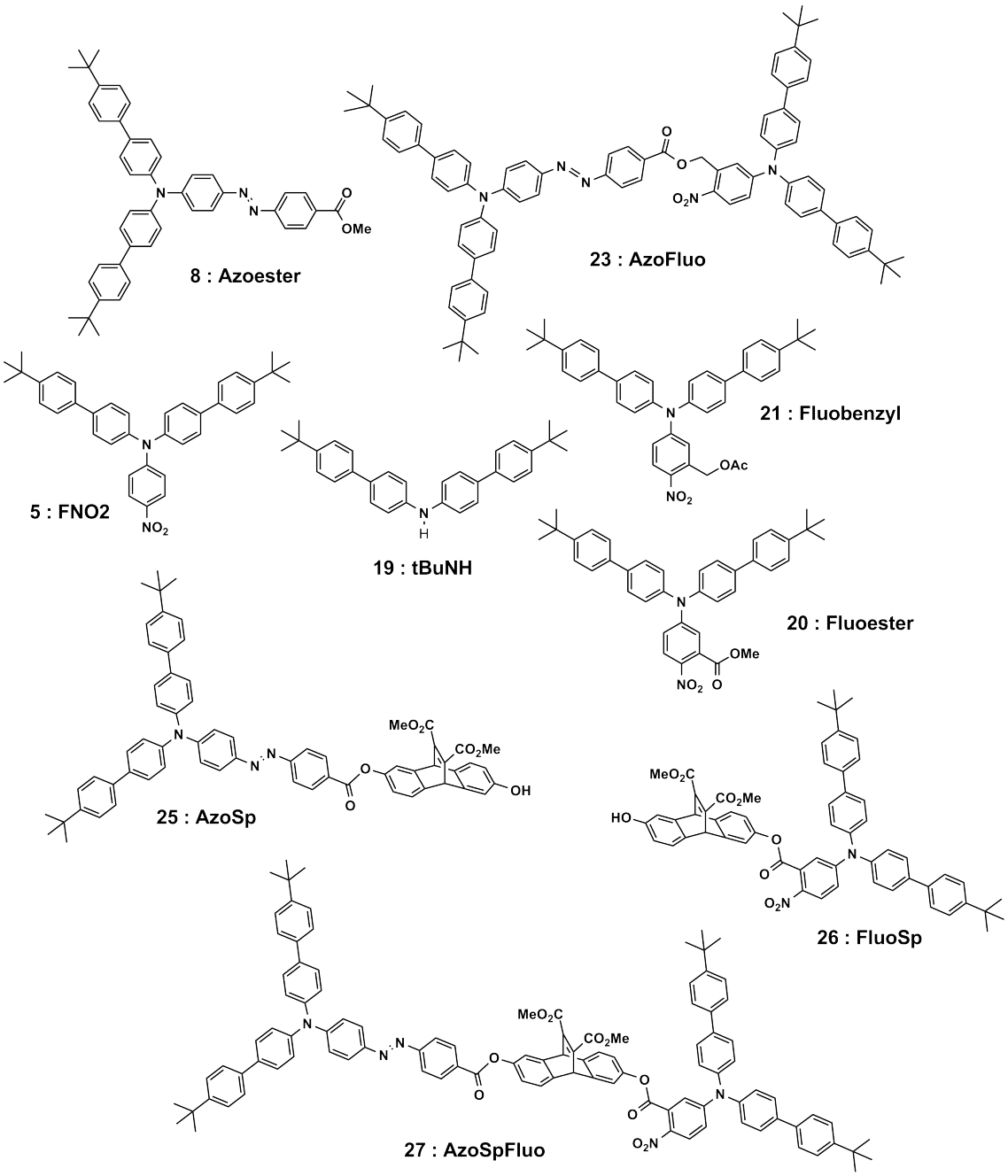


Figure 2.31: Représentations graphiques et dénominations des molécules étudiées.

2.4 Élaboration des matériaux

2.4.1 Mise en forme

Les composés précédemment synthétisés sont étudiés à l'état solide sous forme de films minces non dopés (films purs). Plusieurs méthodes sont envisageables dans le cas de matériaux constitués de petites molécules (fig. 2.32) :

- le dépôt par évaporation sous vide ;
- le dépôt par spin-coating ou à la tournette.

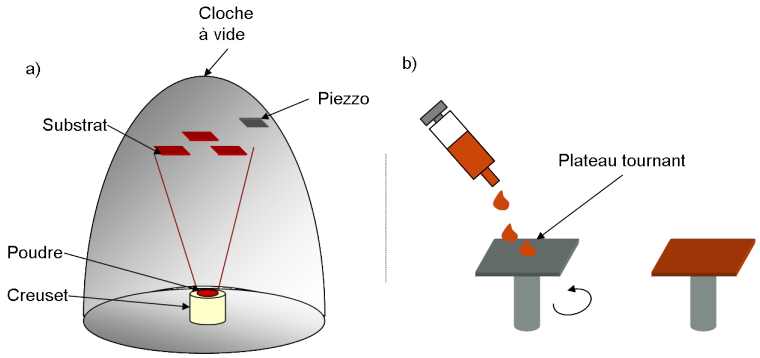


Figure 2.32: Méthode de dépôt de composés organiques sous forme de films minces : par évaporation sous vide (a), par spin-coating (b).

2.4.1.1 Méthode de dépôt par évaporation sous vide

Les dépôts obtenus par évaporation sous vide sont parfaitement homogènes et d'épaisseur constante sur toute la surface déposée. Cette technique est notamment utilisée dans le cadre du dépôt de couches minces métalliques (électrodes pour la micro-électronique par exemple) et peut aussi être appliquée à des molécules organiques.

Cette méthode consiste à sublimer des composés solides à température ambiante et pression atmosphérique en chauffant les échantillons sous des pressions de l'ordre de 10^{-5} à 10^{-7} mbar. L'échantillon sous forme de poudre, de préférence fondue pour éviter des projections lors de l'évaporation, est placé dans un creuset au bas du bâti. Le creuset est alors chauffé par effet Joule grâce à un filament parcouru par un courant. Les vapeurs se condensent en formant un film mince solide d'excellente qualité optique sur la surface du substrat placé en regard de la source à environ 25 cm de hauteur. L'épaisseur des films est estimée en temps réel à l'aide d'un capteur piezo-électrique proche du substrat.

L'évaporation du composé Azoester n'a présenté aucun problème (dépot à 10^{-5} mbar, autour de 150°C). L'évaporation du composé AzoSp a été un échec. Le composé ne s'est évaporé qu'à une température supérieure à 200°C et s'est certainement décomposé rendant le film inexploitable.

La méthode utilisée pour effectuer les dépôts a une certaine influence sur les caractéristiques du matériau. Les dépôts effectués par spin-coating conduisent généralement à des films moins denses que ceux fabriqués par évaporation sous vide. Ne pouvant pas déposer tous les composés par évaporation, nous avons utilisé la méthode de dépôt à la tournette ou spin-coating.

2.4.1.2 Méthode de dépôt à la tournette

Elle consiste à former un film mince par dépôt d'une solution concentrée sur une surface plane en rotation rapide. La rotation exerce une force centrifuge qui entraîne la solution vers l'extérieur tout en évaporant le solvant. Les actions cumulées de ces deux processus laissent une couche homogène du composé sur le substrat.

L'épaisseur des couches minces ainsi obtenus dépend de plusieurs paramètres :

- la nature du solvant utilisé ;
- la vitesse de rotation ;
- la concentration de la solution.

Le solvant doit d'abord solubiliser parfaitement les composés. Il est ensuite choisi suivant un compromis lié à la mouillabilité, la viscosité et la pression de vapeur saturante du solvant. Une bonne mouillabilité est nécessaire pour assurer une bonne tenue sur la surface, sinon celle-ci n'adhèrera pas lors de la rotation du substrat. Elle dépend en partie du traitement de la surface. Une viscosité élevée permet un bon étalement et généralement les solvants utilisés sont très peu volatils et ne sèchent pas. Le solvant est choisi de manière à ce que le film commence à sécher et à se fixer au début du dépôt par évaporation du solvant afin d'obtenir des films relativement épais.

Nous avons choisi le chloroforme : les composés y sont parfaitement solubles ; il présente une bonne mouillabilité sur les surfaces en verre ; la viscosité est suffisante pour obtenir un bon étalement et il s'évapore assez rapidement.

La vitesse de rotation joue sur l'étalement du film et sa vitesse de séchage. Plus le plateau tourne vite, plus la solution déposée est entraînée rapidement vers l'extérieur. Une couche plus mince de solution reste alors à la surface. Simultanément, lorsque la vitesse de rotation du support du substrat augmente, une dépression se crée à la surface du film favorisant l'évaporation du solvant et a fortiori le séchage de la couche. Ces deux effets cumulés conduisent à une faible épaisseur pour des grandes vitesses de rotation.

Nous avons choisi de travailler avec des vitesses relativement faibles (500 à 2000 tr/min) du fait de la faible viscosité des solutions de chloroforme.

La concentration est généralement de l'ordre de 1 à 2% en masse de composés en solution dans le chloroforme. A ces concentrations, la viscosité reste la même. Ainsi plus la concentration est élevée, plus la quantité de matière déposée est importante et plus les films sont épais. Les films seront d'autant plus épais que la concentration de la solution est importante.

Nous avons ainsi déposé le composé Azoester par spin-coating dans des conditions différentes (tab. 2.2).

Concentration % masse	Vitesse de rotation (tr/min)	Absorbance à 465 nm	Epaisseur (nm)
1	500	0,61	180
1	1000	0,48	120
1	2000	0,43	100
2	500	1,4	400
2	1000	1,1	270
2	2000	0,86	250

Tableau 2.2: Paramètres expérimentaux pour le dépôt par spin-coating du composé Azoester.

On peut voir sur le graphique à la figure 2.33 que la relation liant l'absorbance à l'épaisseur du film est linéaire. Nous pouvons ainsi en déduire que les films sont de même densité et homogènes pour des conditions de dépôt différentes.

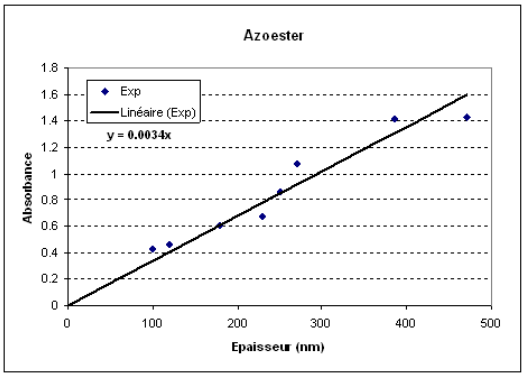


Figure 2.33: Variation de l'absorbance en fonction de l'épaisseur de l'échantillon.

Les films minces des différents composés étudiés ont été préparés par dépôt à la tournette selon ces conditions expérimentales.

2.4.2 Caractérisations structurales en solution

La structure des composés a été confirmés par des mesures de spectres RMN du proton et du carbone à l'aide d'un spectromètre Jeol 400 MHz, par analyses chimiques et

de spectrométrie de masse haute résolution Maldi-TOF (Voyager-DE sSTR, Perseptive Biosystems).

2.4.2.1 Température de transition vitreuse

Les températures de fusion (T_f) ont été déterminées à l'aide d'un banc Kofler et d'étalons recristallisés. Les températures de transition vitreuse (T_g) on été mesurées par calorimétrie différentielle à balayage (Perkin Elmer Pyris Diamond). Environ 5 mg de composé sous forme de poudre sont placés dans un creuset en aluminium sous flux d'azote. Un gradient thermique de 10°C.min^{-1} sur une gamme de température de 30 à 250°C a été choisi. Pour chaque composé, un cycle en trois temps a été réalisé : (1) montée en température de 30°C à 250°C, (2) descente de 50°C à 30°C, (3) montée de 30°C à 250°C. La température de transition vitreuse est déterminée à l'étape (3).

Les protocoles expérimentaux sont rapportés en fin de manuscrit dans la « Partie expérimentale ».

Les températures de fusion et de transition vitreuse des composés étudiés par la suite sont rapportées au tableau 2.3.

Composé	#	T_g °C
FNO2	**5**	97
Fluobenzyl	**21**	68
Fluoester	**20**	101
FluoSp	**26**	122
tBuNH	**19**	228 (t_f)
Azoester	**8**	68
AzoSp	**25**	123
AzoFluo	**23**	169
AzoSpFluo	**27**	174

Tableau 2.3: Données thermiques des composés étudiés.

Tous les composés présentent une température de transition vitreuse (hormis le composé **19 : tBuNH**) Pour les composés comportant l'espaceur, la température de transition vitreuse semble être dirigées par l'espaceur lui même. Le composé **tBuNH** cristallise très facilement en plaquettes. Ceci montre bien la propension des dérivés de la triphénylamine substitués par des groupes *tert*-butylbiphényles à former des matériaux amorphes.

2.4.2.2 Formations cristallines

Les composés ne cristallisent pas spontanément. Ils peuvent être précipités sous forme de poudre par ajout de méthanol dans une solution concentrée dans le dichlorométhane. Ils forment en général un film vitreux parfaitement transparent à la surface de la verrerie.

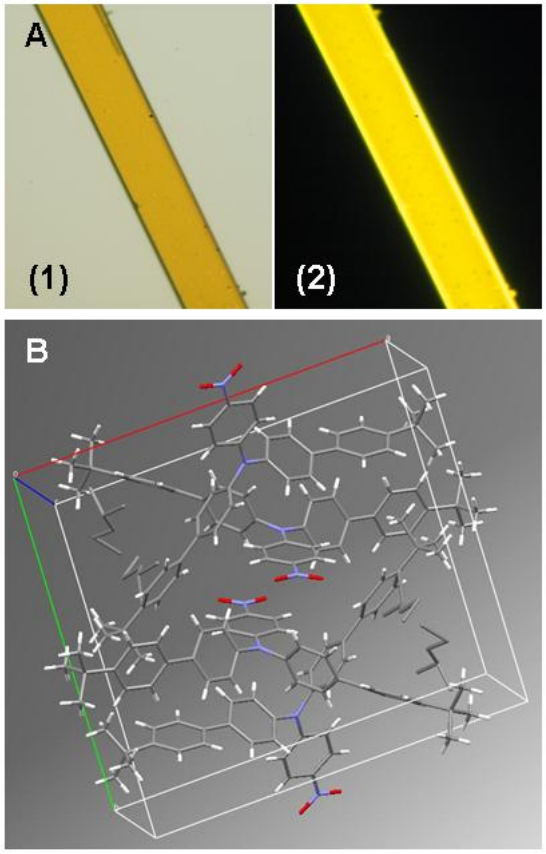


Figure 2.34: A : Image au microscope otpique (x10) en transmission (1), en émission (2) ; B : structure du composé FNO2 cristalisé obtenue par diffraction X.

Des cristaux du composé FNO2 ont cependant pu être obtenus par évaporation d'une solution très concentrée dans un mélange éther de pétrole/acétate d'éthyle. Une structure cristallographique par diffraction des rayons X a pu être obtenue à partir d'un monocristal. Des molécules de solvant sont incluses dans la structure et les composés apparaissent tête-bêche sous forme d'agrégat H (fig. 2.34). La structure de la molécule de FNO2 présente une géométrie similaire à celle obtenue par des calculs théoriques, selon laquelle les plans des cycles phényles des groupes biphényles forment un angle dièdre moyen de 60° autour du groupe amino. Au cours du temps, les cristaux se délitent par évaporation du solvant. Seul un stockage à basse température (réfrigérateur, congélateur), permet de les conserver intacts plus longtemps.

Le composé Fluobenzyl cristallise plus facilement sur les lamelles de verres servant au dépôt de couches minces. Des cristaux en forme de « marguerite » se forment plusieurs mois après le dépôt du composé. L'utilisation d'un polariseur montre un changement de couleur à la caméra, indiquant une orientation privilégiée de la molécule au sein de la structure.

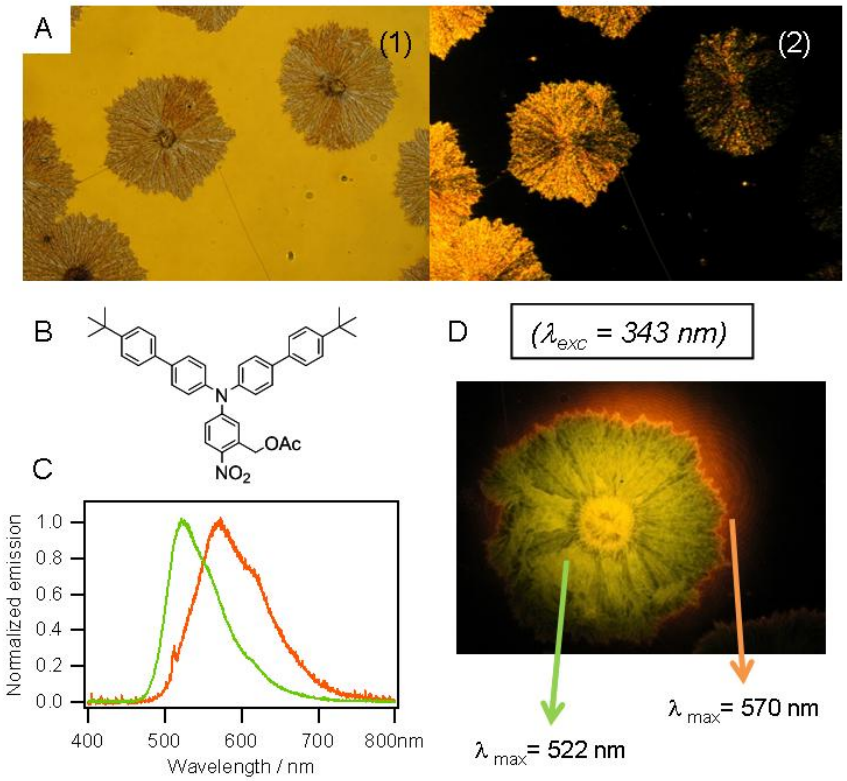


Figure 2.35: A : Image au microscope optique (x10) d'un film mince de composé pur de Fluobenzyl semi-cristallisé en transmission (1), en émission (λ_{exc}=488 nm)(2) ; B : structure du composé Fluobenzyl ; C : spectre d'émission des zones amorphes et cristallisées ; D : image en micoscopie de fluorescence plein champ (x20).

Par imagerie de fluorescence, on observe très clairement que la fluorescence des zones cristallines subit un décalage hypsochrome. Les zones amorphes fluorescent dans l'orangé (λ^{em}_{max}= 570nm) alors que les zones cristallisées fluorescent dans le vert (λ^{em}_{max}= 522 nm) (fig. 2.35). Nous n'avons malheureusement pas réussi à obtenir des monocristaux pour obtenir une structure par diffraction des rayons X. Nous avons pu cependant déduire des études par spectroscopie de fluorescence sous microscope confocale et imagerie AFM que la croissance des cristaux a lieu suivant un motif fractal (fig. 2.36). Des aiguilles partent du centre de la marguerite pour s'étendre par ramification autour du centre.

La rugosité moyenne décroît en s'éloignant du centre de la marguerite.

Position	au centre	au milieu	au bord	zone amorphe
Rms (nm)	54,2	47,1	23,3	0,7

Tableau 2.4: Rugosité quadratique moyenne Rms de la surface des zones cristallisées et amorphes d'un film mince du composé Fluobenzyl.

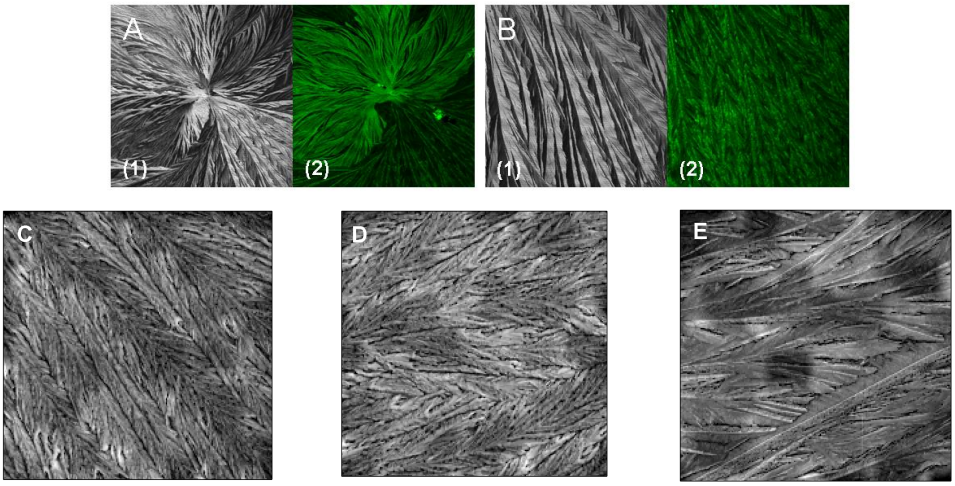


Figure 2.36: Images au microscope confocale (1) en transmission, (2) en émission (λexc=488 nm, λem= [520-650] nm, A) au centre de la « marguerite », B) sur le milieu. Images AFM (50x50 μm) de la topographie des zones cristallines d'un film de composé Fluobenzyl, c) au centre de la marguerite, d) au milieu d'un rayon, e) au bord.

2.5 Conclusion

Des composés bifonctionnels alliant une entité fluorescente et une entité azoïque ont bien été synthétisés ainsi que les composés modèles azoïques et fluorescents.

Leurs propriétés thermiques ont été vérifiées et tous les composés présentent une température de transition vitreuse. Des films minces homogènes ont pu être formés par dépôt à la tournette.

Une structure cristalline a pu être obtenue par diffraction des rayons X du composés FNO2 incluant des molécules de solvant dans la maille. Le composé Fluobenzyl cristallise facilement sur lame de verre et forme des cristaux en forme de marguerite.

Nous allons au cours des chapitres suivants étudier les propriétés photophysiques de ces différents composés ainsi que leur utilisation pour la photostructuration de fluorescence.

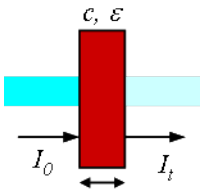
Chapitre 3

Etude spectroscopique stationnaire et résolue en temps des systèmes photo-actifs

L'absorption d'un photon dans le domaine UV-visible est un phénomène ultra-rapide (10^{-15} s) qui correspond à la promotion d'un électron dans un niveau électronique de plus haute énergie. Selon le *principe de Franck-Condon*, pendant ce laps de temps, les électrons se réorganisent dans les différents niveaux électroniques de valence mais les noyaux ne bougent pas. On parle de *transition verticale* ou transition optique. La réorganisation de la structure de la molécule – soit le mouvement des noyaux – s'effectue à une échelle de temps plus longue (10^{-13} - 10^{-10} s) par *relaxations vibrationnelles* et *rotationnelles*.

L'absorbance est définie pour un milieu homogène et isotrope par la loi de Beer-Lambert :

$$A(\lambda) = \varepsilon(\lambda) l c \qquad avec \quad A(\lambda) = log\frac{I_0}{I_t} \tag{3.1}$$



où $A(\lambda)$ est l'absorbance de la solution à la longueur d'onde λ, I_0 est l'intensité du faisceau incident, I_t est l'intensité du faisceau transmis, l le chemin optique, $\varepsilon(\lambda)$ le coefficient d'absorption molaire à la longueur d'onde λ et c la concentration en chromophores.

La molécule ainsi placée dans cet état excité peut évoluer suivant de nombreuses voies comme par exemple une réaction photochimique par rupture ou modification de liaison chimique ou encore par retour à l'état fondamental par émission de photon (fluorescence).

Ce chapitre s'organise en deux parties. La première partie porte sur les propriétés photochromes des dérivés azoïques et bifonctionnels tout en étudiant leurs propriétes d'absorption UV-visible. La deuxième partie porte sur les propriétés d'absorption et d'émission UV-visible des composés fluorescents et bifonctionnels en régime stationnaire et résolu en temps.

3.1 Propriétés photochromes des composés azoïques

3.1.1 Quelques rappels sur les propriétés photophysiques et photochromes des dérivés azoïques

3.1.1.1 Généralités : la molécule d'azobenzène

Les composés azoïques doivent leur nom au groupe azo N=N et aux deux phényles pontés par la liaison N=N. En nomenclature officielle, ils apparaissent sous le nom de « diazènes ». La géométrie du groupe azo est similaire à celle d'une liaison éthylénique (C=C) L'azobenzène peut donc s'apparenter au stilbène. Deux diastéréoisomères existent : la forme E (trans) et la forme Z (cis).

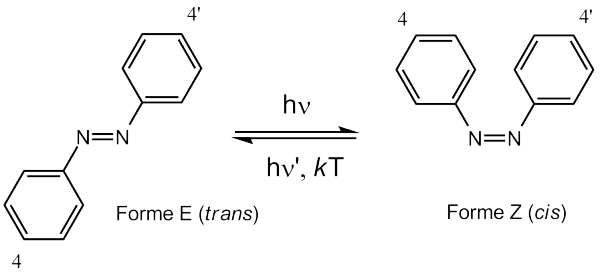


Figure 3.1: Réaction d'isomérisation E/Z de l'azobenzène (représentation plane).

L'somère E est plus stable thermodynamiquement que l'isomère Z : l'écart énergétique entre les deux isomères est de 50 kJ/mol [156].

Une des caractéristiques majeures de l'azobenzène est sa capacité à s'isomériser en passant de la forme E à la forme Z et inversement. La réaction d'isomérisation peut être induite par la lumière dans les deux sens, ou par la chaleur dans le sens Z → E. La réaction inverse E → Z n'est pas observée à température ambiante. Cette caractéristique a été mise en évidence pour la première fois par Hartley en 1937 en irradiant la forme E de l'azobenzène pour générer la forme Z [232].

Géométrie

La molécule d'azobenzène ne présente pas une géométrie plane, que ce soit sous sa forme E ou sous sa forme Z [233] :

- pour l'isomère E : la distance N=N est de 124,7 pm et la distance C-N de 142,8 pm, l'angle NNC est de 114,1° (proche d'une géométrie trigonale plane). Les plans des deux cycles phényles forment un angle dièdre d'environ 30°.
- Pour l'isomère Z : la distance N=N est de 125,3 pm et la distance C-N de 144,9 pm, l'angle NNC est de 121,9° et CNNC de 172°. Les plans des deux cycles phényles forment un angle dièdre de 53.3°.

La distance entre les atomes de carbone 4 et 4' est de 1,0 nm pour la forme E et 0,56 nm pour la forme Z. L'isomérisation E/Z de l'azobenzène conduit à des modifications structurales et électroniques importantes de la molécule.

Propriétés d'absorption UV-visible

E-azobenzène

On observe deux bandes distinctes, la première de basse énergie dans le visible située entre 400 et 500 nm. Cette transition est de faible intensité car elle est interdite de symétrie (D_{2h}) et correspond à l'état de plus basse énergie $^1(n, \pi^*)$. La deuxième plus haute en énergie située dans l'UV entre 250 et 380 nm est beaucoup plus intense et correspond à l'état $^1(\pi, \pi^*)$ de symétrie permise.

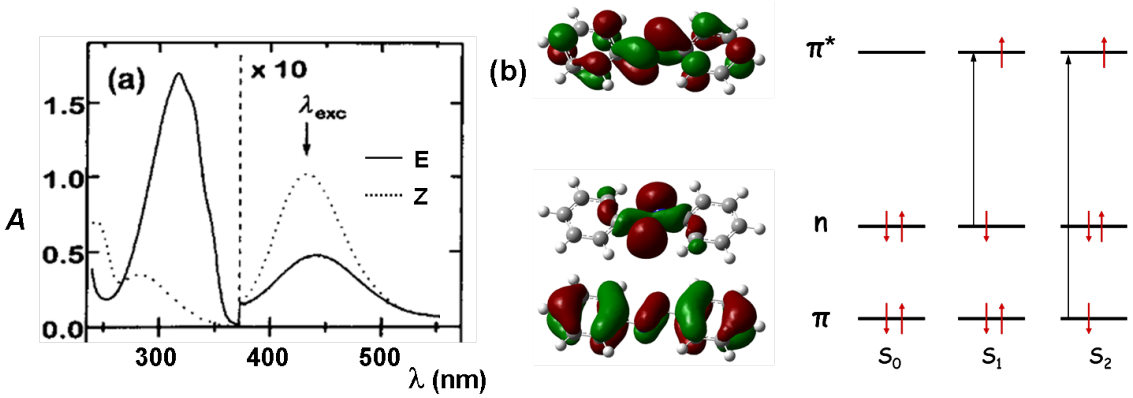


Figure 3.2: Spectre d'absorption de l'azobenzène (a). Orbitales moléculaires et niveaux d'énergie de l'azobenzène E (b).

Z-azobenzène

Comme pour l'isomère E, on observe deux bandes distinctes, la première dans le visible toujours entre 400 et 500 nm mais cette fois-ci beaucoup plus intense car la transition est de symétrie permise (C_{2v}). La modification de cette bande en intensité et en énergie est responsable du changement de couleur de l'azobenzène. La deuxième bande dans l'UV correspond à l'état $^1(\pi, \pi^*)$.

Isomérisation

Comme nous pouvons le voir sur le diagramme énergétique de l'azobenzène à la figure 3.3, l'isomérisation de l'azobenzène de la forme E à la forme Z n'est pas réalisable thermiquement du fait d'une barrière énergétique trop importante. Cependant l'excitation de la molécule par la lumière la porte à une énergie suffisante pour surmonter cette barrière énergétique et mener à la forme Z par une réaction photochimique.

Les trois réactions suivantes peuvent donc avoir lieu :

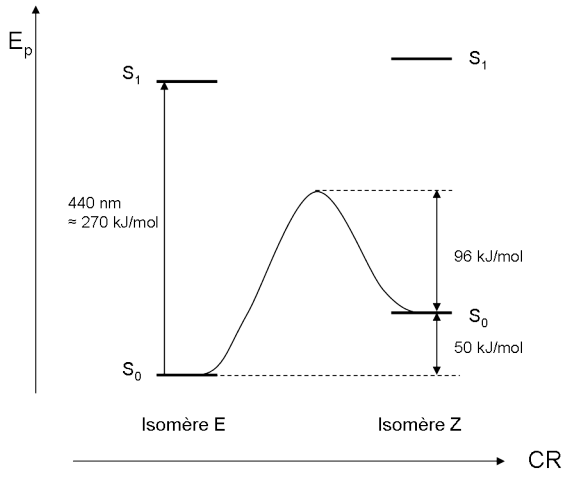


Figure 3.3: Diagramme énergétique en coordonnées de réaction de la réaction d'isomérisation de l'azobenzène.

- la réaction E-Z par voie photochimique ;
- la réaction Z-E par voie photochimique ;
- la réaction Z-E par voie thermique.

Comme toutes les réactions photochimiques, la **réaction de photoisomérisation** est caractérisée par son rendement quantique de photoconversion :

$$\phi_{E\to Z} = \frac{nombre\ de\ molécules\ E\ transformées\ par\ le\ processus}{nombre\ de\ photons\ absorbés\ par\ E}. \tag{3.2}$$

La réaction d'isomérisation thermique ou retour thermique est une réaction par activation thermique, généralement du premier ordre en solution et modélisable par une loi monoexponentielle. Pour le composé Z :

$$-\frac{d[Z]}{dt} = k[Z] \iff [Z](t) = y_0 + A.exp(-kt) \tag{3.3}$$

où k est la constante de vitesse à une température donnée.

Ce schéma réactionnel est caractéristique de photochromes de type T.

Photoisomérisation E/Z

Deux mécanismes ont été avancés pour l'isomérisation de l'azobenzène et sont représentés à la figure 3.4 :

- mécanisme de rotation : les cycles phényles tournent autour de la double liaison centrale (N=N) pour donner la forme Z (mécanisme similaire à celui de l'isomérisation du stilbène).
- mécanisme d'inversion : ce mécanisme suggère un état de transition plan incluant une simple liaison N-N du groupe azo. Il suppose alors l'inversion dans le plan de la

molécule de l'un des cycles phényles (mécanisme similaire à celui de l'isomérisation des imines [156]).

Il faut noter que le mécanisme par rotation nécessite un volume libre plus important dans l'environnement de la molécule que le mécanisme par inversion.

L'angle dièdre formé par les cycles phényles et l'angle de valence NNC sont des paramètres adaptés pour approcher les coordonnées de réaction de l'isomérisation E/Z de l'azobenzène.

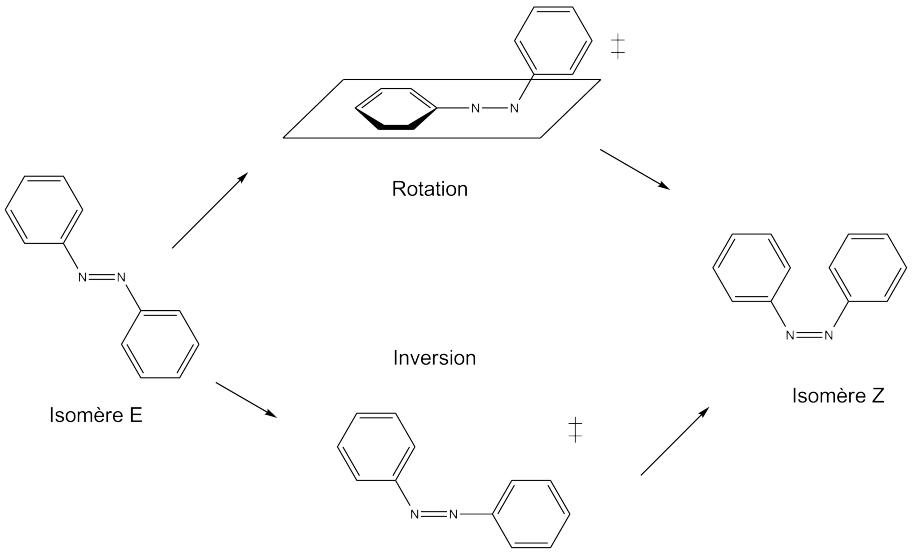


Figure 3.4: Mécanismes d'isomérisation de l'azobenzène.

L'isomère Z comme l'isomère E peuvent être excités dans le visible vers l'état le moins énergétique $^1(n, \pi^*)$ (S_1) dans le visible ou dans l'UV vers l'état $^1(\pi, \pi^*)$ (S_2). De nombreuses études réalisées par Rau [156] montrent une plus grande efficacité de photoisomérisation dans les sens EZ et ZE à partir de l'état S_1 ($0,20 < \phi_{EZ} < 0,36$ et $0,40 < \phi_{ZE} < 0,68$) qu'à partir de l'état S_2 ($0,09 < \phi_{EZ} < 0,20$ et $0,27 < \phi_{ZE} < 0,44$).

Ces tendances observées au niveau des rendements quantiques de photoisomérisation laissent à penser que le mécanisme suivi n'est pas le même en fonction de la longueur d'onde d'excitation. De nombreuses études montrent que l'isomérisation E-Z s'effectue selon un mécanisme d'inversion par excitation vers l'état S_1 et selon un mécanisme par rotation par excitation vers l'état S_2 [156]. En outre des études menées sur des dérivés de l'azobenzène, les azobenzénophanes [233] dont la géométrie bloque l'isomérisation par rotation, concluent que l'isomérisation à partir de l'état S_2 suit bien le mécanisme de rotation. Les rendements quantiques de photoisomérisation des états S_1 (0,24) et S_2 (0,23) sont en effet similaires à celui de l'azobenzène à partir de l'état S_1 (0,23). Les valeurs plus faibles des rendements quantiques de photoisomérisation par excitation vers l'état

S_2 indiquent une violation de la règle de Kasha (règle selon laquelle la désexcitation vers l'état fondamental ne s'effectue qu'à partir de l'état excité le plus bas en énergie, c'est-à-dire S_1). La vitesse très rapide d'isomérisation de l'azobenzène de l'ordre de quelques picosecondes rend l'étude du mécanisme et des dynamiques impossibles par des méthodes physico-chimiques « classiques ». Des études spectroscopiques résolues en temps comme des mesures d'absorption transitoire femtoseconde ou de fluorescence résolue à l'échelle de la picoseconde sont nécessaires pour trancher entre les mécanismes impliqués. Nous les commenterons plus en détail dans le chapitre suivant.

Des études récentes se fondant sur des calculs théoriques se sont penchées sur les mécanismes de photoisomérisation. Tiberio et al. a conclu en une isomérisation par un mécanisme purement rotationel en phase gaz et mixte en phase condensée en ne considérant que l'excitation du niveau S_1 [234]. Selon ses calculs, l'isomérisation s'effectuerait juste après le retour à l'état fondamental (de l'isomère E), ou selon Böckmann et al. en deux temps avec d'abord un mouvement d'inversion de la double liaison N=N (type inversion) puis plus lentement un mouvement des phényles (type rotation) largement influencé par le milieu (solvant) [235].

Le mécanisme de photoisomérisation de l'azobenzène E en son isomère Z ne semble pas complètement déterminé même si le mécanisme par inversion domine lors de l'excitation de l'état S_1.

A la différence de la photoisomérisation E-Z, la photoisomérisation Z-E a été peu étudiée. Nägele et al. [236] montrent que l'isomère Z photoisomérise suivant un mécanisme d'inversion par excitation de l'état S_1.

Isomérisation thermique Z/E

La réaction d'isomérisation thermique de l'azobenzène se déroule majoritairement selon le mécanisme d'inversion. Des études faisant varier la pression au cours de la réaction de photoisomérisation menées par Asano et al. montrent que les effets de la pression sont faibles [237]. Or des calculs thermodynamiques ont montré que la variation de volume nécessaire à l'isomérisation est insuffisante pour le mécanisme par rotation plus gourmand en volume libre que le mécanisme par inversion.

3.1.1.2 Les différentes familles d'azobenzènes

La présence de groupes fonctionnels sur les cycles phényles de l'azobenzène a beaucoup d'influence sur les propriétés photophysiques et photochimiques de l'azobenzène. Selon H. Rau, les dérivés azoïques sont regroupés en trois familles (fig. 3.5) suivant la position énergétique relative des états (n, π^*) et (π, π^*) [156] :

1. la famille des **azobenzènes** caractérisée par une bande (n, π^*) de faible intensité dans le visible bien séparée d'une bande intense (π, π^*) dans l'UV. On notera seule-

ment que le retour thermique Z → E est très lent (de l'ordre de 3 jours pour l'azobenzène en solution dans des solvants polaires). La forme Z peut donc être isolée ;

2. la famille des **amino-azobenzènes** dont les états (n, π^*) et (π, π^*) sont d'énergies comparables. Par substitution par de bons groupes électro-donneurs (groupement amine en position ortho ou para), l'état (π, π^*) subit un déplacement bathochrome important et se retrouve proche énergétiquement de l'état (n, π^*).
3. la famille des **pseudo-stilbènes** dont l'état (π, π^*) est celui de plus basse énergie (comme pour le stilbène).

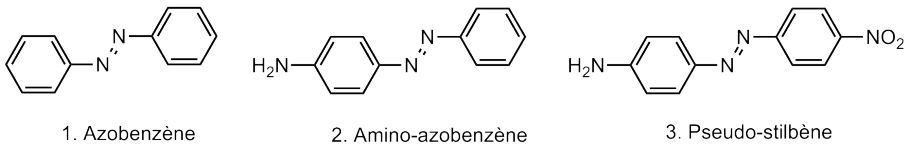


Figure 3.5: Composés modèles représentant les trois familles de dérivés azoïques [156].

Les composés que nous avons étudiés sont des composés dits de type "push-pull" comportant un groupe électro-attracteur et un groupe électro-donneur. Nous nous intéresserons plus particulièrement à la description de ce type de composés considérés comme appartenant à la famille des pseudo-stilbènes.

3.1.1.3 Quelques généralités sur les composés azoïques de type "push-pull" ou de la famille des pseudo-stilbènes

Ces composés sont caractérisés par la position d'un état excité $^1(\pi, \pi^*)$ de plus basse énergie que celle de l'état $^1(n, \pi^*)$. La position relative de ces deux états se trouve alors inversée par rapport à celle de l'azobenzène. Elle peut être due soit à l'abaissement en énergie du niveau $^1(\pi, \pi^*)$ grâce à la présence des groupes électro-donneur et accepteur, soit à l'augmentation de l'énergie du niveau $^1(n, \pi^*)$ par protonation ou complexation des atomes d'azote du groupe azo impliquant ses doublets non liants. Nous ne nous intéresserons pas à ce deuxième type de composés.

Absorption

La bande $^1(\pi,\pi^*)$ présente un solvatochromisme positif du fait du fort transfert de charge à l'état fondamental. La bande $^1(n, \pi^*)$ est faible et masquée par la bande intense (π,π^*).

Photoisomérisation

De la même manière que pour l'azobenzène, les mécanismes d'inversion et de rotation peuvent avoir lieu pour les composés azoïques de type push-pull.

Selon Crecca et al. la présence de groupes électro-donneurs et électro-attracteurs conduit à l'abaissement de l'énergie d'activation de la réaction de photoisomérisation et favorise le mécanisme par inversion dont la barrière énergétique est la plus basse [238]. Ces résultats sont cependant toujours discutés car à la même époque, Poprawa-Smoluch et al. affirmait que le mécanisme par rotation était favorisé pour les même raisons [239].

Isomérisation thermique

Les dérivés azoïques de la famille des pseudo-stilbènes s'isomérisent thermiquement très rapidement de la forme Z à la forme E à température ambiante (ms-s). Il est nécessaire d'utiliser une excitation très brève pour former l'isomère Z et suivre l'évolution de l'absorbance du mélange obtenu. La réaction de retour thermique des composés de type push-pull comme le 4-diméthylamino-4'-nitroazobenzène (DNAB) a lieu suivant deux mécanismes indépendants : la réaction suit soit un mécanisme d'inversion dans les solvants apolaires soit un mécanisme par rotation autour de la double liaison N=N dans les solvants polaires impliquant un état transitoire polarisé (fig. 3.6) [240, 241].

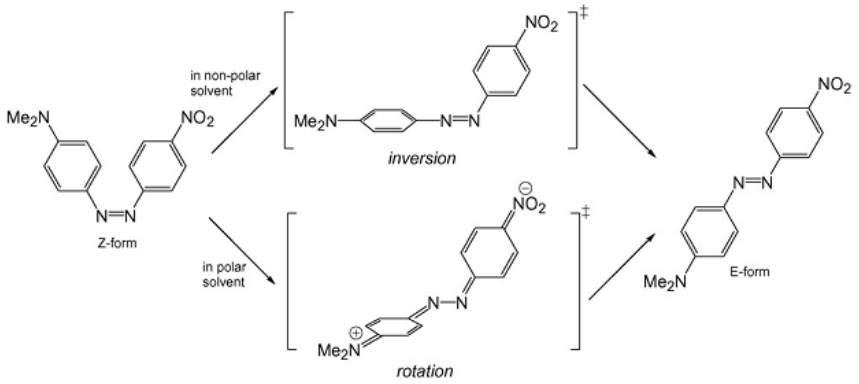


Figure 3.6: Mécanismes pour l'isomérisation thermiques du DNAB [241].

3.1.1.4 Quelques paramètres expérimentaux affectant les réactions d'isomérisation

On trouve dans la littérature de nombreuses études expérimentales et théoriques tentant de confirmer ou d'infirmer les mécanismes de photoisomérisation ou d'isomérisation thermique en faisant varier les paramètres expérimentaux comme la polarité et la viscosité du milieu par des solvants divers, des liquides ioniques ou des matrices solides comme les polymères.

Les composés azoïques de type « push-pull » sont fortement polaires. La forme E allongée présente un moment dipolaire plus grand que celui de la forme Z coudée, où les groupes électro-attracteur et électro-donneur sont plus proches. Ces caractéristiques sont à l'origine des effets de **polarité** du solvant observés sur la position énergétique de la transition (π, π^*) caractérisant le transfert de charge, la conversion à l'état photostationnaire et la valeur de la vitesse de retour thermique.

Plus un solvant est polaire, plus la conversion à l'état photostationnaire est faible : conversion supérieure à 31% et 17% pour le DR1 et le DR orange respectivement dans le méthylcyclohexane apolaire contre approximativement 0% pour les deux composés dans l'acétonitrile polaire [242]. Un déplacement bathochrome de l'ordre de 15 nm est aussi observé en passant du méthylcyclohexane à l'acétonitrile pour les deux composés. Ceci confirme bien le caractère à transfert de charge de la transition $^1(\pi, \pi^*)$ et une plus grande stabilisation en milieu polaire de l'isomère E. Une étude menée sur le 4-diméthylamino-4'-nitroazobenzene (DNAB) montre que la constante de vitesse de retour thermique augmente avec la polarité du solvant (0,002 s^{-1} dans l'hexane et à l'autre extrême 1640 s^{-1} pour le formamide) [241]). Ces différences cinétiques sont l'effet direct de la différence de polarité entre la forme E et la forme Z. Dans un milieu plus polaire, la forme E est plus stabilisée, le retour thermique de la forme Z vers la forme E est donc d'autant plus favorisée.

La **viscosité** semble n'avoir qu'un effet secondaire sur les réactions d'isomérisation. Une étude portant sur des composés de structure voisine de l'azobenzène en solution dans un mélange toluène/polystyrène en proportion variable de manière à augmenter la viscosité sans modifier la polarité montre une très faible diminution de la vitesse de retour thermique avec la viscosité [243].

La plupart de ces études nous informent sur les vitesses de retour thermique, données faciles à obtenir, mais quelques unes mettent en exergue l'influence de la polarité ou de la viscosité sur les rendements quantiques de photoisomérisation *E-Z* (ϕ_{EZ}). Des études sur un composé azoïque ionique de la famille des azobenzènes montre une très faible variation de ϕ_{EZ} par rapport à la viscosité du solvant (ϕ_{EZ}= 0,19 dans le toluène $\eta < 1$ cP et ϕ_{EZ}=0,12 dans un liquide ionique le 1-Butyl-3-méthylimidazolium hexafluorophosphate (BmimPF$_6$, η= 241 cP) ainsi que la polarité (0,19 pour le toluène et 0,16 pour l'acétonitrile) [244]. Pour l'azobenzène, des études expérimentales et théoriques montrent bien une très faible variation du rendement quantique de photoisomérisation en fonction du solvant [234]. Malheureusement très peu de rendements quantiques de photoisomérisation ont été établis dans la littérature sur les composés de type push-pull.

En **phase solide** (en matrice polymère principalement), la photoisomérisation est maintenue mais à la différence de la solution, les vitesses de retour thermique sont généralement plus faibles d'un ordre de grandeur [245]. Les cinétiques de retour thermique sont modélisées

par une monoexponentielle étendue :

$$A(t) = A_0 \; e^{-(kt)^{\beta}} \quad ; \quad 0 \leq \beta \leq 1 \tag{3.4}$$

où β rend compte de l'inhomogénéité conformationnelle des entités. Les cinétiques peuvent également être modélisées par une loi biexponentielle rendant compte de deux comportements limites liés à l'inhomogénéité de la matrice. Ainsi dans des échantillons vitreux, une partie des unités azoïques réagit rapidement (de l'ordre d'un ordre de grandeur au dessus de la solution) et une autre partie réagit plus lentement (d'un ordre de grandeur inférieur à la vitesse en solution). Ce phénomène a été observé dans des polymères comportant des unités azoïques soit greffées en chaîne principale, ou latérale, soit simplement dopés. Cette dualité est attribuée à la diminution de la mobilité du photochrome lui même par la matrice environnante et à la mobilité des segments polymères. Quand la rigidité de la matrice augmente, la fraction de la composante rapide décroît entraînant une diminution globale de la vitesse. Cet effet est d'autant plus sensible que les unités azoïques sont greffées en chaine latérale. Pour des polymères dopés, ou fonctionnalisés en chaîne principale, une matrice trop rigide va jusqu'à inhiber la photoisomérisation [246]. Ce n'est que pour des températures supérieures à la température de transition vitreuse du film polymère, c'est-à-dire en milieu fluide et isotrope, que l'on peut retrouver une cinétique d'ordre 1 pour la réaction de retour thermique.

3.1.2 Spectroscopie d'absorption UV-visible des composés azoïques

Nous avons étudié par absorption UV-visible les composés azoïques synthétisés : Azoester, AzoSp, AzoFluo et AzoSpFluo.

Nous avons travaillé dans en premier temps en solution dans le toluène. Ce solvant a été choisi pour deux raisons : les composés y sont parfaitement solubles et d'une polarité relativement faible. De plus, le comportement photophysique des composés dans le toluène est proche de celui en film mince.

3.1.2.1 Spectroscopie d'absorption des isomères E

Les composés monofonctionnels Azoester et AzoSp présentent deux bandes intenses situées dans l'UV et le visible. La première bande est centrée autour de 330 nm et la deuxième autour de 470 nm. Les composés bifonctionnels AzoFluo et AzoSpFluo présentent aussi deux bandes d'absorption dans l'UV et le visible. La première bande dans l'UV centrée autour de 330 nm est similaire à celle des composés Azoester et AzoSp. La deuxième bande est beaucoup plus large, avec un maximum centré vers 432 nm pour AzoFluo et 440 nm pour AzoSpfluo (fig. 3.7).

A partir d'études antérieures portant sur des composés similaires [214], nous attribuons la bande à 330 nm (commune à tous les composés) à une transition de type $^1(\pi, \pi^*)$ centrée sur les biphényles. Nous confirmerons par des calculs théoriques de type TD-DFT. La présence d'une seule bande intense dans le visible autour de 470 nm pour les composés Azoester et AzoSp montre que la transition $^1(\pi, \pi^*)$ est largement décalée dans le visible et caractérise ainsi un fort transfert de charge au niveau du groupe azo. Ceci confirme bien la nature push-pull des composés azoïques au regard d'autres composés du même type (DNAB λ_{max}^{abs}= 465 nm dans le toluène [247]).

Les composés bifonctionnels ont été élaborés à partir de deux chromophores de manière à présenter un caractère photochrome et un caractère fluorescent. Le spectre d'absorption fluorophore de type NO2 présente deux bandes d'absorption : une première centrée autour de 330 nm attribuée à une transition de type $^1(\pi, \pi^*)$ centrée sur les biphényles et une deuxième autour de 400 nm caractérisant un fort transfert de charge (le composé fluorescent NO2 est lui aussi de type push-pull). La bande à 330 nm est alors attribuée à une transition de type $^1(\pi, \pi^*)$ centrée sur les biphényles à la fois de l'unité fluorescente et de l'unité azoïque. La bande large autour de 430 nm correspond à la superposition des transitions impliquant des transferts de charge au niveau des groupes donneurs-accepteurs des deux unités.

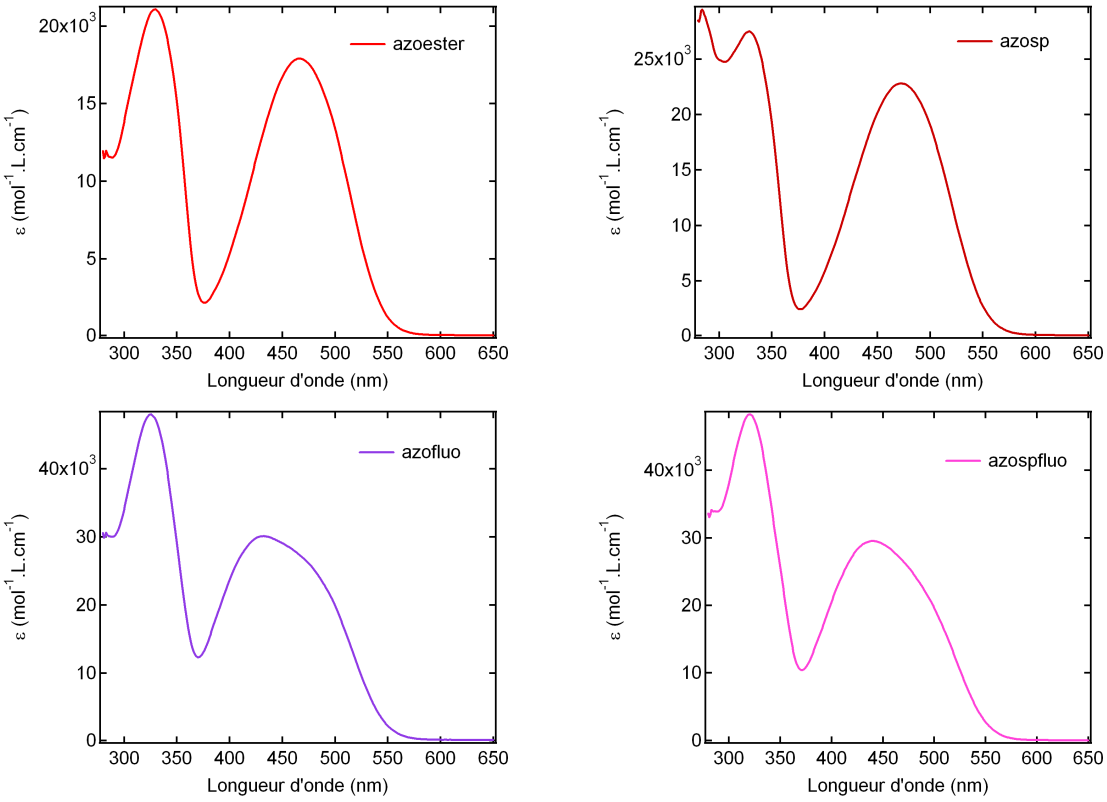


Figure 3.7: Spectres d'absorption des composés azoïques en solution dans le toluène.

3.1.2.2 Photoisomérisation

Comme nous l'avons vu précédemment, les composés azoïques sont connus pour présenter un caractère photochrome. Un composé photochrome se caractérise par la modification réversible de son spectre d'absorption après irradiation dans certaines conditions. Le groupe azo s'isomérise par excitation des bandes centrées sur l'azo (excitation vers l'état S1 ou S2). Pour observer la photoisomérisation, les composés de type push-pull sont généralement irradiés dans le visible dans la bande de type $^1(\pi, \pi^*)$, mais aussi dans la bande moins intense $^1(n, \pi^*)$ souvent masquée par la bande $^1(\pi, \pi^*)$. La bande d'absorption caractéristique du groupe azo des composés Azoester, AzoSp, AzoFluo et AzoSpFluo résonne autour de 470 nm. La formation des réseaux de surface s'effectue à l'aide d'un dispositif holographique muni d'un laser à argon ionisé à la longueur d'onde 488 nm ; nous conservons ainsi cette longueur d'onde pour caractériser les propriétés photochromes des composés.

Nous avons donc travaillé dans le toluène avec des solutions de concentration de l'ordre de 10^{-4} mol.L^{-1} pour avoir une absorbance voisine de 1. Dans ces conditions nous avons une bonne sensibilité sans avoir des solutions trop absorbantes.

Les solutions sont irradiées (λ= 488 nm, puissance = 30 mW.cm^{-2}, durée = 200 s)

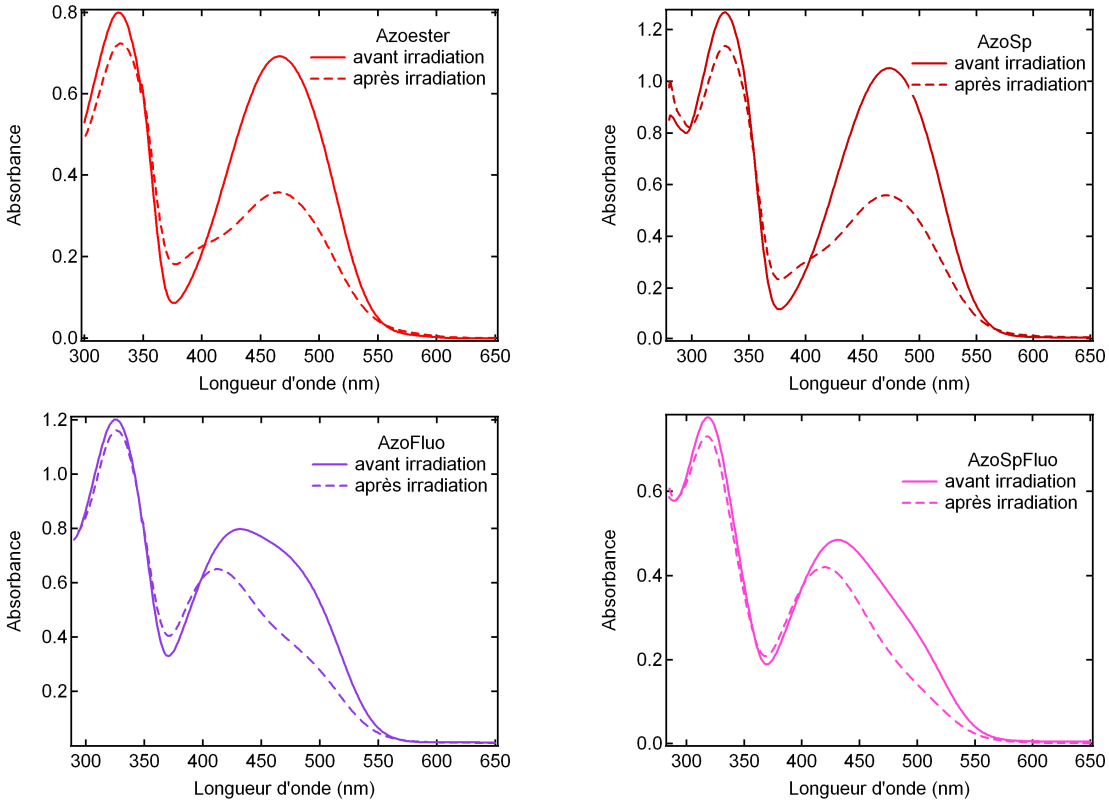


Figure 3.8: Spectres d'absorption des composés azoïques en solution dans le toluène ($\approx 10^{-4}$ mol.L^{-1}) avant et après irradiation à $\lambda = 488$ nm et P = 30 mW.cm^{-2}.

jusqu'à l'état photostationnaire (PS) (état d'équilibre entre les deux espèces E et Z sous irradiation) caractérisé par la présence de points isobestiques.

Un suivi par absorption UV-visible permet de mettre en évidence le caractère photochrome des composés azoïques (fig. 3.8) : après irradiation, le spectre d'absorption de la solution est modifié.

Pour les composés Azoester et AzoSp, cette modification se caractérise par la diminution importante de la bande à transfert de charge centrée autour de 470 nm, l'augmentation de l'absorbance autour de 380 nm et la légère diminution de la bande des groupes biphényles à 330 nm. Les spectres présentent 3 points isobestiques : le premier autour de 350 nm, le deuxième autour de 400 nm et le troisième autour de 550 nm.

Ces caractéristiques de l'état photostationnaire nous laissent penser que le spectre de la forme Z présente plusieurs bandes dans le domaine UV-visible. La première, intense, centrée autour de 330 nm correspondant à une transition de type $^1(\pi, \pi^*)$ centrée sur les biphényles très légèrement modifiée par rapport à celle de la forme E, une bande de moyenne intensité autour de 400 nm et une bande certainement plus faible autour de 500 nm. Les formes Z et E absorbent donc dans la même gamme de longueur d'onde. Ceci nous conforte dans l'utilisation de ces composés pour la structuration par hologra-

phie nécessitant l'absorption d'une même longueur d'onde par les deux isomères. Ces caractéristiques semblent être communes à Azoester et AzoSp sans que l'espaceur exerce une influence significative sur les spectres des espèces E et Z.

Composé	Azoester	AzoSp	AzoFluo	AzoSpFluo
$\lambda_{max}(nm)$	330/465	328/473	325/431	321/440
$\varepsilon(mol^{-1}.L.cm^{-1})$ à λ_{max}	17900	22800	30100	29500
ρ (%)	50	47	44	38

Tableau 3.1: Données d'absorption UV-visible pour les composés azoïques et bifonctionnels en solution dans le toluène.

De la même manière, pour les composés bifonctionnels AzoFluo et AzoSpFluo, on observe une diminution de l'absorption autour de 470 nm caractérisant le transfert de charge de l'unité azoïque. A l'état photostationnaire, les spectres présentent deux points isobestiques : le premier autour de 350 nm et le deuxième autour de 400 nm. La présence de l'espaceur et du fluorophore ne semble pas perturber les propriétés photochromes de l'unité azoïque. Les variations d'absorbance des composés bifonctionnels sont cependant plus difficiles à lire du fait de la superposition des bandes des fluorophores. Nous verrons plus tard comment le spectre de l'isomère Z peut être estimé.

Pour estimer rapidement le taux de conversion ρ, nous avons calculé la conversion minimale, en se plaçant au maximum de la variation d'absorbance (autour de 470 nm) et en considérant que l'espèce Z n'absorbe pas à cette longueur d'onde :

$$\rho = \frac{A_0^\lambda - A_{PS}^\lambda}{A_0^\lambda} \tag{3.5}$$

avec A_0^λ l'absorbance de la solution à λ avant l'irradiation (c'est une solution de l'isomère E pur) et A_{PS}^λ l'absorbance de la solution à λ à l'état photostationnaire (mélange des isomères E et Z).

Les composés azoïques et bifonctionnels s'isomérisent bien en solution dans le toluène. Comme nous voulons utiliser ces composés sous forme de films minces pour la photostucturation par holographie nous avons vérifié si les composés conservaient leurs propriétés photochromes à l'état solide.

Les échantillons étudiés sont des films minces de composés purs déposés à la tournette sur des lames de verre de 25 mm à partir de solutions à 2% en masse en composé dans le chloroforme. Les films ont des épaisseurs entre 250 et 500 nm environ. L'élaboration de ces films minces à été présentée dans le chapitre précédent.

De la même manière qu'en solution, l'absorbance des films minces à été mesurée avant et après irradiation.

Nous pouvons observer dans un premier temps que les spectres d'absorption des films

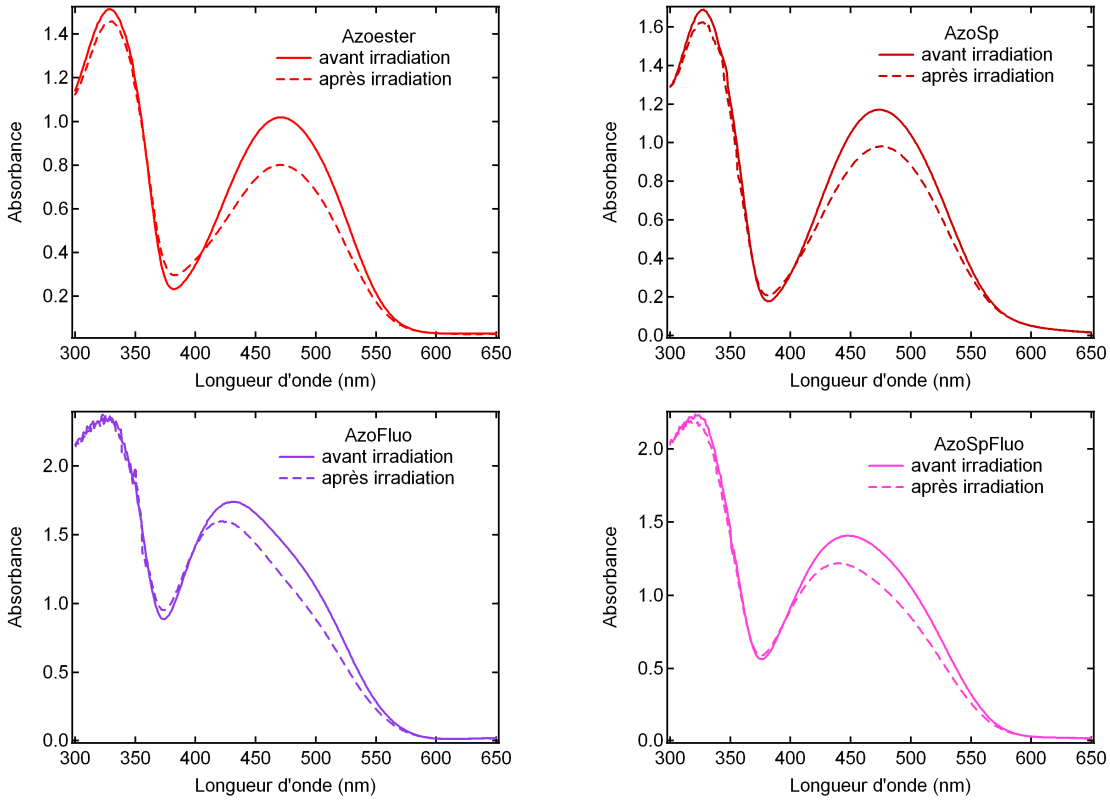


Figure 3.9: Spectres d'absorption des composés azo en films minces avant et après irradiation à λ = 488 nm et P = 30 mW.cm^{-2}.

(fig. 3.9) non irradiés sont très proches des spectres d'absorption des composés en solution dans le toluène (fig. 3.7). Les bandes ont sensiblement la même largeur à mi-hauteur et présentent des maxima proches de ceux en solution (décalage bathochrome de l'ordre de quelques nanomètres seulement). Ceci nous indique que nos échantillons sont bien homogènes et transparents du fait de l'absence de diffusion et que les composés ne s'agrègent pas.

Après irradiation, nous observons de la même manière qu'en solution dans le toluène une modification du spectre d'absorption, caractérisée principalement par la diminution de l'absorbance autour de 470 nm. De même que précédemment, nous avons estimé le taux de conversion minimale ρ à l'état photostationnaire (irradiation continue à 488 nm, 50 mW.cm^{-2}). Celle-ci est beaucoup plus faible en film mince (autour de 20%) qu'en solution (entre 40 et 50%). Ceci est dû au milieu plus contraint à l'état solide qu'en solution. La photoisomérisation est défavorisée par manque de volume libre en phase solide.

La lecture du tableau 3.2 confirme bien la similitude des propriétés spectrales des composés azoïques. Nous avons par ailleurs effectué des calculs théoriques sur les composés azoïques et bifonctionnels. Ces calculs confirment la nature push-pull des dérivés azoïques.

Composé	Azoester	AzoSp	AzoFluo	AzoSpFluo
$\lambda_{max}(nm)$	471	474	431	447
ρ (%)	21	16	17	17

Tableau 3.2: Données spectroscopiques d'absorption UV-visible pour les composés azoïques et bifonctionnels en film mince.

3.1.2.3 Calculs théoriques

Des calculs théoriques ont été effectués à l'aide du logiciel Gaussian 03 [248], par la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT pour l'optimisation de géométrie et les calculs d'énergie de l'état fondamental et TD-DFT (time-dependent) pour les calculs des transitions électroniques. Les calculs ont été réalisés avec la base B3LYP 6-31G (d) en phase gaz. Les représentations graphiques des orbitales moléculaires sont obtenues à l'aide du logiciel Gaussview.

Du fait de la taille des molécules et des capacités de calcul réduites, nous n'avons pas pu utiliser une base plus complexe.

Nous avons commencé par l'optimisation de la géométrie du composé Azoester. La géométrie des composés AzoSp et bifonctionnels a ensuite été optimisée à partir de celle du composé Azoester. Les composés bifonctionnels étant malheureusement trop complexes, des composés simplifiés ont donc été optimisés.

Azoester

Les calculs DFT effectués sur le composé Azoester fournissent des orbitales moléculaires typiques des composés azoïques de type push-pull (fig. 3.10) [214, 239]. Les orbitales frontières HOMO (plus haute occupée) et LUMO (plus basse vacante) caractérisent particulièrement le transfert de charge.

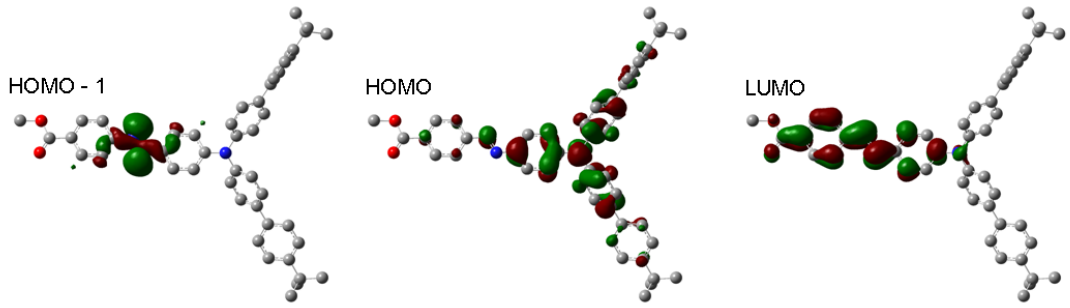
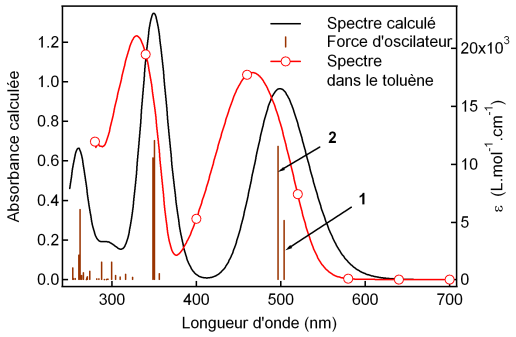


Figure 3.10: Représentation graphique des orbitales moléculaires HOMO-1, HOMO et LUMO du composé Azoester calculées sous Gaussian 03 avec la base B3LYP 6-31G (d) en phase gaz.

L'orbitale HOMO est de caractère liant π et centrée sur le groupe amino riche en

électrons ; l'orbitale LUMO est de caractère anti-liant π^* et centrée sur le groupe électro-attracteur carboxy. L'orbitale non-liante de type n centrée sur le groupe azo est plus basse en énergie et correspond à l'orbitale moléculaire HOMO-1.

Nous avons calculé par la méthode TD-DFT les transitions électroniques à partir des structures optimisées. Deux transitions dans le visible correspondent aux transitions $^1(n,\pi^*)$ et $^1(\pi,\pi^*)$. Ces calculs effectués en phase gaz montrent que la transition de plus basse énergie pour atteindre l'état S_1 est la transition $^1(n,\pi^*)$ à 504 nm. L'état S_2 correspond à la transition $^1(\pi,\pi^*)$. Le spectre et les transitions calculés sont représentés à la figure 3.11. Grâce à une procédure numérique développée par Rémi Métivier, le calcul des spectres est basé sur la somme de gaussiennes centrées sur l'énergie de la transition, avec une amplitude proportionnelle à la force d'oscillateur.



Transition **1**	λ= 504,07 nm	f=0,2975
Contribution maj.	HOMO-1 → LUMO	$^1(n-\pi^*)$
Transition **2**	λ= 496,82 nm	f=0,6727
Contribution maj.	HOMO → LUMO	$^1(\pi-\pi^*)$

Figure 3.11: Spectres d'absorption du composé Azoester (expérimental) dans le toluène et théorique en phase gaz calculés par TDDFT (B3LYP 6-31G (d), Gaussian 03, transitions $^1(n,\pi^*)$ et $^1(\pi,\pi^*)$.

