



HAL
open science

Optimisation des propriétés émissives du BODIPY en phase condensée par modulation de la nature des substituants

Thanh-Truc Vu

► **To cite this version:**

Thanh-Truc Vu. Optimisation des propriétés émissives du BODIPY en phase condensée par modulation de la nature des substituants. Autre. École normale supérieure de Cachan - ENS Cachan, 2011. Français. NNT : 2011DENS0032 . tel-00718970

HAL Id: tel-00718970

<https://theses.hal.science/tel-00718970>

Submitted on 18 Jul 2012

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 Thanh-Truc VU

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'ECOLE NORMALE SUPERIEURE DE CACHAN

Domaine :

Chimie

Sujet de la thèse :

**OPTIMISATION DES PROPRIETES EMISSIVES DU BODIPY[®] EN PHASE CONDENSEE
PAR MODULATION DE LA NATURE DES SUBSTITUANTS**

Thèse présentée et soutenue à Cachan le 12 juillet 2011 devant le jury composé de :

Jacques Delaire	Professeur	Président du jury
Gion Calzaferri	Professeur	Rapporteur
Suzanne Fery-Forgues	Directeur de Recherche	Rapporteur
Thomas Gustavsson	Directeur de Recherche	Examineur
Rachel Méallet-Renault	Maître de Conférence	Directrice de thèse
Robert Pansu	Directeur de recherche	Co-directeur de thèse

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



A mes parents

A mon frère

A mes grands-parents

A mes arrière-grands-parents

Remerciements

Je voudrais tout d'abord remercier le Pr. *Jacques Delaire*, directeur du laboratoire de Photophysique Photochimie Supramoléculaires et Macromoléculaires lorsque cette thèse a commencé, de m'avoir chaleureusement accueillie et soutenue tout au long de mon travail. J'éprouve une très grande admiration pour son immense savoir et pour sa constante application à le partager avec ceux qui travaillent avec lui et à le transmettre à ses élèves, toujours avec patience et gentillesse.

Je voudrais également remercier le Pr. *Keitaro Nakatani*, devenu directeur du PPSM après le Pr. Jacques Delaire, pour tout le travail qu'il accomplit silencieusement afin que cette thèse puisse se dérouler dans de bonnes conditions.

Je tiens à remercier le Pr. *Gion Calzaferri* et le Dr. *Suzanne Fery-Forgues* d'avoir accepté d'être rapporteurs de ma thèse, ainsi qu'au Dr. *Thomas Gustavsson* d'avoir assisté à ma soutenance en tant qu'examineur. Ce fût un immense honneur pour moi que d'avoir pu présenter mes travaux de recherche devant de telles personnalités et d'avoir ainsi bénéficié de leurs regards critiques ainsi que de leurs encouragements.

J'arrive dans mes *Remerciements* à la personne envers qui je ne pourrai jamais suffisamment exprimer ma reconnaissance tant elle m'a apporté de choses durant ces cinq années de travail sous sa direction. C'est en la regardant travailler que j'ai pu grandir scientifiquement et humainement. Je voudrais remercier très sincèrement le Dr. *Rachel Méallet-Renault* de m'avoir toujours, toujours soutenue pendant mes moments de doute, en trouvant les mots justes et réconfortants pour me remettre sur le bon chemin.

Je voudrais également remercier le Dr. *Robert B. Pansu* d'avoir encadré mes travaux de recherche. Malgré les moments difficiles, je le remercie d'être resté jusqu'au bout de l'aventure.

Mes sincères remerciements vont également au Dr. *Gilles Clavier* pour avoir toujours été une source précieuse de conseils et de réconfort. Sa grande gentillesse et sa patience infinie font que nous autres, les doctorants, profitons (sans scrupules) de son immense savoir et son précieux temps.

Je voudrais remercier le Pr. *Bernadette Charleux* et le Dr. *Jutta Rieger* de m'avoir accueillie au sein de leur laboratoire, à Jussieu, et de m'avoir permis de découvrir la chimie

Remerciements

des polymères. Ce fut une expérience enrichissante et accompagnée de beaucoup d'agréables souvenirs. Je ne peux m'empêcher d'éprouver un certain sentiment de culpabilité vis-à-vis d'elles car n'ayant pas pu finir mes travaux comme je l'aurais voulu. J'espère néanmoins avoir bien retranscrit ce qu'elles m'ont appris dans ce présent manuscrit.

J'ai également pu découvrir la chimie des aza-BODIPY et apprendre une technique de greffage de fluorophores sur des billes de polymère grâce au Pr. *Donal O'Shea*. Je le remercie vivement de m'avoir chaleureusement accueillie au sein de son laboratoire à Dublin.

Je tiens également à remercier le Pr. *Jean-Pierre Lemaistre* pour ses passionnantes discussions sur la théorie de l'exciton, les calculs de spectres d'absorption des systèmes moléculaires amorphes et cristallins. J'ai été très honorée de sa présence à ma soutenance de thèse.

Je voudrais remercier les Dr. *Cécile Dumas-Verdes*, *Valérie Alain*, *Valérie Génot*, *Carine Julien-Rabant*, *Rémi Métivier*, *Clémence Allain* ainsi que les Pr. *Eléna Ishow*, *Pierre Audebert* et *Fabien Miomandre* pour leur aide précieuse durant mes années passées à l'ENS de Cachan, aussi bien en tant qu'élève que doctorante. J'ai eu beaucoup de plaisir à travailler avec eux et ai beaucoup appris d'eux, que ce soit dans le cadre de projets scientifiques ou bien des enseignements. Je regrette de n'avoir pas pu retranscrire dans ce manuscrit les résultats du procédé en micro-fluidique, obtenus avec l'aide de Valérie G. Ces connaissances continueront d'apporter un précieux petit plus à mon CV et seront soigneusement conservées dans mes cahiers de laboratoire, disques durs externes, copiées en de multiples versions.

Je ne peux oublier de remercier vivement nos ingénieurs *Laurent Galmiche*, *Arnaud Brosseau*, *Jean-Frédéric Audibert* et *Jacky Fromont*, sans qui il est très difficile, voire impossible à tout doctorant du PPSM de bien mener leur travail de thèse. Je leur suis très reconnaissante de toujours être présents pour m'apprendre à me servir des appareils de mesure, à m'accompagner dans mes expériences, même jusqu'à des heures tardives, toujours avec le sourire et dans les plus petites choses, comme m'aider à nettoyer mon ordinateur sans endommager la carte mère. Je voudrais également remercier *Nadime Karaduman* pour son aide précieuse dans la mesure d'épaisseur de mes films de PMMA.

Il n'est également pas permis d'oublier de remercier *Andrée Husson* et *Christian Jean-Baptiste*, occupants géniaux du secrétariat du département de chimie et du PPSM.

Remerciements

Je voudrais remercier très chaleureusement le Dr. *Jean-Alexis Spitz* pour son aide et son soutien lorsque j'ai commencé mon aventure au PPSM. Son amitié m'est très précieuse et m'a toujours été d'un grand réconfort. Je lui suis très reconnaissante de continuer à me soutenir ainsi et d'être toujours le premier à m'appeler, à m'écrire pour demander de mes nouvelles ou à répondre à mes interrogations.

Le PPSM est un laboratoire reconnu et certifié pour sa particulièrement bonne ambiance, à la fois amicale et conviviale, et cela grâce d'une part à la fabuleuse équipe des permanents cités ci-dessus, et d'autre part à la non moins fabuleuse équipe des non-permanents. Durant mes années de thèse, j'ai rencontré des amis formidables avec qui les « petits » moments comme des pauses café m'ont permis d'oublier que je ne comprenais rien à mes expériences qui ne « marchent jamais » (dans les plus mauvais jours), que la chimie est contre moi ou que la rédaction de thèse n'avance pas : Dr. *Aurélie Jacquart*, notre peintre parisienne dont on ne comprend pas toujours ce qu'elle dit mais dont on ne peut se passer ; Dr. *Jonathan Piard*, que j'apprécie beaucoup pour sa gentillesse et sa capacité à s'investir entièrement dans tout ce qu'il entreprend ; Dr. *Djibril Faye*, qui ne parle pas beaucoup de lui mais qui force l'admiration lorsque l'on en sait davantage ; des remerciements très spéciaux à l'immiment Dr. *Olivier Galangau*, qui m'a énormément aidé tout au long de ma thèse et plus particulièrement lors de la période de rédaction, Olivier que l'on aime taquiner à cause de son bavardage incessant mais qui nous manquera sérieusement lorsqu'il s'en ira en post-doc à Orsay ; tout aussi imminente Dr. *Sandrine Peyrat*, que j'apprécie énormément pour sa gentillesse et pour son caractère très harmonieux ; très bientôt Dr. *Chloé Grazon*, notre sportive de haut niveau, bricoleuse à ses heures libres, parfois couturière, et chimiste polymériste qui n'aime pas beaucoup la spectroscopie mais qui ne recule pas pour autant devant des somptueuses mesures d'anisotropie ; future Dr. *Cassandra Quinton*, notre pâtissière, très connue pour ses muffins au chocolat et qui, avec Chloé, sont toujours parmi les premiers à finir leurs bières pendant les soirées, on n'a pas encore établi de rapport direct avec leur origine bretonne ; nos deux futurs Dr. *Jérémy* respectivement *Malinge* et *Bell*, que nous distinguons, l'un par sa coupe de cheveux et sa démarche nonchalante et l'autre par son rire inimitable et son sens de la répartie qui fuse parfois plus vite que la vitesse de lumière ; futur Dr. *Stéphane Maisonneuve*, collectionneur de « bons » films et des bonnes blagues ; future Dr. *Qing Zhou*, adorable avec son sourire et ses exclamations « Huh ? » ; ex-PPSM Dr. Marie Breton pour sa bonne humeur et surtout son sens de l'humour ! ; future Dr. *Yuan Yuan Liao* avec qui j'ai eu le plaisir de travailler vers la fin de ma thèse et qui me fait penser que

Remerciements

j'aimerais avoir une petite sœur comme elle ; et enfin future Dr. *Hai Tao Zhang*, très curieuse et ouverte d'esprit avec qui j'aime discuter de choses diverses.

Je voudrais également remercier *Edouard Combette*, *Linn Carlsson*, *Ha Thanh Thao Tran*, *Zara Shaukat*, *Eve Lépicier* et *Jean-Baptiste Chappaz*, avec qui j'ai eu la chance et le plaisir de travailler lors de leurs stages de recherche respectifs. Leurs travaux ont beaucoup contribué à faire avancer mes expériences de recherche.

J'ai également eu la joie de connaître pendant mes années de thèse les Dr. *Elena Schmidt*, *Marina Dvorko* et *Ksenya Belyaeva*, toutes trois venues de Irkoutz dans le cadre d'une collaboration avec le Pr. Trofimov. Leur travail de synthèse a donné lieu aux molécules de ce manuscrit et elles sont surtout devenues des amies.

Je voudrais également remercier le Dr. *Aniello Palma* de m'avoir accueillie à Dublin et de m'avoir aidé dans mes expériences de greffage ; Olivier et moi sommes fiers d'avoir fait partis de la « awesome team » ; *Callie Croushore* avec qui j'ai passé de très bons moments lors de son trop court séjour en France ; Dr. *Arnaud Spangenberg* avec qui j'ai eu l'occasion de faire quelques TP de première année ; la Dr. *Wei Wang* et future Dr. *Feriel Hamdi*, autres membres de notre club café-shopping-gossip de 16h.

Avant de fermer cette rubrique, je voudrais remercier mes amis de « prépa » *Laure Gaudemet* et *Heng Oung-Heng*, toujours présents pour moi, malgré mes parfois trop longues périodes de silence sans nouvelles ; ma binomette d'« agreg », la Dr. *Delphine Schaming*, toujours souriante, toujours patiente, et qui, je l'espère, reviendra très vite en France pour que l'on puisse à nouveau explorer Paris ; mes amis de Jussieu, Dr. *Ségoène Brusseau* et très prochainement Dr. *Virginie Chabrol*, qui m'ont permis de tout de suite m'intégrer à Jussieu grâce à leur accueil chaleureux ; mes amis du Vietnam que je ne peux malheureusement pas tous citer : Thúy Kiêu que je considère comme ma petite soeur, Tién Anh, anh Duy, anh Thành, chị Nam, em Huyền.

Je voudrais enfin dédier ce manuscrit à mes parents à qui je dois tout, ainsi qu'à mon frère. Je les remercie du fond du coeur de m'avoir toujours soutenue, réconfortée dans les moments les plus difficiles, non seulement durant ces années de thèse mais tout au long du parcours qui m'a amenée jusqu'ici. Je voudrais également dédier ce travail de recherche à mes grands-parents et mes arrière-grands-parents, en espérant qu'ils soient fiers de leur petite-et arrière-petite-fille.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE	1
------------------------------	----------

- CHAPITRE I - ENJEUX ET OBJECTIFS

I. POSITIONNEMENT DES ENJEUX	7
I.1. CRITERES EUROPEENS	7
I.2. LIMITES DE L'APPROCHE INSTRUMENTALE	7
I.3. CHOIX DE LA FLUORESCENCE	9
I.4. NECESSITE DE DEPASSER L'ECHELLE MOLECULAIRE	9
I.5. NANO-PARTICULES FLUORESCENTES	10
I.5.1. Quantum Dots	10
I.5.2. Nano-particules de polymère	11
I.5.3. Nano-particules de silice	11
I.5.4. Nano-cristaux organiques	12
I.6. MATERIAUX MASSIFS FLUORESCENTS	13
I.6.1. Emission Induite par Agrégation (EIA)	13
I.6.2. Emission de fluorescence atténuée par l'agrégation	14
II. PRESENTATION DES DERIVES DU BODIPY®	14
II.1. UN CHAMP D'APPLICATIONS EXTREMEMENT LARGE	15
II.2. DIFFERENTES VOIES DE SYNTHESE	16
II.3. CARACTERISTIQUES SPECTROSCOPIQUES EN SOLUTION	17
II.3.1. Des efficacités d'absorption et d'émission remarquables	17
II.3.2. Une faible sensibilité à l'environnement	18
II.3.3. Un déplacement de Stokes faible	19
II.4. AXES DE RECHERCHE EN CHIMIE ORGANIQUE	19
II.4.1. Une émission vers le proche IR	20
II.4.1.a. Justification d'une telle nécessité	20

II.4.1.b. Stratégies de synthèse développées	21
II.4.2. Augmenter la solubilité des dérivés BODIPY en milieux aqueux	22
II.5. CONSERVER LA FLUORESCENCE DES DERIVES DU BODIPY A L'ETAT SOLIDE	23
II.5.1. Quelques stratégies abordées dans la littérature	24
II.5.2. Stratégie basée sur l'augmentation de l'encombrement stérique	24
II.5.2.a. Encombrement stérique au niveau du bore	25
II.5.2.b. Encombrement stérique sur la position méso	25
II.5.2.c. Encombrement stérique en α et β des atomes d'azote	26
III. NOS OBJECTIFS ET STRATEGIES	27
III.1. OPTIMISATION DES PROPRIETES EMISSIVES A L'ETAT CONDENSE CONCENTRE	27
III.2. ELABORATION DE NANO-PARTICULES	27
III.2.1. Nano-particules de polymère greffées d'aza-BODIPY : sonde pH	27
III.2.2. Obtention de nano-particules auto-stabilisées par la méthode RAFT	28
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	29

– CHAPITRE II –

THEORIE DE L'EXCITON

INTRODUCTION	44
I. FORCE DES INTERACTIONS MOLECULAIRES	45
I.1. CLASSIFICATION DE SIMPSON ET PETERSON	45
I.2. CLASSIFICATION DE FÖRSTER	45
I.3. CLASSIFICATION DE DAVYDOV	46
I.4. SYNTHÈSE DES TROIS CLASSIFICATIONS	47
II. THEORIE DE L'EXCITON	47
II.1. PRESENTATION DE LA THEORIE	47
II.2. CAS DE DEUX MONOMERES	48
II.2.1. Précision terminologique	48
II.2.2. Définition de l'état fondamental	48
II.2.3. Définition des états excités	49
II.2.4. Règles de sélection des transitions optiques	53

II.2.4.a.	<i>Cas d'un seul état excité permis</i>	53
II.2.4.a.1.	<i>Dimère idéal de type H</i>	54
II.2.4.a.2.	<i>Dimère idéal de type J</i>	55
II.2.4.a.3.	<i>Dimères coplanaires</i>	55
II.2.4.b.	<i>Cas de deux états excités permis</i>	56
II.2.5.	Changements spectraux selon la force d'interaction	58
II.2.5.a.	<i>Couplage fort</i>	58
II.2.5.b.	<i>Couplage faible</i>	59
II.2.5.c.	<i>Couplage intermédiaire</i>	59
II.2.6.	Excimères	60
II.2.6.a.	<i>Définition d'un excimère</i>	60
II.2.6.b.	<i>Exciton de l'excimère</i>	61
II.3.	CRISTAUX MOLECULAIRES LINEAIRES DE N MONOMERES	61
II.3.1.	Cadre d'étude	62
II.3.2.	Ecriture de l'hamiltonien	62
II.3.3.	Bande excitonique d'un cristal linéaire	63
II.3.4.	Règles de sélection au premier ordre	65
II.3.4.a.	<i>Cas d'un seul état excité permis</i>	67
II.3.4.a.1.	<i>Agrégats de type J</i>	67
II.3.4.a.2.	<i>Agrégats de type H</i>	67
II.3.4.b.	<i>Cas de deux états excités permis</i>	68
II.3.5.	Changements spectraux	68
II.3.5.a.	<i>Couplage fort</i>	68
II.3.5.b.	<i>Couplages faible et intermédiaire</i>	69
II.4.	GENERALISATION AUX CRISTAUX MOLECULAIRES TRIDIMENSIONNELS	69
II.4.1.	Eclatement de Davydov	69
II.4.2.	Application de la règle de Kasha	71
II.4.3.	Différents types d'exciton	72
II.4.3.a.	<i>Exciton de Frenkel : $r_e \ll d$</i>	73
II.4.3.b.	<i>Exciton de Wannier ou Wannier-Mott : $r_e \gg d$</i>	73
II.4.3.c.	<i>Exciton de transfert de charge : $r_e \geq d$</i>	74
III.	DELOCALISATION DE L'ENERGIE D'EXCITATION	74
III.1.	CADRE DE L'ETUDE	74
III.1.1.	Du point de vue d'un transfert donneur – accepteur	75
III.1.2.	Du point de vue de l'exciton	77
III.2.	TRANSFERT D'ENERGIE DOMINE PAR UNE INTERACTION DIPOLE – DIPOLE	77
III.2.1.	Interaction intermoléculaire forte	78
III.2.1.a.	<i>Expression de la constante de vitesse de transfert</i>	78

III.2.1.b. Caractéristique de la migration de l'exciton	79
III.2.2. Interaction intermoléculaire très faible	79
III.2.2.a. Expression de la constante de vitesse de transfert k_{ET}	79
III.2.2.b. Caractéristique de la migration de l'exciton	82
III.2.3. Longueur et temps de cohérence de l'exciton	82
III.2.3.a. Définitions	82
III.2.3.b. Corrélation avec la classification de Davydov	83
III.3. TRANSFERT D'ENERGIE DOMINE PAR UNE INTERACTION D'ECHANGE	84
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	85

– CHAPITRE III –

ETUDE DE L'INFLUENCE DES SUBSTITUANTS SATURES

INTRODUCTION	91
I. BIBLIOTHEQUE DES DERIVES BODIPY AUX SUBSTITUANTS INSATURES	91
II. CAS PARTICULIER DU GROUPEMENT ADAMANTANE	95
II.1. CARACTERISTIQUES SPECTROSCOPIQUES EN SOLUTION (DCM)	95
II.2. ETUDE DU SOLVATOCHROMISME	97
III. ETUDE DE L'AGREGATION DU DERIVE ABBDY EN FILM EVAPORE	101
III.1. PREPARATION DES FILMS EVAPORES	101
III.2. EPAISSEUR DES FILMS EVAPORES	101
III.3. OBSERVATION DES FILMS EVAPORES SOUS MICROSCOPE	101
III.4. MISE EN EVIDENCE DU CARACTERE AMORPHE DES FILMS EVAPORES	102
III.5. ETUDE D'UN FILM EVAPORE DE FAIBLE EPAISSEUR	104
III.5.1. Spectres d'absorption et d'émission de fluorescence	104
III.5.2. Analyse des images de fluorescence résolue en temps	105
III.6. ETUDE D'UN FILM EVAPORE EPAIS	107
III.6.1. Déplacement du maximum d'absorption	107
III.6.2. Elargissement inégal de la bande d'absorption	108
III.6.3. Evolution de la bande de fluorescence	109
III.6.4. Imagerie de fluorescence résolue en temps	110
III.6.4.a. Ajustement des déclins de fluorescence	110

III.6.4.b. Mise en évidence de deux types d'agrégats	111
III.7. CONCLUSION DE L'ETUDE DU DERIVE ADBDY EN FILM EVAPORE	112
IV. ETUDE DE L'AGREGATION DU DERIVE ADBDY EN FILM DE PMMA	113
IV.1. PREPARATION DES FILMS DE PMMA DOPES EN ADBDY	113
IV.2. HOMOGENEITE DES FILMS	114
IV.3. MISE EN EVIDENCE DE LA FORMATION D'AGREGATS	116
IV.3.1. Modification des niveaux excités de la phase solide	116
IV.3.2. Déplacement bathochrome de l'émission de fluorescence	119
IV.3.3. Corrélacion avec la distance intermoléculaire moyenne	121
IV.4. CONCENTRATION LIMITE D'APPARITION DES AGREGATS	123
IV.5. EVOLUTION DES AGREGATS FORMES	124
IV.5.1. Etude de l'élargissement de la bande d'absorption	124
IV.5.2. Efficacité d'émission de fluorescence	127
IV.5.2.a. Méthodologie de mesure du rendement quantique relatif	127
IV.5.2.b. Evaluation de la perte de l'efficacité d'émission due à l'agrégation	128
V. DECOMPOSITION EN COMPOSANTES PRINCIPALES (DCP)	129
V.1. DESCRIPTION DE LA METHODOLOGIE SUIVIE	129
V.1.1. Choix des spectres à décomposer	130
V.1.2. Composantes principales (CP)	131
V.1.3. Recherche de vecteurs propres	133
V.1.4. Réduction de la base des vecteurs propres	134
V.2. CARACTERISTIQUES SPECTROSCOPIQUES DE LA BASE DES VECTEURS REELS	137
V.3. CONTRIBUTIONS DES VECTEURS PROPRES DANS LES PHASES DENSES EN ADBDY	139
V.3.1. Dans les films de PMMA dopés en AdBdy	139
V.3.1.a. Prédominance de la composante du monomère	140
V.3.1.b. Mise en évidence d'une interaction dipolaire aléatoire de $F7 \rightarrow F5$	140
V.3.1.c. Evolution de l'agrégation du dérivé AdBdy en phase dense	141
V.3.1.d. Détermination des nombres d'agrégation	141
V.3.1.e. Détermination des coefficients d'absorption molaires	143
V.3.2. Dans les films évaporés	144
VI. ETUDE DE LA MIGRATION/TRANSFERT D'ENERGIE	146
VI.1. LES DIFFERENTES VOIES DE RELAXATION POSSIBLES	146
VI.2. CALCUL DES RAYONS CRITIQUES DE FÖRSTER	147
VI.3. ANALYSE DES DECLINS DE FLUORESCENCE	148
VI.3.1. Mise en évidence des transferts d'énergie	148

VI.3.2. Analyse qualitative de la vitesse de relaxation de l'énergie d'excitation	150
VI.3.3. Recherche d'un modèle d'ajustement	151
VI.4. RELAXATION D'ANISOTROPIE DE FLUORESCENCE	151
VI.4.1. Rappels succincts sur l'anisotropie de fluorescence	152
VI.4.2. Analyse qualitative des résultats expérimentaux	153
VII. EFFET DU GROUPEMENT ADAMANTANE SUR L'EFFICACITE D'EMISSION	154
CONCLUSION	156
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	160

- CHAPITRE IV -

ETUDE DE L'INFLUENCE DES SUBSTITUANTS INSATURES

INTRODUCTION	163
I. DERIVES BODIPY AUX SUBSTITUANTS INSATURES	164
I.1. UN MOT SUR LA SYNTHÈSE	164
I.2. PRÉSENTATION DES SUBSTITUANTS INSATURES	164
I.3. ÉTUDE SPECTROSCOPIQUE EN SOLUTION	166
I.3.1. Caractéristiques spectroscopiques communes	166
I.3.2. Étude de solvatochromisme	167
I.3.3. Substituants aromatiques	168
I.3.3.a. <i>Substituants polycycliques</i>	168
I.3.3.b. <i>Substituants mono- et di- phényles</i>	171
I.3.4. Substituants hétérocycliques	171
I.3.5. Substituants paracyclophanyles (PcP)	173
I.3.5.a. <i>Propriétés spectroscopiques en solution</i>	173
I.3.5.b. <i>Modélisation moléculaire</i>	174
I.3.5.c. <i>Propriétés électrochimiques des dérivés BODIPY PcP</i>	177
I.3.6. Influence de la chaîne alkyle en positions 2 et 6	178
II. ÉTUDE À L'ÉTAT SOLIDE : SUBSTITUANTS INSATURES EN « BOULE »	181
II.1. ELABORATION DE LA PHASE SOLIDE D'ÉTUDE	182

Table des matières

II.1.1.	Préparation des films « évaporés » et « étirés »	182
II.1.2.	Choix du solvant de dissolution du fluorophore	183
II.1.3.	Nature amorphe des films	183
II.2.	DEMARCHE EXPERIMENTALE	184
II.2.1.	Conditions de préparation des films	184
II.2.2.	Epaisseur des films évaporés	184
II.2.3.	Mesures expérimentales	185
II.2.4.	Correction des spectres acquis	185
II.3.	ANALYSE DES SPECTRES D'ABSORPTION ET DE FLUORESCENCE DES BODIPY PCP186	
II.3.1.	BODIPY H-PcP	186
II.3.2.	BODIPY MePcP	190
II.3.3.	BODIPY EtPcP et PrPcP	193
II.3.4.	Synthèse et discussion de l'influence de la chaîne alkyle sur les spectres à l'état solide	196
II.4.	EFFICACITE D'EMISSION DE FLUORESCENCE	199
II.5.	ANALYSE DES IMAGES DE FLUORESCENCE RESOLUE EN TEMPS	201
II.5.1.	Des déclins de fluorescence multiexponentiels	201
II.5.2.	Comparaison des durées de vie moyennes	201
II.5.3.	Analyse des images FLIM par ROI	204
	<i>II.5.3.a. HPcP</i>	204
	<i>II.5.3.b. Ajustement des déclins de fluorescence des BODIPY PcP alkyles</i>	204
II.5.4.	Synthèse de l'influence de la chaîne alkyle sur les déclins de fluorescence à l'état solide	207
II.6.	MISE EN EVIDENCE DE L'EFFET DE L'ENCOMBREMENT STERIQUE DES PCP	207
III.	SUBSTITUANTS PLANAIRES : ETUDE PRELIMINAIRE A L'ETAT SOLIDE	210
III.1.	GROUPEMENT BENZOTHIOPHENE	211
III.1.1.	Analyse des spectres d'absorption et de fluorescence	211
III.1.2.	Comparaison BODIPY-Benzothiophène / BODIPY-Cyclohexyle	212
III.2.	GROUPEMENT BROMO – DIPHENYL (BRDPH)	213
III.2.1.	Etude préliminaire des spectres d'absorption et d'émission de fluorescence	213
III.2.2.	Comparaison BODIPY-Benzothiophène / BODIPY-BrDPh	215
	CONCLUSION	216
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	218

– CHAPITRE V –
ELABORATION DE NANO – PARTICULES

I. GREFFAGE D’AZA-BODIPY SUR DES BILLES DE POLYMERE	223
I.1. PRESENTATION DE LA FAMILLE DES AZA-BODIPY	224
I.2. SONDE DE PH MOLECULAIRE	224
I.3. TRANSPOSITION DE LA PROPRIETE SONDE PH AUX BILLES DE POLYSTYRENE	224
I.3.1. Greffage d’un dérivé aza-BODIPY sur les billes de polystyrène	225
I.3.2. Génération de l’acide chlorhydrique gazeux	225
I.3.3. Mise en évidence de la propriété sonde pH des MP-AzaBdy	226
II. SYNTHESE DE PARTICULES POLYMERISEES DE BODIPY PAR LA VOIE RAFT	228
II.1. PRESENTATION DU PRINCIPE DE POLYMERISATION	229
II.1.1. Un mot sur la polymérisation radicalaire contrôlée (PRC)	229
II.1.2. La PRC par transfert réversible par addition-fragmentation (RAFT)	231
II.2. CARACTERISATION EXPERIMENTALE DE LA POLYMERISATION	232
II.2.1. Détermination du taux de conversion massique/molaire	232
II.2.1.a. Par gravimétrie	232
II.2.1.b. Par RMN	233
II.2.2. Calcul de la masse molaire du polymère	233
II.2.2.a. Masse molaire théorique	233
II.2.2.b. Degré de polymérisation en nombre DP_n	234
II.2.2.c. Détermination expérimentale	234
II.3. POLYMERISATION DU BODIPY PAR LA METHODE RAFT	235
II.3.1. Choix des blocs hydrophile et hydrophobe	235
II.3.2. Optimisation de la polymérisation RAFT du styrène	236
II.3.3. Optimisation de la copolymérisation du styrène et un monomère substitué du BODIPY	236
II.3.4. Application de la polymérisation RAFT au dérivé BODIPY	236
II.3.4.a. Procédure expérimentale	236
II.3.4.b. Caractérisation du polymère PEO- <i>b</i> -P(S-co-BODIPY)	238
II.4. FORMULATION DU POLYMERE PEO-B-P(S-CO-BODIPY) EN NANO-PARTICULES	239
II.4.1. Procédure expérimentale	239
II.4.2. Mesure de la taille des NP-BODIPY	239
II.4.3. Mesure de microscopie électronique en transmission (TEM)	240
II.5. ETUDE SPECTROSCOPIQUE DES NP-BODIPY	241

II.6. BILAN ET PERSPECTIVES : BODIPY-RAFT	242
III. CONCLUSION ET PERSPECTIVES	243
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	245
CONCLUSION GENERALE	248

- CHAPITRE VI -
PARTIE EXPERIMENTALE

I. INSTRUMENTS DE MESURE	255
I.1. SPECTROSCOPIE STATIONNAIRE	255
I.1.1. Spectrophotomètre d'absorption UV-visible	255
I.1.2. Spectrophotomètre de fluorescence	255
I.2. FLUORIMETRIE IMPULSIONNELLE	256
I.2.1. Rappels théoriques sur la durée de vie	256
I.2.2. Mesure de la durée de vie de fluorescence en solution	257
I.2.2.a. Principe de la technique du comptage de photons uniques	257
I.2.2.b. Schéma expérimental	257
I.2.3. Imagerie de durée de vie de fluorescence	260
I.2.3.a. Nos choix techniques	260
I.2.3.b. Dispositif expérimental	261
I.2.3.c. Les sources d'excitation	263
I.2.3.d. Spectrophotomètre	264
I.2.3.e. Détecteur QA	264
I.2.4. Imagerie d'anisotropie	266
I.2.4.a. Dispositif expérimental	266
I.2.4.b. Traitement de l'image d'anisotropie	267
I.2.4.c. Facteur de correction G	268
I.3. GRANULOMETRIE	268
I.4. MICROSCOPIE A FORCE ATOMIQUE	269

II. TRAITEMENTS DES DONNEES DE SPECTROSCOPIE	269
II.1. ETUDE EN SOLUTION	269
II.1.1. Mesure du coefficient d'absorption molaire	269
II.1.2. Mesure du rendement quantique de fluorescence	269
II.2. ETUDE DES FILMS DE PMMA DOPES EN ADBDY	271
II.2.1. Mesure du spectre d'absorption	271
II.2.1.a. Film de référence pour la ligne de base	271
II.2.1.b. Positionnement du film	271
II.2.2. Mesure du spectre de fluorescence à l'aide du spectromètre Jobin-Yvon	271
II.3. CORRECTION DE SPECTRES DE FLUORESCENCE ACQUIS SOUS MICROSCOPE	273
II.3.1. Les différentes opérations de correction	273
II.3.2. Démonstration de la formule de correction de la réabsorption	273
II.3.2.a. Lissage des spectres d'absorption et de fluorescence	276
II.3.2.b. Ajustement des déclins de fluorescence	276
II.4. ESTIMATION DES INCERTITUDES	277
II.4.1. Largeur à mi-hauteur $\Delta 1/2$	277
II.4.2. Déplacement de Stokes	278
III. PROCEDURES EXPERIMENTALES	278
III.1. PREPARATION DES FILMS DE POLYMERE DOPES EN FLUOROPHORES	278
III.1.1. Préparation de la solution de polymère	278
III.1.2. Préparation des solutions du dérivé AdBdy dans du dichorométhane	279
III.1.3. Préparation des solutions de PMMA dopées en AdBdy	280
III.1.4. Calcul de la concentration du dérivé AdBdy dans les films de polymère	281
III.1.5. Application numérique	281
III.2. SOLUTION DE PMMA A 41,3% EN MASSE DANS LE TOLUENE	283
III.2.1. Préparation de la solution	283
III.2.2. Caractérisations physiques	283
III.2.2.a. Mesure de la densité	283
III.2.2.b. Mesure de l'indice de réfraction	283
III.2.2.c. Equivalence massique des volumes prélevés	283
III.3. VOLTAMPEROMETRIE CYCLIQUE	284
III.4. MODELISATION MOLECULAIRE : LES METHODES DE CALCULS	285
III.5. SYNTHESSES	285
III.5.1. Polymérisation RAFT du styrène	285
III.5.2. Copolymérisation RAFT du styrène et du méthacrylate de butyle	285
III.5.3. Copolymérisation RAFT du styrène et du méthacrylate de BODIPY	286

IV. PRODUITS ET SOLVANTS	286
IV.1. SOLVANTS	286
IV.2. PRODUITS CHIMIQUES	287
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	288
LISTE DES PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS	289
ABSTRACT	292

ABBREVIATIONS

β	Energie d'interaction de résonance
$\Delta_{1/2}^{abs}$	Largeur à mi-hauteur de la bande d'absorption
$\Delta_{1/2}^{abs}$	Largeur à mi-hauteur de la bande de fluorescence
$\Delta\varepsilon$	Largeur de la bande de Franck-Condon de la transition électronique considérée dans le monomère
$\Delta\varepsilon'$	Largeur d'une bande vibrationnelle individuelle du spectre d'absorption d'une molécule unitaire
$\Delta\varepsilon''$	Largeur de la bande vibrationnelle du réseau moléculaire
${}^F\Delta E_D$	Ecart énergétique entre les états excités électroniques d'un dimère (couplage fort)
Δt	Temps caractéristique de délocalisation de l'énergie d'excitation sur les N_m molécules d'un agrégat
Δt_R	Temps de relaxation du réseau moléculaire
ΔU	Largeur de la bande excitonique
ε	Coefficient d'absorption molaire
$\lambda_{max, abs} / \lambda_{abs}$	Longueur d'onde d'absorption maximale
$\lambda_{max, fluo} / \lambda_{fluo}$	Longueur d'onde d'émission de fluorescence maximale
$\sum_{lin, N}$	Réseau linéaires de N molécules identiques
τ_{fluo}	Durée de vie de fluorescence
ϕ_{fluo}	Rendement quantique de fluorescence
ψ_i	Fonction d'onde de l'état électronique fondamental du monomère i
ψ_i^*	Fonction d'onde de l'état électronique excité du monomère i
AdBdy@PMMA	Film de PMMA dopé en AdBdy
[AdBdy] _{PMMA}	Concentration du dérivé AdBdy dans les films AdBdy@PMMA
ACN	Acétonitrile
ACPA	Acide 4,4'-azobis-4-cyanopentanoïque
ADN	Acide DésoxyriboNucléique
AIE	Aggregation-Induced Emission
Aza-BODIPY	Aza-boradiazaindacènes
BF ₃ OE _t ₂	Ether de trifluorure de bore

Abréviations

BODIPY	4,4-difluoro-4-bora-3a, 4a-diaza- <i>s</i> -indacène
BV	Basse Vacante
DCB	<i>o</i> -Dichlorobenzène
DCC	Décomposition en Composantes Connues
DCE	1,2-Dichloroéthane
DCM	Dichlorométhane
DCP	Décomposition en Composantes Principales
DDQ	2,3-Dichloro-5,6-dicyano- <i>p</i> -benzoquinone
DMSO	Diméthylsulfoxyde
DO	Densité Optique
D_{Stokes}	Déplacement de Stokes
ECS	Electrode au Calomel Saturé
E_i	Energie du niveau fondamental du monomère <i>i</i>
E_i^*	Energie du niveau excité du monomère <i>i</i>
EIA	Emission Induite par Agrégation
eq.	Equivalent
EtOH	Ethanol
EtPr_2N	<i>N,N</i> -Diisopropyl-éthyl-amine
FLIM	Fluorescence Lifetime Imaging Microscopy
FE	Film Evaporé
GPC	Gel Permeation Chromatography
GFP	Green Fluorescent Protein
H_Σ	Hamiltonien du réseau linéaire de <i>N</i> molécules
HO	Haute Occupée
IR	Infra-Rouge
k_{nr}	Constante de vitesse de désactivation par voies non radiatives
k_r	Constante de vitesse de désactivation par voie radiative
M_i	Moment de transition du monomère <i>i</i>
MP-AzaBdy	Billes de polystyrène post-fonctionnalisées par des aza-BODIPY
NC	Nano-Cristaux
N_m	Nombre de molécules constituant un agrégat
NP	Nano-Particule
NP-BODIPY	NP formulé à partir du polymère PEO- <i>b</i> -P(S- <i>co</i> -BODIPY)
PcP	[2.2]Paracyclophanyle
PDT	Thérapie PhotoDynamique (ou PhotoDynamic Therapy en anglais)

Abréviations

PEO	PolyEthylène Oxyde
PM	Photomultiplicateur
PMMA	Polyméthacrylate de méthyle
Pos	Position
PRC	Polymérisation Radicalaire Contrôlée
PS	Polystyrène
PTCR	Polymérisation par Transfert de Chaîne Réversible
Q _A	Quadrant Anode
r	Distance entre les molécules en interaction
RAFT	Reversible Addition Fragmentation chain Transfert
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
ROI	Region Of Interest
S _{PMMA}	Solution à 41,3% en masse de PMMA dans du toluène
t.a	Température Ambiante
TC	Transfert de Charge
THF	Tétrahydrofurane
TFA	Acide trifluoroacétique (CF ₃ COOH)
TMB	TriMésityl BODIPY
Tz	Tétrazine
U	Energie d'interaction entre les états excités initialement dégénérés des molécules individuelles constituant un agrégat
u.a.	Unité Arbitraire
V ₁₂	Energie d'interaction intermoléculaire dans le cas d'un dimère
V _Σ	Energie d'interaction entre deux molécules voisines dans le cas d'un réseau linéaire de N molécules.
V _{eq}	Energie d'interaction entre molécules équivalentes dans le cas d'un cristal moléculaire tridimensionnel
V _{Ineq}	Energie d'interaction entre molécules inéquivalentes dans le cas d'un cristal moléculaire tridimensionnel
W	Energie coulombienne d'un dimère
W'	Energie coulombienne d'interaction entre ψ_1 et ψ_2^* (cas d'un dimère)
W _D	Eclatement de Davydov

INTRODUCTION GENERALE

L'élaboration de nano-capteurs d'entités ioniques ou moléculaires a longtemps été un thème de recherche central du laboratoire Photophysique Photochimie Supramoléculaires et Macromoléculaires (PPSM). Le principe de fonctionnement des sondes étudiées dans le laboratoire est basé sur un transfert résonant d'énergie de type Förster. Les premiers nano-capteurs ont été élaborés à partir des billes de polystyrène commerciales dopées par des fluorophores et stabilisées par des surfactants. Ces billes pouvaient adsorber à leur surface une molécule cationique (le bleu de méthylène) qui induisaient une extinction de fluorescence par transfert d'électron. Par la suite, des billes de polystyrène fortement réticulées portant une sonde efficace des ions Cu^{2+} développée par le Pr. C. Larpent ont pu être converties en capteurs fluorescents par imprégnation avec le premier dérivé du BODIPY[®] synthétisé au PPSM. La détection de l'ion induit une extinction partielle de la fluorescence des nanoparticules par un effet antenne, avec un contraste d'autant plus grand que la taille des particules est petite. Ces systèmes comportent cependant des failles non négligeables, pouvant hypothéquer leur développement ultérieur : les fluorophores concentrés à l'intérieur des particules présentent une forte tendance à l'agrégation moléculaire, entraînant une diminution de l'efficacité d'émission et donc par conséquent une perte non négligeable du contraste. Une fuite des fluorophores à l'extérieur des particules est également observée. Enfin l'espérance de vie de tels nano-capteurs est limitée car ils sont stabilisés par des surfactants, dont la toxicité peut également devenir problématique pour des applications en biologie.

Notre équipe de recherche a ainsi été amenée à étudier les différents problèmes par une approche en amont. Nous nous sommes alors intéressés à l'étude des dérivés de la famille des BODIPY[®] à l'état solide. Le premier objectif devient alors la détermination des paramètres relatifs à la structure du dérivé du BODIPY[®] afin de préserver à l'état solide les propriétés de fluorescence exceptionnelles des fluorophores de cette famille. Le deuxième objectif est d'intégrer ces fluorophores dans des systèmes plus robustes et non toxiques pour l'organisme.

Le présent manuscrit se propose tout d'abord d'étudier l'influence des paramètres géométriques et du caractère insaturé ou saturé des substituants du noyau du BODIPY[®] sur les propriétés émissives du fluorophore à l'état solide. Le premier chapitre permet de repositionner les travaux présentés dans un contexte sociétal plus large ainsi qu'une revue de littérature concernant la famille des BODIPY[®]. L'étude des fluorophores à l'état solide étant le point central des travaux menés, les différentes approches théoriques de la spectroscopie à l'état solide sont ensuite présentées dans le chapitre II, notamment la théorie de l'exciton.

La présentation des résultats est ensuite organisée en trois chapitres. Les deux premiers sont consacrés à l'étude de l'optimisation de l'émission de fluorescence à l'état solide par la modulation des substituants du noyau du BODIPY® : l'influence du caractère *saturé* est d'abord étudiée dans le chapitre III, avec une étude fondamentale du processus d'agrégation d'un dérivé du BODIPY® substitué par des groupements adamantanes. Le chapitre IV est ensuite centré sur l'influence du caractère *insaturé* des substituants d'une part, et de la *géométrie* sphérique ou plane des substituants d'autres part. Ces deux chapitres s'appuient sur des études spectroscopiques extensives des dérivés du BODIPY® en solution et à l'état dense sous forme de film polymère ou de solide amorphe et sur l'exploitation de ces données à l'aide des théories présentées au chapitre II.

Enfin le dernier chapitre explore deux alternatives permettant d'améliorer la robustesse du support d'intégration des fluorophores : la première consiste en un greffage covalent du fluorophore sur des billes de polystyrène tandis que la deuxième vise la synthèse des polymères amphiphiles fluorescents et leur auto-assemblage dans l'eau en particules de taille nanométrique auto-stabilisées. Les problèmes de fuite du fluorophore ainsi que l'utilisation de surfactants peuvent ainsi être évités.

– CHAPITRE I –



ENJEUX ET OBJECTIFS

Table des matières

I.	POSITIONNEMENT DES ENJEUX	7
I.1.	CRITERES EUROPEENS	7
I.2.	LIMITES DE L'APPROCHE INSTRUMENTALE	7
I.3.	CHOIX DE LA FLUORESCENCE	9
I.4.	NECESSITE DE DEPASSER L'ECHELLE MOLECULAIRE	9
I.5.	NANO-PARTICULES FLUORESCENTES	10
I.5.1.	Quantum Dots	10
I.5.2.	Nano-particules de polymère	11
I.5.3.	Nano-particules de silice	11
I.5.4.	Nano-cristaux organiques	12
I.6.	MATERIAUX MASSIFS FLUORESCENTS	13
I.6.1.	Emission Induite par Agrégation (EIA)	13
I.6.2.	Emission de fluorescence atténuée par l'agrégation	14
II.	PRESENTATION DES DERIVES DU BODIPY®	14
II.1.	UN CHAMP D'APPLICATIONS EXTREMEMENT LARGE	15
II.2.	DIFFERENTES VOIES DE SYNTHÈSE	16
II.3.	CARACTERISTIQUES SPECTROSCOPIQUES EN SOLUTION	17
II.3.1.	Des efficacités d'absorption et d'émission remarquables	17
II.3.2.	Une faible sensibilité à l'environnement	18
II.3.3.	Un déplacement de Stokes faible	19
II.4.	AXES DE RECHERCHE EN CHIMIE ORGANIQUE	19
II.4.1.	Une émission vers le proche IR	20
	<i>II.4.1.a. Justification d'une telle nécessité</i>	20
	<i>II.4.1.b. Stratégies de synthèse développées</i>	21
II.4.2.	Augmenter la solubilité des dérivés du BODIPY en milieux aqueux	22
II.5.	CONSERVER LA FLUORESCENCE DES DERIVES DU BODIPY A L'ETAT SOLIDE	23
II.5.1.	Quelques stratégies abordées dans la littérature	24
II.5.2.	Stratégie basée sur l'augmentation de l'encombrement stérique	24
	<i>II.5.2.a. Encombrement stérique au niveau du bore</i>	25
	<i>II.5.2.b. Encombrement stérique sur la position méso</i>	25
	<i>II.5.2.c. Encombrement stérique en α et β des atomes d'azote</i>	26

III. NOS OBJECTIFS ET STRATEGIES	27
III.1. OPTIMISATION DES PROPRIETES EMISSIVES A L'ETAT CONDENSE CONCENTRE	27
III.2. ELABORATION DE NANO-PARTICULES	27
III.2.1. Nano-particules de polymère greffées d'aza-BODIPY : sonde pH	27
III.2.2. Obtention de nano-particules auto-stabilisées par la méthode RAFT	28
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	29

I. Positionnement des enjeux

Notre groupe de recherche s'est longtemps concentré sur l'élaboration de *capteurs chimiques à transduction optique* en vue de détecter des métaux lourds, des molécules organiques polluantes, des ions ou encore de mesurer des grandeurs physiques telles que le pH ou le potentiel électrique^[1].

I.1. Critères européens

L'importance de ces enjeux peut être pleinement perçue à travers l'exemple des fluctuations des ions calcium ou potassium, peu ou mal connues dans les cellules. La connaissance des concentrations en ions calcium est capitale dans la mesure où ces ions contrôlent les mouvements musculaires, participent au système de régulation des neurotransmetteurs ou jouent encore un rôle important dans la construction de l'embryon^[2]. Si les concentrations extracellulaires ($1 - 10 \text{ mmol.L}^{-1}$) peuvent être mesurées par des méthodes potentiométriques, les concentrations intracellulaires, beaucoup plus faibles (de l'ordre de quelques centaines de nmol.L^{-1}) ne sont plus, de ce fait, accessibles par potentiométrie. L'utilisation d'une micro-électrode est de plus invasive et risque de perturber le fonctionnement cellulaire, voire d'endommager la cellule^[3].

Un autre grand domaine faisant appel à des outils analytiques performants concerne le contrôle de la qualité de l'environnement. Les zones à contrôler pouvant être dynamiques (flux pollués) comme étendues (quelques km^2), il en résulte alors un très grand nombre d'échantillons à analyser, rendant rapidement le processus coûteux, voire irréalisable. La directive 2000/60/EC^[4] du 23 octobre du parlement européen ainsi que du conseil de l'Europe lance un appel vers les scientifiques pour développer des systèmes d'analyse *simples de grande sensibilité* (pour être conforme aux concentrations critiques fixées par le conseil^a), *fiables et précis, peu coûteux* (le Tiers-Monde constituant la principale cible), *autonome* (afin de diminuer les coûts de la maintenance) et à *réponse rapide* (pour contrôler des événements transitoires).

^a Les seuils acceptables pour le mercure, plomb et cadmium sont de l'ordre de $1 \mu\text{g.L}^{-1}$ (5 nmol.L^{-1}), $0,4 \mu\text{g.L}^{-1}$ (2 nmol.L^{-1}) et $5 \mu\text{g.L}^{-1}$ (45 nmol.L^{-1}), respectivement. Une eau de qualité supérieure requiert des concentrations critiques de l'ordre de 7 ng.L^{-1} ($0,35 \text{ pmol.L}^{-1}$) pour le mercure et 4 ng.L^{-1} (35 pmol.L^{-1}) pour le cadmium.

I.2. Limites de l'approche instrumentale

Il n'est pas chose aisée que de comparer la performance de toutes les techniques d'analyse développées jusqu'à ce jour tant elles sont nombreuses et d'efficacité variable selon la substance à analyser, la nature et les exigences du contrôle à effectuer, ainsi que la localisation géographique du lieu concerné. Malgré les avancées remarquables de la science et de la technologie, le besoin de développer d'autres outils analytiques existe toujours. Les techniques de pointe comme les spectroscopies atomiques d'absorption et d'émission par exemple présentent des grandes performances en terme de sensibilité et de précision. Elles ne remplissent cependant pas les critères stipulés par la directive 2000/60/EC en terme de coût. De plus, leur ingénierie permet rarement d'aller jusqu'aux systèmes embarqués, portatifs, avec une utilisation facile en laboratoire, sur le terrain d'étude et comme idéal, à l'échelle domestique.

Dans l'approche instrumentale, les méthodes de spectrométrie atomique et de masse sont actuellement parmi les plus performantes pour la détection de métaux^[5]. Cependant, le coût approximatif pour une unique analyse en laboratoire est de 100 à 300 euros. Le coût ainsi que les performances de ces techniques analytiques sont décrits ci-dessous^[6] :

① Spectroscopie d'absorption atomique (coût d'un appareil : 30 000 – 80 000 €)^[7].

- Atomisation par flamme (SAA-F) : méthode d'analyse monoélémentaire simple et peu coûteuse avec cependant une faible sensibilité (limite de détection de l'ordre de quelques centaines de $\mu\text{g.L}^{-1}$).
- Atomisation électrothermique (SAA-E) : appareillage plus coûteux et plus sensible (limite de détection de l'ordre de quelques dizaines de $\mu\text{g.L}^{-1}$).
- Atomisation par « vapeurs froides » (SAA-VF) : technique spécifiquement dédiée au dosage du mercure (limite de détection proche du $\mu\text{g.L}^{-1}$).

② Spectroscopie d'émission atomique (coût d'un appareil : 70 000 – 100 000 €)^[8].

- Atomisation par torche à plasma (SEA-ICP) : technique multiélémentaire, coûteuse mais puissante (limite de détection de l'ordre de 30 $\mu\text{g.L}^{-1}$ pour le plomb et 20 $\mu\text{g.L}^{-1}$ pour le mercure).

③ Spectroscopie de masse (coût d'un appareil : 150 000 – 200 000 €)^[9].

- Atomisation par torche à plasma (SEA-ICP) : il s'agit actuellement de la technique de pointe la plus sensible et la plus sélective (la limite de détection atteint facilement le ng.L^{-1}) mais également la plus coûteuse.

Bien que ces techniques instrumentales donnent une information directe et quantitative de la concentration en ions métalliques, elles ne sont pas adaptées à une détection en temps réel, sur le terrain même ou *in vivo* en biologie et en toxicologie.

L'utilisation des systèmes moléculaires (molécules ou matériaux moléculaires) sensibles aux ions par le renvoi d'une *réponse optique* permet de surmonter ces limitations car ils ne requièrent pas d'appareillages sophistiqués ou de préparation complexe et longue de l'échantillon. La plupart des capteurs chimiques optiques sont basés sur l'absorption et la luminescence bien que d'autres grandeurs optiques telles que l'indice de réfraction et la réflectivité sont également utilisées comme outils de détection.

I.3. Choix de la fluorescence

La *fluorescence* est une technique de détection bien plus sensible que l'absorption^{[10],[11]}. L'utilisation de fluorophore dans la détection qualitative et quantitative des solutés a connu une forte croissance dès les années 80^[12]. Une sensibilité extrêmement élevée peut en effet être atteinte (jusqu'à la résolution de la molécule unique), ainsi qu'une résolution dans le temps et dans l'espace, sans nécessité de contact avec l'échantillon. Le temps de réponse est rapide^a. Les systèmes analytiques sont simples et peu coûteux par comparaison avec d'autres techniques (le coût d'un fluorimètre est d'environ 23 000 euros^[13]).

Il existe actuellement une forte demande en molécules organiques capables de détecter sélectivement des ions ou molécules, qui pourraient être à la base de capteurs (moléculaires). Les molécules organiques fluorescentes sont en effet reconnues comme une des matières premières les plus prometteuses, couvrant des domaines d'applications divers, allant de l'observation de l'environnement au diagnostic biomédical, en raison de leur grande sensibilité.

I.4. Nécessité de dépasser l'échelle moléculaire

Les fluorophores à l'état moléculaire peuvent cependant présenter une sensibilité vis-à-vis de l'environnement ainsi qu'un photoblanchiment^[14] qui rendent impossible leur utilisation en tant que traceur biologique. Leur toxicité^[15] peut détruire les cellules si ces molécules parvenaient à diffuser au travers de la membrane cellulaire, d'autant plus que cette diffusion privilégie souvent certains organites de la cellule (compartimentalisation),

^a Une seconde pour une mesure à longueur d'onde fixe et quelques minutes pour acquérir un spectre de fluorescence.

conduisant à un effet d'accumulation locale de la matière fluorescente toxique. Ce dernier problème, ainsi que l'excrétion éventuelle des sondes moléculaires hors des cellules rendent le ciblage de la détection d'autant plus difficile.

Le problème le plus marquant des sondes moléculaires hydrophobes est la perte de leur efficacité de fluorescence dans l'eau^[10] qui constitue 65% de l'organisme d'un adulte et 90% du plasma sanguin^[16]. Cette perte d'émission pourrait être compensée par une augmentation de la concentration des fluorophores ou de la puissance de la lumière excitatrice. La première solution risquerait d'aggraver le problème de la toxicité chimique et est de plus limitée par la solubilité du fluorophore en milieu aqueux ; la deuxième solution pourrait causer un fort blanchiment des fluorophores, accompagné d'un endommagement des cellules. Il est possible de rendre hydrosolubles les sondes hydrophobes, mais cela requiert des étapes synthétiques supplémentaires et surtout des étapes de purification complexes^[17].

La recherche s'est alors orientée vers des *matériaux à haute densité moléculaire* afin de trouver des réponses aux problèmes présentés par des fluorophores à l'état moléculaire. Un des moyens d'augmenter la fluorescence est en effet d'utiliser les fluorophores à l'état solide ou de les concentrer dans des structures micro- ou nano- métriques.

I.5. Nano-particules fluorescentes

Les nano-particules sont des objets mesurant moins de 100 nm^[18]. Elles sont plus résistantes vis-à-vis de la photodégradation que la molécule unitaire. Elles peuvent également présenter un gain en sensibilité de plusieurs ordres de grandeur, en raison de l'additivité de la section efficace d'absorption^[19].

Lorsque l'unité constitutive possède des propriétés photophysiques intéressantes, les nano-particules résultantes peuvent présenter un grand potentiel dans les applications basées sur l'interaction avec la lumière. Le développement de nano-particules fluorescentes revêt en effet un intérêt considérable en raison des nombreuses applications conséquentes dans le domaine de la biotechnologie : imagerie, capteurs^{[20], [21]}, thérapie ciblée^[22] (délivrance de médicaments dans des cellules spécifiques) etc. Elles ont été de même beaucoup étudiées en tant que photo-catalyseurs^[23] et sondes destinées à l'analyse des molécules biologiques et des polluants^[24]. Des perspectives sont également portées vers la fabrication des matériaux fonctionnels en optique^[25] et électro-optique^[26].

Quatre grandes catégories de nano-particules peuvent être distinguées : les quantum dots, les nano-particules de polymères ou de silice, les nano-cristaux organiques.

I.5.1. Quantum Dots

Les nano-particules inorganiques formées à partir de semi-conducteurs sont encore appelées *quantum dots (QD)*. Elles présentent le très grand avantage d'être fortement émissives. La variation de leur taille permet de moduler les propriétés d'émission (couleur). Elles présentent un réel potentiel dans les applications biologiques^[27]. Les problèmes de solubilité en milieu aqueux, de toxicité (préparation à partir de métaux toxiques tels que le cadmium) et du clignotement (rendant leur suivi difficile sur une durée longue) peuvent être partiellement ou complètement résolus grâce à des greffages de couches successives de polymères ou autres espèces chimiques^[28]. Cependant ces « habillages » et fonctionnalisations peuvent s'avérer difficiles.

I.5.2. Nano-particules de polymère

Les nano-particules de polymère sont rendues fluorescentes par incorporation du fluorophore dans la matrice polymère. Les fluorophores deviennent ainsi plus résistants vis-à-vis du photoblanchiment et moins toxiques. Les nano-particules de polymère peuvent être stabilisées en milieux aqueux par des surfactants^[29] ou des charges de surface^[30]. Elles présentent de plus une grande variabilité de la taille, une modulation facile de la couleur d'émission et une possible fonctionnalisation de la surface afin d'obtenir les propriétés adéquates pour l'application visée. Cette stratégie semble être la plus facile et efficace pour des applications en biologie. Les billes de latex dopées en fluorophores sont en effet très souvent utilisées dans la calibration de microscope de fluorescence, en cytométrie en flux ou encore dans le domaine de l'examen médical où elles servent de traceurs cellulaires micro-injectables, de traceurs neuronaux rétrogrades ou encore d'indicateurs de flux sanguin^[31].

Des inconvénients non négligeables doivent cependant être surmontés. La concentration du fluorophore dans la bille est difficile à contrôler en raison d'un dopage généralement non total. En cas d'une trop grande concentration de fluorophores à l'intérieur de la bille, le rendement quantique de fluorescence de celle-ci marque une diminution en raison de l'agrégation des fluorophores d'une part et d'une fuite de ceux-ci à l'extérieur de la bille d'autre part. Il vient ensuite le problème de l'espérance de vie *limitée* des billes de polymère car stabilisées par des molécules de surfactants adsorbées à leur surface. De plus, une récupération des billes par élimination de l'eau n'est pas possible.

I.5.3. Nano-particules de silice

Une alternative aux quantum dots a été introduite par Wiesner *et coll.*^[32] sous la forme de *nano-particules de silice* fluorescentes dont la structure est de type coeur – coquille. Le fluorophore est lié de manière covalente au matériau constituant le coeur, lui-même entouré d'une coquille de silice. Cette technique permet d'éviter la fuite des fluorophores à l'extérieur des particules. La préparation n'est malheureusement pas adaptée aux molécules hydrolysables. Les NP de silice sont des plateformes modulaires idéales pour des nano-capteurs multifonctionnels^[33]. Si la silice ne présente pas de toxicité intrinsèque, des expériences complémentaires doivent cependant être menées pour des usages in-vivo ou thérapeutiques. La post-fonctionnalisation des NP induit parfois une perte du contrôle de la polydispersité^[34].

I.5.4. Nano-cristaux organiques

Lorsque les nano-particules constituées uniquement de molécules organiques présentent une certaine cristallinité, elles sont considérées comme des nano-cristaux. Pour la plupart des applications il est nécessaire d'obtenir des particules de taille contrôlée et homogène. Dans le cas des molécules cristallogènes, la croissance des nano-cristaux doit pouvoir être limitée. En effet, alors que les nano-cristaux ont une forme approximativement sphérique, les cristaux de taille supérieure peuvent prendre des formes très variées. La sublimation peut être très adaptée pour certains composés. Il est cependant plus intéressant de développer une méthode opérant à des températures plus douces. La formation de nano-cristaux en milieu confiné tel que les matrices sol-gel offre un bon contrôle de la taille des particules^{[20b], [35]}. Même si elle présente le désavantage de générer des particules piégées dans une matrice, il est possible de décaper la matrice et d'envisager des applications « capteurs »^[36].

La méthode de réprécipitation^[37] présente l'intérêt d'être très simple, flexible, non polluante et transposable à plus grande échelle. Cette approche a récemment été adaptée dans des circuits microfluidiques qui permettent d'envisager la synthèse en continue de nano-cristaux de taille variable et contrôlée^[38]. Une autre méthode en développement pour la synthèse de nano-cristaux organique est la photoablation laser^[39]. Cette méthode permet de convertir directement des poudres micrométriques dispersées dans un mauvais solvant en suspension colloïdale stable de nano-particules de taille contrôlée par application d'impulsions laser.

Il a récemment été montré que des nano-cristaux organiques pouvaient avoir de nouvelles applications en biologie^[40].

I.6. Matériaux massifs fluorescents

Les molécules fluorescentes à l'état solide possèdent également un grand potentiel d'applications dans les matériaux opto-électroniques tels que des dispositifs organiques électroluminescents^[41] et des colorants laser solides^[42].

Lorsque les fluorophores sont en phase solide (amorphe ou cristalline) ou en forte densité moléculaire dans un matériau, des interactions intermoléculaires s'établissent à cause de la diminution de la distance entre les fluorophores. Sur le plan dynamique, l'agrégation se traduit par une limitation des libertés de mouvements en phase condensée par comparaison avec la solution. En particulier, les fluorophores agrégés peuvent adopter des conformations planes. Il en résulte alors une meilleure conjugaison entre les groupements donneurs et accepteurs de la molécule, induisant un déplacement bathochrome de l'émission ainsi qu'une modification du rendement quantique de fluorescence. Deux cas peuvent alors être distingués : l'agrégation moléculaire peut soit amplifier l'efficacité d'émission de fluorescence, soit l'atténuer.

I.6.1. Emission Induite par Agrégation (EIA)^a

Lorsque le fluorophore présente une émission de fluorescence accrue en phase solide par comparaison avec la solution, le phénomène est appelé émission induite par agrégation^{[26], [43]}. Il désigne encore plus généralement un *gain* de rendement quantique sous l'effet d'une agrégation moléculaire.

Il a été montré depuis le début des années 2000 qu'un certain nombre de molécules possédaient cette propriété avec une émission de fluorescence couvrant la majorité du spectre visible et un rendement quantique pouvant atteindre 0,85. Des fluorophores organiques tels que des composés aryléthynyl^[44], des poly(phénylèneéthynylène)s^[43d], des dérivés de poly(phénylènevinylène)^[45], des pentaphénylsilote^{[43c],[46]}, ainsi que des dérivés de pseudoisocyanine^[47] sont décrits comme étant plus émissifs à l'état solide qu'en solution.

^a Aggregation Induced Enhanced Emission (AIEE) en anglais.

Des interprétations basées sur des effets intra- et intermoléculaires ont été proposées. Les effets intramoléculaires correspondent aux changements de conformation des molécules. Ce processus est souvent combiné avec la *formation des agrégats de type J*: les conformations décalées des fluorophores auraient tendance à favoriser ainsi les processus radiatifs^{[26], [48]}.

Les fluorophores organiques présentant des rendements quantiques élevés dans les matériaux à haute densité moléculaire sont cependant rares. Ils deviennent très souvent faiblement, voire non fluorescents, bien que leur efficacité d'émission soit importante en solution. Ce constat est vérifié pour la plupart des fluorophores à l'état solide^[49].

I.6.2. Emission de fluorescence atténuée par l'agrégation

La réduction du rendement quantique de fluorescence des fluorophores organiques à l'état condensé est généralement due aux interactions de type π - π entre les noyaux aromatiques^{[50], [51]} ou encore à l'établissement des liaisons hydrogène intermoléculaires lorsque la structure du fluorophore s'y prête^{[52], [53]}. L'obtention de molécules organiques capables d'émettre efficacement à l'état solide constitue par conséquent une des motivations et défis de la recherche actuelle^[54].

Les dérivés du 4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacène sont d'excellents fluorophores en solution, reconnus depuis ces dernières décennies. Ils sont aussi considérés comme des candidats extrêmement prometteurs pour la fabrication de matériaux à haute densité moléculaire fluorescents avec, de surcroît, une longueur d'onde d'émission modulable.

II. Présentation des dérivés du BODIPY®

Les dérivés du 4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacène (abrégé en BODIPY par la suite) ont été découverts en 1968 par Treibs et Kreuzer^[55] et font l'objet d'un intérêt de plus en plus croissant dans de nombreux domaines de recherche. Les publications portant sur leurs applications sont de plus en plus nombreuses, comme le témoigne une étude statistique, effectuée à l'aide du moteur de recherche « ISI Web Of Knowledge » (figure I.1). Le nombre d'articles publiés sur les « BODIPY » ou « Boron Dipyrrométhène » a été multiplié par 45 de 1991 (6 parutions par an) à 2010 (273 parutions par an).

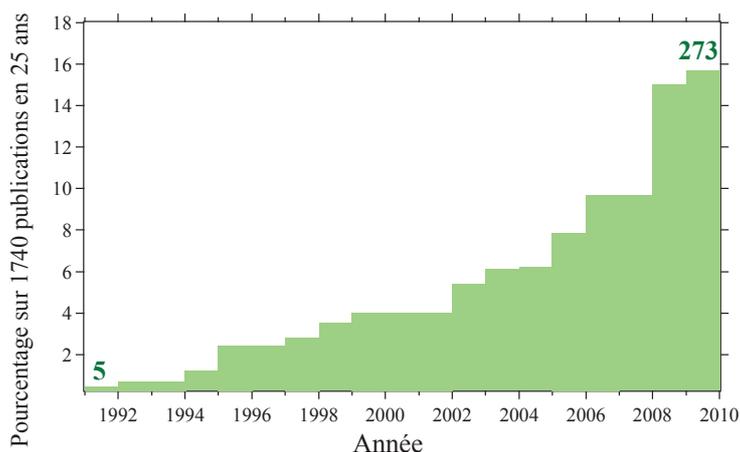


Figure I. 1 – Etude statistique des publications portant sur les BODIPY effectuée à l'aide du moteur de recherche « ISI Web Of Knowledge », avec comme mots-clés « BODIPY Or Boron Dipyrromethene ». L'étude est effectuée sur les 25 dernières années.

La structure du « noyau » émissif est donnée sur la figure I.2, ainsi que la numérotation conventionnelle et les appellations triviales des atomes du noyau^[56].

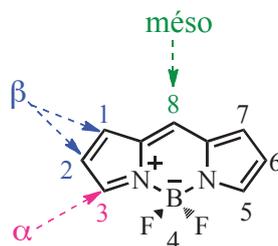


Figure I. 2 – Structure du noyau d'un dérivé du BODIPY, la numérotation conventionnelle et les appellations triviales des atomes.

II.1. Un champ d'applications extrêmement large

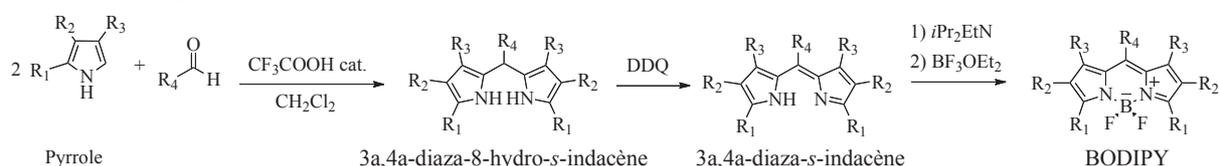
Les dérivés du BODIPY sont des sondes moléculaires particulièrement attrayantes en imagerie intra-cellulaire ou de membrane cellulaire^[57] : ils sont en effet couramment utilisés en tant que marqueurs de protéines^{[58], [59]} et d'ADN^[60], ainsi que dans l'étude des structures de protéines comme la présence de repliement^[61]. Un deuxième domaine d'applications est l'ingénierie de dispositifs moléculaires conjugués tels que des interrupteurs fluorescents^[62], des capteurs chimiques^[63], des colorants laser^{[64], [65]} ou encore de concentrateurs photovoltaïques^[66].

Lorsque des sites de détection sont introduits sur le noyau du fluorophore, les propriétés spectroscopiques de celui-ci deviennent alors sensibles à l'environnement. Des capteurs fluorescents de pH^{[67], [68]}, de cations métalliques, d'anions tels que l'ion cyanure^[69] et d'espèces chimiques réactives tels que l'oxyde d'azote ont ainsi été développés^[70].

II.2. Différentes voies de synthèse

La synthèse des dérivés du BODIPY est effectuée à partir des pyrroles. Les dérivés du BODIPY sont obtenus selon une synthèse monotope^a par condensation soit d'un aldéhyde (méthode classique) soit d'un chlorure d'acide ou anhydride d'acide (méthode modifiée) sur deux molécules de pyrrole (voir schéma I.1).

Méthode classique



Méthode modifiée (Burgess *et coll.*)

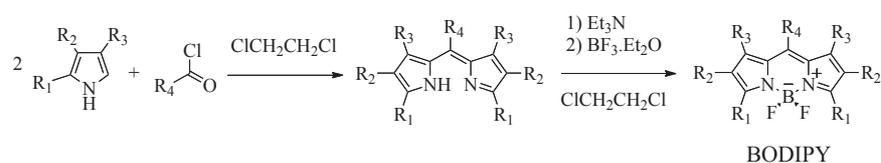


Schéma I. 1 – Synthèse d'un dérivé du BODIPY selon les méthodes classique et modifiée.

Cette première étape de condensation a lieu dans le dichlorométhane (DCM) acidifié par l'acide trifluoroacétique (TFA) ou dans le 1,2-dichloroéthane (DCE) selon la méthode de synthèse utilisée. L'obtention de l'intermédiaire 3a,4a-diaza-s-indacène est directe dans le cas de la méthode modifiée tandis qu'elle est précédée par l'oxydation d'un premier intermédiaire (3a,4a-diaza-8-hydro-s-indacène) dans le cas de la méthode classique. L'oxydant utilisé est généralement le *p*-chloranil ou le 2,3-dichloro-5,6-dicyano-*p*-benzoquinone (DDQ). L'intermédiaire 3a,4a-diaza-s-indacène est ensuite déprotoné par la *N,N*-Diisopropyléthylamine (*i*Pr₂EtN) ou la triéthylamine (Et₃N) et enfin complexé par le bore en présence de l'éther de trifluorure de bore (BF₃OEt₂) pour donner le dérivé du BODIPY.

^a One-pot en anglais.

II.3. Caractéristiques spectroscopiques en solution

II.3.1. Des efficacités d'absorption et d'émission remarquables

Cet intérêt croissant pour cette famille de fluorophores est en grande partie dû à l'exceptionnelle stabilité photophysique ainsi qu'aux remarquables propriétés spectroscopiques de ces composés par comparaison avec d'autres familles de fluorophores. Les BODIPY absorbent fortement dans le domaine du visible ($\epsilon \approx 80\,000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$)^a et possèdent un rendement quantique de fluorescence élevé ($\phi_f > 0,7$)^[56]. Ces caractéristiques sont importantes car elles déterminent la sensibilité du marquage ou de la détection de solutés.

Par rapport à la famille des fluorescéines ou des rhodamines, les dérivés du BODIPY présentent l'avantage supplémentaire d'émettre selon une bande plus étroite^[10]. Cette propriété est extrêmement utile dans le développement de l'analyse simultanée de différents solutés ou d'échantillons, notamment dans le domaine du diagnostic de routine. Dans les techniques de séquençage d'ADN et de dosage par la méthode immuno-sérologique basées sur la fluorescence, le nombre de marqueurs utilisés en simultané dépend de la bonne séparation spectroscopique des signaux de fluorescence^[12a]. La pureté de la couleur d'émission des dérivés du BODIPY les rend également très attractifs dans les applications des diodes électroluminescentes.

Les spectres d'absorption et de fluorescence d'un dérivé du BODIPY usuel (le 4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-2,6-diéthyl-1,3,5,7-tétraméthyl-*s*-indacène) sont donnés sur la figure I.3. La bande d'absorption maximale (ici centrée à 530 nm) correspond à la transition purement électronique $S_0 \rightarrow S_1$ tandis que la seconde bande (ici autour de 380 nm), de plus faible intensité est attribuée à la transition $S_0 \rightarrow S_2$ et résulte d'un mélange d'états électroniques de plus hautes énergies^[71].

Des études de spectres d'excitation de fluorescence et de fluorescence polarisée effectuées pour certains dérivés du BODIPY^[72] ont montré que les moments de transition en absorption et en fluorescence sont parallèles pour la transition $S_0 \leftrightarrow S_1$, tandis que les moments de transition des bandes d'absorption $S_0 \rightarrow S_1$ et $S_0 \rightarrow S_2$ sont perpendiculaires.

^a $\epsilon = 4,1 \times 10^4 - 1,05 \times 10^5 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ pour les dérivés BODIPY étudiés durant la thèse (voir chapitres III et IV).

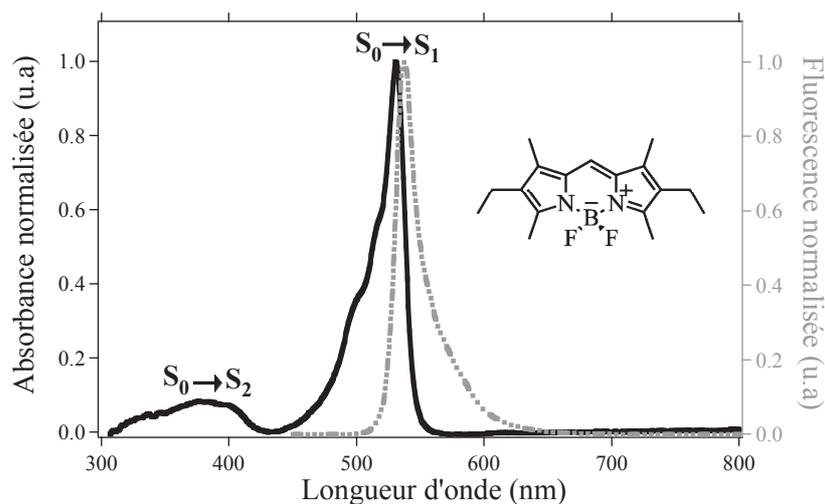


Figure I. 3 – Spectres d'absorption (en trait plein noir) et de fluorescence (traits en pointillés gris) normalisés du 4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-2,6-diéthyl-1,3,5,7-tétraméthyl-s-indacène, mesurés dans le dichlorométhane. Le spectre de fluorescence est obtenu en excitant dans la bande principale d'absorption. La concentration du fluorophore est telle que l'absorbance soit inférieure à 0,1.

Il est à noter que l'émission de phosphorescence des dérivés du BODIPY est très peu courante. Elle n'a été observée jusqu'à présent que lorsque le BODIPY est couplé avec un complexe de ruthénium, à 77K, avec un rendement encore non déterminé^[73].

II.3.2. Une faible sensibilité à l'environnement

Contrairement à la fluorescéine, dont la gamme spectrale d'émission est similaire, les dérivés du BODIPY sont relativement insensibles à la polarité et au pH de leur environnement^[10] et sont de surcroît raisonnablement stables dans les conditions physiologiques.

Le solvatochromisme exceptionnellement faible des dérivés du BODIPY ainsi que leur grande efficacité d'absorption peuvent être expliqués par leurs propriétés électriques mises en évidence par des mesures d'absorption électro-optique. L'étude effectuée sur le 4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-1,3,5,7-tétraméthyl-s-indacène montre une faible variation du dipôle électrique lors de l'excitation ($\Delta|\mu| = -1,8 \cdot 10^{-30}$ C. m), en partie due à une orientation perpendiculaire du dipôle électrique par rapport au moment de transition M, lui même parallèle au grand axe de la molécule (figure I.4). L'importante valeur mesurée pour le dipôle de transition ($M = 22,9 \cdot 10^{-30}$ C. m) permet de justifier les coefficients d'absorption molaires élevés des dérivés du BODIPY, la probabilité de la transition électronique étant proportionnelle à « M^2 »^[74].

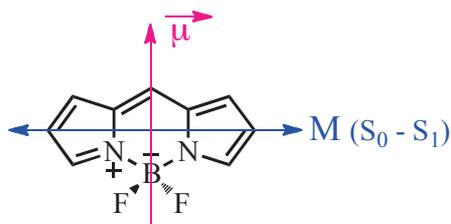


Figure I. 4 – Représentation du moment de transition M pour la transition $S_0 \rightarrow S_1$ ainsi que du moment dipolaire $\bar{\mu}$ du BODIPY.

II.3.3. Un déplacement de Stokes faible

Les dérivés du BODIPY présentent cependant le désavantage de posséder un déplacement de Stokes très faible (5–20 nm dans la plupart des cas)^[75]. L'utilisation de filtres de bande passante étroite en excitation et en détection est alors nécessaire afin d'éliminer ou de réduire les interférences, ce qui réduit le signal de fluorescence détecté. Une conséquence plus importante encore est la réduction de leur efficacité d'émission en phase condensée concentrée. L'utilisation des dérivés du BODIPY en tant que colorants laser est en effet encore peu décrite dans la littérature^[76].

Une approche usuelle est de synthétiser des dyades comprenant deux chromophores jouant chacun un rôle de donneur et d'accepteur, respectivement. Un transfert d'énergie efficace entre les deux unités permet alors d'obtenir un déplacement de Stokes « apparent » plus important^[77].

II.4. Axes de recherche en chimie organique

Les propriétés spectroscopiques des dérivés du BODIPY peuvent être facilement modulées : la nature électronique (effet inductif ou de résonance par exemple) et géométrique (encombrement stérique) des substituants introduits permet en effet d'influer sur l'absorption et la fluorescence des dérivés du BODIPY, que ce soit en longueur d'onde d'émission ou en efficacité, respectivement évaluées par le coefficient d'absorption molaire ϵ et le rendement quantique de fluorescence ϕ_{fluo} .

La réactivité chimique du BODIPY est en effet extrêmement riche dans la mesure où le composé peut subir des réactions très variées, allant du cas simple de la substitution nucléophile à des transformations plus complexes comme des réactions de couplages catalysées par des complexes de métaux de transition (Stille, Suzuki, Heck, Sonogashira)^[78]. Leur synthèse à partir du pyrrole^[79] est en effet simple à effectuer et permet de plus de faire des modifications en différentes positions^{[78], [80]}.

II.4.1. Une émission vers le proche IR

II.4.1.a. Justification d'une telle nécessité

Le besoin croissant de fluorophores émettant dans la gamme du proche infrarouge (IR) vient du fort développement de l'imagerie moléculaire *in vivo*. Alors que la lumière visible est utilisée en routine en microscopie intravitale^[81], le proche IR est nécessaire pour imager les tissus en profondeur (> 500 μm - cm). C'est en effet dans la zone 650 – 900 nm que l'hémoglobine et l'eau absorbent le moins, comme illustré sur la figure I.5. Cette gamme est encore appelée « fenêtre thérapeutique »^[82].

Ainsi, l'observation de protéines dans les cellules vivantes est devenue courante pour des systèmes aux dynamiques moyennées^[83] et est en voie d'atteindre l'échelle de la molécule unique. Les protéines susceptibles de s'accumuler dans des organes spécifiques peuvent alors être suivies en imagerie grâce à la technique de marquage^[84]. Bien que les avancées technologiques sont remarquables dans ce domaine, il est très vite apparu que le suivi des événements dans les cellules ou sur l'ensemble de l'organisme, en imagerie de fluorescence, est limitée par la disponibilité des molécules sondes. Il existe en effet peu de fluorophores capables d'émettre au-delà de 800 nm, zone où les tissus vivants absorbent le moins^[82].

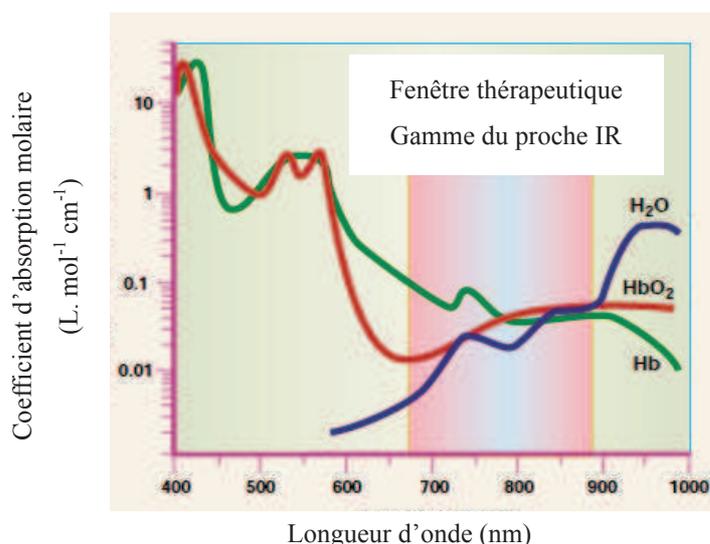


Figure I. 5 – Spectres d'absorption de l'eau, de l'hémoglobine (Hb) et de l'oxyhémoglobine (HbO₂). La gamme du proche IR est la plus adaptée à l'imagerie *in vivo* car elle correspond à une zone de faible absorption de l'hémoglobine (<650 nm) et de l'eau (>900 nm).

Outre l'imagerie à des fins de diagnostic, un autre domaine d'application en pleine expansion est la thérapie photodynamique (noté PDT^a par la suite) basée sur une localisation sélective d'un photosensibilisateur dans les tissus cancéreux suite à une administration systémique. Le photosensibilisateur, excité dans le proche IR, permet de générer l'agent cytotoxique $^1\text{O}_2$ (dioxygène à l'état singulet), létal pour les cellules cancéreuses. Les agents de PDT ont été longtemps limités à la famille des porphyrines qui présentent cependant le très néfaste désavantage d'absorber faiblement dans la fenêtre thérapeutique. D'autres familles de colorants ont alors été développées telles que les texaphyrines^[85], les phthalocyanines^[86], les squaraines^[87], les pérylènediimides^[88], les aza-boradiazaindacènes^[89] et enfin plus récemment les dérivés du BODIPY. Cependant, outre le faible nombre de dérivés du BODIPY solubles en phase aqueuse, leur émission de fluorescence est généralement située en deçà de 600 nm.