AzoSp

La géométrie et l'énergie du composé AzoSp ont été optimisées en deux temps. D'abord en se basant sur la géométrie optimisée du composé Azoester mais en remplaçant le groupe méthyle de l'ester par un groupe phényle afin d'optimiser la position du phényle par rapport au reste de la molécule. Celui-ci forme un angle dièdre de 45° avec le plan du carbonyle de l'ester. La structure est ensuite optimisée avec l'espaceur. Les orbitales frontières HOMO et LUMO sont celles de l'unité azoïque, correspondant respectivement à une orbitale π liante et une orbitale π^* anti-liante. Elles caractérisent le transfert de charge. L'orbitale non-liante n est plus basse en énergie et correspond à l'orbitale HOMO-2. Les orbitales HOMO-1 et LUMO+1 correspondent respectivement à des orbitales liantes et anti-liantes localisées sur l'espaceur.

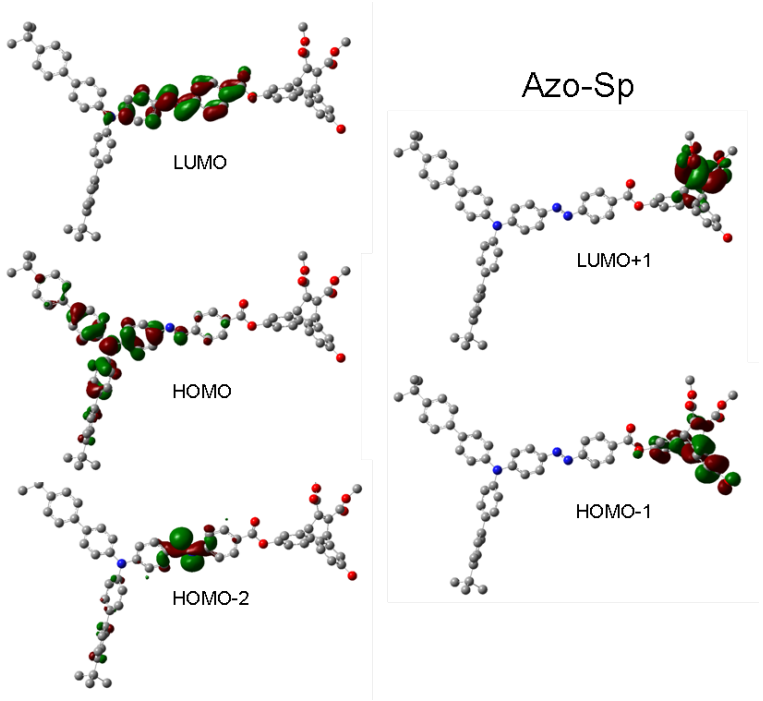


Figure 3.12: Représentation graphique des orbitales moléculaires HOMO-2, HOMO et LUMO relatives à la partie azoïque et HOMO-1 et LUMO+1 relatives à l'espaceur du composé AzoSp calculées sous Gaussian 03 avec la base B3LYP 6-31G (d) en phase gaz.

Composés bifonctionnels

En raison de la complexité structurale des composés bifonctionnels, seules des structures simplifiées ont été modélisées. Les structures et les orbitales moléculaires sont représentées aux figures 3.13 et 3.14 pour les composés AzoFluo et AzoSpFluo respectivement.

On observe clairement que les orbitales moléculaires sont délocalisées sur la partie fluorescente et la partie azoïque. Pour le composé AzoFluo, les orbitales relatives à la partie azoïque sont : l'orbitale HOMO-2 correspondant à l'orbitale non-liante n, HOMO à l'orbitale liante π et LUMO l'orbitale anti-liante π^* dans le même ordre que celui des orbitales moléculaires du composé Azoester. Ces deux dernières orbitales caractérisent le transfert de charge. Les orbitales relatives à l'unité fluorescente sont les orbitales HOMO-1 correspondant à une orbitale liante π et LUMO+1 correspondant à une orbitale anti-liante π^*. Ces deux orbitales caractérisent le transfert de charge.

Pour le composé AzoSpFluo, les orbitales relatives à la partie azoïque sont : l'orbitale HOMO-3 correspondant à l'orbitale non-liante n, HOMO à l'orbitale liante π et LUMO l'orbitale anti-liante π^* dans le même ordre que celles du composé Azoester. Ces deux dernières orbitales caractérisent un transfert de charge. Les orbitales relatives à l'unité fluorescente sont les orbitales HOMO-2 correspondant à une orbitale liante π et LUMO+1

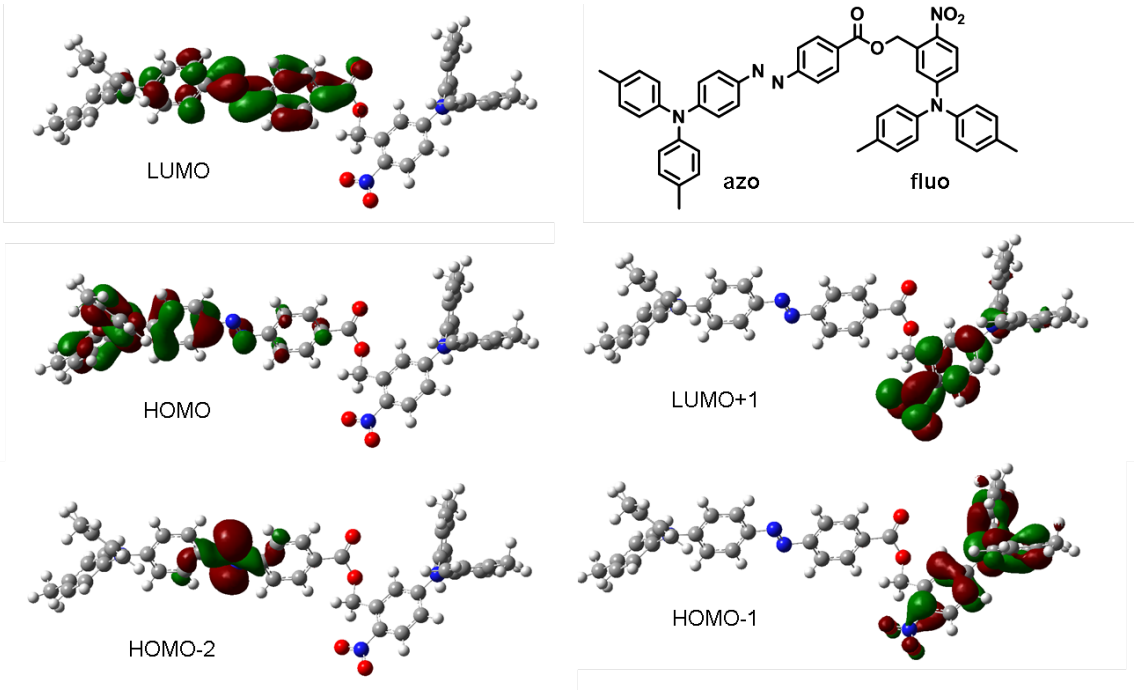


Figure 3.13: Représentation graphique des orbitales moléculaires HOMO-2 (n_{azo}), HOMO-1 (π_{fluo}), HOMO (π_{azo}) et LUMO (π^*_{azo}), LUMO+1 (π^*_{fluo}) du composé Azo-Fluo simplifié calculées sous Gaussian 03 avec la base B3LYP 6-31G (d) en phase gaz.

correspondant à une orbitale anti-liante π^*. Ces deux orbitales caractérisent un transfert de charge. Des orbitales sont propres à l'espaceur mais ne sont pas représentées ici.

Ces calculs DFT montrent une bonne séparation des orbitales des composés bifonctionnels entre les unités azoïques et les unités fluorescentes. Aucune orbitale parmi les orbitales occupées ne semble délocalisée sur les deux entités. Les calculs TD-DFT effectués sur le composé Azoester sont satisfaisants.

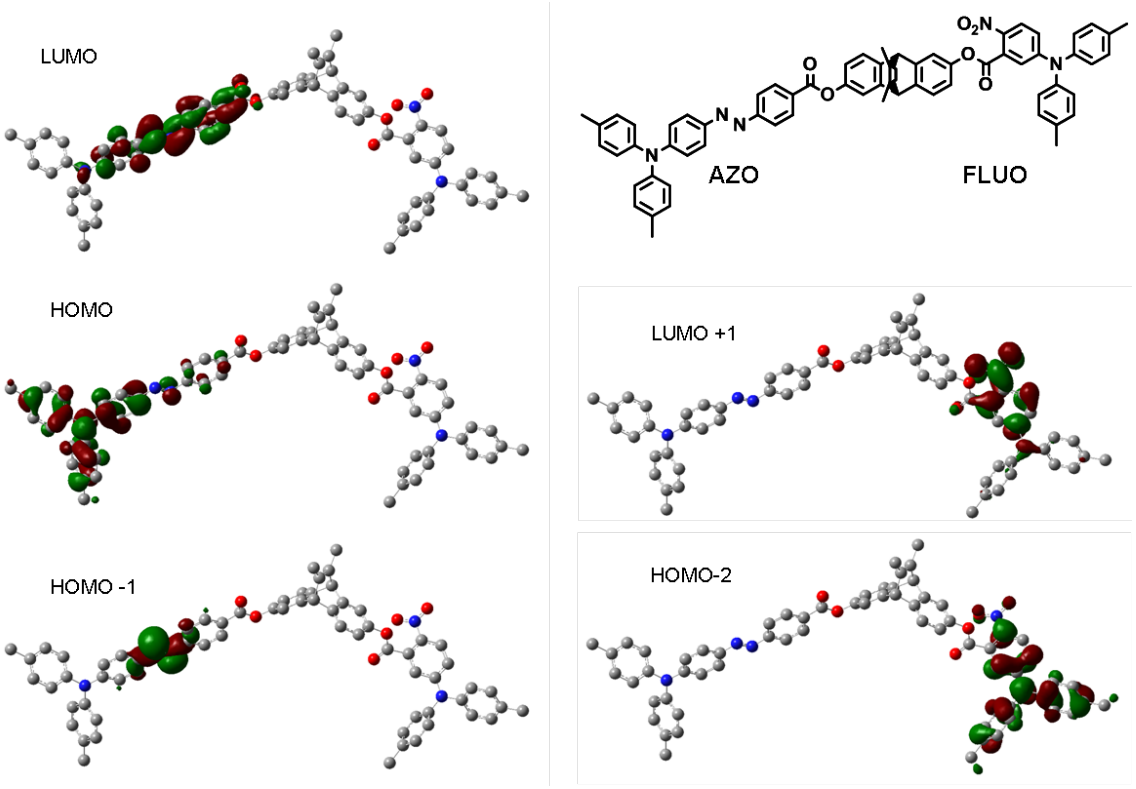


Figure 3.14: Représentation graphique des orbitales moléculaires HOMO-3 (n_{azo}), HOMO-2 (π_{fluo}), HOMO (π_{azo}) et LUMO (π^*_{azo}), LUMO+1 (π^*_{fluo}) du composé AzoSp-Fluo simplifié calculées sous Gaussian 03 avec la base B3LYP 6-31G (d) en phase gaz.

3.1.3 Déterminations de caractéristiques de réaction photochrome

3.1.3.1 Equations cinétiques relatives aux photochromes de type T [1]

Comme nous l'avons vu précédemment, les dérivés azoïques sont transformés d'un isomère à l'autre suivant deux types de réaction : de la forme E vers la forme Z par activation photochimique et de la forme Z vers la forme E par activation photochimique et par activation thermique.

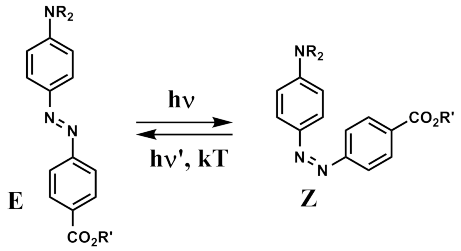


Figure 3.15: Réactions d'isomérisation des dérivés azoïques.

Les réactions photochimiques (photoisomérisation) sont quantifiées par leur rendement quantique de photoisomérisation (ϕ_{EZ} et ϕ_{ZE}) défini par le rapport :

$$\phi_{EZ} = \frac{nombre\ de\ molécules\ E\ transformées\ par\ le\ processus}{nombre\ de\ photons\ absorbés\ par\ E} \tag{3.6}$$

Pour un composé en solution, la réaction activée thermiquement est du premier ordre et peut être modélisée par une loi monoexponentielle. De cette modélisation, on déduit la constante de vitesse de la réaction.

$$-\frac{d[Z]}{dt} = k[Z] \Longleftrightarrow [Z](t) = [Z]_0 e^{-kt} \tag{3.7}$$

où k est la constante de vitesse de la réaction et [Z_0] la concentration en espèces Z à l'instant t=0.

Nous rappelons que cette réaction est appelée *retour thermique* de la forme Z vers la forme E.

Trois réactions peuvent avoir lieu entre les isomères E et Z des dérivés azoïques :

$$\begin{array}{lcll} \text{E} & \longrightarrow & \text{Z} & (\phi_{EZ}) \\ \text{Z} & \longrightarrow & \text{E} & (\phi_{ZE}) \\ \text{Z} & \longrightarrow & \text{E} & (k_{ZE}) \end{array}$$

Pour une solution de dérivés azoïques de concentration initiale c_0 en composé E, en raison de la loi de conservation de la matière on a à tout instant :

$$c_0 = [E] + [Z] \tag{3.8}$$

En considérant l'isomère E, sous irradiation continue, l'isomère E disparaît par photoisomérisation E-Z et apparaît par photoisomérisation Z-E à partir de l'isomère Z photogénéré et aussi par réaction de retour thermique à partir de l'isomère Z. L'équation mathématique décrivant la vitesse de disparition de l'espèce E rend compte de ces trois réactions en faisant intervenir les grandeurs précédemment définies. A la longueur d'onde d'excitation :

$$-\frac{d[E]}{dt} = \phi_{EZ} I_E - \phi_{ZE} I_Z - k_{ZE}[Z] \tag{3.9}$$

où I_E et I_Z sont respectivement l'intensité absorbée par l'isomère E et l'isomère Z.

$$I_E = \frac{Abs_E}{Abs}\ I_0(1 - 10^{Abs}) = \varepsilon_E\ [E]\ l\ I_0\ F \tag{3.10}$$

où Abs_E est l'absorbance de l'espèce E à la longueur d'onde d'excitation, Abs l'absorbance totale de la solution à la longueur d'onde d'excitation, I_0 l'intensité incidente et F=$\frac{1-10^{-Abs}}{Abs}$ le facteur photocinétique, ε_E le coefficient d'absorption molaire et l la longueur de la cuve.

$$-\frac{d[E]}{dt} = \phi_{EZ}\ \varepsilon_E\ [E]\ l\ I_0\ F - \phi_{ZE}\ \varepsilon_Z\ [Z]\ l\ I_0\ F - k_{ZE}[Z] \tag{3.11}$$

Cette dernière équation fait apparaître les coefficients d'absorption molaire de l'isomère E, mais aussi de l'isomère Z que nous ignorons car nous ne pouvons pas isoler chimiquement ce dernier.

Ce système peut être résolu en plusieurs étapes. La détermination de la constante de vitesse de retour thermique peut être effectuée indépendamment de la détermination du rendement quantique de photoisomérisation et ne nécessite la connaissance ni du spectre, ni du coefficient d'absorption molaire de l'isomère Z. Il suffit de générer l'isomère Z par irradiation de la forme thermiquement stable E (en solution ou sous forme de film mince) et de suivre l'évolution dans le temps du mélange E+Z par spectroscopie d'absorption UV-visible. Les rendements quantiques de photoisomérisation peuvent être déterminés suivant une méthode de résolution numérique à partir d'expériences sous irradiation continue avec suivi *in situ* de l'absorbance de la solution.

3.1.3.2 Expériences

Pour la détermination des grandeurs ϕ_{ZE}, ϕ_{ZE}, k_{ZE}, deux types d'expériences ont été menés pour chacun des composés azoïques.

Détermination des constantes de vitesse de retour thermique k_{ZE} à 298 K en solution et en films minces. Il s'agit ici de porter le système à l'état photostationnaire (PS) puis de le laisser revenir dans l'obscurité à l'état initial avant irradiation (E). La variation d'absorbance est mesurée à l'échelle de la minute puis à l'échelle de l'heure. L'absorbance de l'échantillon (solution ou film mince) est suivie à 330, 380 et 470 nm (variations maximales de l'absorbance observée entre les spectres enregistrés avant irradiation et à l'état photostationnaire).

Les composés azoïques en solution dans le toluène ou sous forme de films minces ($A \approx 1$) sont irradiés jusqu'à l'état photostationnaire avec un laser argon ionisé (488 nm, 30 mW.cm^{-2}) ou une lampe collimatée de type Hg-Xe (Hamamatsu Lightningcure 06) munie d'un filtre interférentiel à 485 nm (Semrock) pour une puissance moyenne de 30 mW.cm^{-2}. L'absorbance est mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre en mode cinétique.

Détermination des rendements quantiques de photoisomérisation en solution (fig. 3.16). L'établissement de l'état photostationnaire s'effectue à l'échelle de la minute. Afin d'observer les cinétiques correspondant à la réaction de photoisomérisation, il est nécessaire de suivre l'évolution de la composition de la solution à l'échelle de la seconde et de ce fait dès le début de l'illumination. Un montage de photolyse continue est utilisé. Ce montage permet de suivre à des intervalles réguliers (toutes les secondes) l'évolution du spectre d'absorption d'une solution dès les premières secondes d'irradiation. Les composés azoïques sont en solution dans le toluène avec des absorbances voisines de 1 afin de bien observer les variations d'absorbance sans saturer le dispositif de détection. Les solutions sont irradiées sous agitation à l'aide d'un laser Argon ionisé à 488 nm à une puissance de 30 mW.cm^{-2}. L'absorption de la solution est sondée *in situ* par une lampe au xénon (spectre de la lumière blanche). La détection de la lumière blanche transmise est réalisée grâce à une barrette de photodiodes (nombre de pixels : 1064x24) après dispersion à l'aide d'un réseau blazé à 500 nm (Princeton Instrument).

3.1.3.3 Résultats

Cinétiques de retour thermique. Les constantes de vitesse de retour thermique correspondant à la réaction Z $\rightarrow$ E à l'obscurité ont été déterminées pour les composés Azoester, AzoSp, AzoFluo et AzoSpFluo.

Le suivi aux différentes longueurs d'onde de l'absorbance montre une augmentation de l'absorbance à 467 nm et 330 nm et une diminution à 380 nm correspondant aux longueurs d'onde d'absorption caractéristiques, des isomères E et Z respectivement. Ceci correspond bien à l'évolution attendue. L'évolution de l'absorbance peut être modélisée par une cinétique du premier ordre selon une loi monoexponentielle (fig. 3.17) :

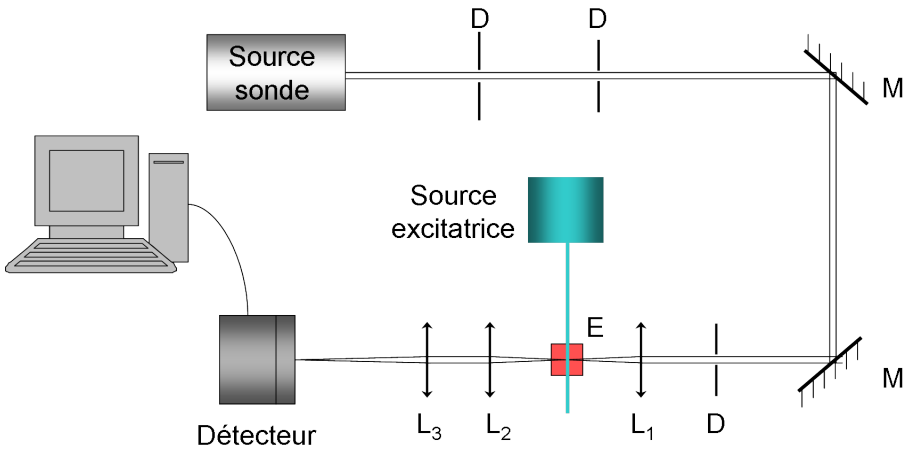


Figure 3.16: Montage de photolyse continue. Source excitatrice : laser Ar^+ à 488 nm et 30 mW.cm^{-2}. Source sonde : lampe blanche (Xe). Détection : barrette de photodiodes et monochromateur. D : diaphragme. M : miroir. L : lentille, f_1 = 100, f_2 = 100, f_3 = 75.

$$\frac{A_\infty - A^E}{A_\infty - A_0} = e^{-kt} \tag{3.12}$$

où A_∞ est l'absorbance après retour thermique, A_0 l'absorbance obtenue à l'état photostationnaire, k nous donnant ainsi la constante de vitesse de la réaction.

La réaction observée est bien une étape élémentaire de type monomoléculaire dans un milieu non contraint et isotrope. La modélisation de l'évolution de l'absorbance à chacune des longueurs d'onde observées fournit la même constante de vitesse, assurant un même mécanisme pour la réaction Z $\longrightarrow$ E activée thermiquement quelle que soit la longueur d'onde.

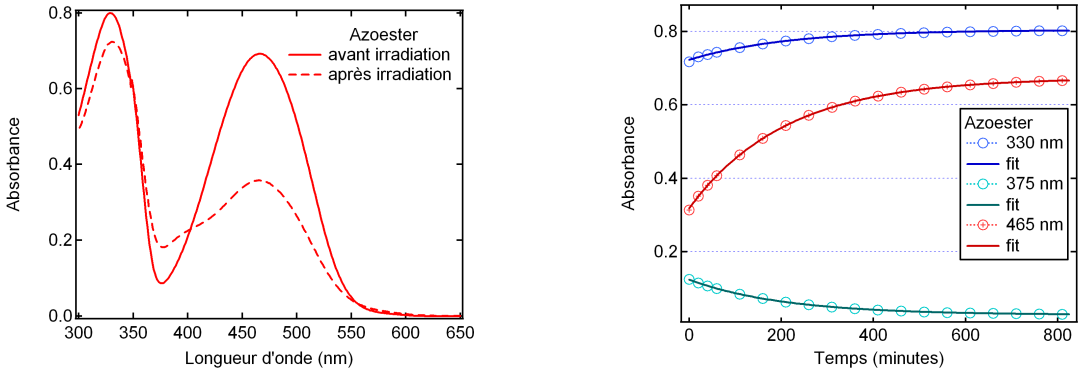


Figure 3.17: Suivi cinétique de la réaction de retour thermique à partir de l'état photostationnaire pour le composé Azoester en solution dans le toluène (c = 5.10^{-5} mol.L^{-1}, irradiation : 485 nm, 30 mW.cm^{-2}).

L'ensemble des composés azoïques étudiés présente des constantes de vitesse de retour

	Solution	Films minces			
Composé	$k(10^{-5}s^{-1})$	$k_1(10^{-5}s^{-1})$	f_1(%)	$k_1(10^{-5}s^{-1})$	f_2 (%)
Azoester	8	3,3	92	21	8
AzoSp	9,8	2,4	97,5	37	2,5
AzoFluo	6,3	3,2	97	53	3
AzoSp	10,6	3,6	96,5	59	3,5

Tableau 3.3: Constantes de vitesse de retour thermique des composés azoïques à 298K en solution dans le toluène (c = 5.10^{-5} mol.L^{-1}) et sous forme de films minces (épaisseur ≈ 300 nm).

thermique similaires de l'ordre de 10^{-4} s^{-1}. Les constantes de vitesse de retour thermique de dérivés azoïques de type pseudo-stilbène sont très sensibles à la nature électronique des substituants. Les substituants des unités azoïques étant les mêmes pour les quatre composés, il est cohérent de trouver des valeurs similaires.

En comparant ces valeurs avec celles de composés de structures similaires (tab. 3.3) où l'ester (8.10^{-5} s^{-1}) est remplacé par un atome d'hydrogène ($3{,}7.10^{-5}$ s^{-1}) [249], un groupe cyano (3.10^{-4} s^{-1}) ou un groupe nitro ($1{,}57.10^{-3}$ s^{-1}) [214], nous notons que ces valeurs sont équivalentes à celle observée pour le composé cyano. Cette similarité provient des forces équivalentes en terme d'électro-attractivité [240].

Afin de déterminer les constantes de vitesse de retour thermique pour ces composés sous forme de films minces, nous avons adopté un protocole similaire à celui suivi en solution.

Les cinétiques observées sont modélisables par une loi biexponentielle, la figure 3.18 montre la cinétique de retour thermique du composé AzoFluo.

$$[Z]_t = [Z]_0(a_1 e^{-k_1 t} + a_2 e^{-k_2 t}) \tag{3.13}$$

avec $f_i = \frac{a_i k_i}{\Sigma_j a_j k_j}$ les coefficients pondérés normalisés.

Le caractère biexponentiel de la cinétique de retour thermique a déjà été mis en évidence en matrice polymère et en matrice monomère, rendant compte d'une distribution inhomogène du volume libre [250, 251].

De même qu'en solution, les constantes de vitesse de retour thermique en films minces sont similaires pour les quatre composés de type ester (tab. 3.3). La première composante est rapide, de 2 à 6 .10^{-4} s^{-1} et contribue de 2,5 à 8 % à l'ensemble du déclin de la forme Z. Elle est visible au début de l'acquisition. La deuxième composante est lente, de l'ordre de 3.10^{-5} s^{-1}. On retrouve la même tendance observées avec les composés comportant à la place de la fonction ester un atome d'hydrogène (8.10^{-5} s^{-1}, $1{,}6.10^{-5}$ s^{-1}), un groupe cyano ($6{,}2.10^{-4}$ s^{-1}, $9{,}5.10^{-5}$ s^{-1}) ou un groupe nitro ($2{,}2.10^{-4}$ s^{-1}, $1{,}8.10^{-4}$ s^{-1}) [214].

Comme nous l'avons déjà vu, les dérivés azoïques ont besoin d'un certain volume libre

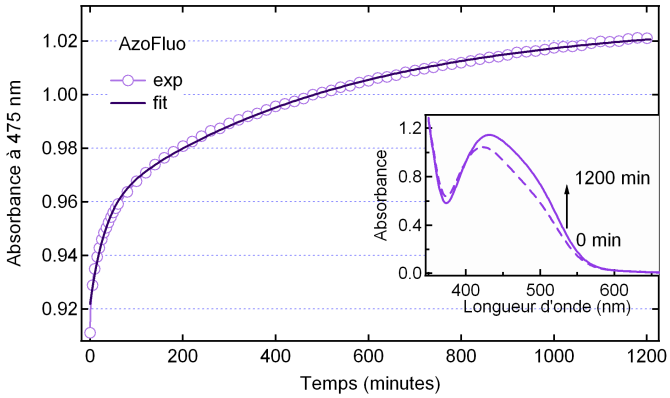


Figure 3.18: Cinétique de retour thermique du composé AzoFluo en film mince (épaisseur : 400 nm ; irradiation : 488 nm, 10 mW.cm^{-2}).

pour s'isomériser (géométries radicalement différentes entre les isomères E et Z) [156]. Ceci se traduit par un rendement de conversion plus faible qu'en solution, car par manque d'espace les molécules s'isomérisent plus difficilement. Nous pouvons interpréter ces deux constantes de vitesse comme l'expression macroscopique de la variation du volume libre au sein du matériau. Ces deux constantes peuvent caractériser deux comportements limites : un premier rapide qui correspondrait aux chromophores placés dans un environnement déstabilisant la géométrie de la forme Z ; les molécules évoluent plus rapidement de la forme Z vers la forme E ; et un deuxième plus lent où l'environnement ne serait pas défavorable à la forme Z qui retourne vers la forme E avec une vitesse significativement inférieure à celle de la solution.

Pour les composés azoïques de type push-pull, les constantes de vitesse de retour thermiques sont d'autant plus élevées que la polarité du solvant est grande. En solution, la polarité est homogène dans l'intégralité du milieu. Sous forme de film mince, même si le milieu est macroscopiquement isotrope, la polarité du milieu peut varier dans le micro-environnement de la molécule. Les dérivés azoïques étudiés sont largement polaires, générant ainsi des micro-environnements plus polaires. Dans ces zones, les composés relaxeraient plus rapidement qu'en solution dans le toluène à cause de la polarité plus élevée.

Cette dernière hypothèse ne supplante certainement pas l'hypothèse selon laquelle l'inhomogénéité stérique serait responsable de la dualité des cinétiques de retour thermique car en film mince polymère dopé dans le PMMA, on observe le même comportement biexponentiel [252].

Ces mesures des cinétiques de retour thermique nous montrent une homogénéité de comportement entre les différents composés azoïques étudiés que ce soit en solution dans le toluène ou sous forme de film mince. Le comportement observé correspond au comportement attendu et en accord avec la littérature [214].

Détermination des rendements quantiques de photoisomérisation en solution dans le toluène. Dans le cas des photochromes de type T dont le photoproduit ne peut être isolé chimiquement et dont on ignore par conséquent le spectre et le coefficient d'absorption molaire, la détermination des rendements quantiques de photoconversion peut être effectuée grâce aux méthodes combinées de Fischer et de Rau [253, 254].

La méthode de Fischer permet de déterminer le coefficient d'absorption molaire de la forme Z. La méthode de Rau permet de déterminer les rendements quantiques de photoisomérisation en s'appuyant sur les données spectrales de la forme Z obtenue par la méthode de Fischer.

Ces deux méthodes s'appuient sur l'exploitation de l'état photostationnaire obtenu à différentes longueurs d'onde d'observation et d'irradiation.

Nous avons choisi d'opérer différemment en exploitant des données obtenues par suivi de l'absorbance sous irradiation continue (fig. 3.19).

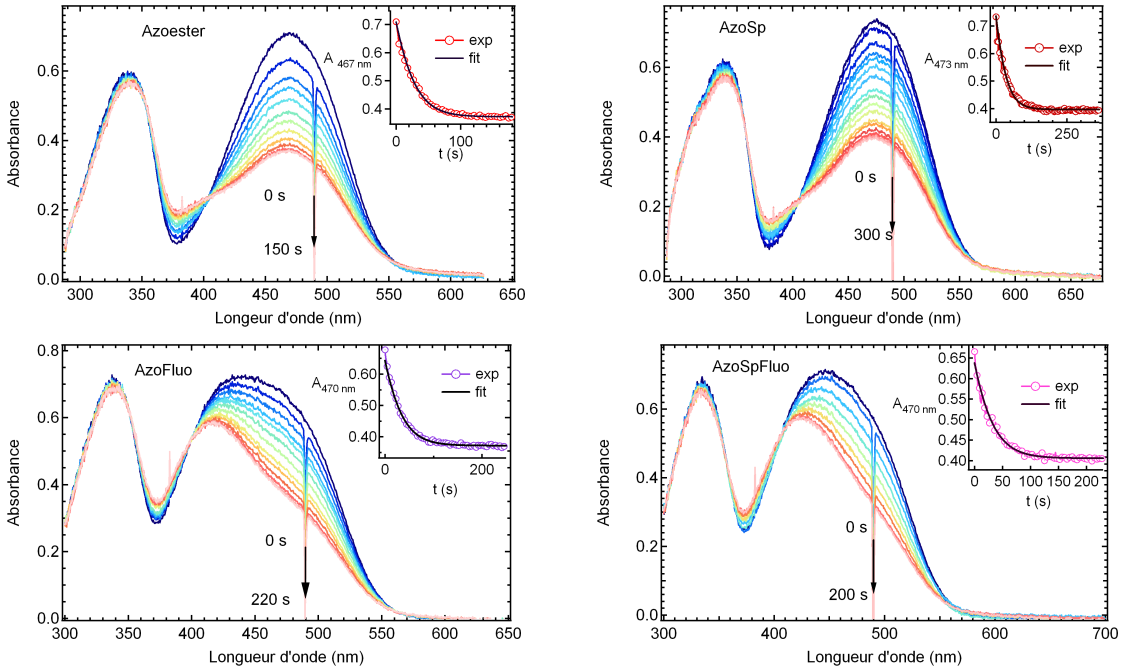


Figure 3.19: Spectres d'absorption et cinétiques expérimentales et modélisées de la formation de l'isomère Z des composés azoïques sous irradiation continue en solution dans le toluène (c = 5.10^{-5} mol.L^{-1}, irradiation : 488 nm, 30 mW.cm^{-2}).

Grâce à un programme de résolution numérique développé par Dr. Rémi Métivier chargé de recherches CNRS au laboratoire, nous avons pu estimer les rendements quantiques de photoisomérisation des composés azoïques. Ce programme est basé sur les équations détaillées précédemment en partie 3.1.3.1.

Il utilise un certain nombre de paramètres (nombre de molécules, puissance d'irradia-

tion, coefficient d'absorption molaire de la forme E, volume de solution irradié et constante de vitesse de retour thermique). Cependant, la résolution des systèmes photochromes de type T nécessite des paramètres expérimentaux essentiels qui nous sont inconnus. Il s'agit :

- des rendements quantiques de photoisomérisation ϕ_{EZ} et ϕ_{ZE} à λ donné ;
- du coefficient d'absorption molaire de la forme Z à λ donné.

Le programme exige deux longueurs d'onde de travail :

- la longueur d'onde d'irradiation liée à l'énergie absorbée par les deux espèces. Elle fait donc intervenir les coefficients d'absorption molaire à la longueur d'onde d'excitation de l'espèce E et de l'espèce Z.
- la longueur d'onde d'observation : nous suivons l'absorbance en fonction du temps à la longueur d'onde présentant le maximum de variation soit autour de 470 nm. Ceci nécessite aussi la connaissance de ε_E et ε_Z à cette longueur d'onde.

A partir des spectres obtenus avant irradiation et à l'état photostationnaire et après irradiation, nous pouvons avoir accès au spectre d'absorption de l'espèce Z. Sachant que nous avons à tout moment dans un milieu une quantité de matière constante en unité azoïque (forme E et Z) :

Nous pouvons accéder au spectre d'absorption de l'isomère Z en fixant le coefficient d'absorption molaire de l'isomère Z à une longueur d'onde donnée, soit à la longueur d'onde d'observation $\varepsilon_Z^{\lambda_{obs}}$

$$c_0 = [E]_0 = c_E + c_Z = c_E^{ps} + c_Z^{ps} \tag{3.14}$$

En se plaçant à la longueur d'onde d'observation, à l'état initial, par la loi de Beer-Lambert :

$$Abs_0 = \varepsilon_E c_E^0 l = \varepsilon_E c_0 l \tag{3.15}$$

A l'état photostationnaire :

$$Abs_{ps} = \varepsilon_E c_E^{ps} + \varepsilon_Z c_Z^{ps} \quad et \quad c_E^{ps} = c_0 - c_Z^{ps}; \tag{3.16}$$

$$Abs_{ps} = \varepsilon_E c_0 - \varepsilon_E c_Z^{ps} + \varepsilon_Z c_Z^{ps} \tag{3.17}$$

$$Abs_{ps} = Abs_0 + c_Z^{ps}(\varepsilon_Z - \varepsilon_E) \tag{3.18}$$

$$c_Z^{ps} = \frac{Abs_{ps} - Abs_0}{\varepsilon_Z - \varepsilon_E}. \tag{3.19}$$

On note $\rho = \frac{c_Z^{ps}}{c_0}$ le taux de photoconversion de E en Z.

Peu d'informations sur les rendements quantiques de photoisomérisation des dérivés azoïques de type push-pull sont disponibles dans le littérature. Nous pouvons cependant nous appuyer sur les déterminations faites sur le composé archétype Disperse-Red 1 (DR1)

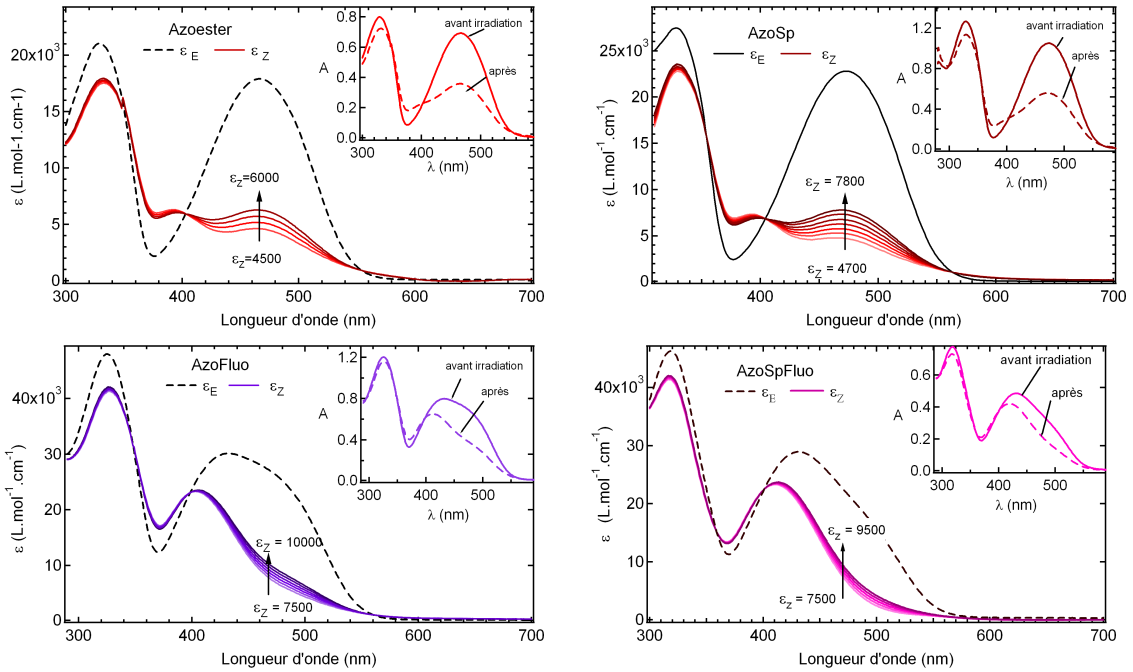


Figure 3.20: Estimations des spectres d'absorption de l'isomère Z des composés azoïques avec un incrément de ε_Z à 470 nm de 500 L.mol^{-1}.cm^{-1}.

en matrice PMMA [252] où ϕ_{EZ}= 0,1 et ϕ_{ZE}= 0,7 et sur le 4-nitro-4'-(dimethylamino)azobenzene (DNAB) en solution dans un mélange 1 : 1 methylcyclohexane / toluène à -110°C ϕ_{EZ}= 0,24 et ϕ_{ZE}= 0,72 [255]. On s'attend ici à ce que les valeurs soient quelque peu différentes du fait de la rigidité des milieux.

Nous avons fait varier la valeur du coefficient d'absorption molaire de la forme Z à la longueur d'onde d'observation afin d'extrapoler le spectre de la forme Z (fig. 3.20). Nous obtenons aussi par cette méthode le taux de conversion à l'état photostationnaire. A l'aide du programme une série de valeurs de rendement quantique de photoisomérisation a été obtenue (tab. 3.4).

Composé	Azoester	AzoSp	AzoFluo	AzoSpFluo
$\lambda_{obs}(nm)$	467	473	470	470
ε_Z* à λ_{obs}	4500 - 5000	5000 - 5500	7000 - 7500	8000 - 9000
ϕ_{EZ}	0,35 ± 0,02	0,20 ± 0,01	0,15 ± 0,01	0,21 ± 0,01
ϕ_{ZE}	0,70 ± 0,1	0,60 ± 0,1	0,60 ± 0,15	0,60 ± 0,1
ρ (%)	65 ± 3	60 ± 2	60 ± 2	58 ± 2

Tableau 3.4: Valeurs estimées pour les rendements quantiques de photoisomérisation et coefficients d'absorption molaire de la forme Z (*en L.mol^{-1}.cm^{-1}).

Pour la photoisomérisation aller (E-Z), nous trouvons des valeurs de rendement quan-

tique entre 0,15 et 0,35. Ces valeurs semblent être relativement cohérentes avec les valeurs disponibles dans la littérature (0,11 pour le DR1 [252], et 0,24 pour le DNAB [255]) pour des composés de type push-pull et 0,20 à 0,31 pour l'azobenzène [233] et autour de 0,20 pour des composés symétriques de la famille de l'azobenzène [234, 244].

Les valeurs de rendement quantique de photoisomérisation Z-E varient dans ce cas beaucoup plus en fonction de la valeur de ε_Z à 470 nm choisie. Sachant que le taux de conversion ne doit pas être inférieur au taux de conversion minimal (50%), les rendements quantiques ϕ_{ZE} des composés de type ester s'échelonnent de 0,6 à 0,7 pour des taux de conversion de 60 à 65 %. Les valeurs obtenues sont proches de celles rapportées dans la littérature (ϕ_{ZE} pour le DR1 (0,7) [252] et le DNAB (0,74) [255] et de l'azobenzène (0,4 à 0,75) [233]).

La photoisomérisation EZ semble plus efficace dans notre cas du fait de l'absence de rigidité en comparaison du système polymère PMMA-DR1.

Le spectre estimé de l'isomère Z pour le composé Azoester semble montrer la présence de trois bandes dans le visible : une de très faible intensité autour de 530 nm, une autre d'intensité plus forte (ε= 4500 L.mol^{-1}.cm^{-1}) autour de 475 nm correspondant certainement à la bande $^1(n, \pi^*)$ et la dernière de même intensité autour de 400 nm correspondant à la transition de type $^1(\pi, \pi^*)$ caractérisant le transfert de charge. Cette dernière est largement déplacée vers les plus petites longueurs d'onde, marquant ainsi un plus faible transfert de charge par rapport à l'isomère E compte tenu du plus faible moment dipolaire.

Pour les composés bifonctionnels, ces bandes sont peu visibles du fait de la superposition des bandes de l'unité fluorescente.

3.2 Spectroscopie d'absorption et de fluorescence UV-visible des composés fluorescents

3.2.1 Quelques rappels sur la fluorescence moléculaire

La *luminescence* désigne l'émission d'un photon par une espèce portée à un état électronique excité après absorption d'un photon. Parmi ces phénomènes de luminescence, on distingue la *fluorescence* et la *phosphorescence*. A partir du diagramme de Perrin-Jablonski (fig. 3.21), nous pouvons visualiser l'ensemble des processus possibles suite à l'excitation d'une molécule sans interaction avec son environnement à partir de son état fondamental S_0 : absorption du photon d'excitation, conversion interne (IC), relaxation vibrationnelle, fluorescence, croisement intersystème (ISC) et phosphorescence. Des niveaux vibrationnels sont associés à chaque niveau électronique (états singulets S_0, S_1, S_2 ... et états triplets T_1, T_2...).

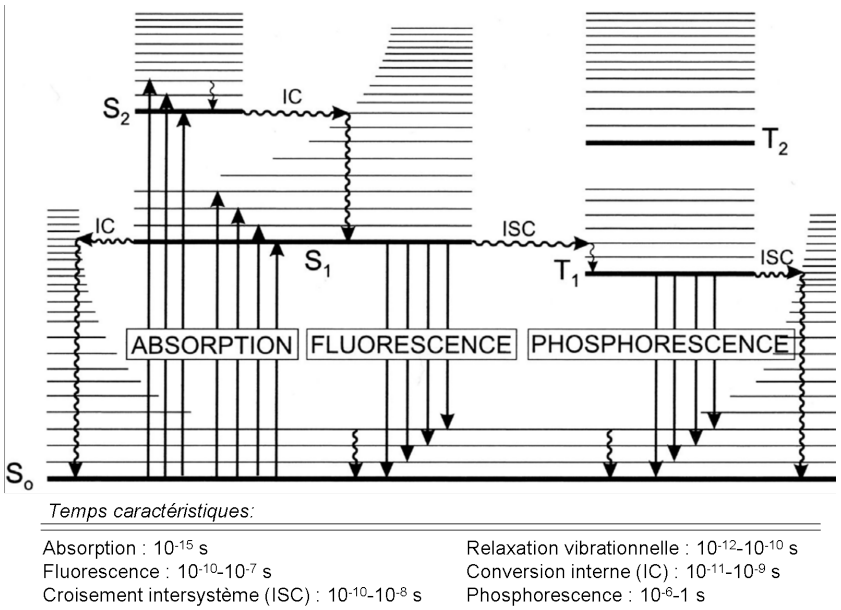


Figure 3.21: Diagramme de Perrin-Jablonski (d'après référence [256]).

La *fluorescence* est l'émission d'un photon qui se produit lors de la relaxation de la molécule de son état excité vers un état de même multiplicité de spin, soit le plus couramment de l'état excité S_1 vers l'état fondamental S_0.

Dans le cas de la *phosphorescence*, l'émission a lieu depuis le premier état triplet excité T_1 (de multiplicité de spin différente) vers l'état fondamental S_0, qui est atteint après conversion intersystème à partir de l'état S_1 généralement, .

Dans le suite du chapitre, nous nous limiterons à l'étude des propriétés de fluorescence seulement.

3.2.1.1 Principe et grandeurs caractéristiques

Dans notre cas, nous verrons que la *fluorescence* provient de la relaxation radiative $S_1 \rightarrow S_0$ Le spectre de fluorescence est généralement situé à des longueurs d'onde plus grandes que celles du spectre d'absorption (soit à des énergies plus basses) car une partie de l'énergie est perdue par relaxation vibrationnelle de l'état excité. Cet écart entre le maximum d'absorption et le maximum d'émission relatif à un même état excité est appelé *déplacement de Stokes*. Ce dernier dépend fortement du solvant utilisé et de la géométrie intrinsèque de la molécule.

Le phénomène d'émission ou d'absorption fait intervenir des transitions électroniques opérant en 10^{-15}s. Cependant les molécules excitées restent dans l'état S_1 pendant un certain temps ($\sim 10^{-11}$ - 10^{-8} s) avant de se désexciter par émission d'un photon ou par d'autres voies non radiatives (conversion interne, croisement intersystème) (fig. 3.22).

Après une brève impulsion lumineuse (10^{-14} - 10^{-12} s), l'intensité de fluorescence va décroitre de manière exponentielle avec une constante de temps caractéristique reflétant la durée de vie des molécules à l'état excité.

Les différents phénomènes sont quantifiés par des grandeurs caractéristiques pour une population de molécules en solution.

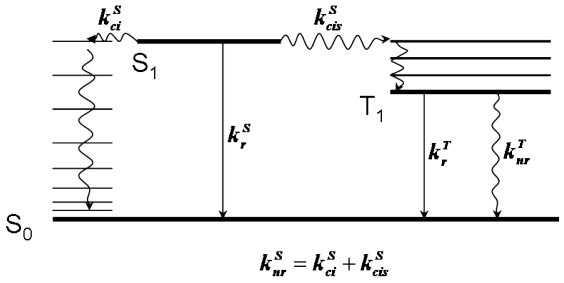


Figure 3.22: Processus de relaxation de l'état S_1 (d'après [256]).

k_r^S : constante de vitesse pour la désexcitation radiative $S_1 \longrightarrow S_0$ (fluorescence).
k_{ci}^S : constante de vitesse pour la conversion interne $S_1 \longrightarrow S_0$.
k_{cis}^S : constante de vitesse pour le croisement intersystème $S_1 \longrightarrow T_1$.
Pour les deux derniers processus non radiatifs, il est commode d'introduire une constante de vitesse globale de désexcitation non radiative telle que $k_{nr}^S = k_{ci}^S + k_{cis}^S$.
Pour la désactivation à partir de T_1, on a :
k_r^T : contante de vitesse de désexcitation radiative $T_1 \longrightarrow S_0$ (phosphorescence). k_{nr}^T : constante de vitesse de désexcitation non radiative (croisement intersystème) $T_1 \longrightarrow S_0$.

Dans le cas simple d'une solution contenant des espèces fluorescentes M, une impulsion lumineuse brève à $t = 0$ porte une certaine proportion de ces molécules à l'état excité $^1M^*$. La cinétique de désexcitation correspondant à la disparition de l'état excité par

voies radiative et non radiative suit la loi suivante :

$$-\frac{d[^1M^*]}{dt} = (k_r^S + k_{nr}^S)[^1M^*] \tag{3.20}$$

Après intégration on peut alors exprimer la concentration en molécules M à l'état excité en fonction du temps ($[^1M^*]_0$ correspond à la concentration totale en molécules portées à l'état excité avant déclin) :

$$[^1M^*] = [^1M^*]_0.exp(-\frac{t}{\tau_S}) \tag{3.21}$$

où τ_S est la durée de vie de l'état excité S_1 donnée par :

$$\tau_S = \frac{1}{k_r^S + k_{nr}^S} \tag{3.22}$$

L'intensité de fluorescence est définie comme étant la quantité de photons (en moles, ou en einsteins – 1 einstein = 1 mol de photons) émise par unité de temps (s) et par unité de volume (litre L) correspondant à la réaction :

$$\mathrm{M}^* \longrightarrow \mathrm{M} + \mathrm{h}\nu \quad : \quad k_r^S$$

L'intensité de fluorescence i_F à l'instant t après excitation par une impulsion lumineuse brève est proportionnelle à tout instant à la concentration de molécules dans l'état excité $[^1\mathrm{M}^*]$:

$$i_f(t) = k_r^S[^1M^*] = k_r^S[^1M^*]_0.exp(-\frac{t}{\tau_S}) \tag{3.23}$$

L'intensité de fluorescence décroît avec la même constante de temps k_r^S que celle de l'état excité.

Le **rendement quantique de fluorescence** ϕ_f est la fraction de molécules excitées à l'état S_1 relaxant à l'état fondamental S_0 par émission d'un photon. Il s'exprime à l'aide des constantes de vitesse des processus de désexcitation mais il peut aussi s'exprimer comme étant le rapport entre le nombre de photons émis et le nombre photons absorbés :

$$\phi_f = \frac{k_r^S}{k_r^S + k_{nr}^S} = \frac{nbre\ de\ photons\ émis}{nbre\ de\ photons\ absorbés} \tag{3.24}$$

Connaissant les valeurs de ϕ_f et de la durée de vie τ_S, accessibles par l'expérience, les valeurs des différentes constantes de vitesse k_r^S et k_{nr}^S peuvent être calculées :

$$k_r^S = \frac{\phi_f}{\tau_S} \quad et \quad k_{nr}^S = \frac{1-\phi_f}{\tau_S} \tag{3.25}$$

3.2.1.2 Principe de l'extinction de fluorescence (quenching de fluorescence)

Une des problématiques majeures de ce travail est de coupler une unité azoïque avec une unité fluorescente pour obtenir une molécule fluorescente. Or, ce genre de système n'est pas souvent fluorescent car l'unité azoïque a tendance à éteindre la fluorescence.

Ce phénomène est appelé *extinction* ou *quenching de fluorescence*.

Nous allons décrire succinctement le phénomène de quenching de fluorescence et donner quelques détails sur deux processus particuliers.

Nous considérons maintenant un système comportant deux entités : une unité fluorescente M et une entité Q appelée *quencher*, qui va interagir avec l'état excité M* et induire des modifications dans le processus de désexcitation de l'état M*.

Le rendement quantique ϕ_f et la durée de vie de l'état excité τ_s sont affectés par la présence du quencher Q du fait de la compétition entre les processus de désexcitation intrinsèque de l'état excité M* et des processus faisant intervenir le quencher (fig. 3.23).

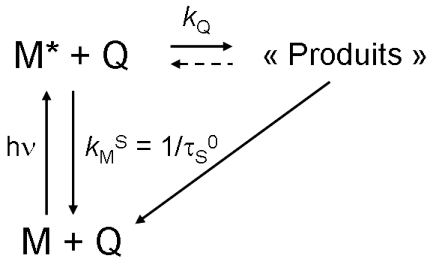


Figure 3.23: Processus de désexcitation à partir de l'état S_1 (d'après [256])

Les principaux processus photophysiques responsables du quenching de l'état excité font intervenir différents types de transfert entre le fluorophore et le quencher comme le transfert d'électron, la formation d'excimère ou d'exciplexe, le transfert de proton et le transfert d'énergie.

Nous nous limiterons à la description du transfert d'énergie qui est a priori le processus le plus probable pour les molécules étudiées du fait du recouvrement entre le spectre d'absorption de l'unité azoïque et le spectre d'émission de l'unité fluorescente.

Le transfert d'énergie est basé sur la capacité d'une espèce à absorber les photons émis par une autre espèce. Cette capacité d'aborption est définie par l'intégrale de recouvrement J définie par :

$$J = \int_0^\infty I_f(\lambda)\varepsilon_A(\lambda)\lambda^4 d\lambda \tag{3.26}$$

où $I_f(\lambda)$ représente le spectre de fluorescence du donneur et $\varepsilon_A(\lambda)$ le coefficient d'absorption de l'accepteur intégré sur tout le spectre. Pour ce type de phénomène, le rôle

d'**accepteur A** est joué par l'unité azoïque, c'est elle qui va "absorber" l'énergie émise par le fluorophore qui joue le rôle de **donneur d'énergie D**. Ce transfert s'effectue selon la réaction :

$$D^* + A \longrightarrow D + A^*$$

On distingue deux types de transfert d'énergie : soit radiatif, soit non radiatif.
Le premier est un processus en deux étapes :

$$(1) \quad D^* \longrightarrow D + h\nu$$
$$(2) \quad h\nu + A \longrightarrow A^*$$

Ce transfert ne nécessite aucune interaction entre le donneur et l'accepteur et se manifeste par une diminution de l'intensité de fluorescence dans le région de recouvrement spectral. Le spectre d'émission du donneur est alors déformé. Ce phénomène est appelé *filtre interne*. Il prend effet majoritairement pour des solutions relativement concentrées, mais il ne modifie pas le temps de vie de l'espèce D*.

Le deuxième processus est un phénomène *non radiatif résonant* dans lequel le donneur et l'accepteur interagissent à courte ou à longue distance. Deux mécanismes interviennent.

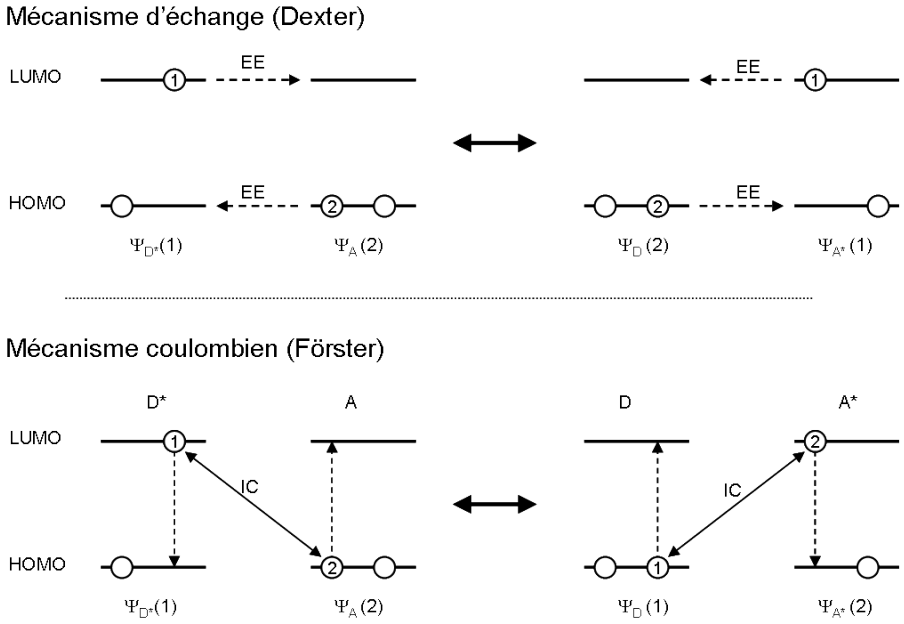


Figure 3.24: Mécanismes d'échange et coulombien lors d'un transfert d'énergie non radiatif. *EE : échange d'électron, IC : interaction coulombienne*(d'après [256]).

A courte distance par *échange électronique* (mécanisme de Dexter) où un échange d'électron s'effectue entre le donneur et l'accepteur (fig. 3.24). Ce mécanisme repose sur des interactions de type orbitalaire par recouvrement des systèmes π du donneur et de

l'accepteur et son efficacité diminue de manière exponentielle avec la distance entre le donneur et l'accepteur. Nous avons choisi d'éviter ce type de transfert en reliant les deux unités par un pont insaturé limitant la conjugaison électronique entre les deux unités.

Un autre mécanisme par *interaction coulombienne* (mécanisme de Förster) entre dipôles peut avoir lieu. Comme pour le transfert d'énergie par filtre interne, ce transfert nécessite le recouvrement partiel en énergie des transitions vibroniques du donneur et de l'accepteur. Ces transitions sont alors couplées par résonance des dipôles. Le processus de transfert d'énergie s'effectue par promotion de l'accepteur vers un niveau excité avec la relaxation simultanée du donneur excité D* vers l'état fondamental D (fig. 3.24).

En général, plus un donneur est proche de l'accepteur, plus le transfert énergétique est efficace. Dès lors que le fluorophore est directement lié à l'accepteur, cette notion de distance va considérablement influencer les propriétés d'émission du fluorophore.

En 1946, Förster formalisait pour la première fois ce phénomène. Dans le cas d'une interaction dipôle-dipôle, la constante de vitesse du transfert k_T^{dd} peut être définie par :

$$k_T^{dd} = \frac{1}{\tau_D^0}\left(\frac{R_0}{r}\right)^6 \tag{3.27}$$

où τ_D^0 est la durée de vie de l'état excité du donneur en absence de quencher, r la distance entre le donneur et l'accepteur (que l'on suppose inchangée pendant la durée de vie du donneur) et R_0 est la distance critique nommée **Rayon de Förster**, distance à laquelle le transfert et la désexcitation spontanée du donneur sont équiprobables.

R_0 peut être déterminée à partir de mesures spectroscopiques :

$$R_0^6 = \frac{9000(ln10)\kappa^2\phi_D^0}{128\pi^5 N_A n^4}\int_0^\infty I_D(\lambda)\varepsilon_A(\lambda)\lambda^4 d\lambda \tag{3.28}$$

où κ^2 est le facteur d'orientation entre les dipôles. Pour un milieu isotrope fluide $\kappa^2 = \frac{2}{3}$ (solution), pour un milieu isotrope solide $\kappa^2 = 0,436$ (film homogène). ϕ_D^0 est le rendement quantique de fluorescence du donneur en l'absence de quencher, n l'indice de réfraction du milieu, $I_D(\lambda)$ le spectre de fluorescence du donneur normalisé tel que $\int_0^\infty I_D(\lambda)d\lambda = 1$ et $\varepsilon_A(\lambda)$ le coefficient d'absorption de l'accepteur.

La distance R_0 définit alors une sphère autour du donneur pour laquelle :

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

Pour revenir aux systèmes étudiés, le rayon de Förster évalué pour le couple FNO2

comme donneur et Azoester comme accepteur a été évalué à 16 Å dans le toluène. Il a été déterminé grâce au programme Photochemcad (développé par Oregon Medical Laser Center) en utilisant le spectre d'émission, le rendement quantique de fluorescence et le temps de vie de fluorescence du donneur, et le spectre d'absorption et le coefficient d'absorption molaire de l'accepteur. Pour limiter une désactivation de l'état excité du fluorophore par un mécanisme de transfert d'énergie de type Förster, nous devons placer les deux entités à une distance d'au minimum 16 Å pour conserver un signal de fluorescence.

3.2.2 Propriétés d'absorption et d'émission des composés fluorescents (régime stationnaire)

Après avoir décrit les propriétés d'absorption UV-visible et de photoisomérisation des composés azoïques et bifonctionnels, nous allons nous intéresser aux propriétés de fluorescence stationnaire des composés fluorescents monofonctionnels (Fluoester, Fluobenzyl) et bifonctionnels (AzoSpFluo et AzoFluo).

Choix expérimentaux

Les composés fluorescents ont été étudiés en solution dans le cyclohexane et dans le toluène à des concentrations de l'ordre de 10^{-5} mol.L^{-1} avec une absorbance voisine de 0,1 et sous forme de films minces de composés purs d'absorbance de l'ordre de 0,8 et d'épaisseur de l'ordre de 300 nm (cf. Chapitre 2 - partie 2.4). Seuls ces deux solvants ont été utilisés car les composés ne sont fluorescents que dans des solvants apolaires ou très faiblement polaires.

Du fait de la solubilité plus modérée des composés bifonctionnels dans le cyclohexane, les solutions sont toujours exposées aux ultrasons pour s'assurer d'une totale solubilisation des composés.

3.2.2.1 Spectres d'absorption

Composés fluorescents

Les différents fluorophores étudiés sont des variantes du fluorophore FNO2 présentant un groupe fonctionnalisable en position méta du groupe amino. Nous avons choisi cette position n'apportant qu'une faible modification du transfert de charge responsable de la fluorescence. Nous espérons conserver au maximum les propriétés d'émission du fluorophore FNO2 que ce soit au niveau du rendement quantique de fluorescence, des temps de vie de fluorescence ou encore du maximum d'émission.

Que se soit dans le toluène, le cyclohexane (fig. 3.25), ou sous forme de film mince, les fluorophores présentent des spectres d'absorption similaires : une bande intense située dans l'UV autour de 320 nm et une bande légèrement moins intense dans le visible à 400 nm.

D'après des études préliminaires réalisées au laboratoire [220], la bande à 320 nm est reliée à une transition de type $^1(\pi, \pi^*)$ centrée sur les biphényles et la bande à 400 nm correspond à un état à transfert de charge (à l'appui de calculs TD-DFT en phase gaz). Ce dernier rend compte du caractère push-pull de la molécule et est responsable de l'émision des composés.

Comme nous l'avions envisagé, la structure n'influence que très légèrement le spectre

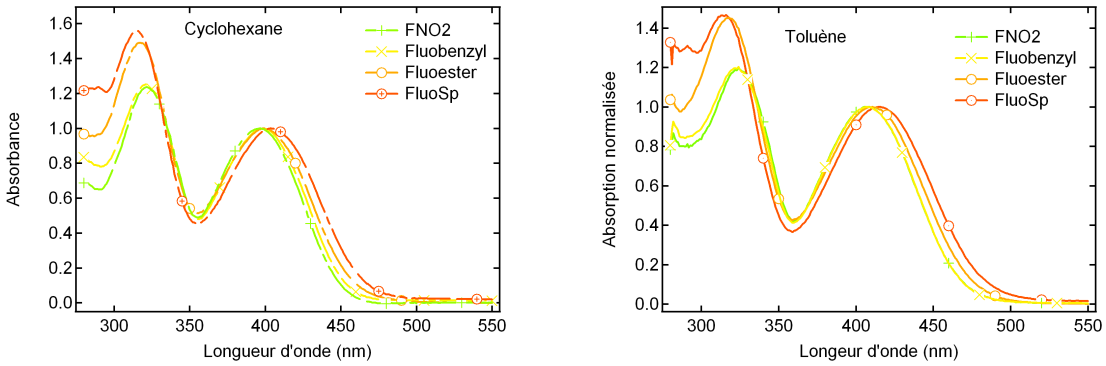


Figure 3.25: Spectres d'absorption normalisés des composés fluorescents en solution dans le cyclohexane (à gauche) et dans le toluène (à droite) (concentration = 5.10^{-5} mol.L^{-1}).

d'absorption du squelette FNO2. Le composé Fluobenzyl comportant un substituant de type méthoxycarbonique (benzylique), celui-ci n'exerce aucun effet électro-attracteur sur le cycle phényle. Ses propriétés d'absorption sont alors quasiment identiques à celles du composé FNO2 (λ_{max}^{abs} et ε) en solution et film mince. Le composé Fluoester porte lui un substituant de type acétate (ester). Bien que l'effet électro-attracteur de l'ester soit non négligeable, on n'observe qu'un très léger effet bathochrome (1-3 nm) sur la bande à transfert de charge par rapport à FNO2. Ceci nous assure qu'aucun transfert de charge compétitif de celui de l'amine vers le nitro n'a lieu. Le composé FluoSp qui possède en plus un espaceur présente cette même tendance. On note que l'effet bathochrome est accentué pour la bande dans le visible et résulterait d'un léger transfert de charge supplémentaire induit entre le groupe amino et le substituant. On remarque pour FluoSp un coefficient d'absorption molaire légèrement plus faible que celui des autres composés.

La bande dans l'UV est quasiment insensible au changement de milieu et demeure autour de 324 nm pour Fluobenzyl et FNO2 et autour de 317 pour Fluoester et FluoSp. La bande dans le visible est quant à elle sensible à la polarité du milieu, ce qui est en accord avec le comportement des composés push-pull fortement polaires à l'état excité qui voient l'énergie de la transition à transfert de charge diminuer quand la polarité du milieu augmente (cas des composés au solvatochromisme positif). On observe un déplacement bathochrome de 9 nm lors du passage du cyclohexane au toluène et de 18 nm du cyclohexane au film mince. Cette tendance est la même pour tous les composés.

Composés bifonctionnels

Comme nous l'avons vu dans la partie 3.1.2, les composés bifonctionnels présentent deux bandes d'absorption. La première bande intense située dans l'UV autour de 330 nm correspond à la superposition des bandes relatives à la transition de type $\pi - \pi^*$ centrée sur les biphényles de la partie fluorescente et de la partie azoïque. La seconde bande plutôt

Composés		λ_{max}^{abs} (nm)	$\varepsilon(\lambda_{max}^{abs})$ (L.mol^{-1}.cm^{-1})	λ_{max}^{em} (nm)	ϕ_f*	Stokes shift (nm)
FNO2	T	324/408	33700/28300	580	0,11	172
	C	322/397	27100/21600	507	0,22	110
	F	324/414	-	595	-	195
Fluobenzyl	T	324/408	26500/22000	587	0,085	179
	C	321/399	29500/23500	520	0,25	121
	F	322/416	-	578	-	162
Fluoester	T	317/409	22500/16800	614	0,035	205
	C	317/400	28200/18600	540	0,31	140
	F	315/419	-	604	-	185
FluoSp	T	315/414	19500/13100	625	0,021	209
	C	315/405	-	550	0,29	145
	F	311/422	-	617	-	195

Tableau 3.5: Propriétes d'absorption et d'émission des composés fluorescents en solution dans le toluène (T) et le cyclohexane (C) et sous forme de films minces (F) (* références= coumarines 540 A en solution dans l'éthanol absolu ϕ_f=0,38.

large (380 - 550 nm) correspond à la juxtaposition des bandes caractérisant le transfert de charge de la partie fluorescente et de la partie azoïque.

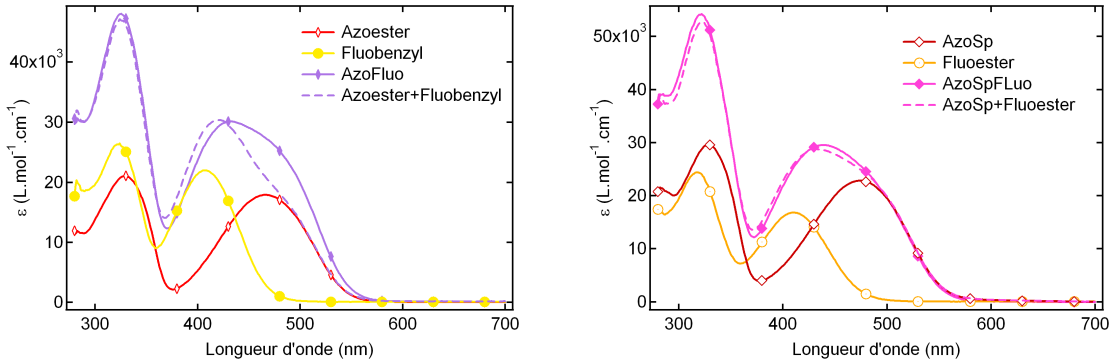


Figure 3.26: Spectre d'absorption des composés bifonctionnels et des unités azoïques et fluorescentes constitutives en solution dans le toluène.

La somme 1 : 1 des spectres des composés modèles (Azoester et Fluobenzyl pour AzoFluo et AzoSp et Fluoester pour AzoSpFluo) représente le spectre hypothétique d'un composé "azo+fluo" sans interaction à l'état fondamental. En comparant ce spectre somme avec les spectres des composés bifonctionnels, on observe pour le composé AzoSpFluo une parfaite superposition nous indiquant l'absence d'interaction entre les chromophores à l'état fondamental. Pour le composé AzoFluo, le spectre "somme" ne se superpose pas sur l'ensemble du spectre, ce qui indique une probable interaction entre les deux chromophores à l'état fondamental. Cette différence entre les deux composés bifonctionnels semble déjà montrer que l'espaceur isole bien les deux chromophores. Les propriétés d'absorption sous

forme de films minces sont similaires à celles dans le toluène. Elles avaient déjà été discutées dans le partie 3.1.2.

3.2.2.2 Propriétés d'émission

Composés fluorescents

Les composés fluorescents émettent dans le jaune orangé. Leur spectre d'émission est constitué d'une large bande autour de 520 nm dans le cyclohexane et 600 nm dans le toluène ou en film mince. Un fort déplacement de Stokes est toujours observé dans tout les cas, mais il est d'autant plus important que le milieu est polaire.

De la même manière que pour les spectres d'absorption, le maximum d'émission de Fluobenzyl subit un très léger effet bathochrome que ce soit dans le cyclohexane (13 nm) ou le toluène (7 nm). Cette tendance est plus marquée pour Fluoester et Fluobenzyl qui présentent un décalage plus important de l'émission dans le cyclohexane (33 et 43 nm resp.) et le toluène (34 et 45 nm resp.). Ce décalage rend compte de la différence de polarité des différentes espèces.

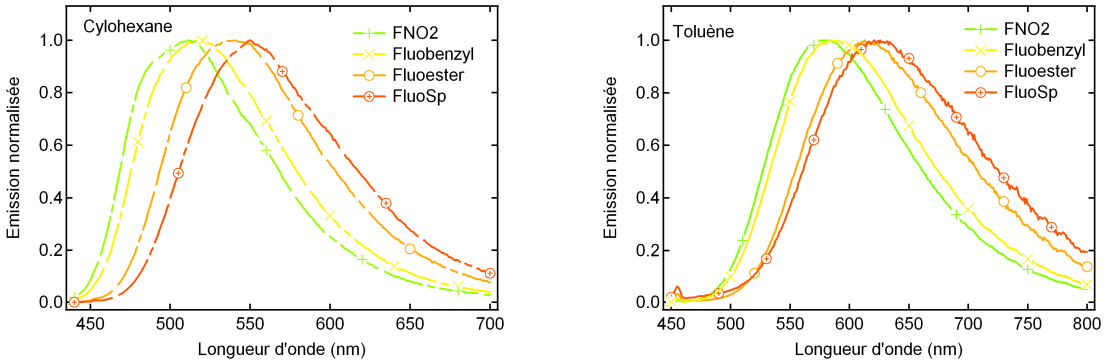


Figure 3.27: Spectres d'émission des composés fluorescents dans le cyclohexane et le toluène. (Concentration = 10^{-5} mol.L^{-1}).

On peut séparer les fluorophores en deux sous groupes : FNO2 et Fluobenzyl, Fluoester et FluoSp. Les déplacements de Stokes sont de l'ordre de 115 nm et 140 nm respectivement dans le cyclohexane et 175 et 205 nm resp. dans le toluène. Les rendements quantiques de fluorescence sont de l'ordre de 0,2 - 0,3 dans le cyclohexane et de 0,02 - 0,1 dans le toluène. Une diminution d'un ordre de grandeur est observé en passant du cyclohexane au toluène

Dans le cyclohexane, Fluoester et FluoSp ont des rendements quantiques similaires, mais dans le toluène, celui de FluoSp est d'un tiers plus faible que celui de Fluoester.

En film mince, les maxima d'*émission* ont tendance à être décalés vers le bleu de l'ordre de 10 nm par rapport au toluène. Seul FNO2 fait exception et semble présenter un décalage vers le rouge de l'ordre de 15 nm par rapport au toluène. Cet important déplacement de Stokes rend compte de la nature polaire du milieu de la même manière qu'en solution.

Cependant, pour chacun des composés, le maximum d'*absorption* de la bande à transfert de charge subit un décalage bathochrome de 6 à 8 nm, ce décalage montre un milieu plus polaire qu'en solution dans le toluène. Ce décalage vers le bleu de l'émission en film mince peut résulter d'interactions intermoléculaires par formation d'agrégats H en phase condensée malgré le caractère apparemment amorphe du matériau.

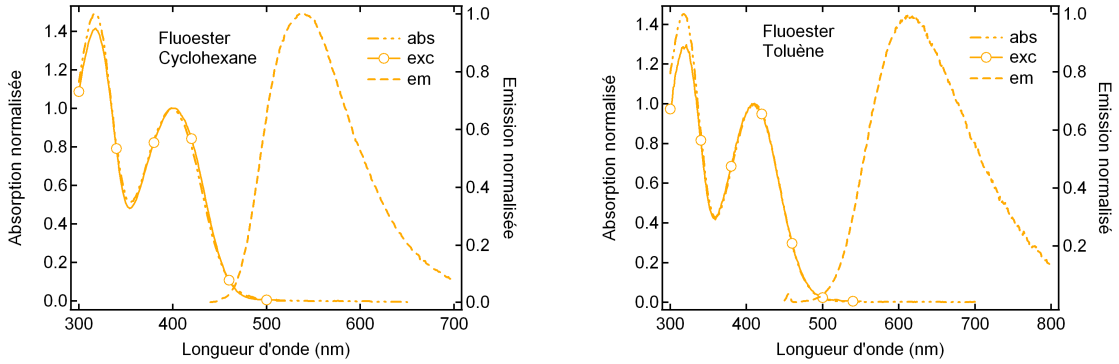


Figure 3.28: Spectres normalisés d'absorption, d'excitation (émission à 600 nm) et d'émission (excitation à 400 nm) du composé Fluoester dans le cyclohexane (gauche) et le toluène (droite).

Pour Fluoester, une excitation dans le bande à 330 nm ou dans la bande à 400 nm fournit des spectres d'émission et des rendements quantiques de fluorescence équivalents. Par ailleurs, on observe une parfaite superposition des spectres d'absorption et d'excitation (fig. 3.28). Ce caractère est observé de la même manière pour les composés FluoSp, Fluobenzyl et FNO2. Une excitation au niveau des groupes biphényles (état S_2) mène à une désexcitation efficace de l'état S_2 vers l'état émissif S_1 qui est l'état à transfert de charge. On a donc un parfait couplage entre les deux états.

Nous confirmerons ces résultats par des mesures de temps de vie par comptage de photons uniques. Nous pouvons pour le moment conclure que l'influence des substituants est très faible sur les propriétés d'absorption et d'émission des composés fluorescents. L'influence de l'espaceur semble être quasiment nulle dans le cyclohexane mais plus importante dans le toluène.

Calculs théoriques

Nous avons effectué des calculs théoriques de type DFT (B3LYP 6-31G (d) et PBE1PBE 6-31G (d)) pour optimiser la géométrie des composés fluorescents et calculer par la méthode TD-DFT les transitions électroniques à partir de l'état fondamental optimisé.

Les orbitales moléculaires et les spectres calculés sont représentés à la figure 3.29. La base PBE1PBE a été choisie pour les calculs TD-DFT car elle est plus adaptée aux composés de type push-pull [257]. Les spectres d'absorption calculés le confirment, la modélisation étant plus proche de l'expérience (spectres d'absorption des composés fluo-

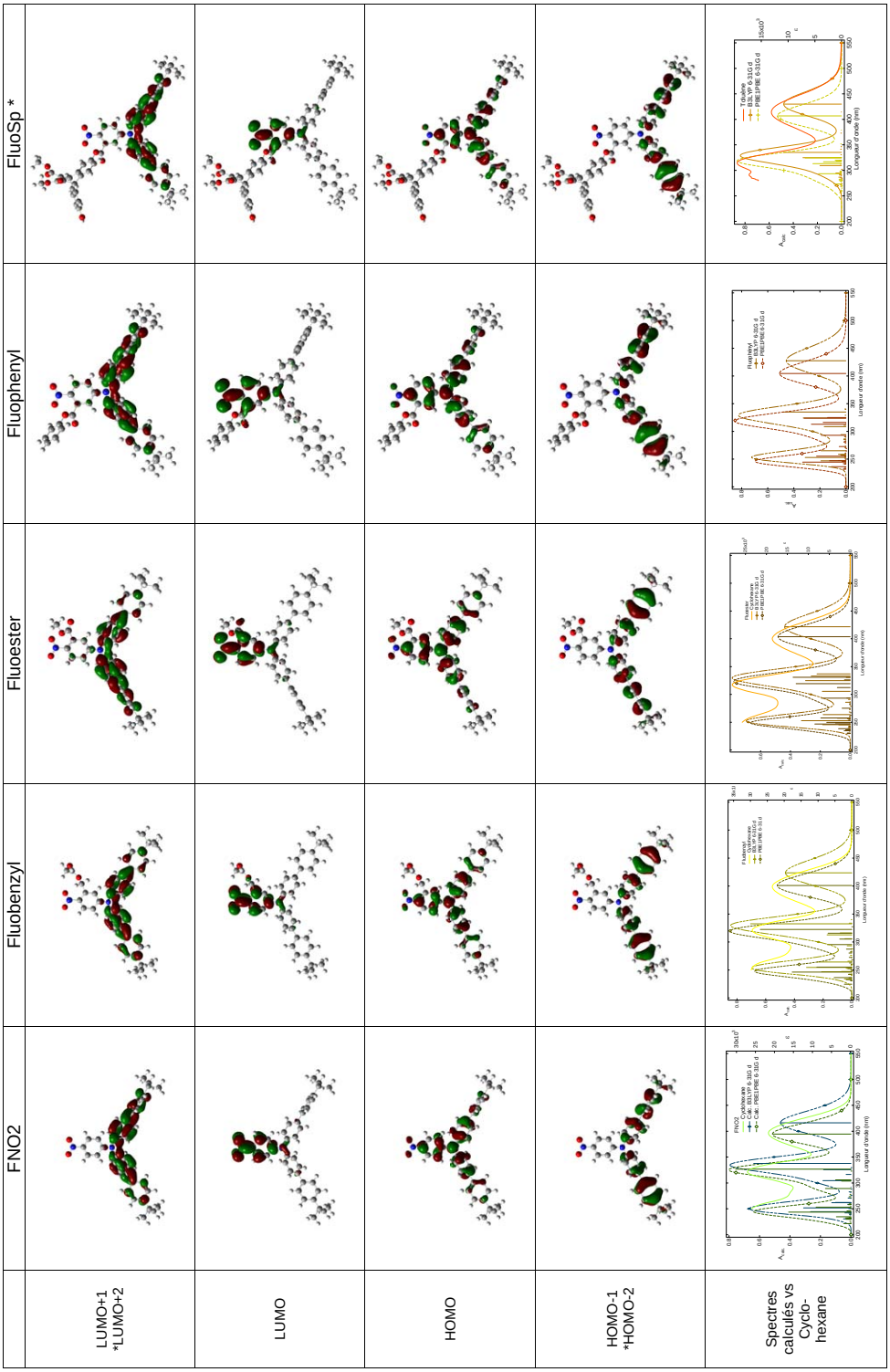


Figure 3.29: Représentation graphique des orbitales moléculaires de composés fluorescents et spectres calculés (base B3LYP et PBE1PBE 6-31G (d), phase gaz).

rescents dans le cyclohexane) qu'avec la base B3LYP plus communément utilisée.

Les calculs TD-DFT montrent que la transition de plus basse énergie correspond bien à un transfert de charge. Les orbitales frontières HOMO et LUMO sont centrées respectivement sur le groupe amino de la triphénylamine et sur le groupe nitro électro-attracteur. La transition est calculée autour de 400 nm pour chacun des composés. La transition autour de 330 nm fait intervenir majoritairement une transition de type $^1(\pi, \pi^*)$ entre les orbitales HOMO et LUMO+1 et minoritairement les orbitales HOMO-1 et LUMO faisant intervenir les biphényles.

Les données calculées sont similaires pour chacun des composés, l'influence du bras fonctionnalisable ne semblant influencer l'ordre énergétique ni des orbitales ni des transitions électroniques.

Composés bifonctionnels

Malgré une émission des fluorophores relativement bien décalée vers le rouge par rapport à la bande d'absorption des composés azoïques, le composé bifonctionnel AzoFluo ne comportant pas l'espaceur ne présente quasiment pas de fluorescence dans le cyclohexane et seule une très faible émission dans le toluène est observée. Cette émission est centrée à 590 nm, ce qui correspond à l'émission du fluorophore Fluobenzyl (fig. 3.30) caractérisée par un rendement quantique d'émission estimé inférieur à 10^{-4}. Ceci correspond à une intensité d'émission près de 850 fois inférieure à celle de Fluobenzyl.

		λ_{max}^{abs} (nm)	λ_{max}^{abs} (nm)	ϕ_f
AzoFluo	T	324/429	590	$< 10^{-4}$
AzoSpFluo	T	321/438	620	0,01
	C	320/420	545	0,007

Tableau 3.6: Maxima d'absorption et d'émission et rendements quantiques de fluorescence des composés bifonctionnels dans le toluène (T) et cyclohexane (C). Ref coumarine 540 A dans l'éthanol ϕ_f = 0,38.

En revanche le composé comportant le pont AzoSpFluo présente une émission non négligeable en solution que ce soit dans le toluène ou dans le cyclohexane. On observe dans le cyclohexane une émission présentant un maximum à 545 nm. Ce maximum correspond aux maxima d'émission de Fluoester et FluoSp dans le cyclohexane. Ce résultat se retrouve dans le toluène avec respectivement 620, 604 et 625 nm pour les maxima d'émission de AzoSpFluo, Fluoester et FluoSp.

La correspondance entre le spectre d'excitation du composé AzoSpFluo et le spectre d'absorption du composé Fluoester prouve que l'émission provient bien de l'entité fluorescente (fig. 3.30). Les rendements quantiques de fluorescence sont cependant relativement

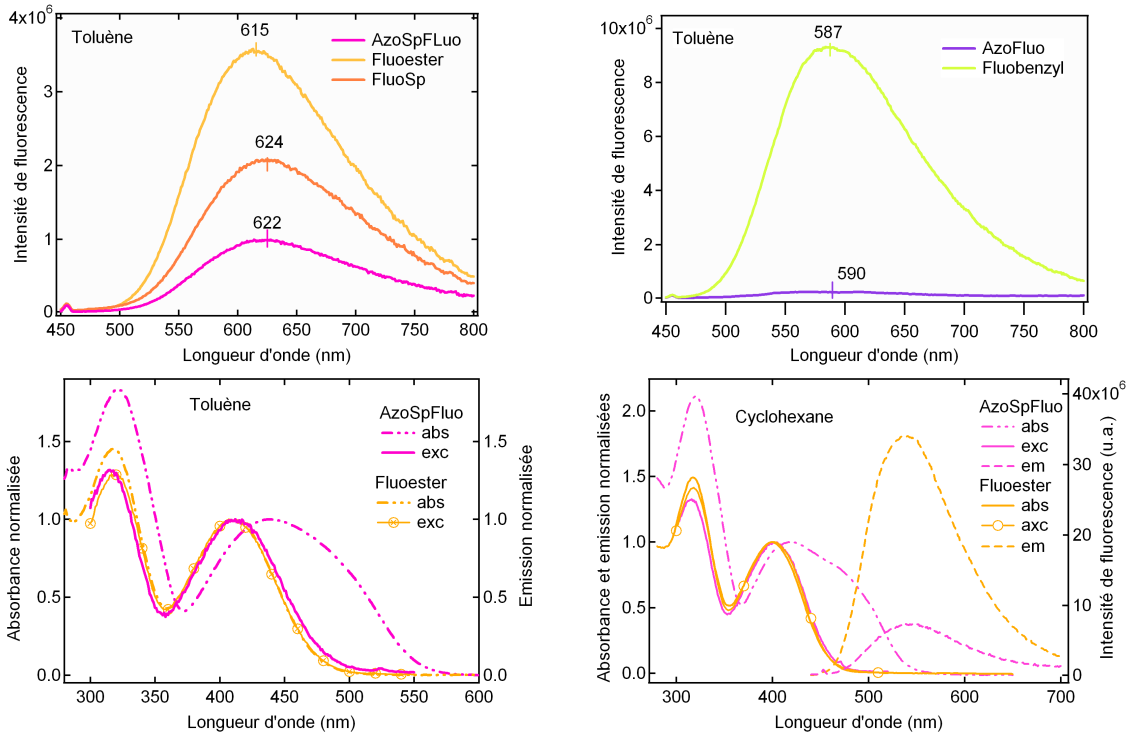


Figure 3.30: Spectres d'émission des composés bifunctionnels et de leurs fluorophores correspondants. Spectres d'absorption UV-visible et d'excitation normalisés d'AzoSpFluo et Fluoester. En solution dans le toluène et le cyclohexane.

faibles (0,01 dans le toluène et 0,007 dans le cyclohexane). On observe une chute de l'émission de seulement deux tiers par rapport à celle de Fluoester dans le toluène, ce qui est un gain considérable d'intensité lumineuse par rapport à AzoFluo.

Le comportement dans le cyclohexane est différent. Alors que l'espaceur ne modifie pas le rendement quantique de fluorescence de FluoSp (0,29) par rapport à celui de Fluoester (0,31) dans le cyclohexane, l'émission du composé AzoSpFluo est de bien plus faible intensité avec un rendement quantique de fluorescence de 0,007, soit 40 fois inférieur à ceux des fluorophores modèles. L'émission du composé AzoFluo n'est quasiment pas mesurable.

Cette différence de comportement entre les deux solvants peut s'expliquer par la position relative de l'émission des fluorophores (450–650 nm avec un maximum autour de 540 nm) par rapport à la bande d'absorption du composé azoïque (<540 nm). Le recouvrement spectral des deux bandes est alors beaucoup plus grand, conduisant ainsi à un quenching de fluorescence plus important par transfert d'énergie.

Le calcul des rayons de Förster pour les couples formés par le fluorophore modèle (Fluoester dans le cas du composé avec espaceur AzoSpFluo et Fluobenzyle dans le cas d'AzoFluo sans espaceur) dans le rôle du donneur (D) et le composé azoïque modèle Azoester dans le rôle de l'accepteur (A), confirment ce résultat (tab. 3.7) :

Pour un même fluorophore, le recouvrement spectral entre la bande d'émission du

D(fluo)/A(azo)	Toluène	Cyclohexane
Fluoester/Azoester	16 Å	34 Å
Fluobenzyle/Azoester	22 Å	35 Å

Tableau 3.7: Rayons de Förster R_0 calculés pour les couples Fluorophore (Donneur)/Azoester (Accepteur) à l'aide du logiciel Photochemcad.

fluorophore et la bande d'absorption de l'unité azoïque est plus faible dans le toluène que dans le cyclohexane à cause d'une émission dans le toluène décalée vers le rouge. C'est donc l'intégrale de recouvrement plus que la valeur du rendement quantique de fluorescence (cyclohexane : ϕ_f=0,25 ; toluène : ϕ_f=0,05) qui l'emporte dans la probabilité de transfert d'énergie. Décaler encore davantage l'émission du fluorophore vers le rouge conduirait certainement à des systèmes bifonctionnels plus fluorescents à condition que le temps de vie de l'espèce excitée ne soit pas trop raccourci.

A partir de ces études en régime stationnaire, nous pouvons conclure que l'espaceur a bien rempli son rôle. Alors que le composé sans espaceur n'émet quasiment pas de lumière, le composé comportant l'espaceur fluoresce de manière non négligeable.

Fluorescence à l'état solide

De la même manière que pour les propriétés de photoisomérisation, après une étude en solution, nous avons étudié les propriétés d'émission des composés à l'état solide. Les échantillons utilisés sont sous forme de films minces non dopés d'environ 300 nm d'épaisseur.

A l'état solide, le milieu est constitué uniquement de composé pur. Les molécules sont très proches les unes avec les autres, et peuvent agir comme quencher les unes par rapport aux autres.

A l'état solide, les composés fluorescents (FNO2, Fluobenzyl, Fluoester, FluoSp) présentent des propriétés d'absorption similaires à celles en solution (tab. 3.5). Les bandes d'absorption dans l'UV restent inchangées, les bandes d'absorption dans le visible subissent un léger déplacement bathochrome par rapport au toluène (tableau 3.5). Nous avons vu que l'intensité d'émission est relativement importante et présente à l'inverse un léger déplacement hypsochrome de son maximum par rapport à celui dans le toluène.

Pour les composés bifonctionnels, à la différence de la solution où l'émission provient clairement de l'unité fluorescente, l'origine de l'émission à l'état solide semble moins bien définie.

Des spectres d'émission ont été effectués sur des films minces des composés FluoSp, Azoester, AzoSp, AzoFluo et AzoSpFluo. Le composé AzoSp apparaît fluorescent et de manière non négligeable avec un maximum à 665 nm (fig. 3.31), alors qu'il n'est pas fluorescent en solution.

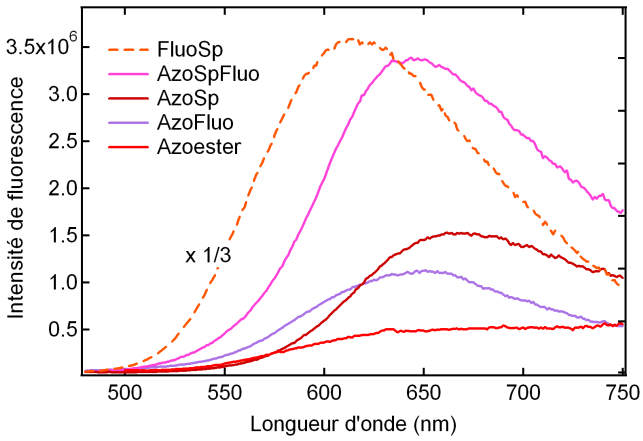


Figure 3.31: Spectres d'émission des composés bifonctionnels et azoïques sous forme de film mince. Excitation à 420 nm.

Composé	λ_{max}^{em} (nm)
FluoSp	617
Azoester	-
AzoSp	665
AzoFluo	650
AzoSpFluo	645

Tableau 3.8: Propriétés de fluorescences des composés bifonctionnels et azoïques.

Le composé Azoester quant à lui n'est ni fluorescent en solution, ni à l'état solide. Le composé AzoFluo émet faiblement autour de 650 nm et le composé AzoSpFluo émet plus fortement à 645 nm. L'émission des composés bifonctionnels est fortement décalée vers le rouge par rapport à celle des fluorophores correspondants sous forme de films minces (30 nm pour AzoSpFluo et 60 nm pour AzoFluo) et de la même manière par rapport à leur émission en solution dans le toluène (tab. 3.6).

Les dérivés azoïques sont réputés pour ne pas fluorescer puisque la réaction de photoisomérisation opérant en quelques picosecondes entre en compétition avec tout autre phénomène radiatif. Cependant quelques études rapportent l'existence de fluorescence des dérivés azoïques. Celle-ci est cependant très faible avec un rendement quantique en solvant apolaire à température ambiante de l'ordre de 10^{-5} à 10^{-7} et des déclins de fluorescence de 25 ps à 0,06 ps [258, 259, 260, 261]. Des dérivés azoïques pour lesquels la photoisomérisation par le mécanisme de rotation est partiellement [262] ou complètement bloquée par complexation d'un atome de bore [263] présente une fluorescence relativement importante (ϕ_f=0,52 avec une émission à 566 nm).

En phase solide ou en milieu organisé, la fluorescence des dérivés de l'azobenzène est plus importante. En 1986, Shimomura et al. mettent en évidence la fluorescence sous forme

d'une double couche d'aggrégats J d'un dérivé azoïque ionique placés tête-bêche (λ_{max}^{em} = 600 nm, $\phi_f = 10^{-3}$) [264]. Lorsqu'ils sont parallèles, l'intensité de fluorescence décroît. D'autres groupes ont montré plus récemment une augmentation de la fluorescence par la formation photoinduite d'aggrégats de dérivés azoïques adoptant une structure mésogène. Ces aggrégats photoinduits sont alors stables à la dissolution [265, 266, 267]. La formation de gel dans des matrices dérivées du xylène dans lesquels les dérivés azoïques sont organisés et rigidifiés à l'aide de liaisons hydrogène induit une fluorescence 40 fois supérieure à celle en solution [268]. Une étude effectuée par Constantino et al. sur l'introduction de méthyl orange dans des matrices cristallines de type hydrocalcite conduit à un arrangement supposé tête-bêche des molécules de méthyle orange avec une distance entre les molécules équivalente à celle entre deux molécules dans la maille [269]. Suivant l'environnement (en solution dans l'éthanol, à la surface de la matrice cristalline, par intercalation en couche dans la matrice ou sous forme de microcristaux) l'émission subit un décalage bathochrome avec des maxima d'émission de 500, 600, 650 et 720 nm respectivement mettant en exergue l'influence des conformations et des interactions intermoléculaires sur les propriétés d'émission.

Les composés azoïques fluorescent plus facilement sous forme solide ou sous forme organisée (aggrégats, gel). Pour ces structures, la fluorescence apparaît au détriment de la photoisomérisation.

Le composé AzoSp comporte un espaceur à la différence du composé Azoester. Or cet espaceur a une structure voisine du triptycène apportant un gain de volume libre. Par ailleurs, le triptycène et des dérivés sont connus pour avoir des propriétés organisatrices [219]. Nous supposons alors que le composé AzoSp forme des structures grâce à la présence de l'espaceur. Par ailleurs, le taux de conversion minimale ρ à l'état photostationnaire ρ du composé AzoSp (16%) est inférieur à celui du composé Azoester (21%), ce qui confirmerait une émission légèrement favorisée pour AzoSp au détriment de la photoisomérisation.

Les maxima d'émission des composés bifonctionnels sont largement décalés vers le rouge par rapport aux maxima d'émission des composés fluorescents modèles sous forme de film minces (tab. 3.8, 3.5). Du fait de l'émission de l'unité azoïque, nous supposons que l'émission des composés bifonctionnels à l'état solide est la somme des émissions provenant de l'unité fluorescente et de l'unité azoïque.

Nous remarquons cependant que pour des échantillons d'épaisseurs et d'absorbances similaires, l'émission est beaucoup moins intense pour le composé AzoSpFluo que pour le composé fluorescent modèle FluoSp. Sous forme de films minces non dopés, la proximité des molécules voisines conduit à un quenching intermoléculaire. La réalisation de films de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) dopé à 6% en masse du composé fluorescent modèle

FNO2 (λ^{em}_{max}= 558 nm) et 6% en masse du composé azoïque modèle tBuCN (λ^{em}_{max}= 590 nm) montre une diminution significative de l'intensité de fluorescence par rapport à un film de PMMA dopé à 6% en masse de composé FNO2 seul.

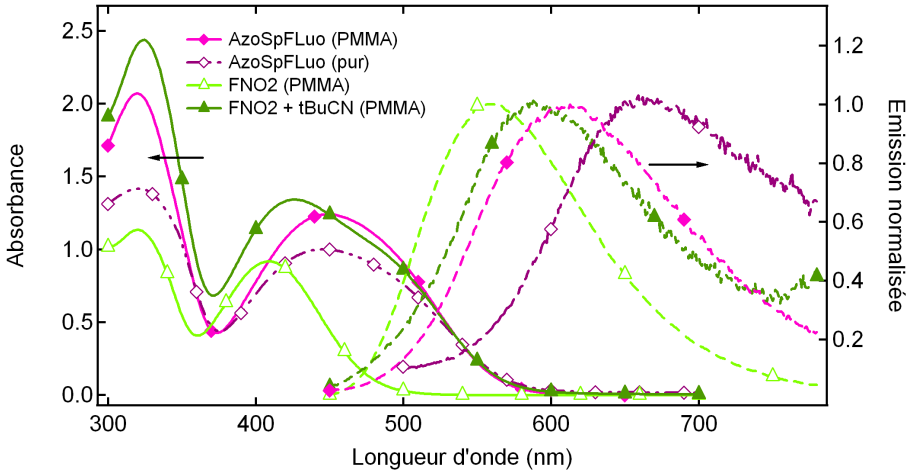


Figure 3.32: Spectres d'absorption et d'émission normalisés de films minces de PMMA dopé à 6% de FNO2, 6% FNO2 + 6% tBuCN, 12% AzoSpFluo et AzoSpFluo pur. Excitation à 400 nm.

Dans le PMMA, matrice peu polaire, le maximum d'émission du composé FNO2 est de 558 nm entre ceux du cyclohexane (507 nm) et du toluène (580 nm). Par ailleurs, l'ajout de composés polaires en concentration relativement élevée augmente la polarité de la matrice. Ceci explique le déplacement bathochrome de l'émission du composé FNO2 du film dopé FNO2+tBuCN. On considère que le rayon de Förster du couple FNO2/tBuCN est de l'ordre de 30 Å dans le PMMA. Or à cette concentration la distance moyenne entre deux chromophores est de l'ordre de 2 à 5 nm ; un quenching intermoléculaire par transfert d'énergie de type Förster est tout à fait envisageable. Pour un film de PMMA dopé à 12% en masse du composé AzoSpFluo, conduisant à un dopage final à 6% en masse en unité azoïque et fluorescente, le maximum d'émission est de 612 nm, équivalent à celui observé dans le toluène. Ceci montre que l'émission provient en plus grande partie de l'unité fluorescente. Par ailleurs l'émission est moins intense que celle du film mixte dopé à 6% FNO2 et 6% en tBuCN, mettant en évidence l'existence d'un quenching intramoléculaire responsable de la plus faible intensité de fluorescence du composé AzoSpFluo en film mince (fig. 3.32).

3.2.3 Fluorescence résolue en temps

Après avoir décrit les propriétés d'absorption UV-visible et les propriétés d'émission stationnaire des composés fluorescents et bifonctionnels, nous allons détailler leurs propriétés d'émission résolue en temps. De la même manière qu'en régime stationnaire, nous avons travaillé dans le toluène et le cyclohexane, seuls solvants dans lesquels les fluorophores sont émissifs.

Des temps de vie ont donc été obtenus pour les composés Fluoester, Fluobenzyl, FluoSp, AzoSpFluo et AzoFluo dans le cyclohexane et le toluène.

Afin de confirmer que l'état à transfert de charge S_1 caractérisé par la bande à 400 nm est l'état émissif et qu'un parfait couplage avec l'état S_2 centré sur les biphényles a lieu, deux séries de mesures ont été effectuées en utilisant une excitation à 350 nm et à 410 nm. Cette hypothèse semble néanmoins validée pour tous les composés (tab. 3.9).

Pour Fluoester, on obtient à chaque fois des déclins de fluorescence de type monoexponentiel dans le cyclohexane fournissant des durées de vie τ_s égales à 6,10 ns (χ^2=1,28) et 6,02 ns (χ^2=1,11) pour une excitation à 350 nm et 410 nm respectivement. On obtient de la même manière dans le toluène des déclins égaux à 0,91 ns (χ^2=1,20) et 0,85 ns (χ^2=1,15) respectivement.

A l'image des études en régime stationnaire dans le cyclohexane, les études résolues en temps présentent des comportements similaires pour les composés Fluoester er FluoSp. L'intensité de fluorescence décroît de manière monoexponentielle avec des durées de vie de l'état excité de 6,1 ns (χ^2=1,29) et 6,2 ns (χ^2=1,18) respectivement (fig. 3.33, tab. 3.9).

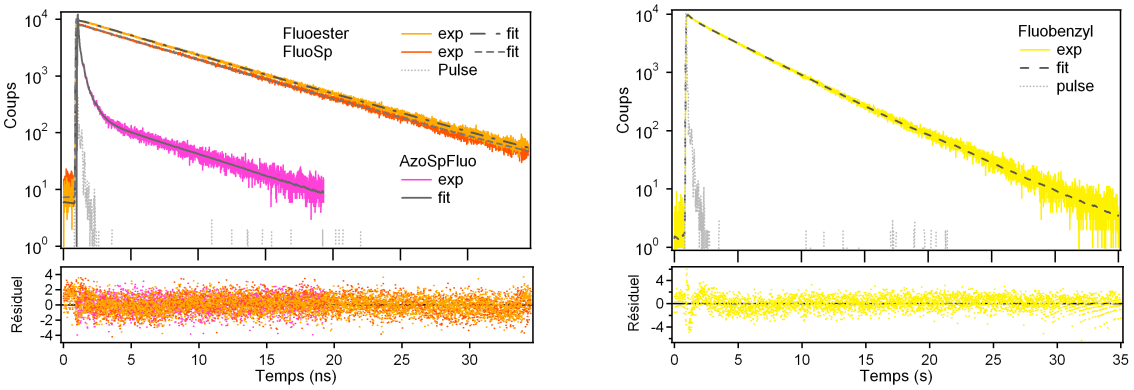


Figure 3.33: Déclins de fluorescence expérimentaux, modélisés et résidus des composés Fluoester, FluoSp et AzoSpFluo (à gauche) et Fluobenzyl (à droite) dans le cyclohexane. Excitation à 414 nm, observation à 530 nm.

L'intensité de fluorescence du composé Fluobenzyl décroît de manière biexponentielle. Il ne s'agit pas d'une impureté car le temps de vie mesuré dans le toluène est purement monoexponentiel. La durée de vie majoritaire est de 3,9 ns (98%) (tab 3.9). De la même

	Fluobenzyl	FNO2	Fluoester	FluoSp	AzoSpFluo	AzoFluo
Cyclohexane	3,9 (98%)	4,06 (71%)	6,1	6,2	5,75 (37%)	-
(τ/ns)	0,13 (2%)	2,46 (29%)			0,125 (37%)	
					0,545 (26%)	
ϕ_f	0,25	0,22	0,31	0,29	-	
k_r^S (x10^7 s^{-1})	5,6	5,4	5,0	5,0	-	-
k_{nr}^S (x10^8 s^{-1})	2,0	1,9	1,1	1,1	-	-
Toluène	1,9	2,84*	0,91	0,6 (90%)	0,5 (80%)	0,1 (80%)
(τ/ns)				0,2 (10%)	0,2 (20%)	0,6 (20%)
ϕ_f	0,085	0,12*	0,035	0,021	0,010	$<10^{-4}$
k_r^S (x10^7 s^{-1})	4,5	4,2	3,9	3,5	2	0.1
k_{nr}^S (x10^9 s^{-1})	0,48	0,30	1,0	1,6	2,0	10

Tableau 3.9: Temps de vie de fluorescence des composés fluorescents en fonction de la longueur d'onde d'excitation de 410 nm et observé au maximum d'émission (* données fourni par ref. [213]).

manière qu'en régime stationnaire, elle est plus faible que celles de Fluoester et FluoSp. Ce profil de type biexponentiel pourrait rendre compte d'un équilibre entre deux conformations en équilibre relaxant avec des temps caractéristiques différents. C'est également le cas du composé FNO2. Ce comportement n'est pas retrouvé dans le toluène, plus polaire et pouvant dissocier tout agrégat susceptible de se former par interactions π. Les composés Fluobenzyl et Fluoester présentent des déclins de fluorescence parfaitement monoexponentiels de 1,9 et 0,9 ns respectivement. Le composé FluoSp présente un déclin de type biexponentiel avec une composante longue majoritaire de 0,6 ns. Nous avons exclu toute impureté fluorescente à ce niveau en raison de purifications répétées conduisant à l'adsorption préférentielle de l'acide précurseur de FluoSp ou à l'élution rapide d'une composé FluoSpFluo issu d'une double estérification. Ce résultat semble lié à la présence de l'espaceur puisqu'un tel comportement se retrouve pour les composés AzoSpFluo et AzoFluo.

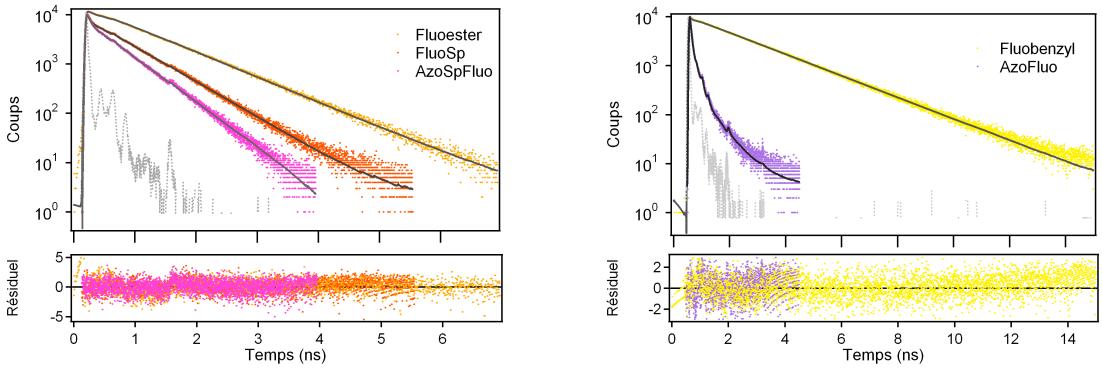


Figure 3.34: Déclins de fluorescence expérimentaux, modélisés et résiduels des composés Fluoester, FluoSp et AzoSpFluo (à gauche) et Fluobenzyl et AzoFluo (à droite) dans le toluène. Excitation à 414 nm, suivi à 600 nm.

A partir de ces valeurs de temps de vie τ_S de l'état excité, nous pouvons déterminer à l'aide des rendements quantiques de fluorescence et des relations données dans la partie 3.2.1.1 les valeurs des constantes de vitesse des processus radiatifs et non radiatifs k_r^S et k_{nr}^S.

k_r^S est comprise entre 3,5 $.10^7$ s^{-1}et 4,4 $.10^7$ s^{-1} dans le toluène et de l'ordre de 5 $.10^7$ s^{-1} dans le cyclohexane pour les composés fluorescents monofonctionnels. Nous pouvons aussi obtenir de la même manière les valeurs des constantes de vitesse de désexcitation non radiative. Celles-ci s'échelonnent de 0,3.10^9 à 1,5 $.10^9$ s^{-1} dans le toluène et 1,0 et 2,0.10^8 s^{-1} dans le cyclohexane. Malgré de faibles écarts, deux familles, Fluobenzyl et FNO2 d'un côté et Fluoester et FluoSp de l'autre semblent se dégager.

k_r^S reste quasiment constante pour tous les composés alors que la constante de vitesse de désexcitation non radiative k_{nr} augmente. La présence de substituants ne modifie que très faiblement le processus de désexcitation par fluorescence. Les plus faibles rendements quantiques de fluorescence et les plus courtes durées de vie de l'état excité sont dus à une désexcitation par voie non radiative entrant en compétition avec un processus radiatif propre au squelette « FNO2 ».

Rappelons que les fluorophores ont un caractère push-pull, l'excitation du fluorophore induit le passage d'un électron d'une orbitale à une autre. Comme nous l'avons déjà vu, les orbitales HOMO et LUMO des fluorophores sont impliquées dans l'état à transfert de charge intramoléculaire (ICT) photoinduit modifiant ainsi le moment dipolaire à l'état excité S_1.

La constante de vitesse de désexcitation par voie non radiative est supérieure d'au moins un ordre de grandeur à celle par voie radiative. On voit ainsi que les phénomènes non radiatifs participent majoritairement à la désexcitation de l'état émissif. Cet écart est moins grand dans le cyclohexane que dans le toluène, ce qui montre une interaction moins forte entre le fluorophore et son environnement due probablement à la polarité du solvant.

Ces caractéristiques supplémentaires nous montrent bien que l'addition du bras fonctionnalisable n'influence que très faiblement les propriétés d'émission du fluorophore.

Les composés bifonctionnels présentent en revanche des comportement plus complexes. Le composé bifonctionnel AzoFluo est très peu fluorescent. La mesure de durée de vie de fluorescence dans le toluène nous fournit un profil biexponentiel pour la décroissance de l'intensité de fluorescence conduisant à une durée de vie majoritaire de 0,1 ns (fig. 3.34, tab. 3.9).

Le composé bifonctionnels AzoSpFluo est quant à lui plus fluorescent. Des mesures de temps de vie ont pu être menées avec succès dans le cyclohexane et le toluène. Le comportement dans les deux solvants est cependant très différent. Dans le toluène, l'intensité de fluorescence décroît de manière biexponentielle, de la même manière que pour

le composé FluoSp avec une composante majoritaire de 0,5 ns (fig. 3.34, tab. 3.9). Cette évolution des durées de vie est en accord avec l'évolution des rendements quantiques de fluorescence. Les valeurs des constantes de vitesse k_r^S et k_{nr}^S montrent cependant une tendance plus forte vers des voies de désexcitation non radiative par rapport aux fluorophores seuls. Dans le cyclohexane, le profil est encore plus complexe avec une décroissance de type triexponentielle. Les trois composantes interviennent avec des proportions équivalentes : une composante longue de 5,75 ns proche de celles des fluorophores Fluoester et FluoSp de 6 ns, une autre très courte de 0,125 ns et une autre relativement courte de 0,545 ns. Ces composantes courtes rendent bien compte d'un quenching de fluorescence que les mesures en régime stationnaire nous avaient déjà montré.

3.3 Conclusion

Ces études de spectroscopie d'absorption et d'émission nous ont montré que l'introduction de nouveaux fragments ou de substituants sur les unités fluorescentes et azoïques génériques FNO2 et Azoester ne modifie pas ou très faiblement les propriétés photophysiques et de photoisomérisation.

La réaction de photoisomérisation de tous les composés photochromes est caractérisée par une diminution significative de leur absorbance aux alentours de 470 nm. Les constantes de vitesse de retour thermique sont toutes du même ordre de grandeur en solution dans le toluène et sous forme de film mince, tout comme les rendements quantiques de photoisomérisation.

Les études de fluorescence stationnaire et résolue en temps nous ont montré que le bras fonctionnalisable en position *méta* du groupe amino des fluorophores n'influençait que très faiblement les propriétés émissives. Des variations sont observées au niveau des maxima d'émission et des rendements quantiques de fluorescence et des temps de vie de l'état excité. Ils restent cependant toujours dans la même gamme de valeurs. La détermination des constantes de vitesse de désexcitation radiative k_r et non radiative k_{nr}, nous a montré que la fluorescence intrinsèque du squelette générique FNO2 n'est pas du tout influencée par le groupe en position *méta* du groupe amino et valide le choix stratégique de ces structures.

Pour les composés bifonctionnels, les propriétés de photoisomérisation ne sont pas modifiées. Les propriétés d'émission des unités fluorescentes sont quant à elles altérées. Le composé AzoFluo présente une extinction de fluorescence quasi-totale. Le composé AzoSpFluo comportant l'espaceur ne présente qu'une extinction de fluroescence partielle dans le toluène. Le principe d'éloignement des deux chromophores à l'aide d'un espaceur pour limiter les transferts d'énergie de type Förster semble efficace.

Pour tenter de comprendre les mécanismes de transfert d'énergie sous-tendant l'extinction de fluorescence observée pour le composé AzoFluo, nous avons mené des expériences d'absorption transitoire femtoseconde sur les composés modèles azoïques et fluorescents puis sur les composés bifonctionnels.

Chapitre 4

Etude spectroscopique d'absorption transitoire femtoseconde des systèmes photo-actifs

Au cours du chapitre précédent, nous avons étudié les propriétés d'absorption et d'émission des composés azoïques, fluorescents et bifonctionnels. Les différences observées au niveau des composés bifonctionnels nous ont poussés vers des études de spectroscopie ultra-rapide car les études déjà menées ne nous permettaient pas de conclure sur la nature des mécanismes responsables du quenching de fluorescence. La dynamique de photoisomérisation des dérivés azoïques s'effectuant à l'échelle de la picoseconde voire subpicoseconde, la spectroscopie d'absorption transistoire femtoseconde semblait la technique la plus adaptée.

Dans le but de déterminer les mécanismes de transfert intervenant à l'état excité des composés bifonctionnels et de comprendre pourquoi le composé AzoSpFluo est fluorescent et le composé AzoFluo ne l'est pas, nous avons réalisé des expériences de spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde sur les composés bifonctionnels et leurs composés modèles azoïques et fluorescents.

Ce chapitre s'organise autour de quatre parties :

- les principes de la spectroscopie d'absorption transitoire et les conditions expérimentales ;
- l'étude de composés azoïques ;
- l'étude de composés fluorescents ;
- l'étude de composés bifonctionnels.

Nous avons mené ces expériences en collaboration avec le Professeur Albert M. Brouwer et le Docteur René Williams de l'Université d'Amsterdam au Pays-Bas.

4.1 Spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde : principes et expériences

4.1.1 Principes

L'absorption transitoire vise à cartographier spectralement des espèces excitées formées après absorption d'un photon et déclinant en des temps ultra-rapides allant de la centaine de femtosecondes à quelques nanosecondes.

Les dispositifs expérimentaux reposent sur la technique « pompe-sonde ». Dans le cas de l'absorption transitoire femtoseconde, cette technique utilise deux impulsions femtosecondes issues du même laser. Elles sont de cette manière synchronisées. La première impulsion, la pompe, excite l'échantillon à l'instant $t = 0$ et la deuxième impulsion, la sonde, vient le sonder à des temps $t + \Delta t$ où Δt est le délai entre les deux impulsions. Les effets de la pompe sur l'échantillon sont alors observés en mesurant la différence d'intensité transmise entre les spectres obtenus par deux impulsions de la sonde avec ou sans impulsion pompe. Il est indispensable que le système retourne à l'état fondamental entre deux enregistrements (fig. 4.1, 4.2).

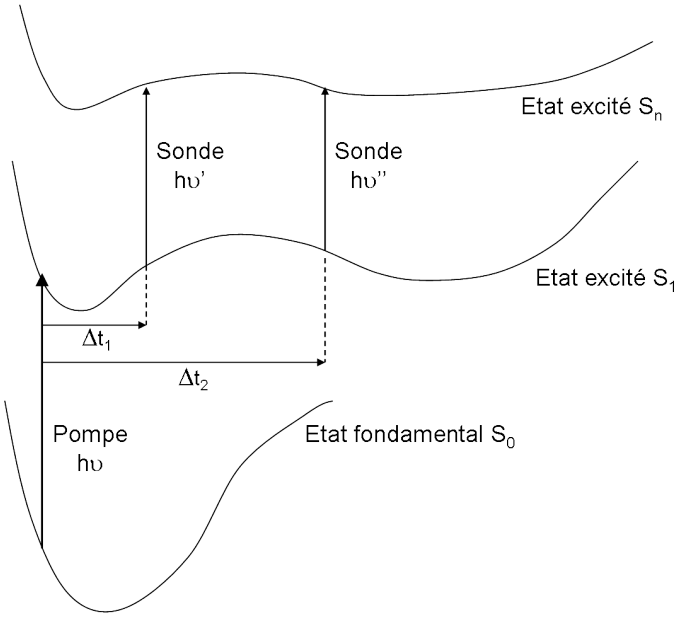


Figure 4.1: Principe de la spectroscopie d'absorption transitoire.

Le faisceau pompe est accordé à une longueur d'onde λ telle que l'énergie fournie porte l'échantillon dans un état excité, dit transitoire. On va venir sonder cet état transitoire à l'aide de l'impulsion sonde. En fonction du délai Δt que l'on fait varier en modifiant le chemin optique du faisceau sonde, on reconstruit l'évolution temporelle de l'absorption de cet état transitoire après l'impulsion pompe.

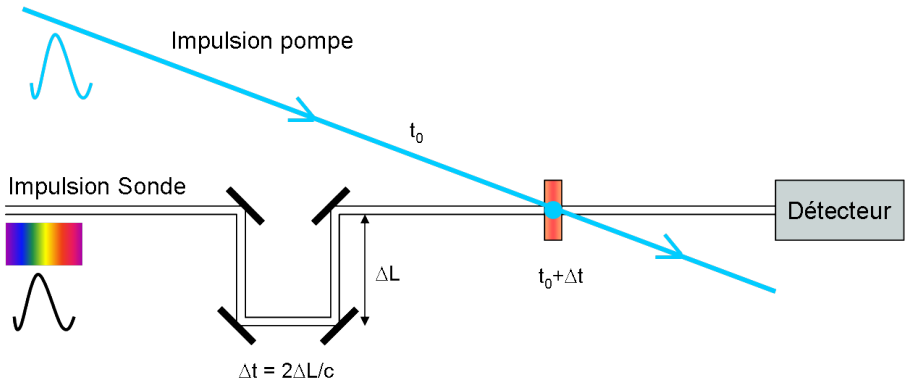


Figure 4.2: Montage schématique de la technique ≪ pompe-sonde ≫.

Deux types de détection peuvent être employés :

– soit en utilisant pour le faisceau sonde un laser accordable en longueur d'onde et un photomultiplicateur (PM) ou une diode à avalanche (ADP) qui détectera les variations d'intensité du faisceau transmis au cours du temps. En faisant varier le délai, on a accès à la dynamique du système à la longueur d'onde d'analyse. Cette

opération peut être renouvelée en accordant le faisceau sonde à plusieurs longueurs d'onde. Les spectres d'absorption transitoire peuvent être reconstruits à partir des courbes cinétiques en tout instant. Les spectres seront d'autant plus précis que le nombre de cinétiques enregistrées à des longueurs d'ondes différentes sera grand.

– soit en utilisant pour le faisceau sonde un continuum de lumière blanche. Le spectre d'absorption est enregistré pour chaque délai à l'aide d'un détecteur multicanaux comme une caméra CCD. On peut reconstruire a posteriori les cinétiques à partir des spectres effectués à des retards différents. Les cinétiques seront d'autant plus précises que le nombre des spectres enregistrés à des délais différents sera grand.

La première méthode présente l'avantage d'avoir une très bonne résolution temporelle au détriment de la résolution spectrale. A l'inverse la deuxième approche offre une très bonne résolution spectrale mais une résolution temporelle plus faible. Cette deuxième méthode sera utilisée dans notre étude.

4.1.2 Expériences

Choix expérimentaux

Les mesures d'absorption transitoire femtoseconde ont été effectuées avec une excitation à 400 nm pour tous les composés. Une seconde série d'expérience à une excitation de 500 nm a également été menée pour les composés Azoester, AzoFluo et AzoSoFluo.

L'excitation a été choisie à 400 nm pour deux raisons : d'abord parce que tous les composés absorbent à 400 nm et plus particulièrement les composés fluorescents. Ceci est cohérent avec l'excitation à 410 nm choisie pour les mesures de fluorescence. Par ailleurs, sachant que les composés azoïques s'isomérisent et changent de spectre d'absorption, la longueur d'onde de 400 nm est proche de la longueur d'onde d'un des points isobestiques d'une solution comprenant les deux isomères en équilibre (cf. chapitre 3 - partie 3.1.2).

A 500 nm seuls les composés azoïques absorbent, ceci nous permet de nous affranchir des fluorophores et de remonter à des dynamiques propres aux unités azoïques.

Comme la modification de la composition du mélange par photoisomérisation ne peut pas être évitée en raison de l'excitation, les échantillons azoïques et bifonctionnels sont irradiés en continu pour maintenir un état photostationnaire.

Dispositif et préparation des échantillons

Les impulsions pompe et sonde sont générées par un système laser amplificateur Titane : Sapphire (Spectra Physics Hurricane). La longueur d'onde du faisceau sonde est accordée grâce à un amplificateur paramétrique optique OPA (Spectra Physics OPA 800 C). Le résidu du fondamental issu de l'OPA est utilisé pour générer un continuum de lumière blanche détecté par un réseau de photodiodes (Ocean Optics Si, 2048 pixel) pour la région UV-visible (200-1100 nm). La polarisation du faisceau pompe est contrôlée par

un compensateur de polarisation de type Berek (New Focus) pour se placer aux conditions d'angle magique. Le faisceau sonde passe deux fois par une ligne à retards (Physik Instrumente, M-531DD) qui fournit ainsi une fenêtre de temps de 3,6 ns avec une résolution maximale de 0,6 fs par pas.

Le faisceau pompe génère en sortie de l'OPA des impulsions à $\lambda_{exc} = 400$ et 500 nm avec une énergie moyenne de 3,5 - 5 μJ/pulse et une largeur de pulse de 130 fs (FWHM) à un taux de répétition de 1 kHz.

Les échantillons sont placés dans des cuvettes de 2 mm de chemin optique (Hellma). Un dispositif d'agitation formé d'une tige de PTFE en vibration assure l'homogénéité de la solution (Spectro-Cell). Ce système est aussi utilisé pour la cuvette d'eau générant le continuum de lumière blanche (Hellma 2 mm).

L'irradiation continue des échantillons azoïques est réalisée grâce à une lampe à vapeur de mercure et de xénon (Hamamatsu Lightning cure 06) munie d'un filtre interférentiel à 488 nm (Melles Griot). Le système délivre une puissance de 10 mW.cm^{-2} à cette longueur d'onde.

Les solutions sont filtrées (membrane de PVDF ; diamètre des pores : 0,4 μm) pour retirer toute particule et ont une absorbance comprise entre 0,4 et 0,6 à la longueur d'onde d'excitation du laser (400 ou 500 nm).

Nous avons étudié dans un premier temps les systèmes modèles azoïques et fluorescents. Nous aborderons tour à tour :

– la description des spectres,
– la modélisation cinétique,
– l'interprétation et les conclusions.

Nous avons ensuite étudié et interprété les propriétés des composés bifonctionnels en nous appuyant sur les comportements caractéristiques des composés modèles des unités azoïques et fluorescentes.

4.2 Absorption transitoire femtoseconde des composés azoïques

La composition du mélange en isomères E et Z sous irradiation à 488 nm est estimée à un mélange E/Z 90/10.

4.2.1 Azoester

Nous nous sommes tout d'abord arrêtés sur des études impliquant une excitation à 400 nm. Les spectres sont représentés à la figure 4.3 et les cinétiques à la figure 4.4.

Les spectres d'absorption transitoire montrent l'établissement de deux bandes bien distinctes 3 ps après l'excitation : la première négative centrée à 455 nm correspondant au blanchiment (bleaching) de la bande à 465 nm de l'état fondamental. La deuxième, intense centrée à 555 nm correspond à un premier état excité. Ces deux bandes disparaissent en moins de 30 ps avec un léger déplacement bathochrome pour la bande à 455 nm (3 nm) et hypsochrome pour la bande à 555 nm (4 nm).

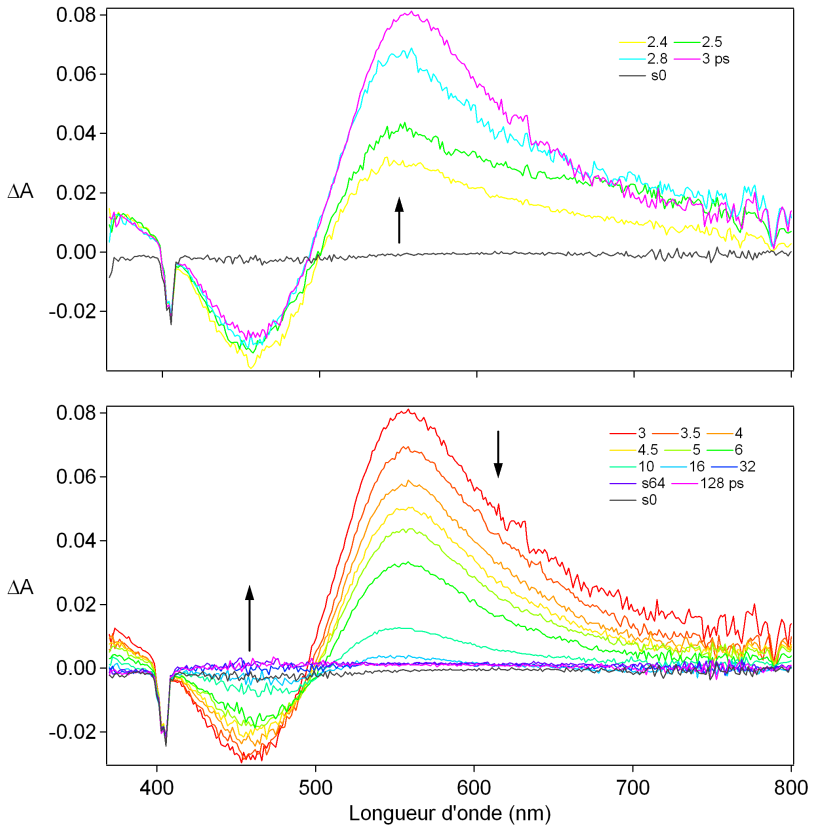


Figure 4.3: Spectres d'absorption transitoire du composé Azoester dans le toluène. Excitation à 400 nm, irradiation à 488 nm.

Les cinétiques ont été suivies aux longueurs d'ondes caractéristiques de 455 et 555 nm (fig. 4.4), où les évolutions sont les plus marquées. A 455 nm, après une rapide installation

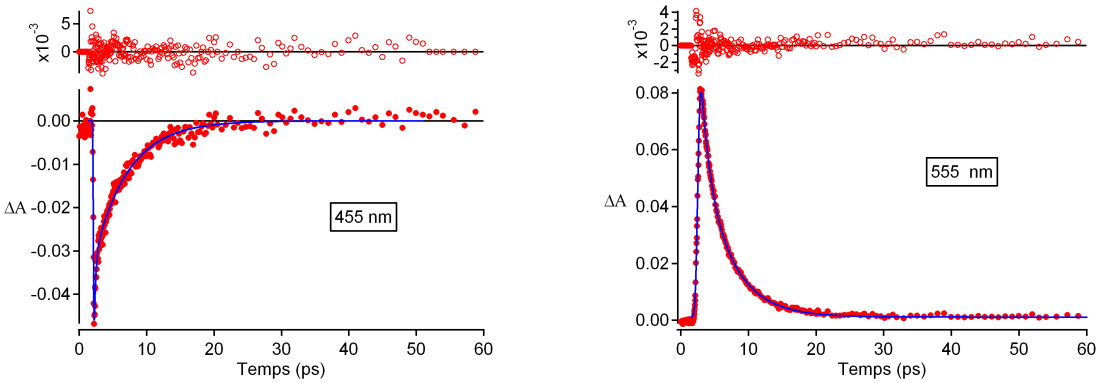


Figure 4.4: Cinétiques extraites des spectres d'absorption transitoire du composé Azoester à 455 nm et 555 nm (excitation à 400 nm).

de la bande de « bleaching » (en moins de 2 ps), la variation d'absorbance (ΔA) croît de manière biexponentielle avec deux temps caractéristiques de 1,9 et 6,8 ps. A 555 nm l'intensité croît immédiatement à partir du pulse et atteint un maximum en 3 ps ; le déclin observé suit une cinétique de type biexponentiel avec les temps caractéristiques de 1,2 et 4,4 ps.

Une nouvelle série de mesures a été réalisée pour une excitation à 500 nm (fig. 4.5). Les spectres d'absorption transitoire sont similaires à ceux enregistrés par excitation à 400 nm : deux bandes apparaissent très nettement et atteignent leur maximum 3 ps après le pulse. La première négative à 460 nm correspond au blanchiment de la bande à 465 nm de l'état fondamental et la seconde à 555 nm correspond à l'absorption de l'état excité. Les cinétiques ont donc été suivies à 460 et 570 nm et présentent des profils biexponentiels avec les temps caractéristiques de 1,7 et 7,0 ps à 455 nm et 1,7 et 4,3 ps à 560 nm.

excitation	cinétique à 455 nm	1,9 ps (26%)	6,8 ps (74%)
à 400 nm	cinétique à 555 nm	1,2 ps (19%)	4,4 ps (81%)
excitation	cinétique à 460 nm	1,7 ps (23%)	7,0 ps (77%)
à 500 nm	cinétique à 570 nm	1,7 ps (20%)	4,3 ps (80%)

Tableau 4.1: Temps de vie estimés par modélisation multiexponentielle du composé Azoester.

Que ce soit par excitation à 400 nm ou à 500 nm, le comportement du composé Azoester est le même. Les deux bandes formées à 455 nm en négatif et 555 nm en positif décroissent avec les mêmes dynamiques. Nous pouvons en conclure que le composé Azoester se comporte de la même manière quelle que soit la longueur d'onde d'excitation dans la bande à transfert de charge.

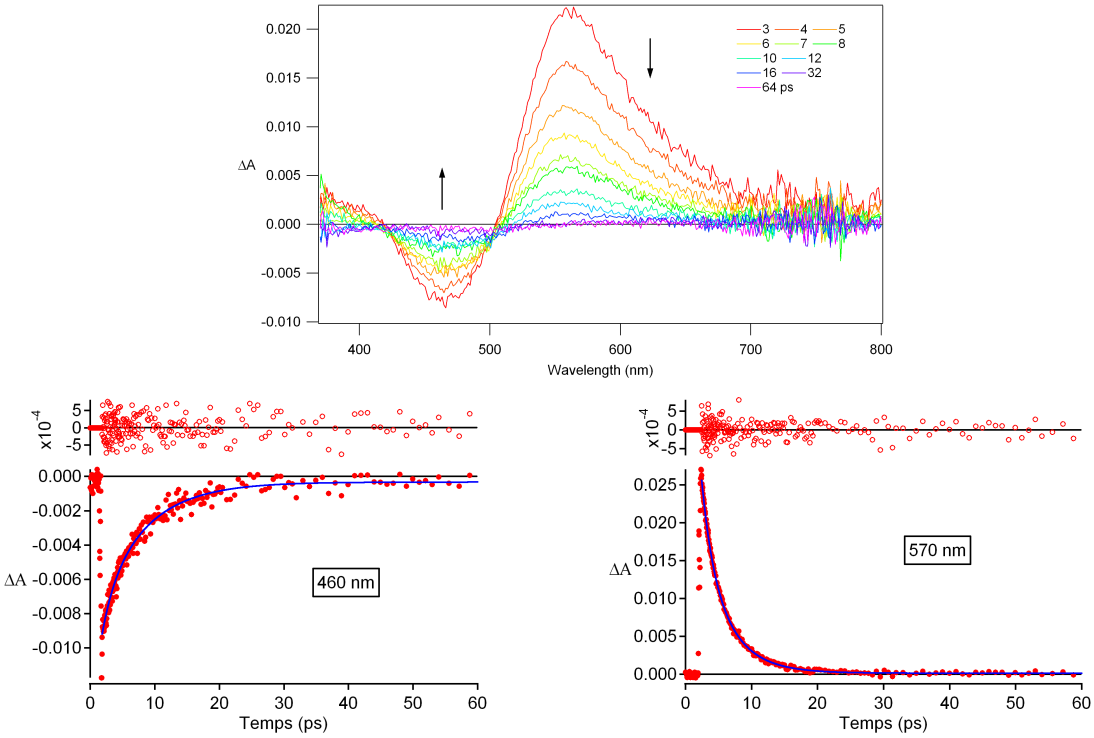


Figure 4.5: Spectres d'absorption transitoire et cinétiques à 460 et 570 nm du composé Azoester en solution dans le toluène par excitation à 500 nm et irradiation continue à 488 nm.

4.2.2 AzoSp

La dynamique transitoire du composé AzoSp n'a été étudiée que pour une excitation à 400 nm.

Le composé AzoSp (fig. 4.6) présente aux temps courts un comportement photophysique similaire à celui du composé Azoester. Deux bandes s'établissent 3 ps après l'excitation : la première bande négative centrée à 465 nm correspondant au blanchiment de l'espèce E absorbant à 470 nm à l'état fondamental, la deuxième bande intense est centrée à 560 nm. Ces deux bandes décroissent dans un premier temps. 32 ps après l'excitation, une bande large centrée à 550 nm apparaît et se superpose aux bandes restantes. Elle se stabilise en 64 ps. Cette bande décroît lentement et subsiste encore à la fin de l'acquisition à 2,5 ns.

Les cinétiques ont été suivies aux longueurs d'ondes caractéristiques de 465 et 560 nm (fig. 4.7). Comme nous l'avons observé à partir des spectres d'absorption transitoire, l'évolution aux temps courts est similaire à celle du composé Azoester. A 465 nm, l'intensité de la bande remonte vers sa position initiale avec deux temps caractéristiques de 3,2 ps et 18 ps, puis décline avec un temps caractéristique supérieur à 2 ns. A 560 nm où la bande d'absorption transitoire est positive, la contribution de la bande large à 550 nm aux temps

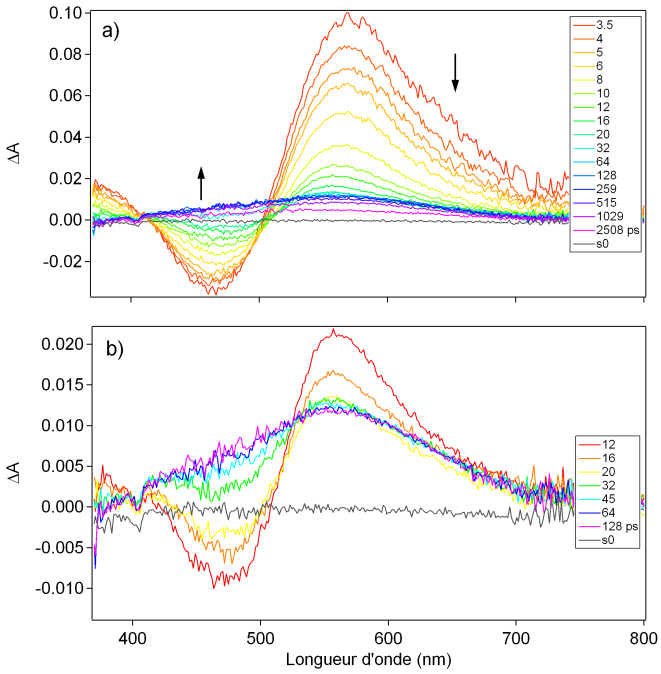


Figure 4.6: Spectres d'absorption transitoire du composé AzoSp dans le toluène. Excitation à 400 nm et irradiation continue à 488 nm. a) Intégralité de la dynamique, b) dynamiques aux temps courts [12-128 ps].

longs ne semble pas influencer les dynamiques aux temps courts. Deux temps de vie de 1,8 et 4,4 ps caractérisent le déclin rapide de l'intensité à 560 nm. Ces deux valeurs sont proches de celles observées pour Azoester (1,2 et 4,5 ps). La bande à 550 nm décline avec une durée de vie supérieure à 2 ns.

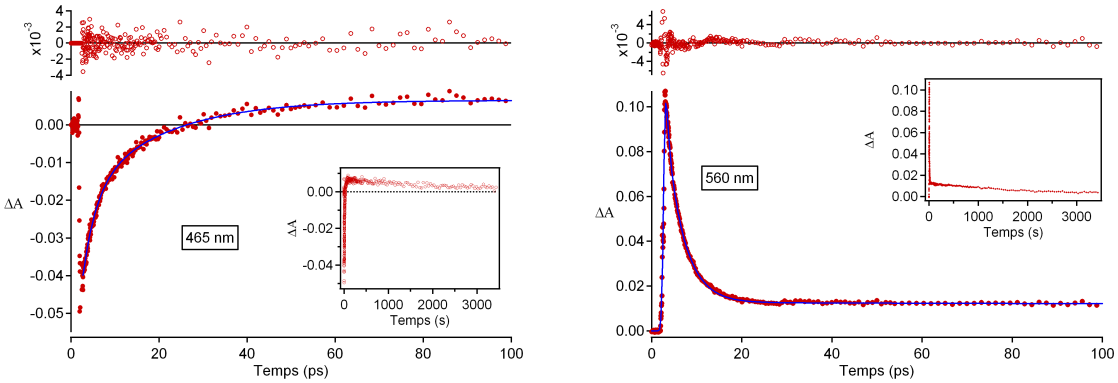


Figure 4.7: Cinétiques extraites des spectres d'absorption transitoire du composé AzoSp à 455 nm et 555 nm (insert : cinétiques aux temps longs). En solution dans le toluène, excitation à 400 nm et irradiation continue à 488 n).

4.2.3 Discussion

Les dynamiques aux temps courts des composés Azoester et AzoSp étant proches, nous supposons un comportement voisin pour les deux composés. Le comportement aux temps longs d'AzoSp est cependant différent, nous en discuterons ultérieurement. Nous allons nous appuyer sur les études effectuées sur Azoester (excitation à 400 et 500 nm) et en déduire un schéma cinétique de la dynamique de l'unité azoïque à l'état excité.

L'absence de bande d'absorption aux temps longs au-delà de 30 ps pour Azoester (à 400 et 500 nm) indique l'absence de dégradation ou d'accumulation préférentielle d'un des deux isomères au cours de l'irradiation. Le maintien sous irradiation continue de la solution dans un état photostationnaire semble conserver une proportion stable en isomères E et Z estimée à un mélange E/Z 90/10.

A 400 nm, l'absorbance de l'isomère Z est similaire à celle de l'isomère E, mais à 500 nm l'absorbance de Z est bien inférieure à celle de E. Or aucune différence au niveau des spectres ou des dynamiques n'est observée entre les expériences effectuées avec une excitation à 400 et 500 nm. Nous pouvons donc supposer que seule l'évolution à l'état excité de l'isomère E est observée du fait de la faible proportion d'isomères Z dans le mélange.

Lors de l'exploitation des données, les cinétiques sont modélisées par des sommes d'exponentielles que ce soit pour la bande de blanchiment à 460 nm ou pour la bande d'absorption à 560 nm. Les modélisations nous indiquent que le schéma réactionnel fait intervenir au moins un état intermédiaire entre l'état fondamental et le premier état excité.

Pour interpréter les dynamiques observées pour le composé Azoester, nous nous sommes appuyés sur des études de spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde effectuées sur l'azobenzène mais aussi sur des dérivés azoïques de type push-pull.

De nombreuses études de spectroscopie ultra-rapide ont été menées sur l'azobenzène dans le but d'éclaircir son comportement à l'état excité à l'échelle de la picoseconde et d'apporter des conclusions quant aux mécanismes de photoisomérisation impliqués.

Nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux dynamiques de l'azobenzène porté dans l'état excité $S_2(\pi,\pi^*)$ ou $S_1(n,\pi^*)$ par absorption d'un photon respectivement dans l'UV et le visible. Dans le cas de l'azobenzène, ces deux bandes sont bien distinctes alors que dans le cas des composés de la famille des pseudo-stilbènes, la transition $^1(n,\pi^*)$ de faible intensité est masquée par la transition $^1(\pi,\pi^*)$ stabilisée et de très forte intensité.

Lednev et al. a fait varier la longueur d'onde d'excitation et a mis en évidence des comportements différents selon que l'azobenzène est excité dans l'état S_1 ou S_2 [270]. Une excitation dans le visible à 503 nm conduit à un état vibrationnellement peu excité déclinant selon une loi monoexponentielle avec une constante de temps de 2,5 ps. Une excitation plus énergétique (390 et 420 nm) vers l'état S_1 conduit à un déclin biexponentiel

avec deux constantes de temps de 0,6 et 2,6 ps. Ces résultats coïncident avec ceux établis par Nägele et al. où une excitation à 445 nm de l'isomère E conduit ultérieurement à un déclin biexponentiel avec les temps de vie de 0,32 et 2,1 ps [236]. La composante courte de 0,6 ps correspond à une relaxation vibrationnelle au sein de l'état S_1, tandis que le temps plus long autour de 2,5 ps correspond à une relaxation de l'état S_1 vers l'état S_0.

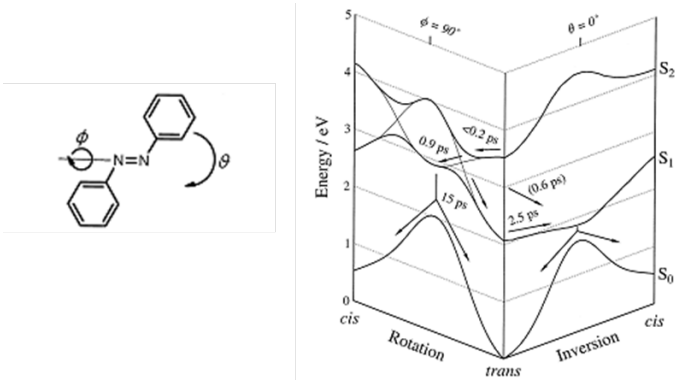


Figure 4.8: Schéma photophysique proposé par Lednev et al. de l'azobenzène [270].

Selon les études de Lednev et al., une excitation dans l'UV à 280 et 303 nm vers l'état S_2 aboutit à un schéma réactionnel plus complexe au cours duquel trois dynamiques sont observées. Une première très rapide juste après l'excitation correspondant à la conversion interne de l'état S_2 vers l'état S_1 dans la région de Franck-Condon en moins de 0,2 ps. Il s'ensuit une évolution rapide de l'état S_1 en 0,9 ps sur sa surface d'énergie potentielle après conversion interne des coordonnées par rotation au niveau de l'intersection conique (région où l'écart énergétique entre les surfaces d'énergie potentielle de l'état S_1 et de l'état S_0 est faible). L'état S_1 évolue par conversion interne vers l'état S_0 qui relaxe vibrationnellement en 15 ps. Ces résultats sont confirmés par une étude de Satzger et al. mettant en exergue les quatre temps de vie 0,13 ; 0,42 ; 2,9 et 12 ps correspondant respectivement à la conversion interne de l'état S_2 vers l'état S_1, à la relaxation vibrationnelle au sein de l'état S_1, à la conversion interne de l'état S_1 vers l'état S_0 au niveau de l'intersection conique et enfin à la relaxation vibrationnelle de l'état fondamental S_0 [271].

Pour déduire les coordonnées de réaction, ces études s'appuient sur des calculs théoriques des surfaces d'énergie potentielle prenant comme variables les angles dièdres impliqués dans le mécanisme d'inversion ou de rotation.