La synthèse de dérivés du BODIPY émettant dans la gamme du proche IR est par conséquent devenue un axe de recherche en grande expansion. Les stratégies développées visent toutes à renforcer la délocalisation électronique et consistent à introduire des substituants aromatiques (de préférence de type donneur), ou à rigidifier la structure moléculaire ou une combinaison des deux. Elles peuvent être basées sur une post-fonctionnalisation du noyau du BODIPY ou sur une modification préliminaire du pyrrole.

II.4.1.b. Stratégies de synthèse développées

Une approche très innovante est basée sur une condensation de type Knoevenagel entre un aldéhyde et un dérivé du BODIPY comportant un groupe méthyle en chacune des positions 3 et 5^{[90], [91]}. La réaction conduit à des dérivés mono- ou di- substitués selon les conditions expérimentales. Une série de dérivés du BODIPY substitués par des groupements distyryles a ainsi été obtenue au PPSM, avec des émissions de fluorescence à 808 nm (ϕ_f non déterminé), à 742 nm ($\phi_f = 0,15$) ou encore à 700 nm ($\phi_f = 0,66$)^[91].

Une autre méthode consiste à effectuer sur des dérivés du BODIPY substitués par des chlores aux positions 3 et 5, des couplages de Stille, de Suzuki, de Heck ou de Sonogashira^[78].

Une troisième méthode extrêmement prometteuse consiste à remplacer le carbone de la position *méso* par un atome d'azote, conduisant à la famille bien connue des aza-boradiazaindacènes (désignés par la suite par aza-BODIPY)^[92]. Ces derniers fluorophores

^a PhotoDynamic Therapy (PDT) en anglais.

émettent généralement au-delà de 700 nm, avec toutefois un rendement quantique bien inférieur à celui des dérivés du BODIPY ($\phi_f < 0,5$)^{[92c], [93]}. Récemment, certains dérivés d'aza-BODIPY ont été modifiés afin d'améliorer leur solubilité en milieu aqueux, ouvrant ainsi la voie à leur application en imagerie biologique^[94].

II.4.2. Augmenter la solubilité des dérivés du BODIPY en milieux aqueux

Comme beaucoup de fluorophores aux nombreuses propriétés spectroscopiques pourtant remarquables^{a, [95]}, les dérivés du BODIPY présentent une solubilité dans l'eau insuffisante pour des applications biologiques. Une hydrophilie du fluorophore est en effet nécessaire afin d'éviter des problèmes d'agrégation et de reconnaissance *non spécifique* dans un environnement aqueux^[12a]. La gamme de concentration requise pour le marquage bio moléculaire^[96] par exemple est de 1 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ à 10 mmol.L^{-1} .

La solubilité en milieux aqueux est généralement améliorée soit par l'introduction de groupements hydrophiles ionisables^b sur la structure centrale du fluorophore^[97], soit par greffage du fluorophore hydrophobe sur des (bio) polymères hydrophiles^{c, [98]}. Ces deux stratégies ont été abondamment appliquées aux colorants tels que les benzo[a]phénoxazines, les xanthènes ou encore les cyanines^[99].

Un tel développement stratégique reste cependant encore très timide en ce qui concerne les dérivés du BODIPY. La méthode la plus fréquente consiste à incorporer des groupements sulfonates sur le noyau hydrophobe du BODIPY : soit sur les positions 2 et 6 par un couplage de Heck^[100] ou par une sulfonation électrophile^[101], soit sur la position 3 ou 5 par une réaction de substitution nucléophile aromatique avec l'acide 2-mercaptosulfonique^[102]. Seule l'approche synthétique basée sur la substitution électrophile donne de bons rendements et ne requiert pas de fonctionnalisation préalable du pyrrole (comme une chloration par exemple). Elle ne permet toutefois pas une grande modulation du groupement hydrophile.

Deux autres stratégies de post-fonctionnalisation du BODIPY ont été plus récemment développées. La première introduit sur le noyau hydrophobe du BODIPY des peptides di- ou tri sulfonates^[103] ou des dérivés d'acide nitrilotriacétique^[104] grâce à une réaction d'acylation sur un substituant en position *méso*, fonctionnalisé par un groupement d'acide carboxylique.

^a Coefficient d'absorption molaire et rendement quantique élevés, bande de fluorescence étroite, photostabilité.

^b Acides carboxyliques, phosphoniques ou sulfoniques ainsi que des groupements ammonium.

^c Carbohydrates, oligo-nucléotides et polyéthylène glycol.

La deuxième approche est basée sur la formation d'un zwitterion obtenu par réaction d'un dérivé du BODIPY fonctionnalisé par des amines propargyliques avec des sultones^[103]. La post-fonctionnalisation peut avoir lieu sur les positions 2 et 6 du noyau du BODIPY ou sur l'atome de bore. Certains dérivés obtenus présentent cependant une forte agrégation en milieux aqueux tamponnés à un pH de 7,3 (condition physiologique), et cela, parfois dès 1 $\mu\text{mol.L}^{-1}$.

Outre les groupements sulfonates et d'acide nitrilotriacétique, des triéthylènes glycols amphiphiles^[105] ont également été introduits sur le noyau du BODIPY substitués par des styryles aux positions 3 et 5. Les oligoéthylène glycols présentent l'intérêt supplémentaire d'accroître la perméabilité cellulaire et des propriétés de marquage de tumeurs pour des applications de photosensibilisation^[106].

Bien que la synthèse offre de nombreuses possibilités de rendre les dérivés du BODIPY hydrosolubles, notre groupe a préféré apporter une solution à ce problème par la voie de l'ingénierie moléculaire. Cette démarche consiste à partir du fluorophore hydrophobe et de l'« habiller » de telle sorte que le matériau global soit soluble en milieu aqueux (voir Chapitre V).

Outre l'objectif d'obtenir des fluorophores répondant aux critères des applications *in vivo*, notre groupe de recherche vise également à obtenir des dérivés du BODIPY capables de conserver leurs propriétés de fluorescence remarquables à l'état solide ou à forte densité moléculaire.

II.5. Conserver la fluorescence des dérivés du BODIPY à l'état solide

En raison des propriétés remarquables de fluorescence des dérivés du BODIPY en solution, une transposition de ces atouts à l'échelle du matériau s'impose par conséquent. Une diminution de leur rendement quantique de fluorescence est cependant observée en phase condensée. Ce comportement est attribué à leur faible déplacement de Stokes (5-20 nm en général) ainsi qu'à la grande planéité du noyau émissif^{[76a], [107]}. A titre d'exemple, les molécules biologiques marquées par des dérivés du BODIPY avec un important rapport fluorophore/protéines présentent une perte de la fluorescence à cause des interactions entre les molécules sondes^[108]. Le phénomène d'agrégation moléculaire étant fortement dépendant de la distance intermoléculaire, les stratégies abordées visent toutes à éloigner les molécules les unes par rapport aux autres.

II.5.1. Quelques stratégies abordées dans la littérature

La littérature décrit de nombreuses stratégies comme la synthèse des dendrimères à partir d'unités comportant des fluorophores. La distance intermoléculaire y est contrôlée grâce au nombre de générations du dendrimère. L'étude de films de dendrimères constitués d'une tris(distyrylbenzényl)amine au coeur, des dendrons de stilbènes et des groupements *tert*-butyle en surface a mis en évidence une augmentation du rendement quantique de fluorescence avec le nombre de générations du dendrimère^[109]. La synthèse d'édifices moléculaires covalents comportant un nombre croissant d'unités de BODIPY est toutefois longue et difficile. Il paraît alors plus judicieux de former des structures de BODIPY basées uniquement sur des interactions non covalentes dont la nature et la force déterminent l'arrangement moléculaire.

L'agrégation moléculaire peut également être limitée par rupture des agrégats formés spontanément par complexation des fluorophores^[110] ou encore par intercalation d'un deuxième fluorophore entre les plans moléculaires de l'agrégat^[111]. Une interaction spécifique entre le fluorophore agrégé et l'agent désagrégant introduit est alors essentielle dans ces stratégies.

II.5.2. Stratégie basée sur l'augmentation de l'encombrement stérique

Une alternative encore peu explorée jusqu'à présent est de jouer sur l'encombrement stérique des substituants introduits sur le noyau émissif du fluorophore. Eloigner les coeurs émissifs des fluorophores permettrait alors de limiter leurs interactions ainsi que la formation d'agrégats. Cette stratégie a déjà été appliquée à des molécules organiques ainsi qu'à des polymères fluorescents et semble être la stratégie de choix pour pouvoir transposer les propriétés photophysiques obtenues en solution à l'état solide. Des substituants volumineux tels que l'iso-propyle, le *tert*-butyle, le tétraphénylsilyle^[112], la triéthylamine^[113], le mésityle^[114], les polycycles tétra- ou pentaphénylbenzène^[115] ont donné des résultats très probants quant à leur effet inhibiteur de l'agrégation des molécules à l'état solide. L'amélioration du rendement quantique de fluorescence des pérylènes en solution grâce à l'introduction de substituants encombrés a été couronnée de succès par le groupe de Langhals^[51].

L'avantage premier incontestable de cette approche est l'extension de son application à tout type de fluorophore organique. Deuxièmement, la taille ainsi que la structure des

substituants introduits seront autant de paramètres modulables afin de contrôler la distance entre les fluorophores et donc le transfert d'énergie entre eux à l'état solide. Grâce à la souplesse de la synthèse des dérivés du BODIPY, nous avons choisi d'adopter cette dernière stratégie. Plusieurs positions du noyau du BODIPY peuvent être considérées.

II.5.2.a. Encombrement stérique au niveau du bore

Le groupe du Pr. Ziessel a développé des dérivés du BODIPY substitués au niveau du bore, remplaçant les liaisons bore-fluor par des liaisons bore-carbone^[77a]. Les fluorophores obtenus, bien qu'émettant à 750 nm, montrent des signes d'agrégation en solution dès la concentration 10^{-7} mol.L⁻¹. A titre de comparaison, tous les dérivés du BODIPY présentés dans ce manuscrit conservent un comportement de molécule individuelle en solution (DCM) pour une concentration au moins égale à 1×10^{-5} mol.L⁻¹ (voire 7×10^{-5} mol.L⁻¹ pour certains d'entre eux). La concentration limite n'a pas été déterminée car nous avons préféré nous intéresser à leur comportement en phase solide.

L'encombrement stérique au niveau du bore n'est toutefois pas à écarter compte tenu des récents résultats obtenus par le groupe du Pr. Matsui. Des mesures de rendements quantiques de fluorescence à l'état solide ont montré que le dérivé du BODIPY-BF₂ ($\phi_{\text{fluo, solide}} = 0$) ne fluoresce pas, contrairement aux dérivés du BODIPY-B(OMe)₂ ($\phi_{\text{fluo, solide}} = 0,02$), BODIPY-B(OC₅H₆)₂ ($\phi_{\text{fluo, solide}} = 0,04$) et BODIPY-B(C₅H₆)₂ ($\phi_{\text{fluo, solide}} = 0,22$)^[54].

II.5.2.b. Encombrement stérique sur la position méso

L'encombrement stérique sur la position *méso* est usuellement envisagé car la substitution y est la plus facile à moduler, compte tenu de la disponibilité d'un grand nombre d'aldéhydes ou de chlorures d'acide commercialisés.

Ainsi, des substituants volumineux tels que le groupement *tert*-butyle ont été introduits sur la position *méso* du BODIPY par le groupe du Pr. Akkaya afin d'éloigner les fluorophores à l'état solide^[116].

La distance entre deux plans superposables du cristal correspondant est de 14,3 Å pour la molécule I-1 et 10,1 Å pour I-2. Elle est seulement de 3,51 Å pour un dérivé du BODIPY

non substitué sur la position *méso*^[117]. Aucune indication sur le rendement quantique de fluorescence à l'état solide de ces deux dérivés du BODIPY n'est cependant donnée.

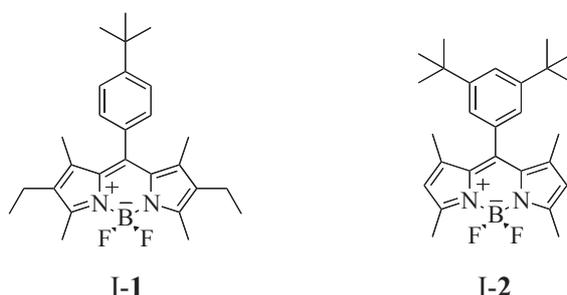


Figure I. 6 – Structures des dérivés du BODIPY encombrés sur la position *méso*, synthétisés par le groupe du Pr. Akkaya afin d'augmenter la distance intermoléculaire à l'état solide.

II.5.2.c. Encombrement stérique en α et β des atomes d'azote

Notre groupe a choisi de moduler l'encombrement stérique sur les positions en α et en β des atomes d'azote grâce à notre choix de modifier le pyrrole avant même sa transformation en BODIPY. Dans cette optique, une collaboration a été mise en place avec le laboratoire du Pr. Trofimov, de l'Institut de chimie de Favorsky, à Irkoutsk (Russie). La synthèse des pyrroles s'effectue grâce à la réaction de Trofimov^[118]. Celle-ci fait intervenir la réaction d'une cétoxime sur l'acétylène (voir schéma I.2). La réaction de Trofimov ne peut avoir lieu lorsque le groupement R_2^a de la cétoxime est trop encombrant et est d'autant plus favorisée que le groupement en α de l'oxime est aromatique. L'encombrement stérique majeur sera par conséquent porté par les positions 3 et 5 (c'est-à-dire en α des atomes d'azote) des dérivés du BODIPY. Les substituants des positions 2 et 6 (c'est-à-dire en β des atomes d'azote) introduiront un encombrement stérique secondaire dans la molécule.

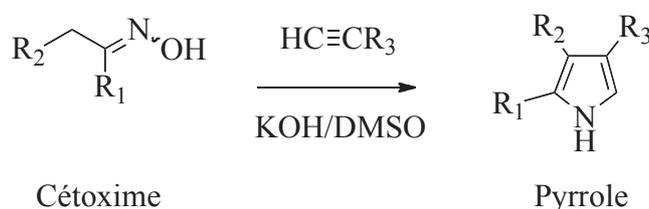


Schéma I. 2 – Schéma de synthèse de la réaction de Trofimov.

^a Correspondant aux positions 2 et 6 du BODIPY.

III. Nos objectifs et stratégies

III.1. Optimisation des propriétés émissives à l'état condensé concentré

Ce manuscrit propose une étude des critères d'optimisation des propriétés d'émission de fluorescence des dérivés du BODIPY à l'état condensé, basée sur l'augmentation de l'encombrement stérique de la structure moléculaire du fluorophore.

Les paramètres étudiés sont la *nature électronique* (*saturé ou insaturé*) et la *géométrie* (*plane ou sphérique*) des substituants aux positions 3 et 5 d'une part, 2 et 6 d'autre part, du noyau du BODIPY. Ils sont illustrés sur la figure I.7 ci-dessous.

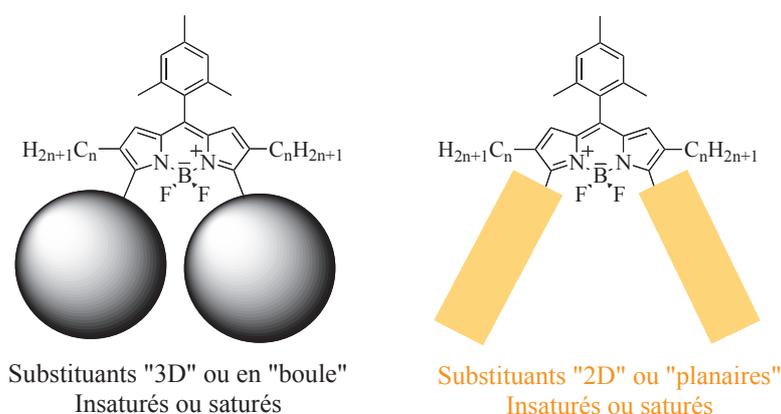


Figure I. 7 – Illustration des paramètres modulés des substituants aux positions en α et en β des atomes d'azote.

Outre la perspective des applications futures, les travaux présentés s'inscrivent également dans une optique d'ordre fondamental au travers des études du processus d'agrégation moléculaire.

III.2. Elaboration de nano-particules

III.2.1. Nano-particules de polymère greffées d'aza-BODIPY : sonde pH

Dans la première approche envisagée, le dérivé du BODIPY est lié de manière covalente à des billes de polystyrène (billes de Wang). La réaction de greffage consiste à substituer un (ou deux) atome(s) de fluor par une (ou deux) fonction(s) alcool se trouvant à la surface des billes. Le dérivé du BODIPY est choisi dans la famille des aza-BODIPY et comporte une fonction aniline dont la protonation module fortement l'efficacité d'émission du fluorophore. La particule greffée obtenue se comporte comme une sonde fluorescente de pH.

Le projet a été mené en collaboration avec le Pr. O'Shea, dans le cadre du programme européen Egide (Partenariat Hubert Curien Ulysses).

III.2.2. Obtention de nano-particules auto-stabilisées par la méthode RAFT

La deuxième approche est le fruit d'une collaboration avec le Pr. Charleux^a et le Dr. Rieger^b (chargée de recherche). Elle est basée sur l'obtention de particules auto-assemblées et auto-stabilisées à partir d'un polymère amphiphile où le dérivé du BODIPY est incorporé de manière covalente. L'utilisation de surfactant peut ainsi être évitée, de même que le problème de fuite du fluorophore en dehors de la particule. Le dérivé du BODIPY est polymérisé selon la Polymérisation par Transfert de Chaîne Réversible (RAFT)^c. Par ailleurs, la distance entre deux fluorophores peut être contrôlée, entre autres, par la quantité de fluorophores introduite ainsi que par la possibilité de copolymérisation avec un deuxième monomère.

Le point fondamental au cœur de toutes les études présentées est l'évolution des propriétés spectroscopiques des fluorophores en phase condensée, par comparaison avec la solution diluée^d, autrement dit, lorsque la distance intermoléculaire diminue. Le chapitre II donne une description (non exhaustive) des différents types d'agrégats susceptibles d'être formés ainsi que des théories régissant le devenir de l'énergie d'excitation selon la force de l'interaction intermoléculaire. Ces notions théoriques serviront de base à l'interprétation des résultats présentés dans les chapitres III (étude de l'influence des substituants saturés), IV (étude de l'influence des substituants insaturés) et V (étude des nano-particules élaborées).

^a Laboratoire de Chimie et Procédés de Polymérisation, Université de Claude Bernard Lyon 1.

^b Laboratoire de Chimie des Polymères, Université de Paris VI.

^c Reversible Addition Fragmentation chain Transfert (RAFT) en anglais.

^d La dilution est telle que l'absorbance de la solution est inférieure à 0,1.

Références bibliographiques

- [1] Méallet-Renault, R. *Caractérisation de billes de latex fluorescentes pour l'élaboration de nano-capteurs*, PhD Thesis, ENS Cachan, **2000**.
- [2] (a) Cattrall, R. W. *Chemical Sensors*; Oxford University Press: Oxford, England, **1997**. (b) Stryer, L. *Biochemistry*; 4th Ed.; W. H. Freeman and Compagny: New York, **1995**.
- [3] (a) Clark, H. A.; Hoyer, M.; Parus, S.; Philbert, M. A.; Kopelman, R. *Microchimica Acta* **1999**, *131*, 121-128. (b) McNamara, K. P.; Rosenzweig, Z. *Analytical Chemistry* **1998**, *70*, 4853-4859. (c) Clark, H. A.; Barker, S. L. R.; Brasuel, M.; Miller, M. T.; Monson, E.; Parus, S.; Shi, Z.-Y.; Song, A.; Thorsrud, B.; Kopelman, R.; Ade, A.; Meixner, W.; Athey, B.; Hoyer, M.; Hill, D.; Lightle, R.; Philbert, M. A. *Sensors and Actuators B: Chemical* **1998**, *51*, 12-16.
- [4] http://ec.europa.eu/environment/water/water-framework/index_en.html.
- [5] Das, A. K.; de la Guardia, M.; Cervera, M. L. *Talanta* **2001**, *55*, 1-28.
- [6] Métivier, R., *Ingénierie moléculaire et fluorescence : détection de cations lourds et étude de surfaces d'alumines*, PhD Thesis, ENS Cachan, **2003**.
- [7] Vandegans, J.; de Kersabiec, A.-M.; Hoenig, M. *Techniques de l'ingénieur, traité Analyse et Caractérisation* **1997** (P 2825), 1-27.
- [8] Pinta, M. *Techniques de l'ingénieur, traité Analyse et Caractérisation* **1987** (P 2815), 1-12.
- [9] (a) Bouchoux, G.; Sablier, M. *Techniques de l'ingénieur, traité Analyse et Caractérisation* **2005** (P 2646), 1-14. (b) Mermet, J.-M.; Poussel, E. *Techniques de l'ingénieur, traité Analyse et Caractérisation* **1992** (P 2720), 1-11.
- [10] Lakowicz, J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*; 3rd Ed.; Springer: Heidelberg, **2006**.
- [11] McDonagh, C.; Burke, C. S.; MacCraith, B. D. *Chemical Reviews* **2008**, *108*, 400-422.
- [12] (a) Sauer, M.; Han, K. T.; Müller, R.; Nord, S.; Schulz, A.; Seeger, S.; Wolfrum, J.; Arden-Jacob, J.; Deltau, G.; Marx, N. J.; Zander, C.; Drexhage, K. H. *Journal of Fluorescence* **1995**, *5*, 247-261. (b) Davidson, R. S.; Hilchenbach, M. M. *Photochemistry and Photobiology* **1990**, *52*, 431-438. (c) Ansorge, W.; Zimmermann, J.; Schwager, C.; Erfle, H.; Voss, H. *Nucleic Acids Research* **1990**, *18*, 3419-3420. (d)

- Hemmila, I. *Applied Fluorescence Technology* **1989**, *1*, 1–8. (e) Prober, J. M.; Trainor, G. L.; Dam, R. J.; Hobbs, F. W.; Robertson, C. W.; Zagursky, R. J.; Cocuzza, A. J.; Jensen, M. A.; Baumeister, K. *Science* **1987**, *238*, 336-341. (f) Smith, L. M.; Fung, S.; Hunkapiller, M. W.; Hunkapiller, T. J.; Hood, L. E. *Nucleic Acids Research* **1985**, *13*, 2399-2412.
- [13] Fluoromax-4 de chez Horiba Jobin-Yvon.
- [14] Eggeling, C.; Widengren, J.; Rigler, R.; Seidel, C. A. M. *Analytical Chemistry* **1998**, *70*, 2651-2659.
- [15] Alford, R.; Simpson, H.M.; Duberman, J.; Hill, G.C.; Ogawa, M.; Regino, C.; Kobayashi, H.; Choyke, P.L. *Molecular Imaging* **2009**, *8*, 341-354.
- [16] <http://www.cnrs.fr/cw/dossiers/doseau/decouv/usages/eauOrga.html>.
- [17] Bura, T.; Ziessel, R. *Organic Letters* **2011**, *13*, 3072-3075.
- [18] Fery-Forgues, S.; Aryan, M.; Lamere, J.-F. *Annals of the New York Academy of Sciences* **2008**, *1130*, 272-279.
- [19] (a) Yilmaz, M. D.; Bozdemir, O. A.; Akkaya, E. U. *Organic Letters* **2006**, *8*, 2871-2873. (b) Kolb, H. C.; Finn, M. G.; Sharpless, K. B. *Angewandte Chemie International Edition* **2001**, *40*, 2004-2021.
- [20] (a) Wang, L.; Wang, L.; Dong, L.; Bian, G.; Xia, T.; Chen, H. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2005**, *61*, 129-133. (b) Botzung-Appert, E.; Monnier, V.; Duong, T. H.; Pansu, R. B.; Ibanez, A. *Chemistry of Materials* **2004**, *16*, 1609-1611. (c) Jinshui, L.; Lun, W.; Feng, G.; Yongxing, L.; Yun, W. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2003**, *377*, 346-349.
- [21] (a) Terai, T.; Nagano, T. *Current Opinion in Chemical Biology* **2008**, *12*, 515-521. (b) Li, G.; Shi, L.; An, Y.; Zhang, W.; Ma, R. *Polymer* **2006**, *47*, 4581-4587. (c) Jaiswal, J. K.; Mattoussi, H.; Mauro, J. M.; Simon, S. M. *Nature Biotechnology* **2003**, *21*, 47-51.
- [22] (a) Osada, K.; Christie, R. J.; Kataoka, K. *Journal of The Royal Society Interface* **2009**, *6*, S325-S339. (b) Maysinger, D.; Lovric, J.; Eisenberg, A.; Savic, R. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics* **2007**, *65*, 270-281. (c) Schmaljohann, D. *Advanced Drug Delivery Reviews* **2006**, *58*, 1655-1670. (d) Choucair, A.; Lim Soo, P.; Eisenberg, A. *Langmuir* **2005**, *21*, 9308-9313. (e) Savic, R.; Luo, L.; Eisenberg, A.; Maysinger, D. *Science* **2003**, *300*, 615-618. (f) Langer, R.

- Science* **2001**, *293*, 58-59.
- [23] Kim, H. Y.; Bjorklund, T. G.; Lim, S. H.; Bardeen, C. J. *Langmuir* **2003**, *19*, 3941-3946.
- [24] Wang, L.; Wang, L.; Xia, T.; Dong, L.; Bian, G.; Chen, H. *Analytical Sciences* **2004**, *20*, 1013-1017.
- [25] (a) Kaneko, Y.; Onodera, T.; Kasai, H.; Okada, S.; Oikawa, H.; Nakanishi, H.; Fukuda, T.; Matsuda, H. *Journal of Materials Chemistry* **2005**, *15*, 253-255. (b) Masuhara, H.; Nakanishi, H.; Sasaki, K. *Single Organic Nanoparticles*; Springer-Verlag: Berlin, **2003**, Chapitre *Particle-based optical devices*, Oikawa, H.; Nakanishi, H., 382-396. (c) Onodera, T.; Yoshida, M.; Okazoe, S.; Fujita, S.; Kasai, H.; Okada, S.; Oikawa, H.; Nakanishi, H. *International Journal of Nanoscience* **2002**, *1*, 737-741.
- [26] Park, S. Y.; An, B.-K.; Kwon, S.-K.; Jung, S.-D.; Park, S. Y. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 14410-14415.
- [27] (a) Smith, A. M.; Duan, H.; Mohs, A. M.; Nie, S. *Advanced Drug Delivery Reviews* **2008**, *60*, 1226-1240. (b) Smith, A. M.; Dave, S.; Nie, S.; True, L.; Gao, X. *Expert Review of Molecular Diagnostics* **2006**, *6*, 231-244. (c) Smith, A. M.; Nie, S. *Analyst* **2004**, *129*, 672-677.
- [28] Zrazhevskiy, P.; Sena, M.; Gao, X. *Chemical Society Reviews* **2010**, *39*, 4326-4354.
- [29] Méallet-Renault, R.; Clavier, G.; Dumas-Verdes, C.; Badré, S.; Schmidt, E.; Mikhaleva, A.; Larpent, C.; Pansu, R. B.; Audebert, P.; Trofimov, B. *Russian Journal of General Chemistry* **2008**, *78*, 2247-2256.
- [30] Certaines sont commerciales : <http://products.invitrogen.com> ou www.estapor.com.
- [31] *Molecular Probes Handbook, A Guide to Fluorescent Probes and Labeling Technologies*; 11th Ed.; Molecular Probes: Eugene, **2005**.
- [32] Burns, A.; Ow, H.; Wiesner, U. *Chemical Society Reviews* **2006**, *35*, 1028-1042.
- [33] Bonacchi, S.; Genovese, D.; Juris, R.; Montalti, M.; Prodi, L.; Rampazzo, E.; Zaccheroni, N. *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, *50*, 4056-4066.
- [34] Lama, B. *Elaboration et caractérisations de nanoparticules hybrides pour la réalisation d'afficheurs diélectrophorétiques*, PhD Thesis, ENS Cachan, **2009**.
- [35] Sanz, N.; Baldeck, P. L.; Ibanez, A. *Synthetic Metals* **2000**, *115*, 229-234.

- [36] Monnier, V.; Dubuisson, E.; Sanz-Menez, N.; Boury, B.; Rouessac, V.; Ayrat, A.; Pansu, R. B.; Ibanez, A. *Microporous and Mesoporous Materials* **2010**, *132*, 531-537.
- [37] Masuhara, H.; Nakanishi, H.; Sasaki, K. *Single Organic Nanoparticles*; Springer-Verlag: Berlin, **2003**, Chapitre *Reprecipitation method for organic nanocrystals*, Nakanishi, H.; Oikawa, H., 17-31.
- [38] Génot, V.; Desportes, S.; Croushore, C.; Lefèvre, J.-P.; Pansu, R. B.; Delaire, J. A.; von Rohr, P. R. *Chemical Engineering Journal* **2010**, *161*, 234-239.
- [39] Asahi, T.; Sugiyama, T.; Masuhara, H. *Accounts of Chemical Research* **2008**, *41*, 1790-1798.
- [40] Fery-Forgues, S.; Dos Santos, I.; Fournier-Noel, C. *Bulletin du Cancer* **2010**, *97*, S54-S55.
- [41] (a) Ye, S.; Chen, J.; Di, C.-a.; Liu, Y.; Lu, K.; Wu, W.; Du, C.; Liu, Y.; Shuai, Z.; Yu, G. *Journal of Materials Chemistry* **2010**, *20*, 3186-3194. (b) Liu, Y.; Tao, X.; Wang, F.; Dang, X.; Zou, D.; Ren, Y.; Jiang, M. *Organic Electronics* **2009**, *10*, 1082-1090. (c) Lai, M.-Y.; Chen, C.-H.; Huang, W.-S.; Lin, J. T.; Ke, T.-H.; Chen, L.-Y.; Tsai, M.-H.; Wu, C.-C. *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47*, 581-585. (d) Lee, Y.-T.; Chiang, C.-L.; Chen, C.-T. *Chemical Communications* **2008**, 217-219. (e) Gondek, E.; Niziol, J.; Danel, A.; Kityk, I. V.; Pokladko, M.; Sanetra, J.; Kulig, E. *Journal of Luminescence* **2008**, *128*, 1831-1835. (f) Ning, Z.; Zhou, Y.; Zhang, Q.; Ma, D.; Zhang, J.; Tian, H. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2007**, *192*, 8-16. (g) Luo, J.; Zhou, Y.; Niu, Z.-Q.; Zhou, Q.-F.; Ma, Y.; Pei, J. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 11314-11315. (h) Tang, C. W.; VanSlyke, S. A.; Chen, C. H. *Journal of Applied Physics* **1989**, *65*, 3610-3616.
- [42] (a) Fan, R.; Xia, Y.; Chen, D. *Optics Express* **2008**, *16*, 9804-9810. (b) Fukuda, M.; Kodama, K.; Yamamoto, H.; Mito, K. *Dyes and Pigments* **2004**, *63*, 115-125.
- [43] (a) Li, Z. H.; Wong, M. S.; Tao, Y.; Lu, J. *Chemistry – A European Journal* **2005**, *11*, 3285-3293. (b) Chen, J.; Xu, B.; Ouyang, X.; Tang, B. Z.; Cao, Y. *The Journal of Physical Chemistry A* **2004**, *108*, 7522-7526. (c) Luo, J.; Xie, Z.; Lam, J. W. Y.; Cheng, L.; Chen, H.; Qiu, C.; Kwok, H. S.; Zhan, X.; Liu, Y.; Zhu, D.; Tang, B. Z. *Chemical Communications* **2001**, 1740-1741. (d) Deans, R.; Kim, J.; Machacek, M. R.; Swager, T. M. *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122*, 8565-8566.

- [44] Levitus, M.; Schmieder, K.; Ricks, H.; Shimizu, K. D.; Bunz, U. H. F.; Garcia-Garibay, M. A. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 4259-4265.
- [45] Belton, C.; O'Brien, D. F.; Blau, W. J.; Cadby, A. J.; Lane, P. A.; Bradley, D. D. C.; Byrne, H. J.; Stockmann, R.; Horhold, H. H. *Applied Physics Letters* **2001**, *78*, 1059-1061.
- [46] Luo, J.; Xie, Z.; Lam, J. W. Y.; Cheng, L.; Chen, H.; Qiu, C.; Kwok, H. S.; Zhan, X.; Liu, Y.; Zhu, D.; Tang, B. Z. *Chemical Communications* **2001**, 1740-1741.
- [47] (a) Jelly, E. E. *Nature* **1936**, *138*, 1009-1010. (b) Scheibe, G. *Angewandte Chemie* **1936**, *49*, 563.
- [48] (a) de Souza, M. M.; Rumbles, G.; Gould, I. R.; Amer, H.; Samuel, I. D. W.; Moratti, S. C.; Holmes, A. B. *Synthetic Metals* **2000**, *111-112*, 539-543. (b) Oelkrug, D.; Tompert, A.; Gierschner, J.; Egelhaaf, H.-J.; Hanack, M.; Hohloch, M.; Steinhuber, E. *The Journal of Physical Chemistry B* **1998**, *102*, 1902-1907. (c) Oelkrug, D.; Tompert, A.; Egelhaaf, H.-J.; Hanack, M.; Steinhuber, E.; Hohloch, M.; Meier, H.; Stalmach, U. *Synthetic Metals* **1996**, *83*, 231-237.
- [49] (a) Park, S.-Y.; Kubota, Y.; Funabiki, K.; Shiro, M.; Matsui, M. *Tetrahedron Letters* **2009**, *50*, 1131-1135. (b) Park, S.-Y.; Ebihara, M.; Kubota, Y.; Funabiki, K.; Matsui, M. *Dyes and Pigments* **2009**, *82*, 258-267. (c) Ooyama, Y.; Okamoto, T.; Yamaguchi, T.; Suzuki, T.; Hayashi, A.; Yoshida, K. *Chemistry – A European Journal* **2006**, *12*, 7827-7838. (d) Shirai, K.; Matsuoka, M.; Fukunishi, K. *Dyes and Pigments* **1999**, *42*, 95-101.
- [50] (a) Dreuw, A.; Plötner, J.; Lorenz, L.; Wachtveitl, J.; Djanhan, J. E.; Brüning, J.; Metz, T.; Bolte, M.; Schmidt, M. U. *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, *44*, 7783-7786. (b) Ooyama, Y.; Yoshida, K. *New Journal of Chemistry* **2005**, *29*, 1204-1212. (c) Mizukami, S.; Houjou, H.; Sugaya, K.; Koyama, E.; Tokuhisa, H.; Sasaki, T.; Kanetsato, M. *Chemistry of Materials* **2005**, *17*, 50-56.
- [51] Langhals, H.; Ismael, R.; Yürük, O. *Tetrahedron* **2000**, *56*, 5435-5441.
- [52] Yoshida, K.; Uwada, K.; Kumaoka, H.; Bu, L.; Watanabe, S. *Chemistry Letters* **2001**, *30*, 808-809.
- [53] J : Jeunieu, L.; Alin, V.; Nagy, J. B. *Langmuir* **1999**, *16*, 597-606.
- [54] Kubota, Y.; Uehara, J.; Funabiki, K.; Ebihara, M.; Matsui, M. *Tetrahedron Letters* **2010**, *51*, 6195-6198 et les références citées.

- [55] Treibs, A.; Kreuzer, F.-H. *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1968**, *718*, 208-223.
- [56] Loudet, A.; Burgess, K. *Chemical Reviews* **2007**, *107*, 4891-4932.
- [57] (a) Lee, J.-S.; Kang, N.-y.; Kim, Y. K.; Samanta, A.; Feng, S.; Kim, H. K.; Vendrell, M.; Park, J. H.; Chang, Y.-T. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 10077-10082. (b) Nöll, G.; Trawöger, S.; von Sanden-Flohe, M.; Dick, B.; Grininger, M. *ChemBioChem* **2009**, *10*, 834-837. (c) Hornillos, V.; Carrillo, E.; Rivas, L.; Amat-Guerri, F.; Acuña, A. U. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* **2008**, *18*, 6336-6339. (d) <http://probes.invitrogen.com>. In *Molecular Probe*, Invitrogen Corp., Carlsbad, **2006**. (e) Haugland, R. P. *Handbook of Fluorescent Probes and Research Products*; 9th Ed.; Molecular Probes: Eugene, **2002**. (f) Monsma, F. J.; Barton, A. C.; Chol Kang, H.; Brassard, D. L.; Haugland, R. P.; Sibley, D. R. *Journal of Neurochemistry* **1989**, *52*, 1641-1644.
- [58] Références 10-14, 16-43 de la référence 56.
- [59] (a) Yee, M Yee, M.-C.; Fas, S. C.; Stohlmeyer, M. M.; Wandless, T. J.; Cimprich, K. A. *Journal of Biological Chemistry* **2005**, *280*, 29053-29059. (b) Tan, K.; Jaquinod, L.; Paolesse, R.; Nardis, S.; Di Natale, C.; Di Carlo, A.; Prodi, L.; Montalti, M.; Zaccheroni, N.; Smith, K. M. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 1099-1106. (c) Haugland, R. P. *Handbook of Fluorescent Probes and Research Chemicals*; 6th Ed.; Molecular Probes: Eugene, OR, **1996**. (d) Wagner, R. W.; Lindsey, J. S. *Pure and Applied Chemistry* **1996**, *68*, 1373-1380. (e) Karolin, J.; Johansson, L. B. A.; Strandberg, L.; Ny, T. *Journal of the American Chemical Society* **1994**, *116*, 7801-7806.
- [60] Metzker, M. L., WO Patent, WO/2003/066812; **2003**.
- [61] (a) Fa, M.; Bergström, F.; Hägglöf, P.; Wilczynska, M.; Johansson, L. B. A.; Ny, T. *Structure* **2000**, *8*, 397-405. (b) Karolin, J.; Fa, M.; Wilczynska, M.; Ny, T.; Johansson, L. B. *Biophysical Journal* **1998**, *74*, 11-21.
- [62] (a) Gschösser, S.; Gruber, K.; Kratky, C.; Eichmüller, C.; Kräutler, B. *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, *44*, 2284-2288. (b) Wagner, R. W.; Lindsey, J. S.; Seth, J.; Palaniappan, V.; Bocian, D. F. *Journal of the American Chemical Society* **1996**, *118*, 3996-3997.
- [63] Références 46 – 83 de la référence 56.
- [64] López Arbeloa, T.; López Arbeloa, F.; López Arbeloa, I.; García-Moreno, I.; Costela, A.; Sastre, R.; Amat-Guerri, F. *Chemical Physics Letters* **1999**, *299*, 315-321.

- [65] Parmi les exemples les plus récents : (a) Álvarez, M.; Costela, A.; García-Moreno, I.; Amat-Guerri, F.; Liras, M.; Sastre, R.; López Arbeloa, F.; Bañuelos Prieto, J.; López Arbeloa, I. *Photochemical & Photobiological Sciences* **2008**, *7*, 802-813. (b) Hirano, T.; Takahashi, Y.; Kondo, H.; Maki, S.; Kojima, S.; Ikeda, H.; Niwa, H. *Photochemical & Photobiological Sciences* **2008**, *7*, 197-207. (c) García-Moreno, I.; Amat-Guerri, F.; Liras, M.; Costela, A.; Infantes, L.; Sastre, R.; López Arbeloa, F.; Bañuelos Prieto, J.; López Arbeloa, Í. *Advanced Functional Materials* **2007**, *17*, 3088-3098.
- [66] Rousseau, T.; Cravino, A.; Bura, T.; Ulrich, G.; Ziessel, R.; Roncali, J. *Chemical Communications* **2009**, 1673-1675.
- [67] Rurack, K.; Kollmannsberger, M.; Daub, J. *Angewandte Chemie International Edition* **2001**, *40*, 385-387.
- [68] Werner, T.; Huber, C.; Heinl, S.; Kollmannsberger, M.; Daub, J.; Wolfbeis, O. S. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* **1997**, *359*, 150-154.
- [69] Ekmekci, Z.; Yilmaz, M. D.; Akkaya, E. U. *Organic Letters* **2008**, *10*, 461-464.
- [70] Ando, Y.; Iino, S.; Yamada, K.; Umezawa, K.; Iwasawa, N.; Citterio, D.; Suzuki, K. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2007**, *121*, 74-82 et références 6-18 citées.
- [71] (a) Isaksson, M.; Kalinin, S.; Lobov, S.; Ny, T.; Johansson, L. B. Å. *Journal of Fluorescence* **2003**, *13*, 379-384. (b) Mikhalyov, I.; Bogen, S.-T.; Johansson, L. B. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2001**, *57*, 1839-1845.
- [72] Kee, H. L.; Kirmaier, C.; Yu, L.; Thamyongkit, P.; Youngblood, W. J.; Calder, M. E.; Ramos, L.; Noll, B. C.; Bocian, D. F.; Scheidt, W. R.; Birge, R. R.; Lindsey, J. S.; Holten, D. *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 20433-20443.
- [73] (a) Galletta, M.; Puntoriero, F.; Campagna, S.; Chiorboli, C.; Quesada, M.; Goeb, S.; Ziessel, R. *The Journal of Physical Chemistry A* **2006**, *110*, 4348-4358. (b) Galletta, M.; Campagna, S.; Quesada, M.; Ulrich, G.; Ziessel, R. *Chemical Communications* **2005**, 4222-4224. (c) Ulrich, G.; Ziessel, R. *The Journal of Organic Chemistry* **2004**, *69*, 2070-2083.
- [74] Bergström, F.; Mikhalyov, I.; Hägglöf, P.; Wortmann, R.; Ny, T.; Johansson, L. B. A. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 196-204.
- [75] Johnson, I. D.; Kang, H. C.; Haugland, R. P. *Analytical Biochemistry* **1991**, *198*, 228-

- 237.
- [76] (a) Hepp, A.; Ulrich, G.; Schmechel, R.; von Seggern, H.; Ziessel, R. *Synthetic Metals* **2004**, *146*, 11-15. (b) Lai, R. Y.; Bard, A. J. *The Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107*, 5036-5042.
- [77] (a) Ziessel, R.; Ulrich, G.; Harriman, A. *New Journal of Chemistry* **2007**, *31*, 496-501. (b) Goze, C.; Ulrich, G.; Ziessel, R. *The Journal of Organic Chemistry* **2007**, *72*, 313-322.
- [78] Rohand, T.; Qin, W.; Boens, N.; Dehaen, W. *European Journal of Organic Chemistry* **2006**, *2006*, 4658-4663.
- [79] Wood, T. E.; Thompson, A. *Chemical Reviews* **2007**, *107*, 1831-1861.
- [80] (a) Han, J.; Gonzalez, O.; Aguilar-Aguilar, A.; Pena-Cabrera, E.; Burgess, K. *Organic & Biomolecular Chemistry* **2009**, *7*, 34-36. (b) Bozdemir, Ö. A.; Büyükcakir, O.; Akkaya, E. U. *Chemistry – A European Journal* **2009**, *15*, 3830-3838. (c) Rohand, T.; Baruah, M.; Qin, W.; Boens, N.; Dehaen, W. *Chemical Communications* **2006**, 266-268. (d) Dost, Z.; Atilgan, S.; Akkaya, E. U. *Tetrahedron* **2006**, *62*, 8484-8488. (e) Rurack, K.; Kollmannsberger, M.; Daub, J. *New Journal of Chemistry* **2001**, *25*, 289-292. (f) Shah, M.; Thangaraj, K.; Soong, M.-L.; Wolford, L. T.; Boyer, J. H.; Politzer, I. R.; Pavlopoulos, T. G. *Heteroatom Chemistry* **1990**, *1*, 389-399.
- [81] Fukumura, D.; Xavier, R.; Sugiura, T.; Chen, Y.; Park, E.-C.; Lu, N.; Selig, M.; Nielsen, G.; Taksir, T.; Jain, R. K.; Seed, B. *Cell* **1998**, *94*, 715-725.
- [82] Weissleder, R. *Nature Biotechnology* **2001**, *19*, 316-317.
- [83] (a) Frangioni, J. V. *Current Opinion in Chemical Biology* **2003**, *7*, 626-634. (b) Nakanishi, J.; Nakajima, T.; Sato, M.; Ozawa, T.; Tohda, K.; Umezawa, Y. *Analytical Chemistry* **2001**, *73*, 2920-2928. (c) Yamada, K.; Toyota, T.; Takakura, K.; Ishimaru, M.; Sugawara, T. *New Journal of Chemistry* **2001**, *25*, 667-669.
- [84] Ross, A. H.; Daou, M. C.; McKinnon, C. A.; Condon, P. J.; Lachyankar, M. B.; Stephens, R. M.; Kaplan, D. R.; Wolf, D. E. *The Journal of Cell Biology* **1996**, *132*, 945-953.
- [85] (a) Magda, D. J.; Wang, Z.; Gerasimchuk, N.; Wei, W.-H.; Anzenbacher, P.; Sessler, J.; Sessler, J. L. *Pure and Applied Chemistry* **2004**, *76*, 365-374. (b) Mody, T. D.; Sessler, J. L. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines* **2001**, *5*, 134-142. (c) Sessler, J. L.; Miller, R. A. *Biochemical Pharmacology* **2000**, *59*, 733-739.

- [86] Rodriguez, M. E.; Moran, F.; Bonansea, A.; Monetti, M.; Fernandez, D. A.; Strassert, C. A.; Rivarola, V.; Awruch, J.; Dicelio, L. E. *Photochemical & Photobiological Sciences* **2003**, *2*, 988-994.
- [87] (a) Ramaiah, D.; Eckert, I.; Arun, K. T.; Weidenfeller, L.; Epe, B. *Photochemistry and Photobiology* **2004**, *79*, 99-104. (b) Ramaiah, D.; Eckert, I.; Arun, K. T.; Weidenfeller, L.; Epe, B. *Photochemistry and Photobiology* **2002**, *76*, 672-677.
- [88] Yukruk, F.; Dogan, A. L.; Canpinar, H.; Guc, D.; Akkaya, E. U. *Organic Letters* **2005**, *7*, 2885-2887.
- [89] (a) McDonnell, S. O.; Hall, M. J.; Allen, L. T.; Byrne, A.; Gallagher, W. M.; O'Shea, D. F. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 16360-16361. (b) Gorman, A.; Killoran, J.; O'Shea, C.; Kenna, T.; Gallagher, W. M.; O'Shea, D. F. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 10619-10631. (c) Killoran, J.; Allen, L.; Gallagher, J. F.; Gallagher, W. M.; O'Shea, D. F. *Chemical Communications* **2002**, 1862-1863.
- [90] (a) Ziessel, R.; Ulrich, G.; Harriman, A.; Alamiry, M. A. H.; Stewart, B.; Retailleau, P. *Chemistry – A European Journal* **2009**, *15*, 1359-1369. (b) Deniz, E.; Isbasar, G. C.; Bozdemir, O. A.; Yildirim, L. T.; Siemiarczuk, A.; Akkaya, E. U. *Organic Letters* **2008**, *10*, 3401-3403. (c) Erten-Ela, S.; Yilmaz, M. D.; Icli, B.; Dede, Y.; Icli, S.; Akkaya, E. U. *Organic Letters* **2008**, *10*, 3299-3302. (d) Qin, W.; Rohand, T.; Dehaen, W.; Clifford, J. N.; Driesen, K.; Beljonne, D.; Van Averbeke, B.; Van der Auweraer, M.; Boens, N. *The Journal of Physical Chemistry A* **2007**, *111*, 8588-8597. (e) Coskun, A.; Akkaya, E. U. *Tetrahedron Letters* **2004**, *45*, 4947-4949. (f) Kang, H. C.; Haugland, R. P. U.S. Patent 5,451,663; **1995**.
- [91] Galangau, O.; Dumas-Verdes, C.; Meallet-Renault, R.; Clavier, G. *Organic & Biomolecular Chemistry* **2010**, *8*, 4546-4553.
- [92] (a) Loudet, A.; Bandichhor, R.; Burgess, K.; Palma, A.; McDonnell, S. O.; Hall, M. J.; O'Shea, D. F. *Organic Letters* **2008**, *10*, 4771-4774. (b) Killoran, J.; McDonnell, S. O.; Gallagher, J. F.; O'Shea, D. F. *New Journal of Chemistry* **2008**, *32*, 483-489. (c) Zhao, W.; Carreira, E. M. *Chemistry – A European Journal* **2006**, *12*, 7254-7263. (d) Thoresen, L. H.; Kim, H.; Welch, M. B.; Burghart, A.; Burgess, K. *Synlett* **1998**, 1276-1278.

- [93] Gaussian 03, Revision C.02, M. J. Frisch, *et coll.* Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**.
- [94] Tasior, M.; Murtagh, J.; Frimannsson, D. O.; McDonnell, S. O.; O'Shea, D. F. *Organic & Biomolecular Chemistry* **2010**, *8*, 522-525.
- [95] Lavis, L. D.; Raines, R. T. *ACS Chemical Biology* **2008**, *3*, 142-155.
- [96] Niu, S. L.; Ulrich, G.; Ziesel, R.; Kiss, A.; Renard, P.-Y.; Romieu, A. *Organic Letters* **2009**, *11*, 2049-2052.
- [97] Exemples récents : (a) Peneva, K.; Mihov, G.; Nolde, F.; Rocha, S.; Hotta, J.-i.; Braeckmans, K.; Hofkens, J.; Uji-i, H.; Herrmann, A.; Müllen, K. *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47*, 3372-3375. (b) Reddington, M. V. *Bioconjugate Chemistry* **2007**, *18*, 2178-2190. (c) Wang, H.; Lu, Z.; Lord, S. J.; Moerner, W. E.; Twieg, R. J. *Tetrahedron Letters* **2007**, *48*, 3471-3474.
- [98] Exemples récents : (a) Atilgan, S.; Ozdemir, T.; Akkaya, E. U. *Organic Letters* **2008**, *10*, 4065-4067. (b) Katritzky, A. R.; Cusido, J.; Narindoshvili, T. *Bioconjugate Chemistry* **2008**, *19*, 1471-1475. (c) Goussu, C.; Vasseur, J.-J.; Bazin, H.; Trinquet, E.; Maurin, F.; Morvan, F. *Bioconjugate Chemistry* **2005**, *16*, 465-470. (d) Reddington, M. V. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1* **1998**, 143-148.
- [99] Exemples récents : (a) Boyarskiy, V. P.; Belov, V. N.; Medda, R.; Hein, B.; Bossi, M.; Hell, S. W. *Chemistry – A European Journal* **2008**, *14*, 1784-1792. (b) Ho, N.-H.; Weissleder, R.; Tung, C.-H. *Tetrahedron* **2006**, *62*, 578-585. (c) Jose, J.; Burgess, K. *The Journal of Organic Chemistry* **2006**, *71*, 7835-7839.
- [100] Thivierge, C.; Bandichhor, R.; Burgess, K. *Organic Letters* **2007**, *9*, 2135-2138.
- [101] (a) Li, L.; Han, J.; Nguyen, B.; Burgess, K. *The Journal of Organic Chemistry* **2008**, *73*, 1963-1970. (b) Boyer, J. H.; Haag, A. M.; Sathyamoorthi, G.; Soong, M.-L.; Thangaraj, K.; Pavlopoulos, T. G. *Heteroatom Chemistry* **1993**, *4*, 39-49.
- [102] Li, L.; Nguyen, B.; Burgess, K. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* **2008**, *18*, 3112-3116.
- [103] Niu, S. L.; Massif, C.; Ulrich, G.; Ziesel, R.; Renard, P.-Y.; Romieu, A. *Organic & Biomolecular Chemistry* **2011**, *9*, 66-69.
- [104] Baati, R.; Brellier, M.; Duportail, G.; Baati, R. *Tetrahedron Letters*, **2010**, *51*, 1269-1272.

- [105] Atilgan, S.; Ekmekci, Z.; Dogan, A. L.; Guc, D.; Akkaya, E. U. *Chemical Communications* **2006**, 4398-4400.
- [106] (a) Sahoo, S. K.; Sawa, T.; Fang, J.; Tanaka, S.; Miyamoto, Y.; Akaike, T.; Maeda, H. *Bioconjugate Chemistry* **2002**, *13*, 1031-1038. (b) Hamblin, M. R.; Miller, J. L.; Rizvi, I.; Ortel, B.; Maytin, E. V.; Hasan, T. *Cancer Research* **2001**, *61*, 7155-7162.
- [107] Zhang, D.; Wen, Y.; Xiao, Y.; Yu, G.; Liu, Y.; Qian, X. *Chemical Communications* **2008**, 4777-4779.
- [108] Dahim, M.; Mizuno, N. K.; Li, X.-M.; Momsen, W. E.; Momsen, M. M.; Brockman, H. L. *Biophysical Journal* **2002**, *83*, 1511-1524.
- [109] Palsson, L.-O.; Beavington, R.; Frampton, M. J.; Lupton, J. M.; Magennis, S. W.; Markham, J. P. J.; Pillow, J. N. G.; Burn, P. L.; Samuel, I. D. W. *Macromolecules* **2002**, *35*, 7891-7901.
- [110] Gadde, S.; Batchelor, E. K.; Weiss, J. P.; Ling, Y.; Kaifer, A. E. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 17114-17119.
- [111] Oshita, S.; Matsumoto, A. *Langmuir* **2006**, *22*, 1943-1945.
- [112] (a) Ooyama, Y.; Yoshikawa, S.; Watanabe, S.; Yoshida, K. *Organic & Biomolecular Chemistry* **2007**, *5*, 1260-1269. (b) Langhals, H.; Krotz, O.; Polborn, K.; Mayer, P. *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, *44*, 2427-2428. (c) Chen, C. H.; Tang, C. W. *Applied Physics Letters* **2001**, *79*, 3711-3713. (d) Chan, L. H.; Yeh, H. C.; Chen, C. T. *Advanced Materials* **2001**, *13*, 1637-1641. (e) Chen, C. H.; Tang, C. W.; Shi, J.; Klubek, K. P. *Thin Solid Films* **2000**, *363*, 327-331. (f) Geerts, Y.; Quante, H.; Platz, H.; Mahrt, R.; Hopmeier, M.; Böhm, A.; Müllen, K. *Journal of Materials Chemistry* **1998**, *8*, 2357-2369. (g) Bohnen, A.; Koch, K.-H.; Lüttke, W.; Müllen, K. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1990**, *29*, 525-527. (h) Rademacher, A.; Märkle, S.; Langhals, H. *Chemische Berichte* **1982**, *115*, 2927-2934.
- [113] (a) Ishow, E.; Brosseau, A.; Clavier, G.; Nakatani, K.; Tauc, P.; Fiorini-Debuisschert, C.; Neveu, S.; Sandre, O.; Léaustic, A. *Chemistry of Materials* **2008**, *20*, 6597-6599. (b) Chen, C.-T.; Chiang, C.-L.; Lin, Y.-C.; Chan, L.-H.; Huang; Tsai, Z.-W.; Chen, C.-T. *Organic Letters* **2003**, *5*, 1261-1264.
- [114] Moorthy, J. N.; Natarajan, P.; Venkatakrisnan, P.; Huang, D.-F.; Chow, T. J. *Organic Letters* **2007**, *9*, 5215-5218.
- [115] (a) Pogantsch, A.; Wenzl, F. P.; List, E. J. W.; Leising, G.; Grimsdale, A. C.; Müllen,

- K. *Advanced Materials* **2002**, *14*, 1061-1064. (b) Setayesh, S.; Grimsdale, A. C.; Weil, T.; Enkelmann, V.; Müllen, K.; Meghdadi, F.; List, E. J. W.; Leising, G. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 946-953. (c) Gensch, T.; Hofkens, J.; Heirmann, A.; Tsuda, K.; Verheijen, W.; Vosch, T.; Christ, T.; Basché, T.; Müllen, K.; De Schryver, F. C. *Angewandte Chemie International Edition* **1999**, *38*, 3752-3756.
- [116] Ozdemir, T.; Atilgan, S.; Kutuk, I.; Yildirim, L. T.; Tulek, A.; Bayindir, M.; Akkaya, E. U. *Organic Letters* **2009**, *11*, 2105-2107.
- [117] (a) Gao, S.; Wang, D.-C.; Wang, H.-P.; Zhang, T.-Y.; Peng, X.-J. *Acta Crystallographica Section E* **2007**, *63*, o2238-o2239. (b) Burgess, K.; Thivierge, C.; Bhuvanesh, N. S. P.; Bandichhor, R. *Acta Crystallographica Section E* **2006**, *62*, o4310-o4311.
- [118] (a) Trofimov, B. A. *Vinylpyrroles in: The Chemistry of Heterocyclic Compounds*, Part 2, Vol. 48, *Pyrroles*. Jones R. A., Wiley: New York. **1992**. (b) Trofimov, B. A.; Alan R. Katritzky, F. R. S. *Advances in Heterocyclic Chemistry*; Academic Press, **1990**; Vol. 51.

– CHAPITRE II –



THEORIE DE L'EXCITON

Table des matières

INTRODUCTION	44
I. FORCE DES INTERACTIONS MOLECULAIRES	45
I.1. CLASSIFICATION DE SIMPSON ET PETERSON	45
I.2. CLASSIFICATION DE FÖRSTER	45
I.3. CLASSIFICATION DE DAVYDOV	46
I.4. SYNTHÈSE DES TROIS CLASSIFICATIONS	47
II. THEORIE DE L'EXCITON	47
II.1. PRESENTATION DE LA THEORIE	47
II.2. CAS DE DEUX MONOMERES	48
II.2.1. Précision terminologique	48
II.2.2. Définition de l'état fondamental	48
II.2.3. Définition des états excités	49
II.2.4. Règles de sélection des transitions optiques	53
II.2.4.a. Cas d'un seul état excité permis	53
II.2.4.a.1. Dimère idéal de type H	54
II.2.4.a.2. Dimère idéal de type J	55
II.2.4.a.3. Dimères coplanaires	55
II.2.4.b. Cas de deux états excités permis	56
II.2.5. Changements spectraux selon la force d'interaction	58
II.2.5.a. Couplage fort	58
II.2.5.b. Couplage faible	59
II.2.5.c. Couplage intermédiaire	59
II.2.6. Excimères	60
II.2.6.a. Définition d'un excimère	60
II.2.6.b. Exciton de l'excimère	61
II.3. CRISTAUX MOLECULAIRES LINEAIRES DE N MONOMERES	61
II.3.1. Cadre d'étude	62
II.3.2. Ecriture de l'hamiltonien	62
II.3.3. Bande excitonique d'un cristal linéaire	63
II.3.4. Règles de sélection au premier ordre	65
II.3.4.a. Cas d'un seul état excité permis	67
II.3.4.a.1. Agrégats de type J	67

II.3.4.a.2. Agrégats de type H	67
II.3.4.b. Cas de deux états excités permis	68
II.3.5. Changements spectraux	68
II.3.5.a. Couplage fort	68
II.3.5.b. Couplages faible et intermédiaire	69
II.4. GENERALISATION AUX CRISTAUX MOLECULAIRES TRIDIMENSIONNELS	69
II.4.1. Eclatement de Davydov	69
II.4.2. Application de la règle de Kasha	71
II.4.3. Différents types d'exciton	72
II.4.3.a. Exciton de Frenkel : $r_e \ll d$	73
II.4.3.b. Exciton de Wannier ou Wannier-Mott : $r_e \gg d$	73
II.4.3.c. Exciton de transfert de charge : $r_e \geq d$	74
III. DELOCALISATION DE L'ENERGIE D'EXCITATION	74
III.1. CADRE DE L'ETUDE	74
III.1.1. Du point de vue d'un transfert donneur – accepteur	75
III.1.2. Du point de vue de l'exciton	77
III.2. TRANSFERT D'ENERGIE DOMINE PAR UNE INTERACTION DIPOLE – DIPOLE	77
III.2.1. Interaction intermoléculaire forte	78
III.2.1.a. Expression de la constante de vitesse de transfert	78
III.2.1.b. Caractéristique de la migration de l'exciton	79
III.2.2. Interaction intermoléculaire très faible	79
III.2.2.a. Expression de la constante de vitesse de transfert k_{ET}	79
III.2.2.b. Caractéristique de la migration de l'exciton	82
III.2.3. Longueur et temps de cohérence de l'exciton	82
III.2.3.a. Définitions	82
III.2.3.b. Corrélation avec la classification de Davydov	83
III.3. TRANSFERT D'ENERGIE DOMINE PAR UNE INTERACTION D'ECHANGE	84
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	85

Introduction

Ce chapitre s'intéresse à des *phases condensées* de la matière. Dans le cadre des travaux présentés, il s'agit de *phase solide* du fluorophore ou encore de *matrices de polymères dopés en fluorophores*. Quelle que soit la technique d'élaboration des matériaux solides de molécules organiques, celles-ci tendent naturellement à s'agréger. Un *agrégat* est alors défini comme un *assemblage ordonné de molécules* possédant des propriétés optiques spécifiques^[1]. La molécule non agrégée est encore appelée *monomère* ou *molécule unitaire/individuelle* dans la suite du chapitre.

Le diagramme des niveaux d'énergie électronique et vibrationnelle de la molécule dans l'agrégat peut être modifié de manière significative par rapport à l'état gazeux ou à la phase condensée diluée. Outre l'apparition de nouveaux états excités décrite pour des gaz rares^[2], les changements majeurs expérimentalement observés montrent également un déplacement des bandes d'absorption et d'émission par rapport à l'état gazeux, un dédoublement des bandes accompagné d'une altération des propriétés de polarisation et une modification des règles de sélection avec des différences dans la force d'oscillateur des transitions optiques^[3]. La concentration des molécules dans un même espace ne permet plus d'adresser une molécule individuellement mais exige de la considérer dans un réseau moléculaire dont l'étendue est déterminée par la taille de l'agrégat. Ce changement d'échelle de considération fait apparaître des modes de vibrations intermoléculaires de réseau et modifie les fréquences vibrationnelles moléculaires. Les interactions intermoléculaires^a établies sont responsables des changements spectroscopiques observés.

Ainsi, lorsque qu'un agrégat de N molécules est excité par un champ électromagnétique, la réponse émise par l'agrégat n'est pas la somme des réponses de chacune des N molécules individuelles. La molécule perd en quelque sorte son identité propre d'un point de vue spectroscopique. L'énergie d'interaction entre les N molécules, aussi faible soit elle, impose en effet une réponse commune, collective contenue dans une entité appelée *exciton*. Cette quasi-particule a été initialement introduite par Frenkel en 1931, puis généralisée par Peierls en 1932 et Wannier en 1937^[3]. La nature même de l'exciton est à

^a Il s'agit d'interactions entre les molécules de fluorophores.

l'origine de différents types de transferts d'énergie ayant lieu au sein de l'agrégat et dont les mécanismes sont déterminés par les interactions intermoléculaires.

I. Force des interactions moléculaires

Les interactions intermoléculaires considérées par la suite concernent les *molécules à l'état excité*. Trois classifications existent dans la littérature selon des critères établis par Simpson et Peterson, Förster et enfin Davydov^[4]. Toutes trois considèrent une transition électronique donnée du monomère, $S_0 \rightarrow S_i$, $i \neq 0$. Pour le niveau excité S_i considéré, les états électroniques correspondants des monomères qui vont former l'agrégat sont alors dégénérés à l'état initial.

I.1. Classification de Simpson et Peterson

La classification de Simpson et Peterson est basée sur la force d'interaction entre les états excités électroniques des monomères (initialement dégénérés), traduite par la largeur de la bande excitonique^a (notée ΔU). Deux cas différents sont distingués selon le rapport entre ΔU et la force du couplage vibronique intramoléculaire. Celle-ci est reflétée par la largeur de la bande de Franck-Condon de la transition électronique considérée dans le monomère (notée $\Delta \epsilon$).

Un couplage fort correspond au cas où $\Delta U \gg \Delta \epsilon$. Lorsque $\Delta U \ll \Delta \epsilon$, le couplage est dit faible. Le critère de Simpson et Peterson est le plus perceptible expérimentalement. En effet, si, en passant du monomère à l'agrégat, le déplacement du maximum de la bande d'absorption est plus grand que la largeur de la bande d'absorption de la molécule individuelle, le couplage fort sera alors prédominant.

I.2. Classification de Förster

Les critères adoptés par Förster pour discriminer les différents cas de couplage sont légèrement différents de ceux de Simpson et Peterson. Ce besoin a été motivé par la volonté de Förster d'unifier le précédent modèle avec le modèle du transfert d'énergie résonant qu'il introduit. Le couplage faible de Förster correspond au rapport des forces $U \ll \Delta \epsilon'$, où U est

^a La bande excitonique correspondant au niveau excité S_i considéré est définie par l'ensemble des états excités de l'agrégat à l'issue de la levée de dégénérescence des états excités initialement dégénérés des monomères constitutifs de l'agrégat. Cette notion sera présentée en détail dans la suite.

l'énergie d'interaction entre les états excités initialement dégénérés des molécules individuelles ($\Delta U = 2U$) et $\Delta\epsilon'$ est la largeur d'une bande vibrationnelle individuelle du spectre d'absorption de la molécule unitaire. Comme la plupart des spectres d'absorption ne sont pas suffisamment résolus, la donnée de $\Delta\epsilon'$ n'est pas expérimentalement facile à obtenir. Les deux cas de couplages faibles $\Delta U \ll \Delta\epsilon$ (Simpson et Peterson) et $U \ll \Delta\epsilon'$ (Förster) ne peuvent donc pas être discriminés expérimentalement. La largeur $\Delta\epsilon'$ étant plus petite que $\Delta\epsilon$, la condition de Förster est par conséquent plus contraignante que celle de Simpson et Peterson. Dans la continuité de la classification de Simpson et Peterson, le couplage faible de Förster correspondrait au cas d'un *couplage très faible*.

I.3. Classification de Davydov

Dans la dernière classification rencontrée dans la littérature, introduite par Davydov, une toute autre vision des interactions moléculaires est adoptée. Celles-ci introduisent une voie supplémentaire de désactivation de l'état excité qui se présente sous la forme de l'exciton. La réponse collective contenue dans ce dernier fait intervenir un certain nombre (N_m) des molécules constituant l'agrégat. Il s'agit alors de déterminer la part de l'individualité de la molécule unitaire dans cette réponse collective. La situation initiale correspond à un état électronique non stationnaire de l'agrégat où l'excitation est localisée sur une seule molécule et à un réseau où les forces d'interactions intermoléculaires ne sont pas en équilibre. L'état électronique du système se relaxe alors de manière résonante vers un état d'équilibre où l'énergie d'excitation est délocalisée sur les N_m molécules de l'agrégat, avec un temps caractéristique noté Δt .

Dans la classification de Davydov, Δt est comparé au temps de relaxation du réseau moléculaire, noté Δt_R . Davydov distingue le cas de l'*exciton libre* où $\Delta t \ll \Delta t_R$ du cas de l'*exciton localisé* où $\Delta t \gg \Delta t_R$. Une rapide correspondance peut être établie avec la dichotomie de Simpson et Peterson. En effet les grandeurs Δt et Δt_R peuvent être reliées aux largeurs de la bande excitonique (ΔU) et de la bande vibrationnelle du réseau ($\Delta\epsilon''$), par les relations d'incertitude d'Heisenberg : $\Delta t = h/2\Delta U$ et $\Delta t_R = h/2\Delta\epsilon''$. L'exciton libre ($\Delta U \gg \Delta\epsilon''$) correspondrait alors au cas du couplage fort de Simpson et Peterson : la molécule unitaire perd sa signature spectroscopique propre en faveur d'une réponse collective. L'exciton localisé ($\Delta U \ll \Delta\epsilon''$) serait le pendant du couplage faible de Simpson et Peterson où la migration de l'énergie d'excitation est alors limitée par la relaxation du réseau : la réponse de l'agrégat perd alors son caractère collectif.

I.4. Synthèse des trois classifications

Les modèles théoriques des états excités d'un agrégat moléculaire selon les différentes classifications des forces d'interaction intermoléculaire sont récapitulés dans l'organigramme du schéma II. 1.

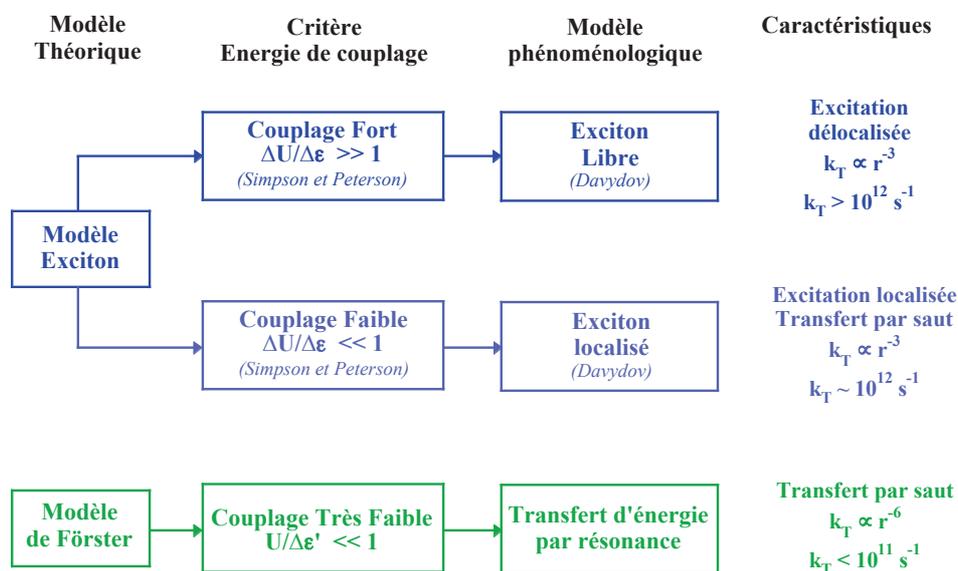


Schéma II. 1 – Modèles théoriques des états excités d'un agrégat moléculaire. Le terme ΔU correspond à la largeur de la bande excitonique avec $\Delta U = 2U$ où U est la force d'interaction entre les états excités de l'agrégat ; les termes $\Delta \epsilon$, $\Delta \epsilon'$ représentent respectivement la largeur de la bande de Franck-Condon de la transition électronique considérée et la largeur d'une bande vibrationnelle individuelle du spectre d'absorption du monomère ; k_T est la constante de vitesse du transfert d'énergie ; r est la distance entre les molécules en interaction^[4].

II. Théorie de l'exciton

II.1. Présentation de la théorie

La théorie de l'exciton peut être définie comme le traitement de l'interaction résonante entre les états excités de systèmes moléculaires non covalents tels que les cristaux moléculaires, les polymères non conjugués, les dimères ou trimères moléculaires ou encore des systèmes constitués de couches de molécules^[4]. Elle est basée sur la considération des interactions électrostatiques des moments dipolaires des monomères formant l'agrégat. En d'autres termes, l'interaction intermoléculaire considérée dans le modèle de l'exciton moléculaire est de type dipôle – dipôle. Le diagramme des états électroniques de l'agrégat peut ainsi être prédit, de même que son comportement photophysique en fonction des

orientations relatives des monomères. Le principe de la théorie de l'exciton sera d'abord donné dans le cas simple d'un dimère, puis étendu au système de N monomères.

Il existe des variantes de la théorie, liées à la nature de l'unité constitutive des agrégats (ionique ou moléculaire), à la nature de la perturbation extérieure, à la structure des agrégats et à la nature des états excités en interaction (voir plus loin au §I.1.1, page 72).

La formation des états excitoniques des agrégats moléculaires sera traitée dans l'approche quasi-classique. Les règles de sélection ainsi que la structure des bandes excitoniques seront décrites dans le modèle de l'exciton d'un couplage fort. Les changements spectraux des agrégats moléculaires vont être discutés principalement dans les différents cas de couplage de la classification de Simpson et Peterson.

II.2. Cas de deux monomères

II.2.1. Précision terminologique

En chimie, un dimère est constitué par définition de deux molécules identiques liées par de nouvelles liaisons covalentes, inexistantes dans l'unité constitutive initiale. Par un abus de langage malencontreux, le même terme « dimère » est utilisé pour désigner deux molécules identiques, plus rapprochées dans l'espace par comparaison avec d'autres molécules équivalentes et disposées selon un arrangement spatial particulier. Dans ce dernier cas où aucune liaison covalente n'est créée entre les deux molécules, le terme de « dimère physique » serait plus approprié. Cependant, dans un souci d'alléger l'écriture, le terme de « dimère » sera utilisé par la suite pour désigner un dimère physique, en l'absence d'indication contraire.

II.2.2. Définition de l'état fondamental

Le formalisme de l'exciton appliqué au cas d'un dimère a été étudié par Levinson *et coll.*^[5]. L'hamiltonien du dimère, noté H_D peut être écrit comme la somme des hamiltoniens H_1 et H_2 des deux monomères et de l'énergie d'interaction intermoléculaire V_{12} :

$$H_D = H_1 + H_2 + V_{12}$$

En négligeant les contributions de la vibration et du spin, la fonction d'onde de l'état fondamental du dimère Ψ_g peut être approximée par :

$$\Psi_g = \psi_1 \psi_2 \quad \text{Equation II. 1}$$

où ψ_i est la fonction d'onde de l'état fondamental du monomère i .

La fonction d'onde Ψ_g n'est pas une fonction propre de l'hamiltonien H_D en raison du terme V_{12} et de la négligence des interactions de configuration^a dans cette discussion. Il est néanmoins important de noter que ces interactions ont une contribution majeure à la stabilité du dimère et se traduisent, entre autres, par un mélange des fonctions d'ondes des états excités des monomères **1** et **2** avec Ψ_g par l'opérateur V_{12} . Dans l'approximation de l'équation II.1, l'énergie de l'état fondamental du dimère s'écrit alors :

$$E_g = E_1 + E_2 + W \quad \text{Equation II. 2}$$

$$W = \langle \psi_1 \psi_2 | V_{12} | \psi_1 \psi_2 \rangle$$

où E_1 et E_2 sont respectivement les énergies des états ψ_1 et ψ_2 des monomères correspondants et l'intégration s'étend sur toutes les coordonnées électroniques des deux molécules. W est l'énergie coulombienne du système bimoléculaire : négatif dans le cas d'un dimère et positif dans le cas d'un excimère (cas traités plus loin).

Un excimère est un dimère dont l'un des deux monomères identiques est à l'état électronique excité tandis que l'autre est à l'état fondamental. La valeur calculée de W selon l'équation II.2 est souvent en désaccord avec l'expérience dû à la négligence de l'interaction de configuration, c'est-à-dire de la contribution de l'énergie de van der Waals à la stabilité du dimère.

II.2.3. Définition des états excités

Seuls les états excités *non dégénérés* des monomères seront considérés dans la construction des états excités du dimère. Cette restriction simplificatrice conduit aux mêmes principes fondamentaux et permet de surcroît d'éviter des traitements mathématiques pénibles telles que la diagonalisation des matrices de grandes dimensions.

Si ψ_1^* et ψ_2^* désignent les états électroniques excités de deux molécules identiques dont l'énergie d'interaction est notée V_{12} , deux cas se présentent lorsque ce système bimoléculaire est excité par un champ électromagnétique. Dans le premier cas où l'énergie V_{12} est nulle ou négligeable, les fonctions d'onde $\psi_1^* \psi_2$ et $\psi_1 \psi_2^*$ ont alors exactement la même énergie électronique : l'énergie d'excitation sera *localisée* sur la molécule qui a été excitée. Dans le deuxième cas où l'énergie V_{12} est non nulle, la dégénérescence initiale des

^a Encore appelées interactions de van der Waals.

deux états $\psi_1^*\psi_2$ et $\psi_1\psi_2^*$ est levée, conduisant à deux états électroniques excités notés (+) et (-), séparés d'une différence d'énergie notée ΔE_D . L'énergie d'excitation sera alors *délocalisée* sur les deux molécules du dimère, selon un mouvement d'oscillation cohérent. La valeur de ΔE_D dépend de l'énergie d'interaction V_{12} et donc par conséquent de l'orientation relative des deux molécules.

La délocalisation de l'énergie d'excitation est traduite par l'écriture des états excités du dimère Ψ_E comme étant des combinaisons linéaires des états parents non perturbés, $\psi_1^*\psi_2$ et $\psi_1\psi_2^*$.

$$\Psi_E = c_1\psi_1^*\psi_2 + c_2\psi_1\psi_2^* \quad \text{Equation II. 3}$$

Dans le cas où les deux monomères sont identiques, les énergies d'excitation des deux monomères E_1^* et E_2^* sont égales, de même que les valeurs propres des coefficients c_1 et c_2 . Les énergies $E(+)$ et $E(-)$ des deux états excités du dimère sont données par l'équation suivante :

$$E(\pm) = E_1^* + E_2 + W' \pm \beta \quad \text{Equation II. 4}$$

$$\beta = \langle \psi_1^* \psi_2 | V_{12} | \psi_1 \psi_2^* \rangle \quad \text{Equation II. 5}$$

$$W' = \langle \psi_1^* \psi_2 | V_{12} | \psi_1^* \psi_2 \rangle \quad \text{Equation II. 6}$$

Le terme β est l'énergie d'interaction de résonance, déterminant l'écart énergétique ΔE_D selon $\Delta E_D = 2\beta$. Le terme W' désigne l'énergie coulombienne d'interaction entre la distribution de charge de l'état excité du monomère **1** (ou **2**) et l'état fondamental du monomère **2** (ou **1**).

Les états stationnaires correspondant aux énergies $E(+)$ et $E(-)$ sont donnés par l'équation II.7. Au temps initial, lorsque l'excitation est localisée sur une seule molécule, le dimère se trouve alors dans un état *non stationnaire*. Après évolution vers un état *stationnaire* $\Psi_{E(+)}$ ou $\Psi_{E(-)}$, l'énergie d'excitation oscillera alors entre les deux molécules, selon un mouvement indéfiniment cohérent en l'absence de couplage avec le réseau moléculaire (constitué de deux molécules dans le cas présent).

$$\Psi_{E(+)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1^* \psi_2 + \psi_1 \psi_2^*)$$

$$\Psi_{E(-)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1^* \psi_2 - \psi_1 \psi_2^*)$$

Equation II. 7^a

Lors de la formation du dimère, la dégénérescence des états excités des monomères est levée, donnant lieu à deux niveaux électroniques correspondant à E(+) et E(-). L'ensemble de ces deux niveaux électroniques est encore appelé *bande excitonique* du dimère. La notion de bande excitonique prendra pleinement son sens dans le cas de N molécules.

Ainsi, chaque niveau excité du monomère donnera naissance à une bande excitonique du dimère, constituée de deux niveaux excités, l'un plus énergétique que le niveau parent, l'autre d'énergie plus faible. La largeur de la bande excitonique est égale à $2|\beta|$. Il s'agit du même terme ΔU utilisé dans la classification de Simpson et Peterson avec β correspondant à U.

Les abaissements énergétiques des états excités des monomères et du dimère dus aux interactions avec le milieu environnant n'ont pas été reportés sur le schéma II. 2, pour la raison seule de visibilité. Ils doivent cependant être pris en compte. En effet, les déplacements des bandes d'absorption du dimère par rapport au monomère dépendent non seulement des énergies d'interaction entre les dipôles permanents et induits des deux monomères (respectivement W et W') et à la largeur de la bande excitonique ($2|\beta|$), mais également de la différence des énergies de solvation des monomères et du dimère, notée ΔE_{solv} , comme illustré dans le schéma II. 3. Le milieu environnant peut être le solvant dans le cas d'une étude en solution ou le substrat de dépôt de la phase solide.

^a Les facteurs multiplicatifs $1/\sqrt{2}$ viennent de la normalisation des fonctions d'onde. Il est également à noter que les fonctions d'onde $\Psi_{E(+)}$ ou $\Psi_{E(-)}$ n'ont pas été antisymétrisées comme requis par le principe d'exclusion de Pauli. L'opération d'antisymétrisation aurait fait apparaître des termes d'énergie d'échange électronique dans les expressions de β et W'. Les interactions d'échange ont en général une contribution faible dans le cas des états de spin singulet où l'interaction coulombienne est dominante. Elles ne sont en revanche plus négligeables dans le cas des états de spin triplet où l'énergie d'interaction coulombienne est nulle.

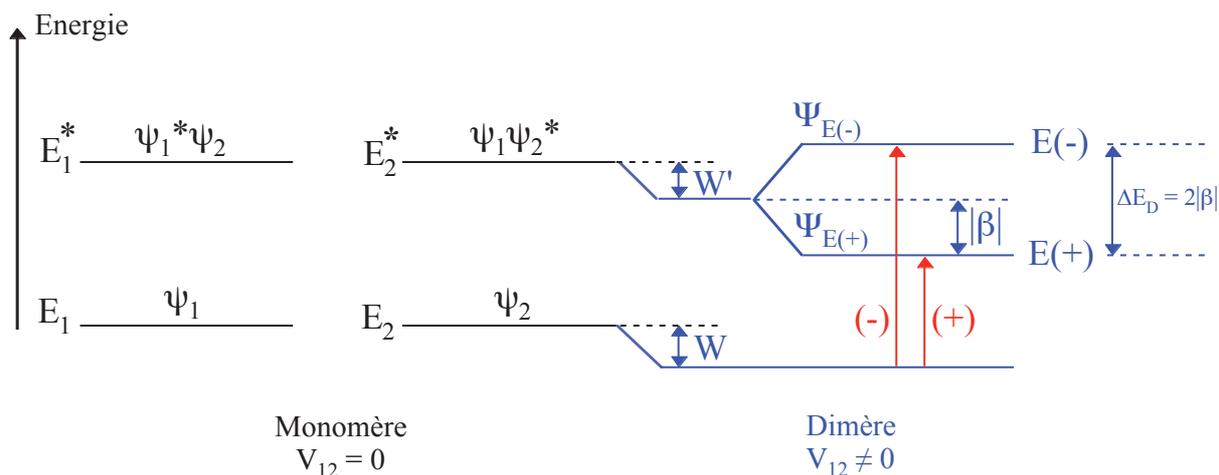


Schéma II. 2 – Eclatement de la bande excitonique et déplacement des niveaux d'énergie d'un dimère^[3].