Le mécanisme d'inversion semble le plus probable par excitation directe vers le niveau S_1. Quant à une excitation vers l'état S_2, le mécanisme par rotation ne semble pas exclusif et une désexcitation par le niveau S_1 via également un mécanisme d'inversion est tout à fait probable.

De ces différentes études, nous pouvons déduire des temps caractéristiques proches de

ceux observés pour Azoester (1,2 et 4 ps). Azoester est cependant un composé azoïque de type push-pull et l'excitation à 400 et 500 nm correspond une transition de type $^1(\pi, \pi^*)$ de même nature que celle impliquée pour l'azobenzène lors de son excitation UV.

Quelques études sur des composés azoïques de type push-pull ont été menées et vont davantage nous éclairer sur les dynamiques observées.

Trois dérivés azoïques de type push-pull ont été étudiés dans la littérature par spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde : le 4-méthoxy-4'-nitroazobenzène (MNAB) [272], le Disperse Red 1 (DR1) [239] et le 4-diméthylamino-4'-nitroazobenzène (DNAB) [247]. Ces composés sont représentés sur la figure 4.9.

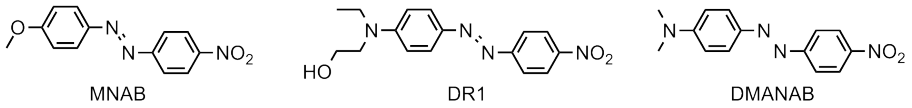


Figure 4.9: Composés de type push-pull étudiés par absorption transitoire femtoseconde.

Ces composés présentent des spectres d'absorption caractéristiques des composés azoïques de type push-pull : une bande intense autour de 450 et 550 nm sensible à la polarité du solvant [239] correspondant à la transition $^1(\pi, \pi^*)$ et caractérisant un état à transfert de charge à l'état excité. Le MNAB présente une deuxième bande très faible vers 455 nm correspondant à la transition $^1(n, \pi^*)$. Le MNAB présente un caractère push-pull moins fort que celui du DR1 et du DNAB.

Selon la classification de H. Rau, pour les composés azoïques de la famille des pseudo-stilbènes, l'état $^1(\pi, \pi^*)$ est le plus bas en énergie. Par ailleurs des calculs théoriques déterminent aussi que l'état $^1(n, \pi^*)$ est le plus bas en énergie [239].

Pour ces trois composés, l'excitation dans le visible mène à l'état $^1(\pi, \pi^*)$. Les dynamiques observées pour les trois composés sont similaires. Dans la région du spectre correspondant à l'absorption de l'état fondamental, on observe une bande négative de déplétion de cet état. Simultanément une bande large d'absorption autour de 500 - 800 nm s'établit. Cette dernière décroît ensuite en laissant aux temps longs une bande à 550 nm pour le DR1 et 450 nm pour le MNAB correspondant à la formation de l'isomère Z.

Composés	MNAB	DR1	DNAB
Solvant	Acétonitrile	Toluène	Toluène
τ_1/ps	~0,4	< 0,2	0,1
τ_2/ps	1,2	0,9	0,8 - 1
τ_3/ps	2,8	4 - 5	4 - 5 ps

Tableau 4.2: Composantes temporelles du déclin de l'état excité des composés MNAB, DR1 et DNAB issues d'expériences d'absorption transitoire [239, 247, 272].

L'étude des dynamiques a mis en évidence trois temps de vie rapportés dans le tableau 4.2. Ces trois temps de vie sont homogènes et semblent correspondre aux temps de vie évalués pour l'azobenzène après excitation de l'état S_1. Le premier temps de l'ordre de quelques centaines de femtoseconde est attribué au passage de l'état S_2 à l'état S_1 par conversion interne, le deuxième temps est de l'ordre de 1 ps et est attribué à l'exploration de la surface d'énergie potentielle de l'état S_1 vers l'intersection conique. Le troisième temps correspond à la relaxation vibrationnelle de l'état S_0 après conversion interne au niveau de l'intersection conique. Une représentation de ce comportement à l'échelle de la picoseconde est fourni en figure 4.10 [239].

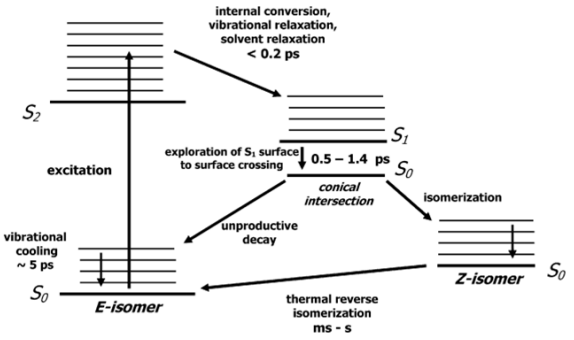


Figure 4.10: Diagramme énergétique du comportement du DR1 après excitation à 490 nm [239].

Le schéma réactionnel est équivalent à celui déterminé pour l'azobenzène par excitation de l'état S_2 et relaxation via l'état S_1. Ceci confirme peut-être que la nature des états S_1 et S_2 des dérivés azoïques de type push-pull sont bien respectivement $^1(n, \pi^*)$ et $^1(\pi, \pi^*)$.

De cette étude bibliographique, nous pouvons attribuer les bandes d'absorption transitoire du composé Azoester. Les calculs théoriques présentés dans le chapitre précédent (Chapitre 3 - partie 3.1.2) montrent que comme pour le DNAB [239] l'état $^1(n, \pi^*)$ est le plus bas en énergie.

Les études d'absorption en régime stationnaire de l'état photostationnaire nous montrent bien une faible bande d'absorption autour de 550 nm pour le composé Z et semblent donc confirmer que l'état de plus basse énergie est l'état $^1(n, \pi^*)$.

Ainsi, de la même manière que pour le DR1, le MNAB et le DNAB, la bande centrée à 560 nm est attribuée à l'état S_1 $^1(n, \pi^*)$. En revanche, Azoester ne présente pas aux temps longs de bande caractéristique de l'isomère Z ; ceci est peut être dû au maintien de la solution dans un état photostationnaire sous irradiation continue à 488 nm.

Deux durées de vie sont extraites des cinétiques à 460 et 560 nm, une rapide de 1,2 ps et une plus lente de 4,5 ps. Ces temps sont similaires à ceux observés pour le DR1, le MNAB et le DNAB de 1 et 4 ps (tab. 4.2). Aucun temps plus court n'a pu être déterminé

du fait de la résolution temporelle de l'expérience.

Nous estimons qu'après une excitation à 400 ou 500 nm, l'état S_2 $^1(\pi, \pi^*)$ (masquant l'état S_1 $^1(n, \pi^*)$ de plus faible intensité) évolue certainement avec une dynamique de l'ordre de la centaine de femtosecondes vers l'état S_1 $^1(n, \pi^*)$ dans la région de Franck-Condon. Le système évolue ensuite vers l'intersection conique sur la surface d'énergie potentielle de l'état S_1 $^1(n, \pi^*)$ avec un temps de 1,2 ps et retourne à l'état fondamental par relaxation vibrationnelle de l'état fondamental avec un temps de 4,5 ps (fig. 4.11).

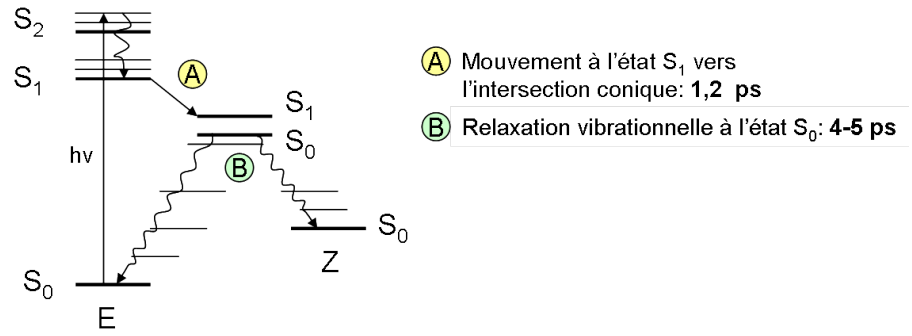


Figure 4.11: Représentation schématique des états impliqués dansle processus de photoisomérisation et de leur dynamique d'évolution pour le composé Azoester dans le toluène (après excitation femtoseconde à 400 ou 500 nm).

La dynamique à l'état excité du composé AzoSp peut également être décrite par ce diagramme. Cependant un processus compétitif entraîne la formation d'une espèce a priori transitoire (bande large à 550 nm) mais déclinant à l'échelle de la nanoseconde. Cette caractéristique a été systématiquement observée pour les deux autres composés comportant l'espaceur (FluoSp et AzoSpFluo) que nous présenterons plus tard. Elle est cependant la plus visible sur les spectres d'absorption transitoire du composé azoïque AzoSp. Cette bande s'installe avec un temps de vie de 18 ps. La bande décline avec une durée de vie supérieure à 2 ns. La durée de l'expérience ne nous permet pas de le déterminer précisément. Nous avons tenté des expériences d'absorption transitoire nanoseconde afin de quantifier cette transition, mais aucun résultat concluant n'a été obtenu. Cette bande est de très faible amplitude, deux options sont envisageables. Soit une autre entité est excitée (en rapport avec l'espaceur) avec une très faible probabilité. Aux temps courts la(les) bande(s) est(sont) masquée(s) par les bandes relatives à l'unité azoïque, très intenses et nous ne les observons qu'aux temps longs une fois l'unité azoïque revenue à l'état fondamental. Soit cet état excité est formé à partir de celui de l'unité azoïque. Dans l'état actuel des études, il nous a été impossible d'identifier précisément la nature de cet état excité.

4.3 Absorption transitoire femtoseconde des composés fluorescents

4.3.1 Fluobenzyl

Les spectres d'absorption transitoire du composé Fluobenzyl ont été enregistrés sur une période de 3 ns. Sur cette période globale, trois régimes se dégagent (fig. 4.14) :

– le premier s'établit aux temps courts après l'excitation en 6 ps (fig. 4.14 b) ;
– le deuxième s'étend de 6 à 128 ps (fig. 4.14 c) ;
– la troisième apparaît aux temps longs à partir de 128 ps (fig. 4.14 d).

Chacun de ces régimes présente des caractéristiques spécifiques.

Evolution spectrale

Le premier régime voit l'apparition de trois bandes. La première centrée à 460 nm de forte intensité croît en 4 ps, la deuxième, en négatif, correspond à une bande d'émission stimulée glissant de 520 nm vers 570 nm en 6 ps et la troisième est plutôt large et relativement intense vers 740 nm. Deux points isobestiques sont à noter : le premier autour de 495 nm et le deuxième plus précis à 650 nm.

Les trois bandes précédemment établies se modifient au cours de la deuxième période. La bande intense centrée à 460 nm voit son intensité diminuer et son maximum se déplacer de 460 nm à 447 nm en 100 ps environ. La bande en négatif diminue en intensité puis passe dans le positif et son minimum se déplace de 570 à 583 nm, elle correspond à de l'émission stimulée. Cette dernière valeur correspond au maximum d'émission de Fluobenzyl dans le toluène. La dernière bande autour de 740 nm décroît et semble être remplacée par une bande moins intense centrée à 685 nm. Cette évolution est marquée par trois points isobestiques à 425, 505 et 685 nm. La présence de ces points isobestiques nous assure un équilibre entre deux états excités.

Au cours de la troisième période, les bandes à 447 et 685 nm décroissent verticalement.

Après ce premier dépouillement, nous pouvons envisager l'existence de deux états transitoires : le premier s'installant en 4 ps, évoluant ensuite vers le second en 64 ps.

Cinétiques

Les cinétiques ont été suivies aux longueurs d'onde caractéristiques de 454, 530 et 720 nm des trois régions du spectre (fig. 4.13).

A 454 nm, on observe dans un premier temps une montée rapide de l'absorption vers le premier état transitoire avec un temps caractéristique de 1,2 ps. L'intensité décroît ensuite suivant deux temps de 22 ps et 1650 ps : le premier correspondant à la transformation du premier état excité en un deuxième état excité, le second correspondant au déclin du deuxième état transitoire. Il faut noter que cette dernière valeur est proche de celle du temps de vie de l'état excité émissif τ_s=1,9 ns, mesurée par comptage de photon unique.

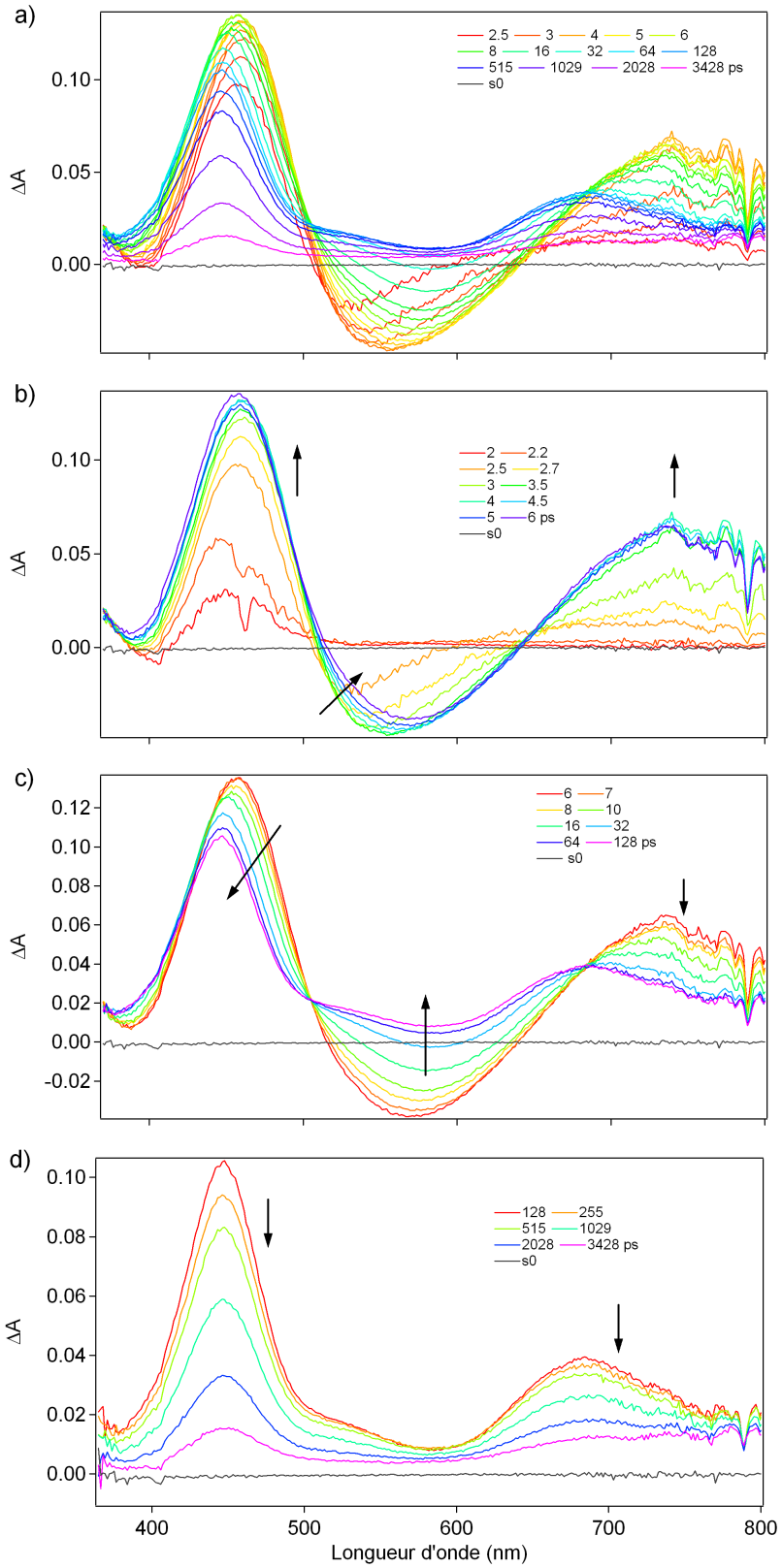


Fig. 4.12: Spectres d'absorption transitoire du composé Fluobenzyl dans le toluène. Pompe à 400 nm. a) Intégralité de la dynamique, b) [0 - 6 ps], c) [6 - 128 ps], d) [128 - 3500 ps].

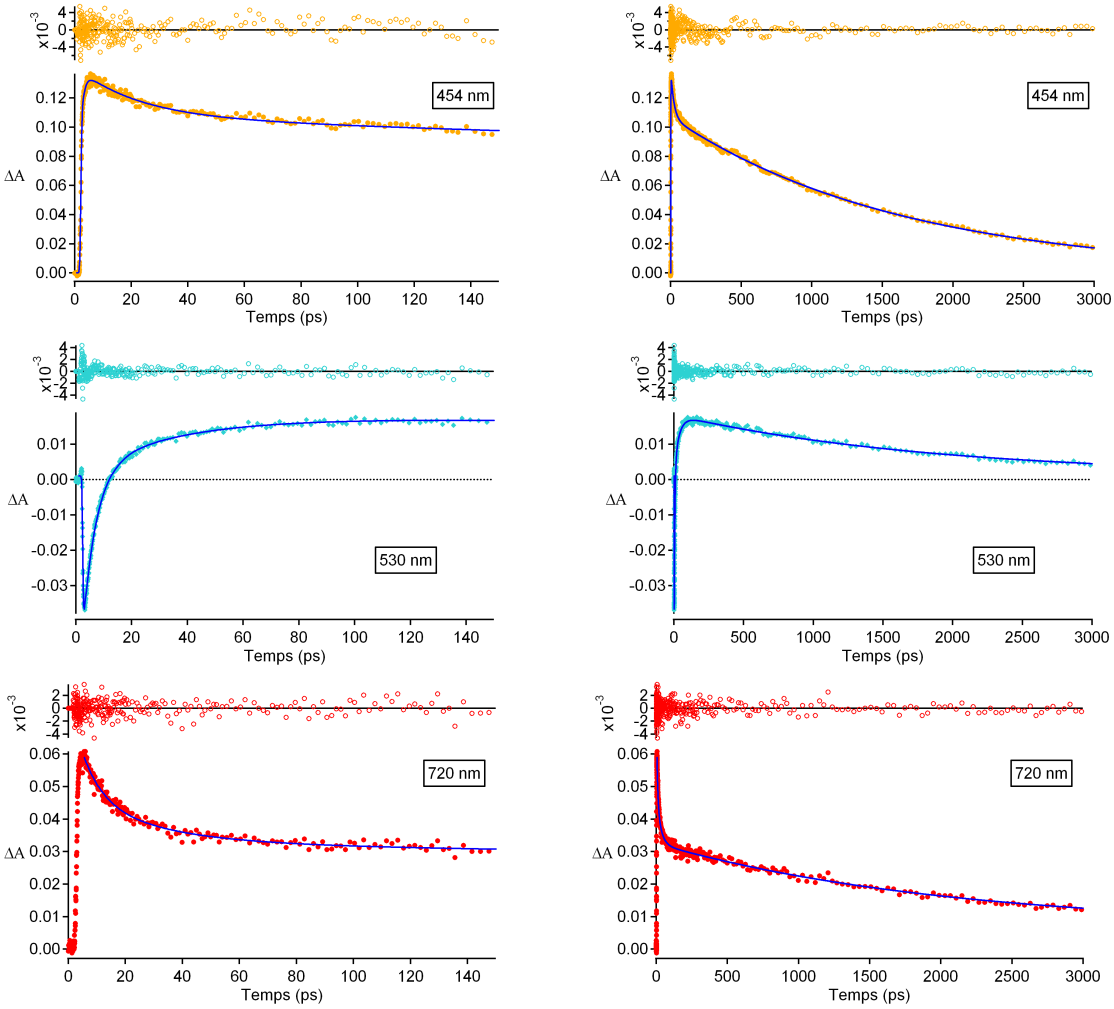


Fig. 4.13: Cinétiques de l'absorption différentielle pour le composé Fluobenzyl à 454, 530 et 720 nm (λ_{exc}=400 nm) ; en solution dans le toluène). Courbes expérimentales et modélisations.

A 530 nm (région du spectre qui correspond à l'émission du composé), on observe dans un premier temps une rapide décroissance correspondant à l'émission stimulée en réponse au pulse d'excitation. L'intensité remonte vers des valeurs positives caractérisant la formation du second état excité en 64 ps. Deux temps caractéristiques se dégagent : 4,8 ps et 33 ps. L'intensité décroît ensuite avec un temps de vie de 1880 ps.

A 720 nm, on suit l'évolution de la bande établie à 740 nm qui semble caractéristique du premier état excité. Cette bande évolue vers celle caractéristique du deuxième état excité à 690 nm avec un temps de 14 ps. Le second état excité décroît ensuite avec un temps de 1695 ps.

Conclusion

Trois temps semblent clairement se dégager, correspondant pour le premier à l'établissement d'un premier état transitoire en environ 1 ps, le système évolue ensuite vers un deuxième

état transitoire avec un temps compris entre 10 et 40 ps et enfin le déclin du second état transitoire avec un temps compris entre 1600 et 1900 ps.

τ^* / λ_{obs}	τ_1/ps	τ_2/ps	τ_3/ps
454 nm	1,2	22	1650
530 nm	4,8	33	1880
720 nm	-	14	1695
moyenne	1	20-40	1900

Tableau 4.3: Composantes temporelles (*τ) estimées par modélisation multiexponentielle de la cinétique de déclin de l'état excité du composé Fluobenzyl.

4.3.2 Fluoester

De la même manière que pour le composé Fluobenzyl, trois régimes se détachent sur la durée globale de mesure de 3,5 ns :

- le premier s'établit aux temps courts après l'excitation en 4 ps (fig. 4.14 b) ;
- le deuxième s'étale de 4 à 32 ps (fig. 4.14 c) ;
- le troisième aux temps longs à partir de 32 ps (fig. 4.14 d).

Evolution spectrale

Le premier régime voit l'établissement de trois bandes bien définies après 3,5 ps : la première intense centrée à 460 nm, la deuxième en négatif à 565 nm et la troisième relativement intense autour de 740 nm. On remarque un seul point isobestique.

Au cours du deuxième régime, la bande centrée à 460 nm décroît légèrement et son maximum se déplace de 460 à 445 nm en environ 30 ps. Simultanément la bande négative à 570 nm et la bande à 740 nm croissent et décroissent respectivement pour donner lieu à deux bandes, l'une centrée autour de 550 nm et l'autre à 660 nm. Entre ces deux bandes subsiste un creux centré à 605 nm correspondant au maximum d'émission de fluorescence de Fluoester dans le toluène. Il faut noter la présence de trois points isobestiques à 435, 508 et 680 nm.

Au cours du troisième régime, les bandes observées à 32 ps décroissent jusqu'à disparaître après 3 ns environ.

Ce premier dépouillement de données permet d'envisager la formation de deux états transitoires : le premier s'installant juste après l'excitation à 4 ps environ, pour mener au deuxième état transitoire en environ 32 ps.

Cinétiques

A 455 nm, on observe une montée rapide de l'intensité stabilisée en 4 ps ; ceci correspond à l'apparition du premier état transitoire avec un temps caractéristique de 1 ps,

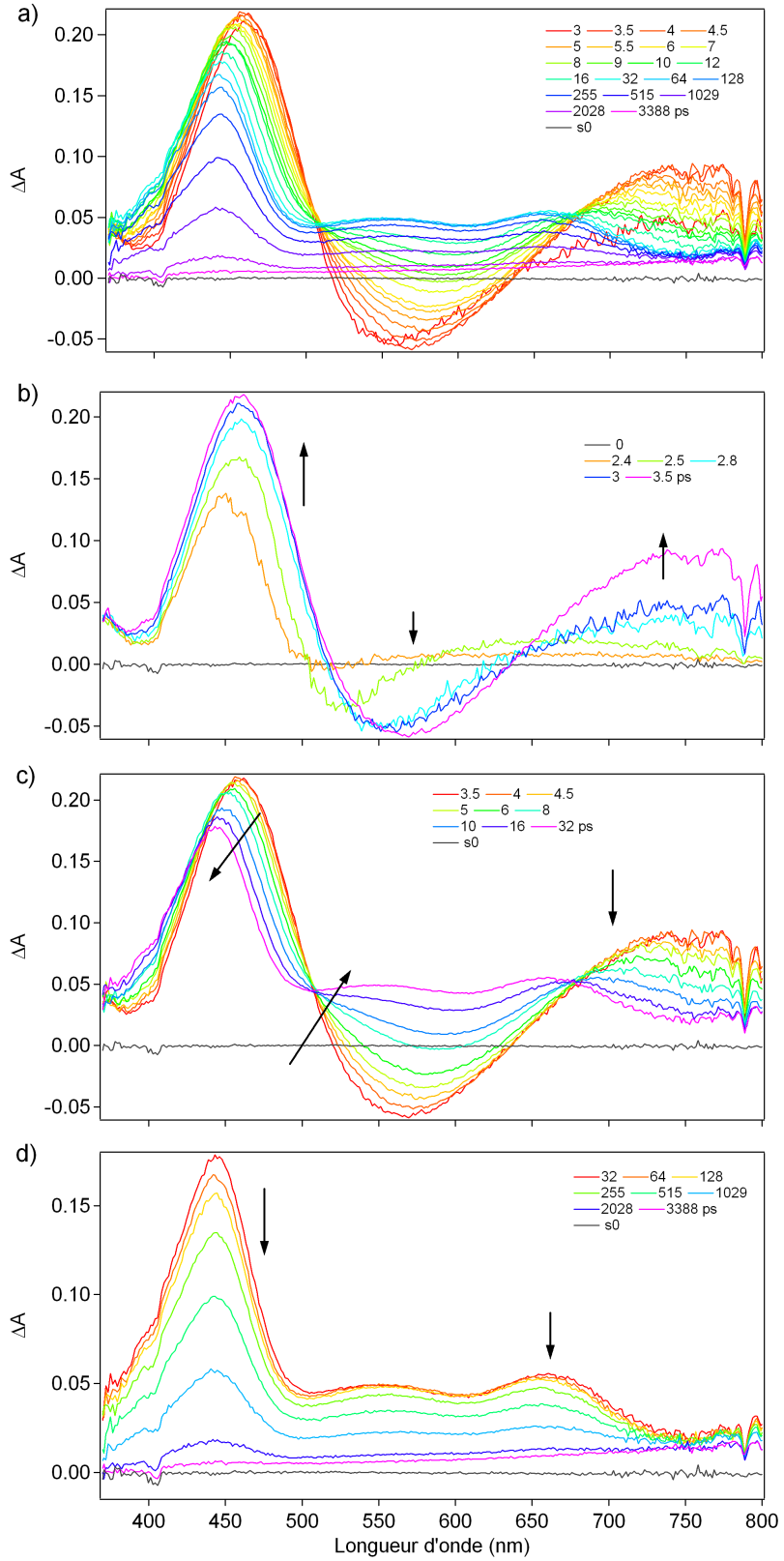


Figure 4.14: Spectres d'absorption transitoire du composé Fluoester dans le toluène. Pompe à 400 nm. a) Intégralité de la dynamique, b) [0 - 3,5 ps], c) [3,5 - 32 ps], d) [32 - 3400 ps].

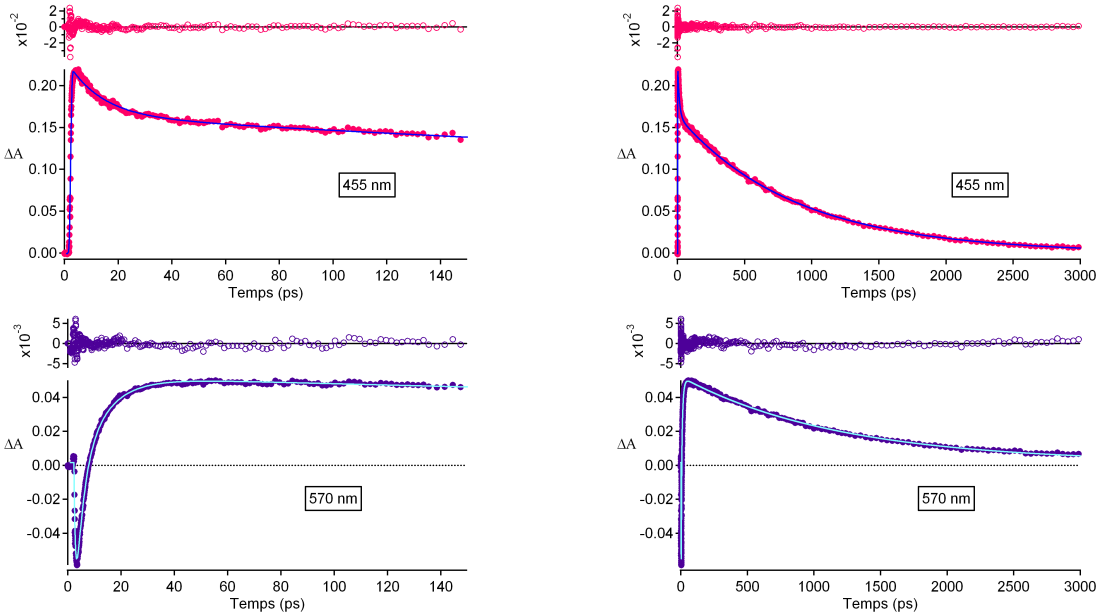


Figure 4.15: Cinétiques extraites des spectres d'absorption transitoire du composé Fluoester à 455 et 570 nm. (λ_{exc}=400 nm, en solution dans le toluène).

l'intensité décroît ensuite selon deux régimes : le premier le plus court, correspondant à la formation d'un deuxième état transitoire avec un temps caractéristique voisin de 10 ps, le deuxième, plus long, correspondant à la décroissance de ce deuxième état transitoire avec un temps caractéristique voisin de 900 ps. Ce dernier temps est similaire à celui du déclin de fluorescence de 0,9 ns.

A 570 nm, la bande négative résulte de l'émission stimulée de l'état formé après excitation. Son intensité remonte ensuite avec deux temps caractéristiques de 2 et 10 ps, correspondant à l'établissement du premier et du second état transitoire respectivement. L'intensité décroît ensuite avec un temps caractéristique de 1180 ps.

A 748 nm, on observe seulement la bande à 740 nm caractéristique du premier état transitoire, celle-ci déclinant avec un temps caractéristique de 5 ps.

τ^* / λ_{obs}	τ_1/ps	τ_2/ps	τ_3/ps
455 nm	1	9,8	870
570 nm	0,6 et 2,8	9,8	1180
748 nm	-	5	-
moyenne	1 - 2	10	1000

Tableau 4.4: Composantes temporelles estimées (*τ) par modélisation multiexponentielle de la cinétique de déclin de l'état excité du composé Fluoester.

Conclusion

Trois temps caractéristiques semblent clairement se dégager, correspondant pour le premier à l'établissement d'un premier état transitoire en environ 1 ps. Le système évolue ensuite vers un deuxième état transitoire avec un temps caractéristique de 10 ps et enfin le déclin du second état transitoire avec un temps caractéristique de l'ordre 900 ps.

4.3.3 FluoSp

De la même manière que pour Fluobenzyl et Fluoester, la formation d'un premier état est observée 4 ps après l'excitation : avec une première bande intense à 463 nm puis une bande négative à 578 nm et enfin une dernière bande autour de 740 nm (fig. 4.16 a).

Evolution spectrale

Le système suit la même évolution que celle de Fluoester en 60 ps environ. La bande intense à 463 nm voit son maximum décroître et se déplacer de 463 à 444 nm (fig. 4.16 b). Simultanément la bande à 578 nm croît et la bande à 740 nm décroît. Deux bandes se forment alors à 560 et 660 nm. Deux points isobestiques sont à noter : à 510 et 680 nm. Le spectre garde la même forme tout en décroissant en 3 ns. Il subsiste cependant une bande large très faible centrée à 550 nm semblable à celle observée pour le composé AzoSp (fig. 4.16 c).

Après cette première attribution, deux états transitoires semblent se dessiner. Cependant, la présence de cette bande large aux temps longs complexifie l'analyse des données cinétiques.

Cinétiques

Les cinétiques ont été suivies à 454, 570 et 720 nm.

A 454 nm, après une montée très rapide de l'intensité avec un temps caractéristique de 0,7 ps correspondant à l'établissement du premier état transitoire, le déclin peut être modélisé par une loi triexponentielle de temps caractéristiques 25, 194 et 808 ps. Le premier terme correspond certainement comme pour le composé Fluoester au passage du premier état transitoire vers un deuxième état transitoire. Les deux derniers temps semblent correspondre aux temps de vie de fluorescence (0,2 et 0,6 ns) attribuables à deux conformations différentes, mettant en jeu la rotation de l'adduit autour de la liaison alkoxy.

A 570 nm, après une brusque décroissance de l'absorbance correspondant à l'émission stimulée à partir de l'état excité, la bande associée remonte avec deux temps caractéristiques de 5,5 et 25 ps, correspondant comme à 454 nm à l'établissement du deuxième état transitoire. L'intensité décroît ensuite sans redescendre à zéro en raison de la bande large subsistant. Le déclin ne peut donc pas être modélisé par une seule exponentielle. Un premier temps caractéristique de 800 ps est extrait, correspondant au déclin du deuxième

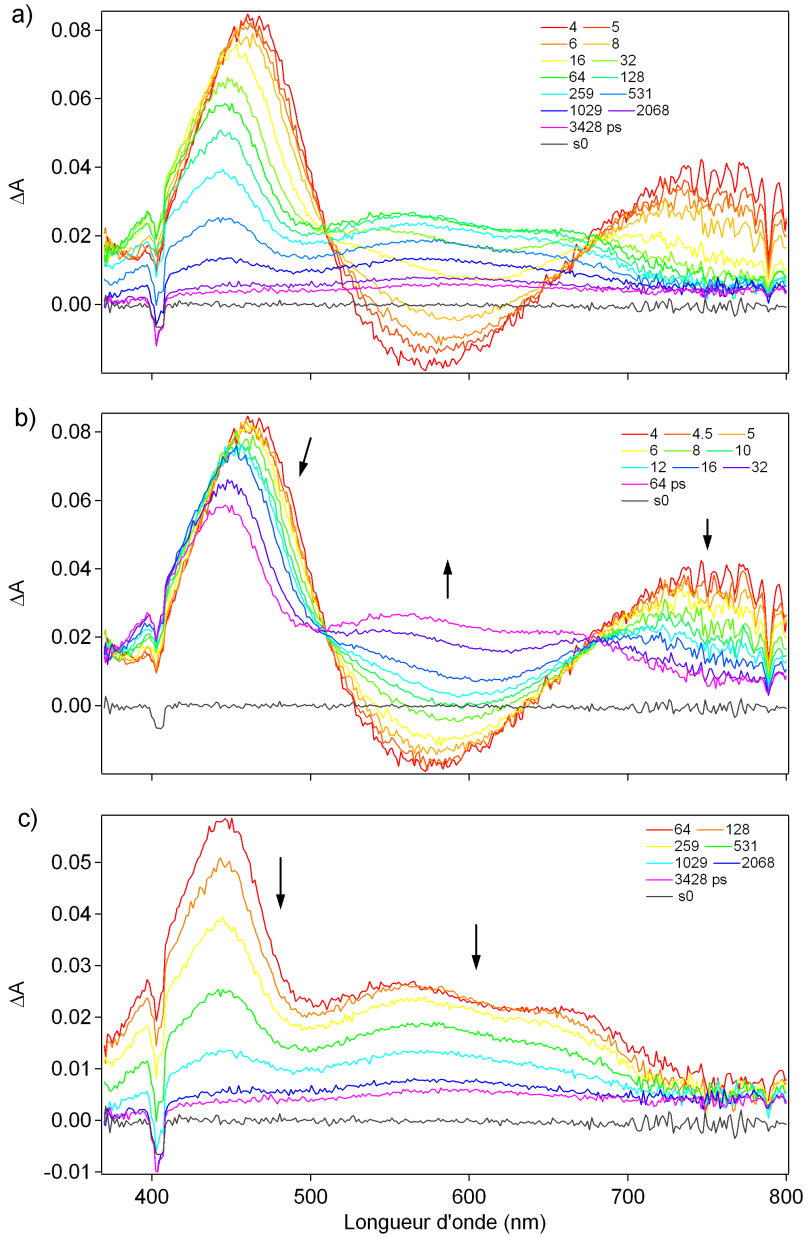


Figure 4.16: Spectres d'absorption transitoire du composé FluoSp dans le toluène. Pompe à 400 nm. a) Intégralité de la dynamique, b) [4 - 64 ps], c) [64 - 3400 ps].

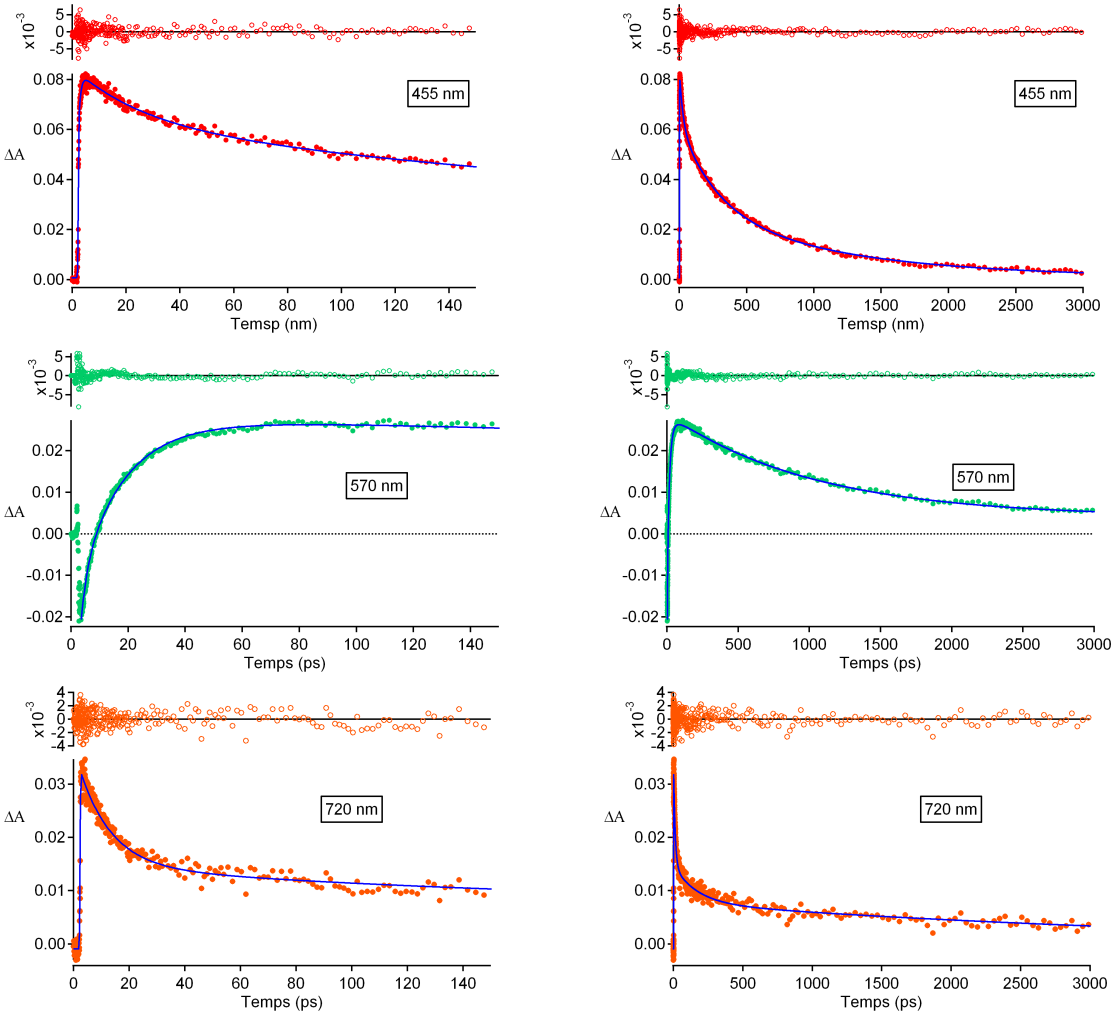


Figure 4.17: Cinétiques extraites des spectres d'absorption transitoire du composé FluoSp à 455, 570 et 720 nm. (λ_{exc}=400 nm, en solution dans le toluène).

état transitoire. Un second temps correspondant au déclin de la bande large à 550 nm est estimé supérieur à 5 ns avec peu de précision compte tenu des limitations expérimentales.

A 720 nm, on suit préférentiellement le déclin de la bande à 740 nm caractéristique du premier état transitoire. Celle-ci décline avec trois temps caractéristiques de 12, 200 ps et un dernier supérieur à 5 ns.

Conclusion

Le composé FluoSp présente une dynamique complexe faisant intervenir au moins deux états transitoires. Cinq temps semblent caractériser sa dynamique à l'état excité, 1 ps, 25 ps, 200 ps, 800 ps et un temps supérieur à 5 ns.

λ_{obs} \ τ*	τ_1/ps	τ_2/ps	τ_3/ps	τ_4/ps	τ_5/ns
454 nm	0,7	25	194	808	-
570 nm	5,5	25	-	806	4,5
720 nm	-	12 ps	200 ps	-	4,5
moyenne	1	20	200	800	>5 ns

Tableau 4.5: Temps de vie estimés par modélisation multiexponentielle du composé FluoSp (τ*= composantes temporelles).

4.3.4 Discussion

Les composés Fluobenzyl, Fluoester et FluoSp ont des comportements similaires aux temps courts (formation d'un premier état excité en quelques ps avec une bande intense à 460 nm et une autre moins intense à 740 nm. Ces deux bandes d'absorption sont accompagnées d'une bande d'émission stimulée dont le minimum varie fortement en longueur d'onde pendant les quelques picosecondes d'installation des deux autres bandes.

Comme nous l'avons déjà montré au cours du chapitre précédent, la bande d'absorption à 400 nm de ces composés caractérise un fort transfert de charge à l'état excité. Nous supposons ainsi que le premier état excité atteint est un état à transfert de charge intramoléculaire (ICT) photoinduit de type $^1(\pi, \pi^*)$ S_1. La formation de cet état ICT est caractérisé aux temps courts par le déplacement bathochrome du minimum de la bande d'émission stimulée. Ce déplacement vers les plus grandes longueurs d'onde indique une stabilisation de l'état à transfert de charge par la réorganisation des molécules de solvant. Pour le composé Fluobenzyl, en suivant le déplacement de ce minimum en fonction du temps, nous avons pu déterminer une constante de temps de 0,4 ps et de 0,2 ps (grâce à une modélisation de type monoexponentielle) pour Fluobenzyl et Fluoester respectivement (fig. 4.18).

Ces temps observés ici sont un peu plus courts que le temps de solvatation du toluène estimé par des sondes de solvatation (2,4 ps) [273, 274]. Ce temps très court permettrait d'expliquer les temps supplémentaires observés au niveau de la bande d'émission stimulée à 550 nm environ. Ce type de comportement a été rapporté pour des composés fortement polaires qui présentaient dans des solvants polaires un transfert de charge intramoléculaire photoinduit. Ce transfert de charge est mis en évidence soit par le déplacement bathochrome du minimum d'émission stimulé aux temps courts [273, 275], soit par la présence d'un point isobestique temporaire dans la bande d'émission stimulée dont le maximum se décalait et l'intensité croissait au cours du temps [276]. Dans les deux cas, cette variation de l'émission stimulée indique une modification de structure de la molécule et de son environnement à l'état excité.

Le premier état excité s'établit dans un laps de temps d'environ 4 ps pour les trois

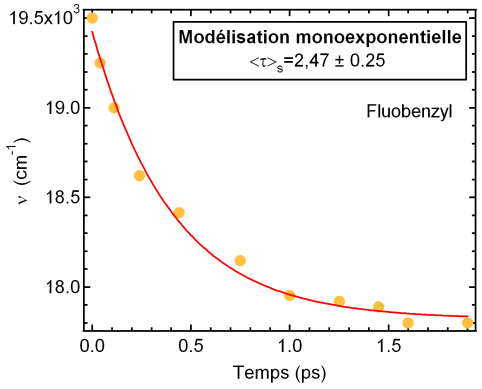


Figure 4.18: Estimation du temps de solvatation de l'état ICT par suivi du déplacement bathochrome de l'émission stimulée aux temps courts (2-4 ps) du composé Fluobenzyl.

composés, et évolue ensuite vers un autre état en 30 à 60 ps. Ce deuxième état se caractérise par un glissement hypsochrome de 15 nm du maximum d'absorption à 460 nm, par la diminution de l'émission stimulée dans la région 500 - 650 nm et le déplacement hypsochrome de la bande à 740 nm. Ce déplacement vers des plus basses longueurs d'onde en une dizaine de picosecondes laisse penser à la formation d'un état encore plus stabilisé, c'est-à-dire plus polaire que le premier état ICT atteint si l'on considère que ces deux états excités conduisent au même état excité S_n par absorption. Cet état reste certainement un état singulet voisin de l'état S_1, mais présentant un transfert de charge plus fort. Nous supposons à partir de ces différentes observations, que l'on évolue de l'état S_1 vers un état à transfert de charge distordu.

De nombreuses études ont porté sur un composé de structure similaire présentant un caractère push-pull marqué, le 4-diméthylaminobenzonitrile (DMABN). Il est communément admis que ce composé présente en solvant polaire une émission duale interprétée comme résultant de la présence de deux états émissifs. En milieu polaire, se forme tout d'abord un état à transfert de charge localisé sur le nitrile (ICT), mais celui-ci évolue vers un état distordu (TICT) où le plan formé par le groupe diméthylamino est perpendiculaire au plan du cycle aromatique. Cette distorsion s'effectue sur une échelle de temps de l'ordre de la dizaine de ps.

Nous avons supposé que les composés fluorescents étudiés pouvaient évoluer vers un état distordu de même nature où une partie de la molécule est perpendiculaire au plan formé par le cycle aromatique engagé dans le transfert de charge.

Des études ont montré que des composés de type push-pull comportant un groupe électro-attracteur de type nitro se comportait à l'état excité de manière similaire à nos composés [273, 275]. Les auteurs ont rapporté une distortion de la molécule impliquant le groupe nitro. Celui-ci se retrouve à l'état excité dans un plan orthogonal au plan du reste

de la molécule.

Les dynamiques observées pour le composé 4-*N,N*-(diméthylamino)-4'-nitrotolane (DMNAT) [273] dans le THF ressemblent fortement à celles observées pour les composés fluorescents étudiés dans ce chapitre. Aux temps très courts (100 - 500 fs), on observe la formation d'un état à transfert de charge ICT à partir de l'état excité par transition verticale. Cet état ICT établi après 500 fs est caractérisé par une bande d'absorption intense à environ 525 nm et évolue ensuite vers un état TICT avec distortion du groupe NO_2. Cette distorsion se manifeste sur les spectres d'absorption transitoire par un déplacement hypsochrome du maximum de la bande à 525 nm d'au moins 20 nm et par l'élévation d'une bande à 650 nm. Ces évolutions opèrent sur une échelle de temps de 10 ps et le nouvel état relaxe alors en 35 ps.

A partir des ces différentes études, nous pensons que l'état observé à partir de 30 ps résulte de la rotation du groupe NO_2 en position orthogonale par rapport au plan de la molécule. Le déclin de cet état s'effectue en environ 1,9 et 0,9 ns pour Fluobenzyl et Fluoester respectivement, ce qui correspond aux temps de vie de fluorescence mesurés par la technique de comptage de photon unique. Nous en déduisons ainsi que cet état distordu est l'état émissif.

Or, la plupart des composés ayant une structure similaire à la *p*-nitroaniline ne sont pas fluorescents car le groupe nitro est souvent responsable d'un fort quenching de fluorescence par croisement intersystème vers l'état triplet. Des études d'absorption transitoire femtoseconde sur le composé FNO2 effectuées en l'absence et en présence de dioxygène mettent en évidence la participation d'un état triplet, ce qui expliquerait en plus des phénomènes de transfert de charge et de distorsion le faible rendement quantique de fluorescence de ces composés dans le toluène.

Nous en avons ainsi déduit le schéma photophysique suivant pour les composés Fluobenzyl et Fluoester en ne considérant que les états singulets (fig. 4.19).

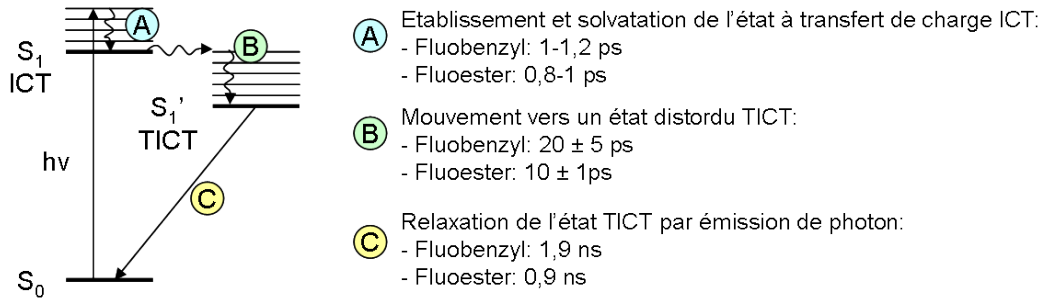


Figure 4.19: Schéma photophysique des niveaux énergétiques impliqués après une impulsion femtoseconde à 400 nm des composés modèles Fluobenzyl et Fluoester dans le toluène.

Malgré leur similarité structurale avec la 4-nitroaniline, nos composés sont fluorescents. A la différence de la 4-nitroaniline, le doublet non liant de l'atome d'azote n'est pas complètement délocalisé sur le cycle aromatique et le groupe nitro du fait de la géométrie distordue autour du groupe amino causée par la répulsion stérique des cycles phényles (géométrie calculée par des calculs DFT). Il n'est donc peut être pas aberrant de considérer l'état distordu comme un état émissif par opposition aux exemples impliquant des amines aromatiques substituées par des groupes alkyles [273, 277].

4.4 Absorption transitoire femtoseconde des composés bifonctionnels

L'étude des composés modèles azoïques et fluorescents était essentielle avant d'entreprendre celle des composés bifonctionnels. Ces derniers sont constitués d'une unité azoïque et d'une unité fluorescente. Lors de l'excitation, ces deux entités peuvent "s'exprimer" séparément. Les "traits" caractéristiques de chacune des entités pourront être identifiés grâce aux modèles de compréhension rapportés dans les parties précédentes (4.2 et 4.3). A partir de ces modèles, nous allons pouvoir décrire et interpréter les dynamiques complexes de leurs états excités.

Cette dernière partie s'organise en trois temps : la description des dynamiques du composé AzoFluo ne comportant pas l'espaceur, puis celle du composé AzoSpFluo comportant l'espaceur et enfin une discussion pour établir un schéma synthétisant les dynamiques de ces deux systèmes après excitation.

4.4.1 AzoFluo

Les séries d'expériences ont été menées sur le composé AzoFluo, une excitation à 400 nm et une excitation à 500 nm.

Par excitation à 500 nm, où l'unité azoïque absorbe principalement, le comportement du composé AzoFluo est similaire à celui observé pour une entité azoïque seule (fig. 4.20). 2,5 ps après le pulse, deux bandes sont clairement identifiables. Une première négative autour de 470 nm, correspondant à la bande de dépopulation du composé azoïque à l'état fondamental, et une bande positive autour de 570 nm.

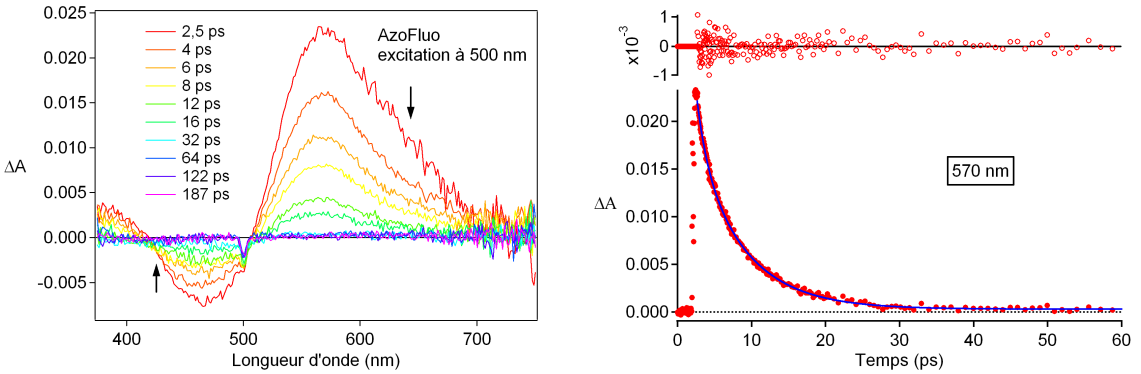


Figure 4.20: Spectres d'absorption transitoire femtoseconde et cinétique à 570 nm du composé AsoFluo par excitation à 500 nm.

On observe la présence de deux points isobestiques, le premier à 420 nm et le deuxième à 500 nm. Nous avons déterminé les cinétiques à 570 nm. Le déclin observé est modélisé par une somme de deux exponentielles avec des temps caractéristiques de 1,3 et 6,5 ps.

Nous supposons ici que seule l'unité azoïque est excitée. Les temps de vie obtenus sont considérés comme temps repères pour le déclin de l'unité azoïque.

Une excitation à 400 nm conduit à des dynamiques où les entités azoïques et fluorescentes absorbent toutes les deux. Les spectres d'absorption transitoire des expériences effectuées avec un excitation de 400 nm sont représentés à la figure 4.21. Les cinétiques correspondantes sont représentées à la figure 4.22.

On reconnaît facilement les bandes caractéristiques des entités azoïque et fluorescente sur les spectres d'absorption transitoire du composé bifonctionnel AzoFluo (fig. 4.21). 4 ps après l'excitation, trois bandes sont clairement définies : la première centrée à 460 nm, la deuxième moins intense à 565 nm et la troisième à 740 nm.

Une première évolution est observée sur une durée de 4 à 16 ps après l'excitation (fig. 4.21 b) ; la bande centrée à 460 nm décroît et se décale légèrement vers le bleu à 453 nm. Les bandes à 565 et 740 nm subissent le même type d'évolution, en passant respectivement de 565 à 557 nm et 740 à 725 nm.

En s'inspirant du schéma cinétique à l'état excité des composés fluorescents, nous avons dégagé une deuxième évolution à partir de 12 ps après l'excitation (fig. 4.21 c). La bande intense propre au système fluorescent diminue en restant à la même longueur d'onde. La bande à 725 nm diminue de la même manière. La bande à 557 nm, caractéristique de l'unité azoïque continue de décroître avec un déplacement hypsochrome de son maximum de 557 à 547 nm.

Après 1 ns, aucune bande ne subsiste.

Nous avons pu observer que les bandes caractéristiques de l'unité fluorescente et de l'unité azoïque apparaissent directement après l'excitation. Nous devons nous attendre à retrouver des dynamiques propres à l'unité fluorescente et à l'unité azoïque. Les cinétiques ont donc été suivies à des longueurs d'ondes permettant de mettre en évidence le comportement de l'unité fluorescente séparément de celui de l'unité azoïque sachant que leurs bandes se recouvrent sur une plage de longueurs d'onde de 400 à 650 nm.

Le suivi à 458 nm fournit une évolution de l'unité fluorescente. On néglige les effets de la bande de déplétion de l'état fondamental à 470 nm de l'unité azoïque [1]. Elle semble être de très faible amplitude pour ce composé. Deux temps de vie se dégagent après modélisation par une somme de deux exponentielles : 15 ps et 0,1 ns. Cette dernière valeur est similaire au temps de vie de l'état excité mesuré par la technique de comptage de photon unique. Nous conservons ces deux temps comme repères pour l'unité fluorescente.

1. Le coefficient d'absorption molaire des composés modèles constituant le composé AzoFluo sont de 5000 $L.mol^{-1}.cm^{-1}$ pour Azoester et 20000 $L.mol^{-1}.cm^{-1}$ pour Fluobenzyl. L'unité azoïque dans ce cas ne peut absorber qu'un quart des photons par rapport à l'unité fluorescente. La bande de déplétion à 460 nm observée sur les spectres d'absorption transitoire du composé Azoester est de faible amplitude ($\Delta A \sim 0{,}005$) comparée à la bande d'absorption à 460 nm du composé Fluobenzyl ($\Delta A \sim 0{,}04$).

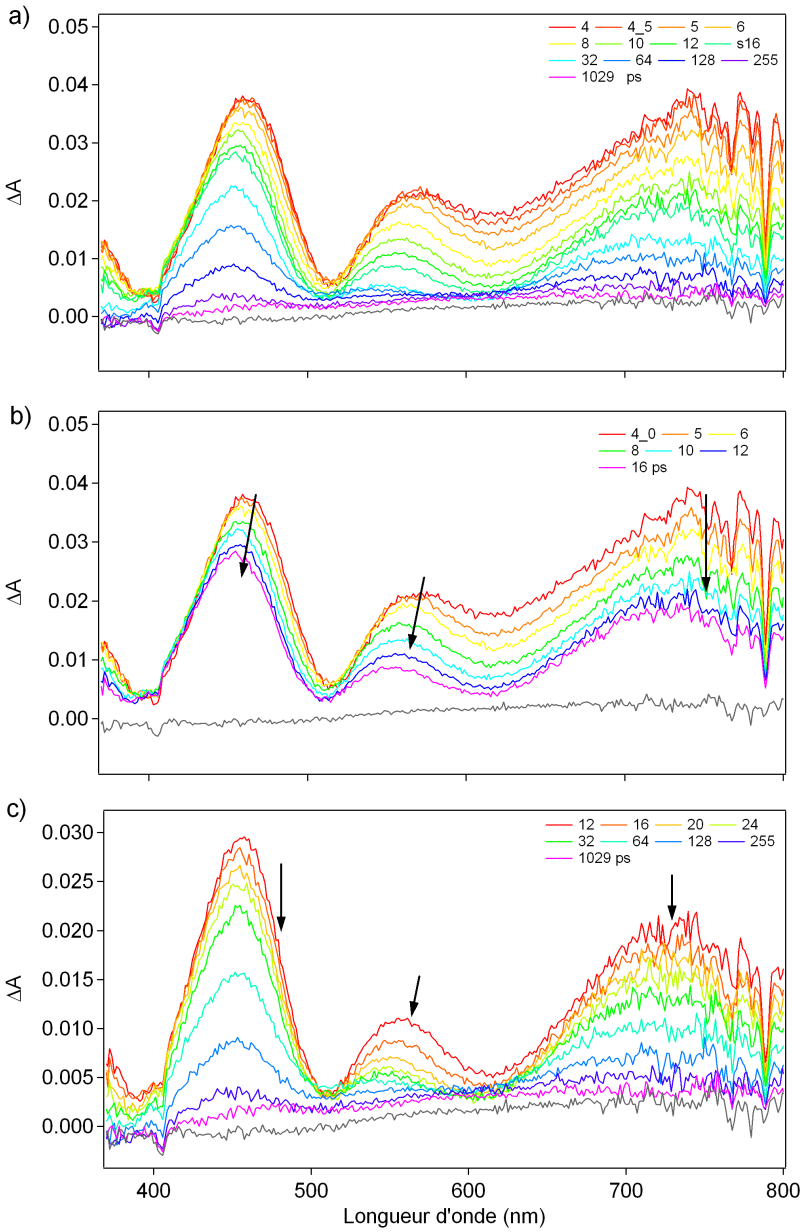


Figure 4.21: Spectres d'absorption transitoire du composé AzoFluo dans le toluène. Excitation à 400 nm et irradiation à 488 nm. a) Intégralité de la dynamique, b) [4 - 12 ps], c) [12 - 1000 ps].

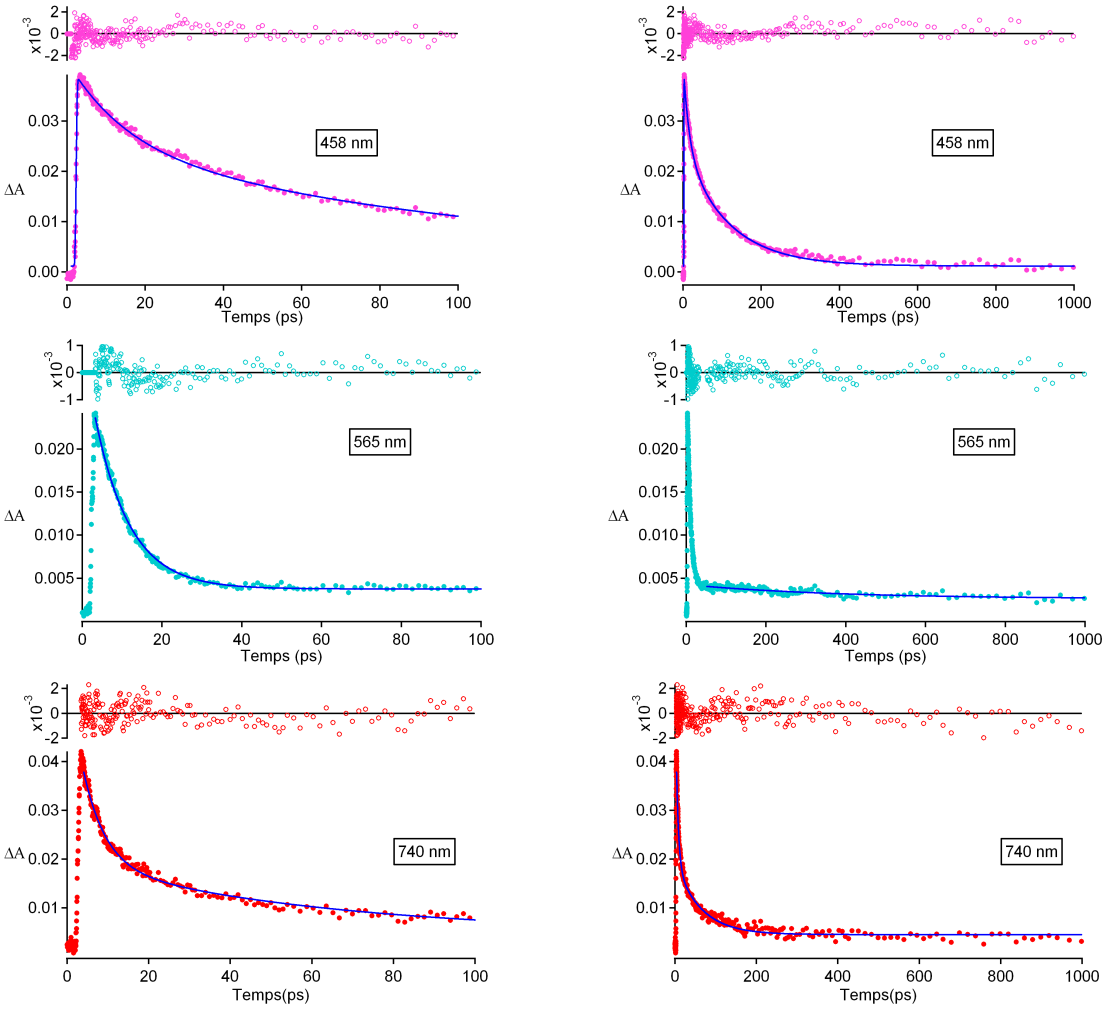


Figure 4.22: Cinétiques extraites des spectres d'absorption transitoire du composé AzoFluo à 458, 565 et 740 nm.

A 740 nm, la bande large observée correspondant à l'absorption de l'unité fluorescente (cf. Fluobenzyl partie 4.3.1) se superpose à cette longueur d'onde à la queue de la bande d'absorption transitoire à 560 nm de l'unité azoïque. Par une modélisation triexponentielle, nous retrouvons les valeurs de 15 ps et 0,1 ns de l'unité fluorescente, mais aussi une composante plus courte de 6 ps que nous supposons appartenir à l'unité azoïque.

En se plaçant à 560 nm, on observe aux temps courts (jusqu'à 5 ps environ) une stagnation de l'intensité qui est certainement due à l'évolution simultanée de l'absorption de l'unité azoïque et l'émission stimulée issue de l'unité fluorescente. Ensuite, l'intensité décline et a été modélisée par une somme de trois exponentielles avec les temps caractéristiques de 15 ps et 0,1 ns propres à l'unité fluorescente et un troisième temps de 10 ps que nous avons attribué au déclin de la bande à 560 nm de l'unité azoïque. Pour une excitation à 500 nm, où seule l'unité azoïque était excitée, deux temps de vie avaient été observés (1,3 et 6,5 ps). Or à 560 nm la compétition avec l'émission stimulée aux temps

courts ne nous permet pas de mettre en évidence le temps le plus court.

Ces cinétiques font clairement apparaître une durée de vie nettement plus courte de l'unité fluorescente par rapport à celle du composé Fluobenzyl, mais il semble que la durée de vie observée pour l'unité azoïque soit plus longue que dans le cas d'une excitation à 500 nm. Les différentes composantes temporelles obtenues sont rassemblées dans le tableau 4.6.

τ^* / λ_{obs}	τ_1/ps	τ_2/ps	τ_3/ns
458 nm	-	15	0,1
510 nm	10	15	0,1
565 nm	9	15	0,1
740 nm	6	15	0,1

Tableau 4.6: Composantes temporelles (*τ) estimées par modélisation multiexponentielle du composé AzoFluo (solution dans le toluène, excitation à 400 nm).

4.4.2 AzoSpFluo

Les séries d'expériences ont été menées sur le composé AzoFluo, une excitation à 400 nm et une excitation à 500 nm.

Pour une excitation à 500 nm le comportement du composé AzoSpFluo est similaire à celui observé pour une entité azoïque seule (fig. 4.23). 2,5 ps après le pulse, deux bandes sont clairement identifiables. Une première négative autour de 470 nm, correspondant à la bande du composé azoïque à l'état fondamental, et une bande positive autour de 570 nm.

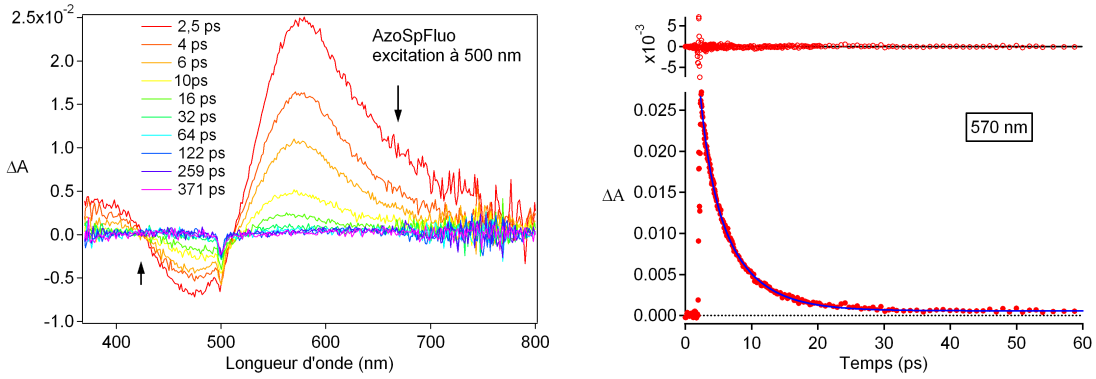


Figure 4.23: Spectres d'absorption transitoire femtoseconde et cinétique à 570 nm du composé AsoSpFluo avec une excitation à 500 nm.

On observe la présence de deux points isobestiques, le premier à 420 nm et le deuxième à 500 nm. Nous avons déterminé les cinétiques à 570 nm. Le déclin observé est modélisé par une somme de deux exponentielles avec les temps caractéristiques de 1,2 et 6,0 ps. De la même manière que pour le composé AzoFluo, ces dynamiques correspondent à l'excitation

de l'unité azoïque seule sans interaction avec l'unité fluorescente. Les temps de vie seront donc utilisés comme temps repères pour l'unité azoïque.

De la même manière que pour le composé AzoFluo, les dynamiques observées après excitation à 400 nm sont bien plus complexes qu'à 500 nm.

Pour une excitation à 400 nm, les spectres d'absorption transitoire du composé AzoSp-Fluo présentent juste après l'excitation les bandes caractéristiques des unités azoïque et fluorescente (fig. 4.24).

A partir de l'évolution globale sur 3 ns, nous séparons trois périodes :

– la première aux temps courts de 4 à 16 ps après l'excitation (fig. 4.24 b) ;
– la deuxième de 16 à 64 ps (fig. 4.24 c) ;
– la troisième à partir de 64 ps (fig. 4.24 d).

Evolution spectrale

4 ps après l'excitation, trois bandes distinctes apparaissent : la première à 460 nm caractéristique de l'entité fluorescente, la deuxième à 568 nm caractéristique de l'unité azoïque et la troisième autour de 740 nm.

Au cours de la première période, la bande à 460 nm subit un déplacement hypsochrome et se stabilise à 446 nm. La bande à 568 nm diminue légèrement en se décalant vers le bleu de 568 à 555 nm, la bande à 740 nm subit la même évolution et son maximum passe de 740 à 690 nm.

A partir de 16 ps après l'excitation, on atteint un spectre limite à partir duquel, la bande à 446 nm décroît. La bande à 555 nm croît et la bande à 690 nm décroît en glissant à 655 nm. Cette période s'étale jusqu'à 64 ps après le pulse. On note sur cette période deux points isobestiques à 485 nm et 675 nm.

L'état atteint après 64 ps décroît ensuite en 2 ns mais une bande faible et large à 550 nm subsiste à 3 ns, comme pour les composés AzoSp et FluoSp.

Nous observons bien l'évolution simultanée par excitation directe de l'unité azoïque et de l'unité fluorescente. Nous allons donc tenter de différencier les dynamiques provenant de l'unité azoïque de celles provenant de l'unité fluorescente. Plusieurs régions du spectres sont intéressantes mais aucune ne semble montrer l'évolution de l'une ou de l'autre entité de manière prépondérante.

Cinétiques

A la différence du composé AzoFluo, l'effet de la déplétion de l'état fondamental de l'unité azoïque est particulièrement visible au niveau de la forte bande d'absorption à 460 nm. Pour le composé AzoFluo et les composés fluorescents, cette bande atteignait un maximum à 460 nm en 3-4 ps puis décroissait en voyant son maximum se déplacer vers le bleu. Dans le cas du composé AzoSpFluo, cette bande atteint une certaine valeur en 3-4 ps

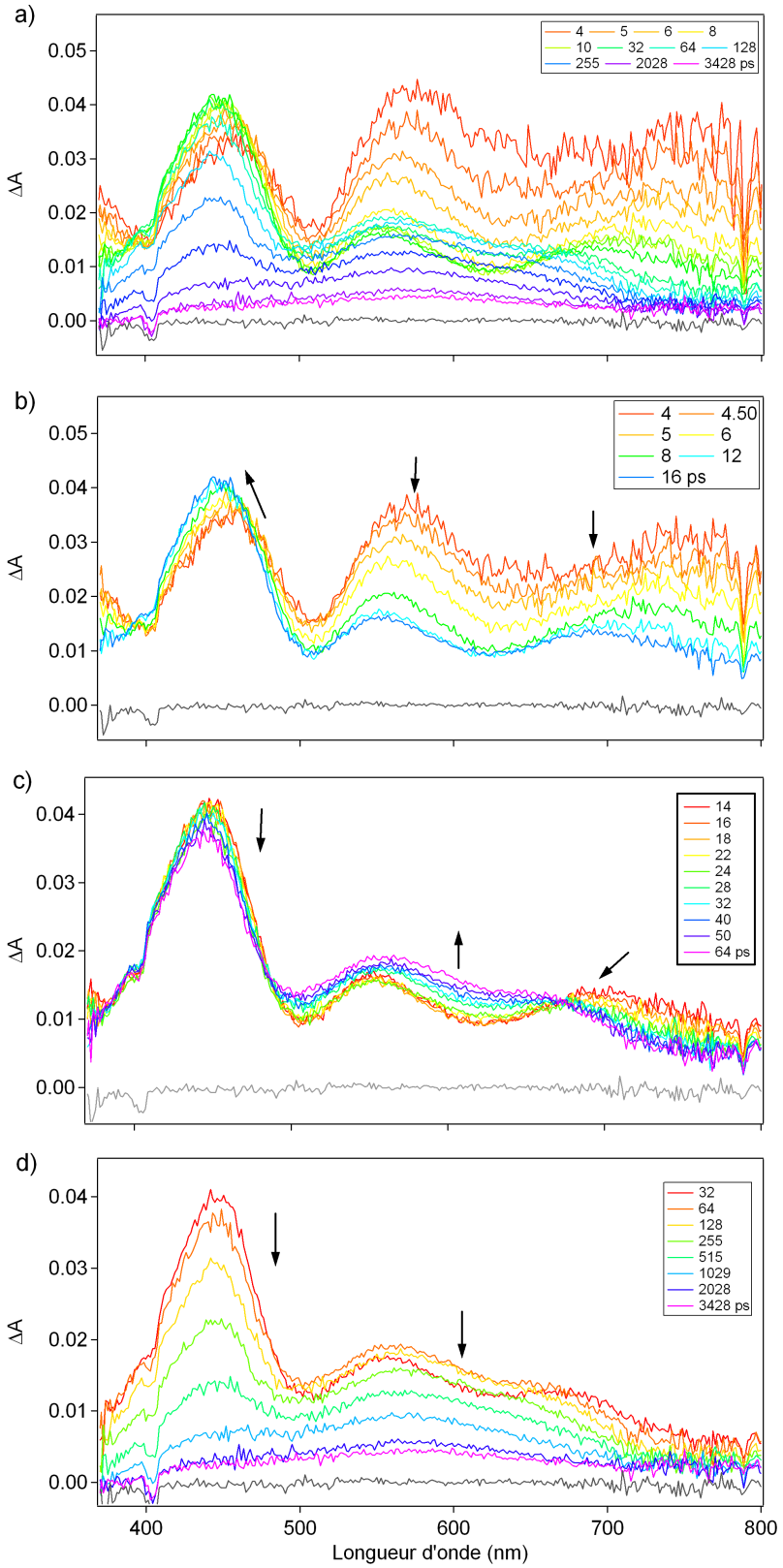


Figure 4.24: Spectres d'absorption transitoire du composé AzoSpFluo dans le toluène. Pompe à 400 nm. Irradiation continue à 488 nm.

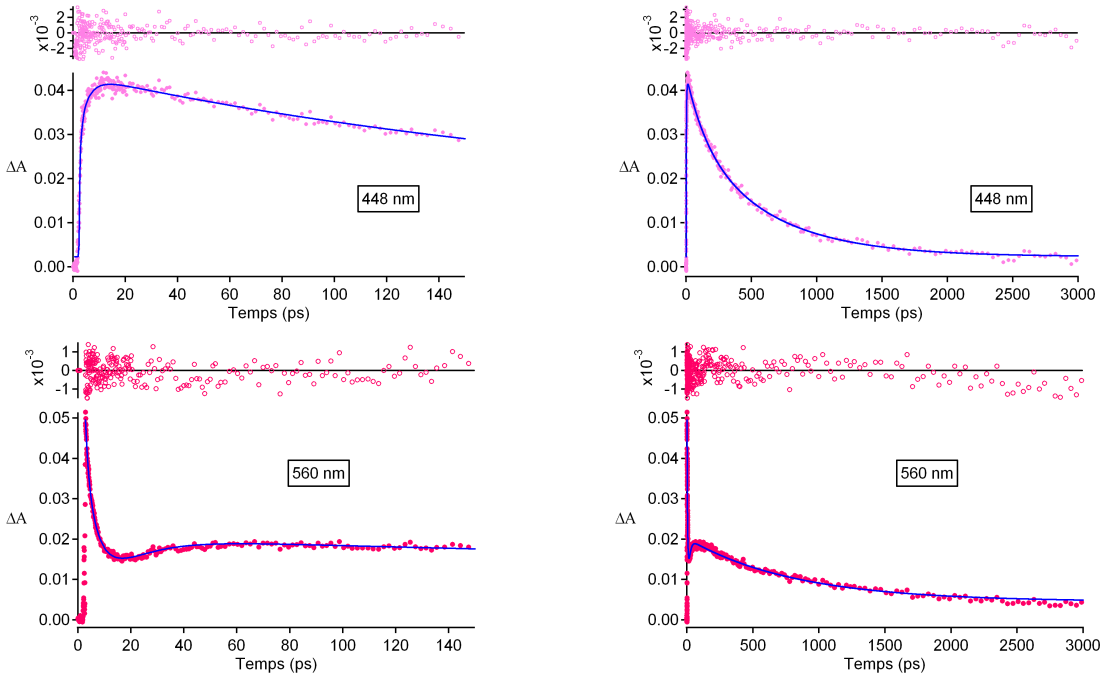


Figure 4.25: Cinétiques extraites des spectres d'absorption transitoire du composé AzoSpFluo à 448 et 560 nm.

avec un maximum à 460 nm mais elle gagne ensuite en intensité en voyant son maximum se déplacer vers le bleu de 15 nm environ comme pour les composés fluorescents. C'est cette dynamique que nous attribuons à la bande de déplétion de l'unité azoïque. Le déplacement du maximum est entièrement dû à l'unité fluorescente car la bande de déplétion de l'état fondamental de l'unité azoïque ne présente pas de variation de son minimum au cours du temps. La cinétique suivie à 448 nm présente un déclin suivant une loi biexponentielle aux temps longs avec des constantes de temps de 170 et 630 ps. Ces temps sont similaires aux temps de vie du composé mesuré par déclin de fluorescence (0,2 et 0,5 ns). La modélisation de la cinétique aux temps courts donne une nouvelle composante de l'ordre de 2-3 ps. Cette dernière valeur est proche des temps de vie observés pour les composés azoïques.

A 560 nm, on suit majoritairement l'évolution de la bande d'absorption transitoire de l'unité azoïque. A la différence du composé Azofluo, l'émission stimulée que l'on observe pour les composés fluorescents ne se manifeste pas [2]. Aux temps courts, trois temps caractéristiques sont extraits de la cinétique. Deux temps de 1,2 et 6 ps sont attribués au déclin de l'absorption de l'unité azoïque car ils sont très proches de ceux observés à 500 nm, le troisième plus long de 13 ps est attribué à l'apparition d'une bande aux temps longs dans le région 500-650 nm du spectre (remontée observée sur les cinétiques à 560 nm à

2. Le coefficient d'absorption molaire du composé Fluoester est de 15000 L.mol^{-1}.cm^{-1} contre 5000 L.mol^{-1}.cm^{-1} pour l'unité azoïque. Le rapport n'est plus que de 1 pour 3 plutôt que de 1 pour 4 et le signal enregistré pour Fluoester et FluoSp est moins intense que pour Fluobenzyl.

la figure 4.25) . La décroissance de ces bandes s'effectue avec une constante de temps de l'ordre de 750 ps.

Les mêmes dynamiques sont observées à 610 nm (1,2 ; 5,5 et 12 ps) où les effets de l'émission stimulée sont plus faibles en se basant sur les spectres des composés fluorescents.

La bande à 730 nm présente immédiatement après l'excitation est attachée à l'unité fluorescente avec une très légère contribution de la bande à 560 nm de l'unité azoïque. Deux constantes de temps significatives sont extraites de la cinétique : 1,2 ps correspondant à la rapide décroissance de l'unité azoïque et 12 ps correspondant au déplacement hypsochrome des bandes d'absorption transitoire de l'unité fluorescente. Une durée de vie plus longue est observée, mais du fait de la faible variation d'intensité, elle n'est pas significative.

Les différents temps de vie obtenus semblent être en accord avec les dynamiques observées au niveau des spectres d'absorption transitoire :

- 1,2 ps et 6 ps pour les déclins de la bande à 560 nm relative à l'unité azoïque,
- 12 ps pour le passage entre les deux états limites observés sur la plage [4 - 32 ps] sur les spectres (déplacement hypsochrome de 15 nm pour la bande à 460 nm, et formation des bandes dans la région 500-650 nm),
- 170 et 600 ps pour la décroissance de l'état émissif (τ_s= 0,2 et 0,5 ns).

Les différentes composantes temporelles obtenues sont rassemblées dans le tableau 4.7.

λ_{obs} \ τ^*	τ_1/ps	τ_2/ps	τ_3/ps	τ_4/ps	τ_5/ps
448 nm	2-3	-	-	170	630
560 nm	1,2	6	12	-	750
610 nm	1,2	5,5	13	-	-
670 nm	1,2	-	-	-	630
730 nm	1,2	-	12	-	-

Tableau 4.7: Composantes temporelles estimées (*τ) par modélisation multiexponentielle du composé AzoSpFluo (excitation à 400 nm, solvant toluène).

Aucun allongement des temps de vie de l'unité azoïque n'est observé, mais les bandes propres à l'unité fluorescente décroissent plus rapidement que celle du fluorophore modèle Fluoester.

Aucune dynamique n'a pu être identifiée pour la bande subsistant à 3 ns.

4.4.3 Discussion

Pour les deux composés, une excitation à 400 nm mène à l'observation de deux bandes caractéristiques à la fois de l'unité azoïque et de l'unité fluorescente. A 500 nm, on observe un comportement relatif à l'unité azoïque seule que ce soit par excitation à 400 nm ou à 500 nm (cf. Azoester et AzoSp à la partie 4.2). Nous pouvons ainsi en déduire qu'à 500 nm

seule l'unité azoïque est excitée. La bande négative observée correspond à la déplétion de l'état fondamental de la partie azoïque à 470 nm. Ceci correspond dans les expériences de photoisomérisation à la région du spectre où l'on observe à l'état photostationnaire la plus grande variation d'absorbance. La bande positive à 560 nm et les temps de vie obtenus sont similaires à ceux observés pour Azoester (1,2 et 4,5 ps). Les composantes longues déterminées pour les composés AzoFluo (6,5 ps) et AzoSpFluo (6 ps) sont légèrement plus longues que pour le composé Azoester, mais elle reste dans la même gamme temporelle. Nous pouvons donc conclure que l'unité azoïque excitée pour les composés bifonctionnels évolue indépendamment du reste de la molécule. Aucune influence du fluorophore ne semble être observée du fait des dynamiques similaires à celles du composé modèle Azoester. Ceci nous montre que l'excitation de l'unité azoïque ne perturbe que la partie azoïque et qu'aucune communication entre les deux unités ne se fait dans le sens "azo" vers "fluo".

Pour une excitation à 400 nm, les spectres d'absorption transitoire des composés AzoFluo et AzoSpFluo présentent un aspect général similaire mais aussi de nombreuses différences. Nous allons nous appuyer sur ces différences pour comprendre pourquoi le composé sans espaceur AzoFluo n'est quasiment pas fluorescent alors que le composé AzoSpFluo avec espaceur est fluorescent.

Immédiatement après l'excitation (à 4 ps environ), les bandes caractéristiques des entités azoïque et fluorescente apparaissent et ce dans des proportions relatives différentes pour les deux composés (les bandes caractéristiques de l'unité azoïque sont plus présentes pour le composé AzoSpFluo que pour le composé AzoFluo). Cette différence ne semble pas avoir d'importance.

En considérant un comportement disjoint aux premiers instants entre l'unité azoïque et l'unité fluorescente (excitation de l'une ou de l'autre des entités sans interaction entre elles à l'état fondamental), la présence de bandes caractéristiques de chacune des unités laisse supposer un comportement très proche de celui observé pour les composés modèles

Comme pour les composés fluorescents, les composés bifonctionnels présentent une bande intense à 460 nm et une autre moins intense à 740 nm environ. Ces deux bandes définissent le premier état excité que nous avons décrit comme un état à transfert de charge ICT au sein du fluorophore. Nous en déduisons que les deux composés AzoFluo et AzoSpFluo atteignent le même état ICT immédiatement après l'excitation.

En revanche, lors des études sur les composés fluorescents, nous avons établi qu'un état émissif distordu TICT était formé en environ 30 ps pour Fluobenzyl et 10 ps pour Fluoester après l'établissement de l'état à transfert de charge ICT. Cet état TICT se manifestait par le déplacement hypsochrome de 15 nm des bandes de l'état ICT ($\Delta\lambda$=15 nm pour la bande à 460 nm et $\Delta\lambda$ ~160-80 nm pour la bande à 740 nm). Cet état limite déclinait avec une durée de vie similaire à la durée de vie mesurée par déclin de fluorescence.

Nous en avons conclu que ce comportement était nécessaire pour obtenir de l'émission de fluorescence. Or pour le composé AzoFluo, le déplacement du maximum de la bande d'absorption à 460 nm est beaucoup plus faible (7 nm) et le spectre n'évolue pas vers un état limite atteint en 30 ps comme pour le composé Fluobenzyl et marqué par deux bandes intenses vers 445 nm et vers 650 nm. Pour le composé AzoSpFluo, on retrouve cet état limite vers 30 ps et le déplacement du maximum de la bande d'absorption à 460 nm se déplace vers le bleu de 15 nm de la même manière que les composés fluorescents. Cette différence est majeure quant au caractère fluorescent des deux composés.

Ainsi dans le cas du composé AzoFluo, l'unité fluorescente n'atteint pas (ou en très faibles proportions) l'état émissif TICT. La désexcitation de l'unité fluorescente s'effectue via un processus de transfert d'énergie.

L'exploitation des cinétiques du composé AzoFluo a montré que la deuxième durée de vie attribuée à l'unité azoïque (la plus longue) est plus grande lors de l'excitation à 400 nm, c'est-à-dire par excitation conjointe de l'unité azoïque et de l'unité fluorescente, que pour une excitation à 500 nm où seule l'unité azoïque est excitée. Cette différence n'est pas due à la longueur d'onde d'excitation comme cela a pu être observé pour l'azobenzène, car le composé Azoester présente les mêmes durées de vie pour une excitation à 400 nm comme à 500 nm.

En observant le schéma réactionnel des composés azoïques, la deuxième durée de vie correspond au retour à l'état fondamental par relaxation vibrationnelle de l'état fondamental juste après le processus de conversion interne de l'état S_1 vers l'état S_0 au niveau de l'intersection conique. Du fait de la position relative à l'état fondamental de l'unité azoïque et de l'unité fluorescente (470 et 400 nm respectivement), l'état ICT de l'unité fluorescente est certainement plus élevé que l'état S_1 au niveau de l'intersection conique. Ce caractère est commun aux deux composés bifonctionnels.

Nous envisageons ainsi un diagramme énergétique pour les composés bifonctionnels où le niveau de l'intersection conique est à une énergie intermédiaire entre entre celle de l'état à transfert de charge ICT et celle de l'état à transfert de charge distordu TICT.

L'état S_1 de l'unité azoïque au niveau de l'intersection conique est alors en résonance avec les états ICT et TICT de l'unité fluorescente. Une désexcitation par transfert d'énergie est alors évidente.

Dans le cas du composé AzoSpFluo où l'état émissif distordu est clairement établi, celui-ci est largement inférieur au niveau de l'intersection conique. En revanche, pour le composé AzoFluo, cet état ne semble être établi que partiellement. Soit son énergie est plus élevée (le déplacement du maximum n'est que de 7 nm) avec la formation d'un état peu distordu qui transfère entièrement son énergie à l'unité azoïque. Son énergie est au même niveau ou légèrement plus élevée que celle de l'état S_1 de l'unité azoïque et facilite

un transfert d'énergie de l'état ICT et TICT vers l'unité azoïque. Soit l'état distordu est le même que pour son fluorophore modèle Fluobenzyl, donc plus bas que l'état S_1 de l'unité azoïque. Celui-ci ne l'atteint que très partiellement et le maximum de la bande à 460 nm aux temps longs reflète la somme spectrale de l'état ICT et de l'état TICT. La deuxième option semble cependant plus probable car l'émission observée, bien que très faible, présente un maximum voisin de 590 nm, proche de celui du composé Fluobenzyl.

Nous pouvons appliquer la théorie de Förster que nous avions déjà proposée sur les transferts d'énergie selon laquelle la constante de vitesse du transfert k_{ET} est définie par :

$$k_{ET} = \left(\frac{R_0}{R}\right)^6 \frac{1}{\tau_0^S} \tag{4.1}$$

où R_0 est le rayon de Förster, R la distance entre les deux dipôles, τ_0^S le temps de vie de l'état excité singulet.

Le rayon de Förster pour le couple Fluoester/Azoester est de 16 Å dans le toluène contre 20 Å pour le couple Fluobenzyl/Azoester.

Pour AzoSpFluo dont les dipôles Azo et Fluo sont situés à environ 16 Å du fait de l'espaceur long d'environ 12 Å et le temps de vie de l'état émissif est de 0,9 ns, la constante de vitesse du transfert est évaluée à :

$$R \approx R_0 \Rightarrow k_{ET} \approx 1\frac{1}{\tau_0^S} \approx 10^9 s^{-1} \tag{4.2}$$

Pour AzoFluo dont les dipôles Azo et Fluo sont à environ 2 Å et le temps de vie de l'état émissif est de 1,9 ns :

$$R \approx 0,1R_0 \Rightarrow k_{ET} \approx 10^6\frac{1}{\tau_0^S} \approx 10^{15} s^{-1} \tag{4.3}$$

Le passage de l'état ICT à l'état TICT se fait dans une gamme de temps de 10 à 20 ps, donc avec des constantes de vitesse de l'ordre de 10^{11} s^{-1}.

Dans le cas du composé AzoFluo, le processus de transfert d'énergie est largement plus rapide que la distorsion de l'unité fluorescente. En revanche dans le cas du composé AzoSpFluo, ce transfert est concurrencé par la distorsion de l'unité fluorescente qui aboutira à un état radiatif.

Ces dernières données semblent expliquer l'absence de fluorescence de la part du composé AzoFluo face au composé AzoSpFluo comportant un espaceur entre les unités azoïque et fluorescente.

Nous proposons le diagramme énergétique suivant en considérant à la fois l'excitation de l'unité azoïque et celle de l'unité fluorescente.

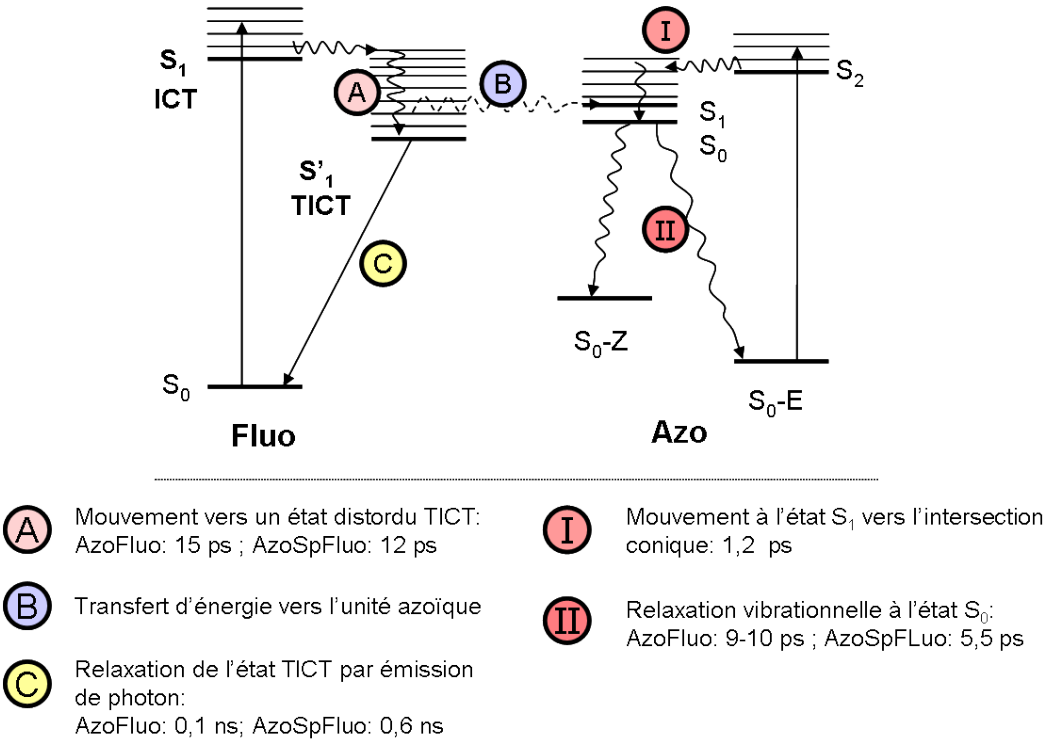


Figure 4.26: Schéma énergétique des états excités impliqués après une excitation par une impulsion femtoseconde à 400 nm des composés modèles Fluobenzyl et Fluoester dans le toluène.

4.5 Conclusion

Ces études de spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde nous ont permis de décrire les comportements photophysiques à l'état excité des différents composés étudiés. Dans un premier temps, les composés modèles azoïques et fluorescents nous ont conduits à établir des modèles photophysiques sur lesquels nous avons pu nous appuyer pour décrire le comportement plus complexe des composés bifonctionnels.

Pour les composés azoïques, nous en avons déduit une évolution en trois stades. L'excitation de la bande à transfert de charge conduit à l'état S_2 $^1(\pi, \pi^*)$ qui relaxe très rapidement ($\tau < 0,1$ ps) vers l'état S_1 $^1(n, \pi^*)$ par conversion interne. L'état excité évolue ensuite sur la surface d'énergie potentielle de l'état S_1 vers l'intersection conique ($\tau = 1,2$ ps) et relaxe vers l'état fondamental S_0. La dynamique se termine par la relaxation vibrationnelle à l'état S_0 ($\tau = 4,5$ ps).

Le comportement similaire de chacun des composés fluorescents conforte le fait que le bras fonctionnalisable en position *méta* du groupe amino n'a que peu d'influence sur les propriétés photophysiques. L'excitation à 400 nm conduit à un état à transfert de charge ICT amino-nitro qui évolue en 10 - 30 ps vers un état distordu TICT où le groupe nitro est dans un plan orthogonal au plan du cycle aromatique impliqué dans le transfert de charge. Cet état relaxe ensuite avec une durée de vie similaire au temps de vie de l'état émissif obtenu à l'aide de la mesure de déclin de fluorescence.

Les dynamiques de l'état excité des composés bifonctionnels présentent à la fois des traits caractéristiques de l'unité azoïque et de l'unité fluorescente. Une différence majeure a été observée entre les deux composés. Le composés AzoFluo ne comportant pas l'espaceur, n'atteint que partiellement l'état émissif TICT, expliquant ainsi l'absence de fluorescence. Un transfert d'énergie de l'état ICT vers l'unité azoïque entre en concurrence avec le passage vers l'état TICT émissif. Dans le cas du composé AzoSpFluo, l'intercalation de l'espaceur entre l'unité azoïque et l'unité fluorescente permet à l'état TICT de se former pour ensuite relaxer de manière radiative.

Chapitre 5

Application à la structuration de fluorescence

Au cours de ce chapitre, deux approches de photostructuration de la fluorescence sont développées :

- la modulation de l'intensité de fluorescence par formation de réseaux de surface par migration photoinduite de composés bifonctionnels azoïques et fluorescents ;
- la modulation spectrale de fluorescence par la photomodulation de transfert de charge de systèmes « push-pull » radiatifs.

5.1 Structuration de la fluorescence par migration de matière photoinduite

Nous avons développé des matériaux monomères azoïques et fluorescents dans le but de structurer la fluorescence avec la lumière et ce de manière réversible grâce à la propriété de migration de matière photoinduite propre aux dérivés azoïques.

Nous avons vérifié au cours des chapitres précédents les propriétés des matériaux azoïques, fluorescents et bifonctionnels. Les matériaux proposés sont amorphes et forment des films homogènes par dépôt à la tournette. Tous les composés azoïques photoisomérisent à l'état solide. Cette propriété est essentielle car le phénomène de migration de matière photoinduite repose sur la réaction de photoisomérisation du groupe azo. Parmi ces composés, les composés AzoSp, AzoFluo et AzoSpFluo sont fluorescents à l'état solide. Le composé bifonctionnel AzoSpFluo comportant l'espaceur est le plus fluorescent.

Nous allons à la suite de cette rapide introduction présenter dans un premier temps, le dispositif expérimental holographique utilisé pour la photostructuration de matériaux azoïques, dans un deuxième temps, une étude sur les dynamiques de photostructuration et dans un troisième temps, l'obtention de structures fluorescentes.

5.1.1 Montage holographique

La photostructuration des matériaux azoïques par migration de matière photoinduite repose sur de nombreux paramètres. Ce type de structuration est une méthode tout optique, le seul agent structurant étant la lumière : c'est elle qui porte toutes les informations régissant la formation de la structure.

Plusieurs critères doivent être observés et vont influencer la structuration. D'abord, la lumière utilisée doit être absorbée par les unités azoïques. Les composés azoïques que nous avons développés absorbent sur une gamme spectrale de 420 à 530 nm (transition (n, π^*) et (π, π^*) responsable de la photoisomérisation). La recombinaison des faisceaux conduit à un motif modulé en polarisation et/ou en intensité et est responsable de la structuration de la surface du film azoïque. Cette structuration est obtenue par projection d'une figure d'interférences à la surface du matériau. L'angle formé entre les deux faisceaux

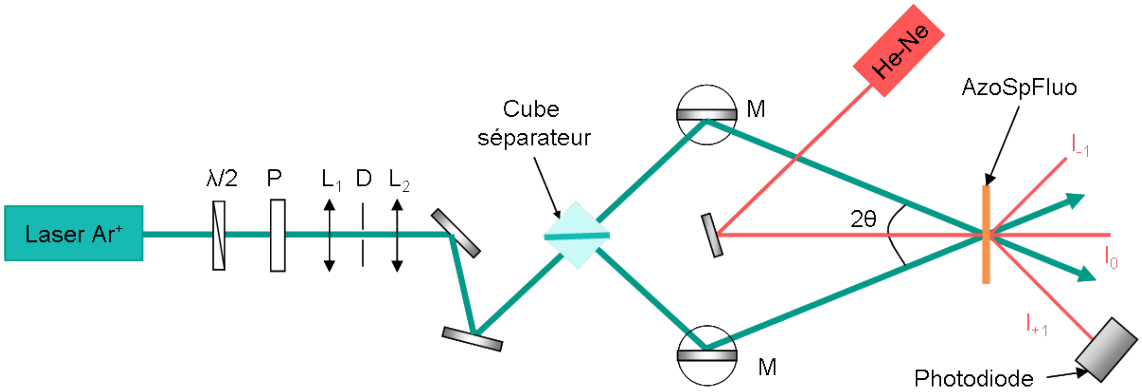


Figure 5.1: Montage holographique pour l'enregistrement de réseaux de surface. $\lambda/2$: lame demi-onde ; L_1 : lentille 1 (f=50) ; D : diaphragme ($\oslash$= 25 μm) ; L_2 : lentille 2 (f=150) ; M : miroir ; Ar^+ : laser à argon ionisé fonctionnant à 488 nm ; He-Ne : laser hélium-néon fonctionnant à 633 nm ($\oslash$= 2 mm).

interférants définit la période spatiale Λ. L'intensité et la polarisation de la lumière sont modulées suivant cette période spatiale.

Le montage utilisé est représenté à la figure 5.1. La source de lumière structurante est un laser à argon ionisé Ar^+ (Spectra Physics) réglé à 488 nm. Cette longueur d'onde est parfaitement absorbée par les dérivés azoïques et bifonctionnels (ε_{488}= 1600, 21500, 22800, 23500 L.mol^{-1}.cm^{-1} pour Azoester, AzoSp, AzoSpFluo et AzoFluo respectivement). La polarisation naturelle du laser est rectiligne. Une lame demi-onde ($\lambda/2$) suivie d'un polariseur (P) permet de fixer la polarisation du faisceau. Le faisceau est filtré spatialement et collimaté à l'aide de deux lentilles et d'un diaphragme (L_1, L_2, D). Un cube séparateur muni d'un miroir semi-réfléchissant sépare le faisceau en deux faisceaux d'égale intensité. Ces deux faisceaux sont recombinés à la surface du film azoïque à l'aide de miroirs montés sur des goniomètres.

La période spatiale Λ est définie selon la relation de Bragg en fonction de la longueur d'onde d'irradiation et de l'angle formé par la bissectrice entre les deux faisceaux θ (d'après le schéma).

$$\Lambda = \frac{\lambda}{2\ sin\theta} \tag{5.1}$$

Le montage est réglé tel que l'angle θ= 10°. La période spatiale correspondante à 488 nm est de 1,4 μm.

La puissance du laser structurant est au mininum de 50 mW.cm^{-2} à la surface du film mince et est généralement réglée sur 160 mW.cm^{-2}.

Un faisceau laser sonde, Hélium-Néon à 633 nm non absorbé par le matériau et de faible puissance (2 mW avec un diamètre de 2 mm) est utilisé pour suivre la formation du

réseau. Celui-ci est diffracté par le réseau et la variation de l'intensité du premier ordre diffracté au cours de la formation du réseau est enregistrée à l'aide d'une photodiode (Ophir PD300 UV heads).

5.1.2 Dynamiques de photostructuration

Des composés azoïques de structure similaire ont déjà été étudiés et ils forment très facilement des réseaux de surface sous irradiation holographique. La structure du composé modèle Azoester est identique à celle du composé tBuCN [214, 213] largement étudié. Nous avons déjà remarqué que les propriétés de photoisomérisation des deux composés sont voisines. Nous nous attendons dans ce cas à ce que le composé azoester forme sous irradiation interférentielle des réseaux de surface à l'instar du composé tBuCN.

Pour caractériser les réseaux de surface formés, nous nous sommes appuyés sur l'intensité de diffraction du premier ordre diffracté (I_{+1}), que nous ramenons à l'efficacité de diffraction η définie par :

$$\eta = \frac{I_{+1} + I_{-1}}{I_0} \tag{5.2}$$

A l'oeil nu, on observe sur le film au niveau de la zone irradiée une zone dispersant la lumière blanche caractérisant la formation d'un réseau de pas micrométrique. Cette dernière est confirmée par des mesures de topographie de surface par microscopie à force atomique (AFM).

5.1.2.1 Influence des conditions de la lumière et de l'épaisseur du matériau

Afin de tester les meilleures conditions d'inscription, nous avons fait varier plusieurs paramètres tels que la polarisation et l'intensité des faisceaux structurants (film mince du composé Azoester de 270 nm d'épaisseur, puissance des faisceaux de 160 mW.cm^{-2} chacun, polarisation, **p**, **s**, +45°/-45°).

polarisation	η_{max} (%)
s/s	0,048
p/p	2,8
+45°/-45°	20

Tableau 5.1: Efficacité de diffraction maximale d'un film du composé Azoester (épaisseur : 270 nm) irradié avec différentes polarisations.

En polarisation **p**, le vecteur champ électrique oscille dans le plan parallèle au plan d'incidence (**p** de l'allemand *parallel*). En polarisation **s**, le vecteur champ électrique oscille dans un plan perpendiculaire au plan d'incidence (**s** de l'allemand *senkrecht*), alors que

cette oscillation a lieu dans un plan tourné de 45° par rapport au plan d'incidence pour une polarisation +45°/-45°.

A la figure 5.2, nous pouvons observer que le composé Azoester se comporte de manière similaire à celle d'autres composés azoïques amorphes de structure voisine.

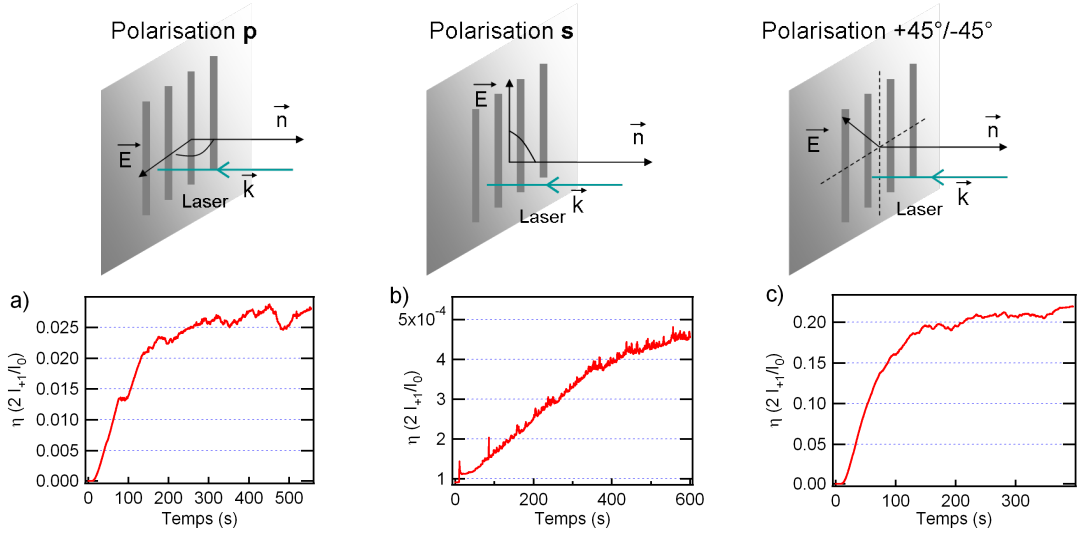


Figure 5.2: Représentation graphique de la polarisation par rapport à la géométrie de l'irradiation (en haut). Efficacité de diffraction η enregistrée au cours de l'irradiation d'un film mince du composé Azoester (épaisseur 270 nm) avec une puissance de 160 mW.cm^{-2} par faisceau. a) polarisation p, b) polarisation s, c) polarisation +45°/-45°.

L'efficacité de diffraction est rapidement saturée (au bout de 250 s) dans le cas d'une irradiation avec une polarisation **p** et d'une polarisation +45°/-45°. Dans le cas d'une polarisation **s** celle-ci ne semble pas être saturée après 10 minutes d'irradiation (fig. 5.2). Les intensités de diffraction montrent très clairement que la polarisation +45°/-45° conduit aux réseaux les plus efficaces. Les valeurs sont rapportées dans le tableau 5.1. Le comportement observé par rapport à la polarisation des faisceaux est le même que celui rapporté par Shirota et al. hormis le fait que la polarisation **p** ne semble pas si efficace dans notre cas [167].

Nous avons choisi de travailler par la suite avec la polarisation +45°/-45°. Cette polarisation offre les efficacités de diffraction les plus grandes avec les dynamiques les plus rapides.

Nous avons étudié par la suite l'influence de la puissance sur les dynamiques d'irradiation ainsi que les effets observés sur des films minces d'épaisseur variable. Les courbes de suivi de l'efficacité de diffraction sont représentées à la figure 5.3. Pour un même échantillon irradié avec des puissances croissantes (fig. 5.3 a), il apparaît que l'efficacité de diffraction à saturation est la même. Des mesures AFM ont confirmé que l'amplitude des réseaux

est la même quelle que soit la puissance des faisceaux structurants (170 nm). Ces enregistrements diffèrent par la durée minimale d'irradiation pour atteindre le plateau. En augmentant la puissance d'irradiation, la vitesse de migration est augmentée.

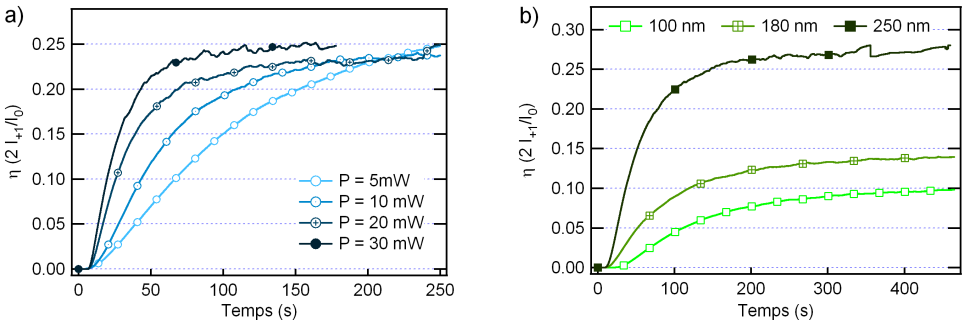


Figure 5.3: Efficacité de diffraction η enregistrée au cours de l'irradiation (polarisation +45°/-45°) d'un film mince du composé Azoester (épaisseur 230 nm) (a) avec des puissances d'irradiation de 55 mW.cm^{-2} (5mW), 105 mW.cm^{-2} (10mW), 210 mW.cm^{-2} (20mW), 320 mW.cm^{-2} (30 mW) par faisceau ; (b) des films minces du composé Azoester de différentes épaisseurs (100, 180, 250 nm) à une puissance de 160 mW.cm^{-2} (15mW).

Les figures 5.3 b et 5.4 montrent les effets de l'épaisseur du film sur les dynamiques d'inscription et sur la qualité des réseaux.

L'efficacité de diffraction, l'amplitude creux à crête et la vitesse de structuration suivent la même tendance. Plus le film est épais, plus la formation des réseaux a lieu rapidement (le plateau de saturation de l'efficacité de diffraction est atteint plus rapidement), plus l'efficacité de diffraction est élevée et plus l'amplitude creux à crête est grande (tab. 5.2). On notera que pour le film de 250 nm d'épaisseur le pas du réseau est légèrement plus grand.

Epaisseur du film (nm)	η_{max} (%)	amplitude creux à crête (nm)
100	9,8	130
180	13,8	190
250	27	260

Tableau 5.2: Caractéristiques de films du composé Azoester de différentes épaisseurs irradiés à 160 mW.cm^{-2} par faisceau et une polarisation +45°/-45°.

Les différents paramètres testés nous montrent que la structuration par migration de matière photoinduite sur des films minces du composé Azoester est sensible à la polarisation du faisceau structurant et à la puissance d'irradiation. L'amplitude des réseaux se révèle sensible à l'épaisseur du matériau et croît avec cette dernière.

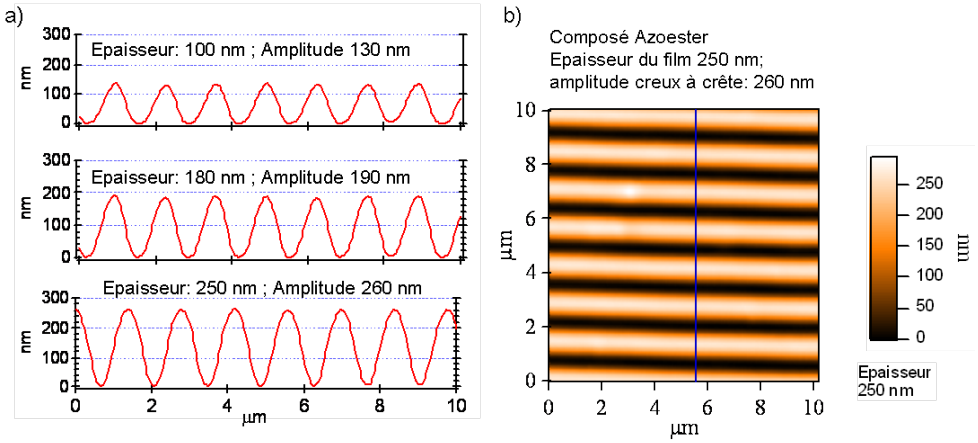


Figure 5.4: Topographie AFM (film épaisseur 250 nm) et profils des réseaux de surfaces pour des films minces du composé Azoester de différentes épaisseurs (100, 180, 250 nm) (b. Polarisation +45°/-45°.

5.1.2.2 Influence de la structure

Nous avons irradié des films minces des composés azoïques et bifonctionnels obtenus à partir de solutions dans le chloroforme de concentration identique en unités azoïques (équivalent à 2% en masse pour le composé Azoester). Des réseaux de surface ont été inscrits par holographie (polarisation : +45°/-45°, puissance : 160 mW.cm^{-2} par faisceau). Les dynamiques de formation des réseaux sont représentées à la figure 5.5.

A la lumière des dynamiques observées, on constate que les composés Azoester et AzoFluo atteignent une saturation plus rapidement que les composés AzoSp et AzoSpFluo, à savoir 400 s et 1200 s respectivement. Les composés AzoSp et AzoSpFluo comportant l'espaceur de type anthryle comme espaceur atteignent des intensités de diffraction bien plus élevées que celles des composés Azoester et AzoFluo malgré une dynamique plus lente de formation des réseaux.

La formation des réseaux a été vérifiée par des mesures AFM. Les amplitudes crête à creux sont rapportées dans le tableau 5.3 et respectent la tendance déjà observée pour les efficacités de diffraction.

Les films minces étudiés ont été déposés à partir de solution d'égale concentration pour tous les composés (hormis pour le composé AzoFluo très légèrement supérieure). Nous avons mesuré l'absorbance de ces films à 488 nm. A cette longueur d'onde, les unités fluorescentes n'absorbent quasiment pas, l'absorbance du film est donc le reflet de l'absorbance de l'unité azoïque. Les absorbances sont similaires pour tous les composés (à l'exception du composé AzoFluo). Les épaisseurs des films ont été mesurées et se révèlent différentes pour des films minces de compositions chimiques distinctes et de même absorbance.

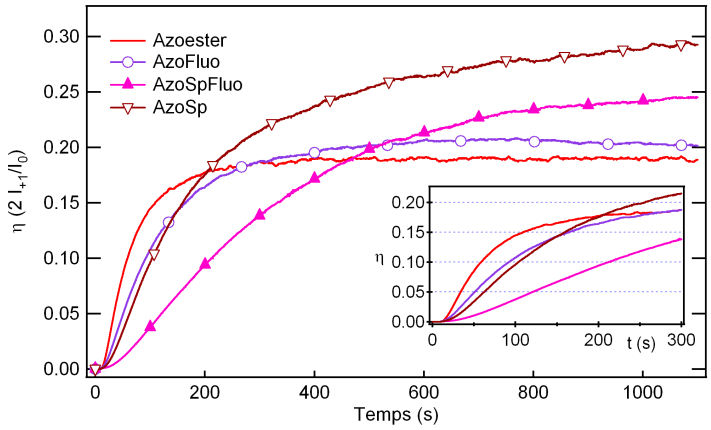


Figure 5.5: Efficacité de diffraction η enregistrée au cours de l'irradiation des composés azoïques et bifonctionnels pour des concentrations identiques en unités azoïques irradiés sous lumière interférentielle (160 mW.cm^{-2} par faisceau et polarisation +45°/-45°).

Les films des composés AzoSp et AzoSpFluo sont bien plus épais pour des absorbances équivalentes que les films du composé Azoester, laissant supposer que les matériaux à base d'espaceur sont moins denses. L'espaceur de type triptycényle a été choisi pour son apport supplémentaire de volume libre ; ce dernier résultat semble le confirmer. Des études ont montré que l'encombrement des unités azoïques marqué par une hausse de la température de transition vitreuse exerçait une influence sur l'efficacité de formation des réseaux de surface. Paradoxalement, plus la température de transition vitreuse était élevée, plus l'amplitude des réseaux était grande [214, 278]. Dans notre cas, la température de transition vitreuse ne semble pas avoir d'effet sur les efficacités de diffraction et les amplitudes. Le composé AzoSp (Tg=122°C) est plus efficace que le composé AzoSpFluo (Tg=174°C).

Composé	Absorbance à 488 nm	épaisseur du film (nm)	η_{max} (%)	amplitude creux à crête
Azoester	1,07	280	19	240
AzoFluo	1,38	650	20,5	300
AzoSp	1,14	420	29	490
AzoSpFluo	1,11	570	24	480

Tableau 5.3: Caractéristiques des films minces des composés azoïques et bifonctionnels pour des concentrations identiques en unité azoïque irradiés à 160 mW.cm^{-2} par faisceau et une polarisation +45°/-45°.

Une autre étude a cependant montré qu'avec des dérivés azoïques portant des groupes encombrants de type carbazole, le volume libre environnant et le volume libre créé lors de la photoisomérisation est plus large. Ce dernier rend ainsi la migration des molécules plus facile grâce à un mécanisme coopératif impliquant les molécules [279]. Les composés AzoSp et AzoSpFluo ont besoin d'un volume libre plus important pour photoisomériser

du fait de leur plus grand encombrement. Une fois sous la forme Z, le volume dégagé par la molécule est plus large. La photoisomérisation crée du volume libre qui favorise ensuite la photoisomérisation des unités aux alentours. La dynamique plus lente observée pour les composés comportant l'espaceur et caractérisée par une efficacité de diffraction plus grande pour les composés comportant l'espaceur serait le résultat de l'action conjuguée des chromophores qui dans un premier temps amorcent lentement leur photoisomérisation par manque d'espace mais forment des édifices plus stables et de plus grande amplitude sur une échelle de temps plus longue.

En outre, les dynamiques plus lentes observées pour les composés bifonctionnels AzoFluo et AzoSpFluo par rapport aux composés azoïques Azoester et AzoSp respectivement résultent certainement de la présence du fluorophore qui doit être physiquement tiré par l'unité azoïque lors de son mouvement de migration.

Le volume libre est vraisemblablement un facteur primordial pour favoriser la migration de matière.

5.1.2.3 Réversibilité

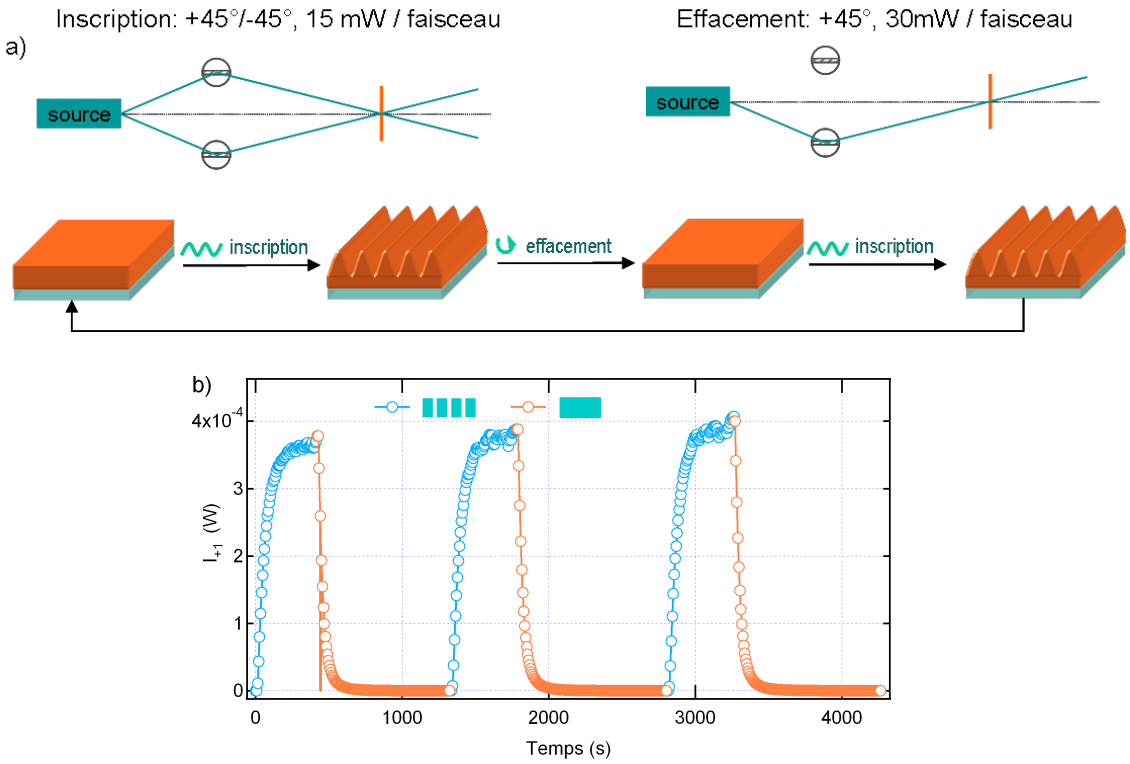


Figure 5.6: Ecriture (160 mW.cm^{-2} par faisceau et une polarisation +45°/-45°) et effacement (320 mW.cm^{-2} monofaisceau et une polarisation +45°) de réseau de surface par holographie. Schéma de principe (a) et intensité diffractée au premier ordre par un film mince du composé Azoester (b).

La structure peut être effacée : soit en amenant le matériau à une température plus élevée que la température de transition vitreuse du film mince, soit optiquement. Pour effacer la structure avec la lumière, on a utilisé une lumière homogène c'est-à-dire un seul faisceau du montage en modifiant ou non la polarisation. Nous avons choisi pour l'effacement de travailler en mode monofaisceau à une puissance deux fois plus élevée que pour l'écriture (fig. 5.6 a). La puissance lumineuse reçue est alors identique.

Nous avons suivi l'intensité lumineuse du premier ordre diffracté au cours de l'inscription et de l'effacement (fig. 5.6 b). Au cours de l'effacement, l'intensité de diffraction décroît rapidement dans une gamme de temps similaire à celle de la phase de structuration. L'effacement du réseau est vérifiée à l'oeil nu : le réseau diffractant a disparu. Trois cycles d'inscription/effacement ont été effectués. On a observé une parfaite cyclabilité : les dynamiques sont similaires au cours des trois cycles. On observe seulement une très légère élévation de l'intensité de diffraction maximale atteinte en fin d'inscription.

Les structures obtenues sont parfaitement réversibles par un procédé tout optique.

5.1.3 Photostructures fluorescentes

Les propriétés d'émission et de photomigration ont été mises en évidence pour le composé bifonctionnel AzoSpFluo **27**. Les études de fluorescence sous forme de film mince ont montré que le composé émettait sur une gamme spectrale de 550 nm à 800 nm. La structuration de la surface par migration de matière photoinduite sous irradiation interférentielle a été confirmée par une étude par topographie AFM (fig. 5.7). Un profil sinusoïdal et une amplitude creux à crête de 240 nm ont pu être mesurés pour les réseaux inscrits sur des films d'épaisseur initiale de 260 nm.

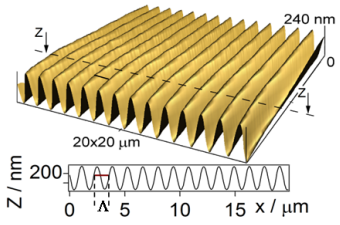


Figure 5.7: Image AFM et profil transversal en z d'un film mince du composé AzoSpFluo 27 après irradiation interférentielle. Amplitude creux à crête : 240 nm, période spatiale Λ = 1,38 μm (épaisseur du film 260 nm).

Ce même échantillon a été observé par microscopie confocale avec une excitation à 488 nm. Aucune destruction du réseau n'est notée même si la longueur d'onde d'excitation est identique à celle utilisée pour la structuration. L'absence de polarisation et la faible puissance (20 μW) du faisceau excitateur utilisé confère une bonne stabilité à l'adressage par fluorescence.

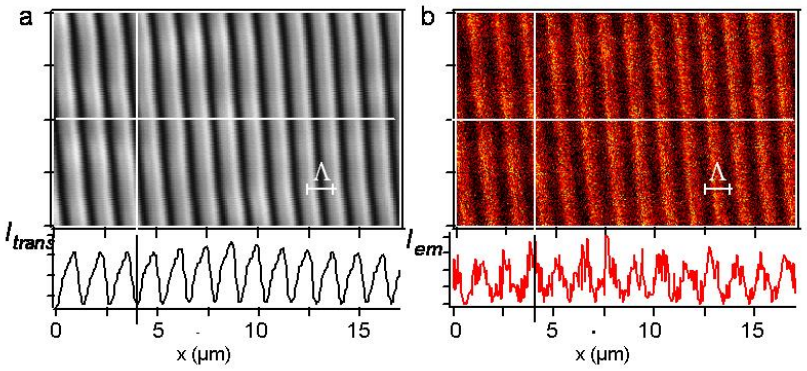


Figure 5.8: Images obtenues par microscopie confocale à balayage laser (λ_{exc}= 488 nm) d'un film mince du composé AzoSpFluo 27 après irradiation interférentielle. a) en transmission. b) en émission (λ_{em}=550 - 750 nm). Période spatiale Λ= 1,37 μm.

Une structure émissive périodique est observée sur une gamme spectrale de 570 - 700 nm (fig. 5.8). La périodicité imagée en émission est identique à celle observée en transmission. La distance entre deux maxima de transmission ou deux maxima d'émission est de 1,37 μm et correspond au pas du réseau Λ=1,38 μm. Les zones non exposées à une irradiation interférentielle ne présentent pas de variation de l'émission. La variation d'émission observée résulte bien de la modulation de la surface.

Suite à l'étude des images obtenues en transmission et en émission (fig. 5.8), il apparaît très clairement que les zones de transmission minimale correspondent aux zones d'émission d'intensité maximale. Là où la transmission est à son minimum, le matériau absorbe le plus, soit au niveau des crêtes du réseau où le matériau est le plus épais. Les zones les plus émissives correspondent bien aux zones de plus grande accumulation en unités azoïques, et donc en composés fluorescents pour le composé bifonctionnel AzoSpFluo.

Nous avons vérifié la réversibilité des structures. La répétition d'un cycle inscription/effacement a été effectuée sur un échantillon du composé AzoSpFluo. L'intensité lumineuse du premier ordre diffracté enregistrée au cours de l'inscription et de l'effacement est représentée à la figure 5.9.

Nous avons présenté ici un mode de structuration tridimensionnel et réversible de motifs fluorescents à l'échelle du micromètre à partir d'un matériau monomère azoïque et fluorescent. Ces réseaux sont stables dans le temps, à lumière et température ambiante. La fluorescence observée est contrastée malgré un matériau relativement peu émissif. Ce contraste de fluorescence est certainement lié au ratio amplitude crête à creux/épaisseur du matériau.

Un matériau plus émissif rendrait certainement le système plus performant en augmentant la sensibilité (augmentation du rapport signal/bruit).

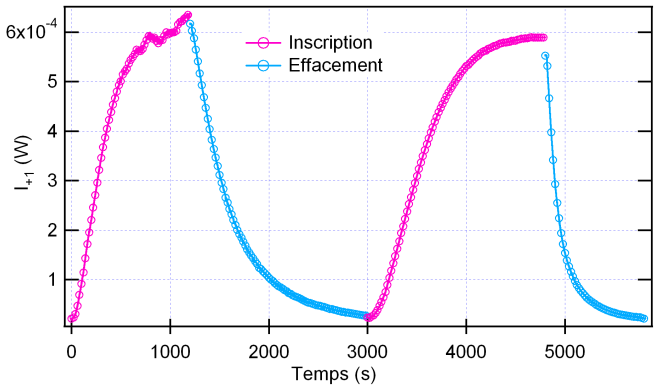


Figure 5.9: Ecriture (160 mW.cm^{-2} par faisceau, polarisation +45°/-45°) et effacement (320 mW.cm^{-2} monofaisceau, polarisation +45°) de réseau de surface par holographie, intensité du 1er ordre diffracté d'un film mince du composé AzoSpFluo sous irradiation interférentielle (épaisseur : 410 nm, amplitude creux à crête : 395 nm).

5.2 Variation spectrale de fluorescence par photomodulation de transfert de charge de systèmes push-pull radiatifs

Nous venons de voir au chapitre 5 partie 5.1, que la modulation d'intensité de fluorescence pouvait être obtenue en volume par migration photoinduite d'un matériau fluorescent. Nous avons évoqué à la fin du chapitre 1 différentes méthodes de structuration de la fluorescence à l'aide de dérivés photochromes, permettant une alternance entre des états « éteint » et « allumé » [280, 281, 205]. Parmi les exemples de structuration de fluorescence présentés au chapitre 1 et impliquant le greffage de fluorophores, seule l'intensité de fluorescence et non l'énergie de l'émission est modifiée [201, 202].

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à l'étude de la variation spectrale de fluorescence de triphénylamines de type push-pull par la modification du transfert de charge responsable de l'émission. Cette photoréaction a été employée pour faire varier la couleur de l'émission en phase solide.

5.2.1 Triphénylamines de type push-pull pour la modulation spectrale de fluorescence

Une émission multicolore est généralement élaborée à partir de mélanges de différents chromophores présentant des spectres d'émission sur des gammes spectrales distinctes et des rendements quantiques de fluorescence différents. Ceci requiert un mélange dans des proportions précises des différents composés. L'élaboration de nombreux mélanges est nécessaire pour parvenir à un matériau présentant les performances souhaitées en termes de couleur et de brillance [282, 283, 284, 285, 286].

Le motif *ortho*-nitrobenzyle constitue un groupe photolabile largement utilisé pour protéger des fonctions acide carboxylique ou alcool. Ce groupe photolabile ou de groupes apparentés ont été utilisés dans de nombreuses applications comme la libération de sondes fluorescentes et de principes actifs anti-cancéreux [201, 203], l'activation de surface en vue d'une fonctionnalisation ultérieure [199].

Parmi les fluorophores développés pour former des composés bifonctionnels, le composé Fluobenzyl **21** (comportant le groupe électro-attracteur nitro et fonctionnalisé en position *méta* du groupe amino par un alcool benzylique protégé, cf fig. 5.13) présente le motif *ortho*-nitrobenzyle.

5.2.1.1 Réaction de photoclivage du groupe *o*-nitrobenzyle

Les dérivés *ortho*-alkylés du nitrobenzène sont connus pour subir des réactions de photo-tautomérisation. C'est le cas du 2-nitrotoluène qui forme deux isomères acides sous irradiation (fig. 5.10 a). Cette réaction a cependant un très faible rendement quantique de photoconversion [287].

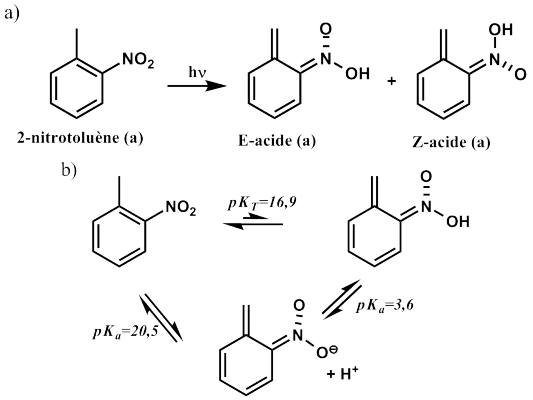


Figure 5.10: Réaction de phototautomérisation du 2-nitrotoluène et d'ionisation et constantes associées du 2-nitrotoluène [287].

Cette tautomérisation est facilement renversable en milieu aqueux du fait de la faible acidité de l'acide formé (fig. 5.10 b). Des dérivés plus riches en électrons et stabilisés comme les dérivés de l'*o*-nitrobenzyle sont plus réactifs et sont souvent utilisés comme groupes protecteurs photolabiles d'une fonction acide carboxylique [199, 203].

La photolibération d'un acide carboxylique protégé par un groupe *o*-nitrobenzyle s'effectue suivant la réaction représentée à la figure 5.11.

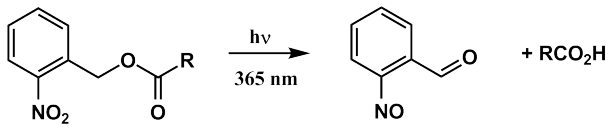


Figure 5.11: Réaction de photolibération d'un acide carboxylique protégé par un groupe *o*-nitrobenzyle.

L'acide protégé est libéré par un réarrangement des atomes d'oxygène au niveau du cycle à 5 centres formé par les nitro et benzyle après une première étape de transfert d'hydrogène. Selon les mécanismes proposés par Il'ichev et al. et Aujard et al., l'acide est libéré en 4 ou 5 étapes comprenant une étape photochimique, des équilibres acide/base et des réarrangements indiqués en figure 5.12.

Selon ce mécanisme, le composé Fluobenzyl **21** doit a priori former sous irradiation UV un dérivé comportant un groupe électro-attracteur de type nitroso (fig. 5.13). Le groupe

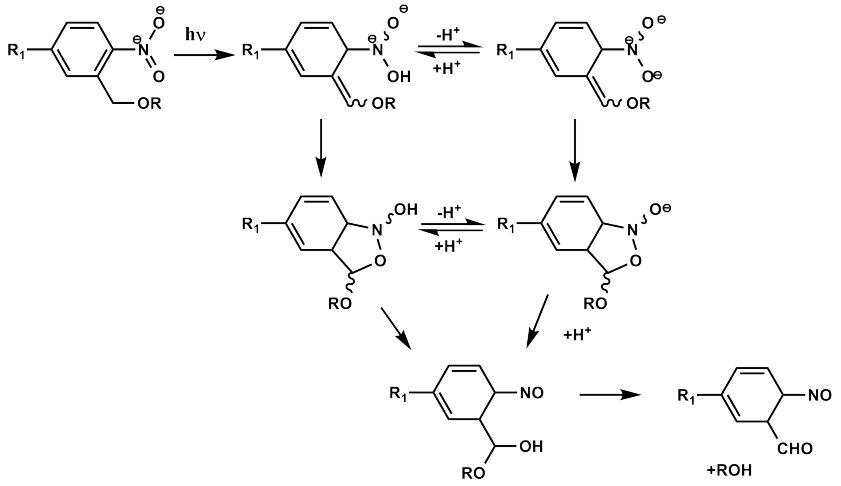


Figure 5.12: Mécanisme proposé de photoclivage de l'*o*-nitrobenzyle [288, 201].

nitroso est un peu plus faiblement électro-attracteur que le groupe nitro.

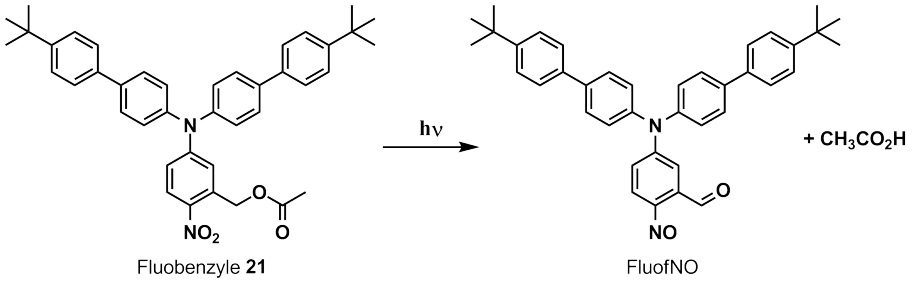


Figure 5.13: Réaction chimique attendue et produit espéré à partir du composé nitré Fluobenzyl 21.

Une gamme spectrale d'émission de composés de squelette générique FNO2 peut être obtenue en modifiant la force de transfert de charge.

Lors de l'étape d'ingénierie des molécules bifonctionnelles de type azo-fluo formant des matériaux monomères amorphes, nous avions cité une série de dérivés de triphénylamine de type push-pull comme composés fluorescents potentiels. Par simple modification du groupe électro-attracteur en position *para* du groupe amino, la longueur d'onde d'émission peut être modulée du bleu au rouge [220]. Ainsi plus le groupe électro-attracteur (-EWG) est fort, plus l'émission est décalée vers le rouge. La structure de ces composés ainsi que leurs spectres d'absorption et d'émission sous forme de films minces sont représentés à la figure 5.14.

Pour les composés comportant un groupe électro-attracteur fort (dicyanovinylène Fvin, nitro FNO2, aldéhyde FCHO), le spectre d'absorption présente deux bandes bien distinctes : une dans le visible caractéristique du transfert de charge et une dans l'UV cor-

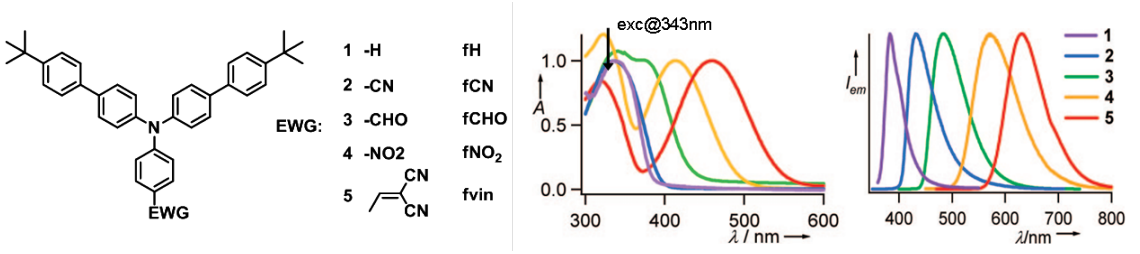


Figure 5.14: Structures des composés de type triphénylamine donneur-accepteur, spectres d'absorption et d'émission normalisés (excitation à 343 nm) pour des films obtenus par évaporation de 100 nm d'épaisseur [220].

respondant à une transition de type (π, π^*) centrée sur les biphényles. Pour le dérivé cyané (FCN) ces deux bandes se superposent. Cette transition dans l'UV centrée sur les biphényles est commune à tous les composés. L'excitation de cette bande conduit grâce à un transfert de charge à une émission multicolore (fig. 5.15). L'utilisation de matériaux émissifs à une longueur d'onde d'excitation unique peut avoir de nombreuses applications dans des domaines divers comme l'imagerie biomédicale [289], des dispositifs optoélectroniques comme des microlaser ou des afficheurs [290, 284].

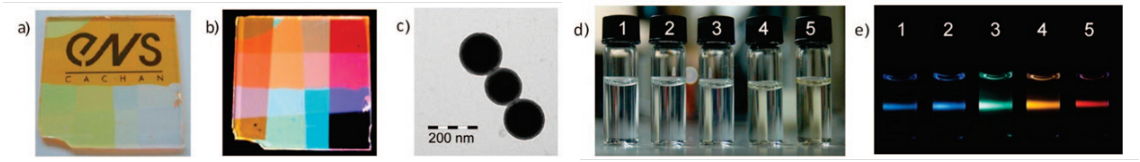


Figure 5.15: Photographie de films minces multicouches par évaporations successives des composés 2 à 5 : (a) absorption, (b) émission ($\lambda_{exc} = 365nm$), (c) image TEM de nanoparticules du composé fvin, dispersion dans l'eau de nanoparticules des composés 1-5 dans l'eau : (d) absorption, (e) émission ($\lambda_{exc} = 343nm$) [220].

Cette variation de couleur n'est cependant modulable en phase solide que par évaporation successive via masquage, par dispersion d'un mélange de nanoparticules ou éventuellement par des techniques de moulages ou d'impression.

Lors de la réaction de photoclivage transformant le composé Fluobenzyl, une variation de la couleur de l'émission est alors attendue entre un état initial et un état final.

En nous référant à la variation spectrale de ces dérivés, toute dimintion du transfert de charge doit entraîner un déplacement hypsochrome au maximum d'émission. L'avancement de la réaction contrôlé par la dose de photons apportés conduirait à une palette continue de nuances entre deux couleurs.

5.2.1.2 Mise en évidence de la réaction de photoclivage du groupe *o*-nitrobenzyle du composé Fluobenzyl

Le motif *o*-nitrobenzyle est généralement clivé sous irradiation à 365 nm. Pour des groupes activés par des substituants électro-donneurs, la puissance d'une simple lampe UV révélatrice de CCM suffit à la réaction.

Le composé Fluobenzyl **21** étudié fait partie intégrante du composé bifonctionnel Azo-Fluo que nous avons longuement irradié à 488 nm lors des études de photochromisme et de photomigration de matière. Le composé n'est pas dégradé à cette longueur d'onde que ce soit à forte ou à faible puissance (de 10 à 160 mW.cm^{-2} par faisceau). D'ailleurs, le composé Fluobenzyl n'absorbe pas à 488 nm, ce qui nous garantit une bonne stabilité à cette longueur d'onde pour la photostructuration.

Les triphénylamines étudiées sont des composés de type push-pull présentant un fort transfert de charge du fait du groupe nitro. Aujard et al. a rapporté que la photorupture de dérivés de l'*o*-nitrobenzyle présentant un fort caractère push-pull est difficile [201]. Dans notre cas, des solutions du composé Fluobenzyl **21** dans le cyclohexane (2.10^{-5} mol.L^{-1}) ont été irradiées à 365 nm à faible puissance, sans subir de modification. Elles évoluent en revanche sous forte puissance (supérieure à 100 mW.cm^{-2}). Cette stabilité à faible puissance nous assurait une lecture par fluorescence sans dégradation du composé par la lumière excitatrice.

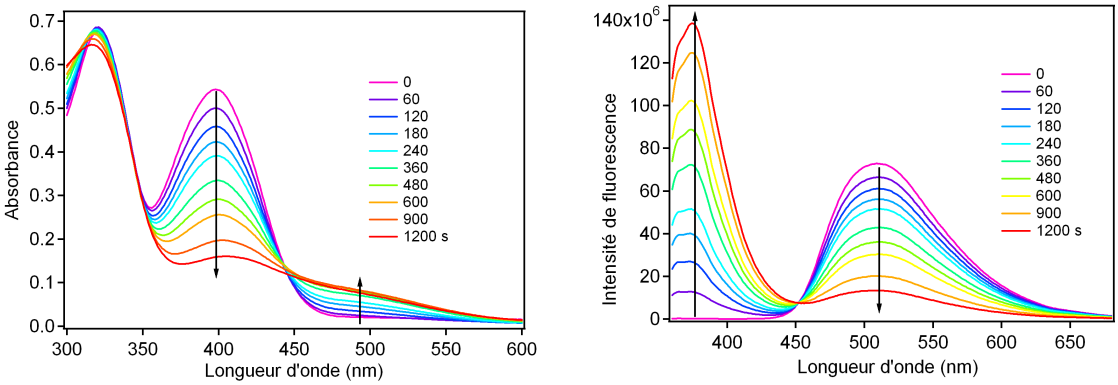


Figure 5.16: Evolution de l'absorbance (à gauche) et de l'émission λ_{exc}= 330 nm (à droite) d'une solution du composé Fluobenzyl dans le cyclohexane (2.10^{-5} mol.L^{-1}) sous irradiation à 365 nm (260 mW.cm^{-2}).