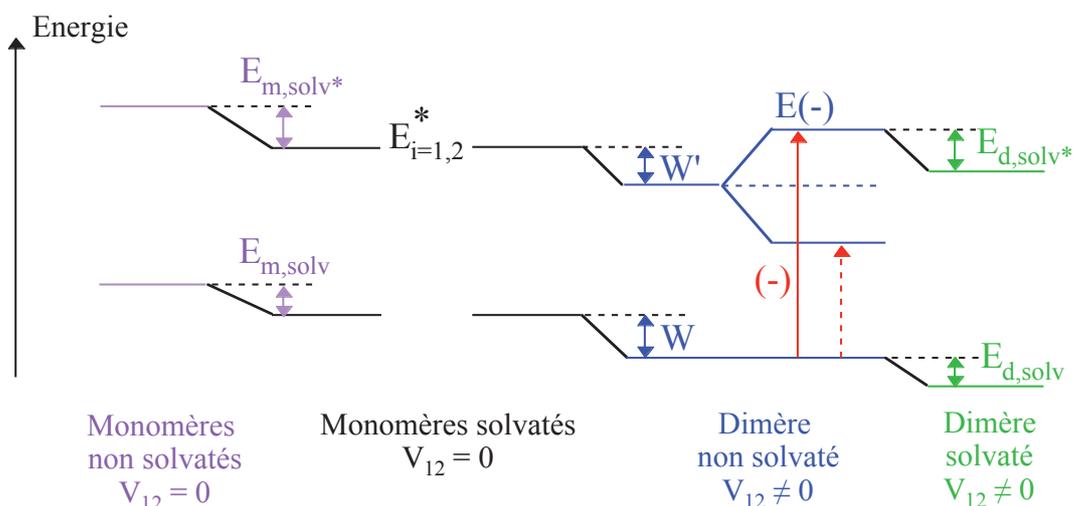


Schéma II. 3 – Illustration d'effet du milieu environnant sur les niveaux d'énergie. Les notations sont explicitées dans le texte.

L'écart énergétique ΔE_{solv} peut être exprimé de la manière suivante :

$$\Delta E_{\text{solv}} = |\Delta E_{\text{m,solv}} - \Delta E_{\text{d,solv}}|$$

$$\text{avec } \Delta E_{\text{m,solv}} = |E_{\text{m,solv}^*} - E_{\text{m,solv}}| \text{ et } \Delta E_{\text{d,solv}} = |E_{\text{d,solv}^*} - E_{\text{d,solv}}|$$

où $E_{\text{m,solv}}$ et $E_{\text{d,solv}}$ sont respectivement les énergies de solvation de l'état fondamental du monomère et du dimère. L'astérisque désigne les états excités correspondants. Les grandeurs $\Delta E_{\text{m,solv}}$ et $\Delta E_{\text{d,solv}}$ dépendent des propriétés de solvatochromisme du monomère et du dimère.

II.2.4. Règles de sélection des transitions optiques

Dans le schéma II. 3, l'état excité le plus haut en énergie du dimère est considéré en guise d'exemple. Il est évident que le déplacement final de l'absorption du dimère par rapport au monomère dépend de l'état excité *permis* du dimère, c'est-à-dire des règles de sélection des transitions du dimère. Les probabilités de transition électronique de l'état fondamental vers un état excité, ainsi que la valeur de ΔE_D , dépendent de l'orientation relative des moments de transition de l'état excité considéré, notés M_1 et M_2 , des monomères. Les moments de transition $M(+)$ et $M(-)$ des états excités (+) et (-) du dimère sont alors définis, selon l'équation II.8.

$$M(\pm) = \frac{1}{\sqrt{2}}(M_1 \pm M_2) \quad \text{Equation II. 8}$$

La règle de sélection de l'absorption est ainsi donnée par la somme vectorielle des moments de transition des deux monomères. Comme la longueur d'onde d'excitation est bien plus grande que les dimensions des fluorophores usuels, les monomères du dimère sont alors perturbés de manière simultanée et en phase. Il en découle que la transition permise correspond à un arrangement en phase des dipôles, comme illustré dans les différents cas traités par la suite.

La direction du moment de transition sera toujours prise parallèle au grand axe de la molécule de structure plane (représentée par la forme géométrique ovale dans les schémas correspondants). La considération d'autres directions pour le moment de transition n'apporte pas de nouvelles règles de sélection^[4].

II.2.4.a. Cas d'un seul état excité permis

Lorsque les deux moments de transitions M_1 et M_2 sont superposables par translation, la transition optique vers un seul des deux états excités (+) et (-) du dimère est permise. Autrement dit soit $M(+)$ soit $M(-)$ prendra une valeur nulle. Différents cas peuvent être distingués selon l'angle θ entre le moment de transition M_1 (ou M_2) et la droite joignant les centres des deux monomères (illustration au schéma II. 4). L'angle α entre les deux moments de transition M_1 et M_2 est nul.

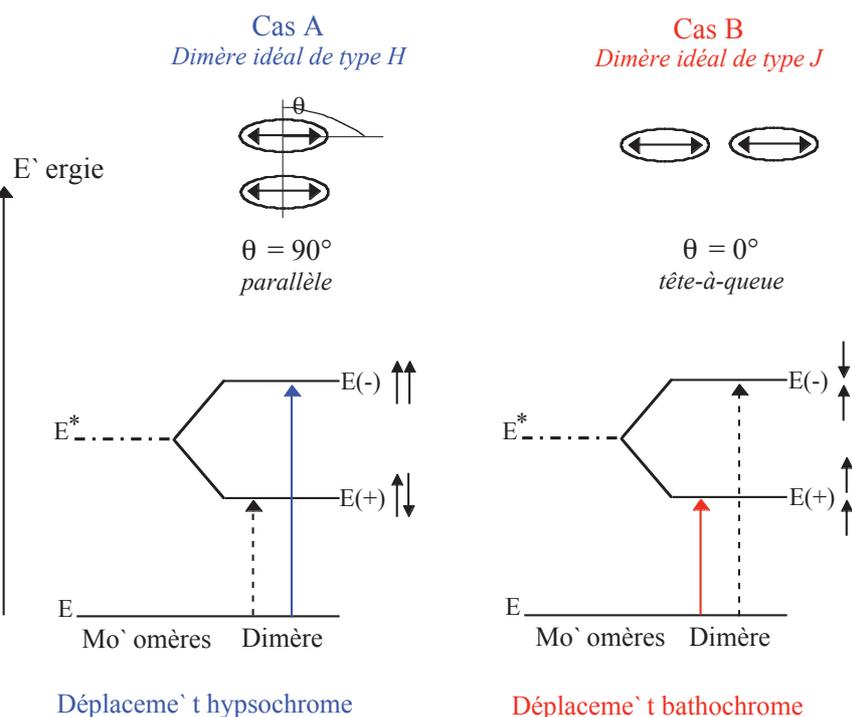


Schéma II. 4 – Illustration des règles de sélection dans le cas où un seul état excité est permis, pour des dimères en configuration idéale. Les déplacements énergétiques dus à l'effet de solvant ne sont pas pris en compte sur le schéma. Les formes géométriques ovales correspondent aux molécules tandis que leurs moments de transition sont représentés par des flèches doubles. Les flèches simples symbolisent les moments de transition des monomères, M_1 et M_2 . Les transitions permises et interdites sont schématisées par des traits pleins et en pointillés, respectivement. La couleur des flèches donne le sens du déplacement de la bande d'absorption du dimère par rapport au monomère : bleu = hypsochrome ; rouge = bathochrome^[6].

II.2.4.a.1. Dimère idéal de type H

Lorsque les moments dipolaires des monomères sont dans deux plans différents et parallèles ($\theta = 90^\circ$) et alignés ($\alpha = 0^\circ$), le dimère est en configuration dite « parallèle » est encore appelé « dimère idéal de type H » (cas A du schéma II. 4). La théorie de l'exciton stipule alors que la transition électronique permise va de l'état fondamental vers l'état excité le plus haut en énergie avec $M(+)\neq 0$ et $M(-) = 0$ (voir équation II.8). Cela se traduit, par exemple, par une force d'oscillateur pour le dimère égale à deux fois celle du monomère. La transition vers l'état excité de plus basse énergie est interdite.

Il en résulte un déplacement du spectre d'absorption du dimère vers les plus faibles longueurs d'onde par rapport à celui du monomère (déplacement hypsochrome). Cette bande d'absorption de plus grande énergie que celle du monomère est encore appelée la « bande H ».

Contrairement au monomère, le dimère de type H est une espèce *faiblement ou non fluorescente*^a dû à une plus rapide désexcitation non radiative vers l'état excité de plus basse énergie, qui n'est pas fluorescent. Le dimère H peut participer à l'extinction de la fluorescence des unités monomères en favorisant la désactivation via l'état triplet^[7].

II.2.4.a.2. Dimère idéal de type J

La deuxième configuration idéale dite « de type J » correspond à une disposition en « tête-à-queue » des moments de transition M_1 et M_2 , c'est-à-dire coplanaires ($\theta = 0^\circ$) et alignés ($\alpha = 0^\circ$). Il s'agit du cas B du schéma II. 4.

La force d'oscillateur du dimère idéal de type J est portée par l'état le plus bas en énergie avec $M(-) \neq 0$ et $M(+)=0$ (voir équation II.8). Le déplacement de la bande d'absorption a alors lieu vers les plus grandes longueurs d'onde par rapport au monomère (déplacement bathochrome). Contrairement au cas précédent, le dimère de type J est *fluorescent*, avec également un effet bathochrome pour l'émission.

Ces deux cas de dimères correspondent à des configurations géométriques extrêmes et par conséquent idéales. Les structures des dimères présentent plus généralement des angles intermédiaires pour θ et α , de manière à optimiser les interactions attractives entre les moments dipolaires des monomères^b d'une part et à minimiser les interactions répulsives et gênes stériques entre les unités monomères de l'agrégat d'autre part^{[8], [9], [10], [11]}.

II.2.4.a.3. Dimères coplanaires

Dans la structure d'un dimère dit « coplaire » (cas C du schéma II. 5), les plans des deux monomères restent parallèles avec un angle α nul. L'angle θ peut cependant varier entre 0° et 90° avec un angle remarquable ($54,7^\circ$) pour lequel une inversion du comportement spectroscopique du dimère est observée. A l'instar des dimères idéaux précédents, les dimères coplanaires ne présente qu'une seule transition optique permise.

^a Le phénomène d'agrégation traité dans ce chapitre est différent de celui de l'émission induite par agrégation (Aggregation-Induced Emission, AIE en anglais), traité au chapitre I, §I.6, page 13.

^b Les moments dipolaires peuvent être permanents, induits ou instantanés.

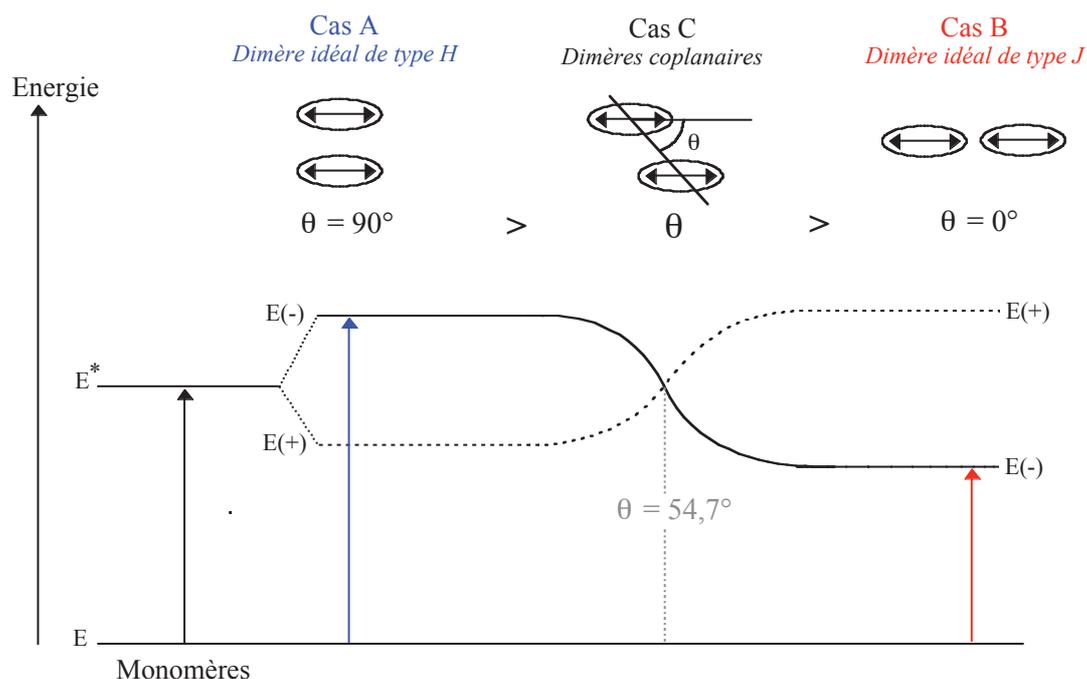


Schéma II. 5 – Illustration des règles de sélection dans le cas où un seul état excité est permis, pour des dimères coplanaires. Les déplacements énergétiques dus à l'effet de solvant ne sont pas pris en compte sur le schéma. Les formes géométriques ovales correspondent aux molécules tandis que leurs moments de transition sont représentés par des flèches doubles. Les états excités permis et interdits sont dessinés en traits pleins et en pointillés, respectivement. Les flèches représentées correspondent à la transition optique permise dans chaque cas. La couleur des flèches donne le sens du déplacement de la bande d'absorption du dimère par rapport au monomère : bleu = hypsochrome ; rouge = bathochrome.

Le dimère en « sandwich de type J » est obtenu pour un angle θ compris entre 0° et $54,7^\circ$. Il présente un déplacement bathochrome en absorption, comme le dimère idéal de type J et est une espèce fluorescente. Lorsque l'angle θ est compris entre $54,7^\circ$ et 90° , la bande d'absorption du dimère marque un déplacement hypsochrome par rapport au monomère, comme le dimère idéal de type H. A l'angle d'inversion, il n'y a pas d'effet de levée de dégénérescence des états excités pour le dimère.

II.2.4.b. Cas de deux états excités permis

Lorsque les moments de transition M_1 et M_2 ne sont ni parallèles et ni alignés, $M(+)$ et $M(-)$ sont tous deux non nuls : le dimère peut alors être excité dans les deux états (+) et (-). Comme illustré sur le schéma II. 6, cette règle de sélection est observée pour deux types de dimère où l'angle θ est égale soit à 0° soit à 90° et où la valeur non nulle de α est quelconque. La différence des énergies de transition ΔE_D permettra alors de connaître la valeur de β .

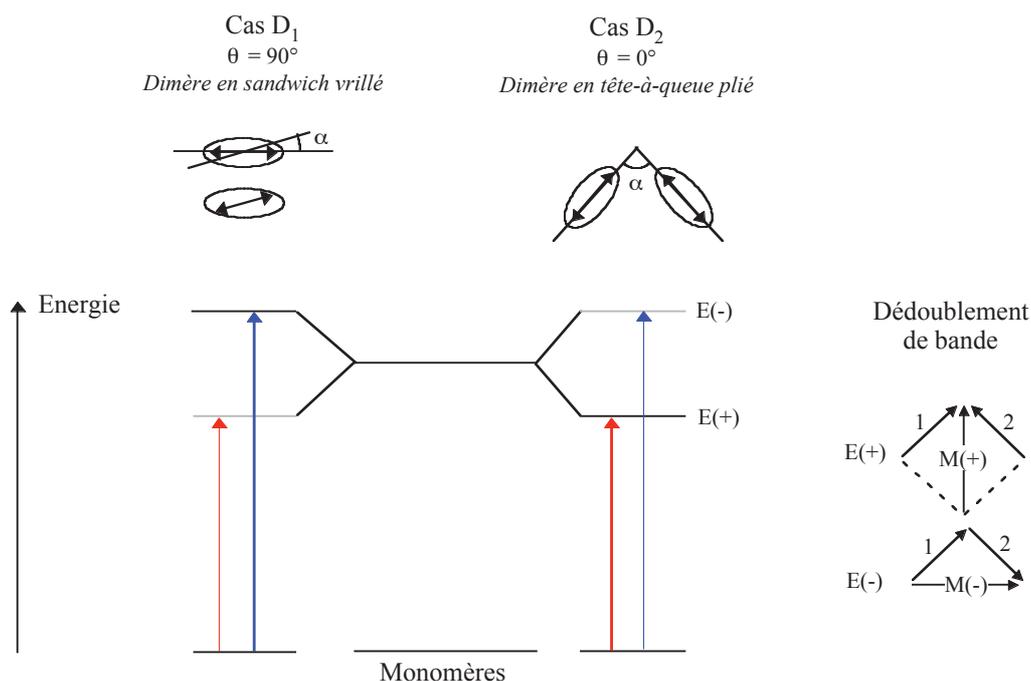


Schéma II. 6 – Illustration des règles de sélection dans le cas les deux états excités sont permis. Les déplacements énergétiques dus à l'effet de solvant ne sont pas pris en compte sur le schéma. Les formes géométriques ovales correspondent aux molécules tandis que leurs moments de transition sont représentés par des flèches doubles. Les flèches simples annotées de 1 ou 2 symbolisent les moments de transition des monomères, M_1 et M_2 . La transition prépondérante dans chaque cas est indiquée par une flèche simple de trait épais. La couleur des flèches donne le sens du déplacement de la bande d'absorption du dimère par rapport au monomère : bleu = hypsochrome ; rouge = bathochrome.

Les dimères des cas D₁ et D₂ du schéma II. 6 présenteront une bande d'absorption de type H et une bande d'absorption de type J. La distinction s'opérera au niveau du rapport d'intensité de ces deux bandes.

La bande d'absorption de type H sera plus intense pour une géométrie en « sandwich vrillé » du dimère avec $\theta = 90^\circ$ et α prenant une valeur quelconque non nulle (cas D₁ du schéma II. 6). En revanche, lorsque le dimère a une structure de type « tête-à-queue pliée » avec θ nul et α prenant une valeur quelconque non nulle, la bande de type J sera prépondérante.

Le groupe du Pr. Fujii^[12] a proposé un paramètre indicatif pour les deux types de structures : le dimère a une géométrie de type « sandwich vrillé » lorsque le rapport A_H/A_J^a est supérieur à 1,3 et une géométrie de type « tête-à-queue pliée » pour un rapport inférieur à 0,7.

^a $A_{H(J)}$ est la surface sous la bande de type H (respectivement J).

Bien que certains des dimères décrits puissent être fluorescents, leur rendement quantique de fluorescence devrait être bien inférieur à celui du monomère^[13].

II.2.5. Changements spectraux selon la force d'interaction

II.2.5.a. Couplage fort

Lorsque le couplage est fort, l'approximation de Born-Oppenheimer est valide : la fonction d'onde du monomère s'écrit comme le produit d'une partie électronique et d'une partie vibrationnelle. Pour une transition permise donnée du monomère, les états électroniques excités des deux monomères identiques interagissent entre eux, accompagnés des modifications conséquentes de l'enveloppe vibrationnelle. Le schéma II. 7 illustre l'effet de l'agrégation moléculaire sur le spectre d'absorption, en fonction du nombre N de monomères. La bande d'absorption du monomère correspond à une transition électronique d'une grande force oscillateur (aucune fourchette de valeurs n 'est cependant donnée^[4]).

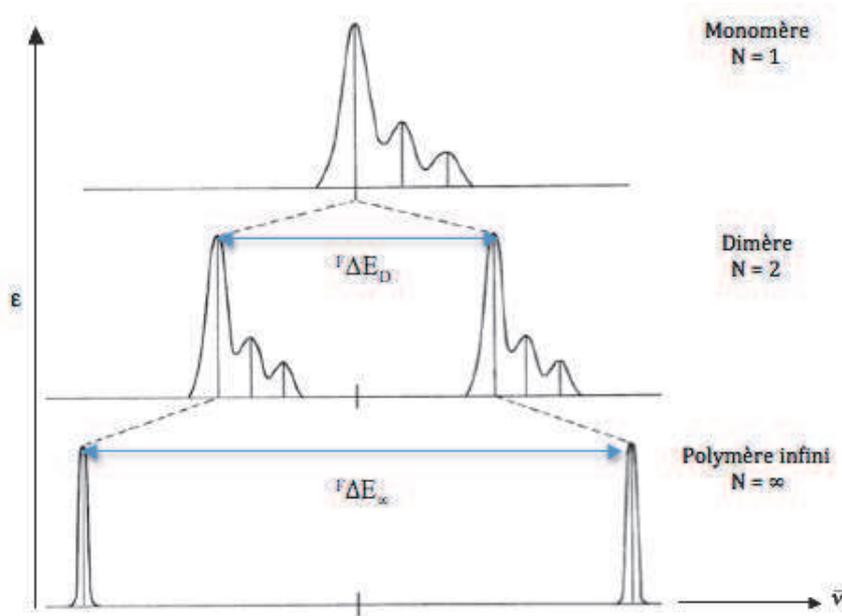


Schéma II. 7 – Changements spectraux induits par un couplage fort dans le modèle exciton. Le coefficient d'absorption molaire ϵ , en ordonnée, est représenté en fonction du nombre d'onde. Les éclatements en plusieurs bandes sont exagérés sur la figure^[4].

Lors de la formation d'un dimère (spectres du milieu du schéma II. 7), la bande d'absorption du monomère est *théoriquement* divisée en deux, avec un nombre de transitions permises selon l'orientation relative des moments de transition des monomères, comme vu précédemment au § I.1.1 (page 53). L'énergie d'excitation est distribuée sur les deux molécules du dimère. Le terme ${}^F\Delta E_D$ est l'écart énergétique déjà mentionné au § II.2.3 (page

49), dans le cas d'un couplage fort. Le cas du polymère infini sera discuté plus loin dans le chapitre (§ II.3.5.a, page 68).

II.2.5.b. Couplage faible

Dans le cas du couplage faible, l'approximation de Born - Oppenheimer n'est plus vérifiée : les parties vibrationnelle et électronique de la fonction d'onde de la molécule ne sont plus séparables. Lors de l'agrégation, la division de bande est alors à appliquer sur chacune des bandes vibroniques de la bande d'absorption du monomère. L'énergie de division, ${}^f\Delta E_D$, étant faible quelle que soit la bande vibronique considérée, il en résulte une absence de changement *observable* de la forme de la bande d'absorption du dimère (spectres à droite du schéma II. 8). Un effet hypochrome ou hyperchrome pourra néanmoins se manifester. Le couplage faible s'applique en première approximation aux transitions électroniques dont le coefficient d'absorption molaire est inférieur à 1000^[4].

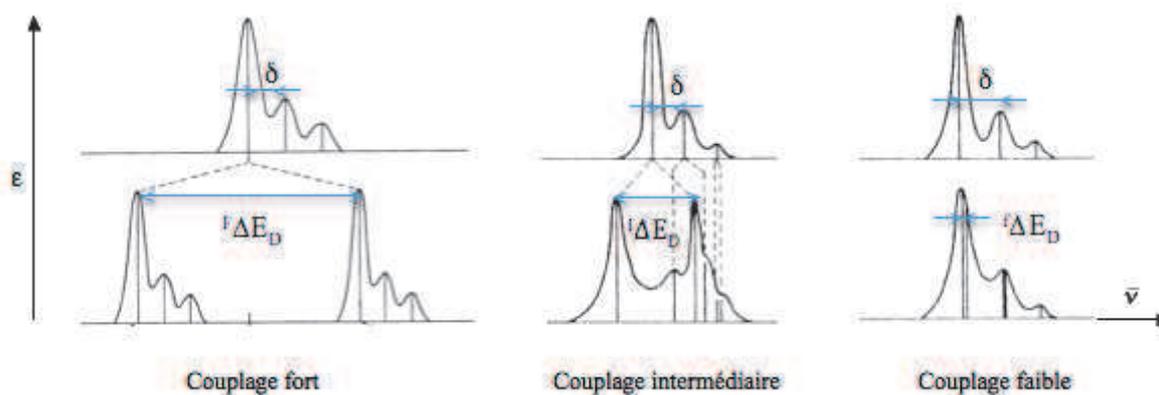


Schéma II. 8 – Changements spectraux en fonction de la force de couplage. Les termes ΔE_D correspondent à la largeur de la bande excitonique dans le cas de deux monomères, pour un couplage fort (exposant F), faible (exposant f) et intermédiaire (exposant I). La grandeur δ représente l'écart énergétique entre deux niveaux vibrationnels de l'état excité initial du monomère^[4].

II.2.5.c. Couplage intermédiaire

Lorsque le couplage est de force intermédiaire, les parties électronique et vibrationnelle de la fonction d'onde n'étant plus séparables, contrairement au cas du couplage fort, l'interaction entre les N monomères pour *une bande vibronique donnée* a une force dépendante de la force oscillateur de la transition vibronique correspondante. Plus la bande vibronique est intense, plus la valeur de ${}^I\Delta E_D$ est également grande (spectres du milieu du schéma II. 8). Cependant, l'énergie de division ${}^I\Delta E_D$ est comparable à l'écart énergétique δ

entre deux niveaux vibrationnels de l'état excité initial^a du monomère. Il en résulte alors des modifications difficiles à prévoir pour la forme du spectre d'absorption du dimère. Le couplage intermédiaire prédominerait pour les transitions électroniques dont le coefficient d'absorption molaire est de l'ordre de $10^3 - 10^4$ ^[3].

II.2.6. Excimères

II.2.6.a. Définition d'un excimère

Dans le cas d'un dimère physique, la disposition spatiale de chaque monomère est fixe par rapport à l'autre, le dimère a alors des spectres d'absorption et de fluorescence qui lui sont propres. Il existe cependant une autre classe d'espèce présentant les mêmes caractéristiques d'absorption que le monomère mais dont la bande de fluorescence large et sans structure rappelle une des caractéristiques d'une association de molécules en dimères physiques.

Le terme « excimère » a été utilisé par Stevens et Hutton (1960) pour désigner un dimère physique *n'existant qu'à l'état excité* et se dissociant à l'état fondamental^[14]. Autrement dit, les deux monomères à l'état fondamental n'interagissent pas entre eux pour former un dimère physique ($V_{12} = 0$).

L'état de spin de l'excimère est le même que celui du monomère précurseur. L'état fondamental étant dissociatif, la bande de luminescence de l'excimère est par conséquent sans structure^{[15], [3]}. Par la suite, sauf indication contraire, l'excimère traité sera de spin singulet.

Les excimères sont connus dans les systèmes inorganiques bien avant leur identification dans le monde organique. La réaction entre Hg^* et Hg formant Hg_2^* a été comprise par Rayleigh en 1927. Le dimère physique Hg_2 est en revanche une espèce instable. La même réaction est observée pour les gaz nobles comme l'hélium ou le xénon dont la fluorescence de l'excimère a trouvé des applications dans le domaine des lasers. La fluorescence des excimères d'hydrocarbures aromatiques a été identifiée par Förster et Kasper, seulement 28 ans plus tard, en 1955, avec la molécule du pyrène en solution. Les excimères sont également présents dans les cristaux, comme il a été observé pour des cristaux de pyrène et de pérylène^[3].

^a Il s'agit de l'état excité atteint par le champ électromagnétique incident *avant* que l'énergie d'excitation soit redistribuée aux autres monomères de l'agrégat.

II.2.6.b. Exciton de l'excimère

La formation de l'excimère est cependant défavorisée par deux facteurs. Le premier est l'existence d'une barrière d'énergie à franchir pour que la réaction ait lieu. En outre, la distance séparant les deux molécules à l'état fondamental, paramètre critique dans la formation de l'excimère, est plus grande que la distance intermoléculaire dans l'excimère, ce qui constitue un deuxième facteur défavorable. En effet, l'excimère ne se forme que si l'interaction entre le monomère à l'état fondamental et le monomère à l'état excité est attractive, c'est-à-dire autrement dit, si la distance séparant les deux monomères est située en deçà d'une valeur critique.

Malgré ces deux facteurs défavorables, l'exciton de l'excimère est un état viable dans les cristaux comme dans le cas du pérylène et du pyrène. Il coexiste alors des excitons du monomère et de l'excimère. Klöpffer, Bauser, Dolezalek et Naundorf ont réussi à démontrer la présence distincte de ces excitons en introduisant une impureté fluorescente dans un cristal de pyrène (1972). Selon l'impureté choisie, les auteurs ont pu observer plusieurs cas de migration de l'énergie selon l'ordre des énergies d'excitation du monomère pyrène, de l'excimère du pyrène et de l'impureté notées E_m^* , E_{exc}^* et E_i^* respectivement. Lorsque $E_m^* > E_i^* > E_{exc}^*$, la fluorescence de l'impureté n'est pas observée, contrairement au cas où $E_m^* > E_{exc}^* > E_i^*$. Ces observations montrent qu'il y a bien migration de l'énergie du monomère à l'excimère, et de l'excimère à l'impureté, lorsque les rapports des niveaux d'énergie le permettent. La barrière énergétique à franchir E_a pour que le saut de l'exciton de l'excimère ait lieu ainsi que le temps caractéristique du saut peuvent être déterminés.

II.3. Cristaux moléculaires linéaires de N monomères

La description des états excités du dimère peut être aisément étendue à une assemblée de molécules identiques. L'application du traitement de l'exciton de Frenkel à des cristaux moléculaires aux géométries bien déterminées a été réalisée par Davydov dès 1948^[16]. Un résultat important est la génération d'une *bande excitonique*, dont la largeur est inversement proportionnelle au cube de la distance intermoléculaire et dépend par ailleurs de la force oscillateur de la transition considérée dans la molécule unitaire ainsi que de l'orientation relative des moments de transition des molécules unitaires, pour la même transition électronique. Pour un agrégat constitué de N molécules, la bande excitonique sera constituée de N états excitoniques discrets. La transition dipolaire électrique ne sera permise que pour seulement quelques uns des états excités d'agrégats.

II.3.1. Cadre d'étude

Dans la discussion qui suit, les degrés de liberté vibrationnels et de spin ne seront pas pris en compte et une rangée *linéaire* de N *molécules identiques* et de *même orientation*, sera considérée. Le réseau moléculaire est alors périodique, de pas égal à la distance entre deux plus proches voisins. Pour des raisons de simplicité, le réseau, noté $\sum_{\text{lin}, N}$, sera également considéré comme *rigide*.

II.3.2. Ecriture de l'hamiltonien

L'état électronique fondamental de cette rangée linéaire correspond à l'état où les N molécules individuelles sont dans leur état fondamental. La fonction d'onde de l'état fondamental de $\sum_{\text{lin}, N}$, notée Ψ_0 , peut être approximée par le produit des fonctions d'onde de l'état fondamental des N molécules (équation II.9).

$$\Psi_0 = \prod_{n=1}^N \psi_n^0 \quad \text{Equation II. 9}$$

où ψ_n^0 est la fonction d'onde de l'état fondamental de la n -ième molécule du réseau $\sum_{\text{lin}, N}$.

Dans la terminologie de la chimie du solide, l'écriture de l'équation II.9 est basée sur l'approximation des liaisons fortes. L'expression établie pour Ψ_0 n'est strictement vraie qu'en l'absence de toute interaction entre les N molécules.

Les états excités du réseau $\sum_{\text{lin}, N}$ sont décrits à partir des fonctions d'onde ψ_l^j où j et l se réfèrent à l'état excité j de la l -ième molécule du réseau. L'indice j comprend un ensemble de nombres quantiques spécifiant les niveaux électronique et vibrationnel ainsi que l'état de spin de la l -ième molécule. En ne considérant que les interactions électrostatiques, l'opérateur hamiltonien de $\sum_{\text{lin}, N}$, noté H_Σ , est alors la somme des hamiltoniens H_n des molécules individuelles n et d'un terme d'énergie potentielle V_Σ (équation II.10).

$$H_\Sigma = \sum_{n=1}^N H_n + \sum_{n \neq n'} V_{nn'} = H_\Sigma^0 + V_\Sigma \quad \text{Equation II. 10}$$

où $V_{nn'}$ correspondant à l'interaction entre les molécules n et n' du réseau $\sum_{\text{lin}, N}$. Le terme d'énergie potentielle V_Σ est analogue à V_{12} dans le cas du dimère. Il s'agit d'un terme d'énergie potentielle coulombienne de la perturbation intermoléculaire, prenant en compte la transition d'une molécule individuelle à un réseau moléculaire.

L'équation II.10 ne donne qu'une expression approximée de l'hamiltonien H_Σ dans la mesure où les interactions magnétiques et les couplages spin-orbite n'ont pas été pris en compte. Il faut également garder à l'esprit que l'hamiltonien H_Σ est dépendant des coordonnées nucléaires des molécules. Cette remarque prendra son importance dans le traitement des transitions entre les états électroniques.

II.3.3. Bande excitonique d'un cristal linéaire

Les états excités du réseau $\sum_{\text{lin}, N}$ sont en nombre infini et sont de la forme :

$$\Psi(j_1 1, \dots, j_N N) = \psi_1^{j_1}, \dots, \psi_N^{j_N} \quad \text{a}$$

L'indice j_l indique l'état électronique j de la l -ième molécule.

Les fonctions d'onde $\Psi(j_1 1, \dots, j_N N)$ ne sont pas les fonctions propres de l'hamiltonien H_Σ . Cependant, pour des états excités faibles en énergie du cristal, l'ensemble des états décrits par $\Psi(j_1 1, \dots, j_N N)$, où plus d'une molécule individuelle sont excitées, peut être une base pertinente pour décrire les propriétés spectroscopiques du cristal.

Dans le cas d'un dimère, lorsque V_{12} est non nulle, la levée de dégénérescence des niveaux excités des monomères donne lieu à *deux* niveaux excités différents du dimère (voir § II.2.3, page 49). Dans le cas d'une rangée infinie de molécules identiques, une bande de N niveaux excités est formée lorsque le terme V_Σ est non nul. Cette bande est encore appelée *bande excitonique* du cristal. A chaque état excité du monomère correspondra une bande excitonique du cristal. L'énergie d'excitation, initialement localisée sur une seule molécule, est alors délocalisée sur toutes les molécules du cristal.

Le traitement des états excités du réseau $\sum_{\text{lin}, N}$ est analogue à celui du dimère. Seuls les états excités non dégénérés du monomère seront considérés. La fonction d'onde Ψ_i de l'état excité i de la bande excitonique s'écrit selon l'équation II.11, comme la combinaison linéaire des solutions non stationnaires Ψ'_i de l'équation de Schrödinger, exprimées selon l'équation II.12.

$$\Psi = \sum_{n=1}^N a_n \Psi'_n \quad \text{Equation II. 11}$$

$$\Psi'_i = \psi_i^1 \prod_{n \neq i} \psi_n^0 \quad \text{Equation II. 12}$$

^a La fonction d'onde n'est pas antisymétrique comme l'exigerait le principe d'exclusion de Pauli. L'opération d'antisymétrisation est effectuée en utilisant l'opérateur de l'énergie d'échange intermoléculaire.

ψ_n^0 et ψ_i^1 correspondent aux fonctions d'onde respectives de l'état fondamental de la molécule n ($\neq i$) et de l'état excité de la molécule i . L'excitation est uniquement portée par la molécule i tandis que les autres molécules restent à l'état fondamental.

Lorsque le terme V_Σ est nul ou négligeable, les N fonctions d'onde Ψ_i' sont dégénérées puisque l'énergie nécessaire pour exciter uniquement la molécule i , de l'état fondamental (indice 0 en exposant) au premier état excité (indice 1 en exposant) est indépendante du numéro i , les N molécules étant toutes identiques.

Lorsque le terme V_Σ est non nul, les fonctions d'onde Ψ_i' ne décrivent pas des états stationnaires de l'hamiltonien H_Σ , de même la même manière que les fonctions d'onde $\psi_1^*\psi_2$ et $\psi_1\psi_2^*$ ne sont pas des fonctions propres de l'hamiltonien H_D du dimère. La dégénérescence de dimension N est alors levée avec la mise en place des combinaisons linéaires des états non stationnaires Ψ_i' et une minimisation de l'énergie du réseau $\sum_{lin, N}$. Cette méthode est complètement analogue à la Combinaison Linéaire d'Orbitale Atomique (CLOA) utilisée dans l'approximation des orbitales moléculaires. La minimisation de l'énergie du système est basée sur le principe variationnel exprimé selon l'équation II.13.

$$\delta(\langle\Psi|H|\Psi\rangle/\langle\Psi|\Psi\rangle)=0 \quad \text{Equation II. 13}$$

où δ est l'opérateur variationnel.

Dans le cas d'un réseau à une dimension (c'est-à-dire une molécule par cellule unitaire) où seules les interactions des plus proches voisins sont considérées et où l'effet de surface est négligé ($\psi_{N+1}^{j_{N+1}} = \psi_1^{j_1}$)^a, la solution à l'équation II.13 est donnée par l'équation II.14.

$$\Psi_k = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{l=1}^N e^{ikld} \Psi_l' \quad \text{Equation II. 14}$$

où d est la distance entre deux plus proches voisins de la rangée linéaire de molécules.

Ψ_k est la fonction d'onde d'un exciton de nombre d'onde k . La grandeur k est reliée à la longueur d'onde de l'exciton par la relation $k = 2\pi/\lambda$ et au moment cinétique p par la relation $p = \hbar k$; k prend les valeurs $0, \pm 2\pi/Nd, \pm 4\pi/Nd, \dots, \pi/d$. Les états excités décrits par l'équation II.14 sont encore appelés excitons de Frenkel.

^a Cette condition porte encore le nom de « condition des limites périodiques ».

Les énergies propres aux N états Ψ_k sont exprimées selon :

$$E(k) = E_0 + \delta\omega_0 + 2\beta \cos(kd) \quad \text{Equation II. 15}$$

où E_0 est l'énergie de la transition électronique du monomère et β est l'énergie d'interaction entre les molécules voisines, pouvant être positive ou négative.

Le terme $\delta\omega_0$ est indépendant de k et est égal à la différence $\delta\varepsilon - \delta\omega$ où $\delta\omega$ correspond au déplacement du centre de la bande excitonique par rapport au niveau excité parent du monomère et $\delta\varepsilon$ est la variation de l'énergie de cohésion par molécule, de signe positif. Le schéma II. 9 illustre la formation de la bande excitonique du cristal, ainsi que les termes $\delta\varepsilon$ et $\delta\omega$.

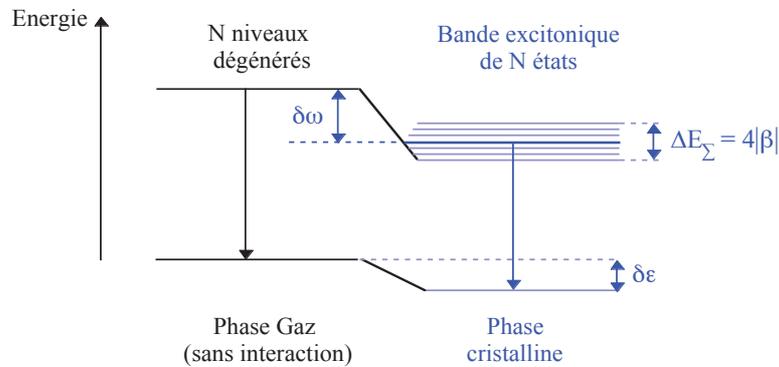


Schéma II. 9 – Illustration de la levée de dégénérescence des états excités lorsque V_Σ devient non nulle, conduisant à la formation de la bande excitonique du cristal.

La largeur de la bande excitonique, notée ΔE_Σ , est égale à $4|\beta|$ où β est l'énergie d'interaction entre des molécules voisines. Les photons émis par les états excités du cristal (flèche en bleu du schéma II. 9) sont en général à plus grandes longueurs d'onde que la phase gaz^[17].

II.3.4. Règles de sélection au premier ordre

Dans le domaine du visible, la longueur d'onde λ est grande devant d , le moment cinétique du photon est alors faible. Par conséquent, les seuls états excités directement accessibles depuis le niveau fondamental sont les *états de k proche de 0*, selon le principe de la conservation du moment cinétique. Les transitions vers les états de k différents de zéro, non autorisées au premier ordre, peuvent cependant avoir lieu en cas de couplage entre les phonons et les excitons.

Les états excités de nombre d'onde k se propagent dans une direction fixe tant qu'ils ne rencontrent aucune impureté ou phonon du réseau moléculaire. En cas d'une telle collision,

une transition vers un état de nombre d'onde différent k' peut avoir lieu. La transition est dite *intra-bande* si les états de nombre d'onde k et k' appartiennent à la même bande excitonique et *inter-bande* s'ils viennent de deux bandes excitoniques distinctes.

Les résultats de l'application du modèle de l'exciton à un *polymère linéaire* constituent une base de travail précieuse bien que les polymères linéaires soient rares ou instables dans la nature : ils permettent en effet d'illustrer la formation des bandes excitoniques en fonction de la géométrie de l'agrégat moléculaire. McRae et Kasha ont développé les règles de sélection et établi les expressions de l'énergie d'interaction dans l'approximation des plus proches voisins^[18]. Les différents cas sont illustrés dans le schéma II. 10.

Dans chacun des diagrammes de niveaux d'énergie, le polymère comporte N monomères identiques dont les niveaux excités considérés sont dégénérés (à gauche de chaque diagramme). La perturbation électrostatique due à l'interaction intermoléculaire dipôle – dipôle induit la formation d'une bande excitonique composée de N états excitoniques discrets (à droite de chaque diagramme). Les états excitoniques en trait plein sont permis tandis que les états en pointillés sont interdits de transition (schéma II. 10).

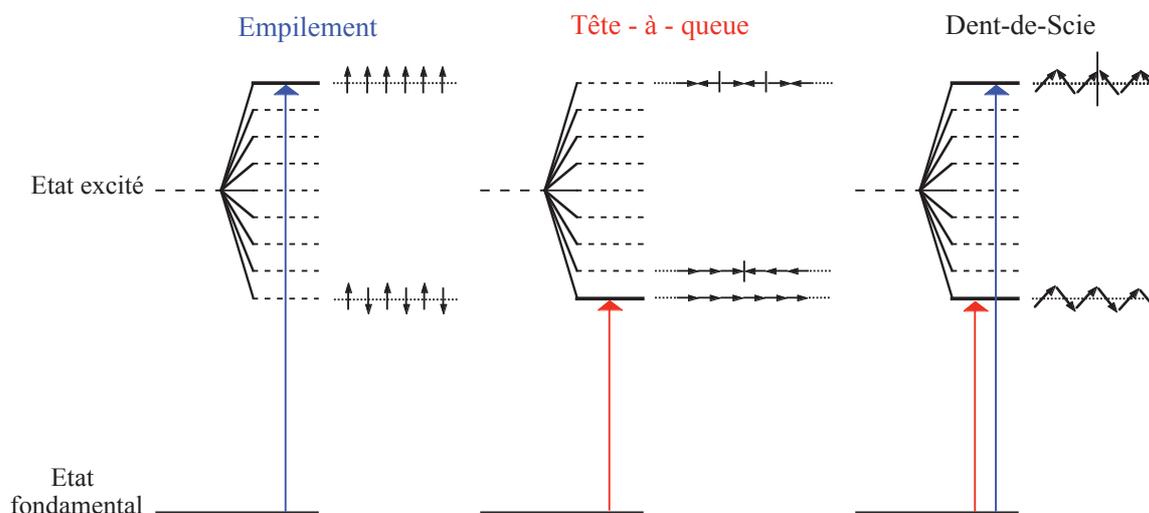


Schéma II. 10 – Diagramme de structures des bandes excitoniques dans le cas des polymères linéaires, pour différents arrangements géométriques des moments de transition. Les flèches simples symbolisent les moments de transition des monomères. Les états excités permis et interdits sont dessinés en traits pleins et en pointillés, respectivement. Les flèches représentées correspondent à la transition optique permise dans chaque cas. La couleur des flèches donne le sens du déplacement de la bande d'absorption du dimère par rapport au monomère : bleu = hypsochrome ; rouge = bathochrome^[19].

Pour chaque arrangement moléculaire du schéma II. 10, la disposition des moments de transition est donnée pour certains états excitoniques.

II.3.4.a. Cas d'un seul état excité permis

II.3.4.a.1. Agrégats de type J

Dans le cas d'une structure *en tête-à-queue* (au centre du schéma II. 10), l'état excitonique permis de transition correspond au niveau de plus basse énergie où les moments de transition sont en phase (fonction d'onde dépourvue de nœuds). Le moment de transition total a alors une valeur finie non nulle. En revanche, l'état excitonique d'énergie immédiatement supérieure (fonction d'onde à un nœud) présente un moment de transition total nul : la transition vers cet état exciton est interdit. Le nombre de nœuds augmente à mesure que l'énergie de l'état exciton augmente. Pour l'état excitonique le plus haut en énergie, chaque monomère est compris entre deux nœuds : le moment de transition total étant encore nul, cet état excitonique est interdit de transition.

L'arrangement en tête-à-queue est encore appelé *agrégat de type J* et est analogue au dimère idéal ou coplanaire de type J (cas B du schéma II. 4, page 54). Le maximum d'absorption de l'agrégat de type J est alors déplacé vers de plus grandes longueurs d'onde par rapport au monomère.

II.3.4.a.2. Agrégats de type H

Une disposition moléculaire de type *empilement* (à gauche du schéma II. 10) correspond à un agrégat de type H et est encore analogue au dimère idéal ou coplanaire de type H (cas A du schéma II. 4, page 54). La transition permise a lieu vers le niveau excité le plus haut en énergie de la bande excitonique, résultant en un déplacement hypsochrome du maximum d'absorption par rapport au monomère. De même que les dimères de type H, les agrégats de type H peuvent participer à l'extinction de la fluorescence des unités monomères en favorisant la désactivation via l'état triplet^[7]. Dans le cas des molécules organiques π -conjuguées, la formation des agrégats de type H correspond au phénomène bien connu d'*empilement* de noyaux aromatiques grâce à de fortes *interactions de type π - π* (π -stacking en anglais)^{[20], [7]}. Il est bien connu que les interactions intermoléculaires entre les molécules organiques π -conjuguées de *conformation plane* favorisent la formation d'excimères, causant une extinction de la fluorescence^[21]. Autrement dit, la formation d'agrégats de type H favorise celle d'excimères. Il est alors important d'empêcher la disposition parallèle en face-

à-face des molécules (agrégat de type H) afin d'éliminer des sources d'extinction de la fluorescence à l'état solide.

II.3.4.b. Cas de deux états excités permis

Le nombre de transitions permises est relié au nombre de molécules par cellule élémentaire. Dans les cas de l'empilement et de l'arrangement en tête-à-queue, la cellule élémentaire ne comporte qu'une seule molécule, conduisant à une seule transition permise à la fois. En revanche, la cellule élémentaire de la structure en dent-de-scie comporte deux molécules : il en résulte alors en deux transitions permises. Il s'agit d'un cas analogue aux dimères en « sandwich vrillé » ou encore « en tête-à-queue plié » (schéma II. 6, page 57).

L'application du modèle de l'exciton au polymère linéaire a donc permis d'établir de manière simple la relation entre les propriétés nodales des fonctions d'onde de l'exciton, l'énergie des états excitoniques et les règles de sélection des transitions de type dipôle électrique. La présence des états excitoniques interdits, bien que non observables en absorption, joue un rôle important dans l'excitation et l'émission des agrégats moléculaires^{[18],[5]}. En effet, un état excitonique interdit de basse énergie est un état excité singulet métastable : s'il existe un état triplet d'énergie inférieure, l'excitation de celui-ci peut alors être amplifiée. Il en résulte par conséquent une extinction totale de la fluorescence émise par le monomère.

Il existe également le modèle de l'exciton des polymères en hélice, extrêmement pertinent pour l'étude des transferts d'énergie dans les protéines, les polypeptides et les acides déoxyribonucléiques^[22].

II.3.5. Changements spectraux

II.3.5.a. Couplage fort

De même que dans le cas du dimère, la bande d'absorption du monomère est théoriquement divisée en deux. L'énergie de division $^F\Delta E_\infty$ observée est cependant bien plus grande avec un affinement remarquable de la bande d'absorption (spectres du bas du schéma II. 7, page 58). Ce dernier effet est dû à la répartition de l'énergie d'excitation sur un grand nombre de molécules. L'état excité de l'agrégat de N molécules peut être visualisé comme un état où chaque molécule est dans un état excité de structure électronique approximativement similaire à celle de l'état fondamental. La transition électronique correspondante est proche de la transition électronique pure $0 \rightarrow 0$, conformément au principe

de Franck – Condon. Ces derniers points permettent d'expliquer l'absence de structure vibrationnelle dans la bande d'absorption du polymère infini. Le terme ${}^F\Delta E_\infty$ correspond à l'écart énergétique ΔE_Σ vu au § II.3.3 (page 63), dans le cas d'un couplage fort et pour N infiniment grand.

Dans beaucoup d'études théoriques de l'agrégation moléculaire, le polymère infini est pris linéaire. Chaque molécule du polymère infini a alors deux voisins dans l'approximation de l'interaction des plus proches voisins. La division de la bande d'absorption pour le polymère infini, ${}^F\Delta E_\infty$, est alors exactement égale au double de ${}^F\Delta E_D$ du dimère. Dans le cas d'un polymère infini non linéaire, 6 voisins sont alors à considérer pour chaque molécule, étant donné que l'interaction dipôle - dipôle décroît comme R^{-3} où R est la distance intermoléculaire. La valeur ${}^F\Delta E_\infty$ est par conséquent plus grande que la valeur double prévue et sera dépendante de la géométrie du polymère réel.

II.3.5.b. Couplages faible et intermédiaire

Les changements spectraux observés pour le dimère dans les cas des couplages faible et intermédiaire s'appliquent encore pour le polymère infini (voir schéma II. 7).

II.4. Généralisation aux cristaux moléculaires tridimensionnels

II.4.1. Eclatement de Davydov

Dans la généralisation de la théorie de l'exciton aux cristaux moléculaires tridimensionnels, mise en œuvre par Davydov (1948, 1962), l'auteur a montré qu'un niveau énergétique moléculaire donné engendre autant de niveaux dans le cristal qu'il y a de molécules *non équivalentes* par cellule unitaire. Il s'agit de molécules non superposables par translation.

Dans le modèle des cristaux moléculaires linéaires vu au paragraphe précédent, l'interaction entre les molécules identiques adjacentes (décrite par le terme V_Σ) entraîne la levée de dégénérescence des niveaux d'énergie moléculaires, à l'origine de la bande excitonique (voir schéma II. 9). A cette levée de dégénérescence vient s'ajouter l'éclatement dû à l'interaction des molécules non équivalentes, comme illustré au schéma II. 11.

Ainsi, dans l'exemple d'un cristal dont la maille élémentaire comporte deux molécules inéquivalentes (comme l'anthracène dont le cristal est de structure monoclinique^[3]), le spectre d'absorption du cristal présente alors deux bandes distinctes, correspondant à deux bandes

excitoniques (spectre à droite du schéma II. 11). La différence d'énergie W_D entre les états de $k=0$ de chacune des deux bandes excitoniques est encore appelée « *éclatement de Davydov^a* ». La valeur de W_D dépend de la force de l'interaction entre les molécules inéquivalentes (décrite par le terme d'énergie potentielle V_{Ineq}) tandis que l'abaissement énergétique moyen $\delta\omega'$ est lié à la force de l'interaction entre les molécules équivalentes (décrite par V_{Eq}). L'ordre de grandeur de W_D est compris entre 10^2 et 10^3 pour les états excités les plus hauts en énergie.

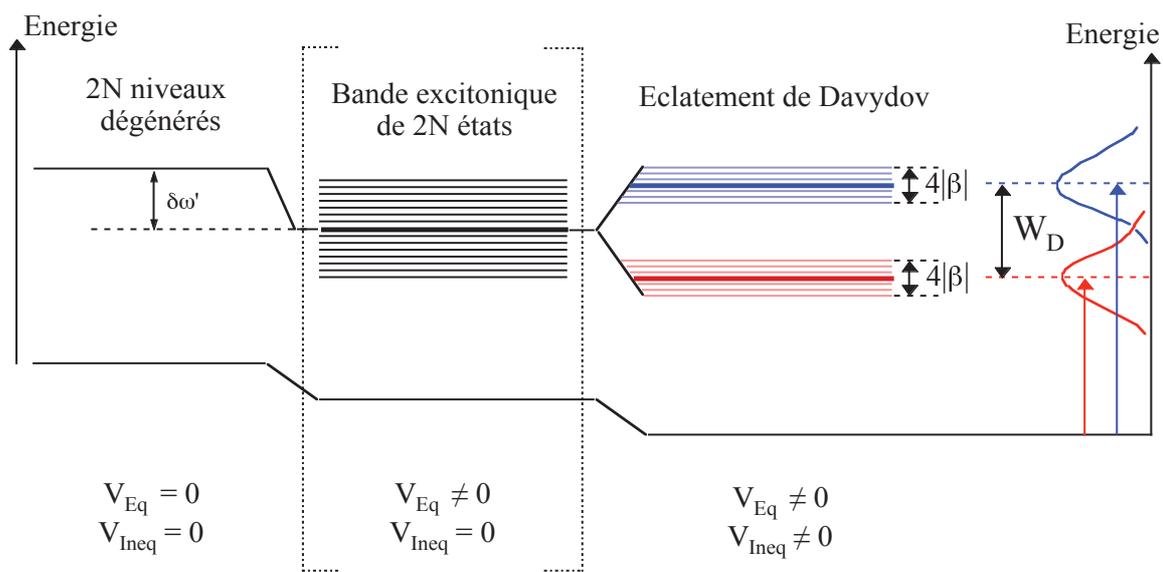


Schéma II. 11 – Illustration de l'éclatement de Davydov dans le cas d'un cristal dont la maille élémentaire comporte 2 molécules inéquivalentes. Les termes V_{Eq} et V_{Ineq} correspondent aux interactions entre molécules équivalentes et inéquivalentes, respectivement. W_D désigne l'éclatement de Davydov^[17]. Les traits en gras dans chacune des deux bandes de niveaux en couleur indiquent les états excités de nombre d'onde $k = 0$. Les couleurs donnent le sens du déplacement des bandes d'absorption du cristal, schématisées à droite du schéma, par rapport au monomère : bleu = hypsochrome ; rouge = bathochrome.

La largeur de chacune des bandes de Davydov ($4|\beta|$) est déterminée par les deux types d'interaction. De même que dans le cas des dimères (voir § II.2.3, page 49), cette largeur correspond au paramètre ΔU de la classification des interactions de Simpson et Peterson (voir § I. 1, page 45).

^a Davydov splitting en anglais.

Le processus menant au diagramme énergétique final du cristal de l'exemple ci-dessus peut être *virtuellement* divisé en différentes étapes, en incluant au fur et à mesure chacune des interactions mises en jeu. Le système moléculaire peut être représenté par deux rangées linéaires de N molécules situées dans deux plans distincts de l'espace. Les $2N$ molécules sont d'abord prises comme équivalentes, c'est-à-dire que les deux rangées sont superposables par translation. Le terme V_{Ineq} est par conséquent nul. Dans la situation initiale du schéma II. 11, V_{Eq} est considéré nul : pour un niveau énergétique moléculaire donné, les $2N$ niveaux sont alors dégénérés. Lorsque l'interaction V_{Eq} est prise en compte avec les $2N$ molécules encore équivalentes, la levée de dégénérescence vue au paragraphe II.3.3 (page 63) a lieu (cas entre crochets du schéma II. 11). La bande excitonique formée comporte $2N$ états excités. Lorsque les deux rangées moléculaires ne peuvent plus être superposées par translation, avec conservation de l'équivalence entre les molécules de la même rangée, le terme V_{Ineq} devient non nul : la bande excitonique formée en l'absence de V_{Ineq} est alors divisée en deux bandes excitoniques. Ce dédoublement de bandes correspond à l'éclatement de Davydov.

Les deux bandes de Davydov du spectre d'absorption (représenté à droite du schéma II. 11), correspondent chacune à un moment de transition du cristal et ont des propriétés de polarisation différentes.

Ce doublet de Davydov est caractérisé par l'écart énergétique entre les maxima (c'est-à-dire W_D) et par le rapport de polarisation des deux bandes^a. L'identification des composantes de Davydov issues d'un état excité de la molécule individuelle dans un spectre d'absorption n'est pas une chose simple. Une solution générale est la deutération progressive du cristal^[23], la molécule deutérée représentant l'impureté dans le cristal « hôte » constitué de molécules non deutérées.

II.4.2. Application de la règle de Kasha

Les états excités relaxent éventuellement vers l'état fondamental avec un temps caractéristique dépendant des règles de sélection. Lorsqu'un exciton singulet est généré dans la bande de Davydov la plus haute en énergie, l'exciton se relaxe dans la bande de Davydov la plus basse en énergie pendant une durée de l'ordre du picoseconde. Le degré de relaxation depuis les composantes de Davydov hautes en énergie dépend également de la température. La grandeur W_D est de l'ordre de quelques dizaines de cm^{-1} . Le peuplement des bandes de

^a Voir référence [15] pour la définition.

Davydov suit alors la distribution de Boltzmann. Si les écarts énergétiques sont faibles par rapport à l'énergie thermique, les populations des composantes de Davydov seront sensiblement les mêmes.

L'exciton singulet correspondant à l'état de Davydov le plus bas en énergie a une durée de vie plus grande, de l'ordre de la *nanoseconde*. Il peut se relaxer vers l'état fondamental de manière radiative ou non radiative ou effectuer un croisement inter-système pour atteindre un état exciton triplet ($S_1 \rightarrow T_1$). Dans le cas d'une relaxation radiative, la fluorescence est émise dans la majorité des cas depuis l'état excité le plus bas en énergie ($S_1 \rightarrow S_0$), bien que les cas reportés de fluorescence émise depuis les états excités supérieurs ($S_2 \rightarrow S_0$ ou $S_3 \rightarrow S_0$ par exemple) sont de plus en plus nombreux. La molécule d'azulène a été longtemps l'unique l'exception à la règle de Kasha^[24]. Par la suite, la fluorescence émise depuis les états excités S_2 ou S_3 , ou bien des deux, a été observée pour le *p*-xylène en phase gazeuse diluée^[25]. L'application majoritaire de la règle de Kasha se justifie par une constante de vitesse de relaxation bien plus importante pour le processus de conversion interne que pour l'émission de luminescence à partir de l'état triplet T_1 (phosphorescence) ou de l'état S_1 (fluorescence).

II.4.3. Différents types d'exciton

Différents types d'exciton peuvent être définis selon le rapport entre le rayon de l'exciton r_e et la distance intermoléculaire entre deux proches voisins, notée d . Trois cas peuvent être définis comme illustré au schéma II. 12 ci-dessous.

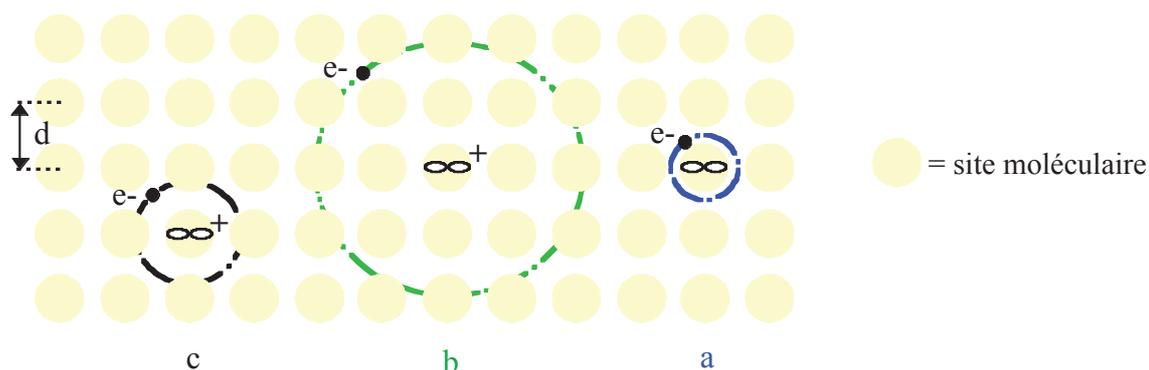


Schéma II. 12 – Illustration des différents types d'exciton selon le rapport r_e/d où d est la distance entre deux plus proches voisins du réseau et r_e le rayon de l'exciton. Le fond aux disques jaunes représente le réseau moléculaire. L'exciton est schématisé par un électron et un positron. Cas a : $r_e/d \ll 1$. Cas b : $r_e/d \gg 1$. Cas c : $r_e/d \geq 1$

Dans les trois cas, l'exciton peut être vu comme constitué d'un électron et d'un trou ou encore un positron. En effet, au temps $t = 0$, lorsque l'énergie d'excitation est localisée sur une seule molécule du réseau, le retour à l'état fondamental de cet état excité n'est pas assuré d'avoir lieu au même site moléculaire. En raison des interactions moléculaires, la fonction d'onde électronique stationnaire est délocalisée sur l'ensemble des molécules du réseau, générant ainsi l'exciton. L'énergie d'excitation migre alors de site moléculaire en site moléculaire, impliquant ainsi l'existence d'une densité de charge positive et d'une densité de charge négative à deux endroits distincts du réseau.

L'emplacement du positron et de l'électron sur les sites moléculaires ainsi que l'intégrité de cette paire lors de la migration de l'exciton à travers le réseau va dépendre du rapport r_e/d .

II.4.3.a. Exciton de Frenkel : $r_e \ll d$

Dans le cas des cristaux linéaires, les états décrits par l'équation II.14 sont appelés *excitons de Frenkel* ou encore excitons neutres ou excitons au couplage fort. Autrement dit, les excitons de Frenkel sont caractérisés par des interactions intermoléculaires prédominantes sur les interactions exciton-phonon. La paire électron-trou est alors localisée sur le même site moléculaire et se déplace comme une entité à part entière à travers le réseau cristallin (cas a du schéma II. 12).

Le rayon de l'exciton de Frenkel, défini comme la distance de séparation moyenne entre l'électron et le trou qui lui correspond, est inférieur à 5Å et est bien plus petit que la distance entre deux plus proches voisins du cristal d (4 -10 nm).

II.4.3.b. Exciton de Wannier ou Wannier-Mott : $r_e \gg d$

Lorsque le rayon de l'exciton est d'au moins un ordre de grandeur plus grand que d , l'exciton est dit de Wannier ou Wannier-Mott (cas b du schéma II. 12). Ces excitons sont plus souvent rencontrés dans les systèmes inorganiques. L'espace séparant l'électron et le trou peut être approximé à un milieu diélectrique continu. Dans cette optique, les excitons aux rayons diffus ressemblent à des positrons dissous dans le solide où l'interaction entre l'électron et le trou est de nature coulombienne et est définie par $-e^2/(\epsilon_r r_e)$ avec ϵ_r est la constante diélectrique du milieu.

II.4.3.c. Exciton de transfert de charge : $r_e \geq d$

Dans le cas limite de l'exciton de Frenkel, l'électron et le trou sont sur le même site moléculaire et reste corrélés entre eux lors de la migration de l'exciton. Dans le cas limite opposé de l'exciton de Wannier, l'exciton est tellement diffus que l'électron, loin du trou parent, perd toute corrélation avec celui-ci. Lorsque r_e est seulement une à deux fois plus grand que d , l'électron est transféré sur les sites moléculaires les plus proches du trou parent tout en étant corrélé au trou (cas c du schéma II. 12). Une telle paire électron-trou, étendue spatialement sur une ou deux fois la distance d , est appelée « état ionique » par Lyons (1967) et plus récemment désigné par le terme d'*exciton de transfert de charge (TC)*.

Dans un cristal constitué à partir d'une seule molécule, les transitions depuis l'état fondamental vers un état de TC sont faiblement probables, avec une force oscillateur théorique estimée à 10^{-4} a. [26]. Elles ont lieu de plus dans la même gamme d'énergie que les transitions vers les états de Frenkel, de probabilité plus importante. Les bandes d'absorption des excitons de TC sont par conséquent difficilement observables avec les techniques de spectroscopie de résolution standard telles que l'absorption ou la fluorescence par exemple.

La notion d'exciton sous-entend une délocalisation de l'énergie d'excitation, dont le mécanisme dépend de la force d'interaction intermoléculaire ainsi que de la nature des espèces en présence dans le système moléculaire. Le paragraphe suivant explore les différents mécanismes de délocalisation de l'énergie d'excitation.

III. Délocalisation de l'énergie d'excitation

III.1. Cadre de l'étude

La délocalisation de l'énergie d'excitation, due à la présence des interactions intermoléculaires, est désignée par le terme de « *transfert d'énergie* » lorsqu'elle a lieu entre une espèce chimique donneur (notée D) à une autre espèce chimique accepteur (noté A), différente de la première. Lorsque ce transfert électronique a lieu entre des molécules de même nature (c'est-à-dire $A = D$), le phénomène porte alors le nom de *diffusion de l'exciton* ou *migration d'énergie*^[21]. L'étude théorique de ces deux processus est identique.

Les processus de transferts d'énergie au sein des systèmes étudiés dans ce manuscrit sont *intermoléculaires* bien qu'ils puissent être, dans le cas général, *intramoléculaires*^a.

Le transfert d'énergie *radiatif* correspond au phénomène de *réabsorption*, encore appelé *transfert d'énergie trivial*, où la fluorescence est émise par un donneur et réabsorbée par un accepteur. Ce cas ne nous intéresse pas ici car il ne dépend pas des interactions intermoléculaires. Ayant néanmoins un impact sur les spectres de fluorescence, il sera discuté plus en détail lors de l'interprétation des résultats expérimentaux. Seuls les transferts non radiatifs seront présentés dans ce chapitre.

Le transfert d'énergie *non radiatif* est dû à une interaction entre le donneur et l'accepteur pendant la durée de vie de D*, c'est-à-dire avant que celui-ci n'émette un photon. La première théorie sur le transfert de l'énergie d'excitation électronique entre les deux espèces moléculaires donneur et accepteur a été formulée par Jean Perrin (1927) et Francis Perrin (1932). Ces auteurs supposent que le transfert est cohérent, bien que basé sur une interaction dipôle – dipôle. En d'autres termes, la relation de phase est conservée pendant la durée du transfert^[3]. En partant de cette hypothèse, la fonction d'onde du système moléculaire Ψ_{TOT} peut s'écrire de deux manières différentes, selon le point de vue adopté.

III.1.1. Du point de vue d'un *transfert* donneur – accepteur

Si le mouvement de l'énergie d'excitation est vu comme un *transfert* d'énergie du donneur D à l'accepteur A, la réaction photophysique résultante peut alors être traduite par l'équation bilan suivante (dans le cas d'une réaction bimoléculaire) :



Dans un cas plus général de plus de deux molécules, le mouvement de l'énergie d'excitation dans le système peut alors être vu comme une succession de transferts d'énergie, l'accepteur du premier transfert devenant donneur dans le transfert suivant.

Le transfert d'énergie correspond à la transition de l'état initial D*+A, décrit par la fonction d'onde Ψ_i , à l'état final D+A*, décrit par la fonction d'onde Ψ_f ^[27].

$$\Psi_i = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_{D^*}(1) \Psi_A(2) - \Psi_{D^*}(2) \Psi_A(1)]$$

$$\Psi_f = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_D(1) \Psi_{A^*}(2) - \Psi_D(2) \Psi_{A^*}(1)]$$

^a Le transfert d'énergie intramoléculaire peut avoir lieu entre deux groupements différents (de même nature ou non) de la même molécule.

Ψ se réfère à la fonction d'onde totale, incluant également la partie du spin électronique. Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, Ψ s'écrit comme le produit de la partie orbitale ϕ et la partie spin χ : $\Psi = \phi\chi$.

La constante de vitesse du processus de transfert, notée k_{ET} s'exprime de la manière suivante : $k_{ET} = f(k_{ET}^{d-d}, k_{ET}^{ex})$.

La constante k_{ET} est définie par deux contributions différentes dont les constantes de vitesse sont notées k_{ET}^{d-d} et k_{ET}^{ex} . La première contribution est de type coulombienne et est à longue portée (20 – 60 Å). Elle a été décrite par Galanin^[28] et Förster^[29] comme due à une interaction de type dipôle – dipôle. La deuxième contribution est due à une interaction de type échange d'électron et est à courte portée (6 – 15 Å)^[21]. Elle a été formulée par Dexter en 1953^[30]. Tous les transferts d'énergie considérés sont résonants.

L'élément de la matrice d'interaction décrivant le couplage entre l'état initial et l'état final du système {D, A}, responsable du transfert d'énergie non radiatif est donné ci-dessous :

$$V_{ET} = \langle \Psi_i | \hat{V} | \Psi_f \rangle$$

$$V_{ET} = \langle \Psi_{D^*}(1)\Psi_A(2) | \hat{V} | \Psi_D(1)\Psi_{A^*}(2) \rangle - \langle \Psi_{D^*}(1)\Psi_A(2) | \hat{V} | \Psi_D(2)\Psi_{A^*}(1) \rangle$$

$$+ \langle \Psi_{D^*}(2)\Psi_A(1) | \hat{V} | \Psi_D(2)\Psi_{A^*}(1) \rangle - \langle \Psi_{D^*}(2)\Psi_A(1) | \hat{V} | \Psi_D(1)\Psi_{A^*}(2) \rangle$$
Equation II. 16

où \hat{V} est l'opérateur de perturbation de l'hamiltonien total du système $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}$

L'opérateur \hat{V} est exprimé selon l'expression :

$$\hat{V} = \frac{e^2}{\epsilon r_{12}}$$

où r_{12} est la distance entre les électrons et ϵ est la constante diélectrique du milieu

Les deux derniers termes de l'équation II.16 sont issus de l'opération d'antisymétrisation des fonctions d'onde Ψ_i et Ψ_f et portent la même signification physique que les deux premiers termes. Ils n'introduisent donc pas de nouveaux résultats et peuvent être enlevés pour donner une expression simplifiée de V_{ET} (équation II.17).

$$V_{ET} = \langle \Psi_{D^*}(1)\Psi_A(2) | \hat{V} | \Psi_D(1)\Psi_{A^*}(2) \rangle - \langle \Psi_{D^*}(1)\Psi_A(2) | \hat{V} | \Psi_D(2)\Psi_{A^*}(1) \rangle$$
Equation II. 17

Les termes $\langle \Psi_{D^*}(1)\Psi_A(2) | \hat{V} | \Psi_D(1)\Psi_{A^*}(2) \rangle$ et $\langle \Psi_{D^*}(1)\Psi_A(2) | \hat{V} | \Psi_D(2)\Psi_{A^*}(1) \rangle$ de l'équation II.17 correspondent respectivement à l'interaction coulombienne et à l'interaction d'échange.

III.1.2. Du point de vue de l'exciton

Si le mouvement de l'énergie d'excitation est vue comme une réponse collective du système moléculaire (exciton), ψ_{TOT} s'écrit alors comme la combinaison linéaire des fonctions d'onde des états fondamentaux et excités de A et D, notées respectivement ψ_A , ψ_D , ψ_A^* et ψ_D^* (équation II.18).

$$\psi_{TOT} = C_1(t) \psi_A^*(t) \psi_D(t) + C_2(t) \psi_A(t) \psi_D^*(t) \quad \text{Equation II. 18}$$

L'équation ci-dessus reprend l'équation II.3 de la fonction d'onde de l'état excité du dimère, déjà vu au § II.2.3 (page 49).

Après normalisation de $\psi_{TOT}(t)$, $|C_1(t)|^2$ et $|C_2(t)|^2$ correspondent aux probabilités de l'excitation d'être localisée sur l'accepteur et sur le donneur, respectivement. Contrairement au point de vue précédent où les fonctions d'onde totales correspondent à des états *localisés*, avec l'énergie d'excitation localisée sur D à l'état initial et sur A à l'état final, la délocalisation de l'énergie d'excitation est traduite ici par des probabilités de présence de l'excitation sur les molécules A et D.

L'énergie électronique oscille de manière cohérente entre A et D selon une fréquence égale à $|J|/\hbar$ où J est la force de l'interaction entre A et D. La grandeur J est proportionnelle à l'énergie d'interaction de résonance β du dimère (équation II.5, page 50), à la largeur de la bande excitonique ΔE_Σ dans le cas d'un cristal linéaire (§II.3.3, page 63) ou encore, plus généralement, à la largeur de la bande excitonique ΔU utilisée par Simpson et Peterson dans leur classification des forces d'interaction (§ I. 1, page 45).

La constante de vitesse de transfert k_{ET} va dépendre d'une part de la nature de l'interaction (coulombienne ou d'échange) et d'autre part de la force des interactions intermoléculaires, selon les différents critères de classification présentés au § I (page 45).

III.2. Transfert d'énergie dominé par une interaction dipôle – dipôle

Lorsque les transitions électroniques considérées sont permises, les deux interactions coulombienne et d'échange (équation II.17) sont non nulles. Cependant pour la plupart des transitions singulet – singulet permises, l'interaction coulombienne est prédominante, la

contribution d'échange pouvant alors être négligée^a.

Historiquement, les auteurs Perrin ont établi une proportionnalité entre J et R^{-3} lorsque l'interaction est de type dipôle – dipôle, où R est la distance moyenne séparant A et D. Il sera montré plus tard que cette relation n'est vérifiée que dans certaines conditions. Les auteurs définissent également la constante de transfert k_{ET} comme l'inverse du temps nécessaire pour aller de D à A. Dans le cas des transferts d'énergie dominés par l'interaction dipôle – dipôle, la constante k_{ET} est égale à la constante k_{ET}^{d-d} et s'exprime différemment selon la force de l'interaction. Les trois cas de couplages (fort, faible et très faible) classifiés par Simpson et Peterson, Förster et Davydov vont être étudiés successivement par la suite.

III.2.1. Interaction intermoléculaire forte

III.2.1.a. Expression de la constante de vitesse de transfert

Comme vu précédemment, l'hypothèse d'une interaction forte entre le donneur et l'accepteur est traduite par la relation $|J| \gg \Delta\varepsilon$, où $\Delta\varepsilon$ correspond à la largeur de la bande correspondant à la transition $\psi_A \rightarrow \psi_A^*$ (voir § I. 1, page 45). D'après le principe d'incertitude d'Heisenberg, la vitesse de déphasage et de relaxation de ψ_A^* est approximativement $\Delta\varepsilon/\hbar$. L'hypothèse de la cohérence postulée par les auteurs Perrin est alors vérifiée puisque $|J| \gg \Delta\varepsilon$, c'est-à-dire uniquement dans le cas d'un couplage très fort entre A et D.

L'expression de la constante k_{ET} s'écrit alors de la manière suivante :

$$k_{ET,fort}^{d-d} = \frac{4|J|}{\hbar} \propto \frac{1}{R^3} \quad \text{Equation II. 19}$$

L'équation II.19 est vérifiée si la durée de vie de l'état excité de l'accepteur est suffisamment longue par comparaison avec $\hbar|J|^{-1}$, c'est-à-dire par comparaison avec le temps de transit de l'exciton entre A et D. La constante de vitesse de transfert de l'exciton d'un couplage fort est inversement proportionnelle à R^3 et est $\lesssim 10^{15} \text{ s}^{-1}$.

^a Lorsque le formalisme de Dexter s'applique aussi dans le cas des transitions permises, l'interaction dipôle-dipôle ne doit pas être négligée. Les deux interactions interviennent alors simultanément dans le transfert d'énergie. Les formules établies par Dexter et Förster doivent alors être modifiées. Ces cas ont lieu pour de faibles valeurs de R .

III.2.1.b. *Caractéristique de la migration de l'exciton*

Dans le cas d'une interaction forte entre A et D, et de manière plus générale entre les molécules d'un réseau tridimensionnelle, le transfert d'énergie dominé par l'interaction dipôle – dipôle se traduit par une migration *cohérente* de l'exciton (comme déjà vu au §II.2.3, page 49).

Lorsqu'un solide organique absorbe un photon de longueur d'onde λ , il se retrouve dans un état électronique excité de Frenkel de vecteur k proche de zéro (extension des règles de sélection vue au § II.3.4, page 65). En l'absence d'interactions entre l'exciton ainsi créé et les phonons du solide, l'excitation peut être vue comme étendue sur un domaine dont la taille est comparable à λ . Initialement, les phases des fonctions d'onde de toutes les molécules excitées du domaine ont une relation unique définie entre elles. En raison d'un couplage intermoléculaire avec d'autres régions du cristal, le domaine de l'excitation se déplace. Si la relation initiale des phases est conservée, l'excitation se déplace alors comme une onde et l'exciton est dit *cohérent*. Les nombres quantiques caractérisant l'exciton sont inchangés lors de la migration, à l'instar du nombre d'onde k . La direction de propagation de l'exciton reste également fixe.

III.2.2. Interaction intermoléculaire très faible

III.2.2.a. *Expression de la constante de vitesse de transfert k_{ET}*

Historiquement, les valeurs calculées pour k_{ET} selon l'équation II.19 sont généralement surestimées par rapport à l'expérience. Förster fut le premier à expliquer cette divergence en remettant en cause l'hypothèse de la cohérence des phases, dès lors que $\Delta\varepsilon > |J|$. En effet, dans la plupart des cas, le niveau électronique excité de l'accepteur est dégénéré ou quasiment dégénéré avec un grand nombre d'états vibrationnels, conduisant à des couplages vibroniques importants. L'énergie d'excitation reçue par A est par conséquent rapidement dispersée parmi ces états dégénérés, pouvant chacun se relaxer de manière non radiative vers des états vibroniques d'énergies inférieures. Cette dispersion de l'énergie d'excitation induit inévitablement un déphasage de l'état excité ψ_A^* et le déclin vibrationnel résultant introduit une irréversibilité dans le processus de transfert. Cet effet est similaire à l'irréversibilité des transitions non radiatives intramoléculaires.

Dans leur ouvrage « Electronic processes in organic crystals », les auteurs Martin Pope et Charles E. Swenberg considèrent le critère $\Delta\varepsilon > |J|$ pour le *couplage très faible* (anciennement appelé couplage faible). Cependant à la lumière des autres références

bibliographiques, il serait plus précis d'utiliser le critère $\Delta\varepsilon' \gg |J|$, où $\Delta\varepsilon'$ est la largeur d'une bande vibrationnelle individuelle du spectre d'absorption de la molécule unitaire (voir § I. 2, page 45). L'expression de la constante k_{ET} a été établie par Förster et s'exprime en fonction des paramètres expérimentaux selon l'équation II.20. Elle est valable dans l'approximation du dipôle ponctuel (c'est-à-dire pour des normes de moments dipolaires r_A et r_D négligeables devant la distance de séparation R) et s'inscrit par ailleurs dans le cadre d'une interaction *faible* entre D et A.

$$k_{ET, très faible}^{dd} = \frac{9000 \ln 10 \Gamma^2 \Phi_D}{128 \pi^5 n^4 N_A \tau_D R^6} \int_0^\infty \frac{\bar{F}_D(\bar{\nu}) \varepsilon(\bar{\nu}) d\bar{\nu}}{\bar{\nu}^4} \quad \text{Equation II. 20}$$

où n est l'indice de réfraction du milieu, Φ_D et τ_D sont respectivement le rendement quantique et la durée de vie de fluorescence du donneur D, en l'absence de l'accepteur, N_A la constante d'Avogadro, $\bar{\nu}$ la fréquence moyenne de transition (en cm^{-1}), $\varepsilon(\bar{\nu})$ le spectre du coefficient d'absorption molaire de l'accepteur A (exprimé en $\text{L. mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) et $\bar{F}_D(\bar{\nu})$ le spectre de fluorescence du donneur D dont la surface a été normalisée à 1. La grandeur Γ^2 est un facteur d'orientation dont la valeur dépend de l'orientation relative des moments de transition du donneur et de l'accepteur. La valeur de Γ^2 est nulle lorsque les moments de transition sont perpendiculaires et vaut 4 dans le cas de la colinéarité. La théorie prévoit une valeur de 0,476 pour Γ^2 dans le cas d'une distribution aléatoire et stationnaire des molécules dans l'espace^[31].

Contrairement au deux couplages précédents, la relation $k_{ET} \propto R^{-3}$ n'est plus vérifiée. Dans ce mécanisme de transfert encore appelé *transfert d'énergie par résonance de Förster*, la constante de vitesse de transfert est inversement proportionnelle à R^6 et est également bien plus faible ($10^6 - 10^{11} \text{ s}^{-1}$)^[31]. L'*hétéro-transfert* a lieu entre deux espèces chimiques différentes (donneur \rightarrow accepteur), par opposition à l'*homo-transfert* où le donneur et l'accepteur sont identiques.

La rationalisation de la dépendance en R^{-6} de la constante $k_{ET, très faible}^{d-d}$ a été donnée par Knox en 1975. L'énergie transférée de D à A est proportionnelle au produit du champ électrique et du moment dipolaire induit en A. Lorsque R est inférieur à $\lambda/(2\pi n_0)$ où λ est la longueur d'onde de l'excitation, le champ électrique en champ proche varie comme R^{-3} , de même que le moment dipolaire induit. Le facteur R^{-6} dans l'expression de $k_{ET, très faible}^{d-d}$ peut ainsi être justifié^[3].

L'équation II.20 peut encore être réécrite selon l'équation II. 21.

$$k_{ET, \text{très faible}}^{dd} = \frac{1}{\tau_D} \left(\frac{R_0^{D \rightarrow A}}{R} \right)^6 \quad \text{Equation II. 21}$$

où $R_0^{D \rightarrow A}$ est encore appelé le rayon critique de Förster. Il s'agit de la distance intermoléculaire à laquelle la probabilité du transfert d'énergie électronique de D à A est égale à la somme des probabilités des autres possibles voies de désactivation. Lorsque D et A sont séparés de $R_0^{D \rightarrow A}$, la probabilité du transfert d'énergie vaut donc 0,5. L'expression de $R_0^{D \rightarrow A}$ est donnée par l'équation II. 22.

$$\left(R_0^{D \rightarrow A} \right)^6 = \frac{9000 \ln 10 \Gamma^2 \Phi_D}{128 \pi^5 n^4 N_A} \int_0^\infty \frac{\bar{F}_D(\bar{\nu}) \varepsilon(\bar{\nu}) d\bar{\nu}}{\bar{\nu}^4} \quad \text{Equation II. 22}$$

La valeur de R_0 pour les transitions singulet-singulet permises est comprise entre 1 et 10 nm^[32]. Cette gamme dépend des probabilités de transition des molécules D et A ainsi que du recouvrement de leurs spectres J_{dd} (équation II. 23), toujours dans le cas d'une interaction dipôle – dipôle.

$$J_{dd} = \int_0^\infty \frac{\bar{F}_D(\bar{\nu}) \varepsilon(\bar{\nu}) d\bar{\nu}}{\bar{\nu}^4} \quad \text{Equation II. 23}$$

Dans le cas où seul l'hétéro-transfert $D \rightarrow A$ a lieu et lorsque la diffusion des molécules D et A n'intervient pas, le signal de fluorescence normalisé $I_F(t)$ suit la loi donnée par l'équation II. 24^{[29a], [33]}.

$$I_F(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau_D} - g \frac{4}{3} \pi^{3/2} [A] \left(R_0^{D \rightarrow A} \right)^3 \sqrt{\frac{t}{\tau_D}} \right) \quad \text{Equation II. 24}$$

L'expression du facteur numérique g est donnée par^{[15], [35]} : $g = \left(\frac{3}{2} \Gamma^2 \right)^{1/2}$. La concentration de l'accepteur est notée $[A]$.