Les spectres d'absorption et d'émission d'une solution du composé Fluobenzyl **21** dans le cyclohexane de concentration de 2.10^{-5} mol.L^{-1} ont été enregistrés à différents temps d'irradiation (fig. 5.16). Une absorbance moyenne de 0,5 a été choisie pour bien observer les phénomènes en absorption sans pour autant provoquer une trop grande réabsorption de fluorescence. 2,5 mL de cette solution sont placés dans une cuve en quartz de 1 cm munie d'une agitation adéquate. La solution est irradiée à l'aide d'une lampe Hg-Xe (Hamamatsu

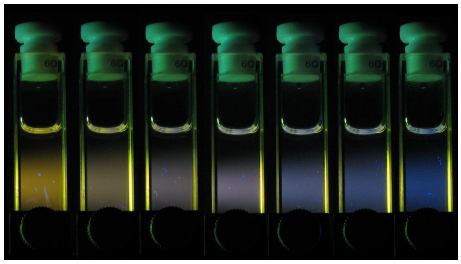
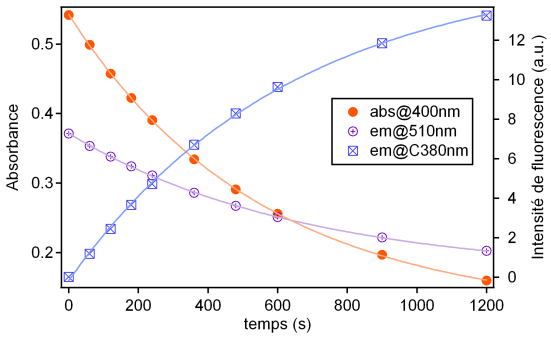


Figure 5.17: Evolution de la couleur de l'émission sous irradiation (365 nm, 130 mW) du composé Fluobenzyl dans le toluène.

Lightningcure 06) munie d'un filtre interférentiel à 365 nm (Semrock). La puissance d'irradiation est de 260 mW.cm^{-2}.

Dès la première minute d'irradiation, la bande à 400 nm du spectre d'absorption caractéristique du transfert de charge diminue. Une autre bande plus faible apparaît autour de 550 nm. La région du spectre autour de 330 nm caractéristique d'une transition de type (π, π^*) centrée sur les biphényles n'est que faiblement modifiée. La disparition de la bande à 400 nm semble résulter d'une rupture du transfert de charge au sein du composé Fluobenzyl. L'enregistrement en parallèle du spectre d'émission de la solution (excitation à 330 nm) montre une évolution similaire. La bande d'émission centrée à 510 nm caractéristique de l'émission du composé Fluobenzyle dans le cyclohexane diminue alors que croît une bande centrée à 380 nm en suivant la même dynamique. La variation des spectres d'absorption et d'émission s'accompagne d'une changement de couleur de la solution qui passe du jaune au marron et émet graduellement du vert au bleu en passant par le blanc (fig. 5.17).



	$y(t) = y_0 + A.exp(-kt)$
abs@400nm	$k = 1,8 \pm 0,1.10^{-3} s^{-1}$
em@510nm	$k = 1,5 \pm 0,1.10^{-3} s^{-1}$
em@380nm	$k = 1,6 \pm 0,1.10^{-3} s^{-1}$

Figure 5.18: Cinétiques observées à 400 nm (absorbance), 510 nm et 380 nm (émission) et modélisations mono-exponentielles pour une solution du composé Fluobenzyl dans le cyclohexane (2.10^{-5} mol.L^{-1}) irradiée à 365 nm (260 mW.cm^{-2}).

La présence de points isobestiques nets ainsi que des vitesses de croissance et de décroissance similaires des bandes à 400 nm en absorption et 510 nm et 380 nm en émission modélisées par une loi monoexponentielle semblent confirmer un processus photochimique

unimoléculaire dont un des produits photogénérés émet à 380 nm (fig. 5.18).

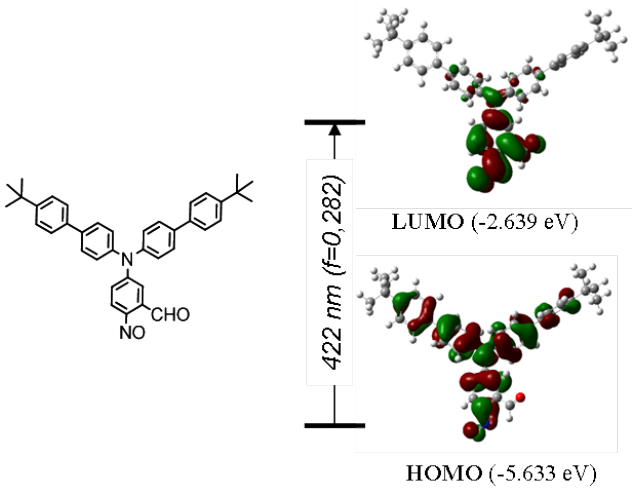


Figure 5.19: Energies et forces d'oscillateur calculées de la transition électronique dans le visible caractéristique du transfert de charge pour le composé FluoFNO, calculs DFT et TD-DFT, base B3LYP 6-31G (d) en phase gaz.

L'hypothèse selon laquelle le composé obtenu après irradiation serait le composé comportant le groupe nitroso FluofNO (fig. 5.13) ne semble cependant pas adéquat. Le groupe électro-attracteur nitroso est plus fort qu'un groupe cyano. Or l'émission est observée à une longueur d'onde bien inférieure à celle observée pour le composé fCN ($\lambda_{em} = 395nm$ [220]). Des calculs TD-DFT effectués sur la structure de FluofNO escomptée ne semblent pas en accord avec les résultats expérimentaux. En effet, la transition de plus basse énergie calculée (λ= 422 nm , f= 0,282) correspond au transfert de charge attendu entre l'orbitale HOMO localisée sur le groupe amino et l'orbitale LUMO centrée sur le groupe électro-attracteur nitroso est d'une énergie très similaire à celle de la transition du composé FNO2 (412 nm cf. Chapitre 3- partie 3.2.2) (fig. 5.19).

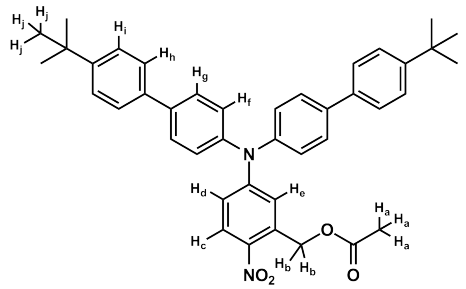
Le photoproduit fluorescent dans le bleu ne semble donc pas être le composé FluofNO suspecté. Il a ainsi fallu essayer d'identifier la structure du composé fluorescent en séparant les photoproduits générés et en les analysant par spectrométrie RMN et spectrométrie de masse.

5.2.2 Identification du photoproduit majoritaire

5.2.2.1 Suivi d'une solution irradiée par RMN du proton dans le cyclohexane deutéré

Nous avons tenté dans un premier temps d'identifier les photoproduits générés par un suivi en RMN d'une solution irradiée. Le composé Fluobenzyl **21** est dissous dans du cyclohexane deutéré (C_6D_{12}) à une concentration de 10^{-2} mol.L^{-1}. La solution est irradiée à 365 nm à 260 mW.cm^{-2} et des spectres sont enregistrés au cours de l'irradiation.

Du fait de la forte concentration de la solution, la conversion est très lente, la solution est irradiée pendant plusieurs heures. Pour empêcher la précipitation de la solution, la température du milieu est maintenue à 40°C à l'aide d'un bain marie et lors de l'enregistrement des spectres RMN. Dans le tableau 5.4, l'interprétation du spectre de la solution avant irradiation est donnée. Les spectres enregistrés pendant l'irradiation sont représentés à la figure 5.20.



δ (ppm)	Intégration	Multiplicité	Couplages (Hz)	Attribution
1,34	18H	s	-	H_j
1,74	3H	s	-	H_a
5,43	2H	s	-	H_b
6,90	1H	dd	$^3J_{dc} = 8,7$; $^4J_{de} = 2,3$	H_d
6,99	1H	d	$^4J_{ed} = 2,3$	H_e
7,17	4H	d	$^3J_{fg} = 8,7$	H_f
7,38	4H	d	$^3J_{hi} = 8,7$	H_h ou H_i
7,43	4H	d	$^3J_{hi} = 8,7$	H_h ou H_i
7,49	4H	d	$^3J_{gf} = 8,7$	H_g
7,97	1H	d	$^3J_{cd} = 8,7$	H_c

Tableau 5.4: Interpétation du spectre RMN du proton de Fluobenzyl dans le cyclohexane deutéré.

Au cours de l'irradiation, seul un pic caractéristique d'un aldéhyde apparaît autour de 9-10 ppm (fig. 5.20). Les signaux aromatiques sont de plus en plus brouillés ; l'identification de nouveau pics devient infaisable. Les temps d'irradiation très longs induits par une concentration élevée de la solution, conduisent à une dégradation importante de l'échantillon. Nous pouvons cependant suivre l'évolution de certains pics du composé Fluobenzyl comme ceux des protons Ha (1,74 ppm), Hb (5,43 ppm) et Hc (7,97 ppm)

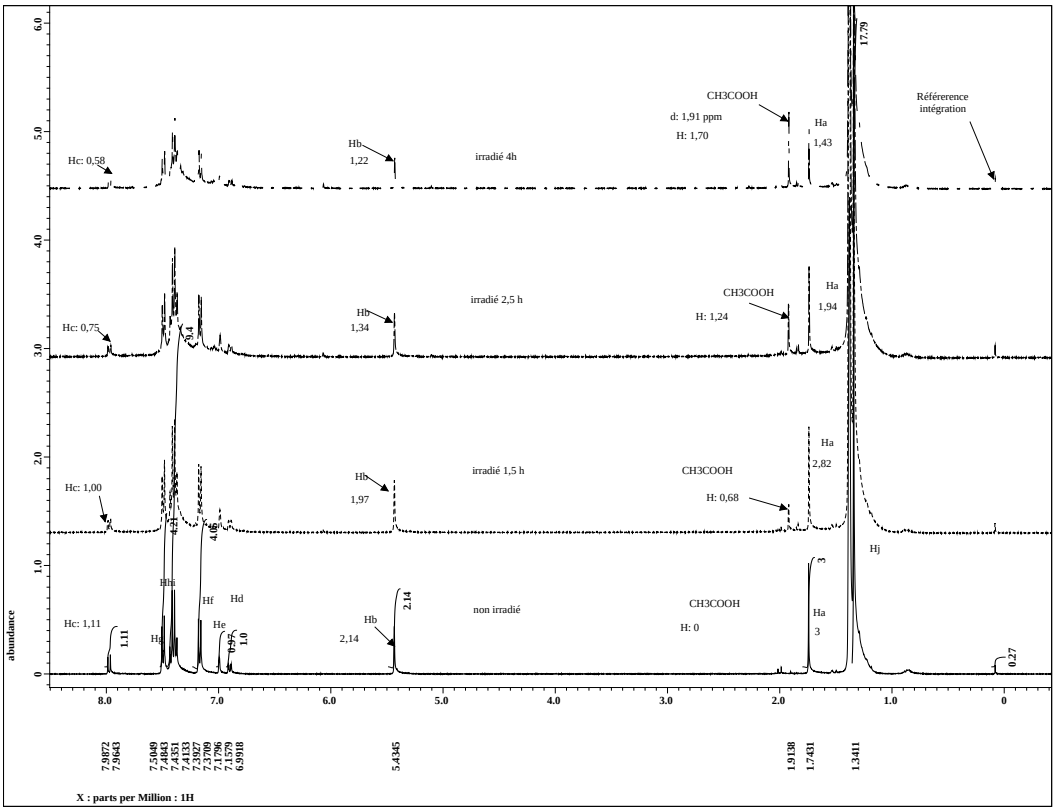


Figure 5.20: Spectres RMN ^{1}H (400 MHz) à différents temps d'irradiation (365 nm, 260 mW.cm^{-2}) d'une solution de Fluobenzyl 21 dans le cyclohexane deutéré (C_6D_{12}) (c= 10^{-2} mol.L^{-1}.

qui restent bien identifiables. Il apparaît également un pic net dont l'intensité croît au cours de l'irradiation dans la région des protons aliphatiques à 1,91 ppm. Il s'agit certainement des protons de l'acide acétique libéré par la réaction résonant à froid (20°C) dans le cyclohexane deutéré à 1,93 ppm.

Nous avons suivi l'évolution de l'intégration de ces quatre signaux en utilisant comme référence interne un pic d'aire constante (0,7 ppm) propre à la solution de cyclohexane deutéré. En pondérant ces intégrations (rapportées à la figure 5.20) par le nombre de protons impliqués, les signaux Ha (1,74 ppm), Hb (5,43 ppm) et Hc (7,97 ppm) diminuent tandis que le signal de protons à 1,91 ppm croît bien en suivant la même dynamique (fig. 5.21).

Cette étude par RMN ne nous a pas permis d'identifier le photoproduit fluorescent dans le bleu. La réaction photolibération de l'acide acétique semble cependant bien avoir lieu du fait de la présence d'un pic à 1,91 nm.

Par ailleurs, les photoproduits sont sans aucun doute aromatiques avec des fragments

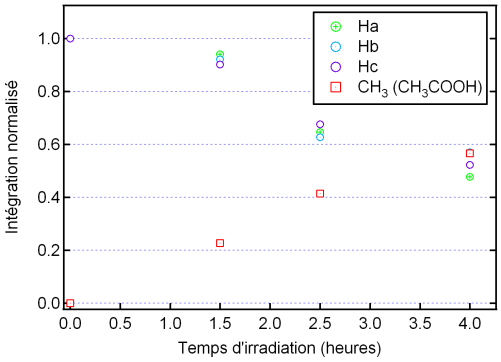


Figure 5.21: Evolution de l'intégration normalisée des protons Ha, Hb, Hc du composé Fluobenzyle et de l'acide acétique.

structuraux similaires à ceux du composé Fluobenzyl.

Sans séparation des composés, l'identification par RMN est impossible du fait de la superposition des pics. Nous avons donc choisi de procéder à la séparation des photoproduits générés puis à leur identification individuelle.

5.2.2.2 Identification des photoproduits par chromatographie

L'identification de composés organiques par RMN nécessite d'avoir au minimum 4 à 5 mg de produit. Nous avons donc converti une grande quantité de composé Fluobenzyle (20 mg). Le composé a été dissous dans le cyclohexane pour obtenir une solution d'absorbance de 1,8 à 400 nm (c = 8.10^{-5} mol.L^{-1}). Nous avons choisi d'arrêter l'irradiation en considérant une conversion moitié : $A_t(400nm) = \frac{A_0(400nm)}{2}$. La solution n'est pas trop concentrée, ce qui permet des temps d'irradiation relativement courts (20 minutes environ) à 260 mW.cm^{-2} sans risque de dégradation avancée. Les 20 mg de Fluobenzyl en solution ont été irradiés par volumes successifs de 3 mL dans une cuvette en quartz munie d'un agitateur.

Les volumes irradiés ont été rassemblés et le solvant a été évaporé à l'évaporateur rotatif. Un solide brun est obtenu. Le mélange de produits est ensuite séparé par chromatographie sur gel de silice. Deux produits sont facilement isolables : le composé Fluobenzyl n'ayant pas réagi et un composé fluorescent dans le bleu. Deux séparations successives ont été nécessaires, une première chromatographie avec pour éluant un mélange acétate d'éthyle/éther de pétrole 2/8 pour isoler les deux produits remarqués en tête de colonne. Ces deux produits ont été séparés ultérieurement par un mélange acétate d'éthyle/éther de pétrole 5/100. Le composé bleu fluorescent migre en premier. Un solide blanc fluorescent dans le bleu est isolé avec une masse d'environ 5 mg.

Cette fraction a ainsi pu être identifiée par RMN du proton. Il s'agit de l'amine tBuNH **19** ayant servi à l'élaboration du composé Fluobenzyl. Le spectre RMN enregistré dans

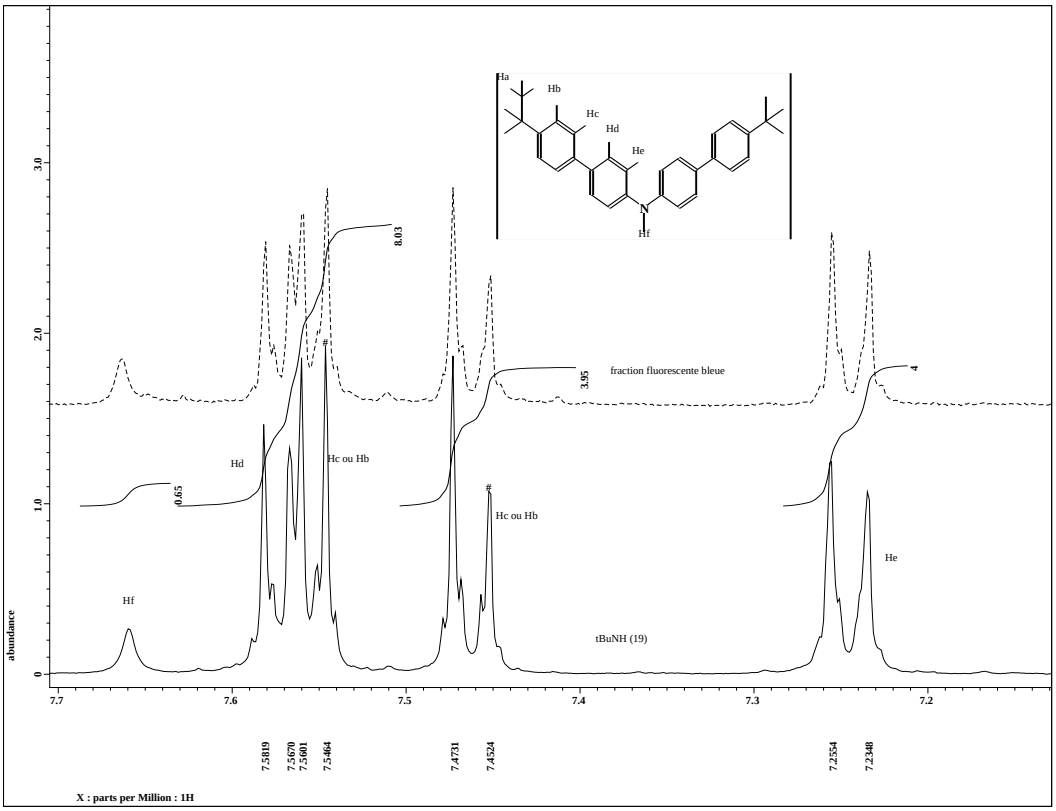


Figure 5.22: Spectre RMN du proton (400 MHz, Acétone-d_6) du photoproduit bleu séparé et de l'amine tBuNH. δ [ppm] : 7,66 (1H, s, H_f) ; 7,57 (4H, d, ^{3}J=8,7 Hz, H_d) ; 7,55 (4H, d, ^{3}J=8,3 Hz, H_c ou H_b) ; 7,46 (4H, d, ^{3}J=8,3 Hz, H_c ou H_b) ; 7,24 (4H, d, ^{3}J=8,3 Hz, H_e) ; 1,33 (18H, s, H_a).

l'acétone deutéré est représenté à la figure 5.22.

La solution a été analysée avant et après irradiation par spectrométrie de masse (MALDI-TOF). La présence de l'amine tBuNH est confirmée par un pic intense à m/z = 433,27 correspondant à l'ion moléculaire $M^{+\bullet}$ de l'amine.

5.2.2.3 Vérification par fluorescence

Le composé tBuNH a été caractérisé par spectroscopie d'absorption et d'émission UV visible. Dans le cyclohexane, son coefficient d'absorption molaire est de 37000 L.mol^{-1}.cm^{-1} à 325 nm et son rendement quantique de fluorescence est de 0,71 (référence POPOP ϕ_f = 0,93 dans le cyclohexane). Le composé est légèrement solvatochrome. Le maximum d'émission subit un léger déplacement bathochrome de 11 nm en passant du cyclohexane au toluène et de 20 nm en passant du cyclohexane à l'acétonitrile. Le maximum d'absorption varie très peu (fig. 5.23, tab. 5.5).

	Cyclohexane	Toluène	Acétonitrile
λ_{abs}^{max} (nm)	325	333	332
λ_{em}^{max} (nm)	361	372	391

Tableau 5.5: Données spectrales du composé tBuNH en solution.

Afin de nous assurer que le composé isolé tBuNH est bien le produit responsable de la fluorescence bleue, nous avons comparé le spectre d'émission de l'amine tBuNH en solution dans le cyclohexane, le toluène et l'acétonitrile à des solutions de Fluobenzyl irradiées dans les même solvants. A la figure 5.23, on peut voir une bonne superposition des bandes. Ceci nous confirme que le composé isolé tBuNH est bien l'espèce fluorescente majoritaire.

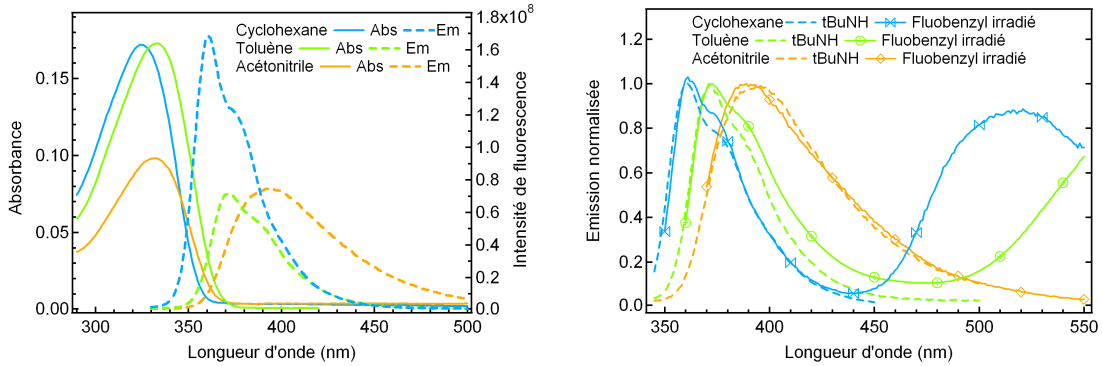


Figure 5.23: Spectres d'absorption et d'émission (excitation à 330 nm) du composé tBuNH 19 dans le cyclohexane, le toluène et l'acétonitrile (10^{-5} mol.L^{-1}) (à gauche) ; spectres d'émission normalisés du composé tBuNH et de solution irradiées de Fluobenzyl dans le cyclohexane, le toluène et l'acétonitrile (à droite). Les spectres n'ont par été normalisés pour des raisons de clarté.

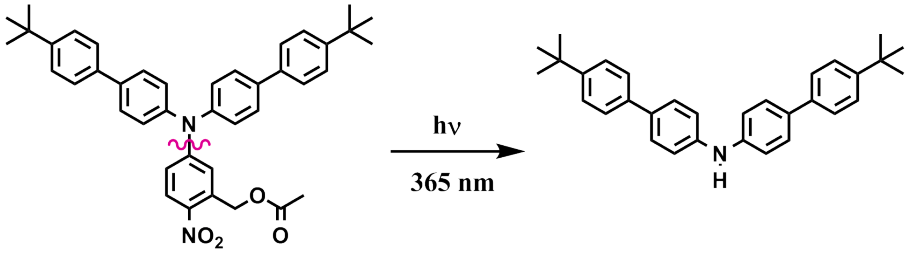
Nous avons pu identifier l'espèce photogénérée responsable de la fluorescence bleue observée. L'étude par RMN nous a montré que de l'acide acétique est relargué suivant la même dynamique que que celle de la disparition de l'espèce Fluobenzyl. L'amine tBuNH absorbe autour de 330 nm uniquement. Par ailleurs, un autre photoproduit de structure est également généré suite à la photocoupure, responsable de la bande de faible intensité apparaissant au cours de l'irradiation autour de 550 nm.

Dans la partie suivante, nous allons étudier l'influence des paramètres expérimentaux tels que le solvant ou la structure du composé afin de proposer une ébauche de mécanisme sur la cinétique et la photoconversion de la réaction.

5.2.3 Influence des paramètres expérimentaux et ébauche d'un mécanisme réactionnel

La réaction photochimique mise en jeu lors de l'irradiation à forte puissance du composé Fluobenzyl dans le cyclohexane ne mène pas au composé FluofNO supposé être obtenu par la réaction de photorupture du groupe *o*-nitrobenzyle. Cette réaction mène à l'amine tBuNH après rupture d'une liaison C-N au niveau du groupe amino (fig. 5.24).

Ce type de réaction n'a jamais été rapporté dans la littérature et constitue un concept intéressant de contrôle de la couleur par la lumière.



Fluobenzyl tBuNH

Figure 5.24: Réaction de photocoupure du composé Fluobenzyl en l'amine tBuNH.

Afin d'établir un schéma réactionnel, nous nous sommes penchés sur l'influence de certains paramètres sur la réaction. Trois d'entre eux ont été étudiés.

- la polarité du solvant,
- la structure du composé : le substituant en α du groupe nitro ou la présence des groupes *tert*-butyles influencent-ils la réaction ?
- la formation de l'amine tBuNH nécessite l'apport d'un hydrogène après photocoupure de la liaison C-N incriminée : de quelle nature peut être cet apport ?

Des calculs théoriques ont aussi été effectués pour compléter les résultats expérimentaux.

5.2.3.1 Influence de la polarité du solvant

Sous irradiation à 365 nm, deux phénomènes entrent en compétition par absorption d'un photon : la réaction de photofragmentation et l'émission d'un photon par fluorescence. Les propriétés d'émission du composé Fluobenzyl sont largement influencées par la polarité du solvant. L'état à transfert de charge est d'autant plus stabilisé que le solvant est polaire. Dans le cyclohexane, son maximum d'émission est de 510 nm alors qu'il est de 590 nm dans le toluène. Le composé n'est pas émissif dans des solvants plus polaires, dû à une stabilisation d'un état polaire fortement distordu. Nous avons ainsi étudié l'influence de la polarité du solvant sur la réaction de photofragmentation.

Dans la partie précédente, nous avons validé par des mesures de spectres de fluorescence

que l'amine tBuNH était bien le composé fluorescent. Les spectres d'émission coïncident à la fois dans le cyclohexane, le toluène et l'acétonitrile. L'irradiation conduit au même photoproduit fluorescent dans le bleu pour ces trois solvants. Cependant, la vitesse de réaction diminue avec la polarité du solvant. Des solutions de même concentration ($A_{400} \sim 0,5$, 2.10^{-5} mol.L^{-1}) ont été irradiées pendant 20 minutes à 365 nm et avec une puissance de 260 mW.cm^{-2}. Des spectres d'absorption et d'émission ont été effectués au cours de l'irradiation et sont représentés à la figure 5.25.

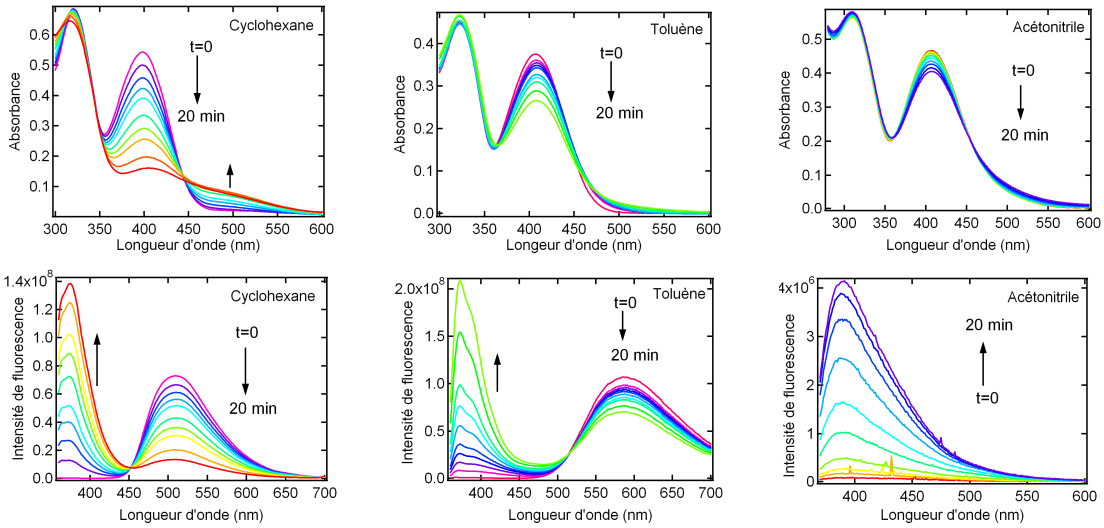


Figure 5.25: Evolution des spectres d'absorption et d'émission (λ_{exc}=330 nm) du composé FLuobenzyl 21 en solution dans le cyclohexane, toluène et l'acétonitrile (2.10^{-5} mol.L^{-1}) sous irradiation à 365 nm (260 mW.cm^{-2}).

En considérant la bande caractéristique du transfert de charge à 400 nm, on observe que sa décroissance au cours de l'irradiation est d'autant plus faible que le solvant est polaire. Nous avons déterminé le taux de conversion ρ à 20 minutes d'irradiation du composé Fluobenzyl dans le cyclohexane, le toluène et l'acétonitrile. Le taux de conversion est défini par :

$$\rho = \frac{A_0^\lambda - A_{20}^\lambda}{A_0^\lambda} \tag{5.3}$$

où la longeur d'onde λ correspond au maximum d'absorption de la bande à transfert de charge. A_0^λ et A_{20}^λ correspondent à l'absorbance à t=0 et 20 minutes d'irradiation respectivement. Les valeurs obtenues sont rapportées dans le tableau 5.6 et montrent très clairement une diminution du taux de conversion à 20 minutes d'irradiation, soit encore de la vitesse de réaction, en augmentant la polarité du solvant.

Solvant	Cyclohexane	Toluène	Acétonitrile
ρ %	71	29	13

Tableau 5.6: Conversion à vingt minutes d'irradiation à 365 nm (260 mW.cm^{-2}) des solution dans le cyclohexane, toluène et acétonitrile (2.10^{-5} mol.L^{-1}).

5.2.3.2 Influence de la structure du composé

La réaction observée ne correspondant pas au photoclivage du groupe *o*-nitrobenzyle, nous avons voulu vérifier dans quelle mesure la partie méthylacétate du composé Fluobenzyl pouvait intervenir dans le processus. Nous avons pour cela procédé aux mêmes expériences avec les composés Fluoester, FNO2 et HNO2 comportant en α du groupe nitro des substituants différents et dont les propriétés photophysiques sont très proches de celles de Fluobenzyl. Les strutures de ces composés sont représentées en figure 5.26.

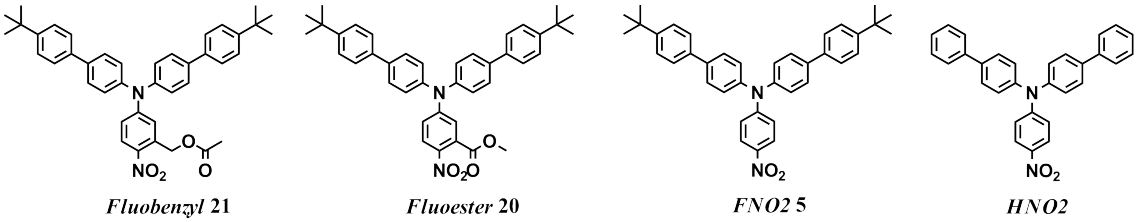


Figure 5.26: Fluorophores étudiés de structures FNO2.

Des solutions dans le cyclohexane des composés Fluoester, FNO2 et HNO2 (2.10^{-5} mol.L^{-1}) ont été irradiées dans les mêmes conditions (λ_{exc}= 365 nm - 260 mW.cm^{-2}) sous agitation. Des spectres d'absorption et d'émission ont été enregistrés au cours de l'irradiation et sont représentés à la figure 5.27. Il apparaît clairement qu'un composé fluorescent dans le bleu est généré sous irradiation. Cette réaction de photofragmentation semble être une caractéristique de la structure du composé FNO2. Un composé similaire comportant le groupe électro-attracteur dicyanovinylène est en revanche stable sous irradiation à forte puissance.

La vitesse de conversion semble sensible à la structure. Le composé Fluobenzyl est converti plus rapidement que les autres composés. Nous avons calculé le taux de conversion ρ défini précédemment en considérant des solutions irradiées pendant 20 minutes. Les valeurs sont rapportées dans le tableau 5.7. Le rendement quantique de photoconversion a été calculé à partir des suivis cinétiques de l'absorbance à 400 nm et de l'émission à 510 nm relatives à la transition caractéristique du transfert de charge. Pour le composé Fluobenzyl, celui-ci est plus élevé d'un ordre de grandeur par rapport aux deux autres. Le rendement quantique de photoconversion n'a pas été estimé pour le composé HNO2. Cependant, les

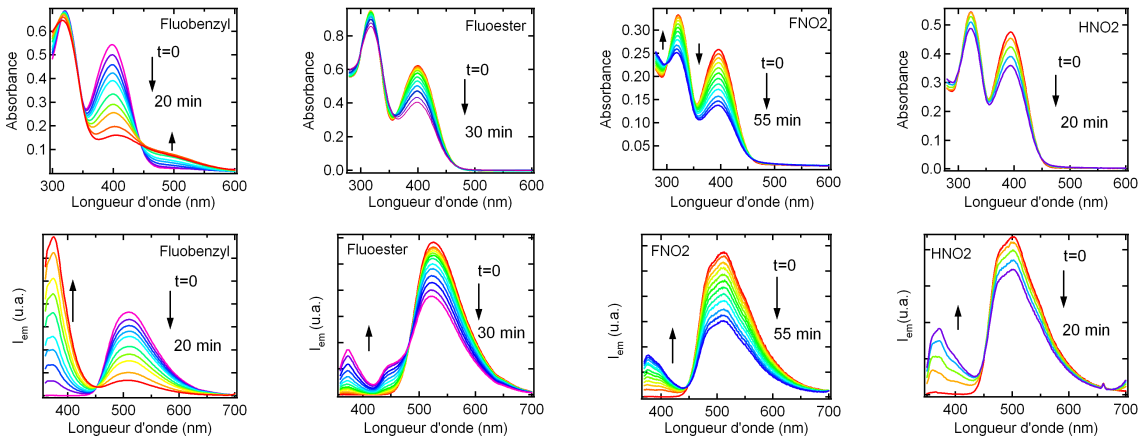


Figure 5.27: Evolution des spectres d'absorption et d'émission (λ_{exc}=330 nm) des composé Fluobenzyl, Fluoester, FNO2 et HNO2 (fig.5.26) en solution dans le cyclohexane (2.10^{-5} mol.L^{-1}) sous irradiation à 365 nm (260 mW.cm^{-2}).

cinétiques de disparition des bandes d'émission et d'absorption de l'état à transfert de charge pour HNO2 (505 nm et 400 nm resp.) semblent similaires à celles observées pour le composé FNO2, ce qui laisse penser que le rendement quantique de photoconversion pour les deux composés sont du même ordre de grandeur. Nous avions supposé que les groupes *t*-butyles pouvaient constituer une source d'hydrogène labile, mais ceux-ci ne semblent pas être impliqués en comparant les composés HNO2 et FNO2. En parallèle, des solutions du composé Fluoester dans le toluène et l'acétonitrile ont été irradiées dans les mêmes conditions. De la même manière que pour le composé Fluobenzyl, la vitesse de réaction diminue quand la polarité du solvant augmente.

Composé	Fluobenzyl	Fluoester	FNO2	HNO2
ρ %	71	25	17	24
Φ_r	$3{,}0.10^{-4}$	$7{,}0.10^{-5}$	$3{,}5.10^{-5}$	-

Tableau 5.7: Conversion à vingt minutes d'irradiation à 365 nm (260 mW.cm^{-2}) des solutions dans le cyclohexane des composés Fluobenzyl, Fluoester, FNO2 et HNO2 (2.10^{-5} mol.L^{-1}).

Le composé Fluobenzyl est le plus réactif de la série même si aucune caractéristique d'ordre stérique ou électronique ne le différencie des autres structures. Nous pouvons par ailleurs noter que pour les composés Fluoester, FNO2 et HNO2 aucune bande n'apparaît autour de 490 nm au niveau du spectre d'absorption suggérant l'absence de formation d'un composé de type nitroso-benzaldéhyde.

Nous avons alors exploré la capacité de l'unité benzylique présentant des hydrogènes labiles à jouer un rôle activant. Nous avons testé différents agents susceptibles de libérer

des atomes d'hydrogène sous différentes formes (H^+, $H^\bullet$, H^-).

5.2.3.3 Abstraction d'hydrogène

Afin de vérifier si l'apport en hydrogène est l'étape cinétiquement déterminante, nous avons irradié des solutions du composé Fluobenzyl dans le cyclohexane en présence d'espèce donneuse d'atome d'hydrogène. Dans un premier temps, nous avons utilisé du propan-2-ol connu pour libérer facilementl'atome d'hydrogène porté par le carbone secondaire de $H^\bullet$. Nous avons aussi utilisé l'acide trifluoroacétique (TFA) libérant directement des ions H^+. Nous avons aussi utilisé du cyclohexa-1,4-diène connu pour libérer très facilement des hydrogènes sous la forme $H^\bullet$ par le gain d'aromaticité en cas d'abstraction d'hydrogène [291].

Les solutions S1, S2, S3 et S5 ont été irradiées pendant 10 minutes.

- S1 : Fluobenzyl dans le cyclohexane (2.10^{-5} mol.L^{-1}),
- S2 : Solution S1 + qqs goutes de propan-2-ol (∼0,15-0,2 mol.L^{-1}),
- S3 : Solution S1 + qqs goutes de TFA (∼0,15-0,2 mol.L^{-1}),
- S4 : Solution S1 + qqs goutes de cyclohexa-1,4-diène (∼0,15-0,2 mol.L^{-1})
- S5 : Fluobenzyl dans le cyclohexa-1,4-diène (2.10^{-5} mol.L^{-1}).

Des spectres d'absorption et d'émission ont été enregistrés toutes les 5 minutes (fig. 5.28).

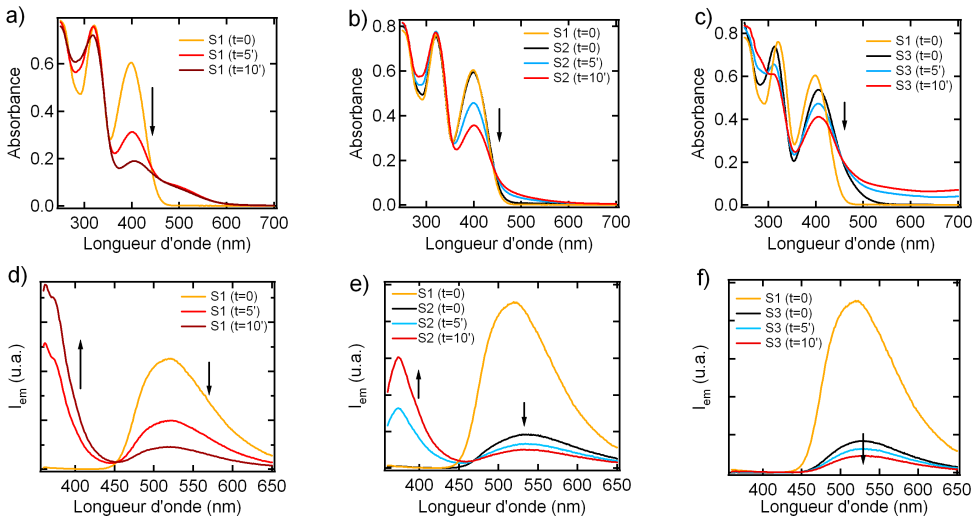


Figure 5.28: Evolution des spectres d'absorption et d'émission (λ_{exc}=330 nm) du composé Fluobenzyl en solution dans le cyclohexane (2.10^{-5} mol.L^{-1}) : (a, d) pur (S1) ρ_{S1}=68%, (b, e) en présence de propan-2-ol (S2) ρ_{S2}=40% , (c, f) en présence d'acide trifluoroacétique (S3) ρ_{S2}=23% sous irradiation à 365 nm (260 mW.cm^{-2}).

Le propan-2-ol et l'acide trifluoroacétique n'accélèrent pas la réaction de photofragmentation. Le spectre d'émission des solutions S2 et avant irradiation (fig. 5.28 e, f) montre un déplacement bathochrome de 20 nm de la bande caractéristique du transfert de charge à 510 nm. L'intensité de fluorescence est aussi divisée par 5. Comme nous avons pu le voir

au chapitre 3.2.2, pour le composé Fluobenzyl, plus le solvant est polaire, plus le maximum d'émission est déplacé vers le rouge et plus le rendement quantique de fluorescence est faible (cyclohexane : λ_{em}^{max}=510 nm et ϕ_f=0,22 ; toluène : λ_{em}^{max}=590 nm et ϕ_f=0,08). Le déplacement du maximum d'émission et la diminution de l'intensité de fluorescence observés dans en présence de propan-2-ol et d'acide trifluoroacétique sont caractéristiques d'un milieu plus polaire. Le taux de conversion est d'ailleurs plus faible après 10 minutes d'irradiation (ρ_{S2}=40%, ρ_{S3}=23% et ρ_{S1}=68%). En présence d'acide trifluororacétique (S3), aux effets de la polarité du milieu s'ajoutent l'augmentation de l'absorbance au delà de 600 nm et l'apparition d'une turbidité. L'amine tBuNH photogénérée est protonée en milieu acide et précipite. L'absence de la formation de la bande à 380 nm en émission appartenant à l'espèce tBuNH est certainement le résultat de cette précipitation.

Le propan-2-ol et l'acide trifluoroacétique diminuent l'efficacité de photofragmentation en augmentant la polarité du milieu, mais en présence de cyclohexa-1,4-diène, le comportement est différent.

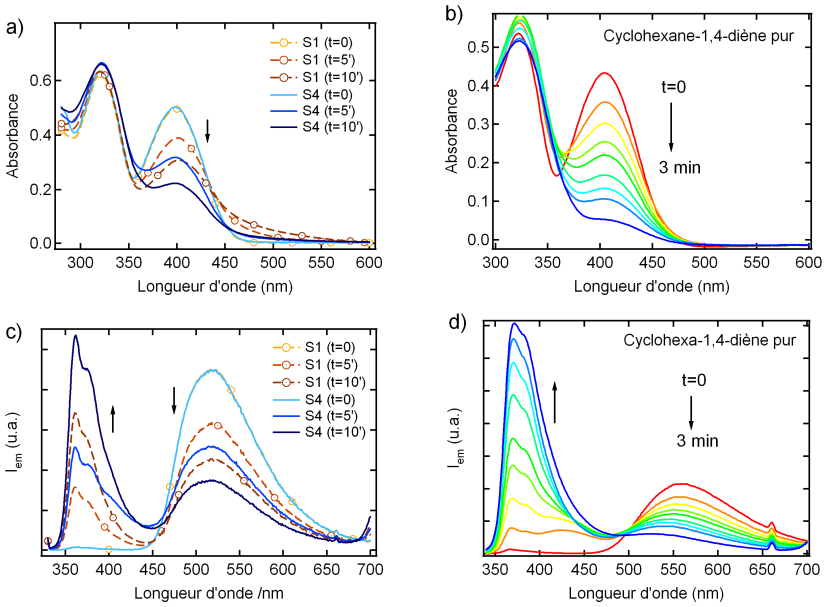


Figure 5.29: Evolution des spectres d'absorption et d'émission (λ_{exc}=330 nm) du composé Fluobenzyl en solution dans le cyclohexane : (a, c) pur (S1), en présence de cyclohexa-1,4-diène (S4) et (b, d) dans le cyclohexa-1,4-diène pur (S5) (2.10^{-5} mol.L^{-1}) sous irradiation à 365 nm (160 mW.cm^{-2}).

La figure 5.29 montre l'évolution conjointe des solutions S1 et S4. Très clairement, la solution S4 présente une conversion plus importante que la solution S1 (ρ_{S5}=54% et ρ_{S1}=37%). La forme des spectres n'est pas modifiée en absorption. En revanche en émission, on observe aux temps courts un épaulement vers 410 nm. La vitesse de photofragementation est considérablement augmentée pour une solution S5 du composé Fluo-

benzyl dans le cyclohexa-1,4-diène pur (fig. 5.29 b). En 3 minutes, la conversion est de 88%. Le rendement quantique de photoconversion est augmenté d'un ordre de grandeur par rapport à celui d'une solution dans le cyclohexane (Φ_r= 2,8.10^{-3}).

L'abstraction d'un atome d'hydrogène à l'état excité semble bien être l'étape cinétiquement déterminante.

Les résultats obtenus au cours de ces différentes expériences nous donnent diverses informations quant à la réactivité du composé Fluobenzyl pour la réaction de photofragementation. Nous allons établir par la suite une ébauche de schéma réactionnel.

5.2.3.4 Discussion

A partir des études que nous venons de décrire, nous pouvons déduire une amorce du schéma réactionnel de la photofragmentation observée.

La réaction de photoclivage du groupe *o*-nitrobenzyle n'est pas la réaction mise en jeu dans un premier temps. D'abord parce que le composé obtenu n'est pas le composé nitroso FluoFNO. Des calculs théoriques montrent une transition caractéristique du transfert de charge amino-nitroso à 422 nm, ce qui laisse supposer une émission au-delà de 420 nm ne correspondant pas à l'émission observée. L'amine secondaire tBuNH a été identifiée comme étant le photoproduit majoritaire. Néanmoins, la quantité obtenue est moitié moindre par rapport à celle attendue pour une photoréaction sans produit secondaire.

La phototransformation du motif *o*-nitrobenzyle en nitroso-benzaldéhyde implique une irradiation dans l'UV. Or des calculs TD-DFT (B3LYP 6-31G (d), phase gaz, Gaussian 03) effectués sur le composé Fluobenzyl montrent que la transition faisant intervenir le groupe benzylique HOMO-5 → LUMO centrée à 336 nm présente une force d'oscillateur très faible (f=9.10^{-4}). A l'opposé, cette transition pour l'acétate de 2-nitrobenzyle a lieu plus facilement grâce à une force d'oscillateur plus élevée (333 nm ; f=0,017). L'apparition d'acide acétique et du groupe aldéhyde résulte probablement de la phototransformation ultérieure du motif *o*-nitrobenzyle obtenu après photocoupure et génération de l'amine.

Cette transition n'est pas observée pour les composés Fluoester, FNO2 et HNO2 alors que l'irradiation à 365 nm à forte puissance génère bien une entité fluorescente dans le bleu. L'état excité responsable de la réaction de photofragmentation est plus probablement un état $n\pi^*$ de type amino-biphényles HOMO → LUMO+1 présentant une grande force d'oscillateur (f=0,602).

Une excitation dans le visible dans la bande à transfert de charge et dans l'UV dans la bande centrée sur les biphényles conduit à la même émission ($\lambda_{max}^{em}, \Phi_f, \tau_s$, superposition des spectres d'excitation et d'absorption). Un couplage parfait existe entre l'état S_1 à transfert de charge relatif à la transition amino-nitro et l'état S_2 relatif à la transition amino-biphényles. De ce fait, l'état réactif S_2 relaxe très facilement vers l'état S_1

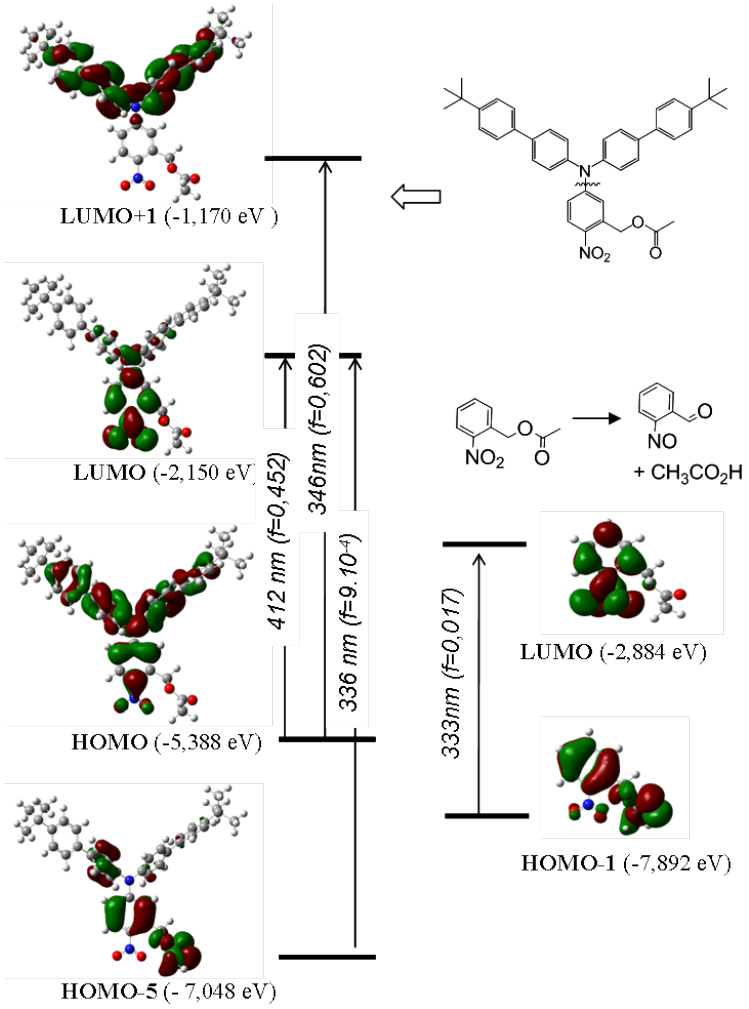


Figure 5.30: Enérgies et forces d'oscillateur calculées pour les composés Fluobenzyl et 2-nitrobenzyl acétate (DFT et TD-DFT B3LYP 6-31G (d), phase gaz). Les orbitales moléculaires impliquées sont représentées par des courbes d'isodensité électronique.

par conversion interne et ce dernier relaxe ensuite vers l'état fondamental par fluorescence (règle de Kasha). Par ailleurs, nous avons vu par des études de spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde que l'état à transfert de charge ICT amino-nitro était particulièrement stabilisé en solvant polaire. La diminution de la vitesse de réaction de photofragmentation observée dans les solvants polaires pourrait s'expliquer par un quenching de l'état excité S_2 par un transfert d'énergie vers l'état à transfert de charge ICT S_1. L'absence de réaction de photocoupure lors d'une excitation dans la bande à transfert de charge semble confirmer l'hypothèse selon laquelle l'état S_2 serait l'état excité réactif.

L'hypothèse selon laquelle la vitesse de réaction dépendrait de la capacité de l'état excité à extraire un atome d'hydrogène a été confirmée par les études menées avec le cyclohexa-1,4-diène. En milieu saturé en hydrogènes labiles (Fluobenzyl dans le cyclohexa-1,4-diène pur), la vitesse de photofragmentation est multipliée par 10 par rapport au cyclohexane. L'étape d'abstraction d'un hydrogène semble être l'étape cinétiquement déterminante. Cette grande capacité d'abstraction semble indiquer la participation d'un état excité triplet $n\pi^*$ qui peut être d'autant plus favorisée par la présence du groupe nitro [291, 292, 293]. Les hydrogènes du groupe benzylique du composé Fluobenzyl sont plus disponibles que ceux sur les autres structures. Ceci expliquerait la conversion plus rapide observée pour le composé Fluobenzyl.

5.2.4 Comportement à l'état solide

La réaction de photofragmentation n'est pas seulement limitée à la solution, mais peut aussi avoir lieu sur des films minces de composé pur amorphe.

Des films minces du composé Fluobenzyl, obtenus par dépôt à la tournette à partir de solution à 2% en masse dans le chloroforme ont été irradiés dans l'UV à forte puissance. Ces études ont été rendues possibles grâce à une collaboration avec Patrick Tauc et Robert Pansu, directeurs de recherches CNRS au LBPA et PPSM respectivement pour la microscopie confocale et l'imagerie de temps de vie de fluorescence.

Le film mince du composé Fluobenzyl est placé au plan focal d'un microscope confocal muni d'une détection de fluorescence et a été irradié dans l'UV au moyen d'un filtre passe-bande centré à 360 nm et de largeur de bande de 40 nm pendant 15 minutes. Des clichés ont été enregistrés à l'aide d'une caméra couleur à différents instants et montrent une variation importante de la fluorescence allant de l'orangé au bleu brillant 5.31. Après la transformation, la fluorescence peut être adressée à plus faible puissance sans réaction photochimique supplémentaire.

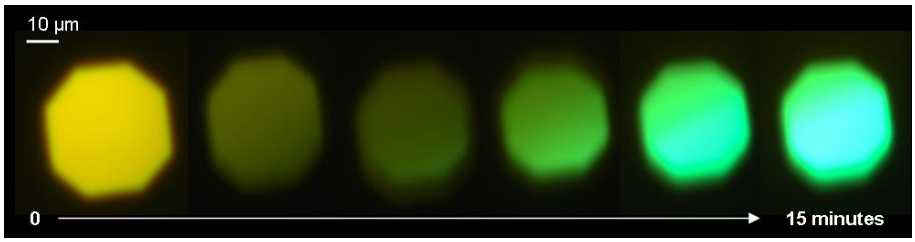


Figure 5.31: Clichés enregistrés au cours de l'irradiation par microscopie confocale de fluorescence d'un film mince du composé Fluobenzyl (λ_{exc}= [340-380 nm],λ_{em} >400 nm).

L'utilisation d'un diaphragme occultant une partie du faisceau d'irradiation a permis d'imprimer une zone fluorescente bleue qui contraste avec le jaune orangé des zones environnantes non exposées (fig. 5.32).

Une irradiation *in situ* et des mesures des spectres d'émission simultanées nous ont permis de déterminer le spectre d'émission des deux zones à l'aide d'un spectrofluorimètre relié à une fibre optique en sortie du microscope. Un maximum d'émission est détecté à 563 nm avant irradiation. Au cours de l'irradiation le maximum d'émission subit un déplacement hypsochrome jusqu'à 496 nm avec un épaulement à 453 nm. Ces spectres d'émission sont en accord avec les changements de couleur observés au cours de l'irradiation.

Nous pouvons voir ici une nouvelle technique de structuration de la fluorescence, non plus en intensité mais en énergie. Cette structuration n'est par ailleurs pas limitée à des

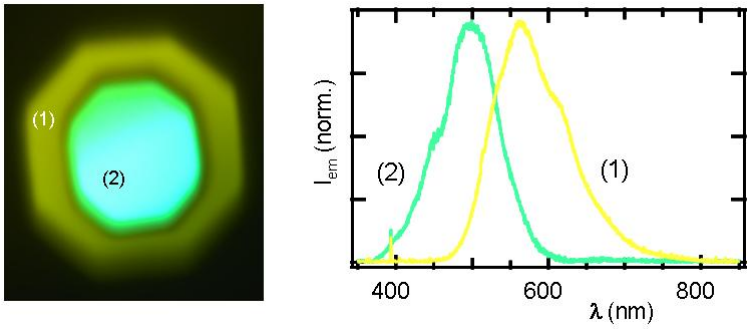


Figure 5.32: (a) Zone émettant dans le bleu obtenue après irradiation (2) (360 nm, 15 minutes) par microscopie confocale entourée d'une couronne non exposée émettant dans l'orange (1), (b) spectres d'émission des zones non-irradiée (1) et irradiée (2) (excitation à 343 nm).

motifs bicolores, la couleur de la zone irradiée résultant d'une balance entre le jaune initial et le bleu final, est elle-même fonction de la dose de photons absorbés.

La figure 5.31 montre bien l'évolution de la couleur au cours de l'irradiation. Nous notons cependant que l'intensité de fluorescence varie en passant par un minimum voire un état noir.

La couleur et l'intensité de fluorescence semblant dépendre de la dose de photons apportées, nous avons irradié un film mince du composé Fluobenzyl à 343 nm (P = 250 mW). L'intensité de fluorescence émise dépend de l'intensité lumineuse reçue, mais surtout, à forte puissance, l'avancement de la réaction photochimique suit le profil gaussien de l'intensité. Sur la figure 5.33, les profils d'intensité et de temps de vie de fluorescence de l'échantillon sont représentés en fonction de la durée d'irradiation.

Comme nous l'avions remarqué lors d'une irradiation homogène, le centre de la zone irradiée correspondant au maximum d'intensité de la lumière excitatrice, passe par un état non émissif bien visible [4'-9']. Les mesures effectuées simultanément en temps de vie de fluorescence montrent bien cet état noir. A t=1 minute, la réaction photochimique est à peine amorcée, l'espèce majoritaire émissive étant le composé Fluobenzyl avec un temps de vie de 1,2 ns. A t=10 minutes, un point lumineux apparaît au centre de la figure et devient plus lumineux. Le temps de vie mesuré est de 0,8 ns, nous indiquant que l'espèce incriminée est différente du composé Fluobenzyl.

En solution, la fluorescence n'évolue jamais jusqu'à un état noir. La couleur du signal d'émission varie graduellement de l'orangé au bleu-violet en passant par le rose et le blanc dans le toluène au cours de l'irradiation. Mais cette couleur provient de la combinaison des spectres d'émission du mélange des espèces fluorescentes excitées en solution. En phase solide, deux temps de vie sont clairement distingués sans temps de vie intermédiaire pou-

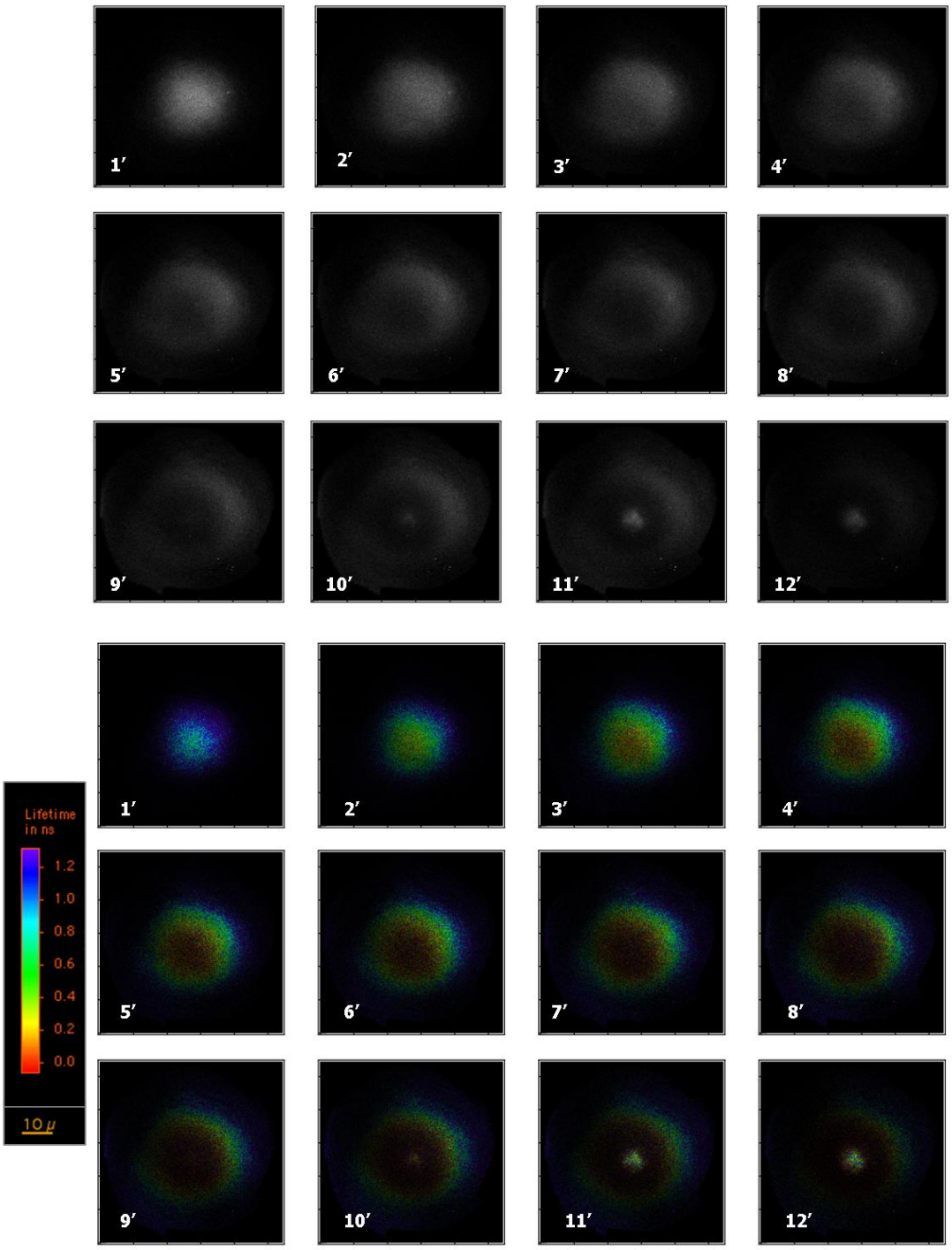


Figure 5.33: Image en intensité (en haut) et temps de vie (en bas) d'un film mince de composé Fluobenzyl excité par un profil gaussien à 343 nm (pulse : 150 ps (FWHM)). L'échelle des intensités est auto-ajustée pour chaque cliché.

vant indiquer un mélange de l'émission de fluorescence pour les espèces émissives toujours présentes Fluobenzyl et tBuNH.

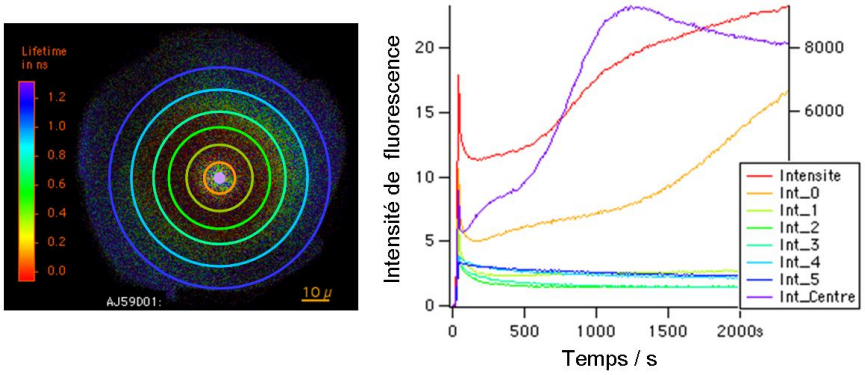


Figure 5.34: Profil d'intensité d'un film mince du composé Fluobenzyl (à gauche) et variation de l'intensité de fluorescence en fonction du temps au cours de l'irradiation (à droite) (λ_{exc}= 343 nm , P= 250 mW, λ_{em} >400 nm).

Sur la figure 5.34, on peut noter que l'intensité de fluorescence émise varie spatialement au cours du temps et est fonction de la puissance d'irradiation (cercles concentriques d'iso-intensité). Au centre de la tache, l'intensité décroît rapidement selon un profil exponentiel puis croît en suivant deux dynamiques bien distinctes. A partir de 1200 s, on commence à dégrader les espèces émissives par photoblanchiment. Le profil en intensité semble marquer trois temps : d'abord la disparition d'une espèce émissive [0 - 100 s], ensuite l'apparition d'une nouvelle espèce émissive avec une première dynamique [100 - 600 s] suivie d'une deuxième dynamique [600 - 1200 s]. Ces trois périodes se retrouvent sur le premier cercle (jaune) mais avec une échelle de temps dilatée (résultant d'une puissance d'irradiation moindre).

La différence nette entre les temps de vie observés avant irradiation et après 10 minutes d'irradiation semble prouver la formation d'une nouvelle espèce émissive distincte de Fluobenzyl initial.

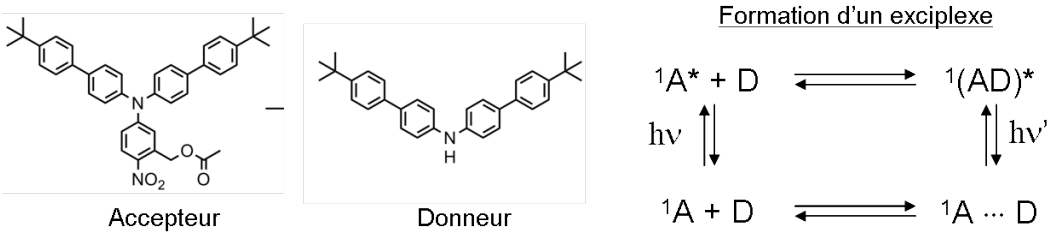


Figure 5.35: Schéma de formation d'un exciplexe entre les espèces Fluobenzyl et tBuNH responsable de l'état noir observé à l'état solide.

A l'état solide, le milieu est très concentré et peut subir des phénomènes de réabsorption de l'émission et de transfert d'énergie conduisant à une diminution de l'intensité de fluorescence. La génération du photoproduit pendant la première minute est en fait mise en évidence par la diminution de l'intensité du signal de fluorescence du composé Fluobenzyl au centre de la tache. Grâce au études effectuées en solution, le photoproduit majoritaire a été identifié comme étant l'amine secondaire tBuNH. Nous supposons que le photoproduit obtenu à l'état solide est le même.

Pour expliquer l'état noir observé en phase solide, nous avons supposé la formation d'un exciplexe entre les composés Fluobenzyl et tBuNH jouant respectivement le rôle d'accepteur et de donneur d'énergie ou d'électron. Ces deux entités formeraient à l'état excité un dimère non fluorescent qui à un certain avancement de la réaction serait favorisé du fait de la composition 1 : 1 du mélange à cet instant [4' - 9'] (fig. 5.35). Pour des temps d'irradiation plus grands, la composition du mélange ne favorise plus la formation de cet exciplexe et la quantité de composé Fluobenzyl est trop faible pour couper l'émission du composé tBuNH par effet de filtre interne.

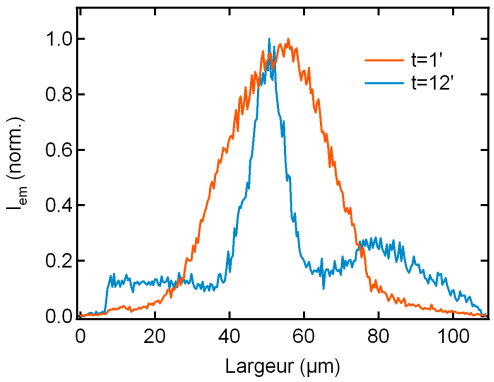


Figure 5.36: Profil de l'intensité selon un diamètre passant par le centre de la tache à 1 minute et 12 minutes d'irradiation.

D'après les profils d'intensité (fig. 5.36), on remarque que la largeur à mi-hauteur du spot est divisée par quatre en passant de l'émission du composé Fluobenzyl à celle du composé tBuNH.

Alors que l'état noir a disparu au niveau du centre, il se maintient au niveau de la couronne entraînant une restriction spatiale de l'émission. Une résolution quatre fois plus grande est atteinte grâce à l'utilisation d'un profil gaussien de l'irradiation.

Nous pouvons conclure qu'avec ce système, la fluorescence peut être structurée pour obtenir des motifs bicolores ou multicolores suivant la figure lumineuse et la dose de photon apportée au système.

5.3 Conclusion

Nous avons vu au cours de ce dernier chapitre deux méthodes tout optique de structuration de fluorescence.

Dans un premier temps, nous avons validé le concept de photostructuration de fluorescence à l'aide de dérivés azoïques et fluorescents. La topographie de la surface obtenue par AFM, les images obtenues par microscopie confocale en transmission et en émission coïncident et montrent que les zones de plus forte intensité de fluorescence correspondent aux zones d'accumulation des fluorophores. La réversibilité des structures a été démontrée. Les structures sont stables dans le temps, à température et lumière ambiantes et vis-à-vis de l'adressage par fluorescence. Elles peuvent être réinscrites de manière réversible.

Nous avons vérifié les effets des paramètres lumineux sur la formation des réseaux de surface. La polarisation +45°/-45° donne lieu à des réseaux de la plus grande amplitude ; plus la puissance d'irradiation est élevée, plus la vitesse de formation des réseaux est grande ; plus l'épaisseur du film est grande, plus l'amplitude des réseaux est grande.

L'introduction de l'espaceur de type anthryle que nous avons choisi pour son grand encombrement stérique a confirmé que le volume libre dégagé lors de l'isomérisation était un facteur important régissant la migration de matière photoinduite. Les composés AzoSp et AzoSpFluo comportant cet espaceur forment des réseaux de très grande amplitude soit de l'ordre de l'épaisseur du film ($\approx$ 300 nm pour des films de 300 nm d'épaisseur).

Les fluorophores dévéloppés initialement pour former des composés bifonctionnels présentent d'autres propriétés qui nous ont amenés à la photomodulation spectrale de fluorescence. Sous irradiation UV à forte puissance, une réaction de photofragmentation des fluorophores de type nitro a été mise en évidence. Cette réaction se manifeste par la modification des spectres d'absorption et d'émission et visuellement par le changement de couleur de l'émission, allant du jaune-orangé au bleu-violet dans le toluène en passant par le rose et le blanc. Le photoproduit majoritaire issu de la réaction de fragmentation du composé Fluobenzyl a été identifié comme étant l'amine secondaire tBuNH. Différentes études ont permis de cerner certains points influençant les cinétiques et la conversion de la réaction : l'abstraction d'un atome d'hydrogène par l'état excité semble être l'étape cinétiquement déterminante et la polarité croissante du solvant diminue la conversion par stabilisation de l'état excité.

La modulation de fluorescence en énergie est aussi observée à l'état solide. L'émission évolue du jaune-orangé au bleu-vert en passant par un état noir attribué à la formation d'un exciplexe entre le composé initial et le photoproduit.

Ce phénomène peut constituer une approche intéressante pour photomoduler la couleur émise.

Les systèmes proposés bifonctionnels et fluorescents ont montré leurs capacités à fournir des structures fluorescentes grâce à la lumière uniquement suivant deux approches : la structuration par modulation de l'intensité et la modulation de l'énergie.

Conclusions et Perspectives

Conclusions

Au cours de ce travail de thèse, des matériaux monomères amorphes bifonctionnels azoïques et fluorescents ont été élaborés et étudiés dans le but de former des structures fluorescentes par migration de matière photoinduite. De telles molécules ont été obtenues avec succès ainsi que les composés modèles azoïques et fluorescents correspondants.

Le caractère amorphe de ces matériaux, permis par la présence de groupes encombrants, a été mis en évidence par calorimétrie différentielle à balayage, avec l'existence de températures de transition vitreuse menant à des films amorphes stables. Il en résulte des films minces parfaitement homogènes et dénués de défauts cristallins par dépôt à la tournette.