L'équation II. 24 s'applique dans les cas où D et A sont figées dans des solutions gelées ou bien dans des matrices de polymères où toute diffusion est alors rendue impossible.

La présence simultanée de la diffusion de l'exciton (homo-transfert) et d'un hétéro-transfert vers un accepteur a été analysée en détail par Gösele^[34] et étudiée expérimentalement par le groupe du Pr. Zewail^[35]. Dans le cas d'une distribution aléatoire des deux espèces et lorsque l'hétéro-transfert $D \rightarrow A$ a lieu sur des temps suffisamment longs pour que l'homo-transfert puisse également s'établir, la loi du déclin du donneur s'écrit alors selon l'équation II. 25.

$$I_F(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau_D} - 4\pi D r_f [A] t - g \frac{4}{3} \pi^{3/2} [A] (R_0^{D \rightarrow A})^3 \sqrt{\frac{t}{\tau_D}}\right) \quad \text{Equation II. 25}$$

où D est le coefficient de diffusion de l'énergie, r_f est le rayon du piègeage effectif.

Les trois termes de l'exponentielle traduisent dans l'ordre la relaxation radiative, l'homo-transfert $D \rightarrow D$ et l'hétéro-transfert $D \rightarrow A$.

III.2.2.b. Caractéristique de la migration de l'exciton

Contrairement au cas du couplage fort où la propagation de l'exciton est cohérente, le mouvement de l'exciton est *incohérent* ici et l'excitation, généralement considérée comme *localisée*, se déplace alors par *saut aléatoire*. L'existence des interactions avec les modes vibrationnels du réseau et les imperfections du cristal induit des transitions entre les divers états excités accessibles à l'exciton. La cohérence de l'exciton est alors perdue.

La présence des interactions entre les excitons et le réseau moléculaire se manifeste dans la largeur des bandes d'absorption des excitons. Celle-ci est comparable au plus grand ordre de grandeur entre la largeur de la bande excitonique et l'énergie vibrationnelle du réseau. Dans l'approximation d'un temps de diffusion locale constant, l'équation gouvernant le mouvement de migration de l'exciton conduit à l'expression de la vitesse de transfert de Förster entre les sites moléculaires m et n selon l'équation II. 26^[3]. L'approximation faite est basée sur la considération seule de la diffusion locale et la négligence des corrélations de phase entre les amplitudes d'excitation localisées sur différents sites moléculaires.

$$F_{mn} = \frac{|\beta_{mn}|^2}{2\Gamma\hbar^2} \quad \text{Equation II. 26}$$

β_{mn} est l'énergie d'interaction entre les sites moléculaires m et n . Γ^{-1} est le temps de diffusion de l'exciton.

III.2.3. Longueur et temps de cohérence de l'exciton

III.2.3.a. Définitions

La nature cohérente ou incohérente de la propagation de l'exciton peut être caractérisée par le *temps de cohérence* noté $\tau_c(k)$ pendant lequel l'exciton reste dans un même état de nombre d'onde k . La *longueur de cohérence* $l_c(k)$ est alors la distance parcourue par l'exciton pendant $\tau_c(k)$.

Lorsque $\tau_c(k)$ est grand devant le temps de transit entre deux plus proches voisins séparés de la distance d ou encore autrement dit lorsque $l_c(k)$ est plus grand que quelques multiples d , l'exciton est dit de *propagation cohérente*. Dans le cas contraire où le temps de diffusion est court et la distance de propagation $l_c(k)$ du même ordre de grandeur que d , le mouvement de l'exciton est dit *incohérent*.

L'amplitude de $\tau_c(k)$ dépend non seulement de la force du couplage intermoléculaire mais également des interactions entre l'exciton et les phonons du réseau moléculaire. Celles-ci entraînent en effet un déphasage des fonctions d'onde des molécules excitées. L'ordre de grandeur de τ_c dans les matériaux organiques, à température ambiante, est généralement bien inférieur à 10^{-13} s, en raison d'importantes interactions entre l'exciton et les phonons. Pour un temps supérieur à τ_c , le mouvement de l'exciton devient incohérent et l'excitation, généralement considérée comme *localisée*, se déplace alors par *saut aléatoire* d'un site moléculaire à un autre. La vitesse de saut est proportionnelle à $|\beta|^2$, où β est l'énergie d'interaction entre les molécules voisines (équation II. 15, page 64).

III.2.3.b. *Corrélation avec la classification de Davydov*

Les notions de longueur et temps de cohérence de l'exciton rappellent les critères de la classification des forces d'interaction utilisés par Davydov (voir § I. 3, page 46). Une réflexion par analogie permet alors de relier une caractéristique de la propagation de l'exciton à la force du couplage intermoléculaire.

L'exciton de propagation cohérente correspond à l'exciton libre de la classification de Davydov et par conséquent au cas du couplage fort. Le temps de cohérence $\tau(k)$ peut encore être vu comme le produit du temps caractéristique de la délocalisation de l'énergie d'excitation Δt et du nombre N_m de molécules sur lesquelles l'énergie est délocalisée : $\tau(k) = \Delta t \times N_m$. Il apparaît alors que la cohérence du mouvement excitonique nécessite non seulement un faible temps Δt mais également un grand nombre N_m de molécules atteintes par l'énergie d'excitation.

L'exciton localisé possède un temps de cohérence court et vérifie la relation $\Delta t \gg \Delta t_R$ selon le critère de Davydov, où Δt_R est le temps de relaxation du réseau moléculaire. L'énergie d'excitation n'est alors délocalisée que sur un faible nombre de molécules (N_m petit) dans le cas d'un couplage faible. La vitesse de propagation est alors également faible car proportionnelle au carré de l'énergie d'interaction β entre les molécules voisines.

Dans le cas des excitons singulets, la vitesse de saut est donnée à environ 10^{13} s^{-1} en ordre de grandeur pour les cristaux de polyacènes^[36], avec $\tau(k)^{-1}$ de l'ordre de $2 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ pour une largeur de bande excitonique entre 100 et 200 cm^{-1} .

III.3. Transfert d'énergie dominé par une interaction d'échange

Dans le cas des transitions interdites, l'interaction coulombienne est négligeable (J_{dd} négligeable car $\varepsilon(\bar{\nu}) \approx 0$). La contribution dominante au transfert d'énergie électronique vient alors de l'interaction d'échange. L'expression pour la constante de vitesse du transfert résultant, k_{ET}^{ex} a été établie par Dexter (équation II. 27).

$$k_{ET}^{ex} = \frac{2\pi}{\hbar} K J_{ex} \exp\left(-\frac{2R}{L}\right) \quad \text{Equation II. 27}$$

où L est le rayon de Van der Waals moyen des orbitales moléculaires initiale et finale du système $\{D, A\}$. Le paramètre K , contrairement au cas précédent, ne peut être évalué à partir des données spectroscopiques expérimentales. Le terme J_{ex} (équation II. 28) est appelé intégrale de l'interaction d'échange et représente le recouvrement entre le spectre de fluorescence du donneur et le spectre d'absorption de l'accepteur.

$$J_{ex} = \int_0^\infty \bar{F}_D(\bar{\nu}) \bar{\varepsilon}_A(\bar{\nu}) d\bar{\nu} \quad \text{Equation II. 28}$$

Contrairement à J_{dd} , où les forces oscillateurs des transitions $D \rightarrow D^*$ et $A \rightarrow A^*$ interviennent, J_{ex} ne dépend que de la formes des spectres considérés et non de leurs intensités. Autrement dit, le formalisme de Dexter est encore applicable au cas d'un transfert d'énergie induit par une interaction dipôle-dipôle où les transitions impliquées sont interdites.

De même que dans le mécanisme de transfert de type Förster, le signal de fluorescence normalisé $I_F(t)$ dans le transfert d'énergie de type Dexter décline selon l'expression de l'équation II. 29, en l'absence de diffusion des molécules^[37].

$$I_F(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau_D} - \frac{\Omega g(z)}{\beta^3}\right) \quad \text{Equation II. 29}$$

La signification des différents termes est donnée dans la référence [27].

La présentation des différentes approches théoriques de la spectroscopie à l'état solide n'est pas exhaustive. La théorie de l'exciton ainsi que les différents modèles de transferts d'énergie exposés dans ce chapitre constituent néanmoins une base utile pour l'analyse des résultats spectroscopiques à l'état solide, présentés dans les chapitres suivants.

Références bibliographiques

- [1] Vacha, M.; Saeki, M.; Furuki, M.; Pu, L. S.; Hashizume, K.-i.; Tani, T. *Journal of Luminescence* **2002**, *98*, 35-40.
- [2] Wannier, G. H. *Physical Review* **1937**, *52*, 191.
- [3] Pope, M.; Swenberg, C. E. *Electronic Processes in Organic Crystals*; Oxford University Press, **1982**.
- [4] Kasha, M. *Radiation Research* **1963**, *20*, 55-70.
- [5] Levinson, G. S.; Simpson, W. T.; Curtis, W. *Journal of the American Chemical Society* **1957**, *79*, 4314-4320.
- [6] Kasha, M.; El-Bayoumi, M. A.; Rhodes, W. *Journal of Chemical Physics* **1961**, *58*, 916.
- [7] Kasha, M.; Rawls, H. R.; El-Bayoumi, M. A. *Pure and Applied Chemistry* **1965**, *11*, 371-392.
- [8] Arbeloa, F. L.; Gonzalez, I. L.; Ojeda, P. R.; Arbeloa, I. L. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics* **1982**, *78*, 989-994.
- [9] Arbeloa, F. L.; Ojeda, P. R.; Arbeloa, I. L. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics* **1988**, *84*, 1903-1912.
- [10] Rohatgi-Mukherjee, K. K. *Indian Journal of Chemistry* **1992**, *31A*, 500-511.
- [11] Antonov, L.; Gergov, G.; Petrov, V.; Kubista, M.; Nygren, J. *Talanta* **1999**, *49*, 99-106.
- [12] Fujii, T.; Nishikiori, H.; Tamura, T. *Chemical Physics Letters* **1995**, *233*, 424-429.
- [13] Ballet, P.; Van der Auweraer, M.; De Schryver, F. C.; Lemmetyinen, H.; Vuorimaa, E. *The Journal of Physical Chemistry* **1996**, *100*, 13701-13715.
- [14] Birks, J. B. *Reports on Progress in Physics* **1975**, *38*, 903.
- [15] Valeur, B. *Molecular fluorescence Principles and applications*; Wiley VCH, **2001**.
- [16] (a) Davydov, A. S. *Theory of Molecular Excitons*, McGraw-Hill Book Company, New York, **1962**, 174. (b) Davydov, A.S, *Zhurnal eksperimental'noi i teoreticheskoi fiziki* **1948**, *18*, 210-218.
- [17] Geacintov, N. E.; Swenberg, C. E. *Luminescence spectroscopy*, Lamb, M., Academic Press, **1978**, 255.
- [18] McRae, E. G.; Kasha, M. *The Journal of Chemical Physics* **1958**, *28*, 721-722.
- [19] Simpson, W. T.; Peterson, D. L. *The Journal of Chemical Physics* **1957**, *26*, 588-593.

- [20] (a) Auweter, H.; Haberkorn, H.; Heckmann, W.; Horn, D.; Lüddecke, E.; Rieger, J.; Weiss, H. *Angewandte Chemie International Edition* **1999**, *38*, 2188-2191. (b) Dähne, L.; Biller, E. *Advanced Materials* **1998**, *10*, 241-245. (c) Ruban, A. V.; Horton, P.; Young, A. J. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* **1993**, *21*, 229-234.
- [21] Birks, J. B. *Photophysics of Aromatic Molecules*; Wiley: London, **1970**.
- [22] Moffitt, W. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **1956**, *42*, 736-746.
- [23] Broude, V. L. ; Rashba, E. I. *Soviet Physics - Solid State* **1962**, *3*, 1415.
- [24] Birks, J. B. *Organic Molecular Photophysics*; Wiley: New-York, **1973**; Vol. 1.
- [25] Gregory, T. A.; Lipsky, S. *The Journal of Chemical Physics* **1976**, *65*, 296-305.
- [26] Ewing, J. J.; Kearns, D. R. *The Journal of Chemical Physics* **1966**, *44*, 3139-3140.
- [27] Speiser, S. *Chemical Reviews* **1996**, *96*, 1953-1976.
- [28] Galanin, M. D. *Soviet Physics JETP* **1955**, *1*, 317.
- [29] (a) Förster, Th. *Modern Quantum Chemistry*; Sinanoglu, O., Academic Press: New York, **1968**; Vol. 3. (b) Förster, Th. *Comprehensive Biochemistry*; Florkin, M.; Stolz, E. H.; Elsevier: Amsterdam, **1967**; Vol. 22. (c) Förster, T. *Discussions of the Faraday Society* **1959**, *27*, 7-17. (d) Förster, Th. *Zeitschrift für Naturforschung* **1949**, *4a*, 21. (e) Förster, T. *Annalen der Physik* **1948**, *437*, 55-75.
- [30] Dexter, D. L. *The Journal of Chemical Physics* **1953**, *21*, 836-850.
- [31] Baumann, J.; Fayer, M. D. *The Journal of Chemical Physics* **1986**, *85*, 4087-4107.
- [32] Berlman, I. B. *Energy Transfer Parameters of Aromatic Compounds*; Academic Press: New York, **1973**.
- [33] (a) Agranovich, V. M.; Galanin, M. D. *Electronic Excitation Energy Transfer in Condensed Matter*; North Holland: Amsterdam, **1982**. (b) Butler, P. R.; Pilling, M. J. *Chemical Physics* **1979**, *41*, 239-243. (c) Guarino, A. *Journal of Photochemistry* **1979**, *11*, 273-286. (d) Pilling, M. J.; Rice, S. A. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics* **1976**, *72*, 792-801. (e) Hauser, M.; Klein, U. K. A.; Gösele, U. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1976**, *101*, 255. (f) Mataga, N.; Kubota, T. *Molecular Interactions and Electronic Spectra*; Dekker: New York, **1970**.
- [34] (a) Klein, U. K. A.; Frey, R.; Hauser, M.; Gösele, U. *Chemical Physics Letters* **1976**, *41*, 139-142. (b) Gösele, U.; Hauser, M.; Klein, U. K. A.; Frey, R. *Chemical Physics Letters* **1975**, *34*, 519-522.

- [35] Millar, D. P.; Robbins, R. J.; Zewail, A. H. *The Journal of Chemical Physics* **1981**, *75*, 3649-3659.
- [36] Avakian, P.; Merrifield, R. E. *Molecular Crystals* **1968**, *5*, 37-77.
- [37] Inokuti, M.; Hirayama, F. *The Journal of Chemical Physics* **1965**, *43*, 1978-1989.

CHAPITRE III



ETUDE DE L'INFLUENCE DES SUBSTITUANTS SATURES

Table des matières

INTRODUCTION	91
I. BIBLIOTHEQUE DES DERIVES DU BODIPY AUX SUBSTITUANTS SATURES	91
II. CAS PARTICULIER DU GROUPEMENT ADAMANTANE	95
II.1. CARACTERISTIQUES SPECTROSCOPIQUES EN SOLUTION (DCM)	95
II.2. ETUDE DU SOLVATOCHROMISME	97
III. ETUDE DE L'AGREGATION DU DERIVE ADBDY EN FILM EVAPORE	101
III.1. PREPARATION DES FILMS EVAPORES	101
III.2. EPAISSEUR DES FILMS EVAPORES	101
III.3. OBSERVATION DES FILMS EVAPORES SOUS MICROSCOPE	101
III.4. MISE EN EVIDENCE DU CARACTERE AMORPHE DES FILMS EVAPORES	102
III.5. ETUDE D'UN FILM EVAPORE DE FAIBLE EPAISSEUR	104
III.5.1. Spectres d'absorption et d'émission de fluorescence	104
III.5.2. Analyse des images de fluorescence résolue en temps	105
III.6. ETUDE D'UN FILM EVAPORE EPAIS	107
III.6.1. Déplacement du maximum d'absorption	107
III.6.2. Elargissement inégal de la bande d'absorption	108
III.6.3. Evolution de la bande de fluorescence	109
III.6.4. Imagerie de fluorescence résolue en temps	110
III.6.4.a. Ajustement des déclins de fluorescence	110
III.6.4.b. Mise en évidence de deux types d'agrégats	111
III.7. CONCLUSION DE L'ETUDE DU DERIVE ADBDY EN FILM EVAPORE	112
IV. ETUDE DE L'AGREGATION DU DERIVE ADBDY EN FILM DE PMMA	113
IV.1. PREPARATION DES FILMS DE PMMA DOPES EN ADBDY	113
IV.2. HOMOGENEITE DES FILMS	114
IV.3. MISE EN EVIDENCE DE LA FORMATION D'AGREGATS	116
IV.3.1. Modification des niveaux excités de la phase solide	116
IV.3.2. Déplacement bathochrome de l'émission de fluorescence	119
IV.3.3. Corrélation avec la distance intermoléculaire moyenne	121
IV.4. CONCENTRATION LIMITE D'APPARITION DES AGREGATS	123
IV.5. EVOLUTION DES AGREGATS FORMES	124
IV.5.1. Etude de l'élargissement de la bande d'absorption	124

IV.5.2.	Efficacité d'émission de fluorescence _____	127
IV.5.2.a.	<i>Méthodologie de mesure du rendement quantique relatif</i> _____	127
IV.5.2.b.	<i>Evaluation de la perte de l'efficacité d'émission due à l'agrégation</i> _____	128
V.	DECOMPOSITION EN COMPOSANTES PRINCIPALES (DCP) _____	129
V.1.	DESCRIPTION DE LA METHODOLOGIE SUIVIE _____	129
V.1.1.	Choix des spectres à décomposer _____	130
V.1.2.	Composantes principales (CP) _____	131
V.1.3.	Recherche de vecteurs propres _____	133
V.1.4.	Réduction de la base des vecteurs propres _____	134
V.2.	CARACTERISTIQUES SPECTROSCOPIQUES DE LA BASE DES VECTEURS REELS _____	137
V.3.	CONTRIBUTIONS DES VECTEURS PROPRES DANS LES PHASES DENSES EN ADBDY _____	139
V.3.1.	Dans les films de PMMA dopés en AdBdy _____	139
V.3.1.a.	<i>Prédominance de la composante du monomère</i> _____	140
V.3.1.b.	<i>Mise en évidence d'une interaction dipolaire aléatoire de $F7 \rightarrow F5$</i> _____	140
V.3.1.c.	<i>Evolution de l'agrégation du dérivé AdBdy en phase dense</i> _____	141
V.3.1.d.	<i>Détermination des nombres d'agrégation</i> _____	141
V.3.1.e.	<i>Détermination des coefficients d'absorption molaires</i> _____	143
V.3.2.	Dans les films évaporés _____	144
VI.	ETUDE DE LA MIGRATION/TRANSFERT D'ENERGIE _____	146
VI.1.	LES DIFFERENTES VOIES DE RELAXATION POSSIBLES _____	146
VI.2.	CALCUL DES RAYONS CRITIQUES DE FÖRSTER _____	147
VI.3.	ANALYSE DES DECLINS DE FLUORESCENCE _____	148
VI.3.1.	Mise en évidence des transferts d'énergie _____	148
VI.3.2.	Analyse qualitative de la vitesse de relaxation de l'énergie d'excitation _____	150
VI.3.3.	Recherche d'un modèle d'ajustement _____	151
VI.4.	RELAXATION D'ANISOTROPIE DE FLUORESCENCE _____	151
VI.4.1.	Rappels succincts sur l'anisotropie de fluorescence _____	152
VI.4.2.	Analyse qualitative des résultats expérimentaux _____	153
VII.	EFFET DU GROUPEMENT ADAMANTANE SUR L'EFFICACITE D'EMISSION _____	154
CONCLUSION	_____	156
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	_____	160

Introduction

Les paramètres importants à optimiser afin d'obtenir des efficacités d'émission élevées à l'état solide sont la structure géométrique et la conjugaison électronique des centres émetteurs, la dynamique nucléaire, l'orientation intermoléculaire, la pureté chimique et enfin la spécificité du dopage^[1]. Le dernier paramètre évoqué intervient lorsque la diffusion des états excités vers des pièges émissifs est explorée. La diminution de l'efficacité de fluorescence des fluorophores organiques à l'état solide, généralement observée, est principalement attribuée aux interactions vibroniques intermoléculaires. Ces dernières favorisent des processus de désactivations non radiatives tels que le couplage excitonique, la formation d'excimères ou bien la migration de l'énergie d'excitation vers des pièges^[2].

Le phénomène d'empilement de noyaux aromatiques (π - π stacking en anglais) est considéré dans beaucoup de cas comme la cause majeure responsable de la perte d'émission de fluorescence à l'état solide^[3]. Il s'agit alors d'empêcher l'empilement des noyaux (aromatiques) du BODIPY en introduisant dans la structure des groupements capables de les éloigner et ne pouvant pas eux-mêmes s'empiler. Le choix des *substituants encombrés et saturés* semble par conséquent s'imposer.

Plusieurs dérivés du BODIPY substitués par des groupements alkyles ont été synthétisés par les Dr. Gilles Clavier et Cécile Dumas-Verdes, en collaboration avec le groupe du Pr. Boris Trofimov. Nous avons volontairement choisi de travailler sur des dérivés symétriques car une antisymétrisation des positions du noyau du BODIPY n'est pas nécessaire d'une part et peut engendrer une perte de rendement quantique d'autre part^[4].

I. Bibliothèque des dérivés du BODIPY aux substituants saturés

Les structures chimiques des dérivés du BODIPY présentés dans ce chapitre sont données à la figure III. 1, ainsi que leurs caractéristiques spectroscopiques principales (dans le DCM).

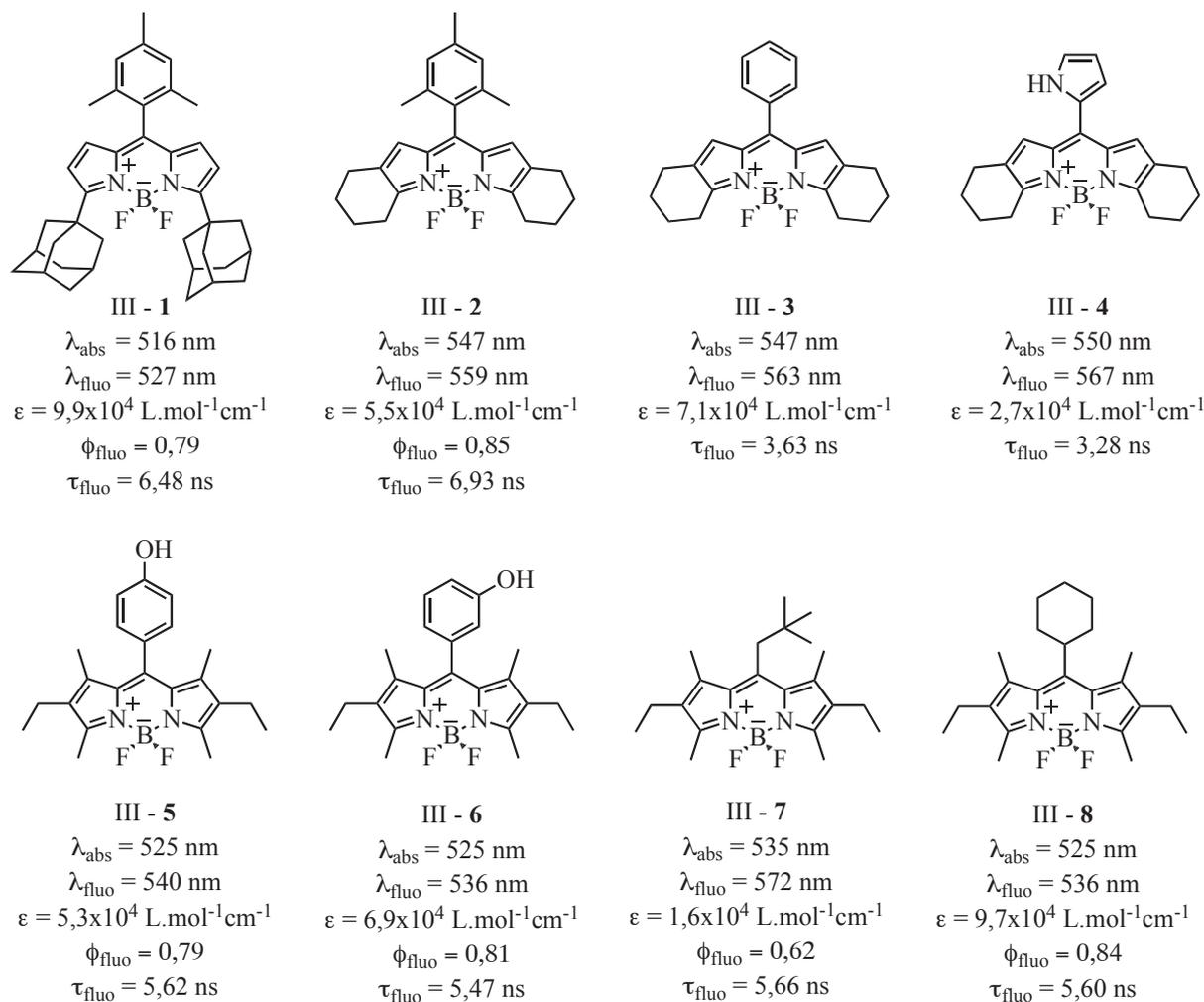


Figure III. 1 – Structures et données spectroscopiques (dans le DCM) des dérivés du BODIPY substitués par des groupements alkyles sur le noyau pyrrolique.

Les substituants alkyles sont introduits soit sur les positions 3 et 5 du noyau du BODIPY dans le cas des composés III-1→III-6, soit sur la position *méso* dans le cas des composés III-7→III-8. Ces derniers dérivés constituent des cas peu fréquents en raison d'une rupture oxydative facile de la liaison C–C en cette position^[5]. Les spectres d'absorption et d'émission de fluorescence de ces composés sont donnés sur la figure III. 2 et leurs caractéristiques spectroscopiques sont récapitulées dans le tableau III. 1. La référence utilisée pour la détermination des rendements quantiques de fluorescence est la rhodamine 590^a.

^a La structure chimique est donnée dans la partie expérimentale (chapitre VI, § II.1.2, page 270).

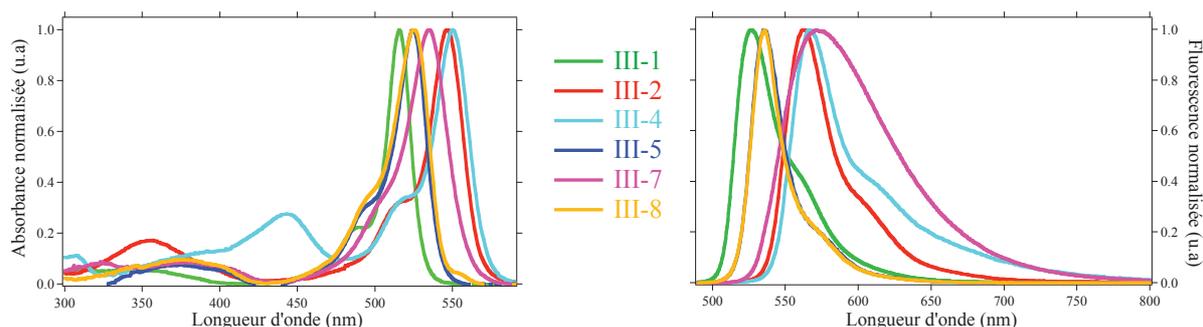


Figure III. 2 – Spectres normalisés d'absorption (à gauche) et de fluorescence (à droite) des dérivés du BODIPY substitués par des groupements alkyles sur le noyau pyrrolique. Les mesures ont été effectuées dans le DCM.

Composé	$\lambda_{\max, \text{abs}}$ (nm) ^a	$\Delta_{1/2}^{\text{abs}}$ (cm ⁻¹) ^b	$\epsilon \times 10^4$ (mol ⁻¹ cm ⁻¹ L) ^c	$\lambda_{\max, \text{fluo}}$ (nm) ^d	$\Delta_{1/2}^{\text{fluo}}$ (cm ⁻¹) ^e	D_{Stokes} (cm ⁻¹) ^f	ϕ_{fluo}^g	τ_{fluo} (ns) ^h	$k_r \times 10^8$ (s ⁻¹)	$k_{\text{nr}} \times 10^7$ (s ⁻¹)
III-1	516	680	9,9	527	1288	405	0,8	6,48	1,2 ± 0,1	3 ± 1
III-2	547	775	5,5	559	1016	392	0,9	6,93	1,2 ± 0,1	2 ± 2
III-3	547	876	7,1	563	1140	520	–	3,63	–	–
III-4	550	898	2,7	567	1253	545	–	3,28	–	–
III-5	525	882	5,3	540	899	529	0,8	5,62	1,4 ± 0,2	4 ± 2
III-6	525	917	6,9	536	961	391	0,8	5,47	1,5 ± 0,2	4 ± 1
III-7	535	1094	1,6	572	2444	1209	0,6	5,66	1,1 ± 0,1	7 ± 1
III-8	525	994	9,7	536	833	391	0,8	5,60	1,5 ± 0,2	3 ± 1

Tableau III. 1 – Propriétés spectroscopiques des dérivés substitués par des groupements alkyles sur le noyau pyrrolique, mesurées dans le DCM. a : ± 0,5 nm ; b : ± 38 cm⁻¹ ; c : ± 5% ; d : ± 0,25 nm ; e : ± 18 nm ; f : ± 19 cm⁻¹ ; g : ± 10% ; h : ± 0,05 ns.

Tous les composés synthétisés présentent des caractéristiques spectroscopiques attendues d'un dérivé du BODIPY. La bande d'absorption principale, correspondant à la transition électronique $S_0 \rightarrow S_1$, possède un important coefficient d'absorption molaire (de 16000 mol⁻¹cm⁻¹L pour le composé III-7 à 99 000 mol⁻¹cm⁻¹L pour le composé III-1). La deuxième bande d'absorption, correspondant à la transition $S_0 \rightarrow S_2$, se situe dans la gamme usuelle de 350 – 400 nm.

Tous ces composés possèdent une seule bande de fluorescence (quelle que soit la longueur d'onde d'excitation), avec un faible déplacement de Stokes comme la plupart de dérivés du BODIPY et surtout un rendement quantique élevé (> 0,6). A l'exception du composé III-7, la bande de fluorescence est fine avec une largeur à mi-hauteur comprise entre 800 et 1300 cm⁻¹ environ. La constante de vitesse k_{nr} du composé III-7 est par ailleurs deux à trois fois plus élevée que pour les autres dérivés. Bien que la raison soit encore inconnue, des calculs de modélisation ont montré que ces différences ne sont pas dues à la libre rotation du

substituant *tert*-butyle autour de la liaison C–C. Le mouvement est au contraire bloqué par l'encombrement stérique de ce groupement.

Les composés III-2→III-4 présentent tous trois la particularité d'avoir deux groupements hexacycliques fusionnés sur le noyau pyrrolique, au niveau des liaisons C₂–C₃ et C₅–C₆. L'introduction des tels groupements rigides sur le noyau du BODIPY déplace la longueur d'onde de fluorescence d'au moins 19 nm vers les plus grandes longueurs d'onde, par comparaison avec le composé III-5 ($\lambda_{\text{fluor}} = 540$ nm). Le plus fort déplacement est obtenu pour le composé III-4, avec une émission à 567 nm, probablement dû à l'effet inductif donneur de l'hétérocyclique en position *méso*, plus important que les groupements mésityle ou phényle des composés III-2 et III-3, respectivement. Grâce à ce groupement pyrrole, le composé III-4 peut être engagé dans la synthèse d'un nouveau dérivé du BODIPY. Un tel système bis-BODIPY présenterait des propriétés de transfert d'énergie intramoléculaire très intéressantes^[6]. Les composés III-3 et III-4 présentent en revanche une durée de vie de fluorescence inhabituellement plus courte que celle des autres dérivés, comprise dans la gamme usuelle de 5,5 – 7 ns. L'absence d'encombrement stérique des substituants en position *méso* pourrait en être la raison étant donné l'absence de cette même singularité chez le composé III-2. Des rendements quantiques de fluorescence plus faibles pour ces deux composés peuvent également être attendus.

Dans les composés III-5 et III-6, des fonctions phénols ont été introduites sur la position *méso* afin d'effectuer des couplages covalents avec la dichlorotétrazine (Cl₂Tz). Les dérivés bi-chromophoriques obtenus sont alors de type donneur (BODIPY) – accepteur (Cl₂Tz) et peuvent être le siège d'un transfert d'électron photo-induit, selon l'état électrochimique de chaque sous-unité. Les dyades et systèmes multi-chromophoriques ou oligomériques fluorescents comportant des dérivés du BODIPY présentent actuellement un intérêt croissant^[7]. Le transfert d'électron photo-induit étant dépendant de la nature du lien covalent entre les deux unités, deux positions de la fonction phénol (*ortho* et *para* par rapport au noyau du BODIPY) ont été étudiées^a. D'après les données du tableau III. 1, l'introduction de la fonction phénol a peu d'influence sur les propriétés spectroscopiques des composés III-5 et III-6, par rapport à un dérivé usuel (comme le dérivé PM567, commercialisé par Exciton). Le faible déplacement bathochrome du composé III-5 par rapport au composé III-6 (de 4 nm) peut être expliqué par une meilleure conjugaison de la position en *para* par comparaison avec

^a Les synthèses ont été effectuées par Cécile Dumas-Verdes et Gilles Clavier.

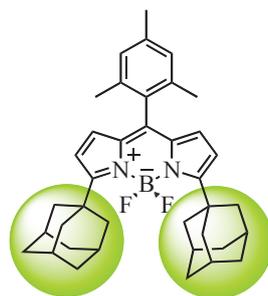
la position en *mé*ta. Il a été montré que les propriétés de fluorescence de l'unité BODIPY peuvent être commutables selon l'état d'oxydation de l'unité Tz^[8].

En raison de l'originalité des substituants du composé III-1, nous avons choisi de commencer l'étude spectroscopique à l'état solide avec ce fluorophore. Les résultats de ces travaux vont être présentés dans la suite de ce chapitre.

II. Cas particulier du groupement adamantane

La synthèse du composé III-1 a été effectuée par Elena Senotrusova et Marina Dvorko, dans le cadre de notre collaboration avec le Pr. Boris Trofimov. A notre connaissance, cette synthèse est une première dans la famille des BODIPY. Le fluorophore sera désigné par **AdBdy** par la suite.

Le groupement adamantane présente une géométrie tridimensionnelle, de type sphérique, et un caractère électronique totalement saturé (figure III. 3). Ces spécificités géométrique et électronique sont par conséquent extrêmement intéressantes pour l'étude fondamentale du comportement spectroscopique des dérivés du BODIPY à l'état solide.



AdBdy

Substituants sphériques et saturés

Figure III. 3 – Structure tridimensionnelle du dérivé **AdBdy**

Les propriétés spectroscopiques du dérivé **AdBdy** seront d'abord présentées en solution. L'étude à l'état solide sera effectuée de manière graduelle du point de vue du contrôle de la distance intermoléculaire. La première étude en *films évaporés* nous aidera à avoir une vision globale de l'agrégation spontanée du fluorophore à l'état solide tandis l'étude des films de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) dopés en **AdBdy** nous permettra de suivre ce phénomène grâce à une variation connue de la distance intermoléculaire.

II.1. Caractéristiques spectroscopiques en solution (DCM)

Les caractéristiques spectroscopiques du dérivé **AdBdy**, mesurées dans le DCM, sont très similaires à celles des autres fluorophores synthétisés (voir tableau III. 1). Son absorption

maximale à 516 nm et son émission de fluorescence à 527 nm sont typiques des dérivés du BODIPY substitués par des groupements alkyles et son rendement quantique (0,79) est parmi les plus élevés. Dans l'optique d'avoir des références adaptées pour l'étude ultérieure du fluorophore en films de PMMA, une étude spectroscopique complète a également été effectuée dans l'acétate d'éthyle et dans une solution de PMMA à 41,3% en masse dans le toluène, notée S_{PMMA} ^a. Les résultats sont regroupés dans le tableau III. 2 suivant :

Solvant	$\lambda_{abs,max}$ ^a (nm)	$\Delta_{1/2}^{abs}$ (cm^{-1}) ^b	$\epsilon \times 10^4$ ($mol^{-1}cm^{-1}L$) ^c	$\lambda_{fluo,max}$ (nm) ^d	$\Delta_{1/2}^{fluo}$ (cm^{-1}) ^e	ϕ_{fluo} ^f	D_{Stokes} (cm^{-1}) ^g	τ_{fluo} (ns) ^h	$k_r \times 10^8$ (s^{-1})	$k_{nr} \times 10^7$ (s^{-1})
DCM	515,5	679	9,9	527	947	0,8	404	6,48	$1,2 \pm 0,1$	3 ± 1
AcOEt	514	665	9,7	523	868	0,8	335	5,71	$1,4 \pm 0,1$	4 ± 2
S_{PMMA}	517	656	11,7	526	824	0,9	331	4,72	$1,9 \pm 0,2$	3 ± 3

Tableau III. 2 – Propriétés spectroscopiques du dérivé **AdBdy** dans l'acétate d'éthyle, la solution S_{PMMA} et le dichlorométhane. a : $\pm 0,5$ nm ; b : ± 38 cm^{-1} ; c : $\pm 5\%$; d : $\pm 0,25$ nm ; e : ± 18 nm ; f : $\pm 10\%$; g : ± 19 cm^{-1} ; h : $\pm 0,05$ ns.

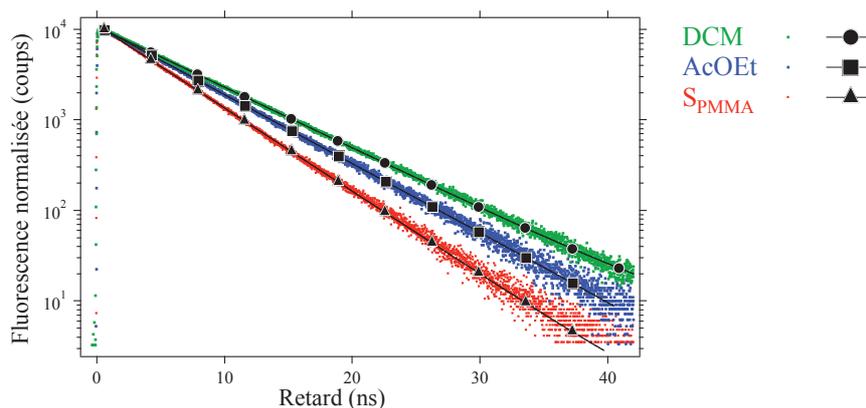


Figure III. 4 – Déclins de fluorescence normalisés du dérivé **AdBdy** (courbes en couleurs) obtenus dans le dichlorométhane (DCM), l'acétate d'éthyle (AcOEt) et la solution de PMMA à 41,3% dans le toluène (S_{PMMA}). Les courbes d'ajustement correspondantes sont représentées en trait noir et ponctuées de marqueurs.

Les propriétés spectroscopiques les plus sensibles au changement du solvant semblent être le rendement quantique et la durée de vie de fluorescence. Les déclins de fluorescence (figure III. 4) peuvent être ajustés par une fonction mono-exponentielle, avec un χ^2 inférieur à 1,2^[9]. L'émission dans la solution S_{PMMA} est d'environ 10% plus efficace par rapport au

^a La préparation ainsi que la caractérisation physique de la solution S_{PMMA} sont détaillées dans le paragraphe III.2 de la partie expérimentale (chapitre VI, page 283).

dichlorométhane ou à l'acétate d'éthyle et avec une durée de vie d'environ 15 à 30% plus courte.

Cette influence notable du solvant sur les propriétés d'émission est probablement due à la différence de viscosité dynamique. Le rendement quantique de fluorescence est en effet relié la viscosité du milieu par l'équation III. 1, où x est une constante caractéristique d'une sonde fluorescente donnée^{a, [10]}.

$$\frac{\phi_{fluor}}{1 - \phi_{fluor}} \propto \eta^x \quad \text{Equation III. 1}$$

La tendance décrite par l'équation ci-dessus est qualitativement vérifiée par les données obtenues, dans la mesure où la viscosité de la solution S_{PMMA} est bien plus importante que celle des deux autres solvants étudiés. L'augmentation de la viscosité a également pour effet de hausser la barrière énergétique du mouvement de torsion et défavorise ainsi la désactivation non radiative^[1]. Le même effet peut être observé avec le caractère confiné d'un milieu (micropores par exemple). Il en résulte alors une augmentation du rendement quantique due à une diminution de la constante k_{nr} . La mesure de cette dernière n'est cependant pas suffisamment précise pour pouvoir conclure. Une éventuelle complication du mécanisme de relaxation de l'état excité de Franck-Condon peut également conduire à une absence de corrélation entre le rendement quantique et la durée de vie de fluorescence. Ce cas de figure, décrit par le Pr. Oelkrug *et coll.*^[1] pourrait expliquer l'étonnante valeur de 4,7 ns mesurée pour la durée de vie du dérivé **AdBdy** dans la solution S_{PMMA} . Une étude plus précise du solvatochromisme a été effectuée afin de déterminer les interactions responsables des variations observées.

II.2. Etude du solvatochromisme

L'influence du solvant sur les propriétés spectroscopiques du dérivé **AdBdy** a été étudiée de manière plus approfondie, selon la méthodologie, développée par le Pr. Catalán, basée sur 4 paramètres empiriques pour retranscrire les interactions spécifiques et non spécifiques entre le solvant et le soluté^[11]. Dans cette nouvelle échelle paramétrique, la dépendance vis-à-vis du solvant de la propriété spectroscopique A d'un soluté s'exprime selon l'équation III. 2 suivante :

^a Il s'agit plus précisément d'une molécule fluorescente dont les propriétés d'émission dépendent des changements selon la viscosité du milieu.

$$A = A_0 + aSP + bSdP + cSA + dSB$$

Equation III. 2

A_0 correspond à la valeur de la propriété spectroscopique du soluté en phase gaz. Les 4 paramètres empiriques SA, SB, SP et SdP décrivent respectivement les propriétés d'acidité, de basicité, de polarisabilité et de polarité du solvant. Ils ont été mesurés pour 163 solvants différents par le groupe du Pr. Catalán. Les coefficients a , b , c et d donnent la sensibilité de la propriété A du soluté vis-à-vis des différentes interactions avec le solvant. Ils sont obtenus par un calcul de régression.

Les spectres d'absorption et de fluorescence du dérivé **AdBdy** ont été acquis dans différents solvants. Les résultats, récapitulés dans le tableau III. 3, montrent également que les déplacements opérés par la bande d'absorption principale et la bande d'émission sont très faibles pour les huit solvants étudiés, avec une gamme de 3,5 – 5,5 nm pour la première et 3,5 – 6,5 nm pour la deuxième, aux incertitudes de mesure près.

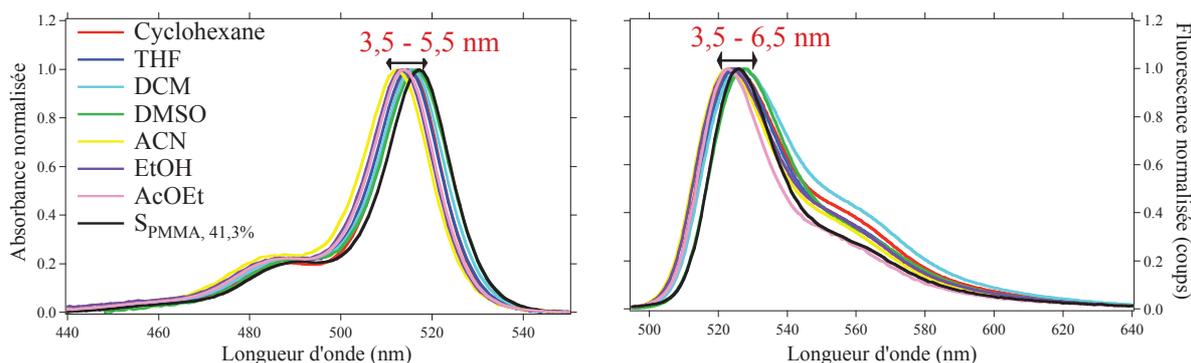


Figure III. 5 – Etude du solvatochromisme du dérivé **AdBdy** : spectres normalisés d'absorption (à gauche) et de fluorescence (à droite) mesurés dans différents solvants.

Solvant	$\lambda_{\text{abs,max}}$ $\pm 0,5$ (nm)	$\bar{\nu}_{\text{abs,max}}^{\text{exp}}$ (cm^{-1})	$\Delta_{1/2}^{\text{abs}}$ ± 38 (cm^{-1})	$\lambda_{\text{fluo,max}}$ $\pm 0,25$ (nm)	$\bar{\nu}_{\text{fluo,max}}^{\text{exp}}$ (cm^{-1})	$\Delta_{1/2}^{\text{fluo}}$ ± 18 (cm^{-1})	D_{Stokes} ± 19 (cm^{-1})
Cyclohexane	515,5	19399	622	525	19048	1176	350
THF	514,5	19436	682	525	19048	1090	388
DCM	515,5	19399	679	527	18975	947	404
DMSO	516,5	19361	694	527,5	18957	1029	385
ACN	512,5	19512	689	523	19120	1081	373
EtOH	513,5	19474	667	523,5	19102	1113	371
AcOEt	514	19455	665	523	19120	868	335
SPMMA	517	19399	656	526	19048	824	331

Tableau III. 3 – Propriétés spectroscopiques du dérivé **AdBdy** dans différents solvants.

La méthode des 4 paramètres empiriques SP, SdP, SA et SB a été appliquée sur les propriétés $\bar{\nu}_{abs,max}^{exp}$, $\bar{\nu}_{fluo,max}^{exp}$ et D_{Stokes} du dérivé **AdBdy**, en considérant tous les solvants du tableau III. 3, à l'exception de la solution de PMMA dans le toluène à 41,3% en masse pour laquelle les paramètres mentionnés ne sont pas tabulés. Les valeurs des paramètres sont données dans tableau III. 4 suivant :

Solvant	SP	SdP	SA	SB
Cyclohexane	0,683	0,000	0,000	0,073
Tétrahydrofurane	0,714	0,634	0,000	0,591
Dichlorométhane	0,761	0,769	0,040	0,178
Diméthylsulfoxyde	0,830	1,000	0,072	0,647
Acétonitrile	0,645	0,974	0,044	0,286
Ethanol	0,633	0,783	0,400	0,658
Acétate d'éthyle	0,656	0,603	0,000	0,542

Tableau III. 4 – Valeurs normalisées des paramètres empiriques SP (polarisabilité), SdP (polarité), SA (acidité) et SB (basicité), dans la méthode d'analyse de l'effet du solvant développée par le Pr. Catalán^[11].

Les coefficients a , b , c et d ont été obtenus par minimisation de la variance σ_A (équation III. 3), c'est-à-dire la somme des carrés des différences entre la propriété A calculée grâce à l'équation III. 2 (A_{cal}) et mesurée expérimentalement (A_{exp}), pondérée par le nombre de mesure.

$$\sigma_A^2 = \sum_{N \text{ solvants}} \frac{(A_{cal} - A_{exp})^2}{N} \quad \text{Equation III. 3}$$

Les résultats d'optimisation pour les nombres d'onde $\bar{\nu}_{abs,max}^{exp}$ et $\bar{\nu}_{fluo,max}^{exp}$ sont donnés par les équations suivantes :

$$\bar{\nu}_{abs,max} \text{ (cm}^{-1}\text{)} = 19922 - 767,5 \text{ SP} + 88,3 \text{ SdP} - 63,9 \text{ SA} - 9,4 \text{ SB}$$

$$\bar{\nu}_{fluo,max} \text{ (cm}^{-1}\text{)} = 19732 - 1017,1 \text{ SP} + 27,1 \text{ SdP} - 120,5 \text{ SA} + 64,2 \text{ SB}$$

$$D_{Stokes} \text{ (cm}^{-1}\text{)} = 225 - 195,5 \text{ SP} + 34,4 \text{ SdP} - 53,3 \text{ SA} - 42,4 \text{ SB}$$

La variance vaut respectivement 44, 64, 180 cm^{-2} pour $\bar{\nu}_{abs,max}^{exp}$, $\bar{\nu}_{fluo,max}^{exp}$ et D_{Stokes} soit des écarts types respectifs de 7, 8 et 13 cm^{-1} . Les calculs d'optimisation des coefficients donnent également une longueur d'onde de 502 nm (19922 cm^{-1}) pour l'absorption et 507 nm (19732 cm^{-1}) pour l'émission de fluorescence en phase gaz. Ces valeurs sont situées vers de plus faibles longueurs d'onde par rapport à celles mesurées en solution, ce qui est cohérent

avec la nature stabilisante des interactions entre le solvant et l'état excité du soluté **AdBdy**, absentes en phase gaz.

La fiabilité des calculs a été par ailleurs évaluée par l'ajustement linéaire du tracé de A_{exp} en fonction de A_{cal} . La régression linéaire donne une droite d'équation $y = x$ avec des coefficients de corrélation r^2 tout à fait acceptables de 0,9803 pour $\bar{\nu}_{\text{abs,max}}^{\text{exp}}$ et 0,9829 pour $\bar{\nu}_{\text{flu,max}}^{\text{exp}}$, mais seulement de 0,62 pour le déplacement de Stokes (figure III. 6).

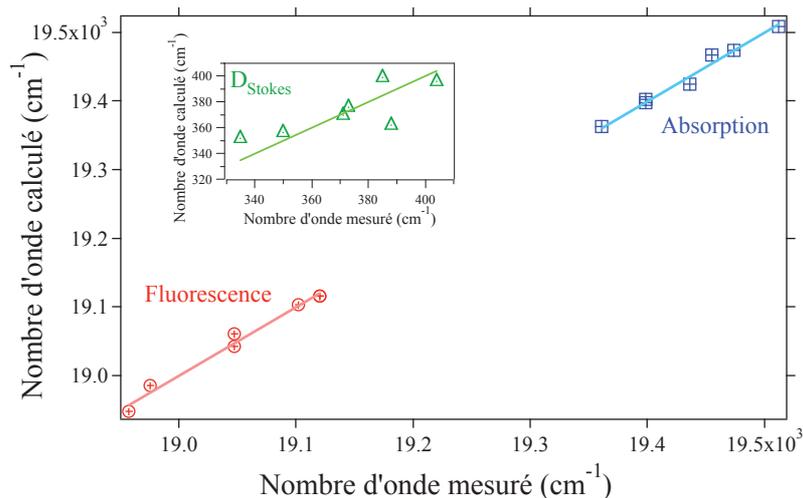


Figure III. 6 – Evaluation de la fiabilité du modèle d'étude du solvatochromisme. Tracé du nombre d'onde calculé par le modèle en fonction du nombre d'onde mesuré pour l'absorption (courbe en bleu), la fluorescence (courbe en rouge) et pour le déplacement de Stokes D_{Stokes} (courbe en vert dans l'encart).

En ce qui concerne les nombres d'onde maxima d'absorption et de fluorescence, l'analyse des coefficients a , b , c et d montre que le solvatochromisme du dérivé **AdBdy** est essentiellement dominé par les interactions non spécifiques, et plus particulièrement par la polarisabilité du solvant (coefficient a prédominant pour les deux propriétés étudiées). Bien que l'application du modèle au déplacement de Stokes soit moins satisfaisante, le coefficient du caractère de polarisabilité reste néanmoins le plus important. Cette conclusion est similaire à celle trouvée par le groupe du Pr. Catalán pour le dérivé du BODIPY commercial PM567^[11].

Cette étude de solvatochromisme a permis d'apporter un élément de réponse supplémentaire aux différences précédemment observées pour le rendement quantique et la durée de vie de fluorescence. Outre l'effet de la viscosité, la polarisabilité du solvant peut également intervenir. L'effet du solvant reste cependant faible, ce qui constitue un atout dans la mesure où l'étude de l'agrégation du dérivé **AdBdy** en phase dense sera menée dans différents environnements.

III. Etude de l'agrégation du dérivé AdBdy en film évaporé

III.1. Préparation des films évaporés

Deux films évaporés du dérivé AdBdy ont été préparés en déposant sur une lamelle de verre 40 μL d'une solution du fluorophore à $1,9 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ (notée ①) ou $1,4 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ (notée ②) dans le dichlorométhane. Bien que l'évaporation de la goutte paraisse terminée en moins de 10 minutes, les films obtenus ne sont étudiés qu'environ 30 minutes après le dépôt pour s'assurer d'avoir des films secs. Les spectres d'absorption et de fluorescence acquis à plus de 4h d'intervalle pour une même position sont superposables. Etant donné la grande volatilité du dichlorométhane, l'évaporation complète du solvant est bien atteinte au bout de 30 minutes et justifie la non nécessité d'un séchage du film à l'étuve.

III.2. Epaisseur des films évaporés

Afin d'atteindre les objectifs de notre étude de l'état solide du dérivé AdBdy, les phases solides doivent être tridimensionnelles, c'est-à-dire constituées de plus d'une couche de molécules. L'épaisseur des films a été mesurée au microscope à force atomique (AFM^a). En raison de la grande hétérogénéité des échantillons, seule une gamme d'épaisseurs a pu être estimée à partir de la mesure en différentes positions des films.

Lorsque la concentration de la solution initiale de préparation est de l'ordre de $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, l'épaisseur du film évaporé est comprise entre 30 et 100 nm. Pour une concentration dix fois plus faible, l'épaisseur est de l'ordre de 15 à 30 nm.

Le nombre de couches moléculaires peut être ensuite estimé à l'aide du diamètre moléculaire du dérivé AdBdy (11 Å), déduit à partir du volume moléculaire calculé^b ($693,06 \text{ \AA}^3$). Les phases solides sont alors approximativement constituées de 3 à 10 couches moléculaires.

III.3. Observation des films évaporés sous microscope

L'échantillon est observé grâce au montage décrit dans la partie expérimentale, (chapitre VI, § I.2.3, page 262) avec un objectif $\times 40$ et un zoom de 1,5.

^a Atomic Force Microscopy en anglais. Les mesures ont été effectuées par Arnaud Brasseur.

^b Calculs effectués par Gilles Clavier.

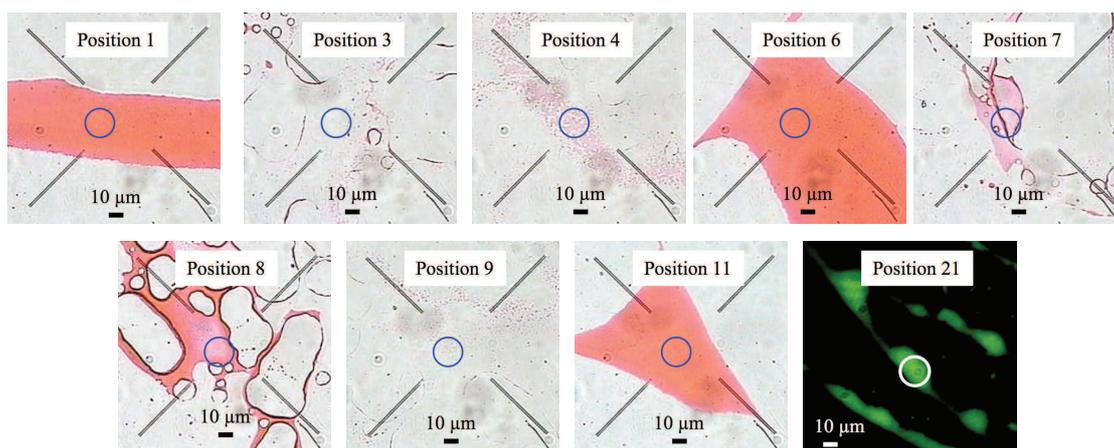


Figure III. 7 – Photographies des différentes zones de matière des films évaporés du dérivé **AdBdy**, en transmission pour les **positions 1→11** (obtenues avec la solution ① du dérivé **AdBdy** à $1,9 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) et en fluorescence (excitation à 460 nm) pour la **position 21** (obtenue avec la solution ② du dérivé **AdBdy** à $1,4 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$). Les cercles en bleu/ blanc correspondent à la zone de collection de la fibre optique ; leur rayon a été multiplié par 4 par rapport à la valeur réelle.

Les photographies^a de la figure III. 7 donnent une image en transmission (à l'exception de la **position 21**) des différentes zones de matière observées dans les échantillons. Les **positions 1→11** viennent du film préparé à partir de la solution ① à $1,9 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, soit environ 10 fois plus concentrée que la solution ② ayant servi à préparer le film évaporé donnant lieu à la **position 21**. La photographie de cette dernière position a été prise en fluorescence (excitation à 460 nm) en raison de sa trop faible absorbance par rapport à la sensibilité de la caméra utilisée.

Les films évaporés sont hétérogènes, comme attendu d'une telle méthode de préparation. Il est alors possible d'étudier les caractéristiques spectroscopiques du fluorophore à différentes concentrations de matière en phase solide.

III.4. Mise en évidence du caractère amorphe des films évaporés

Afin de déterminer le caractère amorphe ou cristallin des films évaporés préparés, des spectres d'absorption à différentes polarisations de la lumière incidente ont été mesurés pour les zones de matière les plus récurrentes. Les deux polarisations étudiées de la lumière blanche, notée EO et NS sur la figure III. 8, sont obtenues avec un polariseur directement fixé

^a Les photographies sont prises avec une caméra couleur de marque SONY MODEL NO.SSC.DC58AP Color Vide Camera.

sur la lampe et contrôlées par un film laminé polarisant linéaire^a. La position du polariseur est en effet vérifiée par une transmission de lumière nulle à travers le film polarisant placé après le polariseur et orienté dans la direction perpendiculaire.

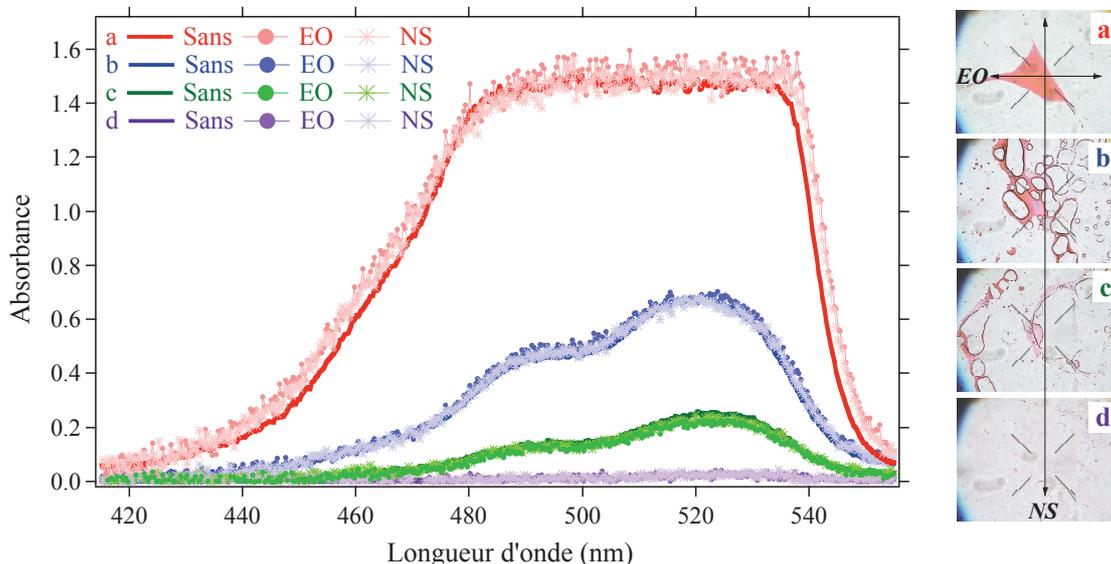


Figure III. 8 – Spectres d'absorption du film évaporé préparé avec la solution ① à $1,9 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ acquis sans polarisation de la lumière blanche incidente (courbes en trait continu), avec les polarisations EO (courbes en trait continu marquées \bullet) et NS (courbes en trait continu marquées \ast). Les photographies des différentes positions étudiées sont données à droite.

Les trois spectres obtenus en l'absence de polarisation de la lumière blanche et avec les deux polarisations perpendiculaires EO et NS sont superposés pour chacune des 4 positions représentatives du film évaporé. La phase solide obtenue par évaporation du solvant sur lamelle de verre est par conséquent amorphe. Une mesure en *polariseurs croisés* permettrait de confirmer ce résultat. Cette expérience consiste à exciter l'échantillon en lumière polarisée et à détecter dans la direction perpendiculaire. L'absence de modification du spectre d'absorption par rapport à la configuration sans polariseur met alors en évidence le caractère amorphe de la phase étudiée.

L'écèlement de la bande d'absorption de la position a (courbes en rouge/rose) est dû à la trop grande absorbance de la phase solide correspondante : le signal observé provient de la lumière parasite (de la lampe blanche ou de la lumière ambiante) se propageant en hors

^a Filtre polariseur-dichroïque dont la transmission se situe dans la gamme de 413 nm au proche IR, fabriqué par Edmund Optics.

champ mais diffusée vers la fibre optique par des poussières présentes dans le dispositif de microscopie.

La phase solide (et plus généralement phase dense) amorphe d'un fluorophore est très intéressante à étudier car elle présente toutes les formes d'interactions intermoléculaires. Son obtention est de plus extrêmement reproductible.

III.5. Etude d'un film évaporé de faible épaisseur

Les films évaporés ont été étudiés en différentes positions afin d'obtenir une bonne statistique sur les propriétés spectroscopiques du dérivé AdBdy à l'état solide, en film évaporé. Les positions de la figure III. 7 et d'autres présentant un aspect similaire ont été étudiées en absorption et en fluorescence résolue ou non en temps. Les spectres de fluorescence sont acquis avec une diode émettant à 460 nm tandis que les images de fluorescence résolue en temps sont obtenues en excitant l'échantillon à 515 nm grâce au laser t-pulse 200 Amplitude.

La ligne de base des spectres d'absorption est mesurée sur une lamelle de verre vierge et les spectres de fluorescence ont été corrigés de la réabsorption selon la formule de l'équation III. 4^a ainsi que de la sensibilité du détecteur du spectrophotomètre^b.

$$I_f(\lambda) = \left(\frac{A(\lambda_{exc}) + A(\lambda)}{A(\lambda_{exc})} \right) \left(\frac{1 - 10^{-A(\lambda_{exc})}}{1 - 10^{-A(\lambda_{exc}) - A(\lambda)}} \right) I_{f,exp}(\lambda) \quad \text{Equation III. 4}$$

où $I_f(\lambda)$ est le spectre de fluorescence corrigé de la réabsorption par rapport au spectre expérimental $I_{f,exp}(\lambda)$, $A(\lambda)$ est le spectre d'absorption de la même position et $A(\lambda_{exc})$ est l'absorbance à la longueur d'onde d'excitation.

Toutes les positions étudiées ont été choisies de telle sorte que l'étendue de la phase solide soit plus grande que la surface de collecte de la fibre optique reliée au spectrophotomètre. Le spectre d'absorption d'une zone de matière peut en effet être biaisé s'il résulte d'un signal moyenné sur la zone de matière en question et une zone vide.

III.5.1. Spectres d'absorption et d'émission de fluorescence

La **position 21** est la moins absorbante observée pour les deux films évaporés préparés. D'après les spectres reportés sur la figure III. 9, le signal d'absorption est très faible,

^a La dénormalisation est donnée dans la partie expérimentale (chapitre VI, § II.3, page 273).

^b Voir la courbe de sensibilité du détecteur dans la partie expérimentale (chapitre VI, § I.2.3.d, page 264).

dans la limite de détection du spectrophotomètre (0,003) tandis que l'émission de fluorescence, bien que très bruitée, présente un maximum autour de 526 nm, avec une largeur de bande d'environ 1000 cm^{-1} . Ces caractéristiques sont similaires à celles du fluorophore dans la solution de PMMA à 41,3% en masse dans le toluène (voir tableau III. 3, page 98).

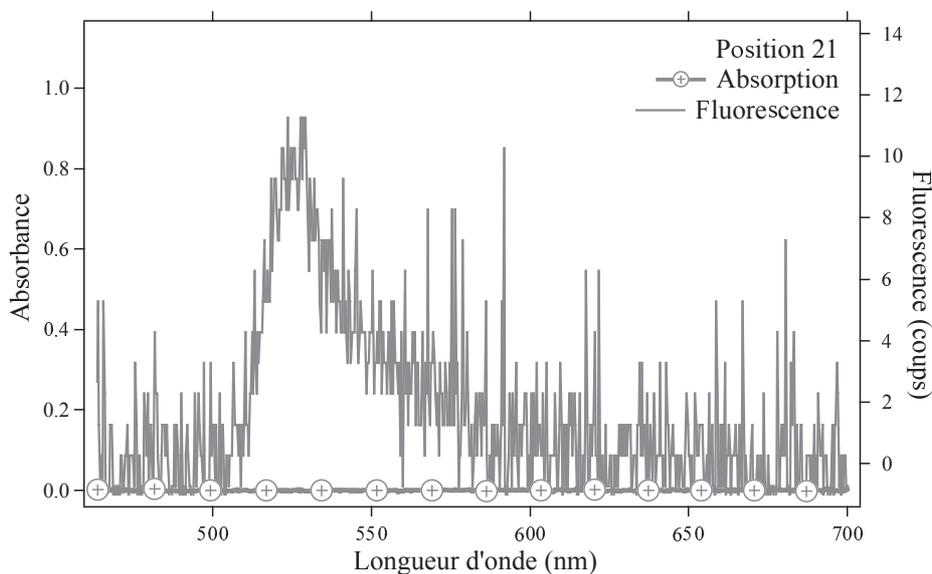


Figure III. 9 – Spectres d'absorption et de fluorescence de **la position 21**, du film évaporé préparé à partir de la solution Q d'AdBdy à $1,4 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$. La longueur d'onde d'excitation est 460 nm.

Les résultats précédents indiqueraient des interactions intermoléculaires nulles ou très faibles dans la phase solide étudiée. Cette conclusion n'est cependant pas complètement concordante avec la mesure de l'imagerie de fluorescence résolue en temps.

III.5.2. Analyse des images de fluorescence résolue en temps

La fluorescence résolue en temps^{a, [12], [13]} des films évaporés du dérivé AdBdy a été étudiée avec un montage de microscope plein champ. Le dispositif de détection utilisé, appelé Q_A , permet d'acquérir des images en intensité (image brute) et en durée de vie de fluorescence (appelée par la suite image FLIM^b). Un traitement informatique postérieur à l'acquisition expérimentale permet d'obtenir une image dite « aquarelle » qui combine les données de l'intensité de fluorescence (traduite par une différence de brillance sur l'image brute acquise) et de la durée de vie (traduite par une échelle de couleurs). Un exemple d'une

^a Voir la partie expérimentale pour les détails techniques (chapitre VI, § I.2.3, page 260).

^b Fluorescence Lifetime Imaging en anglais.

image brute (a), d'une image de durée de vie (b) et d'une image *aquarelle* (c) est donné sur la figure III.10.

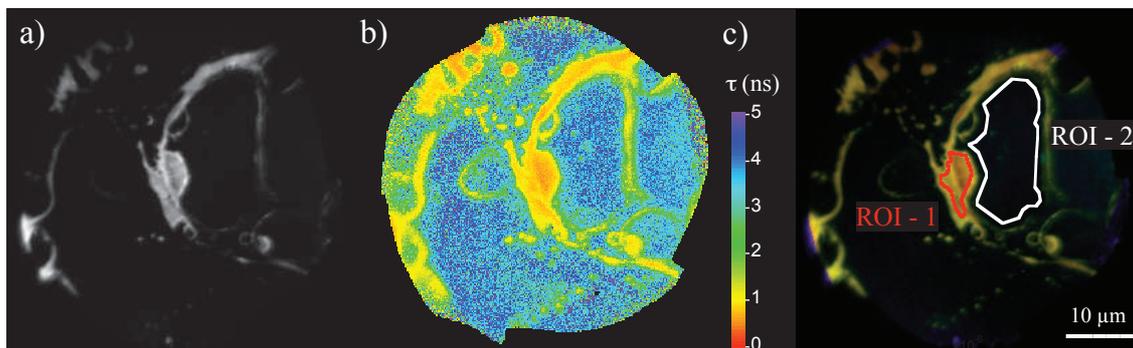


Figure III. 10 – Exemple de données acquises avec le dispositif du Q_A : a) image brute ; b) image en durée de vie de fluorescence ; c) image aquarelle. Les contours en rouge et en blanc sur l'image (c) représentent des régions d'intérêt (ROI) définis.

La surface de l'échantillon vue par le Q_A est égale à $3,6 \text{ nm}^2$, c'est-à-dire bien plus grande que la surface collectée par la fibre optique du spectrophotomètre. Le déclin de fluorescence extrait de l'ensemble de l'image vue par le détecteur Q_A sera appelé déclin « global » de fluorescence, par opposition au déclin défini sur une région d'intérêt particulière de l'image, encore appelée ROI (Region Of Interest en anglais).

L'intensité de fluorescence des échantillons ne présente pas de baisse significative à la fin de l'acquisition des images FLIM. Le photoblanchiment est par conséquent négligeable.

Le déclin de fluorescence de la zone de matière est obtenu à partir de la ROI définie sur l'*image aquarelle* de la **position 21** (voir figure III. 11). D'après la conclusion précédente, la phase solide devrait émettre selon une loi mono-exponentielle, avec une durée de vie similaire à celle trouvée en solution. L'ajustement du déclin expérimental par une fonction mono-exponentielle donne cependant un χ^2 de seulement 1,5 pour une durée de vie de 4,5 ns. Le modèle bi-exponentiel est plus satisfaisant, avec un χ^2 de 1,08. La durée de vie majoritaire à 68% de la ROI est égale à 5,0 ns et est comparable à la valeur de 4,7 ns mesurée dans S_{PMMA} . Par conséquent, seulement environ deux tiers des molécules n'interagissent pas entre elles. La deuxième durée de vie, égale à 2,8 ns, indique un début d'agrégation moléculaire, pour environ un tiers des molécules. Les agrégats formés peuvent être soit de type J, dont la durée de vie de fluorescence correspondrait à 2,8 ns trouvé, soit de type H dont la proximité avec les monomères conduirait à une extinction partielle de la fluorescence de ces derniers.

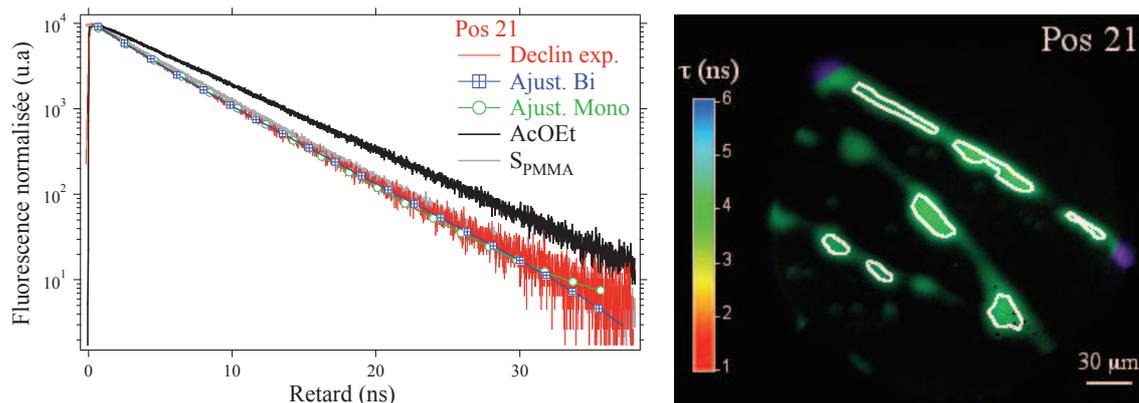


Figure III. 11 – Déclins de fluorescence normalisés (à gauche) de la ROI définie pour la **position 21**, représentée par les contours en blanc sur l'image de fluorescence résolue en temps (à droite). L'échelle de couleur donne la durée de vie de fluorescence tandis que la brillance donne l'intensité de fluorescence de l'image. La longueur d'onde d'excitation est 515 nm pour le film évaporé et 495 nm pour les déclins acquis en solution.

III.6. Etude d'un film évaporé épais

III.6.1. Déplacement du maximum d'absorption

Lorsque le film évaporé est préparé à partir d'une solution du dérivé **AdBdy** d'environ 10 fois plus concentrée que la première, les phases solides sont plus épaisses, présentant des absorbances maximales allant de 0,022 jusqu'à la limite de saturation du spectrophotomètre. Les spectres mesurés sont donnés sur les figures III. 12 et III. 13. Les spectres des zones d'absorbances similaires ne sont pas représentés. Les caractéristiques spectroscopiques de toutes les positions étudiées sont résumées dans le tableau III. 5.

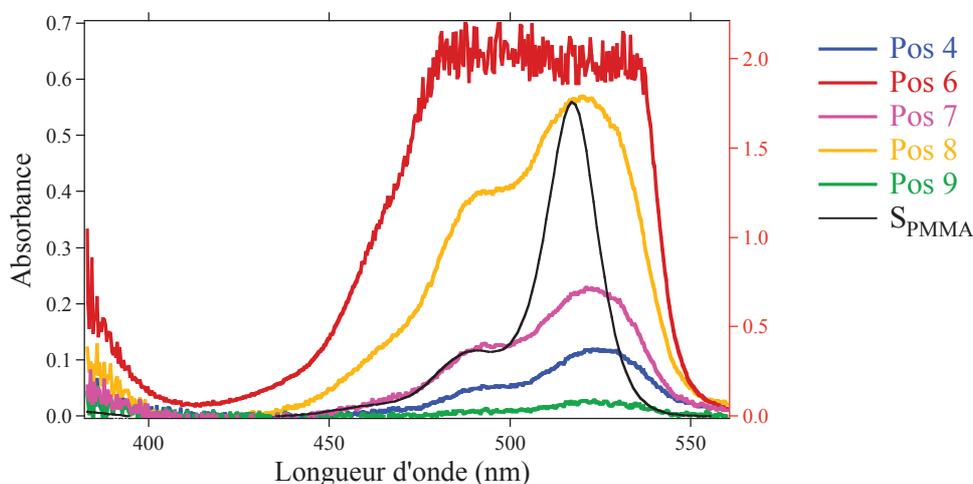


Figure III. 12 – Spectres normalisés de différentes positions du film évaporé du dérivé **AdBdy**.

Position	$\lambda_{\text{abs, max}}$ ± 1 (nm)	A_{max}	$\Delta_{1/2}^{\text{abs}}$ ± 27 (cm ⁻¹)	$\lambda_{\text{fluo, max}}$ ± 1 (nm)	$\Delta_{1/2}^{\text{fluo}}$ ± 24 (cm ⁻¹)	D_{Stokes} ± 72 (cm ⁻¹)
21	–	≈ 0	–	≈ 527	≈ 1000	–
1	–	sat.	–	539	629	–
3	522	0,022	1390	538	755	560
4	524	0,12	1287	537	673	460
6	–	sat.	–	540	742	–
7	522	0,22	1892	539	741	585
8	520	0,57	2207	540	794	710
9	522	0,025	1156	537	758	549
11	–	sat.	–	540	639	–
S _{PMMA}	517 ^a		656 ^b	526 ^c	824 ^d	331 ^e

Tableau III. 5 : Caractéristiques spectroscopiques des différentes positions étudiées du film évaporé du dérivé AdBdy. L'absorbance est saturée (sat.) pour les **positions 1, 6 et 11**, reportées en rouge. Les **positions 3 et 9**, marquées en vert, ont des absorbances similaires. a : $\pm 0,5$ nm ; b : ± 38 nm ; c : $\pm 0,25$ nm ; d : ± 18 cm⁻¹ ; e : ± 19 cm⁻¹.

Malgré la grande variation des quantités locales de matière, le maximum d'absorption des **positions 1→11** ne varie que dans une gamme étroite de longueur d'onde, allant de 520 nm (**position 3**) à 524 nm (**position 8**).

III.6.2. Elargissement inégal de la bande d'absorption

La plus remarquable différence par rapport à la molécule en solution est l'élargissement de la bande d'absorption, passant de 656 cm⁻¹ (dans S_{PMMA}) à environ 1200 cm⁻¹ pour les **positions 3, 4, 9** et 2000 cm⁻¹ pour les positions restantes, soit un élargissement de deux à trois fois plus important. Ce résultat témoigne de la présence très probable d'une agrégation moléculaire dans la phase solide des positions étudiées. La figure III. 12 montre que cet élargissement est d'autant plus important dans la gamme de longueurs d'onde plus énergétiques par rapport au spectre en solution que l'absorbance de la position est élevée. Il reste en revanche constant dans la gamme de longueurs d'onde moins énergétiques. Le rapport de l'absorbance de l'épaule vers 488 nm (A_{488}) et de l'absorbance maximale (A_{Max}) augmente en effet avec cette dernière, tandis que celui de l'absorbance à 534 nm (A_{534}) et A_{Max} reste relativement constant (voir tableau III. 6). Le choix des longueurs d'onde 488 et 534 nm sera complètement justifié dans l'étude des films de PMMA dopés en AdBdy. Les rapports A_{488}/A_{Max} et A_{534}/A_{Max} peuvent être considérés comme indicateurs des concentrations des agrégats de type H et J, respectivement, à ce stade de l'analyse.

L'évolution inégale de l'élargissement de la bande d'absorption indique un changement de la nature des agrégats formés lorsque la phase solide devient plus épaisse. Une

augmentation du degré d'agrégation, c'est-à-dire du nombre de molécules dans un même type d'agrégat, correspondrait en effet à une évolution similaire de l'élargissement dans ces deux gammes de longueurs d'onde. Bien que les agrégats de type J semblent être en plus grande concentration que les agrégats de type H (A_{534}/A_{488} toujours supérieur à 1), la formation de ces derniers est favorisée lorsque A_{Max} augmente.

Position	A_{Max}	A_{488}/A_{Max}	A_{534}/A_{Max}	A_{534}/A_{488}
3	0,02	0,40	0,73	1,83
9	0,02	0,29	0,72	2,48
4	0,12	0,38	0,79	2,08
7	0,22	0,50	0,72	1,44
8	0,57	0,67	0,71	1,06

Tableau III. 6 – Evolution des rapports d'absorbances A_{488}/A_{Max} et A_{534}/A_{Max} avec l'absorbance maximale A_{Max} des différentes positions étudiées. A_{488} et A_{534} sont respectivement les absorbances à 488 nm et 534 nm.

III.6.3. Evolution de la bande de fluorescence

En revanche, la fluorescence n'est que très faiblement affectée par l'augmentation de l'épaisseur de la phase solide puisque le maximum d'émission est situé entre 538 et 539 nm, dans la limite des incertitudes de mesure. L'étroitesse de la bande d'émission est cohérente avec la nature J des agrégats responsables de la fluorescence. La largeur à mi-hauteur mesurée est comprise entre environ 600 et 800 cm^{-1} , soit plus faible ou du même ordre de grandeur que pour le fluorophore en solution.

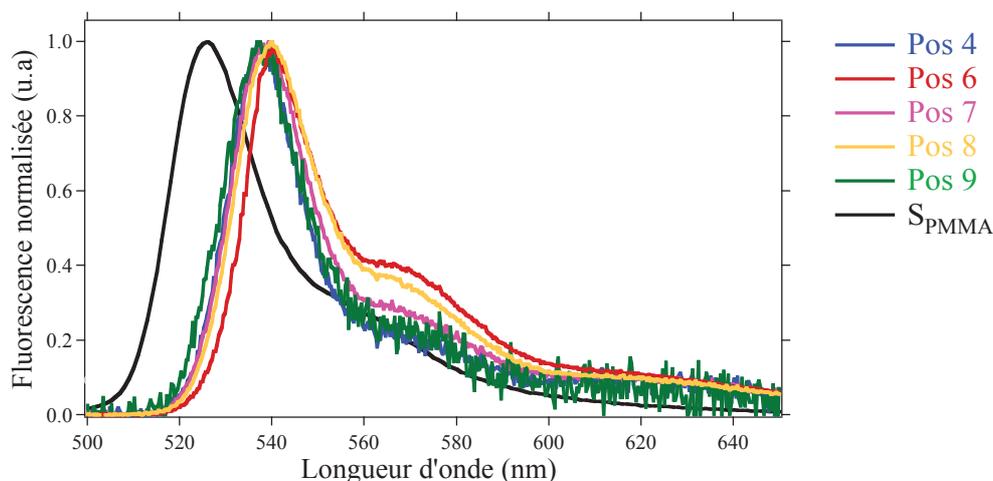


Figure III. 13 – Spectres de fluorescence normalisés pris en différentes positions du film évaporé du dérivé AdBdy. La longueur d'onde d'excitation est 460 nm.

Bien que les agrégats H ne soient pas émissifs, leur présence constitue des pièges potentiels de l'énergie d'excitation. Cette cause d'extinction de fluorescence peut être perçue au travers des analyses de durées de vie de fluorescence, présentées ci-dessous.