Les propriétés spectroscopiques de ces composés ont été étudiées. Tous les composés azoïques et bifonctionnels sont parfaitement photochromes en solution dans le toluène et sous forme de films minces. L'introduction de nouveaux fragments sur les unités azoïques comme un espaceur visant à limiter des phénomènes de quenching de la fluorescence par l'unité azoïque et/ou une unité fluorescente ne modifie pas les propriétés de photochromisme. La réaction de photoisomérisation est caractérisée pour tous les composés photochromes présentant un fort transfert de charge par une diminution significative de leur absorbance autour de 470 nm. Les constantes de vitesse de la réaction de retour thermique ont pu être déterminées à partir d'un modèle de déclin exponentiel ou biexponentiel. Elles sont toutes du même ordre de grandeur en solution dans le toluène (k = 6-11 $.10^{-5}$ s^{-1}) et sous forme de films minces (k_1 = 2-4 .10−5 s^{-1} (95%), k_2 = 20-60 $.10^{-5}$ s^{-1} (5%)). Les rendements quantiques de photoconversion en solution dans le toluène ont été estimés à l'aide d'un programme de résolution numérique et sont similaires pour tous les composés (ϕ_{EZ}= 0,15 - 0,30 et ϕ_{ZE}= 0,6 - 0,7 déterminés pour λ_{exc}= 488 nm).

Les études en fluorescence stationnaire et résolue en temps ont montré que le bras fonctionnalisable situé en position *méta* du groupe amino des fluorophores impliquant la 4-nitro-triphénylamine comme squelette de base n'influençait que très faiblement les propriétés d'émission. L'effet capto-datif des composés est largement conservé et se manifeste par un solvatochromisme important de l'émission. Le déplacement de Stokes augmente avec la polarité du solvant. Il est de l'ordre de 120 nm (5570 cm^{-1}) dans le cyclohexane et de 200 nm (8330 cm^{-1}) dans le toluène. Quelques légères variations sont observées entre les composés au niveau de leurs maxima d'émission, de leurs rendements quantiques de fluorescence et de leurs durées de vie à l'état excité. La détermination des constantes de vitesse de relaxation radiative k_r a montré que la fluorescence intrinsèque du squelette générique FNO2 n'est pas influencée par le groupe en position *méta* du groupe amino et valide le

choix stratégique de ces structures. L'introduction d'un espaceur entre l'unité azoïque et l'unité fluorescente pour éloigner spatialement les deux chromophores et ainsi limiter les transferts d'énergie de l'unité fluorescente vers l'unité azoïque est efficace. Le composé AzoFluo (sans espaceur) présente une extinction de fluorescence quasi-totale alors que le composé AzoSpFluo (avec espaceur) est clairement fluorescent. Malgré un rendement quantique de fluorescence du composé modèle Fluoester égal à 0,3 dans le cyclohexane et à 0,08 dans le toluène, le composé AzoSpFluo est moins fluorescent dans le cyclohexane que dans le toluène (0,007 contre 0,01 respectivement). Cette différence de comportement s'explique par le plus grand recouvrement spectral entre la bande d'absorption du dérivé azoïque et la bande d'émission du fluorophore en solution dans le cyclohexane, plus décalée vers les hautes énergies.

Pour tenter de comprendre les mécanismes de transfert d'énergie sous-tendant l'extinction de fluorescence observée pour les composés bifonctionnels, nous avons mené des expériences de spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde. Les composés modèles azoïques et fluorescents ont d'abord été étudiés pour établir des modèles photophysiques sur lesquels nous nous sommes appuyés pour interpréter le comportement complexe des composés bifonctionnels. Pour les composés azoïques, nous en avons déduit un schéma cinétique en trois stades débutant par l'excitation dans la bande à transfert de charge de l'état S_2 $^1(\pi,\pi^*)$ qui relaxe très rapidement (<0,1 ps) vers l'état S_1 $^1(n,\pi^*)$ par conversion interne. Ce dernier état excité évolue vers l'intersection conique pour relaxer vers un niveau vibrationnel élevé de l'état fondamental S_0 (1,2 ps). L'état fondamental subit une relaxation vibrationnelle en 4,5 ps. L'étude des composés fluorescents excités à 400 nm conduit à un état à transfert de charge intramoléculaire (ICT) qui évolue en 10-30 ps vers un état distordu de type TICT, où le groupe nitro se situe dans un plan orthogonal au plan du cycle aromatique impliqué dans le transfert de charge. Cet état relaxe ensuite avec une durée de vie similaire au temps de vie de fluorescence obtenu par mesure du déclin de fluorescence. Les dynamiques de l'état excité des composés bifonctionnels présentent à la fois les traits caractéristiques de l'unité azoïque et de l'unité fluorescente. Sans espaceur (AzoFluo), un transfert d'énergie a lieu de l'état TICT émissif vers l'état S_1 de l'unité azoïque alors qu'avec l'espaceur (AzoSpFluo), l'état TICT émissif se désexcite par fluorescence.

Les matériaux azoïques et fluorescents forment très facilement des réseaux de surface sous irradiation interférentielle avec une efficacité fonction de la polarisation et de la puissance des faisceaux interférants. La polarisation+45°/-45° offre les meilleurs résultats par rapport à la vitesse de formation et l'amplitude des réseaux. Pour les dérivés azoïques comportant l'espaceur encombrant de type triptycényle, le volume libre environnant les unités azoïques et le volume libre créé lors de la photoisomérisation sont plus importants,

ce qui facilite la migration des molécules grâce à un mécanisme coopératif. Des structures fluorescentes réversibles ont pu être obtenues par migration de matière photoinduite du composé bifonctionnel AzoSpFluo sous irradiation interférentielle. Une correspondance parfaite de la période spatiale est observée en topographie, en transmission et en émission de fluorescence. Les zones les plus émissives correspondent aux zones d'accumulation en fluorophores tractés par les unités azoïques. Les structures sont stables dans le temps, à température et lumière ambiantes et leur écriture est parfaitement réversible. La lecture par fluorescence des réseaux inscrits n'altère pas leur qualité en raison de la faible puissance de la lumière excitatrice et du caractère isotrope et de faible énergie de la lumière émise.

Sous irradiation UV à forte puissance, une réaction de photofragmentation des fluorophores de type nitro a été mise en évidence. Cette réaction se manifeste par le changement de couleur de l'émission sous irradiation évoluant du jaune-orangé au bleu-violet pour une solution du composé Fluobenzyl dans le toluène. Différentes études ont permis de cerner certains paramètres influençant les cinétiques et la conversion de la réaction : l'abstraction d'un atome d'hydrogène par l'état excité semble être l'étape cinétiquement déterminante et la polarité élevée du solvant diminue largement la conversion par stabilisation de l'état excité. La modulation spectrale de la fluorescence a aussi été observée à l'état solide. L'émission évolue du jaune-orangé au bleu-vert en passant par un état noir attribué à la formation d'un exciplexe et éventuellement d'un transfert d'électron à l'état excité entre le composé initial comportant un groupe nitro électro-attracteur et le photoproduit électro-donneur. Ce phénomène peut constituer une approche intéressante de photomodulation de la couleur de l'émission.

Deux approches de structuration de la fluorescence ont été développées : soit par la modulation de l'intensité de fluorescence émise, soit par la modulation de l'énergie.

Perspectives

Si le concept de modulation de fluorescence par migration photoinduite de molécules fluorescentes liées à des unités azoïques a été validé, le contraste en intensité émise demeure encore à être amélioré entre les zones d'accumulation et de déplétion de la matière. La voie la plus intuitive, secondée par des résultats préliminaires, nous amène à envisager la conception de fluorophores émettant à une énergie plus décalée dans le rouge et dénués de groupes nitro, connus pour désactiver partiellement la fluorescence par croisement intersystème. Il s'agirait alors de remplacer ce groupe nitro par un groupe plus électro-attracteur, de type dicyanovinylène, pour accroître le rendement quantique de fluorescence et disposer d'un état à transfert de charge émettant à plus basse longueur d'onde.

La découverte d'une réactivité photochimique spécifique de dérivés nitrés de la triphénylamine, conduisant à des modulations de la couleur émise sous irradiation UV, nous amène à nous

interroger sur la véritable nature de l'état réactif et le mécanisme mis en jeu. Des calculs théoriques comparatifs entre les dérivés composés permettraient de rationaliser l'influence de paramètres intrinsèques (structure du composé) et extrinsèques (polarité et proticité du solvant) sur la réactivité et d'en déduire les structures optimales pour réduire les temps de réaction. Enfin, l'existence de composés présentant différents spectres d'émission en fonction de leur état d'agrégation en phase solide nous invitera à nous pencher plus attentivement sur l'agencement des molécules et la résolution des structures.

Ces études nous permettront d'interpréter les nouvelles propriétés photophysiques qui ne manqueront pas d'émerger dès lors que nous intéresserons à la fabrication de nanoparticules organiques fluorescentes, très prisées dans le domaine du marquage biochimique ou de la photonique.

Bibliographie

[1] M.H. Deniel, D. Lavabre, and J.C. Micheau. *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds : Volume 2 : Physicochemical Studies, Biological Applications, and Thermochromism*, chapter 3. John C. Crano and Robert J. Guglielmetti ; Kluwer Academic / Plenum Publisher, 1999.

[2] Y. Ofir, I.W. Moran, C. Subramani, K.R. Carter, and V.M. Rotello. Nanomimprint litography for functional three-dimensional patterns. *Advanced Materials*, DOI : 10.1002/adma.200904396, 2010.

[3] K.R. Jhaveri, M. Beinhoff, C.J. Hawker, K.R. Carter, and D.Y. Sogah. Chain-end functionalized nanopatterned polymer brushes grown via in situ nitroxide free radical exchange. *ACS Nano*, 2(4) :719–727, 2008.

[4] I.W. Moran, K.R. Jhaveri, and K.R. Carter. Patterned layers of a semiconducting polymer via imprinting and microwave-assisted grafting. *Small*, 4(8) :1176–1182, 2008.

[5] T.A. von Werne, D.S. Germack, E.C. Hagberg, V.V. Sheares, C.J. Hawker, and K.R. Carter. A versatile method for tuning the chemistry and size of nanoscopic features by living free radical polymerization. *Journal of the American Chemical Society*, 125(13) :3831–3838, 2003.

[6] M. Beinhoff, A.T. Appapillai, L.D. Underwood, J.E. Frommer, and K.R. Carter. Patterned polyfluorene surfaces by functionalization of nanoimprinted polymeric features. *Langmuir*, 22(6) :2411–2414, 2006.

[7] F. Romanato, M. Tormen, L. Businaro, L. Vaccari, T. Stomeo, A. Passaseo, and E. Di Fabrizio. X-ray lithography for 3D microfluidic applications. *Microelectronic Engineering*, 73-74 :870–875, 2004.

[8] J.-S. Yu, S. Kang, S.B. Yoon, and G. Chai. Fabrication of ordered uniform porous carbon networks and their application to a catalyst supporter. *Journal of the American Chemical Society*, 124(32) :9382–9383, 2002.

[9] S. Zhang, L. Chen, S. Zhou, D. Zhao, and L. Wu. Facile synthesis of hierarchically ordered porous carbon via in situ self-assembly of colloidal polymer and silica spheres and its use as a catalyst support. *Chemistry of Materials*, 22(11) :3433–3440, 2010.

[10] S. Kitagawa, R. Kitaura, and S.-I. Noro. Functional porous coordination polymers. *Angewandte Chemie International Edition*, 43(18) :2334–2375, 2002.

[11] G. Férey. Hybrid porous solids : past, present, future. *Chemical Society Reviews*, 37(1) :191–214, 2008.

[12] S. Galli, N. Masciocchi, V. Colombo, A. Maspero, G. Palmisano, F.J. Lopez-Garzon, M. Domingo-Garcia, I. Fernandez-Morales, E. Barea, and J.A.R. Navarro. Adsorption of harmful organic vapors by flexible hydrophobic bis-pyrazolate based mofs. *Chemistry of Materials*, 22(5) :1664–1672, 2010.

[13] R.S. Kane, S. Takayama, E. Ostuni, D.E. Ingber, and G.M. Whitesides. Patterning proteins and cells using soft lithography. *Biomaterials*, 20(23–24) :2363–2376, 1999.

[14] M. Martina, G. Subramanyam, J.C. Weaver, D.W. Hutmacher, D.E. Mose, and S. Valiyaveettil. Developing macroporous bicontinuous materials as scaffolds for tissue engineering. *Advanced Functional Materials*, 26(28) :5609–5616, 2005.

[15] Y. Liu, S. Sun, S. Singha, M.R. Cho, and R.J. Gordon. 3D femtosecond laser patterning of collagen for directed cell attachment. *Biomaterials*, 26(22) :4597–4605, 2005.

[16] R.A. Brown, M. Wiseman, C.B. Chuo, U. Cheema, and S.N. Nazhat. Ultrarapid engineering of biomimetic materials and tissues : fabrication of nano- and microstructures by plastic compression. *Advanced Functional Materials*, 15(11) :1762–1770, 2005.

[17] C Brücker, J. Spatz, and W. Schröder. Feasability study of wall shear stress imaging using microstructured surfaces with flexible micropillars. *Experiment in Fluids*, 39(2) :464–474, 2005.

[18] M. Matsusaki, M. Omichi, K. Kadowaki, B.H. Kim, S.O. Kim, I. Maruyama, and M. Akashi. Protein nanoarrays on highly-oriented lamellar surface. *Chemical Communications*, 46(11) :1911–1913, 2010.

[19] S. Varma, J. McLachlan, A.M. Leclair, B.C. Galarreta, P.R. Norton, and F. Lagugné-Labarthet. Positionally controlled growth of cells using a cytophobic fluorinated polymer. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 396(3) :1159–1165, 2010.

[20] C. Simon, J.C. Palmaz, and E.A. Sprague. Influence of topography on endothelialization of stents : clues for new designs. *Journal of long-term effects of medical implants*, 10(1–2) :143–151, 2000.

[21] S. Fujita, D. Ono, M. Ohshima, and H. Iwata. Supercritical CO_2-assisted embossing for studying cell behaviour on microtextured surfaces. *Biomaterials*, 29(34) :4494–4500, 2008.

[22] J. Genzer and K. Efimenko. Recent developments in superhydrophobic surfaces and their relevance to marine fouling : a review. *Biofouling*, 22(5) :339–360, 2006.

[23] M.E. Calllow, Jennings A.R., Brennan A.B., C.E. Seegert, Gibson A., L. Wilson, A. Feinberg, R. Baney, and J.A. Callow. Microtopographic cues for settlement of zoospores of the green fouling alga *Enteromorpha*. *Biofouling*, 18(3) :237–245, 2002.

[24] N.L. Rosi and C.A. Mirkin. Nanostructures in biodiagnostics. *Chemical Reviews*, 105(4) :1547–1562, 2005.

[25] E.A. Josephs and T. Ye. Nanoscale positioning of individual DNA molecules by an atomic force microscope. *Journal of the American Chemical Society*, DOI : 10.1021/ja1039677, 2010.

[26] E. Phizicky, P.I.H. Bastiaens, H. Zhu, M. Snyder, and S. Fields. Protein analysis on a proteomic scale. *Nature*, 422 :208–215, 2003.

[27] K. Kuwabara, M. Ogino, S. Motowaki, and A. Miyauchi. Fluorescence measurements of nanopillars fabricated by high-aspect-ratio nanoprint technology. *Microelectron. Eng.*, 73–74 :752–756, 2004.

[28] J.M. Torres, C.M. Stafford, and B.D. Vogt. Elastic modulus of amorphous polymer thin films : Relationship to the glass transition temperature. *ACS Nano*, 3(9) :2677–2685, 2009.

[29] L.J. Gibson and M.F. Ashby. *Cellular solids : structure & properties.* Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1997.

[30] H.N.G. Wadley. Multifunctional periodic cellular metals. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, 364(1838) :31–68, 2006.

[31] A. Jacobsen, W. Barvosa-Carter, and S. Nutt. Micro-scale truss structures formed from self-propagating photopolymer waveguides. *Advanced Materials*, 19(22) :3892–3896, 2007.

[32] M.F. Ashby. The properties of foams and lattices. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, 364(1838) :15–30, 2006.

[33] V.S. Deshpande and N.A. Fleck. Collapse of truss core sandwich beams in 3-point bending. *International Journal of Solids and Structures*, 38(36–37) :6275–6305, 2001.

[34] A. del Campo and E. Arzt. Fabrication approaches for generating complex micro- and nanopatterns on polymeric surfaces. *Chemical Reviews*, 108(3) :911–945, 2008.

[35] A.B.D. Cassie and S. Baxter. Wettability of porous surfaces. *Transactions of the Faraday Society*, 40(1) :546–551, 1944.

[36] R.N. Wenzel. Resistance of solid surfaces to wetting by water. *Industrial & Engineering Chemistry*, 28(8) :988–994, 1936.

[37] E. Menard, M.A. Meitl, Y. Sun, J.-U. Park, D.J.-L. Shir, Y.-S. Nam, S. Jeon, and J.A. Rogers. Micro- and nanopatterning techniques for organic electronic and optoelectronic systems. *Chemical Reviews*, 107(4) :1117–1160, 2007.

[38] S.R. Forrest. The path to ubiquitous and low-cost organic electronic appliances on plastic. *Nature*, 428 :911–918, 2004.

[39] G. Gelinck, P. Heremans, K. Nomoto, and T.D. Anthopoulos. Organic transistors in optical displays and microelectronic applications. *Advanced Materials*, DOI : 101002/adma.20093559, 2010.

[40] S.L. Hellstrom, R.H. Jin, R.M. Stoltenberg, and Z. Bao. Driving high-performance n- and p-type organic transistors with carbon nanotube/conjugated polymer composite electrodes patterned directly from solution. *Advanced Materials*, DOI : 10.1002/adma.201001435, 2010.

[41] www.inphase-technologies.com.

[42] F. del Monte, O. Martínez, J. Rodrigo, M. Calvo, and P. Cheben. A volume holographic sol-gel material with large enhancement of dynamic range by incorporation of high refractive index species. *Advanced Materials*, 18(15) :2014–2017, 2006.

[43] R. Castagna, F. Vita, D.E. Lucchetta, L. Criante, and F. Simoni. Superior-performance polymeric composite materials for high-density optical data storage. *Advanced Materials*, 21(5) :589–592, 2009.

[44] S. Kawata and Y. Kawata. Three-dimensional optical data storage using photochromic materials. *Chemical Reviews*, 100(5) :1777–1788, 2000.

[45] W. Yuan, L. Sun, H. Tang, Wen Y., G. Jiang, W. Huang, L. Jiang, Y. Song, H. Tian, and D. Zhu. A novel thermally stable spironaphthoxazine and its application in rewritable high density optical data storage. *Advanced Materials*, 17(2) :156–160, 2005.

[46] F. Li, J. Zhuang, G. Jiang, H. Tang, A. Xia, L. Jiang, Y. Song, Y. Li, and D. Zhu. A rewritable optical data storage material systeme by [2+2] photocycloreversion-photocycloaddition. *Chemistry of Materials*, 20(4) :1194–1196, 2008.

[47] S. Wang, M.-S. Choi, and S.-H. Kim. Bistable photoswitching in poly(N-isopropylacrylamine) with spironaphtoxazine hydrogel for optical data storage. *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 198(2–3) :150–155, 2008.

[48] C.C. Corredor, Z.-L. Huang, and K.D. Belfield. Two-photon 3D optical data storage via fluorecsence modulation of an efficient fluorene dye by a photochromic diarylethene. *Advanced Materials*, 18(21) :2910–2914, 2006.

[49] H.H. Pham, I. Gourevich, J.K. Oh, J.E.N. Jonkan, and E. Kumacheva. A multi-dye nanostructured material for optical data storage and security data encryption. *Advanced Materials*, 16(6) :516–520, 2004.

[50] S. Kinoshita and S. Yoshioka. Structural colors in nature : The role of regularity and irregularity in the structure. *ChemPhysChem*, 6(8) :1442–1459, 2005.

[51] P. Vukusic and J.R. Sambles. Photonic structures in biology. *Nature*, 424 :852–855, 2003.

[52] www.loreal.fr. *Colorless Color*.

[53] X.-M. Zhao, S.P. Smith, S.J. Waldman, G.M. Whitesides, and M. Prentiss. Demonstration of waveguide couplers fabricated using microtransfer molding. *Applied Physics Letters*, 71(8) :1017–1019, 1997.

[54] Y. Li, D. Chen, and C. Yang. Sub-microns period grating couplers fabricated by silicon mold. *Optics& Laser Technology*, 33(8) :623–626, 2001.

[55] S.W. Ahn, K.D. Lee, D.H. Kim, and S.S. Lee. Polymeric wavelength filter based on a bragg grating using nanoimprint technique. *IEEE Photonics Technology Letters*, 17(10) :2122–2124, 2005.

[56] H. Rabbani-Haghighi, S. Forget, S. Chénais, S. Siove, M.-C. Castex, and E. Ishow. Laser operation in nondoped thin ?lms made of a small-molecule organic red-emitter. *Applied Physics Letters*, 95 :033305, 2009.

[57] W. Graupner, G. Leising, G. Lanzani, M. Nisoli, S. De Silvestri, and U. Scherf. Femtosecond relaxation of photoexcitations in a poly(para-phenylene)-type ladder polymer. *Physical Review Letters*, 76(5) :847–850, 1996.

[58] M. Berggren, A. Dodadalapur, R.E. Slusher, A. Timko, and O. Nalamasu. Organic solid-state lasers with imprinted gratings on plastic substrates. *Applied Physics Letters*, 72(4) :410–411, 1998.

[59] T. Kobayashi, Y. Kanamori, and K. Hane. Surface laser emission from solid polymer dye in a guided mode resonant grating filter structure. *Applied Physics Letters*, 87 :151106, 2005.

[60] T. Kavc, G. Langer, W. Kern, G. Kranzelbinder, E. Toussaere, G.A. Turnbull, I.D.W. Samuel, K.F. Iskra, T. Neger, and A. Pogantsch. Index and relief gratings in polymer films for organic distributed feedback lasers. *Chemistry of Materials*, 14(10) :4178–4185, 2002.

[61] M. Gaal, C. Gadermaier, H. Plank, E. Moderegger, A Pogantsch, G. Leising, and E. List. Imprinted conjugated polymer laser. *Advanced Materials*, 15(14) :1165–1167, 2003.

[62] J.R. Lawrence, G.A. Turnbull, and I.D.W. Samuel. Polymer laser fabricated by a simple micromolding process. *Applied Physics Letters*, 82(23) :4023, 2003.

[63] B. Dubik, S. Koth, J. Nowak, and M. Zajac. Hybrid lens with corrected spherochromatic aberration. *Optics& Laser Technology*, 27(5) :315–319, 1995.

[64] S. Walheim, E. Schäffer, J. Mlynek, and U. Steiner. Nanophase-separated polymer films as high-performance antireflection coatings. *Science*, 283 :520–522, 1999.

[65] P.B Clapham and M.C. Hutley. Reduction of lens reflexion by the "moth eye" principle. *Nature*, 244 :281–282, 1973.

[66] K. Choi, S.H. Park, Y.M. Song, T.L. Lee, C.K. Hwangbo, H. Yang, and H.S. Lee. Nano-tailoring the surface structure for the monolithic high-performance antireflection polymer film. *Advanced Materials*, DOI : 10.1002/adma.201001678, 2010.

[67] Y.H. Song, E.S. Choi, J.S. Yu, and Y.T. Lee. Light-extraction enhancement of red algainp light-emitting diodes with antireflective subwavelength structures. *Optics Express*, 17(23) :20991–20997, 2009.

[68] J. Zhu, C.-M. Hsu, Z. Yu, S. Fan, and Y. Cui. Nanodome solar cells with efficient light management and self-cleaning. *Nano Letters*, 10(6) :1979–1984, 2010.

[69] Y. Li, F. Li, J. Zhang, C. Wang, S. Zhu, and H. Yu. Improved light extraction efficiency of white organic light-emitting devices by biomimetic antireflective surfaces. *Applied Physics Letters*, 96(15) :153305, 2010.

[70] J.M. Lehn. Perspectives in supramolecular chemistry - from molecular recognition towards molecular information processing and self-organization. *Angewandte Chemie International Edition*, 29(11) :1304–1319, 1990.

[71] Y. Yamamoto, T. Fukushima, Y. Suna, N. Ishii, A. Saeki, S. Seki, S. Tagawa, M. Taniguchi, T. Kawai, and T. Aida. Photoconductive coaxial nanotubes of molecularly connected electron donor and acceptor layers. *Science*, 314 :1761–1764, 2006.

[72] G.A. Ozin and S.M. Yang. The race for the photonic chip : Colloidal crystal assembly in silicon wafers. *Advanced Functional Materials*, 11(2) :95–104, 2001.

[73] M.J. Fasolka and A.M. Mayes. Block copolymer thin films : Physics and applications. *Annual Review of Materials Research*, 31 :323–355, 2001.

[74] G. Krausch and R. Magerle. Nanostructured thin films via self-assembly of block copolymers. *Advanced Materials*, 14(21) :1579–1583, 2002.

[75] C.B. Murray, C.R. Kagan, and M.G. Bawendi. Synthesis and characterization of monodisperse nanocrystals and close-packed nanocrystal assemblies. *Annual Review of Materials Research*, 30 :545–610, 2000.

[76] S.H. Sun, C.B. Murray, . Weller, L. Folks, and A. Moser. Monodisperse fept nanoparticles and ferromagnetic fept nanocrystal superlattices. *Science*, 287 :1989–1992, 2000.

[77] A.V. Ruzette and L. Leibler. Block copolymers in tomorrow's plastics. *Nature Materials*, 4 :19–31, 2005.

[78] B.D. Gates, Q. Xu, M. Stewart, D. Ryan, C.G. Willson, and G.M. Whitesides. New approaches to nanofabrication : molding, printing, and other techniques. *Chemical Reviews*, 105(4) :1171–1196, 2005.

[79] R. van Hameren, P. Schon, A.M. van BUUL, J. Hoogboom, S.V. Lazarenko, J.W. Gerritsen, H. Engelkamp, P.C.M. Christianen, H.A. Heus, J.C. Maan, T. Rasing, S. Speller, A.E. Rowan, J.A.A.W. Elemans, and R.J.M. Nolte. Macroscopic hierarchical surface patterning of porphyrin trimers via self-assembly and dewetting. *Science*, 314 :1433–1436, 2006.

[80] L. Schmidt-Mende, A. Fechtenkötter, K. Müllen, E. Moons, R.H. Friend, and J.D. MacKenzie. Self-organized discotic liquid crystals for high-efficiency organic photovoltaics. *Science*, 293 :1119–1122, 2001.

[81] S.O. Kim, H.H. Solak, M.P. Stoykovich, N.J. Ferrier, J.J. DePablo, and P.F. Nealey. Epitaxial self-assembly of block copolymers on lithographically defined nanopatterned substrates. *Nature*, 424 :411–414, 2003.

[82] J.Y. Cheng, D.P. Sanders, H.D. Truong, S. Harrer, A. Friz, S. Holmes, M. Colburn, and W.D. Hinsberg. Simple and versatile methods to integrate directed self-assembly with optical lithography using a polarity-switched photoresist. *ACS Nano*, DOI : 10.1021/nn100686v, 2010.

[83] A. Bolognesi, F. Galotti, J. Moreau, U. Giovanella, W. Porzio, G. Scavia, and F. Bertini. Unsoluble ordered polymeric pattern by breath figure approach. *Journal of Materials Chemistry*, 20(8) :1483–1488, 2010.

[84] M. Wei, L. Fang, J. Lee, S. Somu, X. Xiong, C. Barry, A. Busnaina, and J. Mead. Directed assembly of polymer blends using nanopatterned templates. *Advanced Materials*, 21(7) :794–798, 2009.

[85] T. Nakanishi. Supramolecular soft and hard materials based on self-assembly algorithms of alkyl-conjugated fullerenes. *Chemical Communications*, 46(20) :3425–3436, 2010.

[86] S.Y. Chou, P.R. Krauss, and P.J. Renstrom. Imprint of sub-25 nm vias and trenches in polymers. *Applied Physics Letters*, 67(21) :3114–3116, 1995.

[87] M. Colburn, S. Johnson, M. Stewart, S. Damle, T.C. Bailey, M. Choi, B. Wedlake, T. Michaelson, S.V. Sreenivasan, J. Ekerdt, and C.G. Willson. Step and flash imprint lithography : a new approach to high-resolution printing. *SPIE-International Society for Optical Engineering*, 3676 :379–389, 1999.

[88] E. Kim, Y. Xia, and G.M. Whitesides. Polymer microstructures formed by moulding in capillaries. *Nature*, 376 :581–584, 1995.

[89] E. Kim, Y. Xia, X.M. Zhao, and G.M. Whitesides. Solvent-assisted microcontact molding : A convenient method for fabricating three-dimensional structures on surfaces of polymers. *Advanced Materials*, 9(8) :651–654, 1997.

[90] Y. Xia, E. Kim, X.-M. Zhao, J.A. Rogers, M. Prentiss, and G.M. Whitesides. Complex optical surfaces formed by replica molding against elastomeric masters. *Science*, 273 :347–349, 1996.

[91] Y. Xia, J.J. McClelland, R. Gupta, D. Qin, X.M. Zhao, L.L. Sohn, R.J. Celotta, and G. M. Whitesides. Replica molding using polymeric materials : A practical step toward nanomanufacturing. *Advanced Materials*, 9(2) :147–149, 1997.

[92] M.D. Austin, H. Ge, W. Wu, M. Li, Z. Yu, D. Wasserman, S.A. Lyon, and S.Y. Chou. Fabrication of 5 nm linewidth and 14 nm pitch features by nanoimprint lithography. *Applied Physics Letters*, 84(26) :5299, 2004.

[93] C.M. Sotomayor Torres, S. Zankovych, J. Seekamp, A.P. Kam, C. Clavijo Cedeno, T. Hoffmann, J. Ahopelto, F. Reuther, K. Pfeiffer, G. Bleidiessel, G. Gruetzner, M.V. Maximov, and B. Heidari. Nanoimprint lithography : an alternative nanofabrication approach. *Materials Science and Engineering : C*, 23(1–2) :23–31, 2003.

[94] T. Makela, T. Haatainen, J. Ahopeito, and H. Isotalo. Imprinted electrically conductive patterns from a polyaniline blend. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 19(2) :487, 2001.

[95] T. Haatainen and J. Ahopelto. Pattern transfer using step & stamp imprint lithography. *Physica Scripta*, 67(4) :357, 2003.

[96] H. Tan, A. Gilbertson, and S.Y. Chou. Roller nanoimprint lithography. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 16(6) :3926, 1998.

[97] A. Kumar, N.L. Abbott, H.A. Biebuyck, and G.M. Kim, E. ans Whitesides. Patterned self-assembled monolayers and meso-scale phenomena. *Accounts of Chemical Research*, 28(5) :219–226, 1995.

[98] S.D. Schuetter, G.A. Dicks, G.F. Nellis, R.L. Engelstad, and E.G. Lovell. Controlling imprint distortions in step-and-flash imprint lithography. *Journal of Vacuum Science& Technology B*, 22(6) :3312, 2004.

[99] D.J. Resnick, W.J. Dauksher, D. Mancini, K.J. Nordquist, T.C. Bailey, S. Johnson, N. Stacey, J.G. Ekerdt, C.G. Willson, S.V. Sreenivasan, and N. Schumaker. Imprint lithography for integrated circuit fabrication. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 21(6) :2624, 2003.

[100] Y. Xia and G.M. Whitesides. Soft lithography. *Angewandte Chemie International Edition*, 37(5) :550–576, 1998.

[101] M. Geissler and Y. Xia. Patterning : Principles and some new developments. *Advanced Materials*, 16(15) :1249–1269, 2004.

[102] P. Innocenzi, T. Kidchob, P. Falcaro, and M. Takahashi. Patterning techniques for mesostructured films. *Chemistry of Materials*, 20(3) :607–614, 2008.

[103] X.D. Huang, L.R. Bao, X. Cheng, L.J. Guo, S.W. Pang, and A.F. Yee. Reversal imprinting by transferring polymer from mold to substrate. *Journal of Vacuum Science& Technology B*, 20(6) :2872, 2002.

[104] J.C. Love, L.A. Estroff, J.K. Kriebel, R.G. Nuzzo, and G.M. Whitesides. Self-assembled monolayers of thiolates on metals as a form of nanotechnology. *Chemical Reviews*, 105(4) :1103–1170, 2005.

[105] T.B. Liu, C. Burger, and B. Chu. Nanofabrication in polymer matrices. *Progress in Polymer Science*, 28(1) :5–26, 2003.

[106] S.J. Hurst, E.K. Payne, L. Qin, and C.A. Mirkin. Multisegmented one-dimensional nanorods prepared by hard-template synthetic methods. *Angewandte Chemie International Edition*, 45(17) :2672–2692, 2006.

[107] G.M. Wallraff and W.D. Hinsberg. Lithographic imaging techniques for the formation of nanoscopic features. *Chemical Reviews*, 99(7) :1801–1822, 1999.

[108] C.G. Willson and B.C. Trinque. The evolution of materials for the photolithographic process. *Journal of Photopolymer Science and Technology*, 16(4) :621–627, 2003.

[109] T. Ito and S. Okazaki. Pushing the limits of lithography. *Nature*, 406 :1027–1031, 2000.

[110] T.A. Brunner. Why optical lithography will live forever. *Journal of Vacuum Science& Technology B*, 21(6) :2632, 2003.

[111] M. Rothschild, T.M. Bloomstein, R.R. Kunz, V. Liberman, M. Switkes, S.T. Palmacci, J.H.C. Sedlacek, D. Hardy, and A. Grenville. Liquid immersion lithography : Why, how, and when ? *Journal of Vacuum Science& Technology B*, 21(6) :2632, 2003.

[112] D. Gil, T.A. Brunner, C. Fonseca, N. Seong, B. Streefkerk, C. Wagner, and M. Stavenga. Immersion lithography : New opportunities for semiconductor manufacturing. *Journal of Vacuum Science& Technology B*, 22(6) :3431, 2004.

[113] B.B. Saville Bradbury. *Introduction to Light Microscopy*. BIOS Scientific Publishers Ltd, Oxford, UK, 1998.

[114] A. Mata, A.J. Fleischman, and S. Roy. 3D microfabrication with inclined/rotated UV lithography. *Sensors and Actuators A : Physical*, 111(1) :14–20, 2004.

[115] J.-Y. Park, K.-T. Kim, H.-J. Shin, S. Moon, and J.J. Pak. 3D optical microstructure fabrication and its bonding to micro IR detector using elastomeric polymer. *Microsystem Technologies*, 11(2–3) :168–178, 2005.

[116] J.C. Galas, B. Belier, A. Aassime, J. Palomo, D. Bouville, and J. Aubert. Fabrication of three-dimensional microstructures using standard ultraviolet and electron-beam lithography. *Journal of Vacuum Science& Technology B*, 22(3) :1160, 2004.

[117] V. Kudryashov, X.C. Yuan, W.C. Cheong, and K. Radhakrishnan. Grey scale structures formation in SU-8 with e-beam and UV. *Microelectronic Engineering*, 67–68 :306–311, 2003.

[118] A. Mata, A.J. Fleischman, and S. Roy. Fabrication of multi-layer SU-8 microstructures. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 16(2) :276, 2006.

[119] X. Wang, J.F. Xu, H.M. Su, Z.H. Zeng, Y.L. Chen, H.Z. Wang, Y.K. Pang, and W.Y. Tam. Three-dimensional photonic crystals fabricated by visible light holographic lithography. *Applied Physics Chemistry*, 82(14) :2212, 2003.

[120] S.-K. Lee, H.S. Park, G.-R. Yi, J.H. Moon, and S.-M. Yang. Holographic fabrication of microstructures with internal nanopatterns using microprism arrays. *Angewandte Chemie International Edition*, 48(38) :7000–7005, 2009.

[121] X.L. Chen, S.H. Zaidi, S.R.J. Brueck, and D.J. Devine. Interferometric lithography of sub-micrometer sparse hole arrays for field-emission display applications. *Journal of Vacuum Science& Technology B*, 14(5) :3339, 1996.

[122] A. Fernandez, J.Y. Decker, S. M. Herman, D.W. Phillion, D.W. Sweeney, and M.D. Perry. Methods for fabricating arrays of holes using interference lithography. *Journal of Vacuum Science& Technology B*, 15(6) :2439, 1997.

[123] M. Campbell, D.N. Sharp, M.T. Harrison, R.G. Denning, and A.J. Turberfield. Fabrication of photonic crystals for the visible spectrum by holographiclithography. *Nature*, 404 :53–56, 2000.

[124] D.C. Meisel, M. Wegener, and K. Busch. Three-dimensional photonic crystals by holographic lithography using the umbrella configuration : Symmetries and complete photonic band gaps. *Physical Review B*, 70(16) :165104, 2004.

[125] A. Gombert, B. Blasi, C. Buhler, P. Nitz, J. Mick, W. Hossfeld, and M. Niggemann. Some application cases and related manufacturing techniques for optically functional microstructures on large areas. *Optical Engineering*, 43(11) :2525–2533, 2004.

[126] C.N. Lafratta, J.T. Fourkas, T. Baldacchini, and R.A. Farrer. Multiphoton fabrication. *Angewandte Chemie International Edition*, 46(33) :6238–6258, 2007.

[127] W.H. Teh, U. Duerig, U. Drechsler, C.G. Smith, and H.J. Guentherodt. Effect of low numerical-aperture femtosecond two-photon absorption on (SU-8) resist for ultrahigh-aspect-ratio microstereolithography. *Journal of Applied Physics*, 97(5) :054907, 2005.

[128] M. Tormen, L. Businaro, M. Altissimo, F. Romanato, S. Cabrini, F. Perennes, R. Proietti, H.-B. Sun, S. Kawata, and E. Di Fabrizio. 3D patterning by means of nanoimprinting, X-ray and two-photon lithography. *Microelectronic Engineering*, 73–74 :535–541, 2004.

[129] R. Houbertz, L. Frohlich, M. Popall, U. Streppel, P. Dannberg, A. Brauer, J. Serbin, and B.N. Chichkov. Inorganic-organic hybrid polymers for information technology : from planar technology to 3D nanostructures. *Advanced Engineering Materials*, 5(8) :551–555, 2003.

[130] K. Ueno, S. Juodkazis, T. Shibuya, Y. Yokota, V. Mizeikis, K. Sasaki, and H. Misawa. Nanoparticle plasmon-assisted two-photon polymerization induced by incoherent excitation source. *Journal of the American Chemical Society*, 130(22) :6928–6929, 2008.

[131] L. Balan, C. Turck, O. Soppera, L. Vidal, and D.J. Lougnot. Holographic recording with polymer nanocomposites containing silver nanoparticles photogenerated in situ by the interference pattern. *Chemistry of Materials*, 21(24) :5711–5718, 2009.

[132] C. Deeb, R. Bachelot, J. Plain, A.-L. Baudrion, S. Jradi, A. Bouhelier, O. Soppera, P.K. Jain, L. Huang, C. Ecoffet, L. Balan, and P. Royer. Quantitative analysis of localized surface plasmons based on molecular probing. *ACS Nano*, 4(8) :4579–4586, 2010.

[133] P. Rochon, E. Batalla, and A. Natansohn. Optically induced surface gratings on azoaromatic polymer films. *Applied Physics Letters*, 66(2) :136–138, 1995.

[134] N.K. Viswanathan, D.Y. Kim, S. Bian, J. Willians, W. Liu, L. Li, L. Samuelson, J. Kumar, and S.K. Tripathy. Surface relief structures on azo polymer films. *Journal of Materials Chemistry*, 9(9) :1941–1955, 2002.

[135] H. Ono, A. Emoto, N. Kawatsuki, and T. Hasegawa. Self-organized phase gratings in photoreactive polymer liquid crystals. *Applied Physics Letters*, 82(9) :1359–1361, 2003.

[136] J. Zhou, C. Sun, B. Xiong, J. Wang, and Y. Luom. Polymer gratings with low surface relief based on photopolymerization-induced internal diffusion. *Applied Physics Letters*, 84(16) :3019–3021, 2004.

[137] T. Ubukata and Y. Takahashi, Yokoyama. Photoinduced surface relief structures formed on polymer films doped with photochromic spiropyrans. *Journal of Physical Organic Chemistry*, 20(11) :981–984, 2007.

[138] A. Kikuchi, Y. Hrada, M. Yagi, T. Ubukata, Y. Yokoyama, and J. Abe. Photoinduced diffusive mass transfer in *o*-Cl-HABI amorphous thin films. *Chemical Communications*, 46(13) :2262–2264, 2010.

[139] H. Bouas-Laurent and H. Dürr. Organic photochromism (iupac technical report). *Pure and Applied Chemistry*, 73(4) :639–665, 2001.

[140] S. Angelos, E. Choi, F. Vögtle, L. De Cola, and J.I. Zink. Photo-driven expulsion of molecules from mesostructured silica nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(18) :6589–6592, 2007.

[141] S. Angelos, Y.-W. Yang, N.M. Khashab, J.F. Stoddart, and J.I. Zink. Dual-controlled nanoparticles exhibiting AND logic. *Journal of the American Chemical Society*, 131(32) :11344–11346, 2009.

[142] D.P. Ferris, Y.-L. Zhao, N.M. Khashab, H.A. Khatib, J.F. Stoddart, and J.I. Zink. Light-operated mechanized nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, 131(5) :1686–1688, 2009.

[143] H. Koerner, T.J. White, N.V. Tabiryan, T.J. Bunning, and R.A. Vaia. Photogenerating work from polymers. *Materials Today*, 11(7–8) :34–42, 2008.

[144] T. Ikeda, J.-i. Mamiya, and Y. Yu. Photomechanics of liquid-crystalline elastomers and other polymers. *Angewandte Chemie International Edition*, 46(4) :506–528, 2007.

[145] Y. Yu, M. Nakano, and T. Ikeda. Photomechanics : Directed bending of a polymer film by light. *Nature*, 425 :145–145, 2003.

[146] M. Camacho-Lopez, H. Finkelmann, P. Palffy-Muhoray, and M. Shelley. Fast liquid-crystal elastomer swims into the dark. *Nature Materials*, 3 :307–310, 2004.

[147] J. Ma, White T. Li, Y, A. Urbas, and Q. Li. Light-driven nanoscale chiral molecular switch : reversible dynamic full range color phototunning. *Chemical Communications*, 46(20) :3463–3465, 2010.

[148] A. Stracke, J.H. Wendorff, D. Goldmann, and B. Janietz, D.and Stiller. Gain effects in optical storage : Thermal induction of a surface relief grating in a smectic liquid crystal. *Advanced Materials*, 12(4) :282–285, 2000.

[149] R.H. Berg, S. Hvilsted, and P.S. Ramanujam. Peptide oligomers for holographic data storage. *Nature*, 383 :505–508, 1996.

[150] A.S. Matharu, S. Jeeva, and P.S. Ramanujam. Liquid crystals for holographic optical data storage. *Chemical Society Reviews*, 36(12) :1868–1880, 2007.

[151] R. Hagen and T. Bieringer. Photoaddressable polymers for optical data storage. *Advanced Materials*, 13(23) :1805–1810, 2001.

[152] R. Mikami, M. Taguchi, K. Yamada, K. Suzuki, O. Sato, and Y. Einaga. Reversible photo-switching of the magnetization of iron oxide nanoparticles at room temperature. *Angewandte Chemie International Edition*, 43(45) :6135–6139, 2004.

[153] S. Karpe, M. Ocafrain, K. Smaali, D. Blanchard P. Lenfant, S. Vuillaume, and J. Roncali. Immobilization of an azobenzene-bithiophene compound on a gold surface leads to self-assembled monolayers with photoswitchable electrical properties. *Chemical Communications*, 46(21) :3657–3659, 2010.

[154] R. Klajn, P.J. Wesson, K.J.M. Bishop, and B.A. Grzybowski. Writing self-erasing images using metastable nanoparticle "inks". *Angewandte Chemie International Edition*, 48(38) :7035–7039, 2009.

[155] A. Natansohn and P. Rochon. Photoinduced motions in azobenzene-based amorphous polymers : Possible photonic devices. *Advanced Materials*, 11(19) :1387–1391, 1999.

[156] H. Rau. *Photochemistry and photophysics Volume II.* J.F. Rabeck, Ed. CRC Press : Boca Raton, 1990.

[157] P.-A. Blanche, Ph.C. Lemaire, M. Dumont, and M. Fischer. Photoinduced orientation of azo dye in various polymer matrices. *Optical Letters*, 24(19) :1349–1351, 1999.

[158] K.G. Yager and C.J. Barrett. Novel photo-switching using azobenzene functional materials. *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 182(3) :250–261, 2006.

[159] C.J. Barrett, A.L. Natansohn, and P.L. Rochon. Mechanism of optically inscribed high-efficiency diffraction gratings in azo polymer films. *Journal of Physical Chemistry*, 100(21) :8836–8842, 1996.

[160] K.G. Yager and C.J. Barrett. Confinement of surface patterning in azo-polymer thin films. *Journal of Chemical Physics*, 126(9) :094908, 2007.

[161] B. Darracq, F. Chaput, K. Lahlil, Y. Lévy, and J.-P. Boilot. Photoinscription of surface relief gratings on azo-hybrid gels. *Advanced Materials*, 10(14) :1133–1136, 1998.

[162] D. Garrot, Y. Lassailly, K. Lahlil, J.P. Boilot, and J. Peretti. Real-time near-field imaging of photoinduced matter motion in thin solid films containing azobenzene derivatives. *Applied Physics Letters*, 94 :033303, 2009.

[163] O. Kulikovska, L.M. Goldenberg, L. Kulikovsky, and J. Stumpe. Smart ionic sol-gel-based azobenzene materials for optical generation of microstructures. *Chemistry of Materials*, 20(10) :3528–3534, 2008.

[164] N. Zettsu, T. Ubukata, T. T. Seki, and K. Ichimura. Soft crosslinkable azo polymer for rapid surface relief formation and persistent fixation. *Advanced Materials*, 13(22) :1693–1697, 2001.

[165] N. Zettsu, T. Ogasawara, N. Mizoshita, S. Nagano, and T. Seki. Photo-triggered surface relief grating formation in supramolecular liquid crystalline polymer systems with detachable azobenzene unit. *Advanced Materials*, 20(3) :516–521, 2008.

[166] Q. Zhang, X. Wang, C.J. Barrett, and C.G. Bazuin. Spacer-free ionic dye-polyelectrolyte complexes : Influence of molecular structure on liquid crystal order and photoinduced motion. *Chemistry of Materials*, 21(14) :3216–3227, 2009.

[167] H. Nakano, T. Takahashi, T. Kadota, and Y. Shirota. Formation of surface relief grating using a novel azobenzene-base photochromic amorphous molecular material. *Advanced Materials*, 14(16) :1157–1160, 2002.

[168] H. Ando, T. Takahashi, H. Nakano, and Y. Shirota. Comparative studies of the formation of surface relief grating. amorphous molecular material vs vinyl polymer. *Chemistry Letters*, 32(8) :710–711, 2003.

[169] H. Nakano, T. Tanino, and Y. Shirota. Surface relief grating formation on a single crystal of 4-(dimethylamino)azobenzene. *Applied Physics Letters*, 87(6) :061910, 2005.

[170] H. Nakano, T. Tanino, and Y. Shirota. Photoinduced surface relief grating formation on a co-crystal of 4-[bis(9,9-dimethylfluoren-2-yl)amino]azobenzene and ethyl acetate. *ChemPhysChem*, 9(15) :2174–2176, 2008.

[171] S. Bian, L. Li, J. Kumar, J. Williams, and S.K. Tripathy. Single laser beam-induced surface deformation on azobenzene polymer films. *Applied Physics Letters*, 73(13) :1817, 1998.

[172] A. Natansohn and P. Rochon. Photoinduced motions in azo-containing polymers. *Chemical Reviews*, 102(11) :4139–4175, 2002.

[173] F. Lagugné-Labarthet, J.L. Bruneel, T. Buffeteau, and C. Sourisseau. Chromophore orientations upon irradiation in gratings inscribed on azo-dye polymer films : A combined afm and confocal raman microscopic study. *Journal of Physical Chemistry B*, 108(22) :6949–6960, 2004.

[174] F. Lagugné-Labarthet, J.L. Bruneel, V. Rodriguez, and C. Sourisseau. Chromophore orientations in surface relief gratings with second-order nonlinearity as studied by confocal polarized raman microspectrometry. *Journal of Physical Chemistry B*, 108(4) :1267–1278, 2004.

[175] F. Lagugné-Labarthet, J.L. Bruneel, T. Buffeteau, C. Sourisseau, M.R. Huber, S.J. Zilker, and T. Bieringer. Photoinduced orientations of azobenzene chromophores in two distinct holographic diffraction gratings as studied by polarized raman confocal microspectrometry. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2(22) :5154–5167, 2000.

[176] T. Srikhirin, A. Laschitsch, D. Neher, and D. Johannsmann. Light-induced softening of azobenzene dye-doped polymer films probed with quartz crystal resonators. *Applied Physics Letters*, 77(7) :963, 2000.

[177] N. Mechau, D. Neher, V. Borger, H. Menzel, and K. Urayama. Optically driven diffusion and mechanical softening in azobenzene polymer layers. *Applied Physics Letters*, 81(25) :4715, 2002.

[178] N. Mechau, M. Saphiannikova, and D. Neher. Dielectric and mechanical properties of azobenzene polymer layers under visible and ultraviolet irradiation. *Macromolecules*, 38(9) :3894–3902, 2005.

[179] C.J. Barrett, Yager K.G. Mamiya, J.-i., and T. Ikeda. Photo-mechanical effects in azobenzene-containing soft materials. *Soft Matter*, 3(10) :1249–1261, 2007.

[180] C.J. Barrett, P.L. Rochon, and A.L. Natansohn. Model of laser-driven mass transport in thin films of dye-functionalized polymers. *Journal of Chemical Physics*, 109(4) :1505–1516, 1998.

[181] K. Sumaru, T. Yamanaka, T. Fukuda2, and H. Matsuda. Photoinduced surface relief gratings on azopolymer films : Analysis by a fluid mechanics model. *Applied Physics Letters*, 75(13) :1878, 1999.

[182] T. Fukuda, K. Sumaru, T. Yamanaka, and H. Matsuda. Photo-induced formation of the surface relief grating on azobenzene polymers : Analysis based on the fluid mechanics. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology*, 345 :263–268, 2000.

[183] P. Lefin, C. Fiorini, and J.-M. Nunzi. Anisotropy of the photo-induced translation diffusion of azobenzene dyes in polymer matrices. *Pure and Applied Optics*, 7(1) :71, 1998.

[184] J. Kumar, L. Li, X.L. Jiang, D.-Y. Kim, T.S. Lee, and S.K. Tripathy. Gradient force : The mechanism for surface relief grating formation in azobenzene functionalized polymers. *Applied Physics Letters*, 72(17) :2096, 1998.

[185] M. Saphiannikova and D. Neher. Thermodynamic theory of light-induced material transport in amorphous azobenzene polymer films. *Journal of Physical Chemistry B*, 109(41) :19428–19436, 2005.

[186] P. Karageorgiev, D. Neher, B. Schulz, B. Stiller, U. Pietsch, M. Giersig, and L. Brehmer. From anisotropic photo-fluidity towards nanomanipulation in the optical near-field. *Nature Materials*, 4 :699–703, 2005.

[187] P. Rochon, A. Natansohn, C.L. Callender, and L. Robitaille. Guided mode resonance filters using polymer films. *Applied Physics Letters*, 71(8) :1008, 1997.

[188] Y. Li, X. Tong, Y. He, and X. Wang. Formation of ordered mesoporous films from in situ structure inversion of azo polymer colloidal arrays. *Journal of the American Chemical Society*, 128(7) :2220–2221, 2006.

[189] X.L. Jiang, L. Li, J. Kumar, D.Y. Kim, and S.K. Tripathy. Unusual polarization dependent optical erasure of surface relief gratings on azobenzene polymer films. *Applied Physics Letters*, 72(20) :2502, 1998.

[190] F. Fleischhaker, A.C. Arsenault, V. Kitaev, F.C. Peiris, G. von Freymann, I. Manners, R. Zentel, and G.A. Ozin. Photochemically and thermally tunable planar defects in colloidal photonic crystals. *Journal of the American Chemical Society*, 127(26) :9318–9319, 2005.

[191] C. Cocoyer, L. Rocha, L. Sicot, B. Geffroy, R. de Bettignies, C. Sentein, C. Fiorini-Debuisschert, and P. Raimond. Implementation of submicrometric periodic surface structures toward improvement of organic-solar-cell performances. *Applied Physics Letters*, 88(13) :133108, 2006.

[192] C. Hubert, C. Fiorini-Debuisschert, I. Hassiaoui, L. Rocha, P. Raimond, and J.-M. Nunzi. Emission properties of an organic light-emitting diode patterned by a photoinduced autostructuration process. *Applied Physics Letters*, 87(19) :191105, 2005.

[193] T. Fuhrmann and T. Tsutsui. Synthesis and properties of a hole-conducting, photopatternable molecular glass. *Chemistry of Materials*, 11(8) :2226–2232, 1999.

[194] R. Walker, H. Audorff, L. Kador, and H.-W. Schmidt. Synthesis and structure-property relations of a series of photochromic molecular glasses for controlled and efficient formation of surface relief nanostructures. *Advanced Functional Materials*, 19(16) :2630–2638, 2009.

[195] H. Nishihara. Multi-mode molecular switching properties and functions of azo-conjugated metal complexes. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 77(3) :407–428, 2004.

[196] A. Gonzalez-Campo, S.-H. Hsu, L. Puig, J. Huskens, D.N. Reinhoudt, and A.H. Velders. Orthogonal covalent and noncovalent functionalization of cyclodextrin-alkyne patterned surfaces. *Journal of the American Chemical Society*, 132(33) :11434–11436, 2010.

[197] S.V. Orski, A.A. Poloukhtine, S. Arumugam, L. Mao, V.V. Popik, and J. Locklin. High density orthogonal surface immobilization via photoactivated copper-free click chemistry. *Journal of the American Chemical Society*, 132(32) :11024–11026, 2010.

[198] P.F. Driscoll, E. Milkani, C.R. Lambert, and W.G. McGimpsey. A multilayered approach to complex surface patterning. *Langmuir*, 26(5) :3731–3738, 2010.

[199] M. Álvarez, A. Best, S. Pradhan-Kadam, K. Koynov, U. Jonas, and M. Kreiter. Single-photon and two-photon induced photocleavage for monolayers of an alkyltriethoxysilane with a photoprotected carboxylic ester. *Advanced Materials*, 20(23) :4563–4567, 2008.

[200] J.-M. Kim, S.J. Min, S.W. Lee, and J.S. Bok, J.H.and Kim. An excimer emission approach for patterned fluorescent imaging. *Chemical Communications*, (27) :3427–3429, 2005.

[201] I. Aujard, C. Benbrahim, M. Gouget, O. Ruel, J.-B. Baudin, P. Neveu, and L. Jullien. o-nitrobenzyl photolabile protecting groups with red-shifted absorption : Syntheses and uncaging cross-sections for one- and two-photon excitation. *Chemistry - A European Journal*, 12(26) :6865–6879, 2006.

[202] S.J. Lord, N.R. Conley, H.-l.D. Lee, R. Samuel, N. Liu, R.J. Twieg, and W.E. Moerner. A photoactivatable push-pull fluorophore for single-molecule imaging in live cells. *Journal of the American Chemical Society*, 130(29) :92046–9205, 2008.

[203] S.S. Agasti, A. Chompoosor, C.-C. You, P. Ghosh, C.K. Kim, and V.M. Rotello. Photoregulated release of caged anticancer drugs from gold nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, 131(16) :5728–5729, 2009.

[204] L. Gao, N. Lu, J. Hao, W. Hu, G. Shi, Y. Wang, and L. Chi. Creating bicolor patterns via selective photobleaching with a single dye species. *Langmuir*, 25(6) :3894–3897, 2009.

[205] F.M. Raymo and M. Tomasulo. Fluorescence modulation with photochromic switches. *The Journal of Physical Chemistry A*, 109(33) :7343–7352, 2005.

[206] J. Fölling, V. Belov, R. Kunetsky, R. Medda, A. Schönle, A. Egner, C. Eggeling, M. Bossi, and S. Hell. Photochromic rhodamines provide nanoscopy with optical sectioning. *Angewandte Chemie International Edition*, 46(33) :6266–6270, 2007.

[207] T. Kawai, T. Sasaki, and M. Irie. A photoresponsive laser dye containing photochromic dithienylethene units. *Chemical Communications*, (8) :711–712, 2001.

[208] T. Kawai, M.-S. Kim, T. Sasaki, and M. Irie. Fluorescence switching of photochromic diarylethenes. *Optical Materials*, 21(1-3) :275–278, 2003.

[209] M. Irie, T. Fukaminato, T. Sasaki, N. Sasaki, and T. Kawai. Organic chemistry : A digital fluorescent molecular photoswitch. *Nature*, 420 :759, 2002.

[210] T. Fukaminato, T. Umemoto, Y. Iwata, S. Yokojima, M. Yoneyama, S. Nakamura, and M. Irie. Photochromism of diarylethene single molecules in polymer matrices. *Journal of the American Chemical Society*, 129(18) :5932–5938, 2007.

[211] X. Chen, B. Liu, H. Zhang, S. Guan, J. Zhang, W. Zhang, Q. Chen, Z. Jiang, and M.D. Guiver. Fabrication of fluorescent holographic micropatterns based on azobenzene-containing host-guest complexes. *Langmuir*, 25(18) :10444–10446, 2009.

[212] L.-H. Liu, K. Nakatani, R. Pansu, J.-J. Vachon, P. Tauc, and E. Ishow. Fluorescence patterning through photoinduced migration of squaraine-functionalized azo derivatives. *Advanced Materials*, 19(3) :433–436, 2007.

[213] E. Ishow, A. Brosseau, G. Clavier, K. Nakatani, R.B. Pansu, J.-J. Vachon, P. Tauc, D. Chauvat, C.R. Mendonça, and E. Piovesan. Two-photon fluorescent holographic rewritable micropatterning. *Journal of the American Chemical Society*, 129(29) :8970–8971, 2007.

[214] E. Ishow, B. Lebon, Y. He, X. Wang, L. Bouteiller, L. Galmiche, and K. Nakatani. Structural and photoisomerization cross studies of polar photochromic monomeric glasses forming surface relief gratings. *Chemitry of Materials*, 18(5) :1261–1267, 2006.

[215] Y. Shirota. Photo- and electroactive amorphous molecular materials - molecular design, syntheses, reactions, properties and applications. *Journal of Material Chemistry*, 15(1) :75–93, 2005.

[216] M. Irie, T. Fukaminato, T. Sasaki, N. Tamai, and Kawai T. Organic chemistry : a digital fluorescent molecular photoswitch. *Nature*, 420 :759–760, 2002.

[217] T. Fukaminato, T. Sasaki, T. Kawai, N. Tamai, and M. Irie. Digital photoswitching of fluorescence based on the photochromism of diarylethene derivatives at a single-molecule level. *Journal of the American Chemical Society*, 126(46) :14843–14849, 2004.

[218] M. Ito, T. X. Wei, P.-L. Chen, H. Akiyama, M. Matsumoto, K. Tamada, and Y. Yamamoto. A novel method for creation of free volume in oune-component self-assemble

monolayer. Dramatic size effect of para-carborane. *Journal of Material Chemistry*, 15(4) :478–483, 2005.

[219] T.M. Swager. Iptycenes in the design of high performance polymers. *Accounts of Chemical Research*, 41(9) :1181–1189, 2008.

[220] E. Ishow, A. Brosseau, G. Clavier, K. Nakatani, P. Tauc, C. Fiorini-Debuisschert, S. Neveu, O. Sandre, and A. Léaustic. Multicolor emission of small molecule-based amorphous thin films and nanoparticles with a single excitation wavelength. *Chemistry of Materials*, 20(21) :6597–6599, 2008.

[221] B. Priewisch and K. Rück-Braun. Efficient preparation of nitrosoarenes for the synthesis of azobenzenes. *Journal of Organic Chemistry*, 70(6) :2350–2352, 2005.

[222] M.A. Petti, T.J. Shepodd, R.E. Barrans, and D.A. Dougherty. "hydrophobic" binding of water-soluble guests by high-symmetry, chiral hosts. an electron-rich receptor site with a general affinity for quaternary ammonium compounds and electron-deficient π systems. *Journal of the American Chemical Society*, 110(20) :6825–6840, 1988.

[223] T.A. Engler, J.R. Henry, S. Malhotra, B. Cunningham, K. Furness, J. Brozinick, T.P. Burkholder, M.P. Clay, J. Clayton, C. Diefenbacher, E. Eric Hawkins, P.W. Iversen, Y. Li, T.D. Lindstrom, A.L. Marquart, J. McLean, D. Mendel, E. Misener, D. Briere, J.C. O'Toole, W.J. Porter, S. Queener, J.K. Reel, R.A. Rebecca A. Owens, R.A. Richard A. Brier, T.E. Eessalu, J.R. Wagner, R.M. Campbell, and R. Renee Vaughn. Substituted 3-imidazo[1,2-a]pyridin-3-yl- 4-(1,2,3,4-tetrahydro-[1,4]diazepino- [6,7,1-hi]indol-7-yl)pyrrole-2,5-diones as highly selective and potent inhibitors of glycogen synthase kinase-3. *Journal of Medical Chemistry*, 47(16) :3934–3937, 2004.

[224] P. Phukan. Iodine as an extremely powerful catalyst for the acetylation of alcohols under solvent-free conditions. *Journal of the American Chemical Society*, 45(24) :4785–4787, 2004.

[225] O. Mitsunobu and Y. Yamada. Preparation of esters of carboxylic and phosphoric acid via quaternary phosphonium salts. *Bulletin of Chemical Society of Japan*, 40 :2380–2382, 1967.

[226] J.S. Moore and S.I. Stupp. Room temperature polyesterification. *Macromolecules*, 23(1) :65–70, 1990.

[227] K.E. Huggins, S. Son, and S.I. Stupp. Two-dimensional supramolecular assemblies of a polydiacetylene. 1. Synthesis, structure, and third-order nonlinear optical properties. *Macromolecules*, 30(18) :5305–5312, 1997.

[228] R. Lartia, C. Allain, G. Bordeau, F. Schmidt, C. Fiorini-Debuisschert, F. Charra, and M.-P. Teulade-Fichou. Synthetic strategies to derivatizable triphenylamines displaying high two-photon absorption. *Journal of Organic Chemistry*, 73(5) :1732–1744, 2008.

[229] L.M. Alcazar-Roman, J.F. Hartwig, A.L. Rheingold, L.M. Liable-Sands, and I.A Guzei. Mechanistic studies of palladium-catalysed amination of aryl halides and oxidative addition of aryl bromides to Pd(BINAP$_2$ and Pd(DPPF$_2$: an unusual case of zero-order kinetic behavior and product inhibition. *Journal of the American Chemical Society*, 122(19) :4618–4630, 2000.

[230] Yamamoto. Synthesis of n-arylpiperazines from aryl halides and piperazine under a palladium tri-tert-butylphosphine catalyst. *Tetrahedron Letters*, 39(7) :617–620, 1998.

[231] J.F. Hratwig, M. Kawatsura, S.I. Hauck, K.H. Shaughnessy, and L.M. Alcazar-Roman. Room-temperature palladium-catalysed amination of aryl bromides and chlorides and extended scope of aromatic C-N bond formation with a commercial ligand. *Journal of Organic Chemistry*, 64(15) :5575–5580, 1999.

[232] G.S. Hartley. The cis-form of azobenzene. *Nature*, 140 :281, 1937.

[233] H. Rau. *Photoreactive Thin Films*, chapter 1. Zouheir Zekkat and Wolfgang Knoll, Ed. Academic Press, San Diego, 2002.

[234] G. Tiberio, L. Muccioli, R. Berardi, and C. Zannoni. How does *trans-cis* photoisomerisation of azobenzene take place in organic solvents ? *ChemPhysChem*, 11(5) :1018–1028, 2010.

[235] M. Böckmann, N.L. Doltsinis, and D. Marx. Azobenzene photoswitches in bulk media. *Physical Review E*, 78 :036101, 2008.

[236] T. Nägele, R. Hoche, W. Zinth, and J. Wachtvietl. Femtosecond photoisomerization of cis-azobenzene. *Chemical Physics Letters*, 272(5–6) :489–495, 1997.

[237] T. Asano, T. Okada, S. Shinkai, K. Shigematsu, Y ; Kusano, and O. Manabe. Temperature and pressure dependences of thermal *cis*-to-*trans* isomerization of azobenzenes which evidence an inversion mechanism. *Journal of the American Chemical Society*, 103(17) :5161–5165, 1981.

[238] C.R. Crecca and A.E. Roitberg. Theoretical study of the isomerization mechanism of azobenzene and disubstituted azobenzene derivatives.

[239] M. Poprawa-Smoluch, J. Baggerman, H. Zhang, H.P.A. Maas, L. De Cola, and A.M. Brouwer. Photoisomerization of Disperse Red 1 studied with transient absorption spectroscopy and quantum chemical calculations. *Journal of Physical Chemistry A*, 110(43) :11926–11937, 2006.

[240] D.G. Whitten, P.D. Wildes, J.G. Pacifici, and G. Irick Jr. Solvent and substituent on the thermal isomerization of substituted azobenzenes. Flash spectroscopic study. *Journal of the American Chemical Society*, 93(8) :2004–2008, 1971.

[241] K. Baba, H. Ono, E. Itoh, S. Itoh, K. Noda, T. Usui, K. Ishihara, M. Imano, H.D. Takagi, and T. Asano. Kinetic study of thermal *Z* to *E* isomerization reactions of azobenzene and 4-dimethyl-4'-nitroazobenzene in ionic liquids [1-R-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide with R=butyl, pentyl, and hexyl. *Chemistry : A European Journal*, 12(20) :5328–5333, 2006.

[242] N.R. King, E.A. Whale, F.J. Davis, A. Gilbert, and G.R Mitchell. Effect of media polarity on the photoisomerisation of substituted stilbene, azobenzene and imine chromophores. *Journal of Material Chemistry*, 7(4) :625–630, 1997.

[243] F. Serra and E. Terentjev. Effect of solvent viscosity and polarity on the isomerization of azobenzene. *Macromolecules*, 41(3) :981–986, 2008.

[244] T. Asaka, N. Akai, A. Kawai, and K. Shibuya. Photochromism of 3-butyl-1-methyl-2-phenylazoimidazolium in room temperature ionic liquids. *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 209(1) :12–18, 2010.

[245] C.S. Paik and H. Morawtz. Photochemical and thermal isomerization of azoaromatic residues in the side chains and the backbone of polymers in bulk. *Macromolecules*, 5(2) :171–177, 1972.

[246] N. Böhm, A. Materny, W. Kiefer, H. Steins, M.M. Müller, and G. Schottner. Spectroscopic investigation of the thermal cis-trans isomerization of disperse red 1 in hybrid polymers. *Macromolecules*, 29(7) :2599–2604, 1996.

[247] B. Schmidt, C. Sobotta, S. Malkmus, S. Laimgruber, M. Braun, W. Zinth, and P. Gilch. Femtosecond fluorescence and absorption dynamics of an azobenzene with a strong push-pull substitution. *Journal of Physical Chemistry A*, 108(20) :4399–4404, 2004.

[248] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople. Gaussian 03, Revision C.02. Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.

[249] Y. Shirota, K. Morokawi, S Yoshikawa, T. Ujike, and H. Nakano. 4-[di(biphenyl-4-yl)amino]azobenzene and 4,4'-bis[bis(4'-tert-butylbiphenyl-4-yl)amino]azobenzene as a novel family of photochromic amorphous molecular materials. *Journal of Material Chemistry*, 8 :2579–2581, 1998.

[250] I. Mita, K. Horie, and K. Hirao. Photochemistry in polymer solids. 9. Photoisomerization of azobenzene in a polycarbonate film. *Macromolecules*, 22(2) :558–563, 1989.

[251] L. Lamarre and C.S.P. Sung. Studies of physical aging and molecular motion by azochromophoric labels attached to the main chains of amorphous polymers. *Macromolecules*, 16(11) :1729–1736, 1983.

[252] R. Loucif-Saïdi, K. Nakatana, J.A. Delaire, M. Dumont, and Z. Sekkat. Photoisomerisation and second harmonic generation in disperse red one-doped and -functionalized poly(methyl methacrylate) films. *Chemistry of Materials*, 5(2) :229–236, 1993.

[253] E. Fische. Calculation of photostationary states in systems A $\leftrightarrows$ B when only A is known. *Journal of Physical Chemistry*, 71(11) :3704–3706, 1967.

[254] H. Rau, G. Greiner, G. Gauglitz, and H. Meier. Photochemical quantum yield in the A ($+h\nu$) $\leftrightarrows$ B ($+h\nu$, δ) system when only the spectrum of A is known. *Journal of Physical Chemistry*, 94(17) :6523–6524, 1990.

[255] G. Gabor and E. Fisher. Spectra and cis-trans isomerism in highly dipolar derivatives of azobenzene. *Journal of Physical Chemistry*, 75(4) :581–583, 1971.

[256] Bernard Valeur. *Molecular fluorescence : principles and applications*. Wiley-VCH, 2001.

[257] D. Jacquemin, Eric A. Perpète, I. Ciofini, and C. Adamo. Accurate simulation of optical properties in dyes. *Accounts of Chemical Research*, 42(2) :326–334, 2009.

[258] W.S. Struve. Emission from $^1(n, \pi^*)$ state of azobenzene – spectrum and ultrashort decay time. *Chemical Physics Letters*, 46(1) :15–19, 1977.

[259] C.G. Morgante and W.S. Struve. S_2-s_0 fluorescence in *trans*-azobenzene. *Chemical Physics Letters*, 68(2-3) :267–271, 1979.

[260] J. Azuma, N. Tamai, A. Shishido, and T. Ikeda. Femtosecond dynamics and stimulated emission from the s_2 state of a liquid crystalline trans-azobenzene. *Chemical Physics Letters*, 288(1) :77–82, 1998.

[261] T. Fujino, S.Y. Arzhantsev, and T. Tahara. Femtosecond time-resolved fluorescence study of photoisomerization of trans-azobenzene. *Journal of Physical Chemistry A*, 105(35) :8123–8129, 2001.

[262] H. Bisle and H. Rau. Fluorescence of noncyclic azo-compounds with low-lying $^1(n, \pi^*)$ state. *Chemical Physics Letters*, 31(2) :264–266, 1975.

[263] N. Yoshino, J.Kano and Kawashima T. Quenching and recovery of fluorescence of azobenzenes by acid-base reactions. *Chemistry Letters*, 37(9) :960–961, 2008.

[264] T. Shimomura, M. Kunitake. Fluorescence and photoisomerisation of azobenzene-containinf bilayer-membranes. *Journal of The American Chemical Society*, 109(17) :5175–5183, 1987.

[265] M. Han and M. Hara. Intense fluorescence from light-driven self-assembled aggregates of nonionic azobenzene derivative. *Journal of the American chemical Society*, 127(31) :10951–10955, 2005.

[266] M. Han, D. Ishikawa, Muto E., and M. Hara. Isomerization and fluorescence characteristics of sterically hindered azobenzene derivatives. *Journal of Luminescence*, 129(10) :1163–1168, 2009.

[267] O. Haruta, Y. Matsuo, and K. Ijiro. Photo-induced fluorescence emission enhancement of azobenzene thin films. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 313 :595–599, 2008.

[268] G. Palui and A. Banerjee. Fluorescent gel from a self-assembling new chromophoric moiety containing azobenzene based tetraamide. *Journal of Physical Chemistry B*, 112(33) :10107–10115, 2008.

[269] U. Costantino, N. Coletti, M. Nocchetti, G.G. Aloisi, and F. Elisei. Femtosecond time-resolved fluorescence study of photoisomerization of trans-azobenzene. *Langmuir*, 15(13) :4454–4460, 1999.

[270] I.K. Lednev, T.-Q. Ye, P. Matousek, M. Towrie, P. Foggi, F.V.R. Neuwahl, S. Umapathy, R.E. Hester, and J.N. Moore. Femtosecond time-resolved UV-visible absorption spectroscopy of trans-azobenzene : dependence on excitation wavelength. *Chemical Physics Letters*, 290(1–3) :68–74, 1998.

[271] H. Satzger, C. Root, and M. Braun. Excited-state dynamics of *trans*- and *cis*-azobenzene after UV excitation in the $\pi\pi^*$ band. *Journal of Physical Chemistry A*, 208(30) :6265–6271, 2009.

[272] M. Hagiri, N. Ichinose, C. Zhao, H. Horiuchi, Hiratsuka H., and T. Nakayama. Sub-picoseconde time-resolved absorption spectroscopy of a push-pull type p,p'-substituted *trans*-azobenzene. *Chemical Physics Letters*, 391(4–6) :297–301, 2004.

[273] G. Ramakrishna, A. Bhaskar, and T.III. Goodson. Ultrafast excited state relaxation dynamics of branched donor-π-acceptor hcromophore : evidence of a charge-delocalized state. *Journal of Physical Chemistry B*, 110(42) :20872–20878, 2006.

[274] D.A. Larsen, K. Ohta, and G.R. Fleming. Three pulse photon echo studies of nondipolar solvation : Comparison with a viscoelastic model. *Journal of Chemical physics*, 111(19) :8970–8979, 1999.

[275] J.A. Mondal, M. Sarkar, A. Samanta, H.N. Ghosh, and D.K. Palit. Charged-transfer-induced twisting nitro group. *Journal of Physical Chemistry A*, 111(28) :6122–6126, 2007.

[276] W. Akemann, D. Laage, P. Plaza, M.M. Martin, and M. Blanchard-Desce. Photoinduced intramolecular charge transfer in push-pull polyenes : effects of solvation, electron-donor group and polyenic chain length. *Journal of Physical Chemistry B*, 112(2) :358–368, 2008.

[277] J. Oberlé, G. Jonusauskas, E. Abraham, R. Lapouyade, and C. Rullière. Time-resolved charged transfer in "push-pull" stilbene. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 75(5) :1041–1047, 2002.

[278] H. Nakano, T. Tanino, T. Takahashi, H. Ando, and Y. Shirota. Formation of surface relief grating using a novel azobenzene-base photochromic amorphous molecular material. *Journal of Materials Chemistry*, 18(2) :242–246, 2007.

[279] E. Ishow, R. Camacho-Aguilera, J. Guérin, A. Brosseau, and K. Nakatani. Spontaneous formation of complex periodic superstructures under high interferential illumination of small-molecule-based photochromic materials. *Advanced Functional Materials*, 19(5) :796–804, 2009.

[280] B.L. Feringa. *Molecular switches*. Wiley-WCH, Weinheim, 2001.

[281] M. Irie. Photochromism : Memories and switches. Introduction. *Chemical Reviews*, 100(5) :1683–1684, 2000.

[282] N. Mizoshita, Y. Goto, T. Tani, and S. Inagaki. Efficient visible-light emission from dye-doped mesostructured organosilica. *Advanced Materials*, 21(47) :4798–4801, 2009.

[283] R. Wang, J. Peng, F. Qiu, Y. Yang, and Z. Xie. Simultaneous blue, green, and red emission from diblock copolymer micellar films : a new approach to white-light emission. *Chemical Communications*, (44) :6723–6725, 2009.

[284] Y. Zhao, H. Fu, F. Hu, A. Peng, and J. Yao. Multicolor emission from ordered assemblies of organic 1d nanomaterials. *Advanced Materials*, 19(21) :3554–3558, 2007.

[285] A. Ajayaghosh, V. Praveen, S. Srinivasan, and R. Varghese. Quadrupolar π-gels : Sol-gel tunable red-green-blue emission in donor-acceptor-type oligo(p-phenylenevinylene)s. *Advanced Materials*, 19(3) :411–415, 2007.

[286] S. Park, J.E. Kwon, S.H. Kim, J. Seo, K. Chung, S.-Y. Park, D.-J. Jang, B.M. Medina, J. Gierschner, and S.Y. Park. A white-light-emitting molecule : Frustrated energy transfer between constituent emitting centers. *Journal of the American Chemical Society*, 131(39) :14043–14049, 2009.

[287] A.P. Pelliccioli and J. Wirz. Photoremovable protecting groups : reaction mechanisms and applications. *Photochemical and Photobiological Sciences*, 1(7) :84–88, 2002.

[288] Y.V. Il'ichev, M.A. Schwärer, and J. Wirz. Photochemical reaction mechanisms of 2-nitrobenzyl compounds : Methyl ethers and caged ATP. *Journal of the American Chemical Society*, 126(14) :4581–4595, 2004.

[289] L. Wang and W. Tan. Multicolor FRET silica nanoparticles by single wavelength excitation. *Nano Letters*, 6(1) :84–88, 2006.

[290] C.D. Müller, A. Falcou, N. Reckefuss, M. Rojahn, V. Wiederhirn, P. Rudati, H. Frohne, O. Nuyken, H. Becker, and K. Meerholz. Multi-colour organic light-emitting displays by solution processing. *Nature*, 421 :829–833, 2003.

[291] W. Adam, J.N. Moorthy, W.M. Nau, and J.C. Scaiano. Photoreduction of azoalkanes by direct hydrogen abstraction from 1,4-cyclohexadiene, alcohols, stannanes, and silanes. *Journal of Organic Chemistry*, 62(23) :8082–8090, 1997.

[292] J.-P. Malval, F. Morlet-Savary, H. Chaumeil, L. Balan, D.-L. Versace, M. Jin, and A. Defoin. Photophysical properties and two-photon polymerization ability of a nitroalkoxystilbene derivative. *Journal of Physical Chemistry C*, 113(49) :20812–20821, 2009.

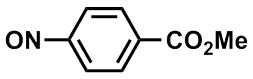
[293] E. Norambuena, C. Olea-Azar, A.M. Rufs, and M.V. Encinas. Photophysical properties and two-photon polymerization ability of a nitroalkoxystilbene derivative. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 6(6) :1230–1235, 2004.

Experimental

General methods

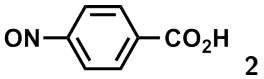
^{1}H and ^{13}C NMR spectra were recorded on JEOL 400 MHz spectrometer and chemical shifts were reported in ppm relative to TMS or referenced to the residual solvent. High resolution mass spectra were obtained by MALDI-TOF (Voyager DE-STR, Applied Biosystems). Melting points were, meausured by using a Kofler bench and recrystallised references. Glass transistion temperatures Tg were measured by differencial scanning calorimetry (Perkin Elmer Pyris Diamond) in aluminum caps under nitrogen flow at a scan rate of 10°C.min^{-1} over a temperature range [30 - 250°C].
All chemical reagent and solvents were purchased from commercial sources (Sigma-Aldrich, Acros Organics, SDS Carlo Erba) and used as received. Spectroscopic grade solvents were used for spectroscopic measurements. Analytical thin layer chromatography (TLC) was performed on Kieselgel F-254 precoated plates. Flash chromatography was carried out with silica gel from SDS.

Synthetic procedures for compounds 1 to 32



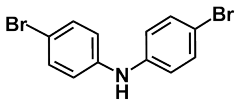
1

nitrosoester 1. To a solution of 4-aminobenzoic acid (2.08 g, 15 mmol, 1 eq) in methanol (50 mL) was added concentrated sulfuric acid (1.5 mL). The resulting mixture was refluxed for 2 hours, then cooled to room temperature and neutralized with saturated sodium hydrogenocarbonate until pH=8. The solution was exctracted with dichloromethane, dried on anhydrous magnesium sulfate and concentrated under vacuo. A cream-white solid is obtained (1.05 g, 46%). To a solution of methyl 4-aminobenzoate (0.5 g, 3.3 mmol, 1 eq) in dichloromethane (10 mL) was added a solution of Oxone (4.05 g, 13 mmol, 4 eq) in water (40 mL). The solution was stirred under argon at room temperature for 1 h. Organic layer was separated and aqueous layer is extracted with dichloromethane twice. The combined organic layers were washed with 1M hydrochloric acid, saturated sodium hydrogenocarbonate, water and brine, then dried over anhydrous magnesium sulfate and evaporated under vacuo. A crude pale-yellow solid (0.47 g, 90%) was obtained 95% pure and use with no further purification. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, TMS) : δ (ppm) = 8.30 (d,^{3}J(H,H) = 8.7 Hz, 2H), 7.94 (d, ^{3}J(H,H) = 8.7 Hz, 2H), 3.98 (s, 3H).



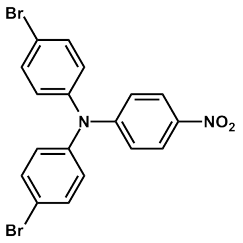
2

nitrosoacide 2. To a solution of 4-aminobenzoic acid (9.99 g, 72.8 mmol, 1 eq.) in dichloromethane (110 mL) was added a solution of Oxone (89.8 g, 146 mmol, 2 eq.) in water (450 mL). The solution was stirred under argon at room temperature for 1 h. The precipitate was collected under vacuo, washed wish water and dried under vacuo over solid phosphorus pentoxide (P_2O_5) to yield quantitatively a crude yellon solid 95% pure.



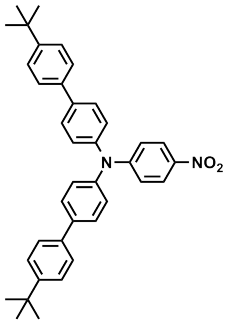
3

Bis(4-bromophenyl)amine 3. To a stirred solution of diphenylamine (8.46 g, 50 mmol, 1 eq) in 50 mL of dimethylformamide at 0°C was added dropwise a solution of N-bromosuccinimide (17.8 g, 100 mmol, 2 eq) in 50 mL of dimethylformamide over 30 minutes. The resulting solution was allowed to stir at 0°C for a further 6 h. Water was added under vigorous stirring to afford the dibrominated compound as a pure white product which was filtered off and dried in vacuo (16.26 g, 99%). M_p 106°C. ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, TMS) : δ (ppm) = 7.37 (d, ^{3}J(H,H) = 8.8 Hz, 4H), 6.91 (d, ^{3}J(H,H) = 8.8 Hz, 4H), 5.63 (s, NH). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$, TMS) : δ (ppm) = 141.8, 132.4, 119.6, 113.5.



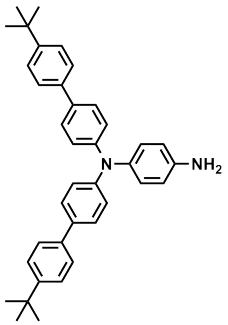
4

Bis(4-bromophenyl)-4-nitrophenylamine 4. Bis(4-bromophenyl)amine **3** (0.82 g, 2.5 mmol, 1 eq) and 4-fluoro-1-nitrobenzene (0.53g, 3.75 mmol, 1.5 eq) were dissolved in 5 mL of dimethylsulfoxide. After the addition of anhydrous potassium carbonate (0.52 g, 3.75 mmol, 1.5 eq), the reaction mixture was heated overnight at 145°C. The reaction mixture was cooled to room temperature and the fine orange solid was filtered off, washed up with cold ethanol and water, and eventually dried under vacuum to yield **4** as a pure bright orange microcrystalline powder (0.75 g, 64%). M_p 221°C. ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, TMS) : δ (ppm) : 8.08 (d, ^{3}J(H,H) = 9.2 Hz, 2H), 7.48 (d, ^{3}J(H,H) = 8.5 Hz, 4H), 7.03 (d, ^{3}J(H,H) = 8.8 Hz, 4H), 6.96 (d, ^{3}J(H,H) = 9.2 Hz, 2H). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$, TMS) : δ (ppm) = 152.7, 144.7, 141.3, 133.3, 127.8, 125.7, 119.4, 118.9. HRMS (ESI-TOF) m/z [M^++Na] : for $C_{18}H_{12}N_2O_2Br_2Na$ calculated 470.9143 ; found 470.9128. Elemental analysis : for $C_{18}H_{12}N_2O_2Br_2$ calculated C, 48.25 ; H, 2.70 ; N, 6.25 ; found C, 47.65 ; H, 2.61 ; N, 6.00.



5

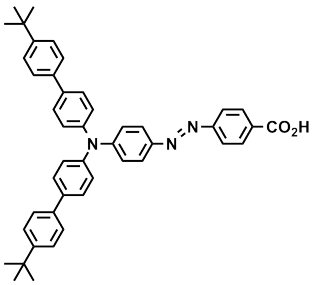
Bis(4'-tert-butylbiphenyl-4-yl)-4-nitrophenylamine 5. A solution of compound **4** (650 mg, 1.45 mmol, 1 eq) and tetrakistriphenylphosphine palladium(0) (84 mg, 0.072 mmol, 0.05 eq) in 10 mL of toluene was stirred at room temperature under argon for 15 min. A solution of 4-*tert*-butylphenylboronic acid (568 mg, 3.19 mmol, 2.2 eq) in 2 mL of methanol was added, followed by the addition of a 2 mol.L^{-1} aqueous carbonate solution (615 mg, 5.8 mmol, 4 eq). The resulting reaction mixture was heated for 20 h at 80°C. After being cooled to room temperature, the reaction mixture was extracted with toluene. The combined organic layers were washed with brine and dried over anhydrous magnesium sulphate. Concentration in vacuo followed by flash column chromatography with silica gel using 30%, increasing to 50% dichloromethane in hexane as the eluant, afforded **5** as a fluffy fluorescent orange solid (570 mg, 71%). T_g 97°C. ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, TMS) : δ (ppm) = 8.08 (d, ^{3}J(H,H) = 9.2 Hz, 2H), 7.59 (d, ^{3}J(H,H) = 8.5 Hz, 4H), 7.54 (d, ^{3}J(H,H) = 8.5 Hz, 4H), 7.48 (d, ^{3}J(H,H) = 8.5 Hz, 4H), 7.27 (d, ^{3}J(H,H) = 8.5 Hz, 4H), 7.05 (d, ^{3}J(H,H) = 9.2 Hz, 2H), 1.37 (s, 18H). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$, TMS) : δ (ppm) = 153.5, 150.7, 144.7, 140.5, 138.6, 137.3, 128.5, 127.9, 126.7, 126.0, 125.6, 118.8, 34.7, 31.5. HRMS (MALDI-TOF), m/z [M^+] : for $C_{38}H_{39}N_2O_2$ calculated 555.3006 ; found 555.2986. Elemental analysis for $C_{38}H_{39}N_2O_2$ calculated C, 82.28 ; H, 6.90 ; N, 5.05 ; found C, 82.02 ; H, 6.96 ; N, 4.91. UV-vis (toluene), λ_{max} (nm) [ε (mol^{-1}.L.cm^{-1})] : 408 [28300], 324 [33700].



6

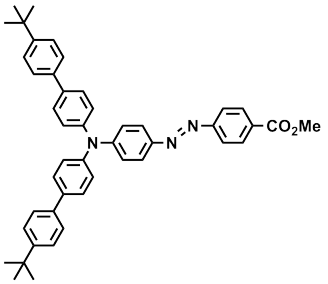
Bis(4'-tert-butylbiphenyl-4-yl)-4-aminophenylamine 6. To a solution of compound **5** (1.32 g, 2.38 mmol, 1 eq) in 100 mL of absolute ethanol was added 10% Pd/C (200 mg). After heating the reaction mixture at reflux, a solution of 65% hydrazine monohydrate (2.43 mL, 51 mmol, 21 eq) in 10 mL of absolute ethanol was added dropwise until getting a light bubbling. The addition was slowed down to maintain mild heating conditions. The reaction mixture was stirred at reflux for a further 3 h ; the solution initially orange turned colourless. The hot solution was filtered through a Celite pad which was washed with hot ethanol and chloroform. The filtrate was partially concentrated in vacuo until a white

solid precipitated out. Addition of water afforded **6** as a pure white-cream solid which was filtered off, washed with water and dried in vacuo (1.20 g, 96%). T_g 89°C. ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, TMS) : δ (ppm) = 7.53 (d, ^{3}J(H,H) = 8.5 Hz, 4H), 7.45 (d, ^{3}J(H,H) = 8.8 Hz, 4H), 7.44 (d, ^{3}J(H,H) = 8.5 Hz, 4H), 7.13 (d, ^{3}J(H,H) = 8.6 Hz, 4H), 7.05 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 6.69 (d, ^{3}J(H,H) = 8.8 Hz, 2H), 3.63 (s, NH2), 1.37 (s, 18H) ; ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$, TMS) : δ (ppm) = 149.7, 147.3, 143.4, 138.8, 138.1, 134.3, 128.2, 127.6, 126.4, 125.8, 122.7, 116.3, 34.6, 31.5. HRMS (ESI-TOF), m/z [M+H$^+$] : for $C_{38}H_{41}N_2$ calculated 525.3270 ; found 525.3283.



7

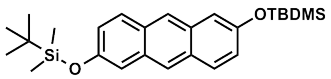
4-[bis(4'-tert-butylbiphenyl-4-yl)amino)]-4'-acidbenzoicazobenzene 7. Methyl 4- nitrosobenzoic acid (570 mg, 3.82 mmol, 2 eq) was dissolved in 52 mL of a mixture of DMSO / glacial acetic acid 1/1 under argon. Bis(4'-*tert*-butylbiphenyl-4-yl)-4-aminophenylamine **3** (1.0 g, 1.91 mmol, 1 eq) was added portionwise ; meanwhile the pale yellow solution turned deep brown red. After stirring 48 h at room temperature, a fine red product formed, corresponding to the pure compound **8** which was filtered off and washed well with water (1.2 mg, 95%). ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, TMS) : δ (ppm) = 8.22 (d, ^{3}J(H,H) = 8.7 Hz, 2H), 7.93 (d, ^{3}J(H,H) = 8.2 Hz, 2H), 7.88 (d, ^{3}J(H,H) = 8.7 Hz, 2H), 7.56 (d, ^{3}J(H,H) = 8.2 Hz, 4H), 7.55 (d, ^{3}J(H,H) = 8.7 Hz, 4H), 7.47 (d, ^{3}J(H,H) = 8.2 Hz, 4H), 7.27 (d, ^{3}J(H,H) = 8.7 Hz, 4H), 7.21 (d, ^{3}J(H,H) = 8.7 Hz, 2H), 1.37 (s, 18H, -tBu). HRMS (MALDI-TOF), m/z [M$^+$] : for $C_{45}H_{43}N_3O_2$ calculated 657.3355 ; found 657.33498.



8 : Azoester

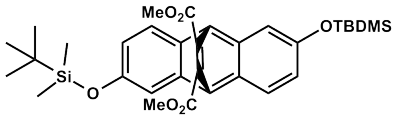
4-[bis(4'-tert-butylbiphenyl-4-yl)amino)]-4'-methylbenzoateazobenzene 8. Methyl 4- nitrosobenzoate (80 mg, 0.48 mmol, 1.2 eq) was dissolved in 3.5 mL of glacial acetic acid under argon. Bis(4'-*tert*-butylbiphenyl-4-yl)-4-aminophenylamine **3** (210 mg, 0.4 mmol, 1 eq) was added portionwise ; meanwhile the pale yellow solution turned deep brown red. After stirring 48 h at room temperature, a fine red-orange product formed, corresponding to the pure compound **8** which was filtered off and washed well with water (250 mg, 95%). T_g 68°C. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, TMS) : δ (ppm) = 8.16 (d, ^{3}J(H,H) = 8.2 Hz, 2H), 7.90 (d, ^{3}J(H,H) = 8.7 Hz, 2H), 7.86 (d, ^{3}J(H,H) = 8.2 Hz, 4H), 7.56 (d, ^{3}J(H,H) =

8.2 Hz, 4H), 7.54 (d, ^{3}J(H,H) = 8.2 Hz, 4H), 7.46 (d, ^{3}J(H,H) = 8.7 Hz, 4H), 7.27 (d, ^{3}J(H,H) = 8.7 Hz, 4H), 7.21 (d, ^{3}J(H,H) = 8.7 Hz, 2H), 3.95 (s, 3H, -CO_2CH_3), 1.37 (s, 18H, -tBu) ; ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$, TMS) : δ (ppm) = 166.8, 159.8, 155.7, 150.3, 147.3, 145.7, 137.6, 137.2, 131.1, 130.7, 128.2, 126.6, 125.95, 125.92, 124.9, 122.4, 121.6, 52.4, 34.7, 31.5. HRMS (MALDI-TOF), m/z [M^+] : for $C_{46}H_{45}N_3O_2$ calculated 671.3512 ; found 671.35063.



10

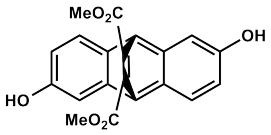
2,6-bis(tert-butyldimethylsilyloxy)anthracene 11. 2,6-dihydroxyanthraquinone (2.4 g, 10 mmol, 1 eq), ethanol (15 mL), water 20 (mL), ammonium hydroxide 24% (7 mL) were placed successively in a 250 mL round bottom three necked flask equiped with a thermometer. Aluminum amalgam, made from granular Al (5.45 g, 200 mmol, 20 eq.) was dipped in 1.5% aqueous mercuric chloride ($HgCl_2$) for around 30 s, was added to the reaction in several portions. The reaction mixture was heated slowly to 60-65°C and maintained for 2 hours at this temperature with a water bath to avoid formation od overreduction product. The yellow slurry was cooled to 0°C with an ice bath, ethanol (20 mL) and water (10 mL) were added to make less thick the mixture. pH was pulled down to pH=1 with concentrated hydrochloric acid, then pulled up to pH=3-4 with saturated $NaHCO_3$. The mixture was placed to a 500 mL round bottom flask and solvant (water and ethanol) were removed **under vacuum**. A beige powder was obteined which is exctracted with acetone and filtered through a Celite pad. The filtrate is concentrated under vacuum to yield **9** as a light yellow powder (700 mg). The crude 2,6-dihydroxyanthracene **9** was directly used with no further traitement. To a solution of compound **9** (700 mg, 3.3 mml, 1 eq) in anhydrous tetrahydrofuran (100 mL) was added chloro-*tert*-butyldimethyl silane (TBDMSCl) (1.45 g, 9.9 mmol, 3 eq) and imidazole (670 mg, 9.9 mmol, 3 eq). The reaction mixture was allowed to stir overnight at 50°C under argon atmosphere. A white precipitate formed wich was eliminated by filtration. Solvant is removed under vacuum to get a brown yellow solid. The solid was dissolved in dichloromethane then washed with water to remove salts. The organic layer was dried over anhydrous magnesium sulfate, concentrated under vacuum. First purification was made by silica gel column chromatography using petroleum ether / diethyl ether 100/5 as eluant. An unpure brown-yellow solid was obtained which was recristalised in a mixture of petroleum ether and methanol to yield in the to steps yellow flakes **11** 90% pure (600 mg, 20%). ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, TMS) : δ (ppm) = 8.17 (s, 2H), 7.83 (d, ^{3}J(H,H) = 8.7 Hz, 2H), 7.26 (d, ^{4}J(H,H) = 2.3 Hz, 2H), 7.07 (dd, ^{3}J(H,H) = 8.7 Hz, ^{4}J(H,H) = 2.3 Hz, 2H), 1.03 (s, 18H, -Si-t-Bu), 0.27 (s, 12H, -Si-Me). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$, TMS) : δ (ppm) = 152.3, 131.6, 129.3, 128.9, 124.2, 123.6, 113.5, 25.9, 18.4, -4.1.



11

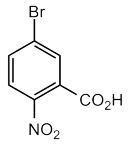
2,6-bis(tert-butyldimethylsiloxy)-9,10-dihydro-11,12-dicarbomethyoxyethenoanthracene 11. To a solution of compound **10** (1.0 g, 2.28 mg, 1 eq) in dry toluene (2.5 mL) was added dimethylacetylenedicarboxylate (DMAD) (1.4 mL, 11.5 mmol, 5 eq). The reaction mixture was heated at reflux under

argon for 24 hours. Toluene was removed under vacuum. To the resulting slurry were added 15 mL of methanol and the solution was sonicated to induce crystal formation. The solution was filtrated to isolate a first fraction of compound **11** as a white powder (620 mg). Solvant of the resulting filtrate was removed under reduced pressure and purified on silica gel column chromatography using petroleum ether / diethyl ether 8/2 as eluant to yield a second fraction of **11** (210 mg). The collected fractions yielded adduct **11** pure (830 mg, 64%). M_p 142°C. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, TMS) : δ (ppm) = 7.15 (d, ^{3}J(H,H) = 7.8 Hz, 2H), 6.85 (d, ^{4}J(H,H) = 2.3 Hz, 2H), 6.42 (dd, ^{3}J(H,H) = 7.8 Hz, ^{4}J(H,H) = 2.3 Hz, 2H), 5.27 (s, 2H), 3.78 (s, 6H, - CO_2Me), 0.95 (s, 18H, -Si-t-Bu), 0.15 (s, 12H, -Si-Me).



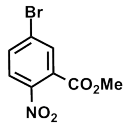
12

2,6-dihydroxy-9,10-dihydro-11,12-dicarbomethoxyethenoanthracene 12. To a suspension of compound **11** (190 mg, 0.325 mmol) in methanol (4.5 mL) was added dichloromethane (0.25 mL) and concentrated hydrochloric acid (0.25 mL) and stirred at room temperature until complete dissolution of compound **11** (3 h). Solvant was removed under reduced pressure and the resulting oil was purified by silica gel column chromatography using diethyl ether as eluant to yields **13** as a creamy-white fluffy solid (105 mg, 90%). M_p 240°C. ^{1}H NMR (400 MHz, Methanol-d_6 , TMS) : δ (ppm) = 7.05 (d, ^{3}J(H,H) = 8.2 Hz, 2H), 6.76 (s, 2H), 6.32 (d, ^{3}J(H,H) = 78.2 Hz, 2H), 5.16 (s, 2H), 3.74 (s, 6H, - CO_2Me).



13

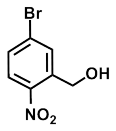
5-bromo-2-nitrobenzoic acid 13. To a mixture of concentrated sulphuric acid (10 mL) and nitric acid (68%) (20 mL) cooled to 0 °C, was added very slowly a solution of 3-bromobenzoic acid (6 g, 30 mmol) in concentrated sulphuric acid (10 mL). The reaction mixture was stirred at 0 °C during 6 hours. Water was added to precipitate a white solid which was filtered off, rinsed thoroughly with water and dried over P_2O_5 and used with no further purification. At this stage, two isomers 5-bromo-2-nitrobenzoic acid and 3-bromo-2-nitrobenzoic acid were obtained in a ratio 88 :12 in a total yield of 62% (4.57 g).



14

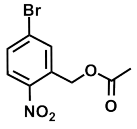
Methyl-5-bromo-2-nitrobenzoate 14. To a suspension of mixed acids 5-bromo-2-nitrobenzoic acid and 3-bromo-2-nitrobenzoic acid **13** (1 g, 4.06 mmol) in pyridine (1.5 mL) at 0 °C were added dropwise thionyl chloride (0.4 mL) and then methanol (3.6 mL). The solution was stirred during 4 hours at 0 °C. Water was added to allow both the methyl 5-bromo-2-nitrobenzoate and methyl 5-bromo-2-nitrobenzoate to precipitate. After filtration, the compounds were purified by silica gel column chromatography with petroleum ether :ethyl acetate 9 :1 as an eluant. The targeted isomer **14** was obtained

as a cream white solid (620 mg, 58%). M_p 70 °C. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, TMS) : δ (ppm) = 7.85 (d, ^{4}J(H,H) = 2.0 Hz, 1H), 7.83 (d, ^{3}J(H,H) = 8.7 Hz, 1H), 7.76 (dd, ^{3}J(H,H) = 8.2 Hz, ^{4}J(H,H) = 2.0 Hz, 1H), 3.94 (s, 3H ;-OMe). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$, TMS) : δ (ppm) = 164.7, 146.8, 13.8, 132.9 126.5, 127.9, 125.6, 53.7. Elemental analysis : for $C_8H_6BrNO_4$ calculated C, 36.95, H, 2.33, N, 5.39 ; found C, 37.18, H, 2.33, N, 5.19.



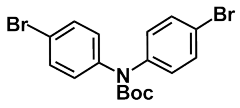
15

5-bromo-2-nitrobenzylic alcohol 15. To a mixture of both acids **13** (2 g, 7.7 mmol) in anhydrous THF (15 mL) was added a solution of $BH_3 \cdot$ THF (23 mL, 23 mmol, 1M in THF) dropwise over 10-15 minutes at room temperature. The solution was stirred for a further two days and neutralised by careful addition of methanol. After evaporation to dryness, the isomers were separated by silica gel column chromatography by using ethyl acetate : hexane 1 : 2 as an eluent. Two fractions containing respectively the targeted 5-bromo-2-nitrobenzylic alcohol **9** and its isomer 3-bromo-2-nitrobenzylic alcohol were obtained. Both products were recrystallized from a mixture of dichloromethane/petroleum ether to yield respectively **15** as a white-cream product (610 mg, 37 %) and its ortho isomer as yellowish crystals. For **15** : M_p 96 °C. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, TMS) : δ (ppm) = 8.01 (d, ^{3}J(H,H) = 8.8 Hz, 1H), 7.98 (d, ^{4}J(H,H) = 2.2 Hz, 1H), 7.60 (dd, ^{3}J(H,H) = 8.8 Hz, ^{4}J(H,H) = 2.2 Hz, 1H), 5.02 (s, 2H, -CH2O-), 2.40 (s, 1H, -OH). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$, TMS) : δ (ppm) = 139.1, 132.6, 131.6, 129.6, 126.6, 62.1. Elemental analysis : for $C_7H_6BrNO_3$ calculated C, 36.23, H, 2.61, N, 6.04 ; found C, 35.90.01, H, 2.58, N, 5.98.



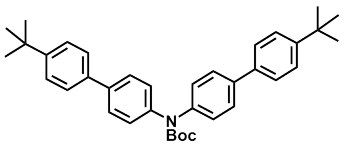
16

5-bromo-2-nitrobenzylethanoate 16. A solution of 5-bromo-2-nitrobenzylic alcohol **15** (567 mg, 2.44 mmol) and iodine (60 mg, 0.24 mmol, 1 eq) in acetic anhydride (5 mL) was stirred for 30 minutes. The solid was filtered off, dissolved in chloroform and washed with 5 mL of a saturated sodium thiosulfate aqueous solution. The organic layer was separated and washed twice with 20 mL of a saturated sodium hydrogenocarbonate aqueous solution and 20 mL of a saturated ammonium chloride aqueous solution. The organic layer was dried over anhydrous magnesium sulfate and evaporated under vacuum. Purification by silica gel column chromatography with chloroform as an eluent gave **16** as a beige powder (580 mg, 87%). M_p 98 °C. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, TMS) : δ (ppm) = 8.01 (d, ^{3}J(H,H) = 8.8 Hz, 1H), 7.75 (d, ^{4}J(H,H) = 2.2 Hz, 1H), 7.63 (dd, ^{3}J(H,H) = 8.3, ^{4}J(H,H) = 2.2 Hz, 1H), 5.50 (s, 2H, -CH2O-), 2.20 (s, 3H, -COCH3). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$, TMS) : δ (ppm) = 170.2, 146.4, 134.5, 132.0, 129.1, 126.7, 62.4, 20.9. Elemental analysis : for $C_9H_8BrNO_4$ calculated C, 39.44, H, 2.94, N, 5.11 ; found C, 39.26, H, 2.92, N, 5.06.



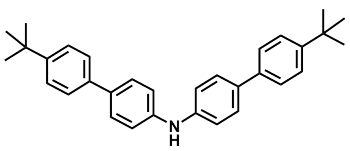
17

Tert-butyl-bis(4-bromophenyl)carbamate 17. A solution of bis(4-bromophenyl)amine **3** (4.25 g, 13.1 mmol, 1 eq), di-*tert*-butyl dicarbonate (3.14 g, 14.4 mmol, 1.1 eq), dimethylaminopyridine (0.32 g, 2.6 mmol, 0.2 eq) in dry tetrahydrofuran (10 mL) was heated at reflux for 4 hours. The solvent was removed under vacuum. The resulting solid was recristallized in methanol to yield **17** as a fluffy white powder (5.04 g, 90%). Mp 118°C. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, TMS) : δ (ppm) = 7.43 (d,^{3}J(H,H) = 9 Hz, 4H), 7.06 (d, ^{3}J(H,H) = 8.7 Hz, 4H), 1.44 (s, 9H ; -O-t-Bu). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$, TMS) : δ (ppm) = 153.2, 141.8, 132.0, 128.6, 119.4, 82.1, 28.3. HRMS (MALDI-TOF), m/z (M^++Na) : for $C_{17}H_{17}Br_2NO_2Na$ calculated 447.9524 ; found 447.9518. Elemental analysis : for $C_{17}H_{17}Br_2NO_2$ calculated C, 47.80, H, 4.01, N, 3.28 ; found C, 47.61, H, 3.97, N, 3.27.



18

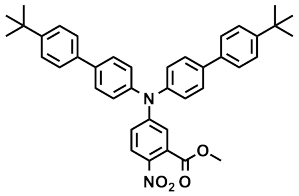
Tert-butyl-bis(4'-tert-butylbiphenyl-4-yl)carbamate 18. A solution of compound **17** (4.0 g, 9.36 mmol, 1 eq) and tetrakis triphenylphosphine palladium(0) (317 mg, 0.27 mmol, 0.03 eq) in toluene (70 mL) was stirred at room temperature under argon for 15 minutes. A solution of 4-*tert*-butylphenylboronic acid (3.66g, 20.5 mmol, 2.2 eq) in methanol (20 mL) was added, followed by the addition of a 2 mol.L^{-1} sodium carbonate aqueous solution (18 mL). The resulting reaction mixture was heated at 80°C for 20 h. After cooling to room temperature, the reaction mixture was extracted with toluene. The combined layers were washed with brine and dried over anhydrous magnesium sulfate. Concentration under vacuum followed by silica gel column chromatography using an eluent gradient of petroleum ether : dichloromethane (final ratio 1 : 1) afforded **18** as a fluffy white solid (4.49 g, 90%). T_g 63°C. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, TMS) : δ (ppm) = 7.57 (d, ^{3}J(H,H)=8.7 Hz, 4H), 7.53 (d, ^{3}J(H,H)=8 Hz, 4H), 7.46 (d, ^{3}J(H,H)=8.7 Hz, 4H), 7.31 (d, ^{3}J(H,H)=8.7 Hz, 4H), 1.49 ppm (s, 9H ; -O-t-Bu), 1.36 (s, 18H ; t-Bu). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$, TMS) : δ (ppm) = 154.0, 150.4, 142.1, 138.5, 137.7, 127.4, 127.3, 126.8, 125.8, 81.5, 34.7, 31.5, 28.4. HRMS (MALDI-TOF), m/z (M^++Na) : for $C_{37}H_{43}NO_2Na$ calculated 556.3191 ; found 556.3186.



19

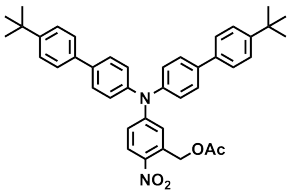
Bis(4'-tert-butylbiphenyl-4-yl)amine 19. A solution of carbamate **18** (1.86 g, 3.48 mmol) in freshly distilled dichloromethane (50 mL) was cooled at 0°C. Trifluoroacetic acid (2.5 mL) was added dropwise over 15 min. The solution was stirred at 0°C under argon for 30 minutes and 2 further hours at room temperature. The reaction mixture was neutralized with a saturated sodium hydrogenocarbonate

aqueous solution. The organic layer was washed with water, dried on anhydrous magnesium sulfate and concentrated under vacuum. A pure white solid was obtained (1.30 g, 85 %). M_p 228°C. ^{1}H NMR (400 MHz, d_6-acetone) : δ (ppm) =7.65 (s, 1H ; NH), 7.57 (d, ^{3}J(H,H)=8.2 Hz, 4H), 7.54 (d, ^{3}J(H,H)=8.2 Hz, 4H), 7.46 (d, ^{3}J(H,H)=8.7 Hz, 4H), 7.24 (d, ^{3}J(H,H)=8.5 Hz, 4H), 1.34 (s, 18H ; t-Bu). ^{13}C NMR (100 MHz, d_6-acetone) : δ (ppm) = 150.0, 143.7, 138.7, 133.5, 128.24, 126.6, 126.4, 118.4, 34.9, 31.6. HRMS (MALDI-TOF), m/z (M+) : for $C_{32}H_{35}N$ calculated 433.2770, found 433.2764.



20 : Fluoester

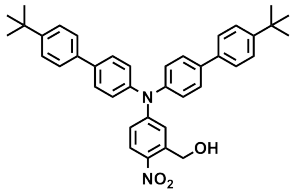
Methyl 5-[bis(4'-tert-butylbiphenyl-4-yl)amino]-2-nitrobenzoate 4. Palladium(II) diacetate (9 mg, 0.04 mmol, 0.05 eq), 1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocene (dppf) (66 mg, 0.12 mmol, 0.15 eq), bis(4'-*tert*-butylbiphenyl-4-yl)amine **19** (346 mg, 0.80 mmol, 1 eq) and cesium carbonate (390 mmol, 1.2 mmol, 1.5 eq) were successively added to a solution of arylbromide **14** (249 mg, 0.96 mmol, 1.2 eq) in dry toluene (10 mL) under argon. The reaction mixture was stirred overnight at 80 °C. After cooling down to room temperature, the reaction mixture was washed with brine, dried over anhydrous magnesium sulfate, and concentrated under vacuum. Purification by silica gel column chromatography with dichloromethane : petroleum ether as an eluent (initial and final compositions 1 : 1 and 7 : 3 respectively) afforded coumpound **20** as a fluffy orange solid (500 mg, 95%). T_g 101 °C. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, TMS) : δ (ppm) = 7.96 (d, ^{3}J(H,H) = 9.5 Hz, 1H), 7.61 (d, ^{3}J(H,H) = 8.7 Hz, 4H), 7.54 (d, ^{3}J(H,H) = 8.2 Hz, 4H), 7.48 (d, ^{3}J(H,H) = 8.2 Hz, 3H), 7.26 (d, ^{3}J(H,H) = 8.7 Hz, 4H), 7.05 (dd, ^{3}J(H,H) = 9.5 Hz, ^{4}J(H,H) = 2.7 Hz, 1H), 7.04 (d, ^{4}J(H,H) = 2.7 Hz, 1H), 3.87 (s, 3H, -CO_2CH_3), 1.36 (s, 18H, t-Bu). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$, TMS) : δ (ppm) = 167.4, 152.6, 150,7, 143.9, 139.0, 137.8, 137.1, 131.6, 129.1, 128.6, 128.3, 126.7, 126.6, 125.9, 119.1, 117.5, 53.4, 34.6, 31.4 ppm. HRMS (MALDI-TOF), m/z [M^+] : for $C_{40}H_{40}N_2O_4$ calculated 612.2988, found 612.2982. UV-vis (cyclohexane), λ_{max} (nm) [ε ($mol^{-1}.L.cm^{-1}$)] : 399 [18600], 317 [28100].



21 : Fluobenzyl

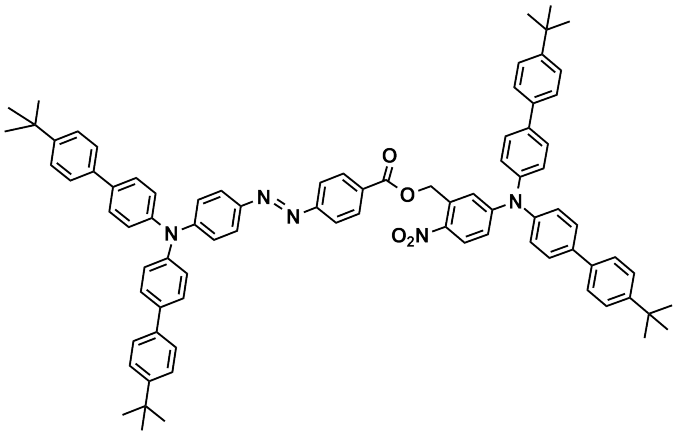
5-[bis(4'-tert-butylbiphenyl-4-yl)amino]-2-nitrobenzylethanoate 21. A solution of bis(4'-*tert*-butyl biphenyl-4-yl)amine **19** (396 mg, 0.91 mmol, 1 eq), arylbromide **16** (250 mg, 0.91 mmol, 1 eq), palladium (II) diacetate (10 mg, 0.045 mmol, 0.05 eq), 1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocene (dppf) (75 mg, 0.135 mmol, 0.15 eq), and cesium carbonate (438 mg, 1.35 mmol, 1.5 eq) in dry toluene (15 mL) was stirred overnight under argon at 80°C. After filtration through a Celite pad, the filtrate was evaporated to dryness. The crude product was purified on silica gel chromatography column by using a

mixture dichloromethane : petroleum ether as an eluent with an increase in gradient of polarity (composition 1 : 1 up to 7 : 3). Compound **21** was obtained as a bright orange product (450 mg, 79%). T_g 68 °C. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, TMS) : δ (ppm) = 8.10 (d, ^{3}J(H,H) = 9.2 Hz, 1H), 7.61 (d, ^{3}J(H,H) = 8.7 Hz, 4H), 7.53 (d, ^{3}J(H,H) = 8.7 Hz, 4H), 7.48 (d, ^{3}J(H,H) = 8.7 Hz, 4H), 7.27 (d, ^{3}J(H,H) = 8.7 Hz, 4H), 6.99-6.96 (m, 2H), 5.50 (s, 2H, -CH2O-), 1.91 (s, 3H, -OCOCH3), 1.37 (s, 18H, tBu). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$, TMS) : δ (ppm) = 170.3, 152.8, 150.7, 144.3, 138.7, 137.2, 135.3, 128.4, 127.8, 126.8, 126.6, 126.0, 117.2, 116.9, 63.6, 34.7, 20.7. HRMS (MALDI-TOF), m/z [M^+] : for $C_{41}H_{42}N_2O_4$ calculated 626.3145, found 626.3139. UV-vis (cyclohexane), λ_{max} (nm) [ε ($mol^{-1}.L.cm^{-1}$)] : 399 [23500]), 321 [29500].



22

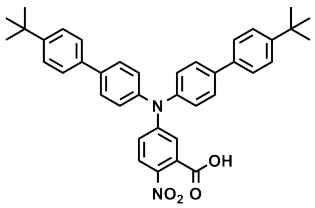
Methyl 5-[bis(4'-tert-butylbiphenyl-4-yl)amino]-2-nitrobenzyl alcohol 22. To a solution of ester **21** (110 mg, 0.17 mmol, 1 eq) in tetrahydrofuran (7 mL) was added aqueous sodium hydroxide 3M (0.2 mL, 3.5 eq). The resulting mixture was stirred at reflux overnight. Solvant was removed under vacuum, and the resulting mixture was dissolved in ethyl acetate, washed with saturated ammonium chloride, and water. The organic layer was dried over anhydrous magnesium sulfate and concentrated under vacuum. The crude product is purified by silica gel column chromatography with petroleum ether : ethyl acetate as an eluent (initial and final compositions 9 : 1 and 8 : 2 respectively) which afforded alcohol **22** as an orange solid (90 mg, 80%). ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, TMS) : δ (ppm) = 8.08 (d, ^{3}J(H,H) = 9.2 Hz, 1H), 7.59 (d, ^{3}J(H,H) = 8.7 Hz, 4H), 7.54 (d, ^{3}J(H,H) = 8.2 Hz, 4H), 7.48 (d, ^{3}J(H,H) = 8.2 Hz, 4H), 7.26 (d, ^{3}J(H,H) = 8.7 Hz, 4H), 7.26 (d, ^{4}J(H,H) = 2.7 Hz, 1H), 7.18 (dd, ^{3}J(H,H) = 9.2 Hz, ^{4}J(H,H) = 2.7 Hz, 1H), 4.85 (s, 2H, -CH_2O-), 2.80 (s, 1H, -OH), 1.37 (s, 18H, tBu).



23 : AzoFluo

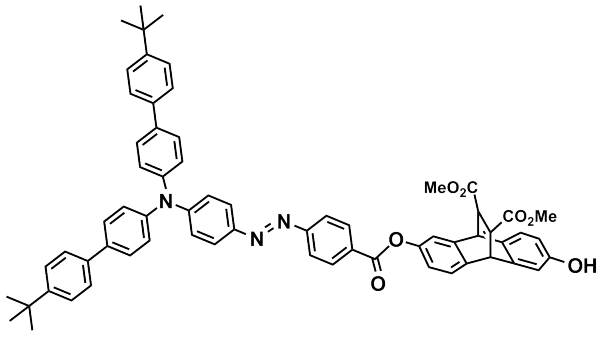
4-4'-[bis(4'-tertbutylbiphényl-4-yl)amino]phénylazobenzoate de 5-[bis(4'-tert-butylbiphényl-4-yl)amino]-2-nitrobenzyle 23. To a solution of alcohol **22** (100 mg, 0.17 mmol, 1 eq) in dry dichloromethane (12 mL) was added slowly a solution of acid **7** (112 mg, 0.17 mmol, 1 eq), dimethylaminopyridinium p-toluenesulfonate (DPTS) (16 mg, 0.05 mmol, 0.3 eq), diisopropylcarbodiimide (DIPC)

(32 mg, 0.25 mmol, 1.5 eq) in dry dichloromethane (12 mL). The reaction mixture was allowed to stir at reflux overnight. Concentration under vacuum followed silica gel column chromatography using dichloromethane and second dichloromethane/petroleum ether 7/3 as eluant, afforded **23** as a glassy red solid (130 mg, 60%). ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, TMS) : δ (ppm) = 8.16 (d, ^{3}J(H,H) = 9.2 Hz, 1H), 7.96 (d, ^{3}J(H,H) = 8.7 Hz, 2H), 7.86 (d, ^{3}J(H,H) = 9.2 Hz, 2H), 7.75 (d, ^{3}J(H,H) = 8.7 Hz, 2H), 7.58 (d, ^{3}J(H,H) = 8.2 Hz, 4H), 7.54 (d, ^{3}J(H,H) = 8.7 Hz, 4H), 7.53 (d, ^{3}J(H,H) = 8.2 Hz, 4H), 7.49 (d, ^{3}J(H,H) = 8.2 Hz, 4H), 7.44 (d, ^{3}J(H,H) = 8.5 Hz, 4H), 7.39 (d, ^{3}J(H,H) = 8.5 Hz, 4H), 7.31 (d, ^{4}J(H,H) = 2.7 Hz, 1H), 7.28 (d, ^{3}J(H,H) = 8.7 Hz, 4H), 7.26 (d, ^{3}J(H,H) = 8.2 Hz, 4H), 7.22 (d, ^{3}J(H,H) = 9.2 Hz, 2H), 6.98 (dd, ^{3}J(H,H) = 9.2 Hz, ^{4}J(H,H) = 2.7 Hz, 1H), 5.81 (s, 2H, - CH_2OCO -), 1.37 (s, 18H, -t-Bu), 1.30 (s,-t-Bu).



24

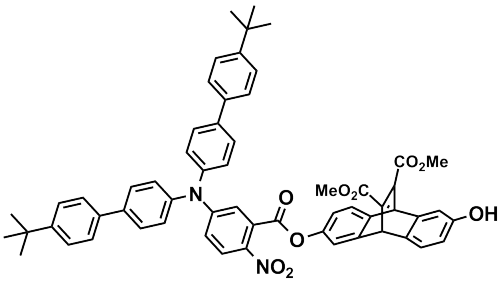
5-[bis(4'-tert-butylbiphenyl-4-yl)amino]-2-nitrobenzoic acid 24. A 30 wt.% sodium hydroxide aqueous solution (5mL) was added to a solution of ester **20** (100 mg, 0.16 mmol) in ethoxyethanol (5 mL) heated at reflux. After heating for 30 min, the reaction mixture was cooled with an ice bath. A 6 mol.L^{-1} hydrogen chloride solution was added under vigorous stirring until pH equal to 1 to precipitate acid **24** as a pure orange product. The compound was filtered off, washed with water to neutrality and dried under vacuum (95 mg, 95%). T_g 110°C. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, TMS) : δ (ppm) = 7.96 (d, ^{3}J(H,H) = 9.2 Hz, 1H), 7.60 (d, ^{3}J(H,H) = 8,5Hz, 4H), 7.54 (d, ^{3}J(H,H) = 8.5Hz, 4H), 7.48 (d, ^{3}J(H,H) = 8.5 Hz, 4H), 7.27 (d, ^{3}J(H,H) = 8.5 Hz, 4H), 7.15 (d, ^{4}J(H,H) = 2.5 Hz, 1H), 7.07 (dd, ^{4}J(H,H) = 2.5 Hz, ^{3}J(H,H) = 9.2 Hz, 1H), 1.37 (s, 18H ;t-Bu). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$, TMS) : δ (ppm) = 152.49, 150.48, 144.10, 138.71, 137.77, 128.53, 126.66, 126.61, 126.46, 125.87, 119.19, 117.88, 34.63, 31.42. HRMS (MALDI-TOF), m/z [M^+] for $C_{39}H_{38}N_2O_4$ calculated 598.2832, found 598.2826.



25 : AzoSp

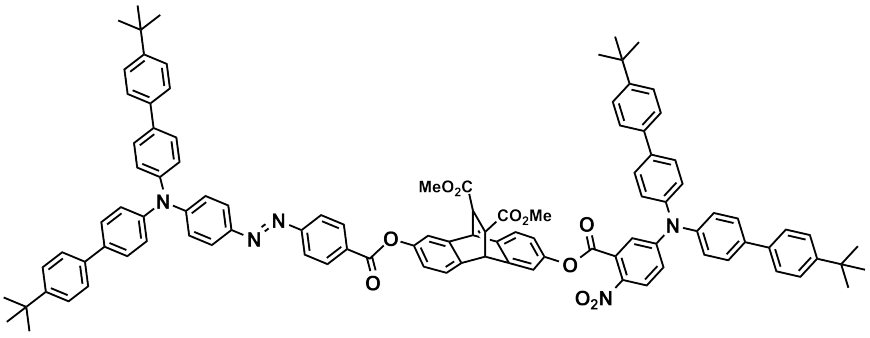
4-[bis(4'-tert-butylbiphenyl-4-yl)amino]-4'-([(6-hydroxy-9,10-dihydro-11,12-dicarbomethoxy-etheno)anthracene-2-yl]oxycarbonyl)azobenzene 25. To a solution of adduct **12** (200 mg, 0.56 mmol, 2 eq) in dry dichloromethane (200 mL) was slowly added a solution of acid **7** (184 mg, 0.28

mmol), dimethylaminopyridinium p-toluenesulfonate (DPTS) (26 mg, 0.08 mmol, 0.3 eq) and diisopropylcarbodiimide (DIPC) (53 mg, 0.42 mmol, 1.5 eq) in dry dichloromethane (100 mL). The reaction mixture was allowed to stir at reflux overnight. Concentration under vacuum followed by silica gel column chromatography using petroleum ether/ethyl acetate 7/3 as eluant, afforded **25** as a deep red solid (180 mg, 65%). T_g 123 °C. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, TMS) : δ (ppm) = 8.27 (d, ^{3}J(H,H) = 8.7 Hz, 2H), 7.94 (d, ^{3}J(H,H) = 8.7 Hz, 2H), 7.88 (d, ^{3}J(H,H) = 9.1 Hz, 2H), 7.56 (d, ^{3}J(H,H) = 8.2 Hz, 4H), 7.28 - 7.19 (m, 8H), 6.92 (d, ^{4}J(H,H) = 2.3 Hz, 1H), 6.88 (dd, ^{4}J(H,H) = 2.3 Hz, ^{3}J(H,H) = 7.7 Hz, 1H), 6.45 (dd, ^{4}J(H,H) = 2.3 Hz, ^{3}J(H,H) = 7.7 Hz, 1H), 5.40 (s, 1H), 3.80 (s, 3H, - CO_2CH_3), 3.79 (s, 3H, - CO_2CH_3), 1.37 (s, 18H ; -t-Bu) ; ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$, TMS) : δ (ppm) = 166.06, 165.99, 164.97, 156.03, 153.75, 151.19, 150.21, 148.27, 147.52, 147.10, 146.75, 145.95, 145.46, 145.24, 141.28, 137.40, 137.14, 134.92, 131.19, 129.98, 128.03, 126.45, 125.84, 125.77, 124.88, 124.55, 125.35, 122.48, 121.36, 117.98, 117.59, 112.18, 111.30, 52.54, 51.85, 51.56, 34.53, 31.35. HRMS (MALDI-TOF), m/z [M^++H] : for $C_{65}H_{57}N_3O_7H$ calculated 992.4275 ; found 992.4269. UV-vis (toluene), λ_{max} (nm) [ε ($mol^{-1}.L.cm^{-1}$)] : 474[22800], 328 [29600].



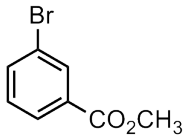
26 : FluoSp

[(6-hydroxy-9,10-dihydro-11,12-dicarbomethoxyetheno)anthracene-2-y]-5-[bis(4'-tert-butyl-biphenyl-4-yl)amino]-2-nitrobenzoate 26. A solution of acid **24** (38 mg, 0.06 mmol, 1 eq), diaminopyridinium p-toluenesulfonate (DPTS) (6 mg, 0.02 mmol, 0.3 eq), and diisopropylcarbodiimide (8 mg, 0.06 mmol, 1 eq) in dry dichloromethane (20 mL) was slowly added to a solution of adduct **12** (44 mg, 0.12 mmol, 2 eq) in dry dichloromethane (40 mL). The reaction mixture was allowed to stir at room temperature for 20 h. Concentration under vacuum followed by silica gel column chromatography using petroleum ether : ethyl acetate 7 : 3 as an eluent, afforded **26** as a glassy orange solid. (38 mg, 65%). T_g 122°C. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, TMS) : δ (ppm) = 8.02 (d, ^{3}J(H,H) = 9.1 Hz, 1H), 7.62 (d, ^{3}J(H,H) = 8,7 Hz, 4H), 7.54 (d, ^{3}J(H,H) = 8.2 Hz, 4H), 7.48 (d, ^{3}J(H,H) = 8.2 Hz, 4H), 7.35 (d, ^{3}J(H,H) = 8.2 Hz, 1H),7.30 - 7.27 (m, 5H), 7.16 (d,^{3}J(H,H) = 7.8 Hz, 1H), 7.15 (d, ^{4}J(H,H) = 2.7 Hz, 1H), 7.08 (dd, ^{3}J(H,H) = 9.1 Hz, ^{4}J(H,H) = 2.7 Hz, 1H), 6.88 (d, ^{3}J(H,H) = 7.7 Hz, ^{4}J(H,H) = 2.3 Hz, 1H), 6.87 (d, ^{4}J(H,H) = 2.3 Hz, 1H), 6.40 (dd,^{3}J(H,H) = 8.2 Hz, ^{4}J(H,H) = 1.8 Hz, 1H), 5.38 (s, 1H), 5.37 (s, 1H), 3.77 (s, 6H ; - CO_2CH_3), 1.37 (s, 18H ; -t-Bu). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$, TMS) : δ (ppm) = 165.84, 165.74, 165.59, 153.43, 152.77, 150.72, 147.90, 147.45, 146.68, 145.91, 145.47, 143.77, 141.59, 139.15, 137.47, 137.04, 135.48, 131.10, 128.63, 126.73, 126.62, 125.88, 124.67, 124.35, 119.19, 117.84, 117.43, 117.30, 112.21, 111.28, 52.45, 51.91, 51.51, 34.60, 31.35. HRMS (MALDI-TOF), m/z [M^++Na] : for $C_{37}H_{43}NO_2Na$ calculated 955.3571 ; found 955.3565. UV-vis (toluene), λ_{max} (nm) [ε ($mol^{-1}.L.cm^{-1}$)] : 416[13000], 318 [19400].



27 : AzoSpFluo

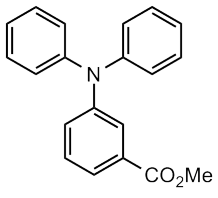
(4'-([(6-(5-[bis(4'-tert-butylbiphenyl-4-yl)amino]-2-nitrobenzoyloxy)-9,10-dihydro -11,12-dicarbomethoxyetheno)anthracene-2-yl]oxycarbonyl)-4-[bis(4'-tert-butylbiphenyl-4-yl)amino] azobenzene 27. To a solution of compound **25** (130 mg, 0.13 mmol, 1 eq) in dry dichloromethane (20 mL) was added slowly a solution of acid **24** (77 mg, 0.13 mmol, 1 eq), diaminopyridinium p-toluenesulfonate (DPTS) (12 mg, 0.04 mmol, 0.03 eq), diisopropylcarbodiimide (DIPC) (25 mg, 0.20 mmol, 1.5 eq) in dry dichloromethane (10 mL). The reaction mixture was allowed to stir at reflux overnight. Concentration under vacuum followed by two successive silica gel column chromatographies using first dichloromethane and second petroleum ether/ethyl acetate 7/3 as eluant, afforded **27** as a glassy red solid (120 mg, 60%). Tg 174 °C. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, TMS) : δ (ppm) = 8.28 (d, ^{3}J(H,H) = 8.2 Hz, 2H), 8.04 (d, ^{3}J(H,H) = 9.1 Hz, 1H), 7.95 (d, ^{3}J(H,H) = 8.2 Hz, 2H), 7.89 (d, ^{3}J(H,H) = 8.7 Hz, 2H), 7.63 (d, ^{3}J(H,H) = 8.7 Hz, 4H), 7.58 - 7.54 (m, 12H), 7.50 - 7.47 (m, 8H), 7.42 (d, ^{3}J(H,H) = 8.7 Hz, 1H), 7.40 (d, ^{3}J(H,H) = 8.7 Hz, 1H), 7.35 (d, ^{4}J(H,H) = 2.3 Hz, 1H), 7.31 - 7.25 (m, 10H), 7.22 (d, ^{3}J(H,H) = 9.2 Hz, 2H), 7.16 (d, ^{4}J(H,H) = 2.3 Hz, 1H), 7.10 (dd, 9.6 Hz, ^{4}J(H,H) = 2.7 Hz, 1H), 6.92 (m, 2H), 5.51 (s, 1H), 5.49 (s, 1H), 3.81 (s, 3H, - CO_2CH_3), 3.80 (s, 3H, - CO_2CH_3), 1.38 (s, 18H , -t-Bu), 1.37 (s, 18H, -t-Bu). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$, TMS) : δ (ppm) = 165.62, 164.82, 156.13, 152.85, 151.29, 150.79, 150.32, 148.51, 148.05, 147.25, 147.10, 146.94, 145.60, 145.40, 145.28, 143.84, 141.56, 140.98, 139.22, 137.53, 137.49, 137.25, 137.11, 131.28, 131.17, 130.16, 129.11, 128.71, 128.30, 128.13, 126.82, 126.71, 126.56, 125.96, 125.86, 125.36, 124.94, 124.74, 124.68, 122.55, 121.49, 119.25, 118.38, 118.23, 118.01, 117.73, 117.49, 52.60, 51.93, 51.88, 34.67, 34.63, 31.44. HRMS (MALDI-TOF), m/z [M^++H] : for $C_{104}H_{93}N_5O_{10}H$ calculated 1572.7001 ; found 1572.6995. UV-vis (toluene), λ_{max} (nm) [ε (mol^{-1}.L.cm^{-1})] : 439[29500], 320 [54100].



30

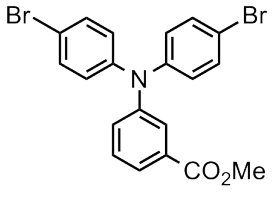
Methyl 3-bromobenzoate 30. 3-bormobenzoic acid (4.0 g, 19.9 mmol, 1eq) was dissolved in methanol (60 mL) and concentrated sulfuric acid (1.5 mL) was added. The reaction mixture was heated at reflux overnight, then cooled to room temperature, neutralised with saturated sodium bicarbonate ($NaHCO_3$) and extracted with dichloromethane. The organic layers were washed with water, dired over anhydrous magnesium sulfate and concentrated under vacuum. Compound **30** was reached as a pure white solid (4.13 g, 96%). Mp 31-33 °C. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, TMS) : δ (ppm) = 8.18 (s, 1H), 7.97 (d,

^{3}J(H,H) = 7.8 Hz, 1H), 7.68 (d, ^{3}J(H,H) = 7.6 Hz, 1H), 7.32 (t, ^{3}J(H,H) = 7.8 Hz, 1H), 3.93 (s, 3H).



31

Methyl 3-(diphenylamino)benzoate 31. A solution of diphenylamine (500 mg, 2.9 mmol, 1eq), arylbromide **30** (688 mg, 3.2 mmol, 1.1 eq), palladium (II) diacetate (32.5 mg, 0.145 mmol, 0.05 eq), tri-*tert*-butylphosphine ($PtBu_3$) (90 mg, 0.435 mmol, 0.15 eq), and cesium carbonate (1.4 g, 4.3 mmol, 1.5 eq) in dry toluene (15 mL) was stirred overnight under argon at 80°C. After filtration over a Celite pad, the filtrate was evaporated to dryness. The crude product was purified on silica gel column chromatography by using a mixture dichloromethane : petroleum ether as an eluent 7 : 3. Compound **31** was obtained as a colorless oil (350 mg, 40%). ^{1}H NMR (400 MHz, Acetone-d_6, TMS) : δ (ppm) : 7.63 (s, 1H), 7.59 (d, ^{3}J(H,H) = 7.4 Hz, 1H), 7.35 (t, ^{3}J(H,H) = 7.8 Hz, ^{3}J(H,H) = 8.3 Hz, 1H), 7.29 (t, ^{3}J(H,H) = 7.8 Hz, ^{3}J(H,H) = 7.8 Hz, 4H), 7.22 (d, ^{3}J(H,H) = 7.8 Hz, 1H), 7.08-7.03 (m, 6H), 3.77 (s, 3H). ^{13}C NMR (100 MHz, Acetone-d_6, TMS) : δ (ppm) = 166.1, 148.3, 147.5, 131.5, 129.7, 129.6, 127.5, 124.6, 123.6, 123.5, 123.1, 51.6.



32

Methyl 3-(bis(4-bromophenyl)amino)benzoate 32. Compound **31** (126 mg, 0.41 mmol, 1 eq) was dissolved in dry THF (4 mL) under argon and cooled to 0°C. N-bromosuccinimide was added slowly and the reaction mixture was allowed to stirred at 0°C for 3 hours. Water and saturated sodium thiosulfate were added. The reaction mixture was extracted with dichloromethane, washed with water, dried over anhydrous magnesium sulfate and concentrated under vacuum. Compound **32** was obtained as a beige solid (149 mg, 78%). ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, TMS) = δ (ppm) = 7.71-7.68 (m, 2H), 7.36 (d, ^{3}J(H,H) = 8.7 Hz, 4H), 7.32 (t, ^{3}J(H,H) = 8.2 Hz, 1H), 7.23 (d, ^{3}J(H,H) = 8.2 Hz, 1H), 6.93 (d, ^{3}J(H,H) = 8.7 Hz, 4H), 3.87 (s, 3H). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$, TMS)= δ (ppm) = 166.7, 147.3, 146.2, 132.7, 131.8, 129.7, 128.6, 125.8, 125.0, 124.6, 116.2, 52.4.

Spectroscopic, holographic and photolysis experiments

Absorption and fluorescence measurements

UV-visible absorption spectra were recorded on a double beam Uvikon-940 Kontron or Varian Cary 5 spectrometers. Corrected emission and excitation spectra were recorded with a Fluoromax 3 (Horiba Jobin-Yvon) fluorimeter. Absorption and fluorescence spectra were recorded in solution in a 1 cm x 1cm cuvette (2.5 mL), unless specified, and in thin films with a glass plate holder oriented perpendicularly to the exciting beam for absorption measurements and with an angle of 65° between the glass plate and the exciting beam for fluorescence experiments.

Photochromic measurements

Photochromic reaction was induced in situ by a continuous wavelength irradiation Hg/Xe lamp (Hamamatsu, LC6 Lightningcure, 200W) equipped with narrow-band interference filters of appropriate wavelengths (Semrock : 485 nm) or a continuous ionised argon laser (Spectra Physics) at 488 nm. The irradiation power was measured using a photodiode from Ophir (PD300-UV). The photochromic quantum yields were determined by probing the sample at different irradiation times with a CCD camera coupled with a spectrometer (Princeton Instrument). Kinetic profiles were analysed by an Igor-implemented home-made software.

Fluorescence quantum yield measurements

Fluorescence quantum yield were measured using Coumarine 540 A in ethanol (ϕ_f= 0.38) or PO-POP in cyclohexane (ϕ_f= 0.93) as references, depending on the emission wavelengths. Measurements were performed with solutions of absorbance $<$ 0.1. Quantum yields were calculated using the present equation :

$$\phi_{fs} = \phi_{fr} \frac{n_s^2}{n_r^2} \frac{F_s}{F_r} \frac{1 - 10^{-A_r(\lambda_e)}}{1 - 10^{A_s(\lambda_e)}} \tag{5.4}$$

where r stands for the reference and s for the sample to be measured, F is the area of the fluorescence spectrum, A the absorbance of the solution at the excitation wavelength λ_e and n_r and n_s are the refraction index of the solvents used for the reference and the sample. Experimental errors can be estimated to +/- 10 %.

Fluorescence decay measurements

Fluorescence intensity decays were measured by the time-correlated single-photon counting method with a picosecond laser excitation at 350 and 410 nm provided by a Spectra-Physics setup composed of a titanium-sapphire Tsunami Laser pumped by an argon ion laser, and doubling LBO crystals and tripling BBO crystals. Light pulses were selected by an opto-acoustic crystal at a repetition rate of 4 MHz. Fluorescence photons were detected at the appropriate wavelength through a monochromator by a Hamamatsu MCP photomultiplier R3809U connected to a constant-fraction discriminator. Pulse deconvolution was performed from the time profile of the exciting pulse recorded under the same conditions by using a Ludox solution.

Femtosecond transient absorption measurements

Femtosecond transient absorption experiments were performed with a Spectra-Physics Hurricane Titanium : Sapphire regenerative amplifier system. The full spectrum setup was based on an optical parametric amplifier (Spectra-Physics OPA 800C) as the pump. The residual fundamental light, from

the pump OPA, was used for white light generation, which was detected with a CCD spectrograph (Ocean Optics) for VIS detection. The polarization of the pump light was controlled by a Berek Polarization Compensator (New Focus). The Berek-Polarizer was always included in the setup to provide the Magic-Angle conditions. The probe light was double-passed over a delay line (Physik Instrumente, M-531DD) that provides an experimental time window of 3.6 ns with a maximal resolution of 0.6 fs/step. The OPA was used to generate excitation pulses at 400 or 500 nm. The laser output was typically 3.5-5 μJ/pulse (130 fs FWHM) with a repetition rate of 1 kHz. The samples were placed into cells of 2 mm path length (Hellma) and were stirred with a downward projected PTFE shaft, using a direct drive spectro-stir (SPECTRO-CELL). This stiring system was also used for the white light generation in a 2 mm water cell. All photophysical data reported here have a 5 to 10 % error limit. All the experiments were performed at room temperature.

Holographic setup and fluorescence relief imaging

Holographic inscriptions were carried out on spin-coated thin films by means of a two-arm interferometer setup splitting an Ar^+ laser beam working at 488 nm into two coherent beams of equal intensity (160 $mW.cm^{-2}$ each). Fluorescence imaging was obtained with a Leica SP2 fluorescence confocal microscope equipped with a Ar^+ laser (488 nm) working at 20 μW. Topographic imaging of recorded SRGs was done by using a Veeco Explorer atomic force microscope working in the tapping mode (tip stiffness : 40N/m).

Photolysis experiments : solution

Photolysis experiments were carried out on magnetically-stirred 2.10^{-5} $mol.L^{-1}$ solutions of compounds **5, 20, 21** in cyclohexane, toluene, acetonitrile by using a Hamamatsu Xe-Hg lamp source (LC8-06) equipped with a quartz optical fiber, and a 365 nm bandpass filter (Semrock) working at an intensity of 130 mW. The irradiation power was measured using a photodiode from Ophir (PD300-UV). Absorption and fluorescence spectra were recorded by means of a Cary 500 spectrophotometer (Varian) and a Fluoromax 3 spectrofluorimeter (Jobin Yvon-Horiba) after each episode of UV illumination. Excitation was performed at 330 nm where evolution of the absorbance during the photocleavage reaction was minimal ; excitation performed at a much lower energy than photolysis provoked no additional chemical transformation.

Photolysis experiments : thin film

Microscopic photolysis was done with a Leica SP2 inverted microscope (DMIRE2), using an oil immersion objective (magnifacation 63x NA 1.32) and an ultra-high pressure mercury lamp (bandpass centered at 360 nm) coupled to the objective through a liquid light guide. Epifluorescence imaging was performed by using a digital camera (Nikon DXM 1200). Alternatively, another excitation source and imaging setup were used, and involved a frequency-tripled Yb :KGW femtosecond laser (100 fs fwhm, 10 MHz, 343 nm, t-Pulse 200 Amplitude) which was directed to a Nikon 2000 TE inverted microscope in the wide-field configuration, reflected by an appropriate dichroic mirror and sent toward the sample through a high transmission microscope objective (Nikon S-Fluor, 40x, NA 0.90). Spectral analyses of the back-collected fluorescence were performed by means of a fiber-coupled spectrometer (Ocean Optics, Inc., ZD2000).