III.6.4. Imagerie de fluorescence résolue en temps

III.6.4.a. Ajustement des déclins de fluorescence

Des mesures d'imagerie de fluorescence résolue en temps ont été effectuées pour les **positions 1**→11. Les ROI définies sur les zones de matière sont représentées sur les *images aquarelles* reconstituées à partir des images de fluorescence résolues en temps (figure III. 14). Les déclins de fluorescence des ROI sont superposés sur la figure III. 15.

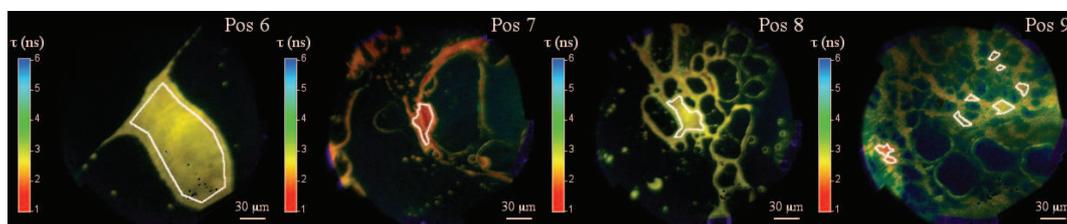


Figure III. 14 – Contours des ROI (ligne en blanc) définies sur les images aquarelles calculées à partir des images de fluorescence résolue en temps. L'échelle de couleur donne la durée de vie de fluorescence tandis que la brillance donne l'intensité de fluorescence de l'image.

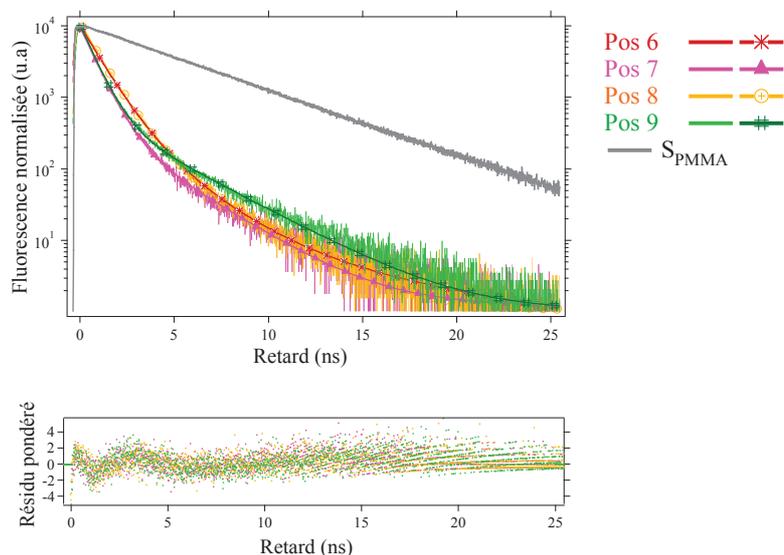


Figure III. 15 – Déclins de fluorescence (en haut) des ROI définies sur les zones de matière pour les différentes positions étudiées du film évaporé préparé avec la solution ① du dérivé AdBdy à $1,9 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ dans le dichlorométhane. Les courbes d'ajustement sont représentées en lignes avec marqueurs. La longueur d'onde d'excitation est 515 nm. Courbes de résidus pondérés (en bas) correspondant aux ajustements effectués.

Bien que les zones de matière ciblées présentent des absorbances différentes de plus d'un ordre de grandeur, les déclins de fluorescence correspondants sont très similaires et présentent la même durée de vie moyenne $\langle \tau \rangle$. Celle-ci est calculée à l'aide de l'équation III. 5 et vaut 1,2 ns pour les **positions 6→9**.

$$\langle \tau \rangle = \frac{\int_0^{\infty} t I(t) dt}{\int_0^{\infty} I(t) dt} \quad \text{Equation III. 5}$$

Les déclins peuvent être ajustés de manière satisfaisante par une fonction bi- ou tri-exponentielle, avec un χ^2 inférieur à 1,2 et des courbes des résidus pondérés (figure III. 15) fluctuant entre environ -2 et 2. L'aspect « hachuré » des résidus aux temps longs (> 10 ns dans notre cas) vient d'un problème de nombre entier du bruit de mesure tandis que l'aspect « ondulé » aux temps courts pourrait provenir d'un défaut du dispositif expérimental dans la mesure où il est présent dans tous les ajustements effectués.

Position	A_{\max}	τ_{majo} (ns)	τ_{mino} (ns)	χ^2	$\langle \tau \rangle$ (ns)
21	≈ 0	5,0 (68%)	2,8 (32%)	1,08	4,5
6	sat.	0,9 (90,4%)	2,1 (9%) 7,0 (0,6%)		1,3
7	0,22	0,74 (95%)	2,6 (5%)	1,06	1,1
8	0,57	0,94 (95%)	2,7 (5%)	1,02	1,3
9	0,025	0,7 (94%)	3,1 (6%)	1,12	1,3

Tableau III. 7 – Durées de vie de fluorescence majoritaire (τ_{majo}) et minoritaire (τ_{mino}) issues des ajustements par une fonction bi-exponentielle des déclins des ROI définies, ainsi que le poids de chacune des durées de vie, donné en pourcentage entre parenthèses – Variance des résidus pondérés χ^2 des ajustements effectués – Durée de vie moyenne $\langle \tau \rangle$ calculée selon l'équation III. 5 – $\lambda_{\text{exc}} = 515 \text{ nm}$.

III.6.4.b. Mise en évidence de deux types d'agrégats

Tous les déclins présentent une durée de vie courte majoritaire autour de 0,8 ns, avec un poids de plus 90%. Quelle que soit la nature des agrégats excités, l'énergie d'excitation relaxerait vers un *même* niveau excité le plus bas en énergie puis serait réémise depuis ce dernier. Cette interprétation peut encore être corroborée par une émission maximale quasiment à la même longueur d'onde pour toutes les positions étudiées, située à 538 – 539 nm. Le déplacement bathochrome observé par rapport à la fluorescence du dérivé **AdBdy** en solution (526 nm dans S_{PMMA}) vient de la stabilisation du niveau excité de l'agrégat par les interactions intermoléculaires.

Les déclin de fluorescence présentent également une deuxième durée de vie, fortement minoritaire, comprise entre 2,1 et 3,1 ns avec un poids inférieur à 10%. La valeur de τ_{mino} augmente lorsque l'absorbance maximale diminue. Elle prend en effet la plus faible valeur (2,1 ns) pour la **position 6**, d'absorbance saturée, puis augmente à 2,7 ns pour les **positions 7 et 8** d'absorbances maximales respectives de 0,22 et 0,57 et atteint finalement 3,1 ns pour la **position 9** ($A_{\text{Max}} = 0,025$). Ces résultats peuvent être interprétés par la présence dans la phase solide de monomères dont l'émission de fluorescence est piégée par les agrégats de type H et J par transfert d'énergie. Nous avons vu précédemment que le taux d'agrégats de type H est d'autant plus faible que la position est moins absorbante. Il en résulte par conséquent une extinction moins efficace de la fluorescence des monomères présents, conduisant à une durée de vie minoritaire plus longue. L'extrapolation de ce raisonnement conduit à la situation de la **position 21** où la durée de vie de fluorescence du monomère devient majoritaire.

L'émission par les monomères n'est cependant pas perceptible dans les spectres de fluorescence de la figure III. 13. Cela peut être dû à une trop faible concentration des monomères (d'autant plus que la position est faiblement absorbante) et explique le caractère fortement minoritaire de la deuxième durée de vie.

III.7. Conclusion de l'étude du dérivé AdBdy en film évaporé

L'étude du dérivé AdBdy en film évaporé nous a permis d'avoir une première esquisse du comportement du fluorophore en phase solide, notamment vis-à-vis de l'agrégation. L'augmentation de l'épaisseur de la phase solide (positions fortement absorbantes des films) conduit à la formation d'agrégats de type J et H. Il en résulte un élargissement de la bande d'absorption et un déplacement bathochrome de la bande de fluorescence dont la largeur est inférieure ou égale à celle du fluorophore en solution. Les phases solides étudiées émettent selon une durée de vie majoritaire à environ 0,8 ns avec un poids de plus de 90% et une durée de vie minoritaire comprise entre 2,1 et 3,1 ns. Cette dernière est d'autant plus longue que la position est faiblement absorbante. Ces résultats s'accordent avec une formation préférentielle des agrégats de type H lorsque la phase solide devient épaisse. Il n'est cependant pas possible de connaître l'épaisseur en chaque position étudiée afin d'en corrélérer la variation avec l'évolution de la nature des agrégats. Les raisonnements suivis jusqu'à présent ne sont basés que sur des rapports d'absorbance.

Afin de pouvoir approfondir cette première étude à l'état solide du dérivé AdBdy, des films de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) ont été préparés avec des taux de dopage

croissants du fluorophore. Cette technique revient à créer différentes phases solides du fluorophore dans lesquelles la distance intermoléculaire peut être modulée. Il est alors possible de suivre l'évolution des propriétés spectroscopiques de la phase solide du fluorophore lorsque les molécules se rapprochent progressivement les unes des autres, par variation de la concentration du dérivé **AdBdy** dans le PMMA.

IV. Etude de l'agrégation du dérivé **AdBdy** en film de PMMA

IV.1. Préparation des films de PMMA dopés en **AdBdy**

Des solutions de PMMA à 1% en masse environ dans le toluène contenant le dérivé **AdBdy** à différentes concentrations ont été préparées selon la procédure décrite dans la partie expérimentale (chapitre VI, § III.1.1, page 278). Les films sont ensuite obtenus par la méthode de dépôt par évaporation sous rotation. Un volume de 40 μ L de chacune des solutions précédentes est déposé sur une lamelle de microscope, placée sur une plate-forme tournant à 3000 tours.min⁻¹ pendant 60 secondes. Les concentrations finales du dérivé **AdBdy** dans les films de PMMA sont données dans le tableau III. 8. La concentration du dérivé **AdBdy** dans les films de PMMA sera notée [AdBdy]_{PMMA} par la suite.

Film	$C^{i,mol/g_{PMMA}}$	$C^{i,g/g_{PMMA}}$	$C^{i,mol/L}$
F16	$3,26 \times 10^{-8}$	$1,89 \times 10^{-5}$	$3,88 \times 10^{-5}$
F15	$3,91 \times 10^{-7}$	$2,26 \times 10^{-4}$	$4,65 \times 10^{-4}$
F14	$1,97 \times 10^{-6}$	$1,14 \times 10^{-3}$	$2,34 \times 10^{-3}$
F13	$4,70 \times 10^{-6}$	$2,72 \times 10^{-3}$	$5,58 \times 10^{-3}$
F12	$5,92 \times 10^{-6}$	$3,42 \times 10^{-3}$	$7,03 \times 10^{-3}$
F11	$7,89 \times 10^{-6}$	$4,57 \times 10^{-3}$	$9,38 \times 10^{-3}$
F10	$9,87 \times 10^{-6}$	$5,71 \times 10^{-3}$	$1,17 \times 10^{-2}$
F9	$1,97 \times 10^{-5}$	$1,14 \times 10^{-2}$	$2,34 \times 10^{-2}$
F8	$3,95 \times 10^{-5}$	$2,28 \times 10^{-2}$	$4,69 \times 10^{-2}$
F7	$5,64 \times 10^{-5}$	$3,26 \times 10^{-2}$	$6,70 \times 10^{-2}$
F6	$7,89 \times 10^{-5}$	$4,57 \times 10^{-2}$	$9,38 \times 10^{-2}$
F5	$2,47 \times 10^{-4}$	$1,43 \times 10^{-1}$	$2,93 \times 10^{-1}$
F4	$4,93 \times 10^{-4}$	$2,85 \times 10^{-1}$	$5,86 \times 10^{-1}$
F3	$6,76 \times 10^{-4}$	$3,91 \times 10^{-1}$	$8,04 \times 10^{-1}$
F2	$9,87 \times 10^{-4}$	$5,71 \times 10^{-1}$	1,17
F1	$8,12 \times 10^{-3}$	4,7	9,60
F0	$> 8,12 \times 10^{-3}$	$> 4,70$	$> 9,6$

Tableau III. 8 – Concentrations du dérivé **AdBdy** dans les films de PMMA, exprimées dans différentes unités.

Les films **F2**→**F16** sont homogènes et présentent une épaisseur variant de 8 à 30 nm^a. Le centre des films est plus fin en raison de la force centrifuge induite par la rotation de la lamelle pendant le dépôt.

Le film **F1** est hétérogène en raison d'une concentration en **AdBdy** supérieure à la limite de solubilité du fluorophore dans le PMMA ($\approx 10^{-2}$ mol.g_{PMMA}⁻¹). Le film **F0** a été préparé à partir d'une solution où le fluorophore a déjà commencé à précipiter car présent en concentration supérieure à sa limite de solubilité dans la solution de PMMA à 1% en masse dans le toluène ($\approx 5,5 \times 10^{-2}$ mol.L⁻¹). La précipitation du fluorophore a donc lieu dans ces deux films et conduit à la présence d'amas de matière comme le montrent les photographies de la figure III. 16. L'hétérogénéité du film **F1** n'est pas visible sur les photographies mais est perceptible à travers le spectre d'absorption, fortement dépendant de la position observée.

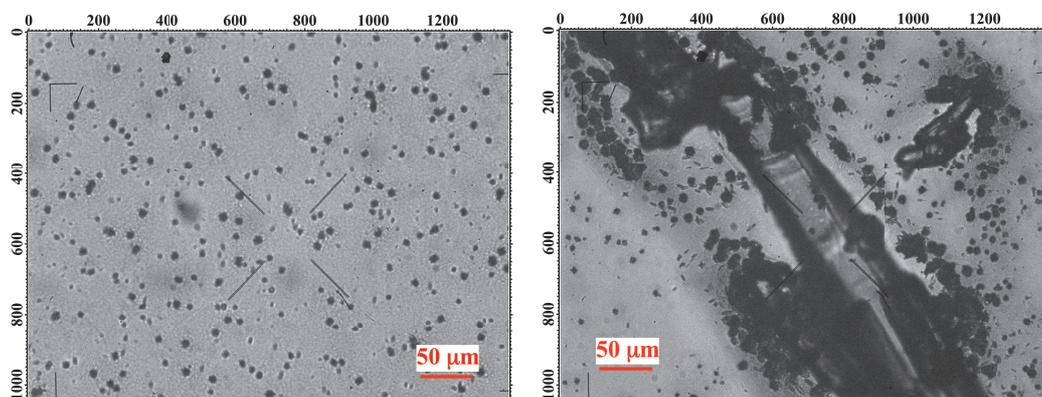


Figure III. 16 – Photographies du film **F0**, positions 1 (gauche) et 3 (droite), prises par la caméra CoolSnap. Les graduations des axes correspondent aux nombres de pixels.

IV.2. Homogénéité des films

L'homogénéité des propriétés spectroscopiques des films **F2**→**F16** est vérifiée par deux méthodes différentes. La première consiste à prendre les spectres d'absorption et de fluorescence en différentes positions du film à l'aide du dispositif de microscopie. Une illustration est donnée sur la figure III. 17 (gauche) avec les films **F2**, **F4** et **F5** à titre d'exemples. Les résultats obtenus montrent que seule l'intensité du signal d'absorption varie d'environ 0,02, les autres propriétés spectroscopiques étant identiques par ailleurs. Ce constat peut être aisément expliqué par la non uniformité de l'épaisseur. Cette fluctuation n'est pas

^a Mesures effectuées en AFM par Arnaud Br`sseau.

gênante pour notre étude spectroscopique car les spectres sont acquis à chaque nouvelle position étudiée.

La deuxième méthode consiste à comparer les spectres d'absorption pris sous microscope et acquis avec un spectrophotomètre d'absorption standard (Cary-5E de Varian). Les surfaces d'observation étant de l'ordre de $1,3 \times 10^{-9} \text{ m}^2$ ^a et 10^{-5} m^2 respectivement, le premier spectre peut alors être considéré comme « localisé » tandis que le deuxième correspond à un spectre « moyenné ». La superposition des deux spectres « localisé » et « moyenné » est une preuve de la bonne homogénéité des propriétés d'absorption dans les films, comme illustré sur la figure III. 17 (droite). Outre une variation de l'absorbance maximale d'environ 0,02, les maxima d'absorption des deux spectres ne diffèrent que de 1 nm, ce qui reste dans la limite des incertitudes de mesures.

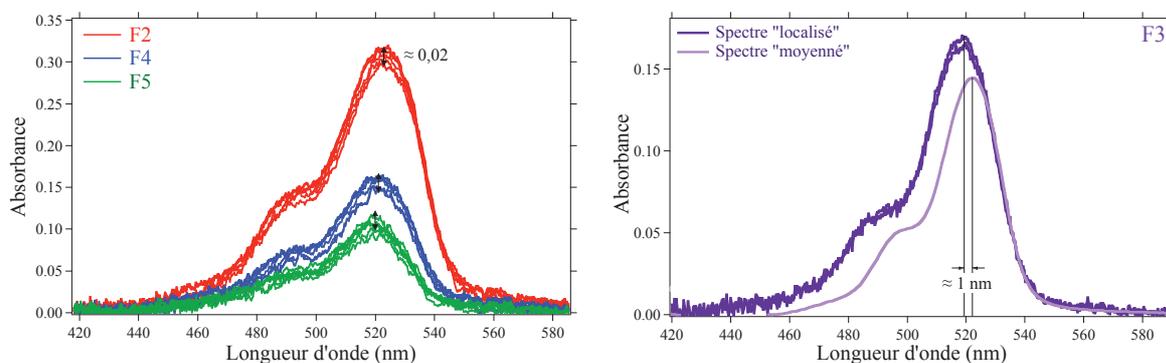


Figure III. 17 – Spectres d'absorption de différentes positions des films **F2**, **F4** et **F5** (gauche) – Superposition des spectres « localisé » et « moyenné » du film **F3** (droite).

Les deux méthodes ont été appliquées en absorption ainsi qu'en fluorescence et conduisent à la même conclusion.

Les films de PMMA dopés en **AdBdy**, abrégés en **AdBdy@PMMA** par la suite, sont des phases condensées concentrées en **AdBdy** de nature différente de la phase solide des films évaporés. Une mobilité lente des fluorophores à l'intérieur de la matrice de polymère (à température ambiante) peut en effet être observée : les films perdent leur homogénéité environ trois ans après leur préparation et présentent des amas de matière à l'instar du film **F0**. Les films sont en revanche stables pendant les trois mois de leur étude.

^a Pour un objectif $\times 10$ et un z de 1,5.

IV.3. Mise en évidence de la formation d'agrégats

Les films AdBdy@PMMA sont étudiés avec un objectif $\times 10$ et un zoom $\times 1,5$. Dans un souci de clarté, les films évaporés étudiés précédemment seront désignés par l'abréviation **FE**.

IV.3.1. Modification des niveaux excités de la phase solide

Les spectres d'absorption des films de PMMA dopés à différentes concentrations en **AdBdy** sont donnés sur la figure III. 18. Les caractéristiques spectroscopiques, regroupées dans le tableau III. 9, ont été déterminées sur des spectres lissés afin de réduire le bruit^a. Pour les concentrations inférieures ou égales à 23 mmol/L (**F9**→**F15**), le signal d'absorption est du même ordre de grandeur que le bruit (0,003), ce qui rend impossible la détermination des propriétés d'absorption correspondantes.

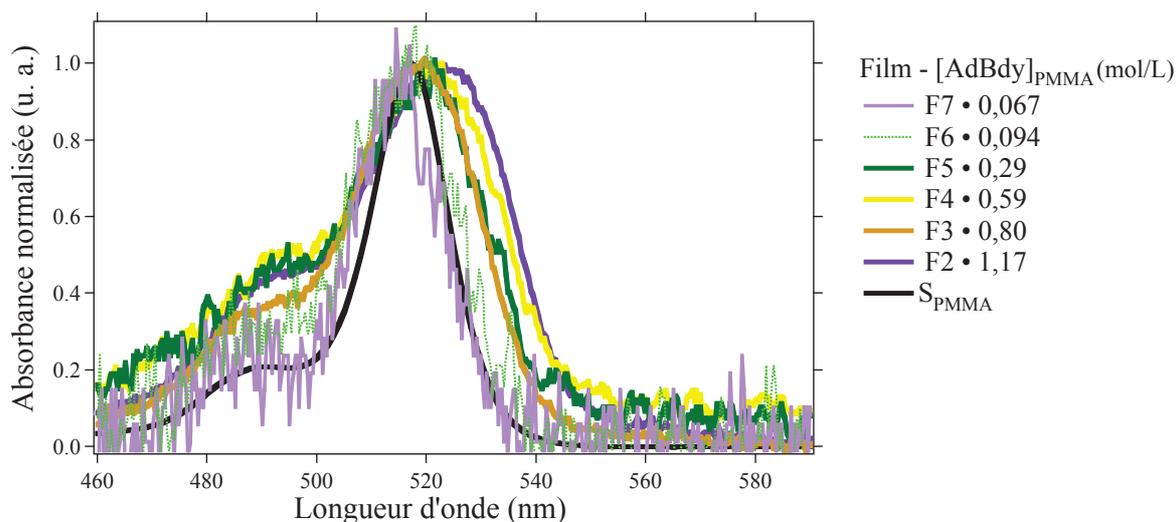


Figure III. 18 – Spectres d'absorption normalisés des films **F7**→**F1**.

Lorsque la concentration du dérivé **AdBdy** en film de polymère augmente de 47 mmol/L (film **F8**) à 1,17 mol/L (film **F2**), la bande d'absorption du film présente un déplacement bathochrome du maximum de 515 nm à 523 nm ainsi qu'un élargissement de la bande, de 810 cm^{-1} jusqu'à environ 1400 cm^{-1} . Ces résultats sont similaires à ceux observés

^a L'opération de lissage utilisée est de type binomial (voir la partie expérimentale pour plus de détails, chapitre VI, § II.3.2.a, page 276).

pour les films évaporés. Lorsque la concentration en **AdBdy** dans les films de PMMA atteint $9,6 \text{ mol.L}^{-1}$, des différences significatives apparaissent dans les spectres d'absorption, représentés sur la figure III. 19. Plusieurs positions ont été étudiées pour les films **F0** et **F1** en raison de leur hétérogénéité. L'ensemble des propriétés spectroscopiques observées pourra alors être corrélé au taux de dopage en fluorophore et ne sera pas fonction d'une position particulière étudiée. Le spectre noté « F0 pos1 » correspondra à la position 1 du film **F0**. Les spectres similaires ne sont pas représentés.

Film i	$C^{i, \text{mol/L}}$	$\lambda_{\text{abs, max}} \pm 1 \text{ (nm)}$	$\Delta_{1/2}^{\text{abs}} \pm 27 \text{ (cm}^{-1}\text{)*}$	$\lambda_{\text{fluo, max}} \pm 1 \text{ (nm)}$	$\Delta_{1/2}^{\text{fluo}} \pm 24 \text{ (cm}^{-1}\text{)*}$	$D_{\text{Stokes}} \pm 72 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$
S_{PMMA}	–	517 ^a	656 ^b	526 ^c	824 ^d	331 ^e
F15	4,70E-04	–	–	527	1131	–
F14	2,30E-03	–	–	527	1018	–
F13	5,60E-03	–	–	527	1007	–
F12	7,00E-03	–	–	527	1015	–
F11	9,40E-03	–	–	528	1027	–
F10	1,20E-02	–	–	528	1027	–
F9	2,30E-02	–	–	530	941	–
F8	4,70E-02	516	810	530	928	514
F7	6,70E-02	515	744	529	964	503
F6	9,40E-02	518	901	531	813	498
F5	2,90E-01	520	1242	535	706	516
F4	5,90E-01	522	1232	536	655	501
F3	8,00E-01	519	1094	535	755	555
F2	1,2	523	1343	537	650	511
F1 pos1	9,6	534	2255	539	468	170
F1 pos3	9,6	528	1544	538	659	370
F0 pos1	> 9,6	521	2215	540	–*	684
F0 pos3	> 9,6	521	3207	544	–*	778
F0 pos4	> 9,6	521	2336	544	–*	803

Tableau III. 9 – Caractéristiques spectroscopiques des films de PMMA dopés en **AdBdy** à différentes concentrations. Les spectres de fluorescence sont acquis avec une longueur d'onde d'excitation égale à 488 nm. Les cases vides sont dues à de trop faibles signaux par rapport à la limite de détection du spectrophotomètre (**F15**→**F9**) ou bien à une mauvaise résolution spectrale des bandes du spectre (**F0**) – a : $\pm 0,5 \text{ nm}$; b : $\pm 38 \text{ nm}$; c : $\pm 0,25 \text{ nm}$; d : $\pm 18 \text{ cm}^{-1}$; e : $\pm 19 \text{ cm}^{-1}$.

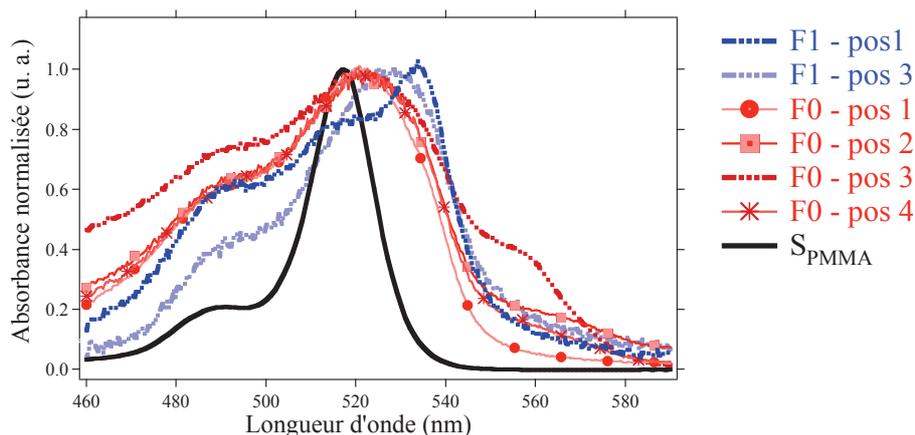


Figure III. 19 – Spectres d'absorption normalisés des films **F0** et **F1**.

Les caractéristiques d'absorption de la position 3 du film **F1** ressemblent davantage à celles de la série des films **F8**→**F2**. La concentration du dérivé **AdBdy** en cette position est très probablement inférieure à la valeur théorique de $9,6 \text{ mol.L}^{-1}$, en raison de l'hétérogénéité du film **F1**. Pour les positions restantes, le maximum d'absorption du dérivé **AdBdy** dans les films **F0** et **F1** est décalé jusqu'à 534 nm, soit un déplacement bathochrome d'environ 11 nm par rapport aux films précédents et 17 nm par rapport au monomère en solution. Ce changement est bien plus important que ceux observés dans les films évaporés du dérivé **AdBdy** où le maximum d'absorption le moins énergétique est situé à 524 nm (**FE position 8**). L'élargissement de la bande d'absorption devient également plus important, atteignant la gamme de $2000 - 3000 \text{ cm}^{-1}$, et s'accompagne de l'apparition d'épaulements marqués, situés vers 557 nm et 490 nm (film **F0 position 3** par exemple).

Compte tenu de l'amplitude des variations, ces observations ne peuvent être expliquées par le solvatochromisme (voir § II. 2, page 97) et mettent en évidence la formation des agrégats du dérivé **AdBdy** dans les films de PMMA lorsque la concentration du fluorophore augmente. La bande d'absorption s'élargissant de part et d'autre du maximum d'absorption du monomère, les agrégats formés présentent par conséquent des niveaux excités à la fois plus haut et plus bas en énergie par rapport au monomère. D'après la théorie de l'exciton, développée dans le chapitre II du manuscrit, il se forme très probablement des agrégats de type H et J.

L'élargissement toujours croissant de la bande d'absorption implique que la population de ces agrégats augmente de manière monotone avec $[\text{AdBdy}]_{\text{PMMA}}$. La population maximale des agrégats de type J est probablement atteinte pour la position 1 (la plus concentrée) du film **F1**, dont le maximum d'absorption présente le déplacement bathochrome le plus important. Lorsque la précipitation du dérivé **AdBdy** dans le PMMA devient plus

importante, à l'image de la position 3 du film **F0** (voir figure III. 7, page 102), il se forme un deuxième agrégat de type J, d'ordre plus élevé, dont le maximum d'absorption se situerait vers 557 nm. L'augmentation de l'ordre des agrégats avec le taux de dopage d'un fluorophore dans un matériau n'est pas rare et a déjà été observée pour d'autres colorants tels que la rhodamine 6G dopée dans des films d'argile par exemple^[14].

IV.3.2. Déplacement bathochrome de l'émission de fluorescence

La modification des niveaux excités mise en évidence par les spectres d'absorption entraîne inévitablement des changements dans l'émission de fluorescence des films AdBdy@PMMA.

Les spectres de fluorescence ont été mesurés en excitant les films avec un laser argon à 488 nm, puis corrigés de la réabsorption selon l'équation III. 4 ainsi que de la sensibilité du détecteur du spectrophotomètre. Les spectres de fluorescence des films **F15**→**F8**, quasiment superposables à celui du film **F7**, ne sont pas représentés sur la figure III. 20.

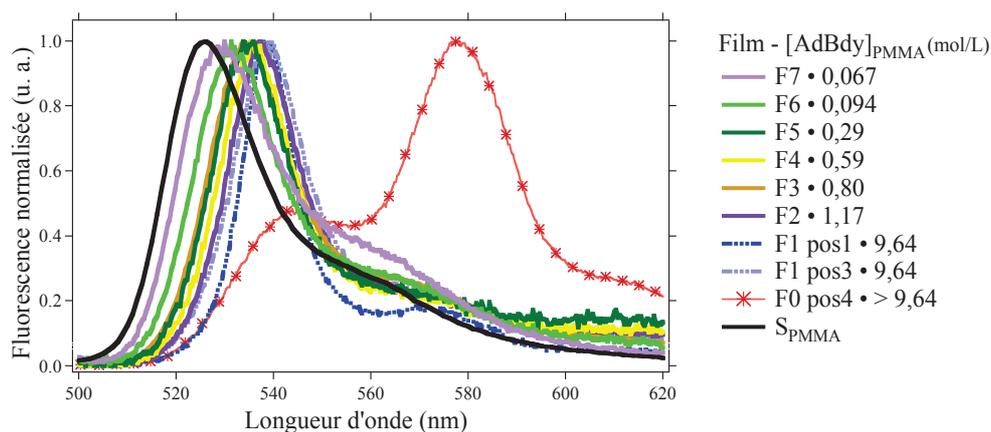


Figure III. 20 – Spectres de fluorescence normalisés des films de polymère dopés en AdBdy. La longueur d'onde d'excitation est 488 nm.

De même qu'en absorption, le maximum d'émission de fluorescence se déplace vers de plus grandes longueurs d'onde lorsque [AdBdy]_{PMMA} augmente. En deçà de la concentration de 1,17 mol.L⁻¹, c'est-à-dire pour les films **F15**→**F2**, le spectre de fluorescence se présente sous la forme d'une bande unique dont le maximum augmente de 527 à 537 nm et dont la largeur à mi-hauteur diminue quasiment de moitié, en passant de 1100 cm⁻¹ à 650 cm⁻¹ environ. Le déplacement bathochrome observé ainsi que le rétrécissement de la bande de fluorescence confirment d'une part la formation des agrégats de type J, par ailleurs responsables de l'émission, et montrent d'autre part que le niveau excité depuis lequel la fluorescence est émise est d'autant abaissé en énergie que la concentration du fluorophore est

importante dans les films de PMMA. Ces résultats peuvent être interprétés par la combinaison d'une croissance de la taille des agrégats de type J (augmentation du degré d'agrégation), d'une évolution structurale des agrégats s'accompagnant d'une augmentation de l'énergie d'interaction intermoléculaire et enfin d'un effet de solvatochromisme. Il n'est pas possible de trancher parmi ces interprétations ou d'en évaluer les poids relatifs à ce stade de notre étude.

Lorsque $[\text{AdBdy}]_{\text{PMMA}}$ atteint $9,6 \text{ mol.L}^{-1}$, les spectres de fluorescence présentent deux bandes distinctes dont les maxima se situent entre $540 - 544 \text{ nm}$ pour la première (notée $I_{\text{max},1}$) et $574 - 578 \text{ nm}$ pour la deuxième (notée $I_{\text{max},2}$). Les spectres de la figure III. 21 montrent que la deuxième émission n'apparaît de manière significative que pour les positions du film **F0** où la précipitation du dérivé **AdBdy** est la plus importante.

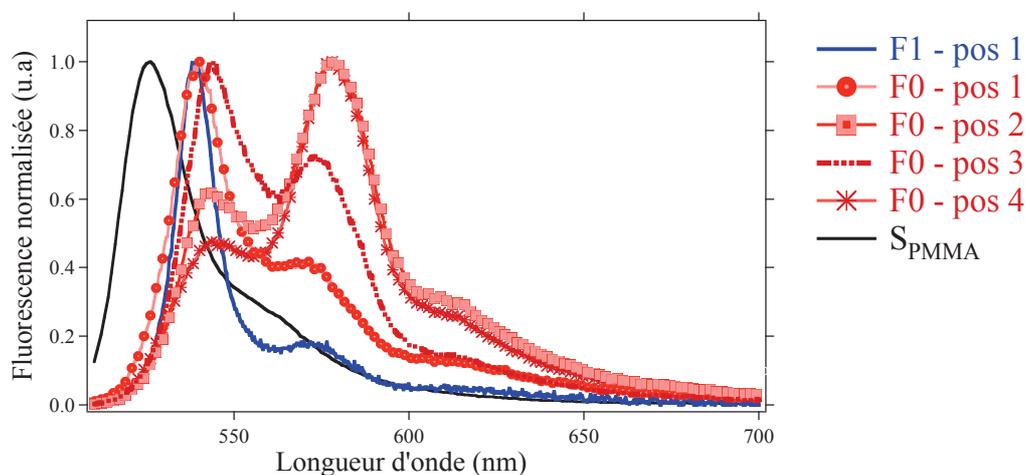


Figure III. 21 – Spectres de fluorescence normalisés des films **F0** et **F1**. La longueur d'onde d'excitation est à 488 nm .

L'analyse précédente des spectres d'absorption a montré la présence en concentration non négligeable d'un éventuel deuxième agrégat de type J dans le film **F0**, dont le maximum d'absorption se situerait vers 557 nm . Il serait par conséquent naturel d'attribuer la deuxième bande de fluorescence au nouvel agrégat formé.

Film	A_{557}/A_{max}	$I_{\text{max},2}/I_{\text{max},1}$
F1 pos 1	0,14	0,18
F0 pos 1	0,061	0,42
F0 pos 2	0,21	1,6
F0 pos 3	0,39	0,73
F0 pos 4	0,16	2,1

Tableau III. 10 – Corrélation entre le rapport des intensités des bandes de fluorescence $I_{\text{max},2}/I_{\text{max},1}$ avec l'absorbance à 557 nm normalisée à l'absorbance maximale de la position étudiée, notée A_{557}/A_{max} .

La corrélation entre le rapport des intensités $I_{\max,2}/I_{\max,1}$ avec l'absorbance à 557 nm normalisée à l'absorbance maximale (A_{557}/A_{\max}) échoue cependant à démontrer ce constat. Le coefficient de corrélation de l'ajustement linéaire du tracé de $I_{\max,2}/I_{\max,1}$ en fonction de A_{557}/A_{\max} est en effet de 0,01.

En effet, la position 3 du film **F0**, la plus absorbante à 577 nm, ne présente pas le plus grand rapport $I_{\max,2}/I_{\max,1}$, comme attendu. Il n'apparaît de plus aucune tendance immédiate entre les deux rapports $I_{\max,2}/I_{\max,1}$ et A_{557}/A_{\max} . L'interprétation de la deuxième bande de fluorescence n'est par conséquent pas simple et n'est pas encore maîtrisée pour le moment.

Les agrégats de type H, dont la présence modifie les signaux d'absorption, ne transparaissent pas en revanche dans les spectres de fluorescence car ils ne sont pas ou très faiblement émissifs^[15]. Leur présence et par conséquent leur évolution avec la concentration $[\text{AdBdy}]_{\text{PMMA}}$ pourront être perçues à travers l'efficacité d'émission et la durée de vie de fluorescence car ils constituent des pièges potentiels de l'énergie d'excitation.

IV.3.3. Corrélation avec la distance intermoléculaire moyenne

L'analyse précédente des spectres d'absorption et de fluorescence montre que le niveau excité des agrégats de type J est d'autant plus abaissé en énergie par rapport au monomère que la concentration $[\text{AdBdy}]_{\text{PMMA}}$ est grande. Par ailleurs, le niveau excité des agrégats de type H semble également plus élevé en énergie. L'absorbance dans la gamme des faibles longueurs d'onde par rapport au maximum d'absorption du monomère augmente en effet également avec la concentration $[\text{AdBdy}]_{\text{PMMA}}$. D'après la théorie de l'exciton, ces observations impliquent un élargissement des bandes excitons formées à l'issue de l'agrégation des molécules dans la phase solide. Il en résulte alors une hausse en énergie (respectivement un abaissement) du niveau excité le plus haut (respectivement le plus bas) des agrégats de type H (respectivement J), dont la transition électronique est exclusivement permise ou prépondérante. Autrement dit, l'énergie d'interaction intermoléculaire augmente, en valeur absolue, avec la concentration $[\text{AdBdy}]_{\text{PMMA}}$. Bien que l'expression de cette énergie dépende de la disposition relative des moments de transition des molécules dans l'agrégat, elle est, dans tous les cas, inversement proportionnelle à une puissance de la distance intermoléculaire^[16].

La distance *moyenne* au premier voisin d a été calculée selon l'équation III. 6^[17] pour les différents films de PMMA étudiés et est donnée dans le tableau III. 11. Elle est décrite par une fonction de distribution $\omega(r)$ dépendante de la densité moléculaire. Son expression mathématique repose sur l'hypothèse d'un espace d'étude *tridimensionnel* (c'est-à-dire de

dimensions bien plus grandes que la distance intermoléculaire) et une répartition *aléatoire* des molécules.

$$d = \int_0^{\infty} r\omega(r)dr = 0,5540 n_{mol}^{-1/3} \quad \text{Equation III. 6}$$

avec $\omega(r) = 4\pi r^2 n_{mol} e^{-\frac{4}{3}\pi r^3 n}$ où n_{mol} est le nombre de molécules par unité de volume.

La densité moléculaire n est reliée à la concentration du fluorophore dans le film, $C^{i,mol/L}$, exprimée en mol.L^{-1} et à la constante d'Avogadro N_A par la relation : $n_{mol} = C^{i,mol/L} \times 10^3 \times N_A$. La densité d_{PMMA} est prise égale à 1,188 (Sigma-Aldrich).

Film	$C^{i,mol/L}$	d (nm)
F16	$3,88 \times 10^{-5}$	19,38
F15	$4,65 \times 10^{-4}$	8,47
F14	$2,34 \times 10^{-3}$	4,94
F13	$5,58 \times 10^{-3}$	3,70
F12	$7,03 \times 10^{-3}$	3,42
F11	$9,38 \times 10^{-3}$	3,11
F10	$1,17 \times 10^{-2}$	2,89
F9	$2,34 \times 10^{-2}$	2,29
F8	$4,69 \times 10^{-2}$	1,82
F7	$6,70 \times 10^{-2}$	1,62
F6	$9,38 \times 10^{-2}$	1,44
F5	$2,93 \times 10^{-1}$	0,99
F4	$5,86 \times 10^{-1}$	0,78
F3	$8,04 \times 10^{-1}$	0,71
F2	1,17	0,62
F1	9,60	0,31 ^a

Tableau III. 11 – Distances intermoléculaires moyennes dans les films de polymère dopés en **AdBdy**. *a* : il s'agit de la distance intermoléculaire moyenne d'un film homogène théorique à $9,6 \text{ mol.L}^{-1}$ en **AdBdy**.

La distance intermoléculaire d ne peut être déterminée pour le film **F0** et **F1** en raison de la précipitation du dérivé **AdBdy** dans le film de PMMA. Elle est donnée à titre indicatif dans le tableau III. 11 et correspondrait au film de PMMA homogène théorique dopé en **AdBdy** à $9,6 \text{ mol.L}^{-1}$. Elle n'a pas de réalité physique car le rayon moléculaire du dérivé **AdBdy** est de l'ordre de $0,55 \text{ nm}^a$.

^a Valeur calculée avec le volume molaire extraite des données cristallographiques du dérivé **AdBdy**.

Comme attendu, la distance intermoléculaire diminue lorsque la concentration du dérivé **AdBdy** dans le film de PMMA augmente. L'énergie d'interaction moléculaire β augmente par conséquent avec $[\text{AdBdy}]_{\text{PMMA}}$, conduisant à une amplification du déplacement bathochrome de l'absorption et de l'élargissement de la bande.

Le raisonnement inverse permet de déduire que la plus faible distance intermoléculaire atteinte dans les films évaporés étudiés est supérieure à celle atteinte dans les films de PMMA dopés en **AdBdy**.

IV.4. Concentration limite d'apparition des agrégats

L'agrégation du dérivé **AdBdy** dans les films de PMMA n'a lieu qu'à partir d'une certaine concentration qu'il est possible d'estimer. Sur la figure III. 22, les spectres d'absorption des films de PMMA de concentration en **AdBdy** inférieure ou égale à 67 mmol.L^{-1} (**F7**→**F9**) n'évoluent plus et sont superposables au spectre du fluorophore en solution. La formation d'agrégats n'est donc perceptible, en absorption, que pour des concentrations des films en **AdBdy** strictement supérieures à 67 mmol.L^{-1} .

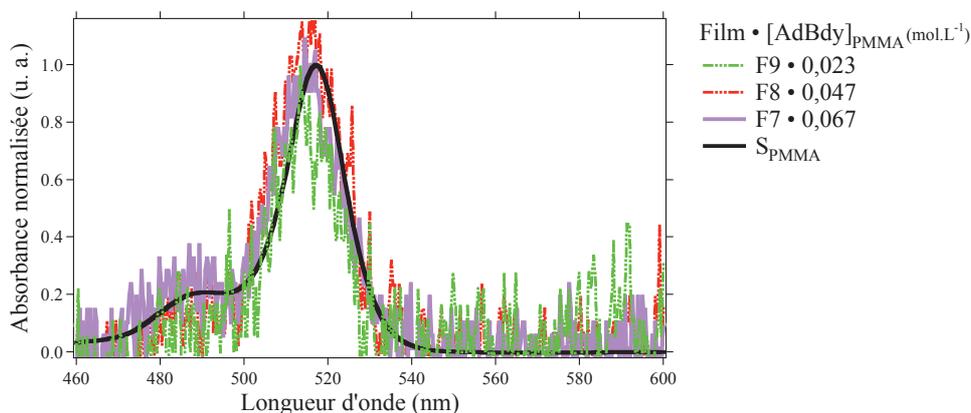


Figure III. 22 – Spectres d'absorption normalisés des films de PMMA dopés en **AdBdy** à des concentrations inférieures à $0,067 \text{ mol.L}^{-1}$.

En deçà de la concentration limite définie par l'absorption, les spectres de fluorescence de la figure III. 23 sont similaires à celui du fluorophore en solution (courbe en noir sur la figure). Les changements observés du film **F7** au film **F15** sont par ailleurs très faibles : le maximum d'émission se déplace en effet de 530 nm (film **F8**) à 527 nm (film **F15**), soit une variation de $1 - 4 \text{ nm}$ par rapport à l'émission du dérivé **AdBdy** dans S_{PMMA} (526 nm), dans la limite des incertitudes de mesure. La bande de fluorescence s'élargit également d'environ 120 cm^{-1} du film **F7** au film **F15**, avec des largeurs à mi-hauteur d'environ $100 \text{ à } 250 \text{ cm}^{-1}$ plus grandes que celle mesurée dans S_{PMMA} .

Ces différences sont du même ordre de grandeur que celles induites par l'effet de solvatochromisme (voir § II. 2, page 97). Par conséquent, la concentration limite d'agrégation en dessous de laquelle les molécules **AdBdy** se comportent comme des monomères dans le film de PMMA peut être raisonnablement considérée à $0,067 \text{ mol.L}^{-1}$.

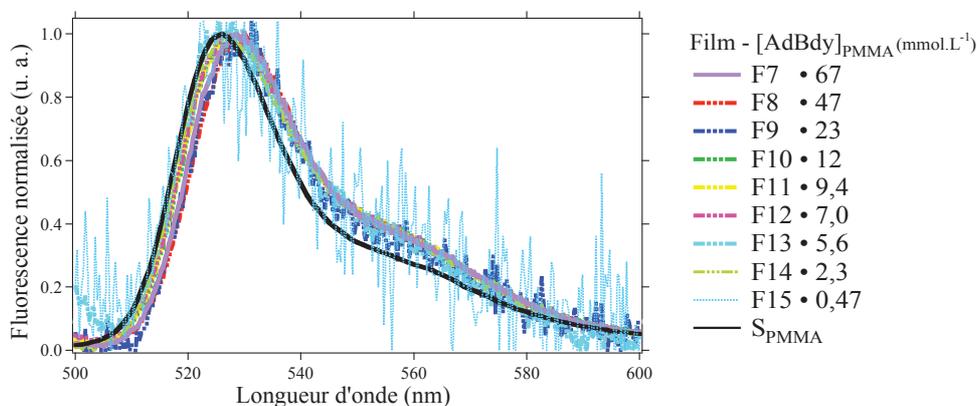


Figure III. 23 – Spectres de fluorescence normalisés des films de PMMA dopés en **AdBdy** à des concentrations inférieures à $0,067 \text{ mol.L}^{-1}$. La longueur d'onde d'excitation est 488 nm .

IV.5. Evolution des agrégats formés

Nous avons vu lors de la mise en évidence de l'agrégation dans les films de PMMA qu'il se forme différents types d'agrégats, dont le rapport des concentrations et la structure évoluent tout au long du processus. La nature des agrégats ne peut être obtenue par diffraction aux rayons X mais peut être subodorée par une analyse attentive de l'intensité et de l'enveloppe des signaux d'absorption et de fluorescence. Nous en avons effectué une première ébauche lors de la mise en évidence de l'agrégation. Nous allons par la suite, d'une part compléter l'ébauche précédente et d'autre part étudier l'efficacité d'émission et la durée de vie de fluorescence. Ces deux dernières quantités sont en effet modifiées par la présence des agrégats H et J, susceptibles de piéger l'énergie d'excitation.

IV.5.1. Etude de l'élargissement de la bande d'absorption

Nous avons précédemment corrélié l'élargissement de la bande d'absorption et le fort déplacement bathochrome du maximum d'absorption des films **AdBdy@PMMA** à l'apparition des agrégats de type H et J. L'absorption maximale est en effet déplacée jusqu'à 534 nm pour le film **F1** (position 1) et l'absorbance vers 488 nm présente une amplification significative lorsque la concentration en **AdBdy** augmente dans le film de PMMA. Il est par conséquent intuitif de suivre la formation de ces deux types d'agrégats par le relevé des rapports des absorbances A_{488}/A_{Max} et A_{534}/A_{Max} , où A_{488} , A_{534} et A_{Max} désignent

respectivement les absorbances à 488 nm, 534 nm et au maximum d'absorption. Le rapport A_{488}/A_{Max} (respectivement A_{534}/A_{Max}) est indicatif de l'amplitude d'élargissement de la bande d'absorption dans la gamme des plus faibles longueurs d'onde (respectivement plus grandes longueurs d'onde) par rapport au maximum d'absorption du monomère ; il est encore implicitement corrélé à la concentration des agrégats de type H (respectivement J) dans le film. La même analyse des spectres d'absorption a été effectuée sur des films d'argile dopés en rhodamine 6G par le Pr. F. López Arbeloa *et coll.* et a permis de mettre en évidence la formation des agrégats^[14].

Les rapports A_{488}/A_{Max} et A_{534}/A_{Max} ont été déterminés pour les films **F7**→**F0**, sur 3 à 5 mesures pour les films homogènes. La détermination n'a pas été possible pour les films plus dilués en raison du faible signal d'absorption. Nous avons cependant vu que l'agrégation ne débute qu'à partir de $0,067 \text{ mol.L}^{-1}$, c'est-à-dire à partir du film **F7**. Les valeurs sont reportées dans le tableau III. 12 et leurs représentations en fonction de la concentration $[\text{AdBdy}]_{\text{PMMA}}$ sont données sur la figure III. 24.

La longueur d'onde 488 nm choisie coïncide avec l'épaule de la structure vibrationnelle de la bande d'absorption du dérivé **AdBdy**. Le rapport d'intensité entre cet épaule et le maximum d'absorption est de $0,22 \pm 1$ en solution. A l'exception du film **F7** (absence d'agrégation), le rapport A_{488}/A_{max} est supérieur à 0,22 pour les autres films étudiés. Le choix de cette longueur d'onde reste par conséquent pertinent.

Film	$[\text{AdBdy}]_{\text{PMMA}}$ (mol.L^{-1})	A_{max}^*	A_{488}/A_{Max}^*	A_{534}/A_{Max}^*	A_{534}/A_{488}^*
F7	0,067	$0,02 \pm 0,01$	$0,23 \pm 0,02$	$0,07 \pm 0,05$	$0,4 \pm 0,2$
F6	0,094	$0,04 \pm 0,01$	$0,29 \pm 0,02$	$0,24 \pm 0,04$	$0,8 \pm 0,1$
F5	0,29	$0,10 \pm 0,01$	$0,41 \pm 0,01$	$0,46 \pm 0,03$	$1,12 \pm 0,08$
F4	0,59	$0,15 \pm 0,01$	$0,39 \pm 0,02$	$0,55 \pm 0,01$	$1,41 \pm 0,07$
F3	0,80	$0,16 \pm 0,01$	$0,35 \pm 0,01$	$0,37 \pm 0,01$	$1,06 \pm 0,02$
F2	1,17	$0,31 \pm 0,01$	$0,41 \pm 0,01$	$0,71 \pm 0,01$	$1,75 \pm 0,03$
F1 pos 1	9,60	0,21	0,58	1,00	1,71
F1 pos 3	9,60	0,16	0,41	0,93	2,27
F0 pos 1	> 9,60	1,19	0,59	0,72	1,22
F0 pos 3	> 9,60	1,77	0,73	0,85	1,17
F0 pos 4	> 9,60	1,25	0,60	0,79	1,31

Tableau III. 12 – Evolution des rapports des absorbances à 488 nm (A_{488}), 534 nm (A_{534}) et au maximum d'absorption (A_{Max}). * L'incertitude de mesure est égale à 0,05 lorsque qu'elle n'est pas indiquée et correspond à celle du spectrophotomètre. Les incertitudes indiquées ont été calculées sur 3 à 5 mesures pour les films homogènes **F2** →**F7**.

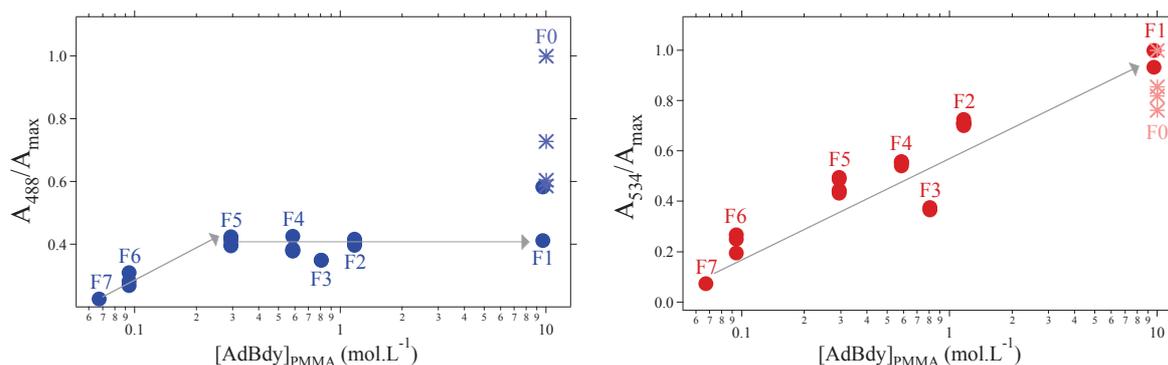


Figure III. 24 – Etude de l'élargissement de la bande d'absorption avec les tracés des rapports A_{488}/A_{Max} (à gauche) et A_{534}/A_{Max} (à droite) en fonction de la concentration $[AdBdy]_{PMMA}$ ($mol.L^{-1}$). Les marqueurs ● correspondent aux films F7→F1 tandis que les marqueurs * se rapportent au film F0.

Afin de comparer l'évolution des concentrations des deux types d'agrégats, le rapport A_{534}/A_{488} est également tracé en fonction de la concentration $[AdBdy]_{PMMA}$ sur la figure III. 25.

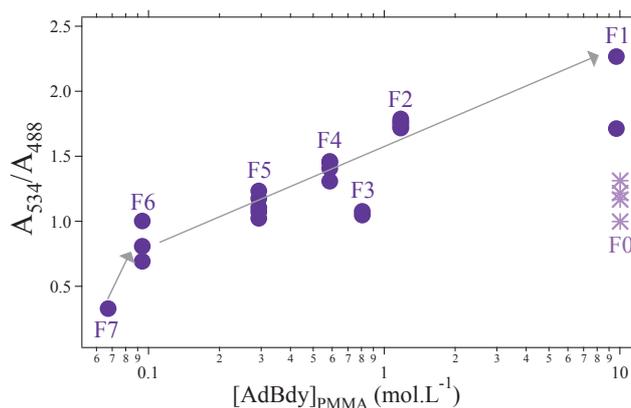


Figure III. 25 – Etude de l'élargissement de la bande d'absorption avec le tracé du rapport A_{534}/A_{488} en fonction de la concentration $[AdBdy]_{PMMA}$ ($mol.L^{-1}$). Les marqueurs ● correspondent aux films F7→F1 tandis que les marqueurs * se rapportent au film F0.

L'observation des trois figures précédentes permet de dégager trois régimes différents: F7→F5, puis F5→F1 et enfin F1→F0. Les flèches en gris ne servent qu'à indiquer les tendances observées.

Dans le premier régime, lorsque la concentration $[AdBdy]_{PMMA}$ est inférieure ou égale à $0,29 mol.L^{-1}$, les trois rapports A_{488}/A_{Max} , A_{534}/A_{Max} et A_{534}/A_{488} augmentent avec A_{534}/A_{488} toujours inférieur ou égal à 1. Il se forme par conséquent des deux types d'agrégats, avec une concentration plus importante en agrégats de type H.

Dans le deuxième régime, correspondant à la gamme de concentrations $[0,29 - 9,60]$ mol.L⁻¹, le rapport A_{488}/A_{Max} est constant tandis que le rapport A_{534}/A_{Max} continue d'augmenter. Seuls les agrégats de type J continuent de se former, pour une concentration constante des agrégats de type H. Il est important de noter que la position 1 du film **F1** s'écarte de la tendance décrite dans les trois figures ci-dessus. Ce point divergent s'explique par l'hétérogénéité de l'échantillon, déjà mentionnée auparavant. Il appartiendrait davantage au dernier régime du processus d'agrégation. La concentration du dérivé **AdBdy** à la position 3 du film **F1** est probablement bien inférieure à 9,60 mol.L⁻¹, se situant ainsi davantage dans la gamme $[0,29 - 9,60]$ mol.L⁻¹ du deuxième régime.

Lorsque le dérivé **AdBdy** précipite de manière importante dans les films de PMMA, comme le montrent les photographies de la figure III. 16 (page 114), le rapport A_{488}/A_{Max} augmente à nouveau, passant à plus du double de la valeur constante du deuxième régime. Le rapport A_{534}/A_{Max} marque en revanche une légère diminution. La combinaison de ces deux évolutions conduit à une baisse remarquable de la concentration des agrégats de type J par rapport aux agrégats de type H. Le rapport A_{534}/A_{488} est en effet quasiment ramené à 1, par comparaison avec la valeur 2,27 pour la position du film **F1** ou encore 1,75 pour le film **F2**.

Comme il a été mentionné plus haut, les agrégats de type H constituent des pièges potentiels de l'énergie d'excitation. De ce fait, l'étude de l'efficacité d'émission des films permettrait alors d'infirmer ou de confirmer les trois régimes de l'agrégation précédemment établis.

IV.5.2. Efficacité d'émission de fluorescence

IV.5.2.a. Méthodologie de mesure du rendement quantique relatif

Notre groupe de recherche ne disposant pas de sphère d'intégration pour la mesure du rendement quantique absolu des films AdBdy@PMMA, une mesure relative a néanmoins pu être effectuée. La source d'excitation utilisée est un laser argon à 488 nm, de puissance comprise entre 160 et 190 mW. La puissance d'excitation est relevée à chaque mesure. Le *rendement quantique relatif* est déterminé par le rapport du nombre de photons émis sur le nombre de photons absorbés pour chacun des films. Ces deux quantités sont respectivement proportionnelles à la surface sous le spectre de fluorescence $S_{fluorescence}$ et à l'intensité absorbée à la longueur d'onde d'excitation I_{exc} , calculée selon l'équation III. 7. L'intensité incidente est proportionnelle à la puissance de la photodiode (P_{laser}) mesurée à l'entrée du microscope (et non effectivement déposée sur l'échantillon) et à la surface de collecte de la

fibre optique (S_{FO}). L'absorbance à la longueur d'onde d'excitation $A(\lambda_{exc})$ est prise ici à 488 nm. Le spectre de fluorescence a été corrigé de la réabsorption et de la sensibilité du détecteur du spectrophotomètre. La mesure a été effectuée en plusieurs positions de chaque film afin de pouvoir en évaluer la précision.

$$I_{exc} = P_{laser} S_{FO} (1 - 10^{-A(\lambda_{exc})}) \quad \text{Equation III. 7}$$

IV.5.2.b. Evaluation de la perte de l'efficacité d'émission due à l'agrégation

Le tracé du rendement quantique de fluorescence relatif en fonction de la concentration du dérivé AdBdy dans le film de PMMA est donné sur la figure III. 26.

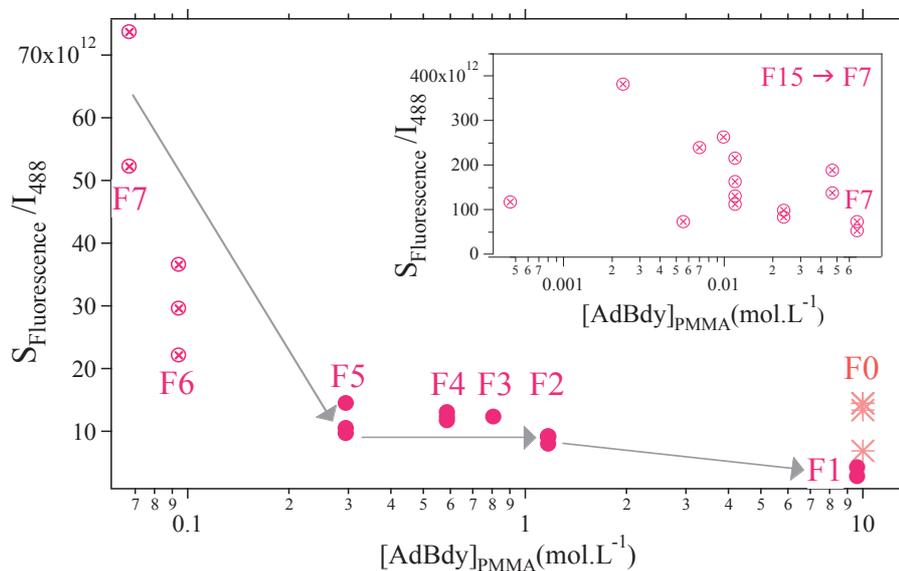


Figure III. 26 – Rendement quantique de fluorescence relatif des films **F15**→**F0** en fonction de la concentration du film de PMMA en **AdBdy**, $[AdBdy]_{PMMA}$, exprimée en $mol.L^{-1}$. Le tracé des films **F15**→**F7** est donné dans l'encart : $S_{fluorescence}$ correspond à la surface sous le spectre de fluorescence acquis et I_{488} est proportionnelle à l'intensité absorbée à 488 nm.

La perte croissante de reproductibilité de la mesure du rendement quantique pour les films **F6** et **F5** vient de la difficulté à déterminer l'absorbance à 488 nm. Pour les films **F15**→**F8** où le signal d'absorption est du même ordre de grandeur que le bruit du spectrophotomètre, l'absorbance à 488 nm est alors calculée à partir de l'absorbance moyenne à 488 nm du film **F7** et du rapport des concentrations $[AdBdy]_{PMMA}$ correspondantes. L'utilisation de la loi de Beer-Lambert est justifiée car il a été montré précédemment que les molécules se comportent comme des monomères en deçà de la concentration du film **F7**. Les résultats obtenus sont représentés dans l'encart de la figure III. 26. Le rendement quantique relatif devrait être constant dans la gamme des concentrations des films **F15**→**F7** car le

monomère est la seule espèce fluorescente. Les fluctuations observées sont très probablement dues à la non homogénéité de l'épaisseur du film, comprise entre 8 et 30 nm.

La figure III. 26 met en évidence les mêmes concentrations frontières que précédemment. L'efficacité d'émission diminue d'un facteur d'environ 5 dans la gamme des films **F7**→**F5**, où la formation des agrégats de type H et J croît. La stabilisation de la formation des agrégats de type H, dans la gamme des films **F5**→**F2** correspond également à la stabilisation du rendement quantique relatif (rapport $S_{\text{fluorescence}}/I_{\text{exc}}$ constant). Enfin, lorsque la formation des agrégats de type H reprend dans les films **F1** et **F0**, l'efficacité d'émission marque alors une légère baisse. La corrélation entre l'évolution du rendement quantique relatif de fluorescence et la concentration des agrégats de type H dans les films met clairement en évidence l'extinction de la fluorescence des monomères et des agrégats de type J par les agrégats de type H.

La diminution du rendement quantique d'un fluorophore lorsque son taux de dopage dans les films de polymère augmente est couramment observée^[18]. Le rendement quantique du rouge de pérylène^[19] dopé dans des films de PMMA accuse une diminution du rendement quantique d'un facteur 10 environ pour une concentration de 0,45 mol.L⁻¹. Ce résultat a été interprété par la formation des agrégats dans les films, jouant le rôle de pièges de l'énergie d'excitation. Dans notre cas, la diminution est d'un facteur d'environ 5 au-delà de la concentration de 0,067 mol.L⁻¹.

V. Décomposition en Composantes Principales (DCP)

Les raisonnements basés sur les rapports d'absorbance nous ont permis jusqu'à présent de suivre le processus d'agrégation en terme des types d'agrégats H ou J et d'émettre des hypothèses quant à l'évolution de leurs concentrations relatives. Les conclusions sont par ailleurs corroborées par l'étude de l'efficacité d'émission. Cependant, cette analyse ne nous permet pas d'accéder aux caractéristiques spectroscopiques des agrégats formés.

V.1. Description de la méthodologie suivie

Une décomposition en composantes principales^a (abrégée en DCP) a été effectuée afin de trouver les spectres d'absorption propres aux agrégats. Cette méthode a été appliquée avec succès par M. Kubista *et coll.* pour déterminer les spectres d'absorption des quatre formes

^a Cette méth`de est aussi c`nnue s`us le n`m d'analyse de variance.

protonées de la fluorescéine en équilibre dans l'eau^[20]. Elle est particulièrement adaptée pour des systèmes complexes dont les signatures spectroscopiques comportent de multiples composantes ne pouvant être obtenues sous leurs formes pures.

La méthode de DCP repose sur l'idée que chaque spectre d'absorption observé est la somme d'un certain nombre de *spectres de base*, dont les poids sont différents dans chaque cas. Autrement dit, la DCP permet de trouver une *base de spectres d'absorption* permettant de reconstituer par combinaison linéaire tout spectre d'absorption mesuré des films AdBdy@PMMA et films évaporés du dérivé AdBdy.

L'absorption est une donnée plus intéressante pour une DCP car elle contient des informations sur tous les types d'agrégats présents, contrairement à la fluorescence où seuls les sites fluorescents transparaissent.

V.1.1. Choix des spectres à décomposer

La DCP est effectuée à l'aide d'un programme écrit dans l'environnement de calcul Igor (Wavemetrics Oregon) par le Dr. Robert Pansu, sur l'ensemble des spectres d'absorption mesurés dans les films AdBdy@PMMA ainsi que dans les films évaporés (soit 33 spectres de la figure III. 27 ci-dessous). Il est important d'effectuer la DCP sur un plus grand nombre de spectres possible car l'information sur le système d'étude est alors la plus complète et le bruit des mesures est mieux moyenné. Le système d'étude est ici le dérivé AdBdy en phase dense et l'information concerne la présence des agrégats susceptibles d'être formés, idéalement à toute concentration moléculaire. Le choix des spectres d'absorption à décomposer doit par conséquent rendre compte à la fois de la diversité et de la statistique du système d'étude.

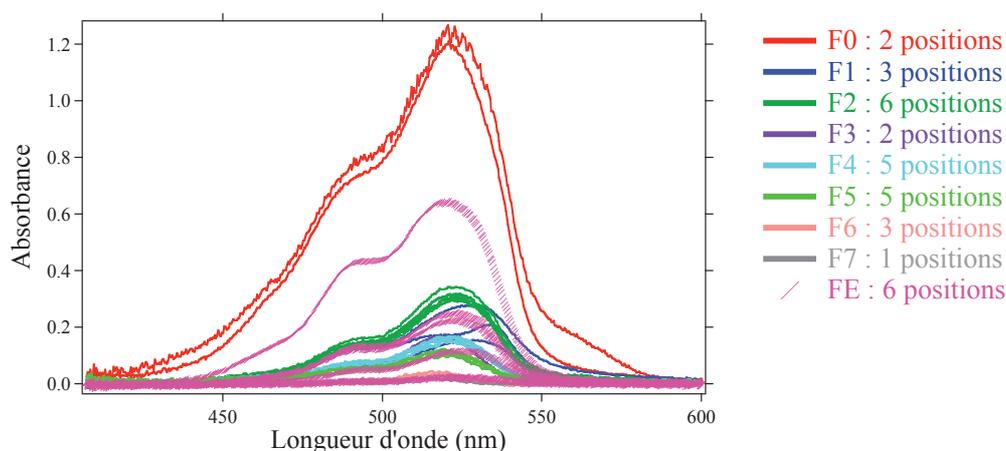


Figure III. 27 – Spectres d'absorption non normalisés pris en compte dans la DCP. Les notations **F0**→**F7** correspondent aux films AdBdy@PMMA et **FE** aux films évaporés.

V.1.2. Composantes principales (CP)

L'espace de travail est constitué de 33 spectres d'absorption. Soit N , le nombre de spectres considérés et M le nombre de longueurs d'onde ; la DCP décompose la matrice des données de dimension $N \times M$ selon l'opération : Données = $U \times W \times {}^tV$. La matrice diagonale W de dimension $N \times N$ contient les poids des composantes principales ; U est la matrice des spectres des composantes principales (CP), de dimension $N \times M$; et enfin V est la matrice orthonormée donnant la décomposition des spectres expérimentaux sur la base des CP. L'opération de DCP génère des vecteurs propres (appelés *composantes principales*) au même nombre que la dimension de l'espace de travail et un nombre similaire de poids. Les valeurs de ces derniers reflètent l'importance de la contribution des CP correspondantes dans la reconstitution des spectres expérimentaux considérés. Comme illustré sur la figure III. 28, les contributions n'ont pas toutes le même poids.

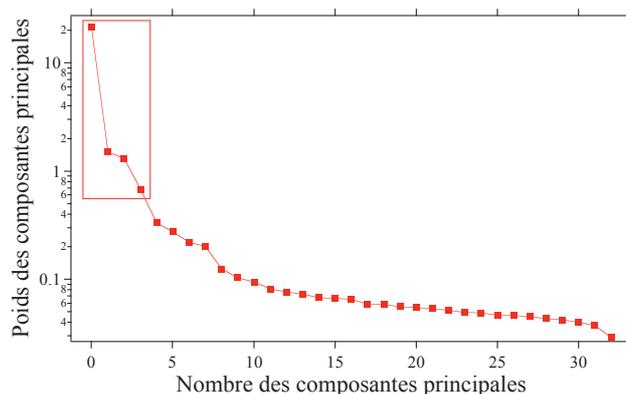


Figure III. 28 – Poids des composantes principales issues de la DCP. Le rectangle indique le nombre de valeurs propres retenues pour la suite.

Selon les valeurs des poids obtenues, les 4 premières valeurs propres contiennent 91% de l'information rentrée dans le programme de la DCP, par comparaison avec 88% pour la somme des trois premières et 92% lorsque la cinquième valeur propre est prise en compte. Il est nécessaire de retenir un nombre suffisant de valeurs propres afin de minimiser la perte de l'information, en même temps qu'un nombre limité afin de pouvoir extraire des *solutions réelles* de la DCP (explication ci-après). Ce compromis nous amène à retenir les quatre premières valeurs propres (indiqué par le rectangle sur la figure III. 28). A partir des valeurs propres retenues, le programme calcule des spectres d'absorption dont les écarts par rapport aux spectres expérimentaux sont évalués par différentes grandeurs, représentées sur la figure III. 29. Le résidu (R_X) de chaque spectre est calculé selon l'équation III. 8 et correspond à une ligne de la carte à droite de la figure III. 29. L'amplitude du résidu R_X à une

longueur d'onde donnée suit l'échelle de couleur graduée entre le bleu et le rouge, située en haut de la carte.

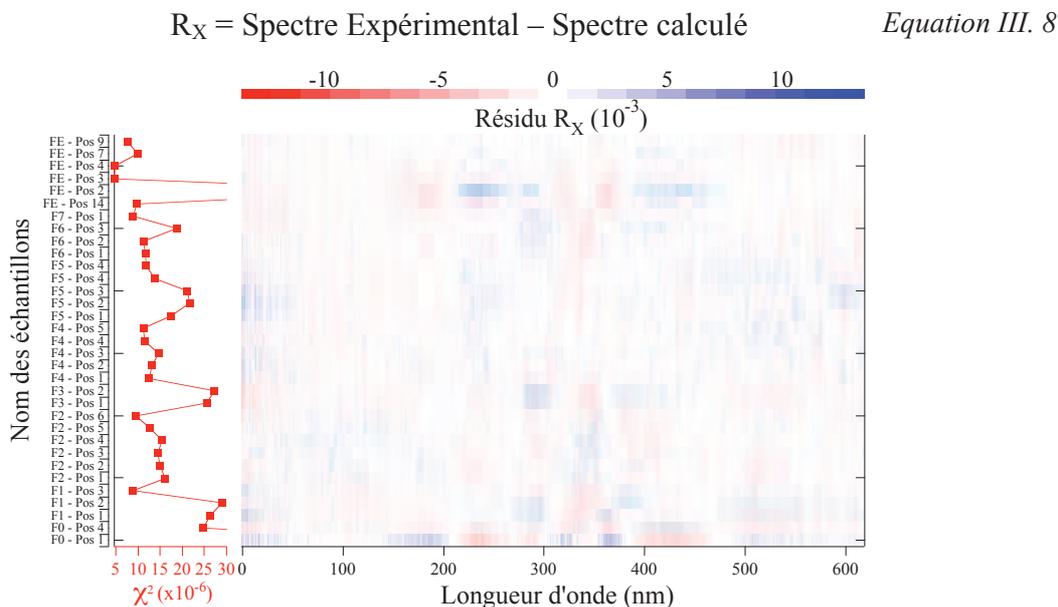


Figure III. 29 – Courbe de χ^2 (à gauche) et carte des courbes de résidus (à droite) pour les spectres d'absorption reconstitués à partir des composantes principales retenues.

La variance χ^2 de la courbe des résidus de chaque spectre est donnée à gauche de la carte des résidus. La variance est comprise entre $4,6 \times 10^{-6}$ et $2,9 \times 10^{-5}$ pour tous les spectres, à l'exception de la position 2 du film **FE** et de la position 1 du film **F0**, pour lesquelles la variance vaut respectivement $7,7 \times 10^{-5}$ et $6,9 \times 10^{-5}$. Les changements de signe sont aléatoires, ce qui valide rétrospectivement la retenue de seulement 4 valeurs propres sur les 33. La superposition des spectres expérimentaux et calculés pour les cas de plus grandes variances montre par ailleurs des différences minimales (figure III. 30).

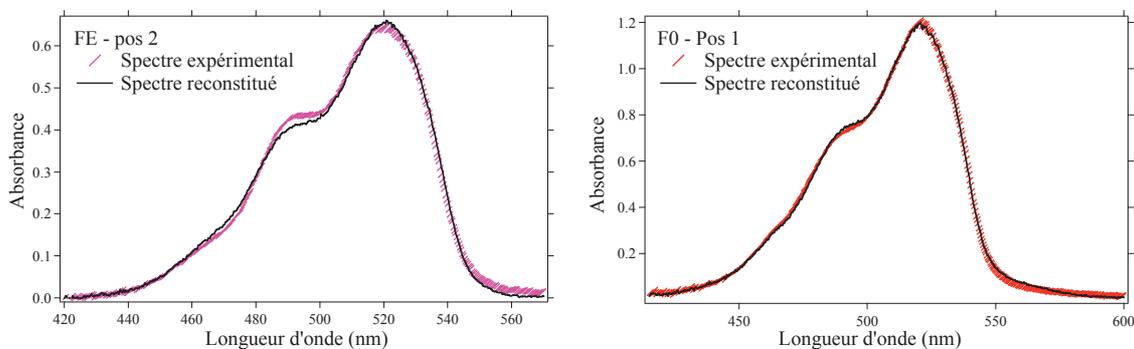


Figure III. 30 – Comparaison entre les spectres expérimentaux et reconstitués à partir des composantes principales retenues, pour les échantillons **FE – Position 2** (à gauche) et **F0 – Position 1** (à droite).

V.1.3. Recherche de vecteurs propres

Les composantes principales (CP) retenues, données sur la figure III. 31 n'ont pas de signification physique à l'état brut puisqu'elles présentent des absorbances négatives. La recherche de solutions réelles consiste alors à obtenir des spectres d'absorption plausibles (c'est-à-dire d'absorbance positive à toute longueur d'onde) à partir des combinaisons linéaires des CP.

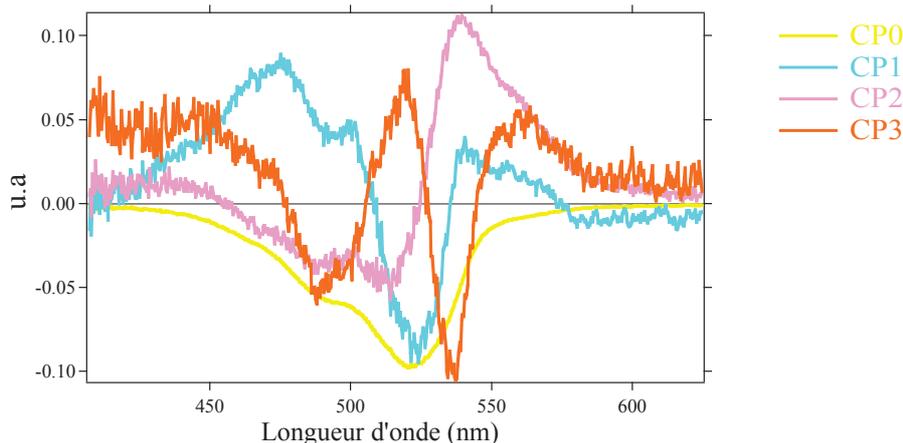


Figure III. 31 – Spectres des composantes principales (CP) retenues à l'issue de la DCP.

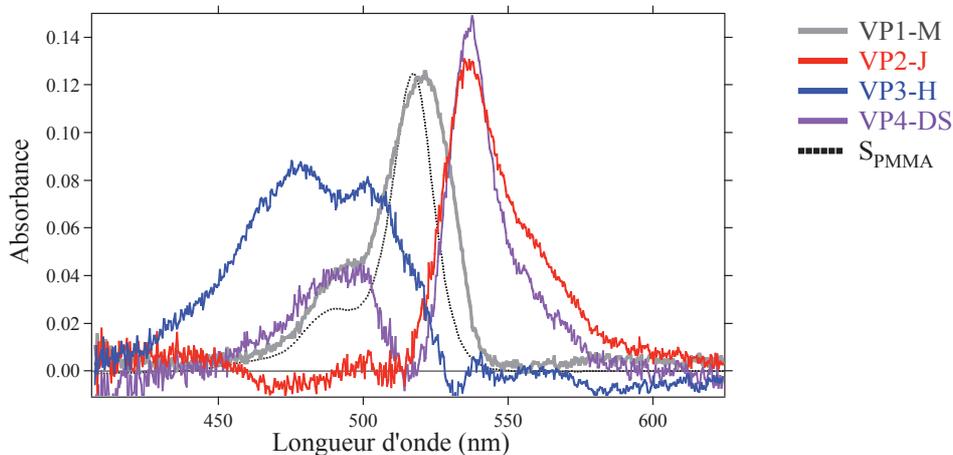


Figure III. 32 – Vecteurs propres normalisés calculés à l'issue de la DCP.

La recherche par combinaisons linéaires des solutions brutes du programme nous amène aux solutions réelles représentées sur la figure III. 32. Elles ont été construites de manière à être positives à toute longueur d'onde et nulles sur les plus grands domaines possibles. Elles sont encore appelées « vecteurs propres » et abrégées selon « VP » sur la figure. Les vecteurs propres ont été normalisés à une norme de 1. Leurs expressions en fonction des composantes principales sont données ci-dessous :

$$[\mathbf{VP1-M}] = 0,95 \mathbf{CP0} - 0,25 \mathbf{CP1} - 0,13 \mathbf{CP2} - 0,13 \mathbf{CP3}$$

$$[\mathbf{VP2-J}] = 0,50 \mathbf{CP0} - 0,052 \mathbf{CP1} + 0,86 \mathbf{CP2} + 0,082 \mathbf{CP3}$$

$$[\mathbf{VP3-H}] = 0,68 \mathbf{CP0} + 0,63 \mathbf{CP1} - 0,36 \mathbf{CP2} - 0,11 \mathbf{CP3}$$

$$[\mathbf{VP4-DS}] = 0,65 \mathbf{CP0} + 0,22 \mathbf{CP1} + 0,64 \mathbf{CP2} + 0,34 \mathbf{CP3}$$

Il n'a pas été possible d'obtenir des solutions à la fois réelles et orthogonales. Leur non colinéarité est en revanche vérifiée.

Une première analyse des vecteurs propres obtenus montre une composante similaire au monomère ($\mathbf{VP1-M}$) et trois spectres se rapportant à des agrégats, de type H ($\mathbf{VP3-H}$), J ($\mathbf{VP2-J}$) et d'un troisième agrégat présentant un dédoublement de Davydov ($\mathbf{VP4-DS}^a$). Il pourrait s'agir d'un agrégat de type J, compte tenu du rapport d'intensité de ses deux composantes ($A_{\max,H}/A_{\max,J} \approx 0,3$)^[21]. Les orientations des moments de transition des molécules dans les agrégats correspondant à $\mathbf{VP2-J}$ et $\mathbf{VP4-DS}$ seraient alors différentes.

Afin de vérifier que les vecteurs propres définis conservent encore l'information initiale, nous avons effectué une *décomposition en composantes connues* (DCC) avec, en données à décomposer les spectres expérimentaux de la figure III. 27, et en données connues les vecteurs propres de la figure III. 32. La carte des résidus obtenue est identique à celle de la DCP (figure III. 29). Ces résultats signifient que la base des vecteurs propres $\{\mathbf{VP1-M}, \mathbf{VP2-J}, \mathbf{VP3-H}, \mathbf{VP4-DS}\}$ peut être considérée comme équivalente à la base des composantes principales $\{\mathbf{CP0}, \mathbf{CP1}, \mathbf{CP2}, \mathbf{CP3}\}$ pour décrire les spectres d'absorption expérimentaux. D'un point de vue plus important encore, elle a une signification physique réelle, en relation avec la nature des agrégats formés.

V.1.4. Réduction de la base des vecteurs propres

Outre la carte des résidus, le programme de la DCC donne également la contribution de chacun de vecteurs propres dans les spectres calculés. Il est alors possible de connaître les poids relatifs des différents types d'agrégats en fonction de $[\text{AdBdy}]_{\text{PMMA}}$ ou de l'absorbance des films évaporés. Les spectres d'absorption expérimentaux considérés dans la DCP n'étant pas normalisés, il est par conséquent nécessaire de normaliser les contributions des quatre vecteurs propres avant de pouvoir établir une comparaison entre elles et d'en déduire l'évolution des types d'agrégats lorsque la concentration $[\text{AdBdy}]_{\text{PMMA}}$ augmente. La contribution normalisée du vecteur propre $\mathbf{VP1-M}$, notée $\text{CN}[\mathbf{VP1-M}]$, s'effectue selon

^a DS p`ur « Davyd`v Splitting ».

l'équation III. 9, à partir des contributions brutes calculées par le programme, $C[VP1-M]$, $C[VP2-J]$, $C[VP3-H]$ et $C[VP4-DS]$ des vecteurs propres correspondants. La même opération est répétée pour les autres vecteurs propres.

$$CN[VP1-M] = C[VP1-M] / (C[VP1-M] + C[VP2-J] + C[VP3-H] + C[VP4-DS]) \quad \text{Equation III. 9}$$

$$CN[VP2-J] = C[VP2-J] / (C[VP1-M] + C[VP2-J] + C[VP3-H] + C[VP4-DS]) \quad \text{Equation III. 10}$$

$$CN[VP3-H] = C[VP3-H] / (C[VP1-M] + C[VP2-J] + C[VP3-H] + C[VP4-DS]) \quad \text{Equation III. 11}$$

$$CN[VP4-DS] = C[VP4-DS] / (C[VP1-M] + C[VP2-J] + C[VP3-H] + C[VP4-DS]) \quad \text{Equation III. 12}$$

Il est intéressant de noter que les signaux des vecteurs **VP2-J** et **VP3-H** se retrouvent d'une certaine manière dans le vecteur **VP4-DS**, avec une largeur de bande toutefois plus importante (figure III. 32). Nous avons voulu par conséquent vérifier l'indépendance (ou dépendance) des contributions de ces trois vecteurs en traçant $CN[VP2-J]$ et $CN[VP3-H]$ en fonction de $CN[VP4-DS]$. Il en résulte d'après la figure III. 33 que ces trois contributions sont interdépendantes.

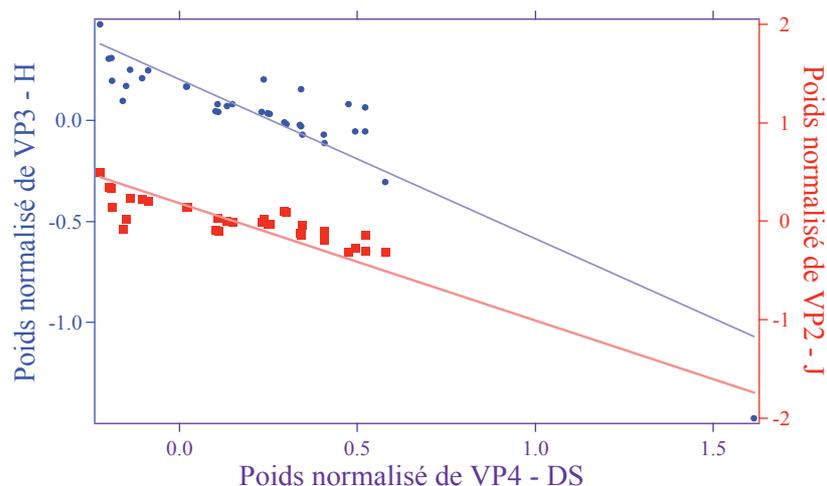


Figure III. 33 – Représentation des poids normalisés des vecteurs **VP3-H** (à gauche) et **VP2-J** (à droite) en fonction du poids normalisé du vecteur **VP4-DS**.

Le résultat précédent signifie que la base $\{VP1-M, VP2-J, VP3-H, VP4-DS\}$ peut être réduite à seulement trois vecteurs. Malgré nos tentatives, nous n'avons pas réussi à réduire les largeurs à mi-hauteur des vecteurs **VP2-J** et **VP3-H** à celles mesurées dans le vecteur **VP4-DS**. Nous avons décidé de créer deux nouveaux vecteurs **VP2-J'** et **VP3-H'** à partir de **VP4-DS**, en tronquant simplement la bande inutile dans chaque cas et en la remplaçant par le signal bruit du spectrophotomètre. La nouvelle base de spectres est alors constituée des spectres représentés sur la figure III. 34.

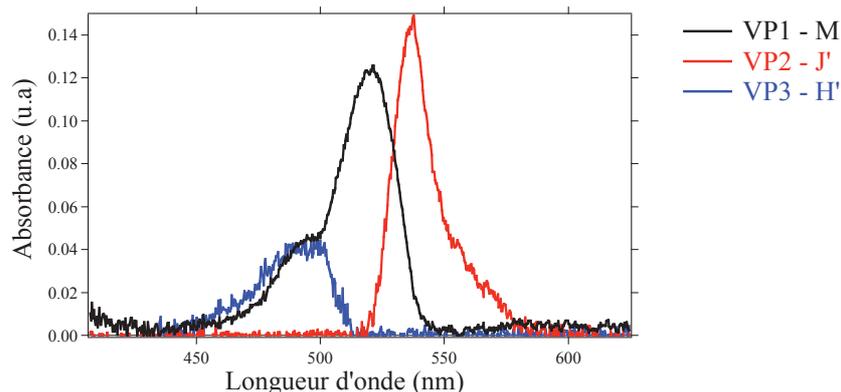


Figure III. 34 – Spectres normalisés (par rapport à la surface) des vecteurs propres de la nouvelle base de spectres. Les nouveaux vecteurs $VP2-J'$ et $VP3-H'$ ont été obtenus à partir du vecteur $VP4-DS$ précédent.

La nouvelle base n'étant pas directement obtenue à partir de la DCP, il est d'autant plus important d'effectuer une nouvelle décomposition en composantes connues avec à nouveau en données à décomposer les spectres de la figure III. 27 (page 130) et en données connues, les vecteurs propres de la nouvelle base $\{VP1-M, VP2-J', VP3-H'\}$.

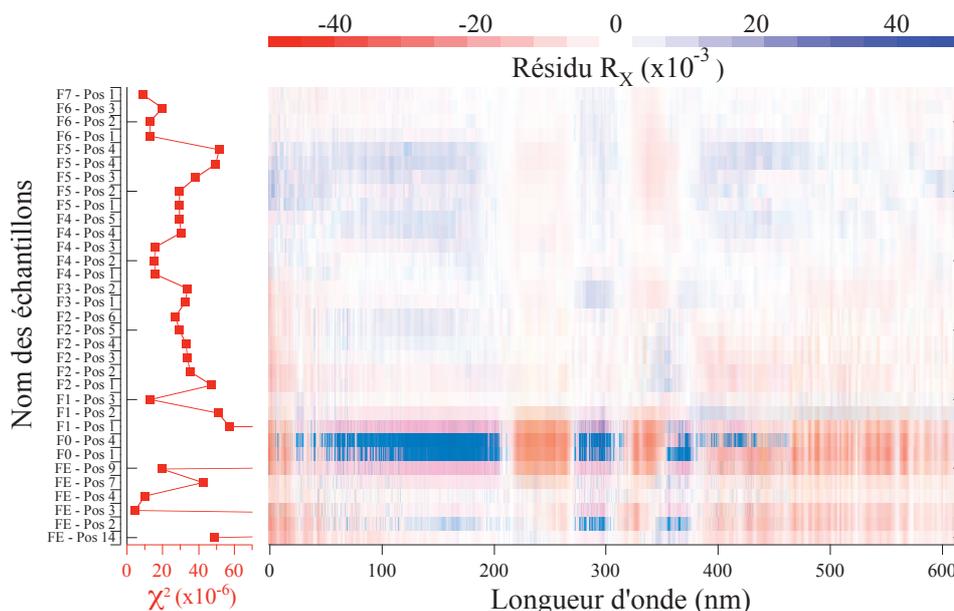


Figure III. 35 – Évaluation de la précision de la DCC effectuée avec la nouvelle base des vecteurs propres $\{VP1-M, VP2-J', VP3-H'\}$. Courbe de χ^2 (à gauche) et carte des courbes de résidus (à droite) pour les spectres d'absorption reconstitués à partir des vecteurs propres calculés.

La DCC montre une bonne reconstitution pour la plupart des spectres à l'exception des deux mêmes cas particuliers précédents ainsi que de la position 4 du film **F0**. La variance vaut en effet respectivement $4,7 \times 10^{-3}$, $2,7 \times 10^{-3}$ et $3,6 \times 10^{-3}$ pour les positions 2 du film **FE**, 1 et

4 du film **F0**. Elle est comprise dans la gamme de $[4,7 \times 10^{-6} - 5,7 \times 10^{-5}]$ pour les autres positions étudiées, ce qui est très similaire à la gamme de $[4,6 \times 10^{-6} - 2,9 \times 10^{-5}]$ obtenue dans la DCP et la DCC effectuée avec la base des quatre vecteurs propres $\{\mathbf{VP1-M}, \mathbf{VP2-J}, \mathbf{VP3-H}, \mathbf{VP4-DS}\}$. La superposition des spectres expérimentaux et calculés est donnée dans la figure III. 36 pour les trois positions présentant la plus grande divergence.

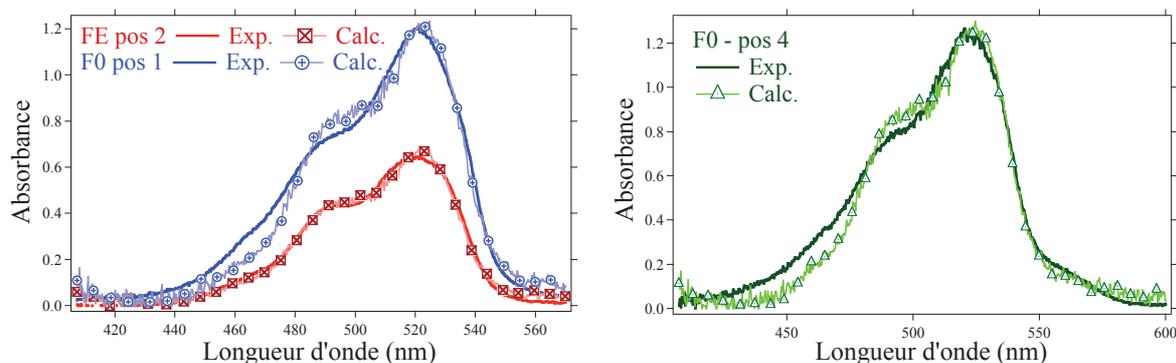


Figure III. 36 – Comparaison entre les spectres expérimentaux et reconstitués à partir de la base $\{\mathbf{VP1-M}, \mathbf{VP2-J}, \mathbf{VP3-H}\}$, pour les échantillons **FE – Position 2** et **F0 – Position 1** (à gauche) et **F0 – position 4** (à droite).

Le résultat de ces vérifications est très positif et conforte la validité de la base $\{\mathbf{VP1-M}, \mathbf{VP2-J}, \mathbf{VP3-H}\}$ que nous avons construite. L'analyse dans un premier temps des caractéristiques spectroscopiques de ces trois vecteurs propres, puis de leurs contributions dans la reconstitution des spectres expérimentaux dans un deuxième temps va nous permettre de discuter de la pertinence des conclusions établies auparavant.

V.2. Caractéristiques spectroscopiques de la base des vecteurs réels

Avant de nous intéresser à l'évolution des contributions des trois vecteurs propres dans les films AdBdy@PMMA, il serait judicieux d'analyser leur signification physique. La DCP tout d'abord permet de confirmer la présence des agrégats de type H et J dans la phase dense du dérivé **AdBdy**. Les caractéristiques spectroscopiques du tableau III. 13 ci-dessous montrent que les spectres d'absorption des vecteurs $\mathbf{VP1-M}$, $\mathbf{VP2-J}$ et $\mathbf{VP3-H}$ peuvent être attribués respectivement aux molécules non agrégées dans les films, aux agrégats de type J et H, avec toutefois des points critiquables.

La largeur à mi-hauteur de $\mathbf{VP1-M}$ est d'une part plus grande que celle mesurée en solution ($580 - 740 \text{ cm}^{-1}$, voir tableau III. 2, page 96). L'interprétation est donnée ci-après lors de l'analyse des poids des vecteurs. D'autre part, le rapport entre les absorbances vers l'épaule de la structure vibrationnelle ($\approx 488 \text{ nm}$) et du maximum d'absorption est plus

élevé pour **VP1–M** (0,29) par comparaison avec la molécule en solution (0,22). Cette dernière différence peut provenir d'une rigidification de la structure moléculaire du fait d'une certaine immobilisation des molécules dans les films de PMMA. Le vecteur propre **VP1–M** possède néanmoins des caractéristiques proches de celles observées en solution ($\lambda_{\text{max, abs}}$) : il convient par conséquent pour décrire le cas où l'agrégation moléculaire est négligeable.

Vecteurs Propres	$\lambda_{\text{max,abs}}$ (nm)	$\Delta_{1/2}^{\text{abs}}$ (cm ⁻¹)
VP1–M	521 ± 0,5	1061 ± 30
VP2–J'	537 ± 0,5	641 ± 30
VP3–H'	≈ 494	≈ 1410
S_{PMMA}	517 ± 0,5	656 ± 38

Tableau III. 13 – Caractéristiques spectroscopiques des vecteurs propres de la nouvelle base {**VP1–M**, **VP2–J'**, **VP3–H'**}.

Le déplacement des maxima d'absorption des vecteurs **VP2–J'** et **VP3–H'** par rapport à celui de la solution justifie l'attribution faite précédemment. Il faut noter que la largeur à mi-hauteur de l'agrégat de type J est similaire à celle du monomère et est plus grande que la valeur usuellement observée pour ce type d'agrégat ($\approx 200 \text{ cm}^{-1}$)^[22]. Cela peut être dû à une morphologie non parfaite des agrégats J^[23], à l'absence d'homogénéité de la structure de l'agrégat J dans les films AdBdy@PMMA, ou encore à un nombre d'agrégation faible^[15]. Il serait alors plus cohérent de considérer *des* agrégats de type J par la suite. Il ne faut pas perdre de vue que les vecteurs propres viennent d'une DCP effectuée sur des spectres des films AdBdy@PMMA et phases solides amorphes. La formation d'un seul agrégat de type J paraît donc peu probable.

La formation simultanée des agrégats de type H et J a déjà été rencontrée dans des suspensions aqueuses de systèmes lipidiques dont la structure comporte un dérivé du BODIPY substitué par des méthyles aux positions 1 et 3^[24]. Les déplacements spectroscopiques observés pour ce système sont cependant bien plus élevés : - 29 nm pour l'absorption de l'agrégat de type H d'une part, + 61 nm et + 115 nm respectivement pour l'absorption et l'émission de l'agrégat de type J, d'autre part. L'interaction intermoléculaire est par conséquent bien plus faible dans notre cas : - 27 nm pour l'absorption des agrégats de type H, + 16 nm et + 10 nm respectivement pour l'absorption et l'émission des agrégats de type J. Une influence directe de l'encombrement stérique introduit par les groupements adamantanes pourrait être mise en évidence ici.

V.3. Contributions des vecteurs propres dans les phases denses en AdBdy

V.3.1. Dans les films de PMMA dopés en AdBdy

Les poids des vecteurs **VP1–M**, **VP2–J'** et **VP3–H'** ont été normalisés de la même manière que pour les vecteurs propres initiaux **VP1–M**, **VP2–J**, **VP3–H** et **VP4–DS** (voir équation III. 9, page 133, par exemple). La contribution normalisée de chacun des vecteurs propres est alors tracée en fonction de la concentration des films PMMA en **AdBdy**.

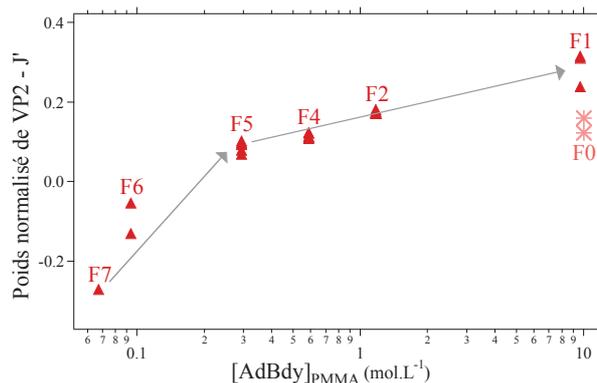


Figure III. 37 – Evolution du poids normalisé du vecteur propre **VP2–J'** en fonction de $[AdBdy]_{PMMA}$.

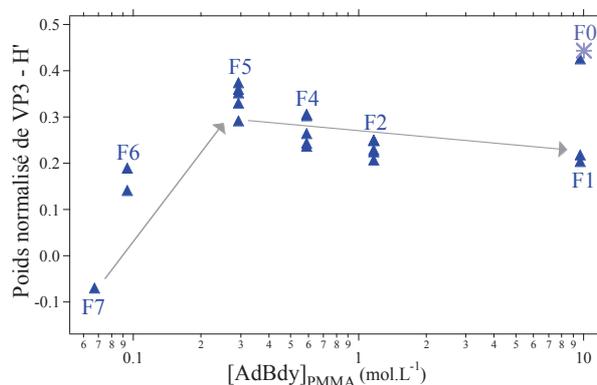


Figure III. 38 – Evolution du poids normalisé du vecteur propre **VP3–H'** en fonction de $[AdBdy]_{PMMA}$.

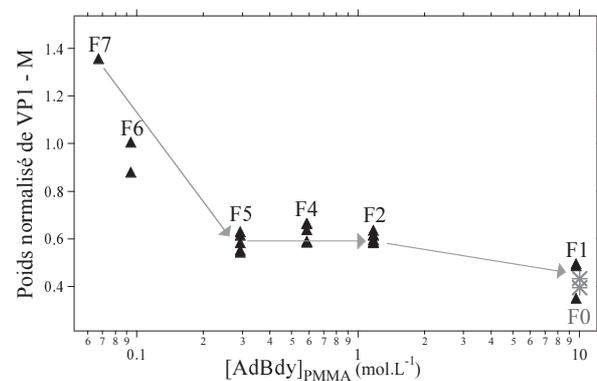


Figure III. 39 – Evolution du poids normalisé du vecteur propre **VP1–M** en fonction de $[AdBdy]_{PMMA}$.

V.3.1.a. *Prédominance de la composante du monomère*

L'observation des trois figures ci-dessus met d'abord en évidence la prédominance de la population des molécules non agrégées dans les films AdBdy@PMMA, pour une concentration du fluorophore dans les films inférieure ou égale à 1,17 mol.L⁻¹ (**F2**). Le pourcentage du monomère, estimé par le poids normalisé du vecteur **VP1-M**, en effet compris entre 60 et 100%. Il vaut encore entre 30 et 50 % dans les films les plus concentrés **F1** et **F0**.

V.3.1.b. *Mise en évidence d'une interaction dipolaire aléatoire de F7→F5*

Les poids normalisés négatifs des vecteurs **VP2-J'** et **VP3-H'** observés dans le premier régime de concentrations **F7→F5** peuvent être interprétés comme une indication d'un élargissement progressif du spectre d'absorption du monomère. Le spectre d'absorption du vecteur **VP1-M**, correspondant au spectre *moyen* du monomère dans les films AdBdy@PMMA, est trouvé plus large que celui observé en solution. La soustraction des vecteurs **VP2-J'** et **VP3-H'** au vecteur **VP1-M** est alors nécessaire pour reconstituer les spectres expérimentaux dans cette gamme de concentrations.

Cet élargissement progressif peut être expliqué par un rapprochement aléatoire de deux molécules dans les films AdBdy@PMMA : il s'établit alors une interaction de type dipôle – dipôle *sans* formation de dimère. En d'autres termes, les deux molécules restent séparées par une couche de polymère mais situées toutefois à une distance suffisamment proche pour interagir. La distance moyenne au premier voisin d est trouvée entre 1 nm et 2 nm pour les films **F7→F5** (tableau III. 11, page 122). L'énergie d'interaction dipolaire β peut être estimée par l'équation III. 13 où μ correspond au moment de transition (exprimé en Debye) de la bande d'absorption $S_0 \rightarrow S_1$ et κ est un facteur d'orientation compris entre -1 et 1. Les grandeurs β et d sont exprimées respectivement en cm⁻¹ et en nm.

$$\beta = 5,04 \frac{\mu^2}{d^3} \kappa \quad \text{Equation III. 13}$$

Un encadrement de β peut alors être donné par la relation $|\beta| \leq 5,04 \frac{\mu^2}{d^3}$. L'application numérique avec $\mu = 5,6D^a$ et $d = 1$ nm donne $|\beta| \leq 158$. Le maximum d'absorption des films **F7→F5** varie donc de 513 nm à 521 nm, conduisant ainsi à un élargissement de la bande. Au-

^a Valeur ` btendue par des calculs de m` délisati` n.

delà de la concentration du film **F5** ($0,29 \text{ mol.L}^{-1}$), un autre processus prend place et voit l'apparition d'agrégats, avec le maintien d'une forte population de monomères.

V.3.1.c. Evolution de l'agrégation du dérivé AdBdy en phase dense

Les figures III. 37 et III. 38 confirment les conclusions de l'analyse intuitive basée sur les rapports des absorbances A_{488}/A_{max} et A_{534}/A_{max} (voir figure III. 24, page 126). Les mêmes régimes se dégagent en effet sur les figures. La discussion du paragraphe IV.5.1 (page 124) reste par conséquent valable et est de plus argumentée de manière quantitative par les données de l'étude par la décomposition en composantes principales.

En revanche, alors que le rapport des absorbances A_{534}/A_{488} est supérieur ou égal à 1 à partir de la concentration du film **F6** (figure III. 25, page 126), l'étude par la DCP montre un poids légèrement plus important des agrégats de type H par comparaison avec les agrégats de type J, avec une différence plus marquée pour le film le plus concentré **F0**. L'écart de l'analyse par le rapport A_{534}/A_{488} est dû au recouvrement non nul entre les spectres d'absorption du monomère et des agrégats J, conduisant alors à une surestimation de la concentration de ces derniers. Une formation plus favorisée pour les agrégats de type H a également été observée dans les systèmes BODIPY-lipidiques mentionnés plus haut^[24]. Elle peut être expliquée dans notre cas par une disposition co-faciale des molécules favorisée par une absence d'encombrement stérique au niveau des positions 2 et 6. Cet effet sera complètement mis en évidence dans le chapitre suivant.

V.3.1.d. Détermination des nombres d'agrégation

La lecture de la contribution normalisée du vecteur propre représentant le monomère (figure III. 39) est intéressante car elle indique que le deuxième régime (**F5**→**F2**) correspond également à l'établissement de l'équilibre $nM \rightleftharpoons \text{Agrégat J}$, où M désigne la molécule non agrégée. Les contributions normalisées du monomère et de l'agrégat de type H sont en effet constantes. Une analogie peut être faite avec la réaction de précipitation en solution : à partir du film **F5**, les solubilités du dérivé **AdBdy** (molécule non agrégée) et de l'agrégat de type H dans les films de PMMA étant atteintes, le fluorophore précipite alors sous forme d'agrégats J. Un équilibre similaire entre le monomère et un agrégat a déjà été observé dans des gels organiques formés d'une structure amphiphile comportant un dérivé du BODIPY de structure similaire au PM567^[25]. Une constante K a été alors définie pour cet équilibre avec $K = [\text{Agrégat J}]/[M]^n$.

Les spectres d'absorption considérés dans les DCP et DCC n'étant pas normalisés, les concentrations des différentes espèces, M et agrégat J, dans les films AdBdy@PMMA sont alors proportionnelles aux contributions *non normalisées* des vecteurs propres $\mathbf{VP1-M}$ et $\mathbf{VP2-J}$, respectivement. Ces dernières seront notées $C(\mathbf{VP1-M})$ et $C(\mathbf{VP2-J})$. Le tracé de $\text{Ln}[C(\mathbf{VP2-J})]$ en fonction de $\text{Ln}[C(\mathbf{VP1-M})]$ (figure III. 40, à gauche) peut être approximé par une fonction linéaire de pente $1,7 \pm 0,1$, avec un coefficient de corrélation r^2 de 0,9798.

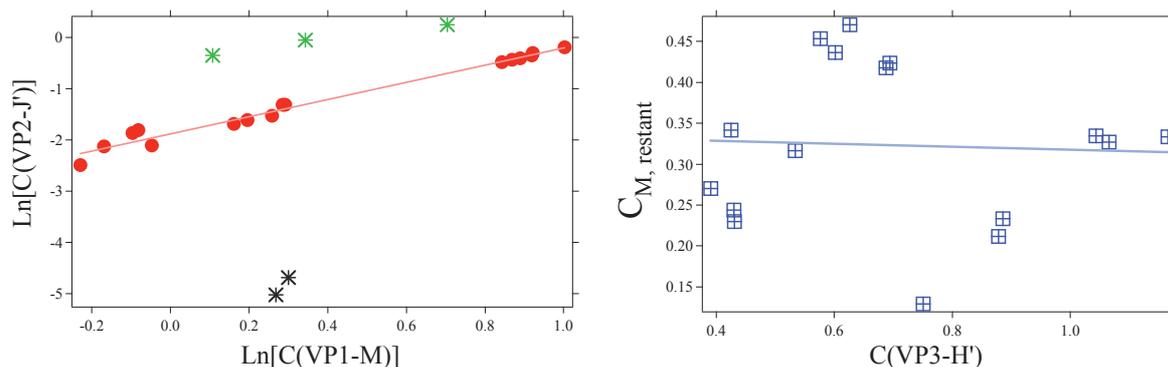


Figure III. 40 – Détermination du nombre de molécules dans les agrégats de type J (à gauche) et dans les agrégats de type H (à droite). Les grandeurs $C(\mathbf{VP1-M})$, $C(\mathbf{VP2-J})$ et $C(\mathbf{VP3-H'})$ représentent respectivement les contributions *non normalisées* des vecteurs propres correspondant ; $C_{M, \text{restant}}$ est la concentration estimée des molécules engagées dans les agrégats de type H. Les droites correspondent à l'ajustement linéaire des données expérimentales.

L'ajustement a été effectué sur les points en rouge de la figure III. 40. Les valeurs aberrantes (en noir) viennent du film **F3** dont la discordance avec les autres films est déjà apparue auparavant. L'équilibre $nM \rightleftharpoons \text{Agrégat J}$ n'a plus lieu dans le film **F1** (points en vert).

La vérification d'une loi linéaire entre les deux quantités $\text{Ln}[C(\mathbf{VP2-J})]$ et $\text{Ln}[C(\mathbf{VP1-M})]$ valide d'une part l'hypothèse de l'équilibre de la formation de l'agrégat dans le deuxième régime de concentrations et indique d'autre part que l'agrégat formé est un *dimère de type J*. Ce dimère émet à 536 ± 1 nm (tableau III. 9, page 117). Il sera vu plus tard que son rendement quantique de fluorescence est estimé à environ 5 fois plus faible que celui du monomère (figure III. 26, page 128). Le faible nombre d'agrégation permet d'expliquer rétrospectivement que l'affinement de la bande d'absorption du dimère J soit plus faible que celui usuellement observé pour les agrégats de type J en général (voir § V. 2, page 137).

Au-delà de la concentration du film **F2**, la croissance persistante du poids du vecteur $\mathbf{VP2-J}$ d'une part, et l'apparition d'une absorption décalée vers de plus grandes longueurs

d'onde (558 nm) par rapport à celle du dimère (534 nm) d'autre part (figure III. 19, page 118), attestent d'une augmentation du nombre d'agrégation des agrégats de type J.

L'agrégat de type H reste alors la seule inconnue dans les films de AdBdy@PMMA. En gardant la même assimilation approximée des contributions non normalisées des vecteurs propres aux concentrations des espèces, la concentration des molécules engagées dans les agrégats de type H peut alors s'écrire : $C_{M, \text{restant}} = \sum C - C(\text{VP1-M}) - 2 * C(\text{VP2-J}')$ où $\sum C$ est la somme des contributions des vecteurs propres. Dans le cas où les agrégats de type H ont le même nombre d'agrégation, la relation $C_{M, \text{restant}} = n * C(\text{VP3-H}')$ devrait alors être vérifiée. Le graphe à droite de la figure III. 40 infirme cependant l'hypothèse faite, avec un coefficient de corrélation r^2 de 0,002198.

La formation des agrégats de type H est par conséquent plus complexe que celle des agrégats de type J, avec probablement un nombre d'agrégation non constant à mesure que la concentration $[\text{AdBdy}]_{\text{PMMA}}$ augmente.

V.3.1.e. Détermination des coefficients d'absorption molaires

La contribution de chacun des vecteurs **VP1-M**, **VP2-J'** et **VP3-H'** étant connue ainsi que le poids de leurs populations dans les films AdBdy@PMMA, il est alors possible de déterminer les coefficients d'absorption molaire du monomère et du dimère de type J d'une part, et d'estimer celui des agrégats de type H d'autre part. L'absorbance maximale de l'espèce X ($A_{\text{max},X}$) et sa concentration $[X]_{\text{PMMA}}$ dans les films AdBdy@PMMA sont calculées de la manière suivante :

$$A_{\text{max},X} = C(\text{VP-X}) * A_{\text{max}}(\text{VP-X})$$

$$[X]_{\text{PMMA}} = \text{CN}(\text{VP-X}) * [\text{AdBdy}]_{\text{PMMA}}$$

$C(\text{VP-X})$ et $\text{CN}(\text{VP-X})$ sont respectivement les contributions obtenues à l'issue de la DCC et normalisées du vecteur propre de l'espèce X ; $A_{\text{max}}(\text{VP-X})$ est l'absorbance maximale du spectre du vecteur propre utilisé dans la DCC ; enfin $[\text{AdBdy}]_{\text{PMMA}}$ est la concentration totale du dérivé **AdBdy** dans les films.

Le tracé de $A_{\text{max},X}$ en fonction de $[X]_{\text{PMMA}}$ peut être ajusté par une droite pour chacune des trois espèces (figure III. 41, à gauche), avec des coefficients de corrélation tout à fait acceptables de 0,972 pour le monomère, 0,991 pour le dimère de type J et 0,959 pour les agrégats de type H.

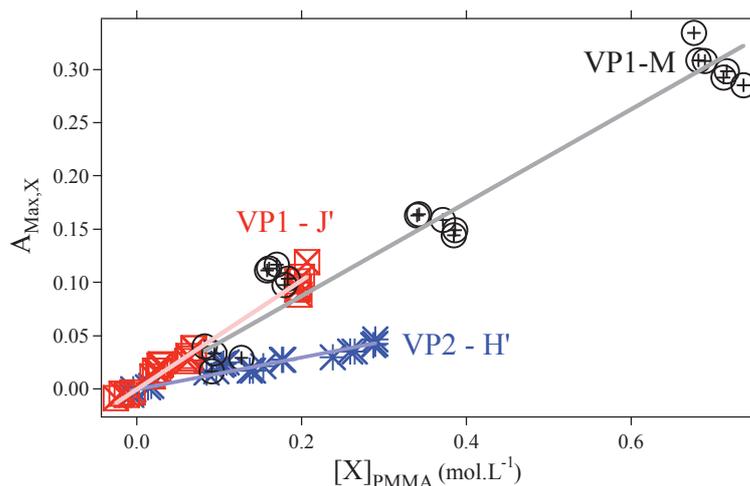


Figure III. 41 – Détermination des coefficients d'absorption molaires du monomère et des agrégats de type H et J.

Les coefficients d'absorption molaire déterminés avec les deux épaisseurs de film limites, 8 nm et 30 nm, sont résumés dans le tableau III. 14.

Espèce	ϵ (L.mol ⁻¹ cm ⁻¹)
Monomère	$1,4 \times 10^5 - 5,4 \times 10^5$
Dimère de type J	$1,7 \times 10^5 - 6,4 \times 10^5$
Agrégats de type H	$4,9 \times 10^4 - 1,9 \times 10^5$

Tableau III. 14 – Caractéristiques de l'efficacité d'absorption des espèces présentes dans les films AdBdy@PMMA : le coefficient d'absorption molaire ϵ calculé pour les épaisseurs de films de 8 nm et 30 nm.

La valeur ϵ du monomère est du même ordre de grandeur que celui trouvé en solution. Le coefficient d'absorption molaire du dimère J est élevé, comme attendu du fait de sa nature^[22].

V.3.2. Dans les films évaporés

Afin d'appliquer l'analyse précédente aux films évaporés, les différentes contributions normalisées ont été tracées en fonction de l'absorbance maximale des positions étudiées (figure III. 42). En comparant avec l'étude en film de PMMA, les conclusions tirées concordent sur la prédominance de la composante monomère par rapport à celles des agrégats. La concentration des agrégats de type H devient plus importante que celle des agrégats de type J pour les positions relativement absorbantes ($A_{max} > 0,2$).

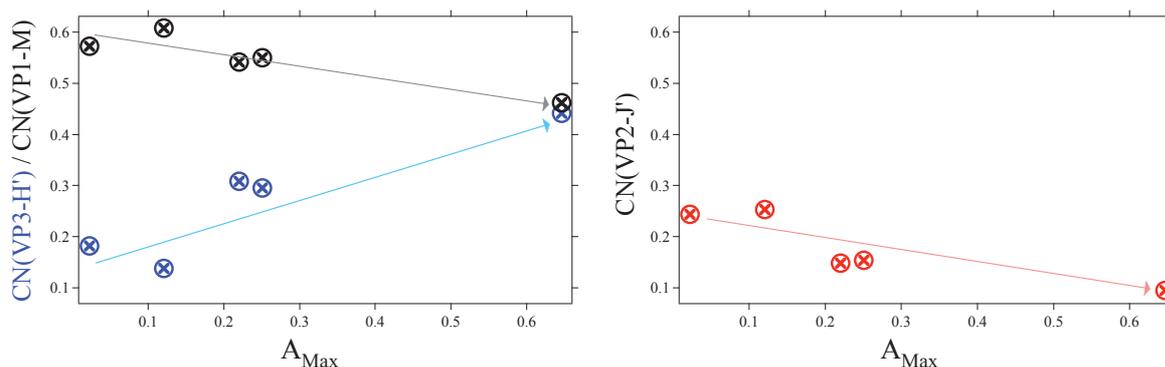


Figure III. 42 – Evolution des contributions normalisées des vecteurs $VP1-M$ (à gauche, en noir), $VP2-J'$ (à droite) et $VP3-H'$ (à gauche, en bleu) dans les films évaporés.

La différence la plus notable avec les résultats des films AdBdy@PMMA est l'évolution du poids des agrégats de type J, décroissante, lorsque l'absorbance de la phase solide augmente. Elle peut être interprétée par une différence de densité moléculaire. Celle-ci est très vraisemblablement indépendante de la concentration de la solution de fluorophore utilisée pour préparer les films évaporés. Elle dépend en revanche des contraintes présentes lors de l'élaboration de la phase dense (AdBdy@PMMA ou phase solide des films évaporés). La densité moléculaire du dérivé AdBdy dans les films de PMMA est en effet imposée par l'évaporation du solvant (toluène), la force centrifuge exercée sur la goutte déposée due à la rotation du support et des propriétés structurales (encombrement stérique) et électroniques (interactions) de la molécule. Dans les films évaporés, la force centrifuge n'intervient plus et l'influence de la volatilité du solvant peut vraisemblablement être écartée (ce qui pourra être confirmé par l'étude menée au chapitre IV).

L'analyse des spectres stationnaires a permis une bonne compréhension, bien qu'encore incomplète, des différentes étapes du processus d'agrégation du dérivé AdBdy en phase dense, en termes de composition et d'efficacité d'émission. Les mécanismes de relaxation de l'énergie d'excitation à l'origine de la diminution du rendement quantique restent cependant complètement méconnus. Exception faite pour le film **F0**, les spectres de fluorescence ne présentent qu'une seule bande attribuée aux dimères de type J alors que les monomères, également fluorescents, coexistent dans les phases denses et sont en prédominance. De plus les seules espèces absorbant à la longueur d'onde d'excitation (488 ou 470 nm) sont les agrégats de type H et les molécules non agrégées. L'énergie d'excitation a par conséquent été transférée aux agrégats J et avec incontestablement des pertes. Les études de fluorescence résolues en temps, présentées ci-après, ont pour but d'apporter des réponses à cette problématique. Elles sont organisées en trois parties : la cinétique de relaxation radiative

est d'abord étudiée avec l'analyse de déclin de fluorescence, la cinétique de transfert/migration de l'énergie entre les différents sites de la phase dense est ensuite sondée à l'aide des mesures de relaxation d'anisotropie de fluorescence.

VI. Etude de la migration/transfert d'énergie

VI.1. Les différentes voies de relaxation possibles

Comme il a été vu au chapitre II (théorie de l'exciton), lorsque le couplage électronique entre les états excités est fort, le déplacement de l'énergie d'excitation se présente alors sous la forme de la migration d'un exciton. Ce cas est rencontré dans des systèmes hautement organisés tels que les cristaux moléculaires ou encore dans les polymères conjugués^[26]. Lorsque l'énergie d'excitation est localisée sur un site moléculaire, le déplacement de l'énergie électronique a alors lieu par saut incohérent. Ce dynamique peut être décrit par la *théorie de transfert d'énergie par résonance de Förster*^a (chapitre II, page 79).

L'analyse en DCP a montré que les films évaporés et AdBdy@PMMA sont constitués de structures faiblement organisées, comportant au plus 2 molécules. Bien que la nature des agrégats de type H ne soit pas connue, la stabilisation de leur formation à partir du film F5 ainsi que la largeur de leur bande d'absorption sont d'autant d'indices d'un faible nombre d'agrégation et d'une faible organisation. La théorie de transfert d'énergie de Förster constituera pas conséquent la base de notre étude.

Les différentes composantes du mécanisme de relaxation de l'énergie suite à l'excitation du système peuvent alors être :

① une relaxation radiative donnant lieu à l'émission.

② un transfert d'énergie entre deux espèces identiques, encore appelé migration de l'énergie ou diffusion de l'exciton. Dans notre cas, il peut avoir lieu entre deux monomères, 2 dimères de type J ou encore deux agrégats de type H. Afin d'éviter toute confusion par la suite, ce transfert sera encore appelé *homo-transfert*, par distinction avec le cas de l'*hétéro-transfert*.

③ un transfert d'énergie entre deux espèces différentes (hétéro-transfert). Deux couples de (donneur – accepteur) peuvent être théoriquement considérés dans notre cas : (agrégats de type H – monomère) et (monomère – dimère de type J). L'hétéro-transfert H→M

^a FRET en anglais pour « Förster Resonant Energy Transfer ».

est négligeable en raison de la faible émission de fluorescence des agrégats de type H (intégrale de recouvrement J_{dd} négligeable d'après l'équation II. 23, chapitre II, page 81).

④ piégeage de l'énergie d'excitation par les agrégats de type H, non fluorescents. Cette voie est différente des transferts précédents et est permis grâce à un recouvrement non nul des spectres d'absorption du monomère et des agrégats de type H (recouvrement des densités des états excités).

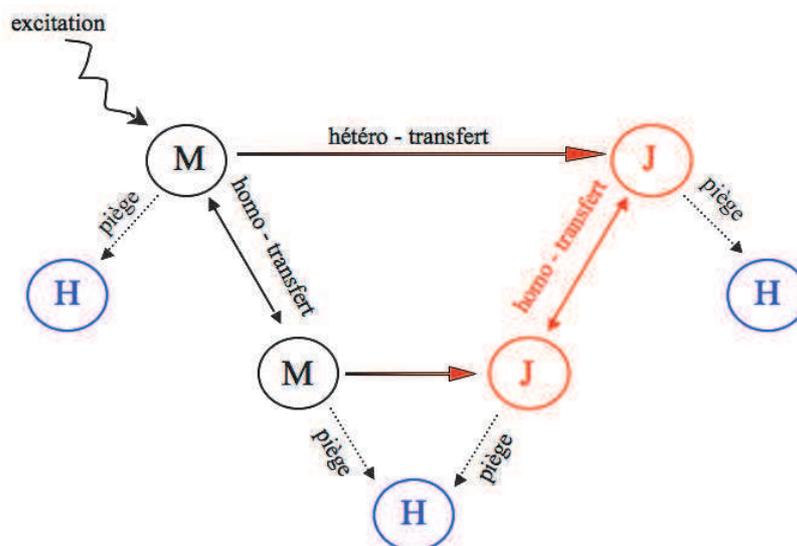


Schéma III. 1 – Récapitulatif des différentes voies de désexcitation possibles depuis l'excitation du monomère.

La complexité de la détermination du mécanisme ainsi que le nombre de possibilités sont bien illustrés sur le schéma III. 1. L'énergie d'excitation, initialement localisée sur le monomère, peut par exemple arriver au dimère J directement par un hétéro-transfert ou bien par diffusion de l'exciton (homo-transfert) au sein des monomères avant d'atteindre le dimère.

VI.2. Calcul des rayons critiques de Förster

Le mécanisme de relaxation va être déterminé par la probabilité de chacune des voies précédemment décrite. Il est par conséquent nécessaire de calculer les rayons critiques de Förster pour les homo- et hétéro-transferts possibles. L'expression du rayon critique de Förster est donnée dans le chapitre II (équation II. 22, page 80).

Le rayon critique de Förster pour l'homo-transfert entre les monomères, noté $R^{M \rightarrow M}$, a été calculé avec les films $F8 \rightarrow F6$ où l'agrégation est absente ou négligeable. Le calcul a été

effectué avec les deux épaisseurs limites (tableau III. 15). Le rendement quantique de fluorescence est pris égal à celui mesuré dans la solution S_{PMMA} . Une variation de $\pm 0,1$ du rendement quantique n'induit qu'une variation de $\pm 0,1$ nm dans le rayon critique de Förster. Le rayon $R^{J \rightarrow J}$ a été calculé avec le spectre d'absorption du vecteur $\mathbf{VP2-J'}$, normalisé par rapport au coefficient d'absorption molaire du dimère, et le spectre de fluorescence du film **F4**, considéré comme étant celui du dimère. L'hypothèse sous-jacente est que la fluorescence stationnaire est émise, *in fine*, par les dimères de type J.

En ce qui concerne l'hétéro-transfert du monomère au dimère J, le rayon critique de Förster $R^{M \rightarrow J}$ est calculé avec le spectre de fluorescence du film **F7**, considéré comme étant celui du monomère, et le spectre d'absorption du vecteur $\mathbf{VP2-J'}$, normalisé par rapport au coefficient d'absorption molaire du dimère.

	5,22 (DCM)
$R^{M \rightarrow M}$ (nm)	5,2 – 6,5 (F6)
	4,9 – 6,1 (F7)
	5,6 – 6,9 (F8)
$R^{J \rightarrow J}$ (nm)	6,4 – 8,0
$R^{M \rightarrow J}$ (nm)	6,3 – 7,8

Tableau III. 15 – Rayons critiques de Förster pour les homo- et hétéro-transferts possibles.

La constante de vitesse du transfert de type Förster étant proportionnelle au rayon critique élevé à la puissance 6, les valeurs calculées du tableau III. 15 montrent que l'homo-transfert $J \rightarrow J$ et l'hétéro-transfert $M \rightarrow J$ sont plus rapides que l'homo-transfert $M \rightarrow M$. La probabilité finale d'occurrence de ces différents processus va être déterminée par leur rayon critique de Förster d'une part, et par la concentration des espèces monomères, dimères de type J et agrégats de type H d'autre part. Les déclins de fluorescence des phases denses étudiées vont finalement dépendre de la combinaison de ces différentes probabilités.

VI.3. Analyse des déclins de fluorescence

VI.3.1. Mise en évidence des transferts d'énergie

Les déclins de fluorescence des films AdBdy@PMMA ont été reconstitués à partir des images d'anisotropie (voir § VI.4 plus loin). Les films ont été excités à 515 nm (laser T-pulse 200 Amplitude). A cette longueur d'onde, les monomères absorbent majoritairement.

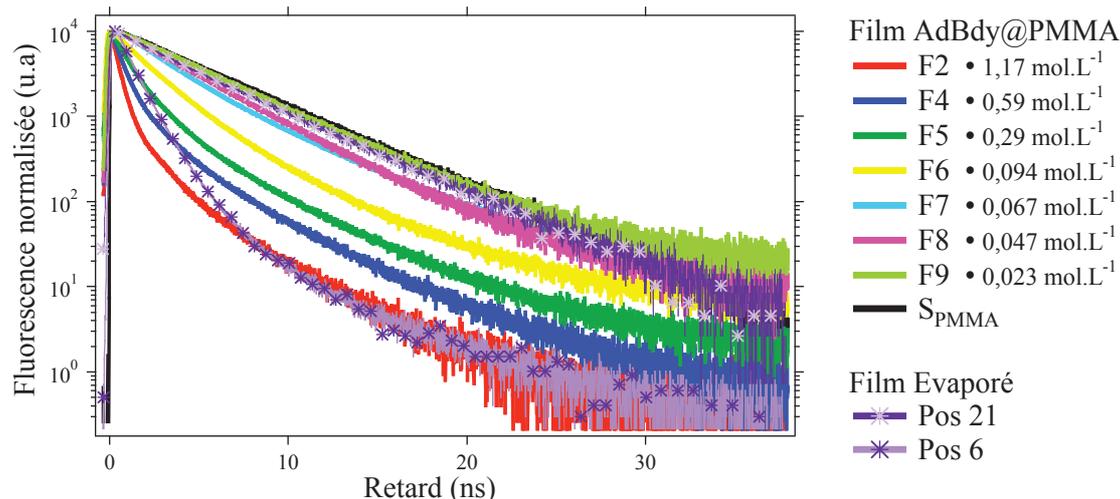


Figure III. 43 – Déclins de fluorescence normalisés des films AdBdy@PMMA. Les déclins représentatifs des films évaporés étudiés sont également redonnés (–*–). La longueur d'onde d'excitation est 515 nm.

Les déclins de fluorescence ne peuvent être ajustés par une, deux ou trois exponentielles. Ce résultat, prévisible pour les films où l'agrégation est présente (**F5**→**F2**), peut en revanche paraître étonnant pour les films **F9**→**F7**. Il s'avère que la plupart des colorants incorporés dans des matrices de polymère présentent des déclins de fluorescence non mono-exponentiels. Une exception rare est le phénanthrène. L'origine de cette observation, malheureusement non connue, pourrait être corrélée à des fluctuations de la densité de la matrice polymère sur une échelle de temps différente de celle du colorant excité. Chaque molécule ressent par conséquent un environnement local différent^[27]. Bien que le dérivé AdBdy soit peu solvatochrome, il ne semble pas faire exception à ce comportement général.

Alors que le monomère est la seule espèce absorbante à la longueur d'onde d'excitation 515 nm (voir figure III. 34, page 136), les films n'émettent pas selon la cinétique de relaxation des monomères en films de PMMA (films **F9**→**F7**). Comme prévu par les calculs des rayons critiques de Förster, la fluorescence n'est pas uniquement émise par l'espèce qui absorbe, mais également par les dimères de type J, vers lesquels l'énergie d'excitation a été transférée. Dans la mesure où l'homo-transfert n'affecte pas la durée de vie de fluorescence^[10], contrairement à l'hétéro-transfert et au piégeage, l'extinction de la fluorescence du monomère par ces derniers processus se traduit alors par une courbe de déclin plus rapide. La vitesse d'extinction de fluorescence peut être évaluée par la durée de vie de fluorescence moyenne et interprétée à l'aide de la composition des phases denses étudiées.

VI.3.2. Analyse qualitative de la vitesse de relaxation de l'énergie d'excitation

Les durées de vie de fluorescence moyennes, calculées selon l'équation III. 5 (page 111), montrent une extinction de fluorescence d'autant plus rapide que la concentration en **AdBdy** dans les films augmentent (**F5**→**F2**) ou que la phase solide est absorbante (**FE position 6** versus **FE position 21**).

Film	$C^{i,mol/L}$	$\langle \tau \rangle$ (ns)	d (nm)	%M	%J	%H
FE – pos 6	–	1,31	–	–	–	–
FE – pos 21	–	4,55	–	–	–	–
F9	2,34E-02	4,57	2,29	–	–	–
F8	4,69E-02	3,93	1,82	–	–	–
F7	6,70E-02	3,92	1,62	84 ^a	≈ 0	16 ^a
F6	9,38E-02	2,82	1,44	84 ^a	≈ 0	16 ^a
F5	2,93E-01	2,18	0,99	70 ± 20	≈ 0	30 ± 10
F4	5,86E-01	1,78	0,78	61 ± 3	10 ± 2	29 ± 3
F2	1,17	1,18	0,62	60 ± 2	17 ± 1	23 ± 2
S_{PMMA}	–	4,7	–	–	–	–

Tableau III. 16 – Analyse de la vitesse d'extinction de fluorescence à l'aide de la durée de vie de fluorescence moyenne $\langle \tau \rangle$, de la distance intermoléculaire moyenne d ainsi que du pourcentage de la population de chacune des espèces monomère (%M), dimères de type J (%J) et des agrégats de type H (%H) – a : valeur déterminée sur une seule mesure, d'où une précision inconnue.

La première tendance qui se dégage est une vitesse de relaxation de l'énergie d'excitation croissante avec le pourcentage de la population des agrégats de type H et J. Les voies de désexcitation non radiatives, hétéro-transfert M→J et piégeage de l'énergie par les agrégats de type H, entrent en compétition avec l'émission de fluorescence du monomère. A concentration en agrégats de type H constante (**F5**→**F2**), la vitesse de relaxation augmente avec celle des dimères de type J. La vitesse de l'hétéro-transfert M→J est augmentée (multipliée par 15 environ) en raison de la diminution de la distance entre le monomère et le dimère J ($d = 0,99$ nm pour **F5** et $0,63$ nm pour **F2**)^a. Le piégeage de l'énergie par les agrégats H peut être également plus efficace. La durée de vie moyenne du film **F6** (2,82 ns) est en effet plus courte que celle du film **F7** (3,92), pour une composition similaire des espèces. L'extinction de fluorescence dans ces deux films est alors due au piégeage de l'énergie par les

^a Il serait plus rigoureux de considérer la distance moyenne entre le monomère et le dimère J le plus proche. La valeur d a été en effet calculée dans l'hypothèse d'une absence d'agrégation. Elle reste cependant une bonne grandeur d'évaluation de la distance entre les différentes espèces monomères et agrégats.

agrégats H (%J \approx 0), dont la probabilité augmente lorsque la distance intermoléculaire moyenne diminue.

Le film **F9** et la **position 21** du film évaporé ont tous deux une durée de vie moyenne proche de celle obtenue dans la solution S_{PMMA} , en accord avec un état d'agrégation négligeable observé. En revanche, les films **F7** et **F8** ne donnent pas le résultat attendu. La concentration limite d'agrégation, établie à $0,067 \text{ mol/L}^{-1}$ par les résultats en stationnaire, pourrait être remise en question et devrait être abaissée à $0,023 \text{ mol.L}^{-1}$. La question reste encore ouverte.

VI.3.3. Recherche d'un modèle d'ajustement

La migration de l'énergie d'excitation au sein des monomères est rompue par la présence des agrégats de type H et J. Il s'agit alors du cas où l'homo-transfert $M \rightarrow M$ et l'hétéro-transfert $M \rightarrow J$ coexistent. Cependant, l'ajustement des déclin de fluorescence selon l'équation II. 25, réécrite sous la forme plus simple de l'équation III. 14 n'a pas été concluant pour les déclin de fluorescence mesurés, donnant des valeurs de χ^2 supérieures à 10.

$$I_f(t) = Cst1 + Cst2 \times e^{-\frac{t}{\tau_1} \sqrt{\frac{t}{\tau_2}}} \quad \text{Equation III. 14}$$

Le modèle précédent ne rend pas compte du mécanisme ayant lieu dans les films AdBdy@PMMA et les phases solides amorphes du dérivé AdBdy. Il ne tient en effet pas compte de la présence des agrégats H. Alors que l'énergie d'excitation relaxe vers les dimères J selon un mécanisme résonant de type Förster, le piégeage par les agrégats H est de nature différente. Le recouvrement entre le spectre de fluorescence du monomère et le spectre d'absorption des agrégats H est en effet nul. Nous n'avons malheureusement pas pu élaborer un modèle mathématique qui permette d'ajuster les déclin de fluorescence.

VI.4. Relaxation d'anisotropie de fluorescence

L'analyse des déclin de la fluorescence n'a malheureusement pas permis d'éclaircir le mécanisme de relaxation d'énergie d'excitation. Il est cependant possible d'obtenir des informations sur le *premier saut de l'énergie*^[28] depuis le monomère initialement excité à son plus proche voisin grâce à des mesures d'anisotropie de fluorescence résolue en temps. La mesure du déclin de fluorescence est sensible à toute la distance parcourue par l'exciton pendant sa durée de vie.

VI.4.1. Rappels succincts sur l'anisotropie de fluorescence

L'interaction entre l'onde électromagnétique d'excitation (\vec{E} , \vec{B}) et un fluorophore dépend en effet de l'orientation relative entre le champ électrique \vec{E} et le moment de transition de la molécule. Ainsi, l'excitation d'un ensemble de molécules (en solution homogène ou dopées dans un film de polymère par exemple) n'est pas aléatoire. L'orientation rémanente du moment de transition d'émission lors de la fluorescence n'est de même pas aléatoire et dépend des caractéristiques physico-chimiques de la molécule et de son environnement. L'émission de fluorescence est par conséquent isotrope et polarisée : il s'agit alors d'anisotropie de fluorescence. Un exposé détaillé sur cette notion peut être trouvé dans des ouvrages tels que Lakowicz 1999, Rettig *et coll.* 1999 ou encore Valeur 2001.

La mesure de l'anisotropie de fluorescence présente quelques complications supplémentaires sous microscope. Une dépolarisation supplémentaire est en effet constatée, en particulier pour les objectifs présentant des grands angles de collection^[13]. L'expérience de mesure d'anisotropie de fluorescence consiste à exciter les molécules grâce une lumière polarisée et à mesurer la *dépolarisation* de leur émission. Les causes bien connues de cette dépolarisation sont d'une part la diffusion rotationnelle des molécules, et d'autre part des processus de déplacement de l'énergie d'excitation (homo-transfert, hétéro-transfert vers des espèces fluorescentes). Dans ce dernier cas, la polarisation de l'émission comporte alors deux contributions : la première venant de la molécule initialement excitée, la deuxième venant de la molécule vers laquelle l'énergie a été transférée. Dans un système désordonné et rigide, comme dans notre cas par exemple, la dépolarisation de la fluorescence est due à une orientation différente entre les dipôles des monomères dans le cas de l'homo-transfert, ou entre les dipôles du monomère et du dimère J, dans le cas de l'hétéro-transfert par exemple. Il a été montré que l'anisotropie devient presque nulle dès le premier saut^[13].

L'anisotropie de fluorescence $r(t)$ est alors définie par l'équation III. 15 comme la différence des poids des composantes $I_{\parallel}(t)$ et $I_{\perp}(t)$ de l'intensité de fluorescence, la première étant polarisée selon la polarisation du faisceau d'excitation, la deuxième polarisée selon la direction perpendiculaire.

$$r(t) = \frac{I_{\parallel}(t) - I_{\perp}(t)}{I_{\parallel}(t) + 2I_{\perp}(t)} \quad \text{Equation III. 15}$$

La grandeur $r(t)$ est sans dimension et est indépendante de l'intensité de fluorescence totale émise par l'échantillon. Pour une orientation aléatoire des moments de transition des fluorophores dans la phase étudiée, l'anisotropie maximale est de 0,4 lorsque le fluorophore

possède des moments de transition en absorption et en émission parallèles et lorsqu'aucune dépolarisation rotationnelle et qu'aucun phénomène de transfert/migration d'énergie n'ont lieu. Lorsque les moments de transition présentent une orientation préférentielle, une valeur d'anisotropie plus grande que 0,4 est attendue.

Le dénominateur $I_{\parallel}(t) + 2I_{\perp}(t)$ correspond au déclin de fluorescence totale car il est indépendant de la dépolarisation de l'émission.

VI.4.2. Analyse qualitative des résultats expérimentaux

Les déclins de l'anisotropie, présentés sur la figure III. 44, relaxent d'autant plus vite que la concentration en **AdBdy** augmente, il existe en particulier un seuil entre 0,047 et 0,094 mol.L⁻¹. Les déclins d'anisotropie présentent un maximum à t=0 de 0,5. Ceci pourrait être interprété par une orientation préférentielle des fluorophores dans la matrice suite à l'opération de dépôt à la tournette (orientation selon l'axe perpendiculaire à la lamelle).

Nous avons pu évaluer le seuil de d'agrégation à 0,067 mol.L⁻¹ dans les études précédentes. En deçà de ce seuil, les monomères devraient seuls contribuer à la relaxation de l'anisotropie (homo-transfert). Lorsque la dépolarisation de l'émission est due à une migration de l'énergie, l'anisotropie de fluorescence peut alors être décrite par le modèle théorique développé par Fayer *et coll.*, connu sous le nom de théorie GAF^[29]. La quantité $r(t)$ est alors exprimée selon l'équation III. 16 où τ_{pol} est le temps caractéristique de relaxation de l'anisotropie.

$$r(t) = r_0 e^{-\sqrt{\frac{t}{\tau_{pol}}}} \quad \text{Equation III. 16}$$

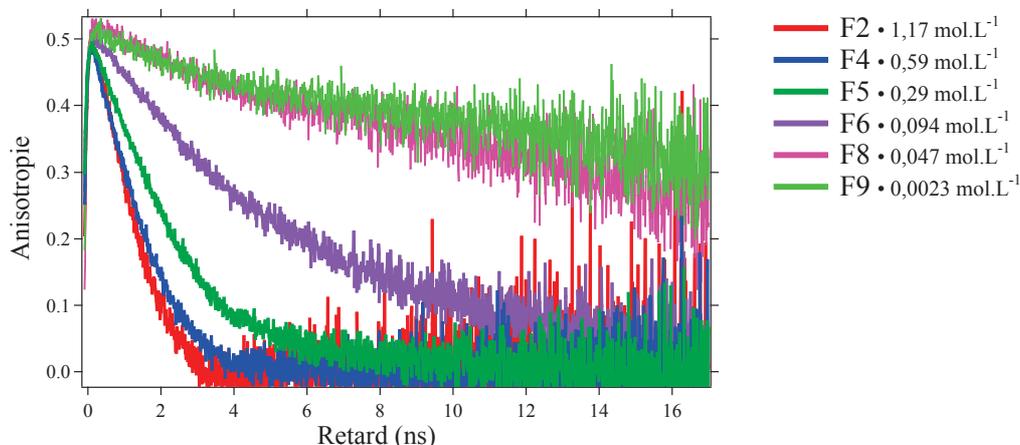


Figure III. 44 – Courbes de relaxation d'anisotropie de fluorescence des films AdBdy@PMMA. La longueur d'onde d'excitation est 515 nm.

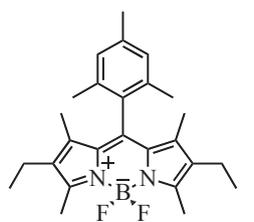
Malheureusement pour les déclin **F9**→**F8** (figure III. 43), c'est à dire en l'absence d'agrégats, ce modèle n'a pas permis d'ajustement satisfaisant. L'ajout d'une composante de diffusion rotationnelle (libration des fluorophores dans la matrice), n'a pas non plus permis un ajustement correct.

Les déclin **F6**→**F2** présentent des cinétiques de relaxation particulièrement complexes, que malheureusement, une fois encore, nous n'avons pu ajuster. De manière qualitative, nous pouvons dire que la présence d'agrégats induit une forte dépolarisation vraisemblablement par transfert d'énergie des monomères vers les agrégats de type J.

Si l'évolution qualitative reste marquante en fonction de la concentration de fluorophore dans la matrice, le manque de modèle limite notre compréhension des phénomènes de dépolarisation.

VII. Effet du groupement adamantane sur l'efficacité d'émission

Afin de déterminer l'influence réelle du groupement adamantane sur l'efficacité d'émission à l'état solide, une étude comparative du rendement quantique de fluorescence a été effectuée avec un dérivé du BODIPY aux substituants saturés peu encombrants (figure III. 45). Il a été montré que le BODIPY crypto mésityle présente une agrégation importante en phase solide amorphe, avec plusieurs bandes de fluorescence (1, 2 ou 3 selon différents cas) et une durée de vie moyenne de 1,36 ns^[30]. La raison est attribuée au faible encombrement stérique des substituants.



BODIPY crypto mésityle

Figure III. 45 – Structure du dérivé du BODIPY crypto mésityle utilisé dans l'étude comparative du rendement quantique de fluorescence avec le dérivé **AdBdy**.

Les rendements quantiques relatifs du BODIPY crypto mésityle et du dérivé **AdBdy** sont déterminés selon la méthodologie développée au paragraphe IV.5.2.a (page 127). L'aire du spectre de fluorescence $S_{\text{fluorescence}}$ est ainsi reportée en ordonnée du graphe de la figure III. 46 tandis que l'intensité absorbée est représentée en abscisse. Les films évaporés sont excités par une diode à 460 nm.

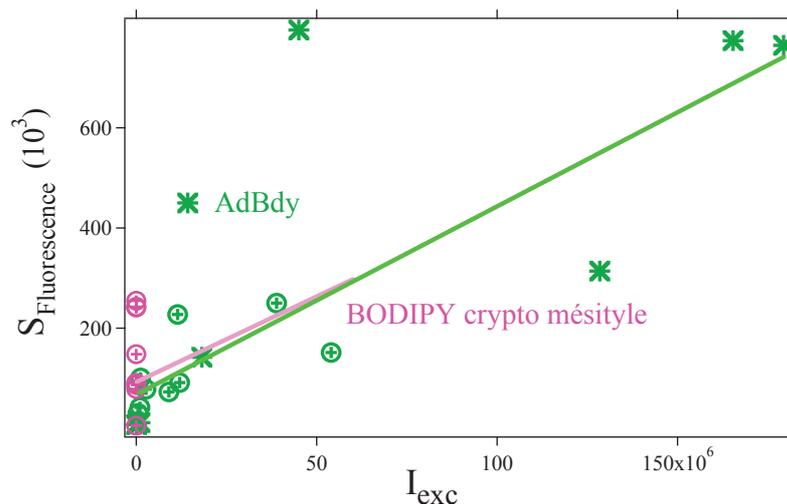


Figure III. 46 – Etude comparative du rendement quantique de fluorescence du BODIPY crypto mésityle et du dérivé **AdBdy** en film évaporé. $S_{fluorescence}$ et I_{exc} représentent respectivement l'aire du spectre de fluorescence et l'intensité absorbée en chaque position étudiée.

La mesure est délicate dans le cas du dérivé **AdBdy** en raison de son important photoblanchiment lors de l'irradiation. Cela explique l'absence apparente de tendance pour la courbe en vert sur la figure III. 46. La conclusion pouvant être tirée pour le moment est une efficacité d'émission similaire pour les deux dérivés du BODIPY : les données du BODIPY crypto mésityle peuvent être ajustées par une droite selon un coefficient de corrélation de 0,904 (en fuschia) ; la droite en vert sur le graphe n'est qu'une indication de l'éventuelle tendance du dérivé **AdBdy**. Ce résultat est étonnant compte tenu des observations relevées lors de l'étude de l'agrégation en films **AdBdy@PMMA**, notamment une concentration limite d'apparition des agrégats compétitive par rapport à d'autres colorants ainsi qu'une diminution du rendement quantique par rapport au monomère d'un facteur très encourageant d'environ 5. Une amélioration technique de la mesure est à l'étude afin de surmonter le problème de photoblanchiment qui induit une sous-estimation du nombre de photons émis.

Conclusion

Le processus d'agrégation moléculaire du dérivé **AdBdy** en phase dense a pu être bien appréhendée à travers les multiples études menées jusqu'ici. Les phases denses explorées se présentent sous la forme de films évaporés (phase solide amorphe), de films de PMMA dopés en **AdBdy** (avec modulation de la concentration) et enfin sous la forme la plus organisée du cristal. Une méthodologie progressive a été appliquée aux résultats obtenus : les conclusions issues de l'*analyse qualitative* de l'enveloppe des spectres d'absorption (rapports des absorbances) ont pu être ensuite confirmées ou modulées par l'*analyse quantitative* de la décomposition en composantes principales.

Il a été montré que trois types d'espèces coexistent dans la phase dense : des molécules non agrégées ($\lambda_{\max, \text{abs}} = 518 \pm 2 \text{ nm}$; $\lambda_{\max, \text{fluo}} = 528 \pm 1 \text{ nm}$), des dimères de type J ($\lambda_{\max, \text{abs}} = 537$; $\lambda_{\max, \text{fluo}} = 536 \pm 1 \text{ nm}$) émettant avec un rendement quantique relatif d'environ 5 fois moindre que le monomère et des agrégats de type H ($\lambda_{\max, \text{abs}} \approx 490 \text{ nm}$) dont la fluorescence est négligeable. La molécule non agrégée demeure l'espèce prépondérante dans la phase solide amorphe et dans les films de PMMA (jusqu'à un taux de dopage de $1,17 \text{ mol.L}^{-1}$). La formation des agrégats de type H est d'autant plus favorisée par rapport aux agrégats de type J que la phase solide amorphe est absorbante ou que le film de PMMA est concentré en **AdBdy**.

L'étude des films **AdBdy@PMMA** a mis en évidence une plage de concentrations ($0,29 \text{ mol.L}^{-1} \rightarrow 1,17 \text{ mol.L}^{-1}$) dans laquelle il s'établit un équilibre entre le monomère et les dimères de type J. Au-delà de $1,17 \text{ mol.L}^{-1}$, des agrégats de type J d'ordres plus élevés se forment, donnant lieu à une absorption vers 558 nm et une deuxième émission de fluorescence à $576 \pm 2 \text{ nm}$.

Lorsque le dérivé **AdBdy** précipite dans le film de PMMA, c'est-à-dire lorsque la phase dense tend vers des structures organisées (cristallines) du fluorophore, les tendances observées pour l'agrégation (formation croissante des agrégats de type J et stable ou décroissante des agrégats de type H) sont interrompues. Les agrégats de type H semblent augmenter drastiquement au détriment des agrégats de type J et des monomères.

Les analyses de fluorescence résolue en temps (déclins, relaxation de l'anisotropie) n'ont malheureusement pu aboutir. Il nous faudrait améliorer les modèles pour affiner les ajustements (la fonction mathématique d'exponentielle étendue pourrait par exemple être testée).

Références bibliographiques

- [1] Oelkrug, D.; Tompert, A.; Gierschner, J.; Egelhaaf, H.-J.; Hanack, M.; Hohloch, M.; Steinhuber, E. *The Journal of Physical Chemistry B* **1998**, *102*, 1902-1907.
- [2] Birks, J. B. *Photophysics of Aromatic Molecules*; Wiley: London, **1970**.
- [3] (a) Auweter, H.; Haberkorn, H.; Heckmann, W.; Horn, D.; Lüddecke, E.; Rieger, J.; Weiss, H. *Angewandte Chemie International Edition* **1999**, *38*, 2188-2191. (b) Dähne, L.; Biller, E. *Advanced Materials* **1998**, *10*, 241-245. (c) Ruban, A. V.; Horton, P.; Young, A. J. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* **1993**, *21*, 229-234. (d) Kasha, M.; Rawls, H. R.; El-Bayoumi, M. A. *Pure and Applied Chemistry* **1965**, *11*, 371-392.
- [4] (a) Rohand, T.; Baruah, M.; Qin, W.; Boens, N.; Dehaen, W. *Chemical Communications* **2006**, 266-268. (b) Baruah, M.; Qin, W.; Vallée, R. A. L.; Beljonne, D.; Rohand, T.; Dehaen, W.; Boens, N. *Organic Letters* **2005**, *7*, 4377-4380.
- [5] Mula, S.; Ray, A. K.; Banerjee, M.; Chaudhuri, T.; Dasgupta, K.; Chattopadhyay, S. *The Journal of Organic Chemistry* **2008**, *73*, 2146-2154.
- [6] (a) Diring, S.; Ziesel, R. *Tetrahedron Letters* **2009**, *50*, 1203-1208. (b) Diring, S.; Puntoriero, F.; Nastasi, F.; Campagna, S.; Ziesel, R. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 6108-6110. (c) Wu, L.; Loudet, A.; Barhoumi, R.; Burghardt, R. C.; Burgess, K. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 9156-9157. (d) Galletta, M.; Puntoriero, F.; Campagna, S.; Chiorboli, C.; Quesada, M.; Goeb, S.; Ziesel, R. *The Journal of Physical Chemistry A* **2006**, *110*, 4348-4358.
- [7] (a) Cakmak, Y.; Akkaya, E. U. *Organic Letters* **2008**, *11*, 85-88. (b) Bröring, M.; Krüger, R.; Link, S.; Kleeberg, C.; Köhler, S.; Xie, X.; Ventura, B.; Flamigni, L. *Chemistry – A European Journal* **2008**, *14*, 2976-2983.
- [8] Dumas-Verdes, C.; Miomandre, F.; Lépicier, E.; Galangau, O.; Vu, T. T.; Clavier, G.; Méallet-Renault, R.; Audebert, P. *European Journal of Organic Chemistry* **2010**, 2525-2535.
- [9] vandeVen, M.; Ameloot, M.; Valeur, B.; Boens, N. *Journal of Fluorescence* **2005**, *15*, 377-413.
- [10] Valeur, B. *Molecular Fluorescence. Principles and Applications*; Wiley-VCH: Weinheim, **2002**.
- [11] Catalán, J. *The Journal of Physical Chemistry B* **2009**, *113*, 5951-5960.

- [12] García-Moreno, I.; Amat-Guerri, F.; Liras, M.; Costela, A.; Infantes, L.; Sastre, R.; López Arbeloa, F.; Bañuelos Prieto, J.; López Arbeloa, Í. *Advanced Functional Materials* **2007**, *17*, 3088-3098.
- [13] Spitz, J. A.; Yasukuni, R.; Sandeau, N.; Takano, M.; Vachon, J. J.; Méallet-Renault, R.; Pansu, R. B. *Journal of Microscopy* **2008**, *229*, 104-114.
- [14] Martínez Martínez, V.; López Arbeloa, F.; Bañuelos Prieto, J.; López Arbeloa, I. *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 7443-7450.
- [15] Pope, M.; Swenberg C. E. *Electronic Processes in Organic Crystals*; Oxford Science Publications, **1982**.
- [16] Kasha, M. *Radiation Research* **1963**, *20*, 55-70.
- [17] (a) Santos, M. B. *American Journal of Physics* **1986**, *54*, 1139-1141. (b) Chandrasekhar, S. *Reviews of Modern Physics* **1943**, *15*, 1.
- [18] (a) Colby, K. A.; Burdett, J. J.; Frisbee, R. F.; Zhu, L.; Dillon, R. J.; Bardeen, C. J. *The Journal of Physical Chemistry A* **2010**, *114*, 3471-3482. (b) Al-Kaysi, R. O.; Sang Ahn, T.; Muller, A. M.; Bardeen, C. J. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2006**, *8*, 3453-3459.
- [19] Fennel, F.; Lochbrunner, S. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011**, *13*, 3527-3533.
- [20] Kubista, M.; Sjöback, R.; Nygren, J. *Analytica Chimica Acta* **1995**, *302*, 121-125.
- [21] Fujii, T.; Nishikiori, H.; Tamura, T. *Chemical Physics Letters* **1995**, *233*, 424-429.
- [22] Würthner, F.; Kaiser, T. E.; Saha-Möller, C. R. *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, *50*, 3376-3410.
- [23] (a) Murata, K.; Shin, H.-K.; Saito, K.; Kuroda, S.-i. *Thin Solid Films* **1998**, *327-329*, 446-449. (b) Knapp, E. W. *Chemical Physics* **1984**, *85*, 73-82.
- [24] Bergström, F.; Mikhalyov, I.; Hägglöf, P.; Wortmann, R.; Ny, T.; Johansson, L. B. A. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 196-204.
- [25] Camerel, F.; Bonardi, L.; Ulrich, G.; Charbonnière, L.; Donnio, B.; Bourgogne, C.; Guillon, D.; Retailleau, P.; Ziessel, R. *Chemistry of Materials* **2006**, *18*, 5009-5021.
- [26] McQuade, D. T.; Pullen, A. E.; Swager, T. M. *Chemical Reviews* **2000**, *100*, 2537-2574.
- [27] Yang, J.; Roller, R. S.; Winnik, M. A. *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*,

- 11739-11745.
- [28] Gochanour, C. R.; Fayer, M. D. *The Journal of Physical Chemistry* **1981**, *85*, 1989-1994.
- [29] Baumann, J.; Fayer, M. D. *The Journal of Chemical Physics* **1986**, *85*, 4087-4107.
- [30] Méallet-Renault, R.; Clavier, G.; Dumas-Verdes, C.; Badre, S.; Shmidt, E.; Mikhaleva, A.; Larpent, C.; Pansu, R. B.; Audebert, P.; Trofimov, B. *Russian Journal of General Chemistry* **2008**, *78*, 2247-2256.

CHAPITRE IV



ETUDE DE L'INFLUENCE DES SUBSTITUANTS INSATURES

Table des matières

INTRODUCTION	163
I. DERIVES DU BODIPY AUX SUBSTITUANTS INSATURES	164
I.1. UN MOT SUR LA SYNTHÈSE	164
I.2. PRÉSENTATION DES SUBSTITUANTS INSATURES	164
I.3. ÉTUDE SPECTROSCOPIQUE EN SOLUTION	166
I.3.1. Caractéristiques spectroscopiques communes	166
I.3.2. Étude de solvatochromisme	167
I.3.3. Substituants aromatiques	168
I.3.3.a. Substituants polycycliques	168
I.3.3.b. Substituants mono- et di- phényles	171
I.3.4. Substituants hétérocycliques	171
I.3.5. Substituants paracyclophanyles (PcP)	173
I.3.5.a. Propriétés spectroscopiques en solution	173
I.3.5.b. Modélisation moléculaire	174
I.3.5.c. Propriétés électrochimiques des dérivés du BODIPY PcP	177
I.3.6. Influence de la chaîne alkyle en positions 2 et 6	178
II. ÉTUDE À L'ÉTAT SOLIDE : SUBSTITUANTS INSATURES EN « BOULE »	181
II.1. ELABORATION DE LA PHASE SOLIDE D'ÉTUDE	182
II.1.1. Préparation des films « évaporés » et « étirés »	182
II.1.2. Choix du solvant de dissolution du fluorophore	183
II.1.3. Nature amorphe des films	183
II.2. DEMARCHE EXPERIMENTALE	184
II.2.1. Conditions de préparation des films	184
II.2.2. Épaisseur des films évaporés	184
II.2.3. Mesures expérimentales	185
II.2.4. Correction des spectres acquis	185
II.3. ANALYSE DES SPECTRES D'ABSORPTION ET DE FLUORESCENCE DES BODIPY PcP	186
II.3.1. BODIPY H-PcP	186
II.3.2. BODIPY MePcP	190
II.3.3. BODIPY EtPcP et PrPcP	193
II.3.4. Synthèse et discussion de l'influence de la chaîne alkyle sur les spectres à l'état solide	196
II.4. EFFICACITÉ D'ÉMISSION DE FLUORESCENCE	199

II.5.	ANALYSE DES IMAGES DE FLUORESCENCE RESOLUE EN TEMPS	201
II.5.1.	Des déclins de fluorescence multi-exponentiels	201
II.5.2.	Comparaison des durées de vie moyennes	201
II.5.3.	Analyse des images FLIM par ROI	204
II.5.3.a.	<i>HPcP</i>	204
II.5.3.b.	<i>Ajustement des déclins de fluorescence des BODIPY PcP alkyles</i>	204
II.5.4.	Synthèse de l'influence de la chaîne alkyle sur les déclins de fluorescence à l'état solide	207
II.6.	MISE EN EVIDENCE DE L'EFFET DE L'ENCOMBREMENT STERIQUE DES PCP	207
III.	SUBSTITUANTS PLANAIRES : ETUDE PRELIMINAIRE A L'ETAT SOLIDE	210
III.1.	GROUPEMENT BENZOTHIOPHENE	211
III.1.1.	Analyse des spectres d'absorption et de fluorescence	211
III.1.2.	Comparaison BODIPY-Benzothiophène / BODIPY-Cyclohexyle	212
III.2.	GROUPEMENT BROMO – DIPHENYL (BRDPH)	213
III.2.1.	Etude préliminaire des spectres d'absorption et d'émission de fluorescence	213
III.2.2.	Comparaison BODIPY-Benzothiophène / BODIPY-BrDPh	215
	CONCLUSION	216
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	218

Introduction

L'étude spectroscopique à l'état solide du dérivé **AdBdy** a permis de dégager des résultats utiles tant sur le plan fondamental (nature et pourcentage des agrégats formés, évaluation de la perte de fluorescence en phase dense) que sur le plan de la recherche des critères d'un dérivé du BODIPY fluorescent à l'état solide. Le caractère sphérique et encombré du groupement adamantane s'est avéré être un critère intéressant, avec toutefois une interrogation subsistante sur l'absence d'un effet plus manifeste sur l'efficacité d'émission à l'état solide, par comparaison avec un dérivé du BODIPY à chaînes alkyles linéaires. Nous avons par conséquent cherché à étendre l'étude précédente à la nature électronique des substituants.

Des dérivés du BODIPY substitués par des *groupements insaturés* ont ainsi été synthétisés par les Dr. Gilles Clavier et Cécile Dumas-Verdes, en collaboration avec le groupe du Pr. Boris Trofimov. De même que dans le chapitre précédent, les dérivés restent symétriques. La substitution est en revanche essentiellement modulée sur les positions 3 et 5 du noyau et dans certains cas, sur les positions 2 et 6, en complémentarité. Ce choix est en grande partie dicté par la stratégie que nous avons adoptée d'introduire les substituants sur le pyrrole et non directement sur le noyau du BODIPY. La réaction de Trofimov ne peut avoir lieu lorsque le groupement R_2^a de la cétoxime est trop encombré. Elle est d'autant plus favorisée que le groupement en α de l'oxime est aromatique (chapitre I, schéma I. 2, page 26). La position *méso* est substituée par un mésityle pour tous les dérivés du BODIPY présentés dans ce chapitre. L'arylation ou l'alkylation sur la position *méso* du BODIPY n'a pas d'effet remarquable sur les longueurs d'onde d'absorption et de fluorescence^[1]. Ce groupement peut cependant fortement influencer sur le rendement quantique de la molécule. La perte de l'énergie d'excitation par des processus non radiatifs sera en effet d'autant plus favorisée que sa rotation autour de la liaison C – C_{méso} est favorisée. La gêne stérique due aux groupements méthyles du mésityle permet d'empêcher ce mouvement de rotation. Le plan du mésityle est en effet pratiquement perpendiculaire à celui du noyau du BODIPY^[2].

Les nouveaux dérivés du BODIPY seront d'abord présentés selon la nature insaturée des substituants introduits, au travers de leurs caractéristiques spectroscopiques en solution. L'étude à l'état solide sera ensuite effectuée pour les fluorophores substitués aux positions 3

^a Correspondant aux positions 2 et 6 du BODIPY.

et 5 du noyau par les groupements paracyclophane, benzothiophène et bromo-diphényle. Ces groupements ont été choisis de manière à mettre en évidence l'influence de la nature électronique d'une part, et géométrique d'autre part des substituants sur la spectroscopie à l'état solide du BODIPY.

I. Dérivés du BODIPY aux substituants insaturés

I.1. Un mot sur la synthèse

Les dérivés du BODIPY étudiés par la suite ont été préparés selon la voie de synthèse classique, c'est-à-dire par condensation des pyrroles correspondants sur le 2,4,6-triméthylbenzaldéhyde (voir figure IV. 1).

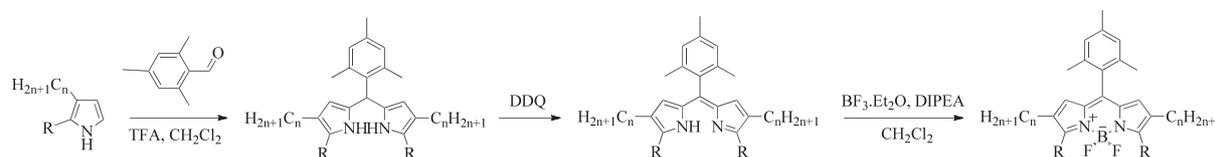


Figure IV. 1 – Schéma de synthèse des dérivés du BODIPY aux substituants insaturés étudiés.

Les propriétés spectroscopiques des fluorophores présentés seront essentiellement déterminées par la nature des substituants sur les positions 3 et 5 du noyau pyrrolique, comme discuté ci-après.

I.2. Présentation des substituants insaturés

Les substituants aux positions 3 et 5 du noyau du BODIPY peuvent être classés selon trois catégories différentes, d'après les structures des dérivés synthétisés^a, données sur la figure IV. 2. Il s'agit majoritairement des *groupements aromatiques*^[3] avec des polycycles tels que le naphthalène dans les composés IV-15 et IV-16, le phénanthrène dans les composés IV-17 et IV-18 et le pyrène dans le composé IV-19 ; des phényles (groupements mésityles dans le cas des composés IV-5, IV-6 et IV-7 ou xylyle dans le composé IV-11) ; et enfin des groupements di-phényles (composé IV-9). La deuxième catégorie de substituants regroupe les *hétérocycles* tels que le benzothiophène^[4] (composé IV-8), le benzofurane (composé IV-10) et le thiophène (composés IV-12, IV-13 et IV-14). Les composés IV-1, IV-2, IV-3 et IV-4

^a Synthèses effectuées par Gilles Clavier, Cécile Dumas-Verdes, Elena Senotrusova, Marina Dvorko et Ksenyia Belyaeva.

peuvent encore être classés à part car le *groupement paracyclophane*^[5] n'est pas aromatique et ne présente pas d'hétéroélément.

Un deuxième degré de modulation de la structure du dérivé du BODIPY a été également introduit grâce à une substitution des positions 2 et 6 du noyau. Cette substitution supplémentaire est très intéressante dans la mesure où elle va permettre de trancher sur la corrélation entre l'absence de groupements sur les positions 2 et 6 et la favorisation d'une disposition co-faciale des molécules à l'état solide, comme il a été suggéré dans le cas du dérivé **AdBdy**. La figure IV. 2 présente trois séries de dérivés.

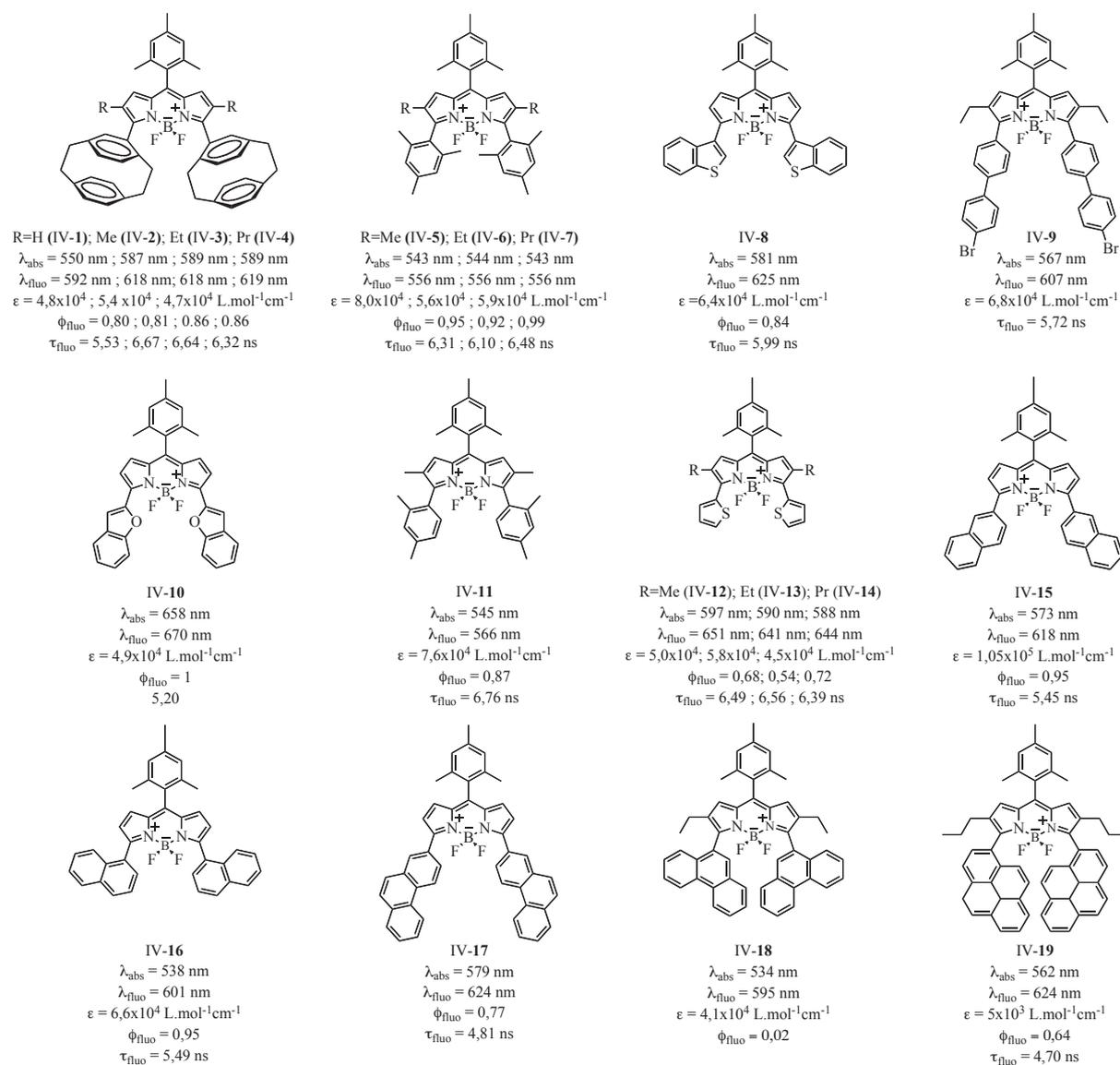


Figure IV. 2 – Structures et données spectroscopiques des dérivés du BODIPY avec des substituants insaturés sur les noyaux pyrroliques. Les coefficients d'absorption molaires donnés correspondent au maximum d'absorption.

Chaque série présente aux positions 2 et 6 une chaîne alkyle variant de 0 à 3 atomes de carbone et correspondant à un groupement donné aux positions 3 et 5 : [2.2]paracyclophane pour la série {IV-1, IV-2, IV-3, IV-4}, mésityle pour la série {IV-5, IV-6, IV-7} et thiophène pour la série des composés {IV-12, IV-13, IV-14}.

I.3. Etude spectroscopique en solution

I.3.1. Caractéristiques spectroscopiques communes

Les dérivés du BODIPY synthétisés présentent dans l'ensemble les mêmes propriétés spectroscopiques remarquables qu'un dérivé du BODIPY usuel (tel que le dérivé commercial Pyrrométhène 567, par exemple). Grâce à une conjugaison des substituants insaturés avec le noyau pyrrolique, leurs absorptions et émissions ont lieu à des plus grandes longueurs d'onde qu'un dérivé usuel, comme illustré sur la figure IV. 3. La gamme spectrale couverte en émission est intéressante de par son étendue, de 556 nm (composé IV-5) à 670 nm (composé IV-10), et du fait qu'elle se rapproche de la fenêtre thérapeutique du proche IR^[6]. Les propriétés spectroscopiques, obtenues dans le dichlorométhane^{[3], [7]}, sont détaillées dans le tableau IV. 1.

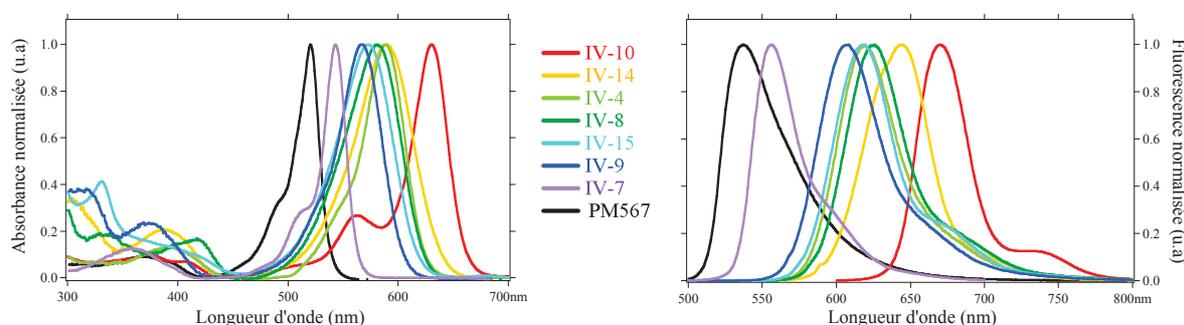


Figure IV. 3 – Spectres normalisés d'absorption (à gauche) et de fluorescence (à droite) des dérivés du BODIPY IV-4, IV-7, IV-8, IV-9, IV-10, IV-14 et IV-15. Les spectres de fluorescence ont été acquis avec une excitation au maximum d'absorption.

Tous les dérivés étudiés présentent un coefficient d'absorption molaire élevé, compris entre 41×10^3 et 105×10^3 L.mol⁻¹cm⁻¹ pour la transition S₀→S₁. Les rendements quantiques de fluorescence sont supérieurs à 0,7, avec des durées de vie de fluorescence comprises entre 4,5 et 6,8 ns, c'est-à-dire dans la gamme usuelle. Seul le composé IV-18 émet avec un surprenant rendement de 0,02. Aucune explication n'a encore été trouvée pour le moment.

Composé	λ_{abs} (nm) ^a	$\Delta_{1/2}^{\text{abs}}$ (cm ⁻¹) ^b	$\epsilon \times 10^4$ (mol ⁻¹ cm ⁻¹ L) ^c	λ_{flu} (nm) ^d	$\Delta_{1/2}^{\text{flu}}$ (cm ⁻¹) ^e	D_{Stokes} (cm ⁻¹) ^f	ϕ_{flu} ^g	τ_{flu} (ns) ^h	$k_r \times 10^8$ (s ⁻¹)	$k_{\text{nr}} \times 10^7$ (s ⁻¹)
IV-1	550	1828	–	592	1827	1290	0,8	5,53	1,5 ± 0,2	4 ± 1
IV-2	587	1346	4,8	618	1233	855	0,81	6,67	1,2 ± 0,1	3 ± 1
IV-3	589	1308	5,4	618	1160	797	0,86	6,64	1,3 ± 0,1	2 ± 1
IV-4	589	1283	4,7	619	1219	823	0,87	6,32	1,5 ± 0,1	2 ± 1
IV-5	543	800	8,0	556	–	431	0,95	6,31	1,5 ± 0,2	1 ± 2
IV-6	544	782	5,4	556	1119	397	0,92	6,1	1,5 ± 0,2	1 ± 2
IV-7	543	817	5,9	556	1149	431	0,99	6,48	1,5 ± 0,2	1 ± 2
IV-8	581	1819	6,4	625	1193	1212	0,84	5,99	1,4 ± 0,2	3 ± 1
IV-9	567	1477	6,8	607	1321	1162	–	5,72	–	–
IV-10	658	742	4,9	670	866	272	0,98	5,2	1,9 ± 0,2	0,4 ± 2
IV-11	545	914	7,6	566	1394	664	0,87	6,76	1,3 ± 0,2	2 ± 1
IV-12	597	1876	5,0	651	973	1389	0,68	6,49	1,0 ± 0,1	5 ± 1
IV-13	590	1837	5,8	641	1110	1349	0,75	6,56	1,1 ± 0,1	4 ± 1
IV-14	588	1811	4,5	644	1232	1479	0,72	6,39	1,1 ± 0,1	4 ± 1
IV-15	573	1830	10,5	618	1230	1271	0,95	5,45	1,7 ± 0,2	1 ± 2
IV-16	538	1911	6,6	601	1571	1948	0,95	5,49	1,7 ± 0,2	1 ± 2
IV-17	579	1881	6,9	624	1080	1246	0,77	4,81	1,6 ± 0,2	5 ± 2
IV-18	534	5323	4,1	595	2093	1920	0,021	–	–	–
IV-19	562	1517	5,1	624	1679	1768	0,64	4,70	1,4 ± 0,2	8 ± 1

Tableau IV. 1 – Propriétés spectroscopiques des dérivés du BODIPY aux substituants insaturés. Les mesures ont été effectuées dans le dichlorométhane^{[3],[7]}. *a* : ± 0,5 nm ; *b* : ± 38 cm⁻¹ ; *c* = 5% ; *d* : ± 0,25 nm ; *e* : ± 18 nm ; *f* : ± 10% ; *g* : ± 19 cm⁻¹ ; *h* : ± 0,05 ns.

Pour chacun des composés étudiés, le spectre d'absorption est symétrique par rapport au spectre de fluorescence (effet miroir vérifié) et est superposable au spectre d'excitation. L'espèce fluorescente correspond bien à l'espèce qui absorbe dans tous les cas.

I.3.2. Etude de solvatochromisme

L'étude du solvatochromisme selon la méthodologie développée par le Pr. Catalán (voir chapitre III, §II.2, page 97) a été effectuée pour certains des dérivés du BODIPY présentés, sur les maxima d'absorption et d'émission de fluorescence, ainsi que sur le déplacement de Stokes. Les constantes *a*, *b*, *c* et *d* traduisent respectivement les propriétés de polarisabilité (SP), de polarité (SdP), d'acidité (SA) et de basicité (SB) du solvant. Leurs valeurs ont été calculées pour les composés IV-8, IV-11, IV-15 et IV-16 (tableau IV. 2).

L'analyse des coefficients *a*, *b*, *c* et *d* montre que le solvatochromisme des dérivés du BODIPY étudiés est essentiellement dominé par les interactions non spécifiques, et plus particulièrement par la polarisabilité du solvant (coefficient *a* prédominant pour les trois propriétés étudiées, valeurs en italique et en gras dans le tableau IV. 2). Cette conclusion est similaire à celle trouvée dans le cas du dérivé **AdBdy**.

Composé	A	A_0 cm ⁻¹ (nm)	a	b	c	d	σ_A (cm ⁻¹)	r^2
IV-8	$\bar{\nu}_{abs,max}^{exp}$	17779 (562)	-1110,8	510,8	-333,9	-234,1	42	0,912
	$\bar{\nu}_{flu,max}^{exp}$	16973 (589)	-1206,6	-102,0	170,2	-146,6	12	0,989
	D_{Stokes}	780	145	600,8	-468,2	-84,3	58	0,908
IV-11	$\bar{\nu}_{abs,max}^{exp}$	19028 / 526	-938	17	-228	118	5	0,991
	$\bar{\nu}_{flu,max}^{exp}$	18164 / 551	-645	11	43	-103	2	0,999
	D_{Stokes}	864	-293	6	-271	221	7	0,973
IV-15	$\bar{\nu}_{abs,max}^{exp}$	18265 / 547	-1278	320	-39	-389	11	0,991
	$\bar{\nu}_{flu,max}^{exp}$	18028 / 555	-2464	15	-282	57	12	0,993
	D_{Stokes}	238	1186	305	243	-446	24	0,96
IV-16	$\bar{\nu}_{abs,max}^{exp}$	19276 / 519	-1653	937	-245	-495	28	0,998
	$\bar{\nu}_{flu,max}^{exp}$	17591 / 568	-1358	104	-15	-192	4	0,999
	D_{Stokes}	1685	-295	833	-230	-304	24	0,999

Tableau IV. 2 – Récapitulatif des coefficients a (SP), b (SdP), c (SA) et d (SB) calculés pour les composés IV-8, IV-11, IV-15 et IV-16. La grandeur A_0 correspond à la valeur en phase gaz de la propriété A considérée. La précision des calculs est donnée par l'écart type σ_A et le coefficient de corrélation r^2 de l'ajustement linéaire du tracé $A_{exp} = f(A_{cal})$. Les valeurs en italique et en gras indiquent le paramètre prédominant dans l'interaction entre le fluorophore et le solvant.

L'étude de solvatochromisme a été effectuée pour des dérivés du BODIPY représentatifs des catégories de substituants décrites ci-dessous. La conclusion précédente pourra par conséquent être raisonnablement étendue aux autres dérivés.

I.3.3. Substituants aromatiques

I.3.3.a. Substituants polycycliques

L'introduction des groupements polycycliques sur le noyau du BODIPY effectuée jusqu'à présent, a essentiellement lieu au niveau du bore^[8]. La substitution du groupement anthracène sur les positions 2 ou 8 (*méso*) a également été décrite dans la littérature, directement sur le noyau ou via un espaceur de nature acétylénique^[9]. Ces fluorophores ont fait l'objet d'études de transfert d'énergie intramoléculaire.

La présence de polycycles sur les positions 3 et 5 du noyau du BODIPY n'est encore que rarement rapportée dans la littérature. Un dérivé analogue au composé IV-16 a été synthétisé par le groupe du Pr. Burgess, présentant cependant un rendement quantique faible de 0,38 en solution^[10]. Contrairement au cas d'une substitution similaire sur le bore, la conjugaison du noyau pyrrolique est étendue aux polycycles des positions 3 et 5 du noyau du

BODIPY. Les composés IV-15→IV-19 émettent en effet au-delà de 595 nm, par comparaison avec 535 nm d'un dérivé substitué par deux groupements pyrènes sur le bore^[8]. Cette différence peut être aisément expliquée par l'importante gêne stérique autour du bore, empêchant les substituants de se placer dans le même plan que le noyau.

La condensation de plusieurs cycles benzéniques augmente l'effet de conjugaison par rapport à un seul noyau benzénique comme le mésityle ou le xylyle. L'émission de fluorescence des composés IV-5→IV-7 et IV-11, respectivement à 556 nm et 566 nm, est bien plus énergétique que les composés IV-15→IV-19. Cependant le déplacement bathochrome de l'émission et de l'absorption n'augmente pas avec le nombre de cycles condensés. Par exemple, le composé IV-19 (groupement pyrène) absorbe à plus faibles longueurs d'onde que le composé IV-17 (groupement phénanthrène) et émet à la même longueur d'onde.

Les résultats observés en absorption peuvent être interprétés à l'aide de l'angle dièdre ($\alpha_{\text{dièdre}}$) entre les plans moyens du substituant en position 3 (ou 5) et du noyau pyrrolique, lorsque le fluorophore est à l'état fondamental. Le déplacement bathochrome du maximum d'absorption sera en effet d'autant plus important que l'angle $\alpha_{\text{dièdre}}$ est faible, en raison d'une plus grande extension de la conjugaison du noyau du BODIPY. Les angles dièdres ont été calculés à partir de structures optimisées par modélisation quantique pour les substituants étudiés et donnés dans le tableau IV. 3. Comme il sera vu plus tard, les dérivés IV-1→IV-4 possèdent chacun une forme méso et deux formes énantiomères optiquement actives (oa). Les suffixes « – méso » et « – oa » désignent l'isomère du fluorophore correspondant à l'angle dièdre calculé.

L'affirmation ci-dessus est vérifiée pour la série de substituants polycycliques des composés {IV-11, IV-15, IV-17, IV-19}. Le maximum d'absorption se déplace de manière monotone vers de plus grandes longueurs d'onde du composé IV-11 (545 nm) au composé IV-17 (579 nm), correspondant à une diminution de l'angle $\alpha_{\text{dièdre}}$ de 86,4° à 35,1°, respectivement. L'angle $\alpha_{\text{dièdre}}$ est rehaussé à 67,9° lorsque le phénanthrène est remplacé par le pyrène (composé IV-19). Le maximum d'absorption diminue alors de 579 nm à 562 nm.

Composé	$\alpha_{\text{Dièdre}}$ (degré)
IV-1 – méso	59,85
IV-1 – oa	55,3
IV-3 – oa	62,95
IV-5	90
IV-8	46,05
IV-9	55,9
IV-10	0
IV-11	86,4
IV-12	43,5
IV-13	49,8
IV-15	41,5
IV-16	61,2
IV-17	35,1
IV-18	68,1
IV-19	67,9

Tableau IV. 3 – Angles dièdres calculés entre les plans moyens du substituant en position 3 (ou 5) et du noyau pyrrolique.

L'angle dièdre permet encore d'expliquer les différences observées entre les composés IV-15 et IV-16 d'une part, IV-17 et IV-18 d'autre part.

Le composé IV-16 absorbe et émet à des longueurs d'onde plus faibles que le composé IV-15, avec des largeurs de bande plus grandes et enfin un déplacement de Stokes plus grand (1950 cm^{-1} et 1300 cm^{-1} respectivement). L'angle dièdre entre les groupements naphthalènes et le noyau du BODIPY vaut respectivement $41,5^\circ$ et $61,2^\circ$ pour les composés IV-15 et IV-16, à l'état fondamental. La conjugaison électronique est par conséquent meilleure dans le cas du dérivé IV-15, expliquant ainsi son absorption à 573 nm par comparaison avec 538 nm pour le dérivé IV-16. Les calculs de modélisation donnent également un écart énergétique entre S_0 et S_1 plus faible pour le premier ($1,53\text{ eV}$) que pour le second ($2,61\text{ eV}$).

Une analyse analogue peut être appliquée aux composés IV-17 et IV-18, substitués par des groupements phénanthrènes. Les couples IV-15 et IV-17 d'une part, et IV-16 et IV-18 d'autre part, présentent une orientation similaire des polycycles par rapport au noyau du BODIPY.

A angles dièdres similaires, la conjugaison électronique est meilleure en présence d'un pyrène (composé IV-19), par comparaison avec le phénanthrène (composé IV-18), ce qui résulte en une absorption moins énergétique pour le dérivé IV-19.

Le raisonnement basé sur l'angle $\alpha_{\text{dièdre}}$ ne suffit pas cependant à l'interprétation de l'évolution du maximum de fluorescence ainsi que du déplacement de Stokes. Les deux dernières grandeurs sont en effet reliées à la géométrie du fluorophore à l'état excité. L'angle dièdre dans l'état S_1 , noté $\alpha_{\text{dièdre}}^*$, est réduit par rapport à $\alpha_{\text{dièdre}}$, d'une quantité dépendant à la fois de la valeur de ce dernier et de la barrière de rotation du substituant autour de la liaison C–C. La lecture de l'angle $\alpha_{\text{dièdre}}$ permet toutefois d'ébaucher une première interprétation des résultats. Le dérivé IV-15 présente un déplacement de Stokes plus faible que son isomère de structure IV-16 (1271 et 1948 cm^{-1} respectivement). Au vue de leurs angles $\alpha_{\text{dièdre}}$ respectifs, il est probable que la rotation des groupements naphthalènes autour de la liaison C–C soit plus importante dans le cas du dérivé IV-16 lors de la transition électronique (différence $\alpha_{\text{dièdre}} - \alpha_{\text{dièdre}}^*$ plus grande)^[11]. Autrement dit, les réarrangements de la densité électronique lors de l'excitation sont plus importants dans le dérivé IV-16 que dans IV-15, ce qui se traduit par un déplacement de Stokes plus faible pour ce dernier. Le même raisonnement permet d'expliquer un plus faible déplacement de Stokes pour les dérivés IV-15 et IV-17 ($\approx 1250\text{ cm}^{-1}$), par comparaison avec les composés IV-16, IV-18 et IV-19 ($> 1700\text{ cm}^{-1}$). Il est cependant mis en

défaut lorsque le mouvement de rotation est bloqué. Les composés IV-5 et IV-11 (substituants monocycliques) possèdent les plus grands angles dièdres et présentent pourtant les plus petits déplacements de Stokes ($< 700 \text{ cm}^{-1}$). La présence des groupements méthyles sur les noyaux benzéniques empêche la rotation des substituants lors de l'excitation. La connaissance de la barrière de rotation autour de la liaison $C_{\text{Substituant}} - C_{\text{noyau BODIPY}}$ est par conséquent nécessaire pour complètement rationaliser l'évolution du maximum d'émission de fluorescence et du déplacement de Stokes.

I.3.3.b. *Substituants mono- et di- phényles*

Dans le cas des substituants à un noyau benzénique (composés IV-5, IV-6, 7 et IV-11), le nombre de méthyles a peu d'influence sur les maxima d'absorption des composés {IV-5, IV-6, IV-7} et IV-11. Toutefois, suite au raisonnement ci-dessus, le faible déplacement bathochrome de 2 nm du composé IV-11 (545 nm) par rapport au trio {IV-5, IV-6, IV-7} (543 nm) est bien corrélé au faible écart entre les angles dièdres, valant respectivement $86,4^\circ$ et 90° . Comme attendu, la conjugaison des deux noyaux benzéniques dans le composé IV-9 déplace l'absorption vers de plus grandes longueurs d'onde, à 567 nm.

Le groupement xyle est en revanche induit un déplacement de Stokes plus grand ($\approx 660 \text{ cm}^{-1}$) que le groupement mésityle ($\approx 400 \text{ cm}^{-1}$) ainsi qu'une constante k_{nr} plus élevée ($1,9 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ par comparaison avec $0,8 - 1,3 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$). L'interprétation vient très probablement de l'encombrement stérique des deux substituants. Le xyle étant moins encombré que le mésityle, l'amplitude de rotation du groupement autour de la liaison C-C est vraisemblablement plus importante lors de l'excitation, conduisant ainsi à un plus grand déplacement de Stokes et une constante de vitesse k_{nr} plus élevée. Un raisonnement similaire permet d'expliquer le fort déplacement de Stokes du dérivé IV-9 ($\approx 1200 \text{ cm}^{-1}$), le groupement di-phényle étant encore moins encombrant que le xyle, dû à une absence de groupements méthyles.

I.3.4. *Substituants hétérocycliques*

La substitution du pyrrole avant la synthèse du BODIPY nous a également permis d'obtenir des dérivés du BODIPY présentant sur les positions 3 et 5 des groupements originaux tels que le *thiophène* (composés IV-12, IV-13, IV-14), le *benzothiophène* (composé IV-8) et le *benzofurane* (composé IV-10). Les substituants comportant des hétéroatomes présents sur les dérivés du BODIPY sont généralement des groupements sulfonates, nitrés ou encore halogénés^[1]. Ils sont introduits sur le noyau du BODIPY par des réactions de

substitution électrophile ou de couplage catalysé par le palladium, celles-ci étant le plus souvent régiosélectives vis-à-vis des positions 2 et 6. Des substitutions nucléophiles sur les dérivés du BODIPY 3,5 dichlorés ou encore des réactions de condensation de Knoevenagel sur des dérivés du BODIPY 3,5 diméthylés permettent également d'introduire en ces positions une grande diversité de substituants comprenant la plupart des groupements chimiques tels que les alcoolates, les amines, des thio-alcoolates, des esters ou encore des éther-oxydes. L'introduction des groupements thiophènes aux positions 3 et 5 a déjà été décrite dans la littérature^[12], ce qui n'est pas encore le cas du benzothiophène et du benzofurane.

Grâce à leurs substituants hétérocycliques, les dérivés **IV-8**, **IV-10**, **IV-12**, **13** et **IV-14** présentent des maxima d'absorption et de fluorescence les plus décalés vers des faibles longueurs d'onde, parmi les fluorophores synthétisés de la figure IV. 2. Contrairement à ce que laisse prévoir la structure des substituants, le benzothiophène n'induit pas une plus grande conjugaison électronique que le thiophène. Le composé **IV-8** absorbe en effet à 581 nm, c'est-à-dire à plus grandes longueurs d'onde que la série {**IV-12**, **IV-13**, **IV-14**} (588 – 597 nm). Les angles dièdres (tableau IV. 3) ne permettent pas d'expliquer complètement ce résultat. L'angle dièdre du dérivé **IV-8** (46,5°) est en effet supérieur à celui du dérivé **IV-12** (43,5°) mais est en revanche plus faible que celui du dérivé **IV-13** (49,8°). Il faut également tenir compte de l'effet inductif donneur des groupements alkyles aux positions 2 et 6, qui contribue à diminuer l'écart énergétique entre les niveaux S_0 et S_1 . Cet effet étant de courte portée, son amplitude ne croît pas avec la longueur de la chaîne alkyle. Le déplacement hypsochrome observé pour l'absorption dans la série {**IV-12**, **IV-13**, **IV-14**} est à nouveau dû à l'influence de l'angle dièdre. Ce dernier augmente en effet du dérivé **IV-12** (43,5°) au dérivé **IV-13** (49,8°). L'angle dièdre du composé **IV-14** est vraisemblablement plus grand que 49,8°, en raison de l'encombrement stérique induit par les chaînes alkyles^a. L'interprétation d'un plus grand déplacement de Stokes pour le dérivé **IV-14** (1479 cm^{-1}) par comparaison avec les deux autres dérivés de la série ($\approx 1370 \text{ cm}^{-1}$) serait alors similaire à celle exposée dans les paragraphes précédents.

Le benzofurane se démarque des deux hétérocycles précédents car il induit un important déplacement bathochrome en absorption et en émission de fluorescence. Le composé **IV-10** absorbe en effet à 658 nm et émet à 670 nm, avec un déplacement de Stokes extrêmement faible de 272 cm^{-1} . La conjugaison électronique entre les différentes parties du

^a Le calcul de l'angle dièdre du composé **IV-14** est en cours.

fluorophore est en effet optimale grâce à un angle dièdre nul entre les plans du benzofurane et du noyau du BODIPY. Bien que la barrière de rotation du groupement benzofurane autour de la liaison C–C ne soit pas connue, la molécule est très probablement peu flexible lors de l'excitation, comme le témoignent le faible déplacement de Stokes ainsi que la constante k_{nr} , plus petit que dans le cas des autres substituants hétérocycliques.

L'introduction de ces groupements hétérocycliques ne modifie pas l'efficacité d'émission de ces dérivés du BODIPY dont le rendement quantique reste supérieur à 0,7.

I.3.5. Substituants paracyclophanyles (PcP)

I.3.5.a. Propriétés spectroscopiques en solution

Lorsque les groupements mésityles ou xylyles sont remplacés par les [2.2]paracyclophanes (PcP), un déplacement vers les plus grandes longueurs d'onde est observé pour la bande d'absorption, de 543 nm à 587 nm (composé IV-2), de même que pour la bande de fluorescence, de 556 nm à 618 nm (composé IV-2). Ce déplacement est dû à la conjugaison partielle du noyau du BODIPY avec les groupements PcP en positions 3 et 5, ce qui n'est pas le cas pour le composé IV-5. L'angle dièdre entre les plans moyens du noyau du BODIPY et des substituants est de l'ordre de 55-63° pour les composés IV-1→IV-4 et 90° pour le composé IV-5. La photographie de la figure IV. 4 donne la couleur de la fluorescence émise par les solutions des composés IV-5 (gauche) et IV-1→IV-4 (droite), irradiées sous une lampe UV à 365 nm.

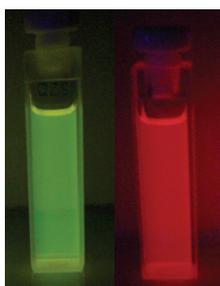


Figure IV. 4 – Photographies de la fluorescence émise par les solutions des composés IV-5 (à gauche) et IV-1→IV-4 (à droite), sous une irradiation UV à 365 nm.

La présence de la chaîne alkyle aux positions 2 et 6 induit également ici un déplacement vers les plus grandes longueurs d'onde en absorption, de 550 nm pour IV-1 à 587-588 nm pour IV-2→IV-4, comme en émission de fluorescence, de 592 nm pour IV-1 à

618 – 619 nm pour IV-2→IV-4. Ce déplacement est expliqué par un effet inductif donneur plus important de la chaîne alkyle par comparaison avec l'atome d'hydrogène, comme le montrent les positions relatives des orbitales moléculaires obtenues par calculs et présentées plus loin. De même que pour la série des dérivés substitués par le thiophène, l'absence d'influence remarquable de la longueur de la chaîne alkyle sur la spectroscopie en solution est à nouveau vérifiée ici puisqu'une différence de seulement 1 – 2 nm est observée entre les bandes d'absorption et de fluorescence des composés IV-2→IV-4.

Le déplacement de Stokes des dérivés du BODIPY substitués par les PcP ($881 - 1290 \text{ cm}^{-1}$) est plus élevé que la valeur de 700 cm^{-1} des dérivés du BODIPY usuels (431 cm^{-1} pour le composé IV-5)^{[13], [14]}. Les calculs quantiques donnent en effet une barrière énergétique de la rotation autour de la liaison C–C aux positions 3 et 5 plus faible pour les composés IV-1→IV-4 que pour le composé IV-5. De plus, lorsque la longueur de la chaîne alkyle augmente, le déplacement de Stokes diminue de 1828 cm^{-1} (composé IV-1, atome hydrogène) à 1260 cm^{-1} (composé IV-4, chaîne propyle). La réorientation des groupements PcP est très probablement gênée par l'encombrement stérique croissant de la chaîne alkyle.

La plus grande flexibilité des composés IV-1→IV-4 par rapport au composé IV-5 transparait également dans l'intensité de la structure vibrationnelle des bandes d'absorption et d'émission de fluorescence, plus importante pour le composé IV-5 que pour les composés IV-1→IV-4.

1.3.5.b. Modélisation moléculaire

Des calculs de modélisation ont été effectués afin d'obtenir des informations supplémentaires sur la structure des dérivés du BODIPY substitués par les PcP. Les dérivés IV-1 et IV-3 ont été pris comme modèles afin de prendre en compte l'influence de la chaîne alkyle sur les positions 2 et 6. Les dérivés IV-2 et IV-4 n'ont pas été étudiés car au vu des résultats spectroscopiques obtenus précédemment, nous avons présumé qu'il n'y aurait pas grande influence de la longueur de la chaîne sur les calculs de modélisation.

L'optimisation géométrique montre que les caractéristiques géométriques principales ne diffèrent pas de manière significative entre les deux formes stéréoisomères (voir figures IV. 5 et IV. 6). Dans les deux cas, le noyau du BODIPY reste essentiellement plan et l'arrangement autour de l'atome bore est toujours tétraédrique malgré l'encombrement stérique des PcP. Alors que le groupement mésityle est pratiquement perpendiculaire au

noyau du BODIPY, l'angle dièdre entre les plans moyens du PcP et la structure noyau est respectivement égal à $55,3^\circ$ pour le composé IV-1 et $62,95^\circ$ pour le composé IV-3^a. La différence majeure entre le dérivé du BODIPY non alkylé en positions 2 et 6 (IV-1) et le dérivé alkylé (IV-3) est une torsion plus grande des groupements PcP dans le cas du IV-3, ce qui témoigne d'un encombrement stérique plus grand autour du noyau du BODIPY dû à la présence de la chaîne alkyle.

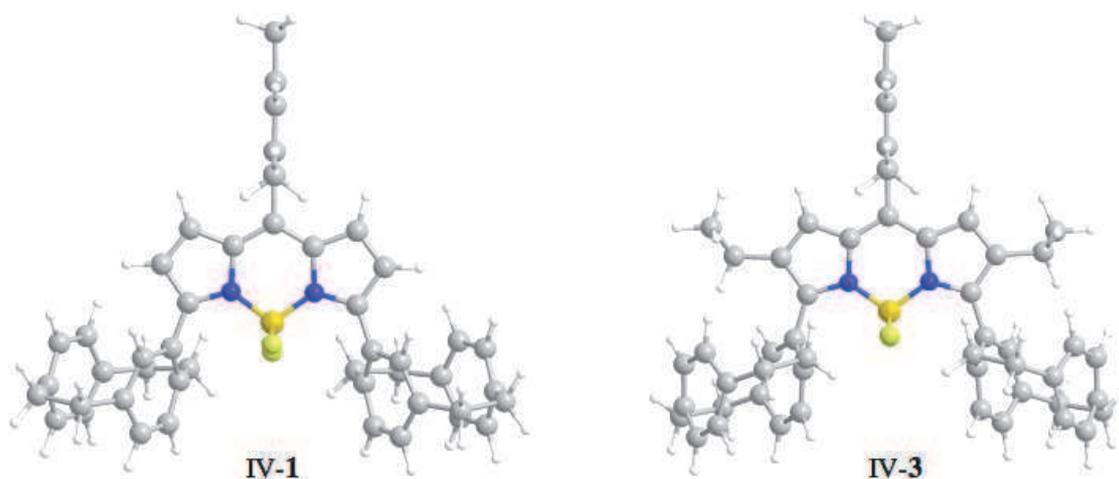


Figure IV. 5 – Structures calculées de la forme méso des dérivés IV-1 et IV-3.

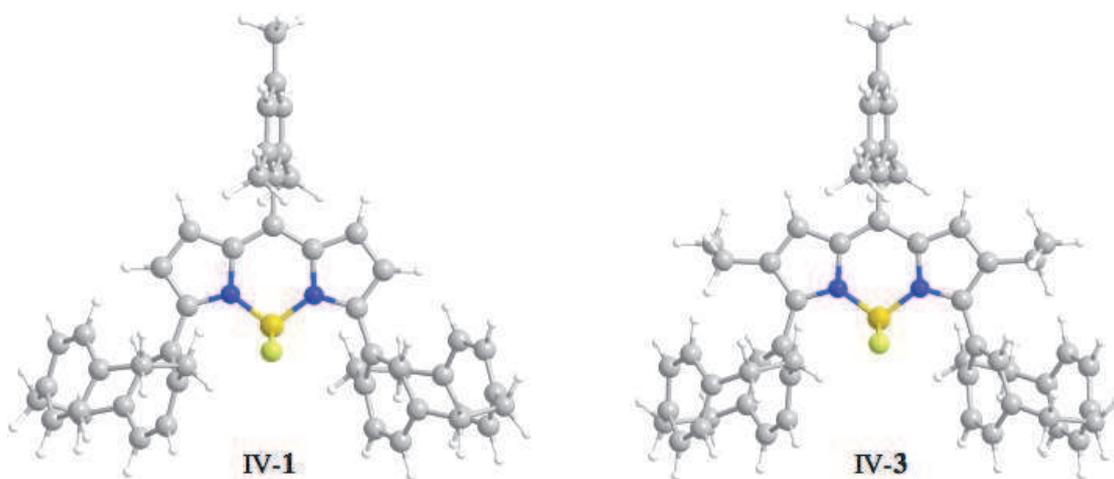


Figure IV. 6 – Structures calculées pour la forme optiquement active des dérivés IV-1 et IV-3.

D'un point de vue orbitalaire, les deux dérivés IV-1 et IV-3 ont des orbitales moléculaires frontières similaires et qui sont typiques d'un dérivé du BODIPY (voir figure IV. 7). L'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HO) présente une faible délocalisation

^a Pour l'isomère optiquement actif.

sur le phényle du PcP le plus proche du noyau du BODIPY : cette faible délocalisation électronique est due à la torsion entre les PcP et le noyau du BODIPY induite par l'encombrement stérique du PcP.

D'un point de vue énergétique, la présence de la chaîne alkyle induit une légère variation des positions des orbitales. Les deux orbitales frontières du composé IV-3 sont plus haute en énergie par rapport au composé IV-1, ce qui est prévisible en raison de l'effet inductif donneur + I de l'alkyle. Cependant, par comparaison avec les orbitales de IV-1, la HO de IV-3 est plus déstabilisée ($\Delta E=0,16$ eV) que son orbitale moléculaire la plus basse vacante (BV) ($\Delta E=0,1$ eV). Par conséquent, la différence d'énergie $E_{HO} - E_{BV}$ diminue de 0,06 eV (490 cm^{-1}) lorsque l'on passe du composé IV-1 au composé IV-3, ce qui vient confirmer les résultats spectroscopiques vus au paragraphe I.3.5 (page 173). L'écart énergétique $E_{HO} - E_{BV}$ peut être calculé comme la moyenne des nombres d'onde d'absorption et d'émission maximales mesurés^[15]. Dans le dichlorométhane, il diminue de 957 cm^{-1} lorsque les atomes d'hydrogène des positions 2 et 6 sont substitués par une chaîne éthyle. La différence entre la valeur calculée et la valeur expérimentale est vraisemblablement due aux interactions entre le solvant et les fluorophores.

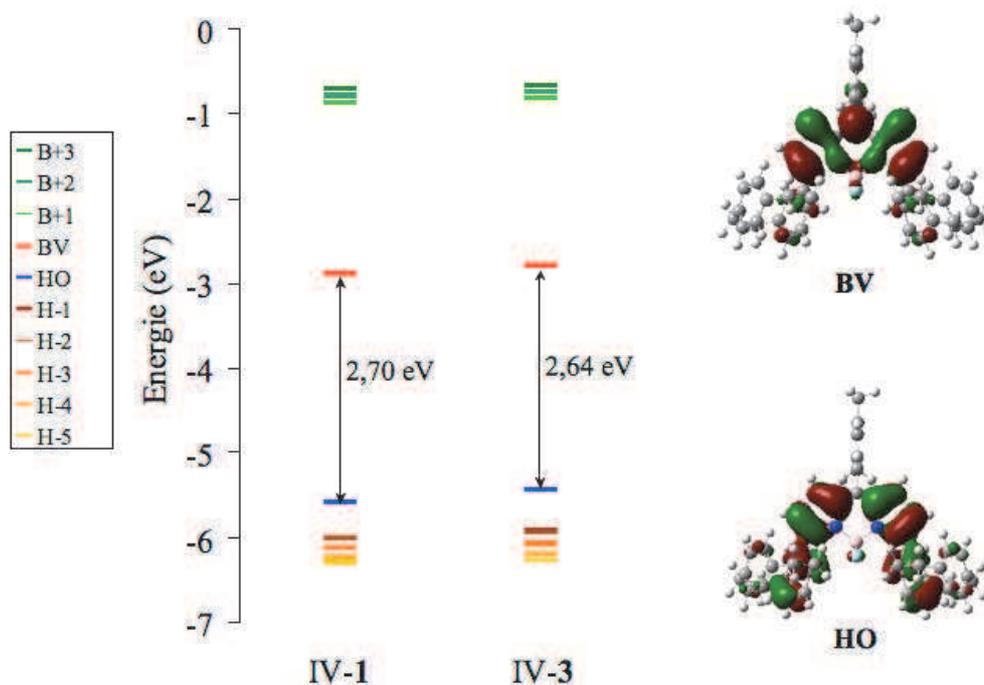


Figure IV. 7 – Diagramme d'énergie des orbitales calculées pour les composés IV-1 et IV-3 (gauche) et représentation des courbes de niveau (valeur d'isodensité = 0,004) des orbitales HO et BV du dérivé IV-1 (droite).

I.3.5.c. Propriétés électrochimiques des dérivés du BODIPY PcP

Les effets électroniques des substituants PcP et chaîne alkyle sur le noyau du BODIPY ont également été sondés par une étude de voltampérométrie cyclique. Les potentiels électrochimiques sont donnés dans le tableau IV. 4 et les voltamogrammes sont représentés sur la figure IV. 8. Les résultats de l'étude électrochimique du composé IV-5 sont également reportés afin de pouvoir en faire la comparaison avec les nouveaux dérivés du BODIPY synthétisés. Le voltamogramme du dérivé IV-1 n'a pas pu être obtenu car le composé n'est pas électrochimiquement stable.

Composé	E°_{oxy} , V (ΔE , mV)	E°_{red} , V (ΔE , mV)
IV-2	0,91 (95)	-1,22 (76)
IV-3	0,90 (107)	-1,2 (72)
IV-4	0,91 (112)	-1,26 (108)
IV-5	1,08 (150)	-1,42 (131)

Tableau IV. 4 – Potentiels d'oxydo-réduction des composés IV- 2→IV-5 par rapport à l'ECS.

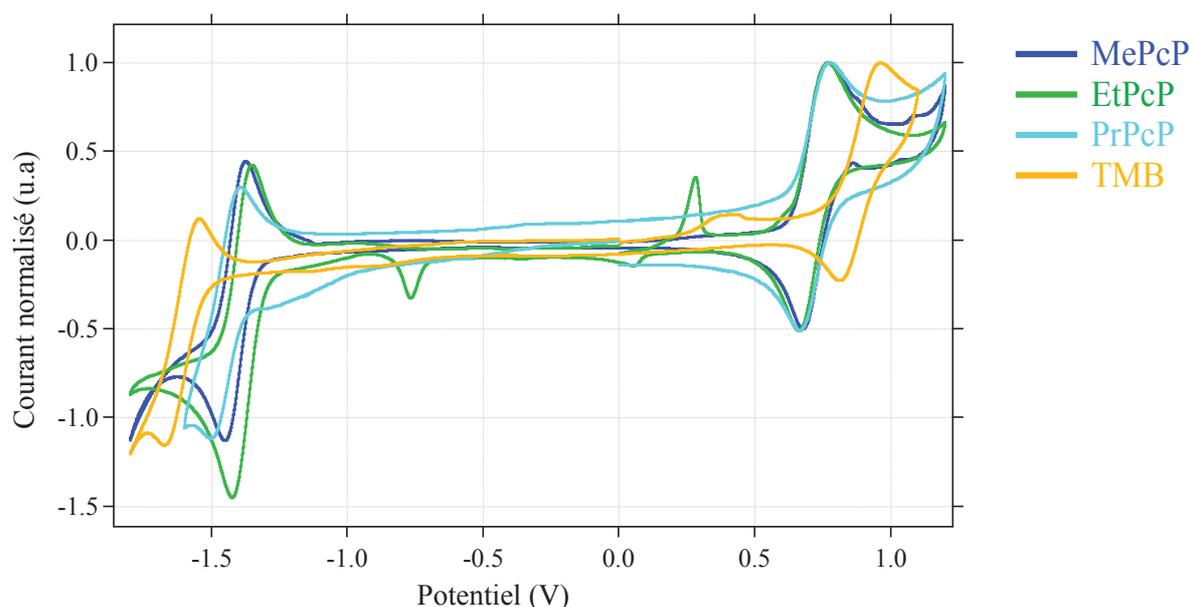


Figure IV. 8 – Voltamogrammes cycliques normalisés des composés IV-2→IV-5. La référence est une électrode au calomel saturée (ECS).

Tous les dérivés du BODIPY étudiés présentent une oxydation et une réduction à un électron. L'oxydation des composés IV-2→IV-4 est plus facile par rapport aux dérivés du BODIPY substitués par des groupements alkyles usuels^[16], ce qui est directement lié au caractère donneur du PcP. Leur réduction a lieu à des potentiels très similaires. Les calculs de

chimie quantique effectués sur les espèces ioniques radicalaires du composé IV-3 montrent que la différence de densité de spin du radical cation est localisée sur les carbones 2,3, 5, 6, 7a et 8a du BODIPY. La substitution en ces positions par des groupements donneurs favorise par conséquent le processus d'oxydation. Le potentiel d'oxydation plus élevé pour le composé IV-5 rappelle celui des BODIPY peralkylés tels que le PM567 (voir §I.3.6 pour la structure). Ce résultat confirme que les groupements mésityles du composé IV-5 sont complètement orientés en dehors du plan du noyau du BODIPY et qu'ils n'influencent pas, par conséquent, sur les propriétés électroniques du fluorophore. En ce qui concerne le radical anion, la différence de densité de spin est localisée sur les carbones 1, 3, 5, 7 et 8 du BODIPY (voir figure IV. 9). Dans notre cas, les carbones 1 et 7 portent seulement un atome d'hydrogène tandis que le carbone 8 (position *méso*) est substitué par un groupement mésityle, orienté à 90° par rapport au noyau du BODIPY en raison de son encombrement stérique. Les composés IV-2→IV-4 ne sont différenciés que par leur substituant sur les positions 2 et 6 et ont en conséquence des potentiels de réduction de même ordre de grandeur et situés dans la gamme usuelle des BODIPY alkyles. Il est également à noter que les substituants ne sont ni oxydés ni réduits dans la gamme des potentiels balayés.

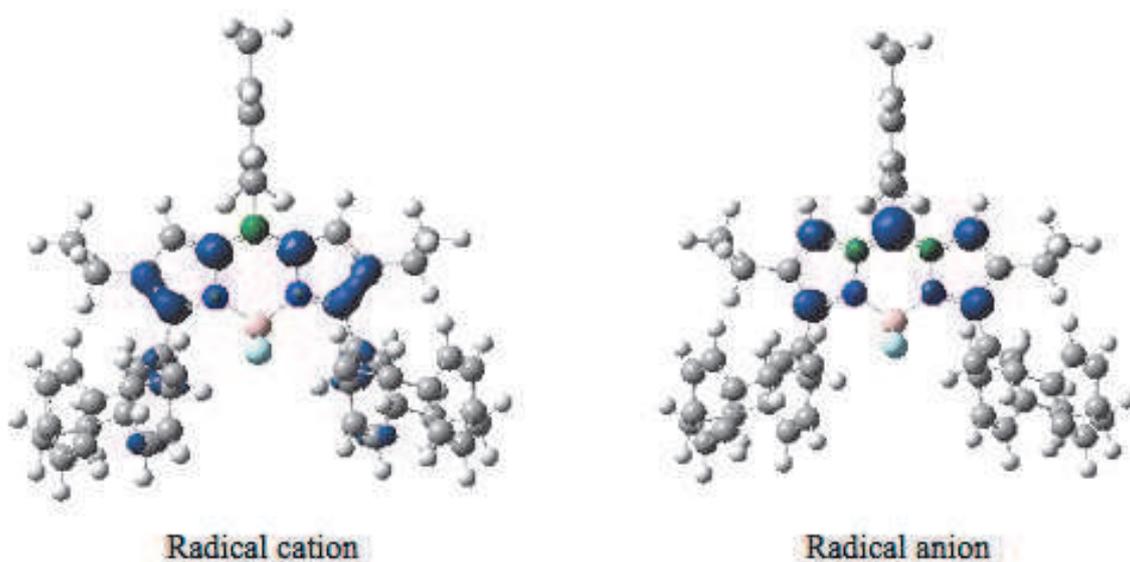


Figure IV. 9 – Représentation de la différence de densité de spin (valeur d'isodensité = à 0,004 u.a) pour le radical cation (gauche) et le radical anion (droite) du composé IV-3.

I.3.6. Influence de la chaîne alkyle en positions 2 et 6

Le deuxième degré de modulation de la structure des dérivés du BODIPY au niveau des positions 2 et 6 ne semble pas porter une grande influence sur les propriétés spectroscopiques, comme nous l'avons vu dans l'analyse des trois séries de composés {IV-2,

IV-3, IV-4}, {IV-5, IV-6, IV-7} et {IV-12, IV-13, IV-14}. Le changement majeur intervient entre l'absence et la présence du substituant alkyle.

Il est intuitif de penser que l'augmentation de l'encombrement stérique avec l'allongement de la chaîne alkyle diminuerait les modifications géométriques de la molécule lors de l'excitation. Les résultats subséquents seraient une réduction du déplacement de Stokes ainsi qu'une diminution de la constante de vitesse k_{nr} . Les données du tableau IV. 1 montrent cependant une influence négligeable de la longueur de la chaîne alkyle sur les deux propriétés précédentes pour les trois séries de composés étudiées, dans la limite des incertitudes de mesure. Cette conclusion est similaire à celle observée avec les dérivés du BODIPY commerciaux PM546 et PM567 (structures données sur la figure IV. 10). En l'absence de groupements volumineux sur les positions 3 et 5 du noyau pyrrolique, seul l'effet inductif donneur de la chaîne éthyle est perceptible à travers les maxima d'absorption situés autour de 495 nm et 517 nm pour les dérivés PM546^[17] et PM567^[14a] respectivement. Les déplacements de Stokes sont proches et les constantes de vitesse k_{nr} sont sensiblement égales (tableau IV. 5).

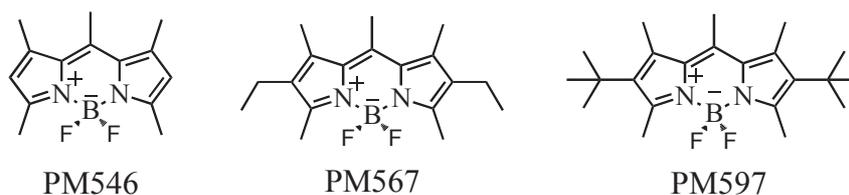


Figure IV. 10 – Structure des dérivés du BODIPY commerciaux présentant des chaînes alkyles différentes aux positions 2 et 6 du noyau pyrrolique.

PM546	D_{Stokes} (cm^{-1})	k_{nr}^a $\times 10^7 \text{ s}^{-1}$	PM567	D_{Stokes} (cm^{-1})	k_{nr}^a $\times 10^7 \text{ s}^{-1}$	PM597	D_{Stokes} (cm^{-1})	k_{nr}^a $\times 10^7 \text{ s}^{-1}$
MeOH	456	1	MeOH	558	1	MeOH	1305	12
EtOH	400	2	EtOH	537	3	EtOH	1315	14
Acetone	427	1	Acetone	583	3	Acetone	1395	13
AcOEt	398	3	AcOEt	550	3	AcOEt	1330	12
Cyclohexane	401	5	Cyclohexane	517	5	Cyclohexane	1395	17

Tableau IV. 5 – Constantes de vitesse k_r et k_{nr} des dérivés du BODIPY commerciaux PM546, PM567 et PM597 – $a : \pm 1 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$.

En revanche, lorsque le substituant alkyle est ramifié (PM597)^[18], le déplacement de Stokes est au moins doublé tandis que la constante de vitesse k_{nr} est quasiment amplifiée d'un

ordre de grandeur. Ces changements viennent probablement du fait que la ramification de la chaîne alkyle offre un plus grand nombre de degrés de liberté de mouvement. Dans le cas de nos dérivés du BODIPY, un impact similaire peut être attendu de la chaîne propyle sur les positions 2 et 6, non ramifiée mais possédant un plus grand potentiel de flexibilité que le méthyle ou l'éthyle. Contrairement aux fluorophores commerciaux, la présence des substituants volumineux (mésityle, thiophènes et PcP) réduit les degrés de liberté de mouvement des chaînes propyles, conduisant à une absence d'augmentation de la constante k_{nr} et du déplacement de Stokes. Ce raisonnement est encore conforté par les rendements quantiques élevés des composés PM546, PM567, IV-4, IV-7 et IV-14 ($> 0,7$), tandis que le dérivé PM597 émet avec une efficacité inférieure à 0,5.

La deuxième interprétation possible à l'absence d'influence de la longueur des chaînes alkyles latérales pourrait également être la faible différence entre les chaînes linéaires propyles et éthyles, à l'image des propriétés des composés PM546 et PM567. L'analyse minutieuse du déplacement de Stokes permet d'argumenter en faveur de la première interprétation. Le déplacement de Stokes est en effet similaire dans le cas des composés IV-3 et IV-4 tandis qu'il est supérieur dans le cas du composé IV-14 (1479 cm^{-1}) par rapport au composé IV-13 (1349 cm^{-1}). Les groupements PcP étant plus volumineux (encombrement stérique plus important) que les thiophènes, ils seront par conséquent plus sensibles à la présence des chaînes latérales. L'absence de l'augmentation du déplacement de Stokes dans le composé IV-4, alors que la chaîne latérale gagne en flexibilité, témoigne d'une gêne stérique *mutuelle* plus importante entre les substituants en positions 2 et 3 (ou 6 et 5) dans le cas des PcP que dans le cas des thiophènes. La raison de la constance du déplacement de Stokes dans la série des composés {IV-5, IV-6, IV-7} est différente : la gêne stérique mutuelle entre les chaînes latérales et les mésityles est moindre car ces derniers sont perpendiculaires au plan moyen du noyau du BODIPY ($\alpha_{\text{dièdre}} = 90^\circ$) et sont de plus moins volumineux que les PcP.

Les groupements PcP ont la particularité de présenter un fort encombrement stérique, par comparaison avec les autres substituants. A titre de comparaison, les volumes moléculaires valent respectivement $687,7 \text{ \AA}^3$, $812,8 \text{ \AA}^3$ et $1005,8 \text{ \AA}^3$ pour les composés IV-14, IV-7 et IV-4 ou encore 967 \AA^3 et 882 \AA^3 pour les composés IV-3 et IV-9. Par ailleurs, les groupements PcP ont l'intérêt supplémentaire d'avoir une géométrie tridimensionnelle, de type sphérique ou en « boule » (figure IV. 11 ci-dessous).

Afin de faciliter la lecture des analyses qui suivent, les composés IV-1→IV-4 seront encore appelés **HPcP**, **MePcP**, **EtPcP** et **PrPcP**, respectivement.

II.1. Elaboration de la phase solide d'étude

La phase solide la plus simple est la poudre du produit obtenu après synthèse et purification. Les dérivés du BODIPY synthétisés se présentent en effet sous la forme d'un solide coloré. Comme nous ne disposons pas de sphère d'intégration pendant la durée de cette thèse, l'étude spectroscopique de la poudre du fluorophore s'est avérée très difficile en raison de sa trop grande absorbance, se situant au delà de la limite de saturation du spectrophotomètre.

Il existe dans la littérature différentes méthodes pour préparer des phases solides d'une molécule : film évaporé avec ou sans rotation du support de dépôt, avec ou sans étirement de la solution de fluorophore déposée, film déposé par sublimation, film de polymère dopé avec la molécule d'étude. Le film peut également être recuit à haute température sous vide^{[21], a}.

Dans notre constant souci de procéder au plus simple, avec une bonne reproductibilité et une généralisation possible à tout type de fluorophore, nous avons choisis de préparer principalement des films dits « évaporés » et des films dits « étirés » afin d'étudier les dérivés du BODIPY à l'état solide.

II.1.1. Préparation des films « évaporés » et « étirés »

Un film « évaporé » est obtenu par évaporation de quelques dizaines de μL d'une solution de fluorophore déposés sur un substrat solide (lamelle de verre dans notre cas).

Lors de la préparation d'un film « étiré », la solution de BODIPY est déposée sur le support solide puis étalée à l'aide d'une deuxième lamelle de verre propre^b, comme illustré sur la figure IV. 13.

La préparation des films évaporés, avec ou sans étalement de la solution déposée, a le grand avantage d'être très simple à mettre en œuvre, peu coûteux, reproductible et applicable à toute molécule, pourvu que celle-ci puisse être dissoute dans un solvant pouvant s'évaporer. L'évaporation du solvant étant non homogène et de vitesse non constante, la phase solide résultante est hétérogène.

^a Température de recuit = 80°C dans le cadre de l'étude de la référence [21].

^b L'angle entre le support solide et la lamelle de verre propre avoisine les 45°.

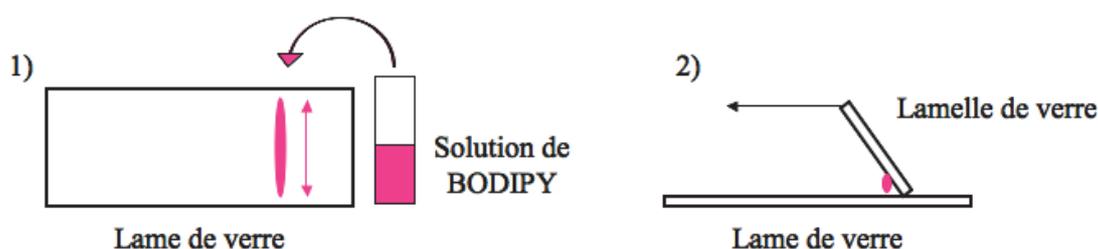


Figure IV. 13 – Méthode de préparation d'un film étiré : 1) dépôt de la solution de BODIPY sur la lame de verre 2) étalement de la solution déposée à l'aide d'une lamelle de verre.

II.1.2. Choix du solvant de dissolution du fluorophore

Les BODIPY PcP ont été dissouts dans du dichlorométhane, 1,2-dichloroéthane (DCE) ou 1,2-dichlorobenzène (DCB). Ces trois solvants sont de bons solvants des dérivés du BODIPY^a et présentent des propriétés de volatilité différentes ; le dichlorométhane étant plus volatile que le 1,2-dichloroéthane, lui-même plus volatile que le 1,2-dichlorobenzène^b. La concentration de la solution du fluorophore est prise de l'ordre soit du millimolaire soit du micromolaire. Les deux paramètres de la vitesse d'évaporation du solvant et de la concentration de la solution à déposer ont été modulés afin d'obtenir la gamme d'épaisseurs de film la plus large possible. Le temps de réarrangement des molécules à l'état solide dépend en effet de la vitesse de formations des phases solide. L'épaisseur de la phase solide étant reliée au nombre de couches de molécules superposées, une grande diversité de structures et de degrés d'agrégation peut ainsi être explorée.

Les films des BODIPY PcP alkyles sont stables dans le temps avec une fluorescence constante au cours du temps. Le BODIPY **HPcP** montre en revanche une perte de fluorescence, accompagnée d'un déplacement de 24 nm du maximum de fluorescence. Ce fluorophore peut en effet subir des oxydations au niveau des positions 2 et 6 non substituées du noyau, comme il a déjà été constaté auparavant sur d'autres dérivés du BODIPY^[22].

II.1.3. Nature amorphe des films

En ce qui concerne la nature de la phase solide obtenue, les images en transmission, de même que les spectres d'absorption ne marquent aucun changement sous irradiation d'une source de lumière à différentes polarisations. Les échantillons peuvent alors être considérés

^a La solubilité des dérivés du BODIPY étudiés dans ces solvants est supérieure à 10^{-3} mol.L⁻¹, ce qui est suffisant pour nos études.

^b Les pressions de vapeur saturante du dichlorométhane, du 1,2-dichloroéthane et du 1,2-dichlorobenzène valent respectivement 47,4 kPa, 8,7 kPa et 0,16 kPa à 20°C.

comme étant des phase solides amorphes, par analogie déductive avec les observations expérimentales en spectroscopie de Raman sur des films évaporés similaires du composé IV-5^[23]. Il est intuitivement prévisible qu'une telle nature de phase solide soit obtenue par cette méthode de préparation, compte tenu de la coexistence de formes diastéréoisomères des composés IV-1→IV-4.

II.2. Démarche expérimentale

II.2.1. Conditions de préparation des films

Des films évaporés ont été préparés dans le dichlorométhane, le 1,2-dichloroéthane et le 1,2-dichlorobenzène pour les BODIPY **HPcP**, **MePcP**, **EtPcP** et **PrPcP**. Les concentrations des solutions utilisées sont données dans le tableau IV. 6 suivant :

Solvant	HPcP	MePcP	EtPcP	PrPcP
DCM	3,7	2,7	3,6	1,1
DCE	1,5	2,5	3,2	2,8
DCB	1,1	2,9	1,3	–

Tableau IV. 6 – Concentrations (en mmol.L^{-1}) des solutions utilisées dans la préparation des films évaporés des BODIPY **HPcP**, **MePcP**, **EtPcP** et **PrPcP**.

Les volumes de dépôt sont respectivement 10 μL , 10 μL et 5 μL pour les solutions dans le dichlorométhane, le 1,2-dichloroéthane et le 1,2-dichlorobenzène. Des photographies montrant l'aspect des films évaporés sont données sur la figure IV. 14.

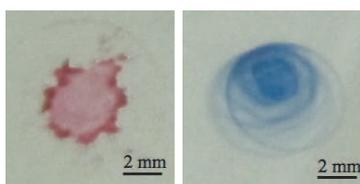


Figure IV. 14 – Photographies des films évaporés du BODIPY **HPcP** (à gauche) et du BODIPY **EtPcP** (à droite).

II.2.2. Epaisseur des films évaporés

De même que pour le dérivé **AdBdy**, des mesures d'épaisseur des films évaporés des BODIPY PcP ont été effectuées en AFM afin de vérifier la tridimensionnalité des phases solides formées^a. Un récapitulatif des valeurs obtenues (pour les trois solvants) est donné dans

^a Les mesures ont été effectuées par Nadime Karaduman et Arnaud Brosseau.

le tableau IV. 7. Les gammes d'épaisseurs n'ont qu'une valeur indicative et ne peuvent être corrélées aux volumes moléculaires en raison d'une très grande hétérogénéité dans les échantillons.

BODIPY	Volume moléculaire (\AA^3)	\varnothing_m (nm)	Epaisseur des films (nm)
HPcP	907,05	1,20	20 – 255
MePcP	906,22	1,20	140 – 230
EtPcP	966,67	1,23	30 – 80
PrPcP	1005,76	1,24	80 – 127

Tableau IV. 7– Comparaison entre l'épaisseur des films évaporés et le diamètre moléculaire \varnothing_m des BODIPY PcP.

Le nombre de couches moléculaires peut être ensuite estimé à l'aide des diamètres moléculaires (\varnothing_m), déduits à partir des volumes moléculaires calculés. Les BODIPY PcP possèdent sensiblement le même diamètre moléculaire ($\approx 1,2$ nm). Les mesures d'épaisseur montrent que les phases solides présentes dans les films évaporés contiennent plusieurs dizaines de couches de molécules.

II.2.3. Mesures expérimentales

Les films évaporés et étirés des BODIPY PcP ont été étudiés grâce au montage décrit dans la partie expérimentale (chapitre VI, § I.2.3, page 260), avec un objectif $\times 60$ et un zoom de 1,5. Les spectres de fluorescence ont été acquis avec excitation à 495 nm, délivré par un laser Titane – Saphir (Tsunami de Spectra-Physics), pompé par un laser à argon ionisé.

Les films préparés étant hétérogènes, plusieurs positions ont été étudiées dans chaque cas afin d'obtenir le maximum d'information sur les propriétés spectroscopiques de la phase solide formée. Des spectres d'absorption et de fluorescence, ainsi que des images de fluorescence résolue en temps (FLIM) ont été mesurés en chaque position. Les positions étudiées ont été choisies de telle sorte que l'étendue de la phase solide soit plus grande que la surface de collecte de la fibre optique reliée au spectrophotomètre. Le spectre d'absorption d'une zone de matière peut en effet être biaisé s'il résulte d'un signal moyenné sur la zone de matière en question et une zone vide.

II.2.4. Correction des spectres acquis

La ligne de base des spectres d'absorption est mesurée sur une lamelle de verre vierge et les spectres de fluorescence ont été corrigés de la réabsorption selon la formule de

l'équation IV. 1^a, de la sensibilité du détecteur de spectrophotomètre^b ainsi que de la réponse du miroir dichroïque^c servant à réfléchir le faisceau laser vers l'échantillon.

$$I_f(\lambda) = \left(\frac{A(\lambda_{exc}) + A(\lambda)}{A(\lambda_{exc})} \right) \left(\frac{1 - 10^{-A(\lambda_{exc})}}{1 - 10^{-A(\lambda_{exc}) - A(\lambda)}} \right) I_{f,exp}(\lambda) \quad \text{Equation IV. 1}$$

où $I_f(\lambda)$ est le spectre de fluorescence corrigé de la réabsorption par rapport au spectre expérimental $I_{f,exp}(\lambda)$, $A(\lambda)$ le spectre d'absorption et $A(\lambda_{exc})$ est l'absorbance à la longueur d'onde d'excitation.

Les spectres ont été lissés selon un algorithme binomial dans la détermination des propriétés spectroscopiques afin de réduire le bruit et gagner ainsi en précision^d.

Les résultats obtenus seront présentés pour chacun des composés **HPcP**, **MePcP**, **EtPcP** et **PrPcP**, dans l'ordre croissant de la chaîne alkyle. Une analyse des spectres stationnaires sera d'abord effectuée puis suivie de l'étude des mesures résolues en temps. Une discussion sur l'influence de la chaîne alkyle sur les propriétés spectroscopiques sera proposée après chaque analyse.

Afin de donner plus de clarté à l'exposé, les films seront respectivement abrégés en FEv-DCM et FEt-DCM pour les films évaporés et étirés, préparés à partir d'une solution de fluorophore dans le dichlorométhane.

II.3. Analyse des spectres d'absorption et de fluorescence des BODIPY PcP

II.3.1. BODIPY H-PcP

Les photographies de quelques positions représentatives des films évaporés sont données dans la figure IV. 15. Les cercles indiquent les positions étudiées ainsi que la surface de collecte de la fibre optique reliée au spectrophotomètre. Celle-ci est égale à $3,4 \times 10^{-11} \text{ m}^2$, dans les conditions de grossissement de travail. La variation de luminosité des photographies est due à une différence des temps de pose, et non à une influence du solvant d'évaporation. Certaines positions observées présentent des zones d'absorbances différentes : la zone de matière moins absorbante est alors appelée « fond ». Les spectres d'absorption et de

^a La démonstration est donnée dans la partie expérimentale (chapitre VI, §II.3.2, page 273).

^b La courbe de sensibilité du détecteur est donnée dans la partie expérimentale (chapitre VI, §I.2.3.d, page 264).

^c La réponse du miroir dichroïque en transmission est donnée dans la partie expérimentale (chapitre VI, § I.2.3.b, page 263).

^d Voir détails dans la partie expérimentale (chapitre VI, § II.3.2.a, page 276).

fluorescence des positions de la figure IV. 15 sont représentés sur la figure IV. 16 et les propriétés spectroscopiques correspondantes sont données dans le tableau IV. 8.

Quelle que soit l'absorbance de la position étudiée, c'est-à-dire quelle que soit l'épaisseur de la phase solide formée, les spectres des films évaporés du BODIPY **HPcP** présentent des bandes remarquablement larges, avec des largeurs à mi-hauteur se situant dans les gammes d'environ $[3000 - 5000]$ cm^{-1} pour l'absorption et $[2200 - 2600]$ cm^{-1} pour la fluorescence. Le solvant de la solution utilisée pour préparer les films évaporés n'a donc pas d'influence sur la nature de la phase solide formée.

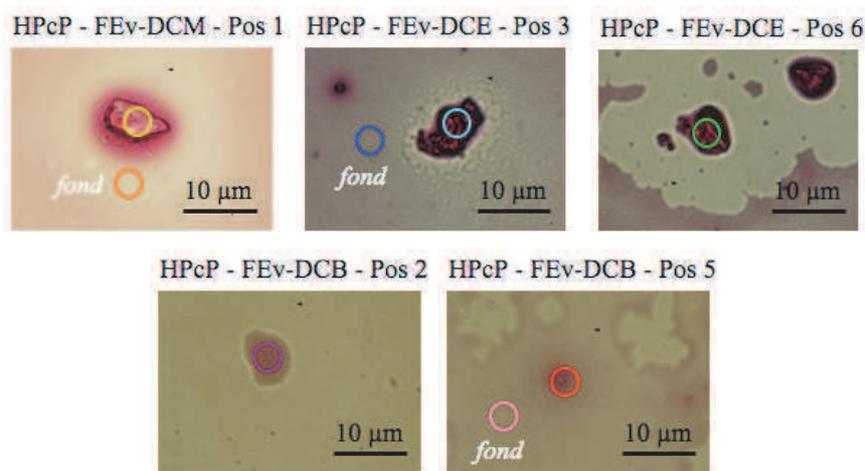


Figure IV. 15 – Photographies en transmission de différentes positions des films évaporés du BODIPY **HPcP** préparés à partir des solutions du fluorophore dissout dans le dichlorométhane (en haut, première à gauche), le 1,2-dichloroéthane (en haut, à droite) et le 1,2-dichlorobenzène (en bas). L'objectif utilisé est un $\times 60$, additionné d'un zoom $\times 1,5$. Les cercles indiquent la surface de collecte de la fibre optique reliée au spectrophotomètre.

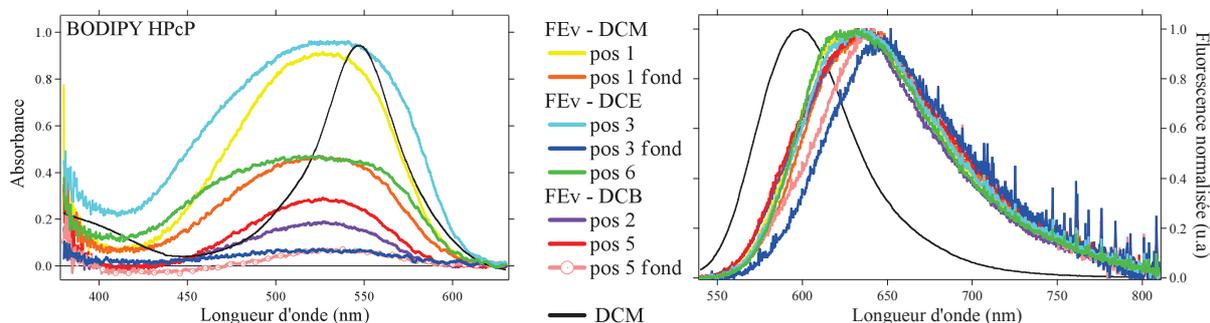


Figure IV. 16 – Spectres normalisés d'absorption (à gauche) et de fluorescence (à droite) mesurés en différentes positions des films évaporés du BODIPY **HPcP**. La longueur d'onde d'excitation est à 495 nm. Les spectres pris en solution sont représentés en trait noir.

Les bandes d'absorption présentent très souvent des méplats au maximum, rendant la détermination de celui-ci très difficile. La précision obtenue est en effet faible, de l'ordre de ± 5 nm dans la plupart des cas et atteignant parfois ± 10 nm. Le même constat s'applique aux maxima d'émission, à un degré toutefois moindre. Ces élargissements de bande par rapport à ce qui observé en solution témoignent de la présence d'une importante agrégation moléculaire du BODIPY **HPcP** à l'état solide et surtout d'une absence d'arrangement de longue portée. La théorie de l'exciton, dans le cas d'un couplage fort, stipule en effet un rétrécissement de la bande d'absorption lorsque la taille de l'agrégat linéaire augmente (voir chapitre II, §II.3.5, page 68). L'élargissement de la bande indiquerait au contraire la coexistence d'agrégats de nombre d'agrégation^a ou de structures variables, ou les deux.

HPcP	A_{Max}	$\lambda_{\text{max, abs}}$	$\Delta_{1/2}^{\text{abs}}$ (cm^{-1})	$\lambda_{\text{max, fluo}}$	$\Delta_{1/2}^{\text{fluo}}$ (cm^{-1})	D_{Stokes} (cm^{-1})
FEv-DCM – pos 1	0,91	527 \pm 5	3870	633 \pm 5	2402	3196
FEv-DCM – pos 1 fond	0,46	525 \pm 5	4154	639 \pm 5	2359	3405
FEv-DCM – pos 2	0,39	523 \pm 2	3416	616 \pm 5	2529	2890
FEv-DCM – pos 3a	1,39	529 \pm 10	4788	638 \pm 5	2447	3229
FEv-DCM – pos 3b	0,35	524 \pm 3	3464	634 \pm 5	2510	3327
FEv-DCM – pos 3c	0,69	523 \pm 4	3581	629 \pm 7	2549	3226
FEv-DCE – pos 1	0,19	525 \pm 5	3534	628 \pm 6	2538	3112
FEv-DCE – pos 2	0,29	522 \pm 5	3437	633 \pm 5	2575	3353
FEv-DCE – pos 3	0,95	531 \pm 5	5143	635 \pm 4	2365	3077
FEv-DCE – pos 3 fond	0,066	525 \pm 10	4372	646 \pm 4	2200	3571
FEv-DCE – pos 4	0,59	524 \pm 5	4985	630 \pm 7	2296	3218
FEv-DCE – pos 5	0,69	527 \pm 5	4261	636 \pm 3	2342	3293
FEv-DCE – pos 6	0,47	520 \pm 10	5343	630 \pm 6	2331	3347
FEv-DCE – pos 7	0,36	524 \pm 10	5327	637 \pm 4	2264	3382
FEv-DCB – pos 1	0,20	526 \pm 5	3431	639 \pm 3	2154	3367
FEv-DCB – pos 2	0,18	527 \pm 2	3294	633 \pm 1	2328	3179
FEv-DCB – pos 3	0,088	530 \pm 4	3284	634 \pm 2	2410	3092
FEv-DCB – pos 5	0,28	527 \pm 4	3296	636 \pm 2	2591	3271
FEv-DCB – pos 5 fond	–	–	–	641 \pm 2	2270	–
DCM	–	550	1828	592	1827	1290

Tableau IV. 8 – Caractéristiques spectroscopiques des films évaporés du BODIPY **HPcP**.

^a Nombre de molécules constitutives de l'agrégat.

Il n'y a pas cependant de corrélation entre la largeur de la bande d'absorption ($\Delta_{1/2}^{abs}$) et l'absorbance maximale des positions étudiées (voir figure IV. 17). L'état d'agrégation des molécules semble être indépendant de l'épaisseur de la phase solide, ou encore du nombre de couches moléculaires empilées.

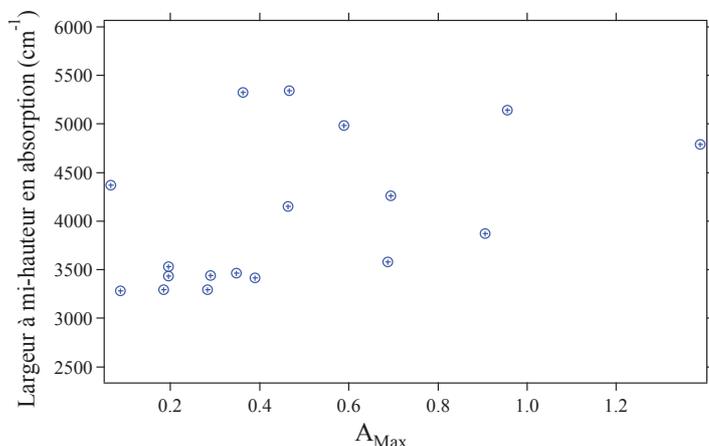


Figure IV. 17 – Tracé de la largeur à mi-hauteur de la bande d'absorption en fonction de l'absorbance maximale (A_{Max}) des positions étudiées.

Les spectres d'absorption de la figure IV. 16 montrent un élargissement bien plus important dans la gamme des plus faibles longueurs d'onde que le maximum d'absorption mesuré en solution. Les maxima d'absorption (510 – 540 nm) marquent par ailleurs un déplacement hypsochrome par rapport à la valeur obtenue en solution (550 nm). D'après la théorie de l'exciton, le BODIPY **HPcP** semble former majoritairement des agrégats de type H à l'état solide, et en moindre proportion des agrégats de type J, dont l'émission de fluorescence correspond aux spectres de la figure IV. 16. Les agrégats de type H sont en effet non fluorescents car leur premier état excité est interdit de transition (voir chapitre II, §II.2.4.a.1, page 54).

Les maxima d'émission des films évaporés, compris entre 611 et 650 nm, sont à des longueurs d'onde plus grandes que l'émission en solution, située à 592 nm. Les premiers niveaux excités des agrégats J sont par conséquent plus bas en énergie que celui du monomère en solution, ce qui est conforme à ce que prévoit la théorie de l'exciton. Cependant, en raison de leur prédominance, les agrégats de type H sont excités majoritairement et leurs niveaux excités permis de transition sont plus hauts en énergie par rapport au monomère en solution. Il en résulte une augmentation du déplacement de Stokes dans les films évaporés du BODIPY **HPcP** (3000 – 3500 cm⁻¹), par comparaison avec celui du monomère en solution (1290 cm⁻¹).

L'importante largeur des bandes de fluorescence exclut l'hypothèse d'une émission de fluorescence par une espèce unique de la phase solide. Cependant, l'élargissement des bandes

des films évaporés par rapport à la solution est bien moins important en fluorescence qu'en absorption. La valeur de $\Delta_{1/2}^{flu}$ est en effet multipliée par un facteur inférieur ou égal à 1,5 tandis que celle de $\Delta_{1/2}^{abs}$ est quasiment multipliée par 2, voire 3. Cette constatation indiquerait une moins grande variation des structures des agrégats de type J ou du nombre d'agrégation, ou bien les deux. Elle pourrait également traduire un transfert d'énergie entre les agrégats de type J, conduisant à une émission de fluorescence par les agrégats de niveaux excités les plus bas en énergie.

L'importante agrégation observée pour le BODIPY **HPcP** montre que le groupement PcP est probablement encore insuffisant pour réduire le rapprochement des molécule à l'état solide. La formation préférentielle des agrégats de type H pour le BODIPY **HPcP** rappelle le comportement du dérivé **AdBdy** en phase condensée, vu au chapitre III. Les deux composés ont pour point commun l'absence de substituants aux positions 2 et 6 du noyau du BODIPY. Cette première observation du rôle des substituants sur la nature des agrégats formés est encore confortée par une étude antérieure du composé **IV-5**, dont les agrégats de type J ont été mis en évidence dans des films évaporés^[24]. Le composé **IV-5**, contrairement aux dérivés **AdBdy** et **HPcP**, possède des groupements méthyles aux positions 2 et 6 du noyau pyrrolique. L'étude du BODIPY **MePcP** à l'état solide permettra par conséquent d'argumenter cette corrélation dans la mesure où seuls les substituants aux positions 2 et 6 changent du **HPcP** au **MePcP**.

II.3.2. BODIPY MePcP

D'après les photographies de la figure IV. 18, les films évaporés du BODIPY **MePcP** présentent un aspect bien différent de ceux du BODIPY **HPcP**. Les phases solides ressemblent davantage à des « laques » bleus qu'à des objets amassés comme dans le cas du BODIPY **HPcP**.

Bien que les concentrations des solutions utilisées pour préparer les films évaporés soient similaires (de l'ordre du mmol.L⁻¹), les phases solides présentent des absorbances plus élevées que dans le cas précédent, atteignant souvent la limite de saturation de spectrophotomètre. Les spectres d'absorption marqués par le caractère ⊗ sur la figure IV. 19, montrent des maxima écrêtés en raison d'une trop forte absorbance des positions correspondantes^a.

^a Voir chapitre III, §III.4, page 103.

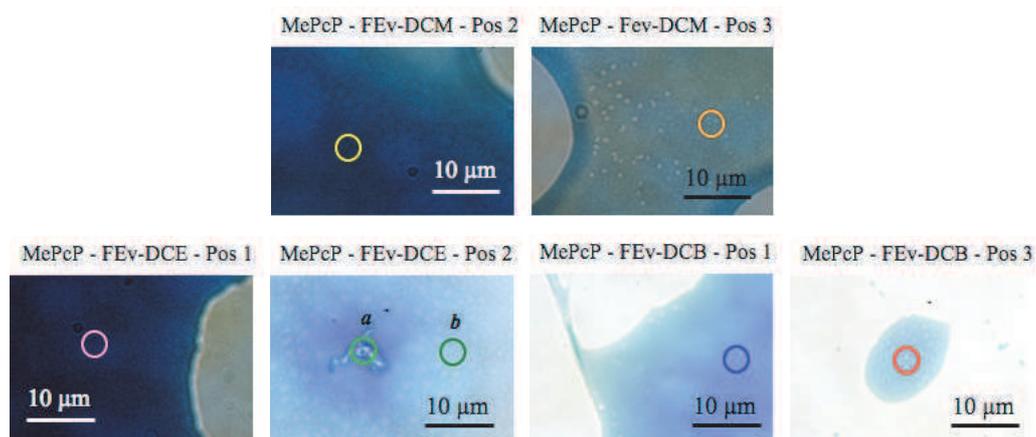


Figure IV. 18 – Photographies en transmission de différentes positions des films évaporés du BODIPY **MePcP** préparés à partir des solutions du fluorophore dissout dans le dichlorométhane (en haut, à gauche), le 1,2-dichloroéthane (en bas à gauche) et le 1,2-dichlorobenzène (en bas à droite). L'objectif utilisé est un $\times 60$, additionné d'un zoom $\times 1,5$. Les cercles indiquent la surface de collecte de la fibre optique reliée au spectrophotomètre.

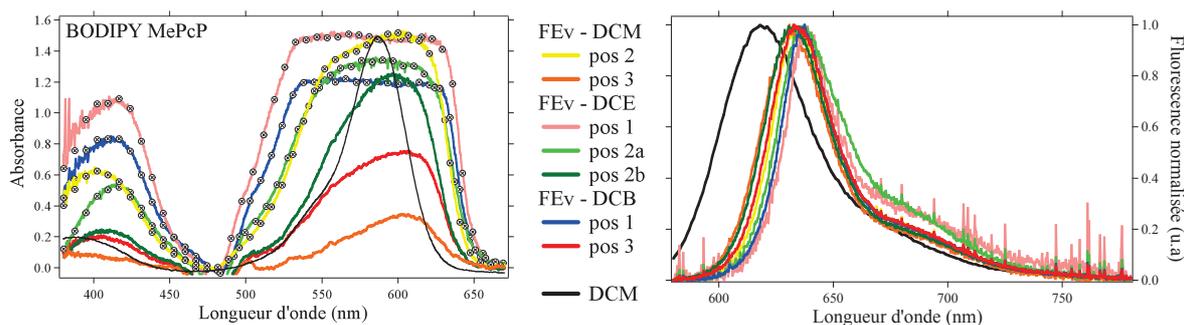


Figure IV. 19 – Spectres normalisés d'absorption (à gauche) et de fluorescence (à droite) mesurés en différentes positions des films évaporés du BODIPY **MePcP**. La longueur d'onde d'excitation est à 495 nm. Les spectres pris en solution sont représentés en trait noir.

D'après les données spectroscopiques reportées dans le tableau IV. 9, le BODIPY **MePcP** forme préférentiellement des agrégats de type J, contrairement au BODIPY **HPcP**. Les maxima des spectres d'absorption non saturés (596 – 609 nm) sont en effet déplacés vers de plus grandes longueurs d'onde par rapport à l'absorption du monomère en solution (587 nm). L'élargissement des bandes d'absorption des films évaporés du **MePcP** par rapport à la solution est bien moindre que celui observé dans le cas du BODIPY **HPcP**. La largeur à mi-hauteur $\Delta_{1/2}^{abs}$ n'augmente en effet que d'environ $360 - 1200 \text{ cm}^{-1}$, par comparaison avec $1500 - 3500 \text{ cm}^{-1}$ dans le cas du **HPcP**. Cette différence peut être interprétée soit par une plus faible agrégation dans le cas du **MePcP**, soit par une agrégation plus ordonnée, c'est-à-dire une plus faible variation de la taille ou de la structure des agrégats formés, ou bien des deux.

Elle es par ailleurs cohérente avec la nature des agrégats formés. Les agrégats J sont en effet caractérisés par une bande d'absorption fine, d'une largeur à mi-hauteur de l'ordre de 200 cm^{-1} . Cette dernière valeur correspond à un agrégat de type J *pur*^[25], ce qui n'est pas le cas des films évaporés amorphes.

MePcP	A_{Max}	$\lambda_{\text{max, abs}}$ (nm)	$\Delta_{1/2}^{\text{abs}}$ (cm^{-1})	$\lambda_{\text{max, fluo}}$ $\pm 0,5$ (nm)	$\Delta_{1/2}^{\text{fluc}}$ (cm^{-1})	D_{Stokes} (cm^{-1})
FEv-DCM – pos 1	0,41	$600 \pm 0,5$	1708	631	927	824
FEv-DCM – pos 2	sat.	–	–	634	789	788
FEv-DCM – pos 3	0,34	$604 \pm 0,5$	1916	631	886	722
FEv-DCM – pos 4	≈ 0	–	–	621	1074	–
FEv-DCE – pos 1	sat.	–	–	638	742	–
FEv-DCE – pos 2a	sat.	–	–	636	898	–
FEv-DCE – pos 2b	1,24	$596 \pm 0,5$	2288	632	875	964
FEv-DCB – pos 1	sat.	–	–	637	713	–
FEv-DCB – pos 2	sat.	–	–	634	812	–
FEv-DCB – pos 3	0,75	606 ± 3	2522	633	843	725
DCM	–	587	1346	618	1233	855

Tableau IV. 9 – Caractéristiques spectroscopiques des films évaporés du BODIPY **MePcP**.

De même que pour le BODIPY **HPcP**, les maxima d'émission des films évaporés du **MePcP** (631 – 638 nm) sont déplacés vers de plus grandes longueurs d'onde par rapport à la fluorescence du monomère en solution (618 nm), ce qui est prévisible puisque la fluorescence est émise par des agrégats de type J. Si des monomères coexistent avec les agrégats dans les phases solides des films évaporés, leur population est minoritaire car les propriétés spectroscopiques observées sont bien différentes de celles du monomère en solution. Les écarts entre les maxima d'absorption (9 – 13 nm) et de fluorescence (13 – 20 nm) ne peuvent être attribués à un effet d'environnement, compte tenu du faible solvatochromisme des dérivés du BODIPY (voir §I.3.2, page 167).

Outre un déplacement opposé du maximum d'absorption, la deuxième différence majeure avec le cas du **HPcP** est une largeur des bandes de fluorescence plus faible dans les films évaporés du **MePcP** qu'en solution. La largeur à mi-hauteur $\Delta_{1/2}^{\text{fluc}}$ est en effet comprise entre 713 et 927 cm^{-1} , par comparaison avec la valeur 1233 cm^{-1} mesurée dans le dichlorométhane. Ce résultat signifie que le signal de fluorescence est émis par des agrégats de type J dont les niveaux excités sont proches en énergie. Il peut être interprété par une faible variation de la taille ou de la structure des agrégats J, ou bien des deux, ce qui rejoint

l'interprétation d'un plus faible élargissement des bandes d'absorption des films **MePcP** par rapport à ceux du **HPcP**. Il peut également traduire un transfert d'énergie plus efficace entre les différents agrégats de type J, conduisant à une émission de fluorescence par un nombre plus réduit d'agrégats. Les deux points de vue ne sont pas disjoints car un transfert d'énergie, quel que soit son mécanisme, sera d'autant plus efficace que les niveaux d'énergie sont proches. Les agrégats de type J sont excités majoritairement dans le cas du **MePcP** et sont également responsables du signal de fluorescence. Il en résulte alors un déplacement de Stokes bien plus faible que dans le cas du **HPcP**, et même plus faible que celui du monomère en solution.

La présence de la chaîne alkyle aux positions 2 et 6 du noyau du BODIPY induit manifestement un changement de la nature des agrégats formés : majoritairement de type H dans le cas du **HPcP** et de type J dans le cas du **MePcP**. Il s'agit par la suite d'étendre cette conclusion à l'influence de longueur de la chaîne alkyle, avec les BODIPY **EtPcP** et **PrPcP**.

II.3.3. BODIPY **EtPcP** et **PrPcP**

L'aspect des films évaporés des dérivés du BODIPY **EtPcP** et **PrPcP** est illustré sur la figure IV. 20.

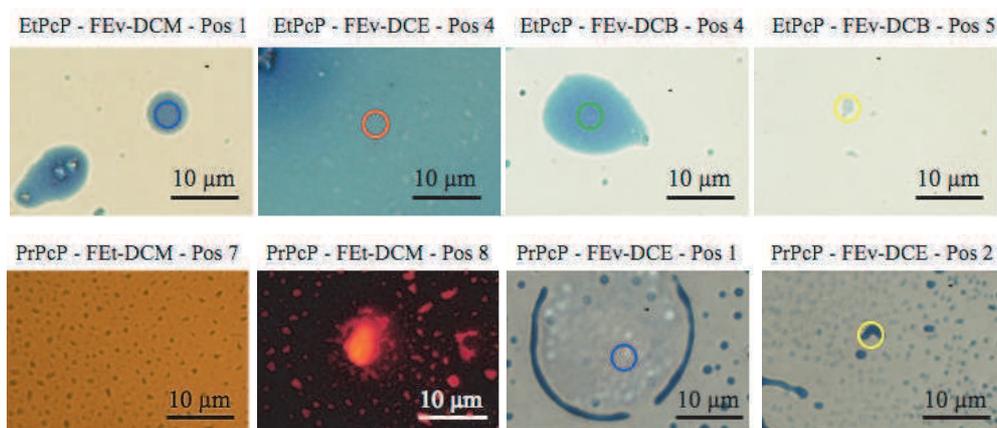


Figure IV. 20 – Photographies de différentes positions des films évaporés et étirés des BODIPY **EtPcP** (en haut) et **PrPcP** (en bas). L'objectif utilisé est un $\times 60$, additionné d'un zoom $\times 1,5$. Les cercles indiquent la surface de collecte de la fibre optique reliée au spectrophotomètre. Seule la deuxième photographie en bas à gauche est en fluorescence (excitation à 495 nm), les autres sont en transmission.

Aucune photographie n'est malheureusement disponible pour le film étiré du fluorophore **EtPcP**. Celui-ci se présente cependant sous la même forme que pour le dérivé **PrPcP** : les zones denses en fluorophore correspondent aux « petits points » sombres de la

première photographie (en transmission) en bas à gauche de la figure IV. 20 ainsi qu'aux points lumineux de la photographie suivante (en fluorescence). L'aspect des films étirés est plus uniforme celui que les films évaporés, comme le témoignent encore les faibles variations des propriétés spectroscopiques mesurées pour les dérivés **EtPcP** (tableau IV. 10) et **PrPcP** (tableau IV. 11).

D'après les spectres d'absorption et de fluorescence de la figure IV. 21, les chaînes alkyles aux positions 2 et 6 du noyau pyrrolique semblent induire des changements spectroscopiques similaires par rapport à la solution, pour les trois longueurs de chaîne étudiées. A l'instar du **MePcP**, les BODIPY **EtPcP** et **PrPcP** présentent à l'état solide des bandes d'absorption plus élargies par rapport à la solution (mais d'un élargissement toujours plus faible par comparaison avec le **HPcP**), des bandes de fluorescence également plus affinées et des maxima décalés vers de plus grandes longueurs d'onde. La formation des agrégats de type J reste par conséquent prédominante.

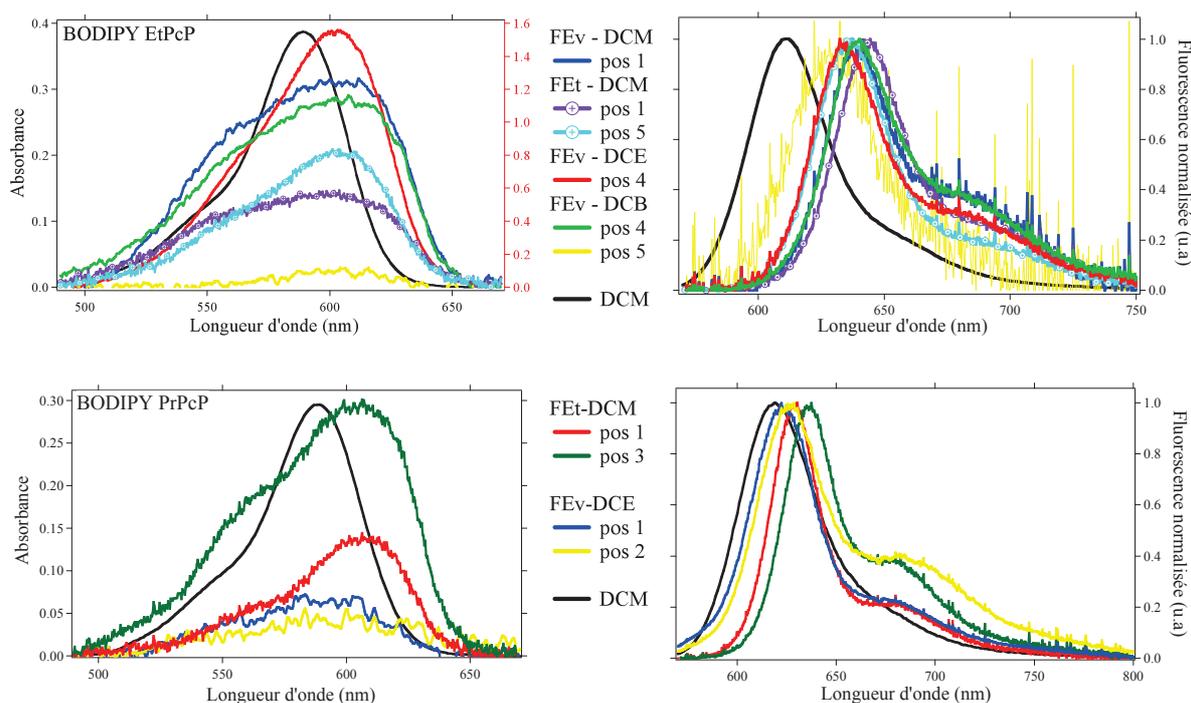


Figure IV. 21– Spectres normalisés d'absorption (à gauche) et de fluorescence (à droite) mesurés en différentes positions des films des BODIPY **EtPcP** (en haut) et **PrPcP** (en bas). La longueur d'onde d'excitation est à 495 nm. Les spectres pris en solution sont représentés en trait noir.

Cependant, les spectres de fluorescence des dérivés **EtPcP** et **PrPcP** semblent davantage varier avec l'absorbance de la phase solide que le dérivé **MePcP**. Afin d'affiner cette analyse, les différences des caractéristiques spectroscopiques entre la phase solide et la

solution ont été calculées pour les BODIPY PcP alkylés. Les résultats regroupés dans le tableau IV. 12 permettent de comparer les effets induits par les différentes chaînes alkyles.

EtPcP	A_{Max}	$\lambda_{\text{max, abs}}$ (nm)	$\Delta_{1/2}^{\text{abs}}$ (cm^{-1})	$\lambda_{\text{max, fluo}}$ (nm)	$\Delta_{1/2}^{\text{fluo}}$ (cm^{-1})	D_{Stokes} (cm^{-1})
FEv-DCM – pos 1	0,31	603 ± 5	2715	639 ± 0,5	856	928
FEt-DCM – pos 1	0,14	599 ± 2	1830	644 ± 0,5	866	1167
FEt-DCM – pos 2	0,09	604 ± 1	1633	632 ± 0,5	874	747
FEt-DCM – pos 3	0,09	602 ± 1	2894	632 ± 0,5	831	793
FEt-DCM – pos 4	0,12	603 ± 1	1665	633 ± 0,5	849	781
FEt-DCM – pos 5	0,20	603 ± 1	2040	637 ± 0,5	886	877
FEv-DCE – pos 1	2,18	601 ± 5	2308	634 ± 0,5	913	863
FEv-DCE – pos 4	1,55	603 ± 2	1828	633 ± 0,5	889	790
FEv-DCB – pos 3	0,25	604 ± 3	2521	638 ± 0,5	843	897
FEv-DCB – pos 4	0,28	604 ± 3	2652	640 ± 0,5	916	920
FEv-DCB – pos 5	0,03	601 ± 5	1646	631 ± 1	1088	779
DCM	–	589	1308	618	1160	797

Tableau IV. 10 – Caractéristiques spectroscopiques des films évaporés du BODIPY **EtPcP**.

PrPcP	A_{max}	$\lambda_{\text{abs, max}}$ (nm)	$\Delta_{1/2}^{\text{abs}}$ (cm^{-1})	$\lambda_{\text{abs, fluo}}$ (nm)	$\Delta_{1/2}^{\text{fluo}}$ (cm^{-1})	D_{Stokes} (cm^{-1})
FEt-DCM – Pos 1	0,13	607 ± 1	1545	629 ± 0,5	744	678
FEt-DCM – Pos 2	0,14	606 ± 1	2324	629 ± 0,5	851	569
FEt-DCM – Pos 3	0,29	605 ± 2	1706	636 ± 0,5	726	606
FEt-DCM – Pos 4	0,18	606 ± 1	1621	629 ± 1	762	596
FEt-DCM – Pos 5	0,28	604 ± 1	1800	629 ± 1	732	665
FEt-DCM – Pos 6	0,1	604 ± 1	1505	630 ± 0,5	757	809
FEv-DCE – pos 1	0,063	594 ± 10	2283	622 ± 0,5	1028	774
FEv-DCE – pos 2	0,04	594 ± 10	≈ 2800	627 ± 0,5	1135	876
DCM	–	589	1283	619	1219	823

Tableau IV. 11 – Caractéristiques spectroscopiques des films évaporés du BODIPY **PrPcP**.

	$\lambda_{\text{abs, max}}$ (nm)	$\Delta_{1/2}^{\text{abs}}$ (cm^{-1})	$\lambda_{\text{abs, fluo}}$ (nm)	$\Delta_{1/2}^{\text{fluo}}$ (cm^{-1})	D_{Stokes} (cm^{-1})
MePcP	(+) 9 – 22	(+) 360 – 1200	(+) 15 – 20	(-) 300 – 520	(-) 130 → (+) 110
EtPcP	(+) 8 – 19	(+) 1260 – 1600	(+) 12 – 26	(-) 70 – 330	(-) 50 → (+) 370
PrPcP	(-) 5 → (+) 19	(+) 220 – 1520	(+) 8 – 17	(-) 80 – 500	(-) 220 → (+) 50

Tableau IV. 12 – Différences des caractéristiques spectroscopiques entre la phase solide et la solution des BODIPY **MePcP**, **EtPcP** et **PrPcP**. Les signes (+) et (-) correspondent respectivement à une augmentation et à une diminution de la grandeur spectroscopique mesurée à l'état solide par rapport à solution.

Le tableau IV. 12 montre que les déplacements bathochromes observés en absorption et en fluorescence diminuent avec l'allongement de la chaîne alkyle. Le maximum d'absorption des films FEV-DCE du **PrPcP** (les 7^{ème} et 8^{ème} lignes du tableau IV. 11) est même légèrement déplacé vers de plus faibles longueurs d'onde par rapport à la solution. Les spectres d'absorption correspondant sont toutefois de résolution faible et présentent un méplat au maximum, dont la détermination devient difficile et imprécise. Les spectres de fluorescence de ces deux mêmes positions présentent également des largeurs de bande à mi-hauteur et des maxima d'émission les plus proches de ceux observés en solution. Ces résultats pourraient indiquer une présence plus importante des molécules non agrégées dans les phases solides correspondantes, dont les absorbances maximales sont par ailleurs les plus faibles du tableau IV. 11. Une observation similaire est notée avec la position 5 du film FEV-DCB du dérivé **EtPcP** (avant dernière ligne du tableau IV. 10) ou encore la position 4 du film FE-DCM du BODIPY **MePcP** (4^{ème} ligne du tableau IV. 9). Cette situation n'est en revanche jamais observée pour le BODIPY **HPcP**.

II.3.4. Synthèse et discussion de l'influence de la chaîne alkyle sur les spectres à l'état solide

L'influence de la chaîne alkyle sur les spectres d'absorption et d'émission de fluorescence peut être résumée par la figure IV. 22 où des spectres *représentatifs* du comportement général de chacun des BODIPY PcP à l'état solide sont représentés.

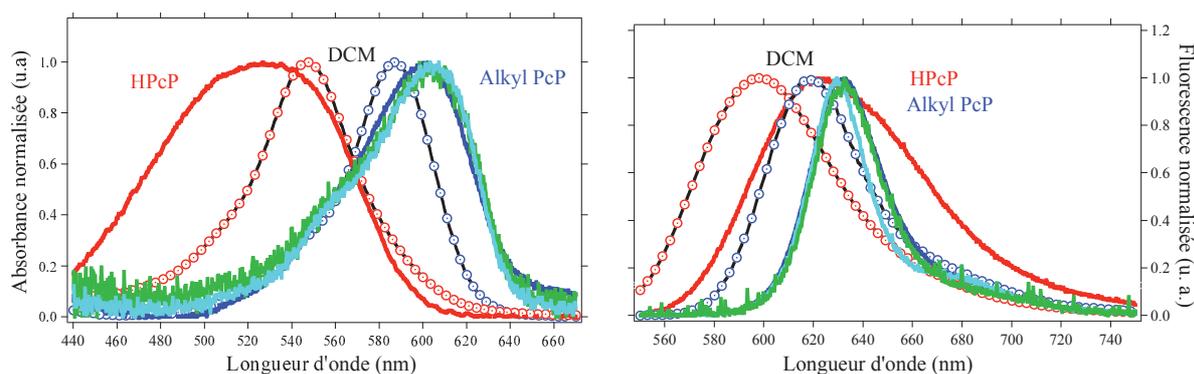


Figure IV. 22 – Spectres normalisés d'absorption (à gauche) et d'émission de fluorescence (à droite) des films évaporés des composés **HPcP** (—), **MePcP** (—), **EtPcP** (—) et **PrPcP** (—). Les spectres de la solution sont représentés en trait noir marqué par —○—.

La différence du type d'agrégat formé préférentiellement à l'état solide en l'absence et en présence de la chaîne alkyle peut être interprétée qualitativement par le schéma IV. 1^[26]. La phase solide présentant très probablement plusieurs types d'agrégats d'orientation aléatoire

(phase amorphe), les structures proposées n'ont pas d'autres prétentions que de donner une idée des arrangements possibles des molécules dans les agrégats et servent avant tout à interpréter la différence des types d'agrégats formés préférentiellement par le BODIPY **HPcP** et les BODIPY **PcP** alkylés à l'état solide. Les structures sont représentées avec deux molécules dans l'unique souci de lisibilité du schéma. Les molécules sont situées dans des plans parallèles.

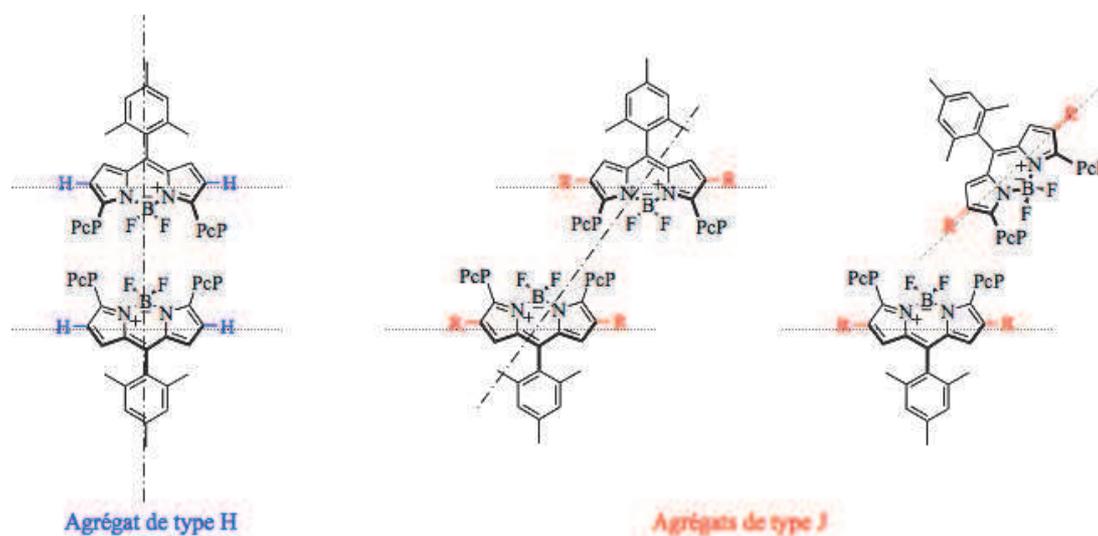


Schéma IV. 1 – Schématisation des structures des agrégats de type H (à gauche) et de type J (à droite) formés préférentiellement dans les phases solides des BODIPY **PcP**. Les traits en pointillés représentent les moments de transition $S_0 \rightarrow S_1$, les traits en pointillés mixtes joignent les centres des noyaux pyrroliques.

L'absence d'encombrement aux positions 2 et 6 du noyau pyrrolique favorise un empilement de type H des molécules, où les moments de transition ($S_0 \rightarrow S_1$) des molécules sont parallèles entre eux et perpendiculaires à la droite joignant les centres de noyaux du BODIPY. La structure proposée dans le schéma IV. 1 correspond au cas du dimère de type H parfait (cas A du chapitre II, § II.2.4.a.1, page 54). Toutes les structures intermédiaires aux cas A et C sont cependant également possibles. Le même raisonnement peut être appliqué à l'agrégat H formé majoritairement dans le cas du dérivé **AdBdy**.

Lorsque les positions 2 et 6 sont substitués par des groupements alkyles, la gêne stérique introduite empêche la disposition « en échelle » précédente. Les chaînes alkyles forcent un déplacement latéral des noyaux du BODIPY, favorisant ainsi des structures d'agrégats de type J. En l'absence de rotation des noyaux, les moments de transition des molécules restent colinéaires mais dont la direction présente un angle différent de 90° avec la

droite joignant les centres des noyaux (configuration au centre du schéma IV. 1). Il s'agit d'un cas intermédiaire aux cas B et C vus dans le chapitre II. Lorsque le déplacement latéral est accompagné d'une rotation des noyaux, les moments de transition ne sont alors plus colinéaires (configuration à droite du schéma IV. 1). Cette structure s'apparente au cas D₂.

Contrairement à l'étude du dérivé **AdBdy** en phase condensée, une décomposition en composantes principales paraît peu pertinente ici. Les spectres d'absorption présentent en effet des enveloppes similaires avec pour seule différence la largeur à mi-hauteur. Aucune transition électronique, autre que celle correspondant à la bande d'absorption principale, ne transparaît dans les spectres d'absorption, sous la forme d'un épaulement marqué par exemple, à l'instar de l'épaulement vers 488 nm observé dans le cas du dérivé **AdBdy**.

Tous les BODIPY PcP émettent à plus grandes longueurs d'onde par rapport à la solution, témoignant de la présence des agrégats de type J dans les phases solides étudiées (que leur population soit minoritaire ou majoritaire). Les bandes de fluorescence des BODIPY PcP alkylés sont généralement plus fines que l'émission en solution, contrairement au BODIPY **HPcP**. L'influence de la *longueur* des chaînes alkyles paraît cependant faible jusqu'à présent. Certaines positions peu absorbantes des films amorphes des dérivés **EtPcP** et **PrPcP** présentent des caractéristiques proches de celles observées en solution, semblant indiquer une augmentation du rapport des molécules non agrégées par rapport aux agrégats présents dans les phases solides, lorsque la chaîne alkyle s'allonge. Cette tendance nécessite cependant des arguments supplémentaires. Aucune donnée n'est par ailleurs accessible à partir des spectres sur l'éloignement des molécules les unes par rapport aux autres à l'état solide. Autrement dit, l'amplitude des déplacements latéraux des noyaux des BODIPY PcP alkyles dans les agrégats de type J n'a pu être déduite et corrélée à la longueur de la chaîne alkyle.

La variation des structures ou des populations des espèces fluorescentes (molécules non agrégées et agrégats de type J), ou bien des deux, influera inmanquablement sur l'efficacité d'émission et la durée de vie de fluorescence des phases solides. En effet, la migration de l'énergie d'excitation en sera modifiée, de même que les transferts d'énergie entre des espèces fluorescentes de durées de vie différentes ou vers des sites non fluorescents (agrégats de type H). Une évaluation du rendement quantique relatif des phases solides des BODIPY PcP sera d'abord présentée, suivie d'une étude des durées de vie de fluorescence.

II.4. Efficacité d'émission de fluorescence

Une des propriétés importantes en photophysique est l'efficacité à réémettre de la lumière suite à une excitation lumineuse et il n'y a pas de corrélation rationnelle entre l'évolution des bandes d'absorption et de fluorescence d'une part, et celle du rendement quantique de fluorescence d'autre part. L'effet d'influence de la présence et longueur de la chaîne alkyle aux positions 2 et 6, observé jusqu'à présent, ne peut donc être étendu au rendement quantique de fluorescence. Nous n'avons malheureusement pas été en mesure de déterminer le rendement quantique de fluorescence *absolu* des BODIPY PcP à l'état solide. Nous avons toutefois réussi à en évaluer le rendement quantique *relatif*, selon la méthodologie présentée dans le chapitre III (§IV.5.2.a, page 127).

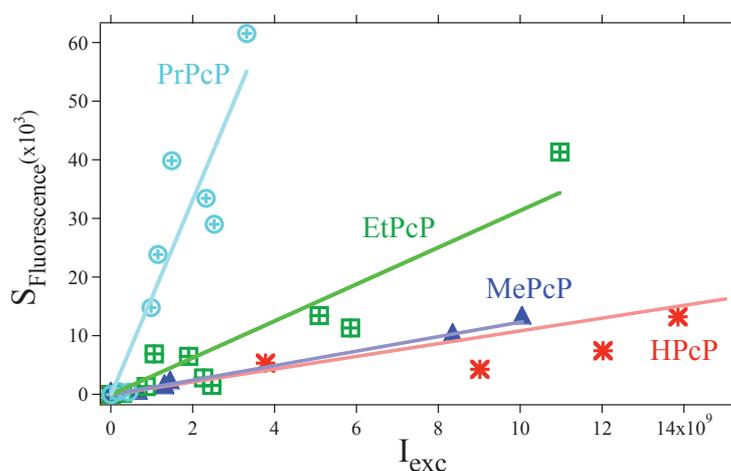


Figure IV. 23 – Rendement quantique de fluorescence relatif des films évaporés des BODIPY PcP. Les grandeurs $S_{fluorescence}$ et I_{exc} correspondent respectivement à l'aire sous le spectre de fluorescence corrigé et l'intensité absorbée à 495 nm pour une même position donnée.

L'ajustement par une fonction linéaire s'est avéré satisfaisant pour chacun des dérivés du BODIPY PcP et les pentes des droites ainsi obtenues permettent de calculer les rendements quantiques de fluorescence relatifs ($\phi_F^{relatif}$), reportés dans le tableau IV. 13, où le rendement quantique de fluorescence du composé le plus émissif est imposé à 1.

BODIPY	Pente $\times 10^5$	$\phi_F^{relatif}$
HPcP	0,3	0,06
MePcP	0,4	0,07
EtPcP	0,9	0,19
PrPcP	4,9	1,00

Tableau IV. 13 – Pentes des droites d'ajustement de la figure IV. 23 et rendements quantiques de fluorescence relatifs des BODIPY PcP.

Pour une même quantité de photons absorbés, le graphe de la figure IV. 23 montre que le nombre de photons réémis augmente avec la longueur de la chaîne puisque la pente des droites évolue dans le sens propyle > éthyle > méthyle > H. Le BODIPY **PrPcP**, présente donc le rendement quantique relatif le plus élevé. Le tableau IV. 13 (dernière colonne) montre de plus que l'allongement de la chaîne alkyle d'un carbone augmente l'efficacité d'émission de presque d'un ordre de grandeur. Ce résultat vient confirmer l'idée intuitive qu'augmenter l'encombrement stérique sur les positions 2 et 6 du noyau du BODIPY conduit à un « tassement » moins important des fluorophores à l'état condensé. Les chaînes alkyles aux positions 2 et 6 jouent en quelque sorte le rôle d'« espaceur » des molécules à l'état solide. Le groupe du Pr. Das a observé un résultat similaire sur des chaînes conjuguées de diphenylbutadiènes : l'ajout d'un groupement éthyle à ce système permet d'obtenir une spectroscopie à l'état solide proche de celle de la molécule non agrégée^[27]. Le groupe de Tolbert et Solntsev^{[19], [7]} a également montré qu'il est possible de moduler l'émission de la protéine fluorescente verte (GFP en anglais pour Green Fluorescent Protein) en variant la taille du groupement alkyle sur les dérivés analogues O-alkylés synthétisés. Par ailleurs, des groupes de chercheurs ont reporté que la longueur du substituant alkoxy sur les diphenylpolyènes induit des changements à la fois en absorption et en émission de fluorescence (planarisation)^{[28], [29]}. Dans les clathrates, une influence similaire de la taille du solvant sur l'émission a déjà été reportée dans la littérature^[30].

Dans notre étude, il n'y a pas d'influence notable de la longueur de la chaîne sur les maxima d'absorption et de fluorescence, qui ne semblent être régis que par la présence ou l'absence d'un groupement alkyle aux positions 2 et 6 du noyau. Cependant, la longueur de la chaîne prend toute son importance dans le rendement quantique de fluorescence relatif. La stratégie consistant à ajouter des substituants encombrés sur le noyau du BODIPY donne donc des résultats extrêmement prometteurs car elle semble permettre, au vu des résultats obtenus, de surmonter le trop grand rapprochement des molécules à l'état dense et l'empilement de noyaux aromatiques (π - π stacking en anglais), tous deux responsables dans notre cas de la perte de fluorescence à l'état solide.

Il a été vu dans le chapitre III que l'augmentation de la population des agrégats à la fois de type H et J (film AdBdy@PMMA **F9**→**F2**) conduit à une relaxation de l'énergie d'excitation plus rapide. Il est par conséquent particulièrement intéressant de mesurer

l'émission de fluorescence résolue en temps des films évaporés de BODIPY PcP. La comparaison entre les vitesses de relaxation de l'énergie d'excitation des BODIPY PcP permettra alors de compléter l'analogie précédemment établie avec le dérivé **AdBdy**.

II.5. Analyse des images de fluorescence résolue en temps

La fluorescence résolue en temps des films évaporés des composés BODIPY PcP a été étudiée avec un montage de microscope plein champ permettant d'acquérir des images de fluorescence résolue en temps^a. Le traitement des images FLIM a été vu au chapitre III (§III.5.2, page 105). Le photoblanchiment est également négligeable pour les films évaporés des BODIPY PcP.

II.5.1. Des déclin de fluorescence multi-exponentiels

Les déclin de fluorescence globaux représentatifs de la spectroscopie résolue en temps de chacun des BODIPY PcP sont donnés sur la figure IV. 24. La fenêtre temporelle est gardée constante pour les quatre graphes afin de faciliter la comparaison.

Les déclin de fluorescence obtenus sont multi-exponentiels. Cette complexité peut être due à l'existence de différents états d'agrégation^[29]. En effet, si la fluorescence des films évaporés est seulement émise par des molécules non agrégées, les déclin de fluorescence résultants devraient être ajustables par des fonctions mono-exponentielles, comme l'a observé le groupe du Pr. Sonoda^[28]. Certains auteurs associent le profil multi-exponentiel des déclin de fluorescence à un déplacement efficace de l'énergie d'excitation au sein de la phase solide^[31].

II.5.2. Comparaison des durées de vie moyennes

Afin de faire une première comparaison entre les BODIPY PcP, les durées de vie moyennes $\langle \tau \rangle$ ont été calculées (équation III.5, page 111) sur les déclin de fluorescence globaux des films évaporés et étirés. Une moyenne des durées de vie moyennes, $\langle \bar{\tau} \rangle$, a également été effectuée sur un grand nombre d'images de fluorescence afin de dégager un comportement global pour chacun des composés. Les résultats sont donnés dans le tableau IV. 14.

^a Voir la partie expérimentale pour les détails techniques (chapitre VI, § I.2.3, page 260).

Composé	$\langle \tau \rangle$ (ns)	$\langle \bar{\tau} \rangle$ (ns)
HPcP	0,5 – 1	1,0 ± 0,2
MePcP	1,1 – 3,6	1,7 ± 0,9
EtPcP	0,5 – 5,3	2 ± 2
PrPcP	1,9 – 3,9	2,8 ± 0,8
TMB	0,5 – 1	-

Tableau IV. 14 – Durées de vie moyennes des films évaporés des BODIPY PcP.

La lecture des valeurs de $\langle \bar{\tau} \rangle$ indique que la durée de vie a tendance à croître du dérivé **HPcP** au dérivé **EtPcP**, ce qui est cohérent avec l'évolution du rendement quantique relatif. Ce n'est étonnamment plus le cas pour le BODIPY **PrPcP** dont la durée de vie moyenne est similaire au BODIPY **EtPcP**.

La dissemblance du comportement du dérivé **HPcP** vis-à-vis des autres BODIPY PcP alkyles se retrouve au niveau des déclins de fluorescence (premier graphe de la figure IV. 24). Quelle que soit la position étudiée, la fluorescence du BODIPY **HPcP** décline très rapidement puisque la relaxation est finie au bout de 10 ns, par comparaison avec 40 ns environ pour les BODIPY **EtPcP** et **PrPcP**. La durée de vie moyenne des déclins de fluorescence du **HPcP** est comprise entre 0,5 et 1 ns, ce qui est inférieure aux valeurs des BODIPY PcP alkyles et bien inférieure à la durée de vie de 5,5 ns mesurée en solution. Ce résultat est cohérent avec la présence prédominante des agrégats de type H, démontrée au § II. 3 (page 186). Ces derniers, non fluorescents, sont en effet bien connus pour être des pièges efficaces de la fluorescence.

Le BODIPY **MePcP** (deuxième graphe de la figure IV. 24) présente un comportement se démarquant des deux autres BODIPY PcP alkyles. L'influence de la longueur de la chaîne alkyle, très faible dans les spectres d'absorption et de fluorescence, devient plus explicite ici. A l'exception de la position 4 du film FEv-DCM ($\langle \tau \rangle = 3,7$ ns), la durée de fluorescence moyenne de toutes les autres positions est comprise entre 1,1 et 1,8 ns, soit dans une gamme plus faible que celle des BODIPY **EtPcP** et **PrPcP**. Cette position particulière, d'absorbance quasi nulle, correspond à une phase solide où le monomère serait en proportion plus élevée que dans les autres positions. Une analyse des images FLIM par régions d'intérêt (définies sur les zones « dense » et « diluée ») permettra d'expliquer la valeur particulière de 3,7 ns, ainsi que de la diminution de $\langle \bar{\tau} \rangle$ du dérivé **EtPcP** au **PrPcP**.

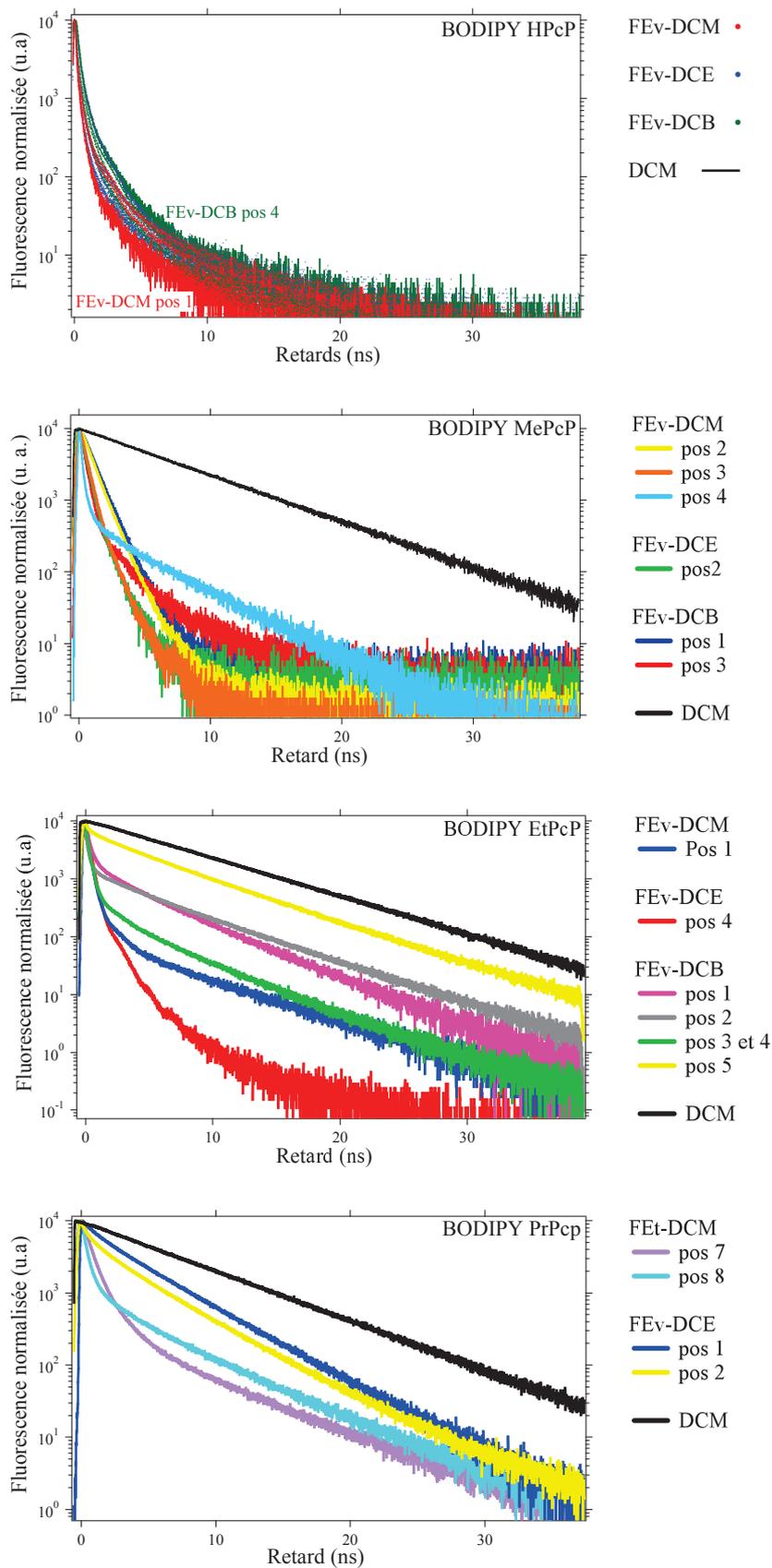


Figure IV. 24 – Déclins de fluorescence extraits des images de fluorescence résolue en temps des BODIPY PcP. Les échantillons sont excités à 495 nm.

II.5.3. Analyse des images FLIM par ROI

Les films préparés n'étant pas homogènes, certaines zones de l'image de fluorescence acquise semblent « vides » (désignées par « zone diluée ») tandis que d'autres présentent des « amas » de matière (désignées par « zone dense »). Une analyse des ROI des images de fluorescence résolue en temps est alors nécessaire afin d'avoir une interprétation plus fine de la spectroscopie des BODIPY PcP à l'état solide. Sur la figure IV. 25 (au centre), la ROI 1 est définie sur les « amas » de matière tandis que la ROI2 prend en compte la matière diluée du fond.

II.5.3.a. HPcP

Les ROIs définis sur les zones de matière denses ou diluées des films évaporés du BODIPY HPcP donnent des déclin de fluorescence quasiment superposables (figure IV. 25, à droite). Ce résultat vient confirmer une fois de plus la présence de fortes interactions à l'état solide du BODIPY HPcP, quelle que soit l'épaisseur de la phase solide.

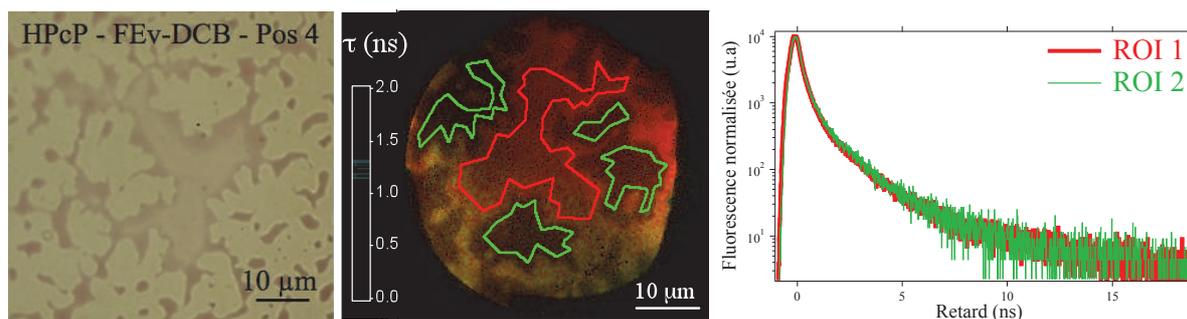


Figure IV. 25 – Photographie en transmission (à gauche), image aquarelle (au centre) avec représentation des ROI des zones denses (contour rouge) et diluées (contour vert) et les déclin de fluorescence correspondant (à droite), pour la position 4 du film FEv-DCB du BODIPY HPcP.

II.5.3.b. Ajustement des déclin de fluorescence des BODIPY PcP alkyles

Les déclin de fluorescence du BODIPY HPcP n'étant pas ajustables par des fonctions mathématiques triviales, il n'a pas été possible de tirer d'autres informations que les durées de vie moyennes des images FLIM. Ce n'est en revanche pas le cas pour les BODIPY PcP alkyles où des ajustements par des fonctions bi-exponentielles ont pu être réalisés sur les ROI des zones denses ou diluées ainsi que des déclin de fluorescence globaux lorsque les images FLIM sont homogènes. Afin de pouvoir dégager une tendance des comportements, certains ajustements présentant un χ^2 légèrement supérieur à 1,2 ont également été pris en compte lorsque la courbe ajustée paraît sensiblement peu différente de la courbe

expérimentale. Lorsque l'image FLIM est homogène, l'ajustement est directement effectué sur le déclin de fluorescence global.

Quelle que soit la longueur de la chaîne alkyle, la vie de durée la plus courte ($\tau_{\text{court},1}$ ou 2) donnée par l'ajustement reste majoritaire devant la durée de vie la plus longue ($\tau_{\text{long},1}$ ou 2) dans la plupart des cas. Les ordres de grandeur de $\tau_{\text{court},1}$ ou 2 et $\tau_{\text{long},1}$ ou 2 ne sont cependant pas les mêmes en fonction de la position analysée. La valeur de $\tau_{\text{court},1}$ et 2 est comprise dans une gamme relativement large, de 0,24 ns à 1,4 ns. La durée de vie $\tau_{\text{long},1}$ et 2 varie en revanche de 3,0 ns à 5,7 ns.

	$\tau_{\text{court},1}$ (ns) – (%)	$\tau_{\text{long},1}$ (ns) – (%)	χ^2
MePcP-FEv-DCM pos 2 – global	0,85 (96%)	1,6 (4%)	1,23
MePcP-FEv-DCM pos 3 – global	0,52 (98%)	1,6 (4%)	1,23
MePcP-FEv-DCE pos 1 – global	0,36 (94%)	1,3 (6%)	1,12
MePcP-FEv-DCE pos 2 – global	0,50 (95%)	1,4 (5%)	1,28
MePcP-FEv-DCB pos 1 – global	0,95 (97%)	1,95 (3%)	1,35
MePcP-FEv-DCB pos 3 - ROI dense	0,37 (99%)	1,5 (1%)	0,84
MePcP-FEv-DCB pos 3 - ROI diluée	0,36 (74%)	2,0 (26%)	1,00
EtPcP-FEv-DCM pos 1 – ROI dense	0,27 (96%)	1,1 (4%)	1,17
EtPcP-FEv-DCB pos 1 – ROI dense	0,26 (96%)	1,37 (4%)	1,09

Tableau IV. 15 – Cas où la durée de vie courte ($\tau_{\text{court},1}$) est prédominante devant la durée de vie longue ($\tau_{\text{long},1}$) à l'issue d'un ajustement bi-exponentiel des déclins globaux et de déclins des ROI denses des films évaporés des BODIPY PcP. Les poids des durées de vie sont donnés entre parenthèses. Le paramètre χ^2 de la dernière colonne permet d'apprécier la validité de l'ajustement.

L'interprétation des durées de vie courte et longue n'est pas triviale. Néanmoins, la lecture des résultats du tableau IV. 15 montre que d'un point de vue statistique, le BODIPY **MePcP** présente des vitesses de relaxation de l'énergie d'excitation plus rapides que les BODIPY PcP alkyles : le déclin de fluorescence de la plupart des positions étudiées du **MePcP** présente en effet deux durées de vie très courtes, la majoritaire comprise entre 0,36 et 0,95 ns et la minoritaire comprise entre 1,3 et 2 ns. Aucun déclin de fluorescence du BODIPY **PrPcP** ne relaxe selon deux durées de vie aussi courtes.

Le tableau IV. 16 regroupe les déclins de fluorescence pour lesquels la durée de vie longue se rapproche de la durée de vie mesurée en solution ou devient prédominante dans certains cas. En continuant le raisonnement basé sur la statistique, le BODIPY **PrPcP** (sur des ROI denses ou dilués) présente des déclins de fluorescence pour lesquels la prédominance de

la durée de vie courte $\tau_{\text{court},2}$ est moins marquée et la durée de vie longue $\tau_{\text{long},2}$ (3 – 4,7 ns), plus élevée que $\tau_{\text{long},1}$ (1,1 – 2 ns), se rapproche de la valeur de 6 ns mesurée en solution.

	$\tau_{\text{court},2}$ (ns) – (%)	$\tau_{\text{long},2}$ (ns) – (%)	χ^2
MePcP-FEv-DCM pos 4 - ROI diluée	0,24 (46%)	4,5 (54%)	1,03
MePcP-FEv-DCB pos 1 – ROI diluée	0,40 (71%)	4,2 (29%)	1,20
EtPcP-FEv-DCB pos 5 – ROI dense	0,18 (94%)	4,2 (6%)	1,01
EtPcP-FEv-DCB pos 5 – ROI diluée	1,4 (23%)	5,7 (77%)	1,19
PrPcP-FEt-DCM pos 8 – ROI diluée	0,34 (85%)	4,7 (15%)	1,12
PrPcP-FEv-DCE pos 1 – ROI dense	1,3 (31%)	4,2 (69%)	1,22
PrPcP-FEv-DCE pos 2 – ROI dense	0,39 (72%)	3,0 (28%)	1,14
PrPcP-FEv-DCE pos 2 – ROI diluée	0,83 (44%)	4,0 (56%)	1,17

Tableau IV. 16 – Cas où la durée de vie longue ($\tau_{\text{long},2}$) est prédominante devant la durée de vie courte ($\tau_{\text{court},2}$) ou tend vers la durée de vie mesurée en solution à l'issue d'un ajustement bi-exponentiel des déclinés globaux et de déclinés des ROI denses des films évaporés des BODIPY PcP. Les poids des durées de vie sont donnés entre les parenthèses. Le paramètre χ^2 de la dernière colonne permet d'apprécier la validité de l'ajustement.

La durée de vie courte peut être attribuée aux agrégats de type J car elle se trouve dans leur gamme de durées de vie usuelles^[32]. La durée de vie longue $\tau_{\text{long},2}$ (3 – 5,7 ns) est proche de la durée de vie trouvée en solution (6 ns dans DCM), tout en étant néanmoins plus faible. Elle pourrait être attribuée à la fluorescence des molécules non agrégées (« sites bleus ») dont la durée de vie est raccourcie dû au transfert d'énergie vers les « sites rouges ». Ce transfert d'énergie est d'autant plus efficace que la population des agrégats est importante. La valeur de $\tau_{\text{long},2}$ ainsi que le poids de $\tau_{\text{court},1}$ donnent par conséquent une bonne indication sur la population des monomères présents dans la phase solide : $\tau_{\text{long},2}$ est d'autant plus élevée que le transfert de l'énergie vers les agrégats J ou H est peu probable c'est-à-dire en d'autres termes, que la population des agrégats est faible ; le poids de $\tau_{\text{court},2}$ est de même d'autant plus important que le transfert de l'énergie des monomères vers les agrégats J (fluorescents à la durée de vie $\tau_{\text{court},2}$) est efficace.

L'analyse des tableaux IV. 15 et IV. 16 montre que le BODIPY **PrPcP** s'agrège à l'état solide, comme en témoigne la durée de vie $\tau_{\text{court},2}$; cette agrégation est cependant moindre par rapport aux autres BODIPY PcP. Le BODIPY **EtPcP** présente un comportement intermédiaire puisqu'il est présent dans les deux tableaux : dans les phases solides fortement absorbantes, le déclin de fluorescence est très rapide, présentant une durée de vie $\tau_{\text{court},1}$ de

0,26 ns (96%) et une durée de vie $\tau_{\text{long},1}$ autour de 1,2 ns (4%) ; lorsque la phase solide est moins épaisse (FEV-DCB pos 5), la fluorescence des monomères devient perceptible, voire prédominante (ROI diluée).

Le BODIPY **MePcP** semble présenter le même comportement que le BODIPY **HPcP** : en effet, la plupart de ses phases solides présentent un déclin de fluorescence très rapide ($\tau_{\text{court},1}$ comprise entre 0,36 et 0,95 ns ; $\tau_{\text{long},1}$ comprise entre 1,3 et 2,0 ns). La position 4 du film FEV-DCM fait cependant exception à ce constat. Comme il a été vu précédemment, les spectres d'absorption et de fluorescence de cette position sont en effet similaires à ceux de la molécule en solution (voir tableau IV. 9, page 192) : la prédominance des monomères pressenties au travers des spectres est bien vérifiée par la donnée de fluorescence résolue en temps avec une durée $\tau_{\text{long},2}$ se rapprochant de la valeur en solution et de poids légèrement supérieure.

II.5.4. Synthèse de l'influence de la chaîne alkyle sur les déclin de fluorescence à l'état solide

Une tendance générale peut être tirée : la durée de vie de fluorescence semble augmenter avec le nombre d'atomes de carbone de la chaîne alkyle aux positions 2 et 6 du noyau du BODIPY, avec toutefois un comportement ambivalent pour le composé **EtPcP**. Cette tendance est cohérente avec celle des rendements quantiques relatifs. Nous allons nous focaliser sur les composés **HPcP** et **PrPcP** afin d'avoir une première rationalisation de l'influence de la longueur de la chaîne alkyle sur les durées de vie de fluorescence. Lorsque le nombre d'atomes de carbone augmente, la durée de vie longue (« sites bleus ») gagne en poids au détriment de la durée de vie courte (« sites rouges ») et toutes deux augmentent presque d'un facteur 2. Cette observation peut encore être interprétée par l'encombrement stérique des chaînes alkyles aux positions 2 et 6. En effet, l'allongement de ces chaînes (accroissement de l'encombrement stérique) affaiblit d'une part les interactions entre les agrégats de type J (« sites rouges »), ce qui a pour conséquence une augmentation de la durée de vie $\tau_{\text{court},1}$, et d'autre part éloigne les « sites bleus » des « sites rouges », ce qui diminue la probabilité de transfert d'énergie des « sites bleus » vers les « sites rouges ».

II.6. Mise en évidence de l'effet de l'encombrement stérique des PcP

L'étude spectroscopique des BODIPY PcP à l'état solide présentée précédemment a permis de mettre en exergue l'influence de la présence et de la longueur de la chaîne alkyle

des positions 2 et 6 du noyau sur l'agrégation moléculaire à l'état solide. Afin d'explorer l'impact de l'encombrement stérique introduit par les groupements PcP sur les propriétés de fluorescence à l'état solide, une étude comparative de l'efficacité d'émission des BODIPY PcP a été effectuée avec un dérivé du BODIPY non encombré sur les positions 3 et 5 (le BODIPY-Cyclohexyle) et un fluorophore bien connu, la rhodamine B (figure IV. 26).

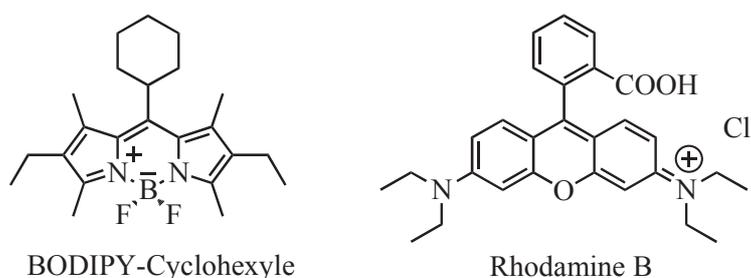


Figure IV. 26 – Structures des molécules dont l'efficacité de fluorescence est comparée avec celle des BODIPY PcP.

Les BODIPY PcP les plus émissifs sont considérés dans cette étude qualitative, c'est-à-dire les BODIPY **EtPcP** et **PrPcP**. Des films étirés ont été préparés à partir des solutions de concentrations millimolaires de ces quatre fluorophores dissouts dans le dichlorométhane. Ils ont été ensuite étudiés selon la méthodologie de détermination du rendement quantique de fluorescence relatif, dans les mêmes conditions expérimentales.

Les résultats obtenus sont donnés dans tableau IV. 17 ci-dessous. En raison de la faible absorbance des films étirés à la longueur d'onde d'excitation (495 nm), le tracé du rendement quantique relatif n'a pas été possible. La comparaison des surfaces des spectres de fluorescence (S_{Fluo}) nous permet néanmoins d'arriver à une conclusion convaincante, bien que qualitative : la quantité S_{Fluo} des BODIPY **EtPcP** et **PrPcP** est en effet toujours supérieure celle du BODIPY-Cyclohexyle et de la rhodamine, pour une absorbance nettement plus faible à 495 nm. A titre d'exemple, pour une absorbance de 3 à 5 fois supérieure du BODIPY-Cyclohexyle et de la rhodamine B par rapport aux BODIPY PcP, le nombre de photons réémis par ces derniers est plus grand de quasiment un ordre de grandeur par rapport au nombre de photons réémis par le BODIPY-Cyclohexyle et la rhodamine B (ligne en italique et en gras dans les sous-tableaux). Le tracé des spectres d'absorption et de fluorescence des positions correspondantes est donné sur la figure IV. 27.

① – BODIPY EtPcP				② – BODIPY PrPcP			
Position	A_{\max}	A_{495}	S_{Fluo}	Position	A_{\max}	A_{495}	S_{Fluo}
Pos 3	0,093	≈ 0	$2,4 \times 10^4$	Pos 6	0,1	≈ 0	$1,7 \times 10^5$
Pos 2	0,094	≈ 0	$2,6 \times 10^4$	Pos 1	0,13	≈ 0	$1,0 \times 10^5$
Pos 4	0,12	≈ 0	$3,2 \times 10^4$	Pos 2	0,14	≈ 0	$9,3 \times 10^4$
Pos 1	0,14	$\approx 0,01$	$2,2 \times 10^5$	Pos 4	0,18	≈ 0	$1,6 \times 10^5$
Pos 5	0,2	≈ 0	$7,5 \times 10^4$	Pos 5	0,28	$\approx 0,01$	$1,7 \times 10^5$
				Pos 3	0,29	$\approx 0,01$	$5,3 \times 10^5$

③ – BODIPY-Cyclohexyle				④ – Rhodamine B			
Position	A_{\max}	A_{495}	S_{Fluo}	Position	A_{\max}	A_{495}	S_{Fluo}
1	0,06	0,033	$1,1 \times 10^4$	1	0,04	≈ 0	$3,2 \times 10^3$
2	0,06	0,036	$1,0 \times 10^4$	5	0,087	0,02	$5,5 \times 10^3$
5	0,06	0,035	$1,1 \times 10^4$	2	0,088	0,02	$5,0 \times 10^3$
3	0,07	0,043	$1,8 \times 10^4$	3	0,089	0,02	$6,0 \times 10^3$
4	0,09	0,052	$1,7 \times 10^4$	4	0,12	0,04	$3,6 \times 10^3$
				7	0,16	0,03	$1,0 \times 10^4$
				6	0,2	0,03	$1,2 \times 10^4$

Tableau IV. 17 – Comparaison qualitative de l'efficacité d'émission des composés **EtPcP**, **PrPcP** avec un dérivé du BODIPY substitué par des groupements peu encombrants (BODIPY-Cyclohexyle) et la rhodamine B. Les grandeurs considérées sont les absorbances au maximum (A_{\max}) et à la longueur d'onde d'excitation 495 nm (A_{495}), ainsi que la surface des spectres de fluorescence (S_{Fluo}).

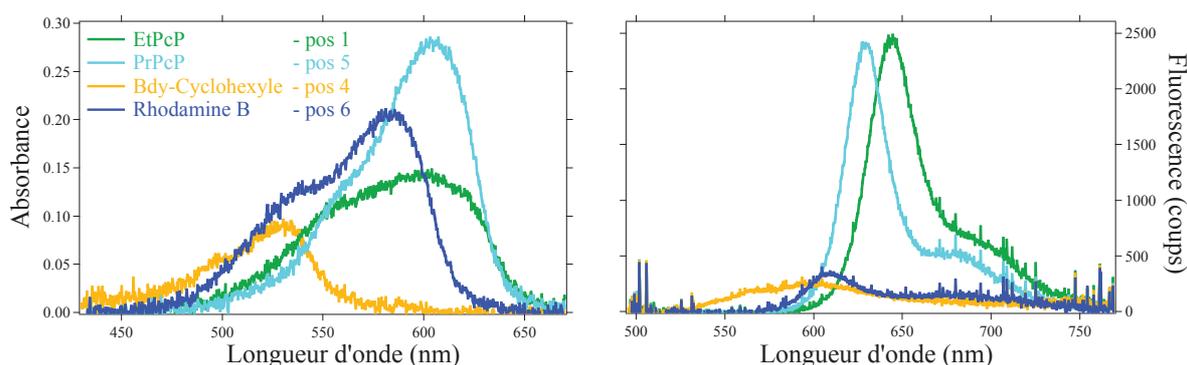


Figure IV. 27 – Comparaison qualitative de l'efficacité d'émission des composés **EtPcP**, **PrPcP** avec un dérivé du BODIPY substitué par des groupements peu encombrants (Bdy-Cyclohexyle) et la rhodamine B. Les spectres d'absorption (à gauche) et d'émission de fluorescence (à droite) ont été mesurés sur des films étirés. La longueur d'onde d'excitation est de 495 nm.

Il est également intéressant de noter que le film étiré du BODIPY-Cyclohexyle émet environ 2 fois plus que le film étiré de la rhodamine B pour des absorbances comparables à 495 nm.

Bien que le raisonnement précédent ne soit pas quantitatif, les résultats obtenus mettent néanmoins en évidence une optimisation de l'efficacité d'émission à l'état solide grâce à un encombrement des positions 3 et 5 du noyau du BODIPY par les groupements PcP. En première comparaison aux résultats obtenus avec le dérivé **AdBdy**, le critère important à considérer dans la limitation de l'empilement des noyaux aromatiques (en faveur de la formation des agrégats H) se situe davantage au niveau de la substitution des positions 2 et 6 du noyau du BODIPY qu'au niveau du caractère saturé ou insaturé des groupements volumineux introduits sur les positions 3 et 5. En d'autres termes, le caractère électronique des substituants ne semble pas être déterminant dans la préservation de la fluorescence à l'état solide, sous réserve toutefois d'une non coplanarité des substituants avec le noyau du BODIPY.

Nous avons par conséquent cherché à étendre l'investigation à la géométrie plane des substituants. De la conclusion précédente, la géométrie optimale des substituants n'est en effet pas limitée à la structure sphérique. Le facteur crucial est finalement un angle dièdre non nul entre les substituants planaires et le noyau du BODIPY. Les dérivés **IV-8** et **IV-9**, substitués respectivement par des groupements benzothiophène et Br-diphényle, ont été choisis en raison de leurs longueurs d'onde d'émission situées au-delà de 600 nm. Ils présentent par ailleurs des angles dièdres respectifs de $46,05^\circ$ et $55,9^\circ$ (voir tableau IV. 3, page 169).

III. Substituants planaires : étude préliminaire à l'état solide

Les composés **IV-8** et **IV-9** seront encore appelés respectivement **BODIPY-Benzothiophène** et **BODIPY-BrDPh** par la suite. Une étude préliminaire à l'état solide a été effectuée sur des films évaporés des ces deux fluorophores.

III.1. Groupement benzothiophène

III.1.1. Analyse des spectres d'absorption et de fluorescence

Le film évaporé du **BODIPY-Benzothiophène** est préparé à partir d'une solution de 2 $\mu\text{mol/L}$ dans du dichlorométhane. L'étude sous microscope est effectuée avec un objectif $\times 60$ et un zoom $\times 1$.

Les spectres d'absorption et de fluorescence acquis en différentes positions du film (figure IV. 28) ainsi que les caractéristiques données dans le tableau IV. 18 montrent que les propriétés spectroscopiques du **BODIPY-Benzothiophène** sont relativement homogènes dans le film évaporé : les longueurs d'onde des maxima d'absorption et d'émission ne varient en effet que de 3 nm (587 – 590 nm) et 4 nm (625 – 629 nm), respectivement. Ces variations sont de l'ordre de grandeur de celles induites par le solvatochromisme (voir § I.3.2, page 167). Le résultat le plus remarquable est l'apparition d'une deuxième émission de fluorescence qui se traduit par un épaulement situé vers 655 nm dans les spectres de fluorescence. L'intensité de l'épaulement n'est cependant pas corrélée à l'absorbance maximale de la position étudiée puisqu'elle n'est pas maximale pour la position la plus absorbante **FEp5**, avec un rapport d'intensité I_{627}/I_{655} de 0,6. L'agrégation du **BODIPY-Benzothiophène** rappelle celle du composé IV-5 (TMB)^[24] en film amorphe. Celui-ci présente en effet également deux bandes de fluorescence situées autour de 569 nm et 619 nm, avec un rapport d'intensité I_{569}/I_{619} similaire.

L'émission de fluorescence située autour de 627 nm vient très probablement des molécules non agrégées de la phase solide ($\lambda_{\text{Fluo, DCM}} = 625$ nm) tandis que l'épaulement à 655 nm correspondrait à un agrégat de type J. Le film évaporé du **BODIPY-Benzothiophène** présentant des spectres d'absorption similaires à celui observé en solution (courbe en noire sur la figure IV. 28), les molécules existeraient alors majoritairement sous la forme non agrégée. La formation des agrégats de type J, non perceptible en absorption, transparait en revanche en émission grâce à un transfert d'énergie efficace de la part des monomères. Cette hypothèse nécessite d'être confirmée par une étude plus approfondie en imagerie de fluorescence résolue en temps. Elle peut être cependant soutenue par l'observation effective d'une émission différente de celle des monomères, excités majoritairement à 515 nm.

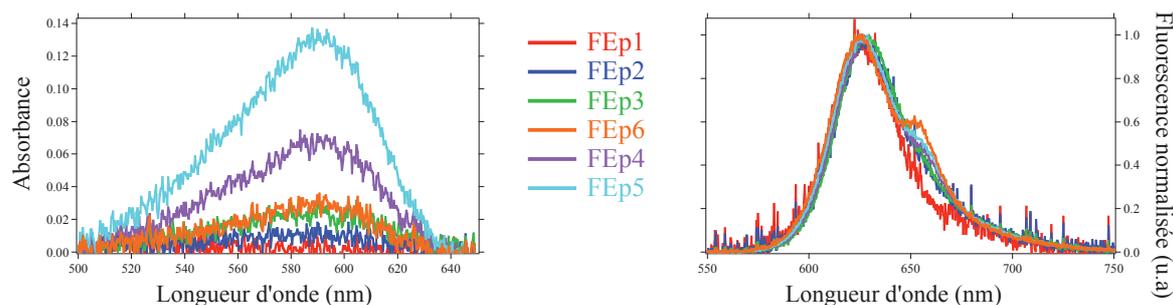


Figure IV. 28 – Spectres d'absorption (à gauche) et spectres de fluorescence normalisés (à droite) pris en différentes positions d'un film évaporé du **BODIPY-Benzothiophène**. La longueur d'onde d'excitation est égale à 515 nm.

Position	A_{\max}	$\lambda_{\text{abs, max}}$ $\pm 1 \text{ nm}$	$\Delta_{1/2}^{\text{abs}}$ $\pm 21 \text{ cm}^{-1}$	$\lambda_{\text{fluo, max}}$ $\pm 1 \text{ nm}$	$\Delta_{1/2}^{\text{fluc}}$ $\pm 17 \text{ cm}^{-1}$	D_{Stokes} $\pm 54 \text{ cm}^{-1}$
FEp1	-	-	-	625	963	-
FEp2	0,01	587	-	627	1076	1083
FEp3	0,02	590	2345	629	1050	1046
FEp6	0,03	590	1858	625	1295	960
FEp4	0,07	590	2027	627	1132	995
FEp5	0,13	591	1951	627	1206	956
DCM	-	581	1819	625	1193	1212

Tableau IV. 18 – Propriétés spectroscopiques du film évaporé du **BODIPY-Benzothiophène** pour différentes positions étudiées.

La spectroscopie d'absorption et de fluorescence du **BODIPY-Benzothiophène** semble moins complexe que celles des BODIPY PcP. Bien que les positions 2 et 6 du noyau du BODIPY soient également nues, à l'instar du BODIPY **HPcP** ou encore du dérivé **AdBdy**, la formation des agrégats de type H ne semblent pas prédominante ici. Ce résultat étonnant n'est pas encore compris à l'heure actuelle. L'étude d'un film évaporé plus épais serait néanmoins nécessaire à l'affirmation de la tendance observée.

III.1.2. Comparaison BODIPY-Benzothiophène / BODIPY-Cyclohexyle

L'efficacité d'optimisation de l'émission à l'état solide par les groupements benzothiophènes est évaluée par la mesure des rendements quantiques de fluorescence relatifs des films évaporés des **BODIPY-Benzothiophène** et BODIPY-Cyclohexyle. Les points expérimentaux obtenus (figure IV. 29) peuvent être ajustés par une régression linéaire dans chacun des deux cas, avec des coefficients de corrélation respectifs de 0,99 et 0,91. Le rapport de la pente du **BODIPY-Benzothiophène** (en jaune) sur la pente du BODIPY-Cyclohexyle

(en fuschia) est égal à 5. De même que pour les groupements PcP (insaturés et de géométrie sphérique), l'encombrement stérique des groupements benzothiophènes (insaturés et de géométrie plane) optimise également de manière notable l'efficacité d'émission à l'état solide. Une comparaison plus quantitative entre les BODIPY PcP et le **BODIPY-Benzothiophène** n'est malheureusement pas faisable avec les données actuelles : le rendement quantique de fluorescence des BODIPY PcP relativement au BODIPY-Cyclohexyle n'a pas pu être déterminé (voir § II. 6, page 207).

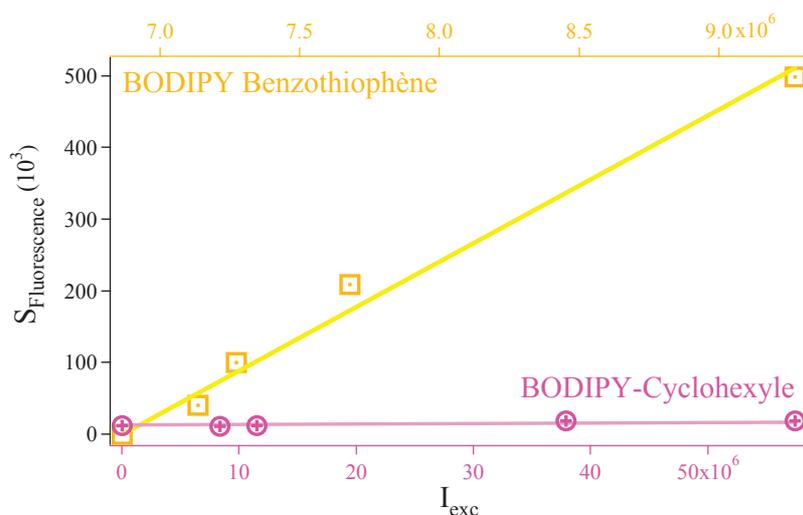


Figure IV. 29 – Comparaison des rendements quantiques de fluorescence relatifs du **BODIPY-Benzothiophène** et du BODIPY-Cyclohexyle.

III.2. Groupement Bromo – Diphényl (BrDPh)

III.2.1. Etude préliminaire des spectres d'absorption et d'émission de fluorescence

Afin de tendre vers une rationalisation de l'optimisation des propriétés émissives des dérivés du BODIPY par l'introduction des substituants insaturés et de géométrie plane sur le noyau du BODIPY, le **BODIPY-BrDPh** a également été étudié en film évaporé à partir d'une solution de concentration millimolaire dans le dichlorométhane. Le film est étudié avec un objectif $\times 40$ et un zoom $\times 1,5$. Les photographies de la figure IV. 30 donnent l'aspect de la phase amorphe du film évaporé obtenu.

Les résultats de l'étude préliminaire du **BODIPY-BrDPh** (figure IV. 31 et tableau IV. 19) montrent que les propriétés spectroscopiques des phases solides peu absorbantes ($A_{\text{max}} < 0,13$) sont proches de celles observées en solution. Ce comportement est similaire à celui des BODIPY PcP alkyles.

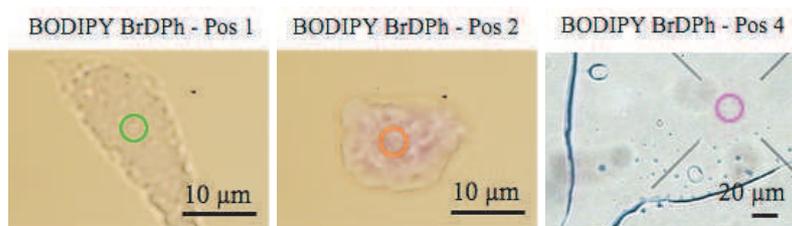


Figure IV. 30 – Photographies des positions représentatives de la phase solide du film évaporé du **BODIPY-BrDPh**. Les cercles indiquent la surface de collecte par la fibre optique du spectrophotomètre.

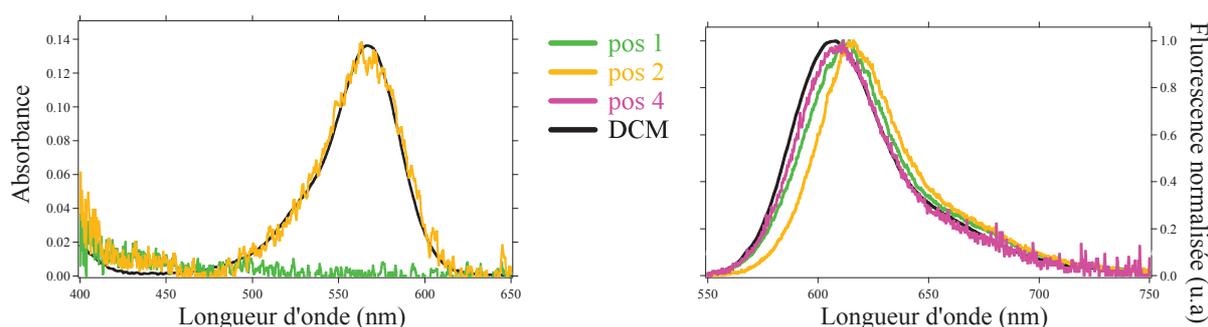


Figure IV. 31 – Spectres d'absorption (à gauche) et spectres de fluorescence normalisés (à droite) mesurés en différentes positions du film évaporé du **BODIPY-BrDPh**. La longueur d'onde d'excitation est égale à 515 nm.

Position	A_{\max}	$\lambda_{\max, \text{abs}}$ (nm)	$\Delta_{1/2}^{\text{abs}} \pm 22$ (cm^{-1})	$\lambda_{\max, \text{fluo}}$ (nm)	$\Delta_{1/2}^{\text{fluo}} \pm 18$ (cm^{-1})	D_{Stokes} (cm^{-1})
1	≈ 0	–	–	613 ± 2	1277	–
2	0,13	566 ± 3	1712	615 ± 1	1177	1406
3	≈ 0	–	–	611 ± 2	1543	–
4	≈ 0	–	–	609 ± 2	1303	–
DCM	–	567	1477	607	1321	1162

Tableau IV. 19 – Propriétés spectroscopiques du film évaporé du **BODIPY-BrDPh** pour différentes positions étudiées.

Contrairement au **BODIPY-Benzothiophène**, une seule émission de fluorescence est observée quelle que soit l'absorbance de la position étudiée. Le déplacement bathochrome de 9 nm présenté par la position 2 (la plus absorbante) par rapport à l'émission en solution ($\lambda_{\text{Fluo}} = 607 \text{ nm}$) pourrait être un premier signe de la formation d'agrégats de type J. Les molécules non agrégées semblent être prédominantes dans les phases solides étudiées, compte tenu des faibles variations des propriétés spectroscopiques par rapport à la molécule en solution. Une étude spectroscopique plus approfondie est cependant nécessaire afin de

comparer le comportement des deux dérivés du BODIPY vis-à-vis de l'agrégation moléculaire.

III.2.2. Comparaison BODIPY-Benzothiophène / BODIPY-BrDPh

La même étude du rendement quantique de fluorescence relatif a été effectuée sur les **BODIPY-BrDPh** et BODIPY-Mésityle

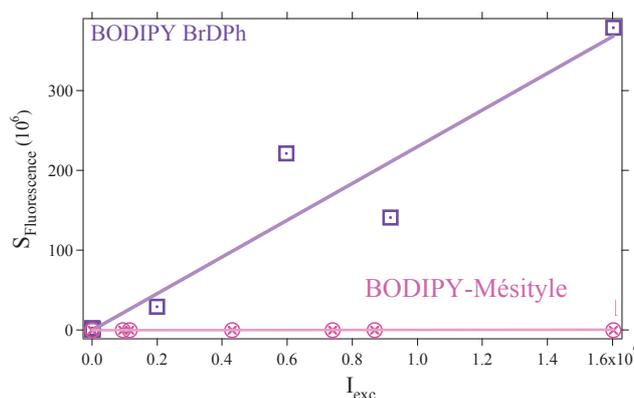


Figure IV. 32 – Comparaison des rendements quantiques de fluorescence relatif du **BODIPY-BrDPh** et du BODIPY-Mésityle.

Les points expérimentaux obtenus peuvent encore être ajustés par une régression linéaire avec des coefficients de corrélation de 0,96 et 0,87 pour le **BODIPY-BrDPh** et le BODIPY-Mésityle respectivement. Bien que l'ajustement soit moins bon pour le BODIPY-Mésityle, nous avons néanmoins poursuivi la comparaison afin de dégager une tendance générale pour les résultats. Le rapport de la pente du **BODIPY-BrDPh** sur la pente du BODIPY-Mésityle est d'environ 40.

En admettant que les rendements quantiques de fluorescence du BODIPY-Mésityle et du BODIPY-Cyclohexyle soient similaires à l'état solide, il vient alors que le **BODIPY-BrDPh** émet environ 10 fois plus que le **BODIPY-Benzothiophène**. L'hypothèse faite peut être appuyée par un encombrement stérique similaire des deux groupements cyclohexyles et mésityles d'une part, et d'un angle d'environ 90° entre les plans moyens du substituant en position *méso* et du noyau du BODIPY : il est par conséquent cohérent de supposer une influence similaire de ces deux groupements sur l'agrégation moléculaire en phase condensée. La plus grande efficacité d'émission à l'état solide du **BODIPY-BrDPh** par rapport au **BODIPY-Benzothiophène** pourrait être expliquée par la présence de chaînes éthyles sur les positions 2 et 6 dans le cas du **BODIPY-BrDPh** d'une part, et par un angle dièdre plus grand pour le **BODIPY-BrDPh** (55,9°) par rapport au **BODIPY-Benzothiophène** (46,05°).

Conclusion

L'étude spectroscopique à l'état solide des dérivés du BODIPY choisis dans ce chapitre a permis de mettre en évidence plusieurs critères importants à considérer pour préserver des propriétés de fluorescence de molécules organiques en phase condensée. La présence de substituants sur les positions 2 et 6 du noyau du BODIPY est primordiale pour éviter la formation des agrégats de type H, responsables de l'extinction de la fluorescence à l'état solide. Le BODIPY **HPcP** (ainsi que le dérivé **AdBdy**, également dépourvu de substituants aux positions 2 et 6), forme en effet préférentiellement des agrégats de type H à l'état solide tandis que les BODIPY PcP alkyle forment majoritairement des agrégats de type J. La longueur de la chaîne présente une influence faible sur la longueur d'onde d'émission à l'état solide. Elle devient en revanche un paramètre déterminant dans la comparaison des rendements quantiques de fluorescence relatifs ainsi que dans la vitesse de relaxation de l'énergie d'excitation. En effet, plus la chaîne alkyle est longue (du méthyle au propyle) plus l'efficacité d'émission à l'état solide augmente ainsi que la durée de vie de fluorescence moyenne. L'analyse en ROI des images FLIM montre également une population en monomères d'autant plus importante que la chaîne alkyle est longue : les deux durées de vie de fluorescence issues de l'ajustement bi-exponentiel des déclin augmentent, avec une prédominance moins marquée de la durée de vie courte, ce qui témoigne d'un transfert d'énergie moins efficace des monomères vers les agrégats de type J. La chaîne alkyle contribue par conséquent à l'éloignement moléculaire à l'état solide.

Un autre résultat important, et non des plus intuitifs, est qu'une optimisation de l'efficacité d'émission à l'état solide est possible avec des substituants insaturés. Le caractère saturé ou insaturé des substituants des fluorophore n'est finalement pas déterminant. L'étude à l'état solide des dérivés du BODIPY aux substituants insaturés et de géométrie planes (benzothiényl et Br-biphényl) montre en effet une augmentation du rendement quantique de fluorescence à l'état solide par rapport à un dérivé du BODIPY non encombré sur les positions 3 et 5 du noyau. Le **BODIPY-BrBPh** présenterait un meilleur rendement quantique que le **BODIPY-Benzothiophène** à l'état solide : il possède d'une part des substituants alkyles sur les positions 2 et 6 du noyau du BODIPY et présente d'autre part un angle dièdre α entre le groupement Br-biphényl et le plan moyen du noyau du BODIPY plus important par rapport au **BODIPY-Benzothiophène**. L'angle α serait un paramètre plus déterminant que la géométrie ou le caractère saturé/insaturé du substituant.

Seul un petit nombre de composés de la bibliothèque des dérivés du BODIPY aux substituants insaturés ont été étudiés à l'état solide. Il serait par conséquent intéressant d'étendre l'étude systématique présentée précédemment aux autres dérivés, notamment le dérivé substitué par des groupements benzofuranes sur les positions 3 et 5 du noyau. Ce composé présente en effet un angle dièdre nul avec le plan moyen du noyau du BODIPY : son étude permettrait de mieux cerner, voire quantifier l'importance du paramètre de l'angle dièdre dans la préservation des propriétés de fluorescence à l'état solide.

Références bibliographiques

- [1] (a) Loudet, A.; Burgess, K. *Chemical Reviews* **2007**, *107*, 4891-4932. (b) Wood, T. E.; Thompson, A. *Chemical Reviews* **2007**, *107*, 1831-1861.
- [2] Kee, H. L.; Kirmaier, C.; Yu, L.; Thamyongkit, P.; Youngblood, W. J.; Calder, M. E.; Ramos, L.; Noll, B. C.; Bocian, D. F.; Scheidt, W. R.; Birge, R. R.; Lindsey, J. S.; Holten, D. *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 20433-20443.
- [3] Yu. Schmidt, E.; Zorina, N. V.; Yu. Dvorko, M.; Protsuk, N. I.; Belyaeva, K. V.; Clavier, G.; Méallet-Renault, R.; Vu, T. T.; Mikhaleva, A. b. I.; Trofimov, B. A. *Chemistry – A European Journal* **2011**, *17*, 3069-3073.
- [4] Schmidt, E. Y.; Trofimov, B. A.; Mikhaleva, A. b. I.; Zorina, N. V.; Protsuk, N. I.; Petrushenko, K. B.; Ushakov, I. A.; Dvorko, M. Y.; Méallet-Renault, R.; Clavier, G.; Vu, T. T.; Tran, H. T. T.; Pansu, R. B. *Chemistry – A European Journal* **2009**, *15*, 5823-5830.
- [5] Vu, T. T.; Badré, S.; Dumas-Verdes, C.; Vachon, J.-J.; Julien, C.; Audebert, P.; Senotrusova, E. Y.; Schmidt, E. Y.; Trofimov, B. A.; Pansu, R. B.; Clavier, G.; Méallet-Renault, R. *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 11844-11855
- [6] Weissleder, R. *Nature Biotechnology* **2001**, *19*, 316-317.
- [7] Zaitsev, A. B.; Méallet-Renault, R.; Schmidt, E. Y.; Mikhaleva, A. b. I.; Badré, S.; Dumas, C.; Vasil'tsov, A. M.; Zorina, N. V.; Pansu, R. B. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 2683-2688.
- [8] Goze, C.; Ulrich, G.; Mallon, L. J.; Allen, B. D.; Harriman, A.; Ziesel, R. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 10231-10239.
- [9] Wan, C.-W.; Burghart, A.; Chen, J.; Bergström, F.; Johansson, L. B. Å.; Wolford, M. F.; Kim, T. G.; Topp, M. R.; Hochstrasser, R. M.; Burgess, K. *Chemistry – A European Journal* **2003**, *9*, 4430-4441.
- [10] Thoresen, L. H.; Kim, H.; Welch, M. B.; Burghart, A.; Burgess, K. *Synlett* **1998**, 1276-1278.
- [11] (a) Zhang, D.; Wen, Y.; Xiao, Y.; Yu, G.; Liu, Y.; Qian, X. *Chemical Communications* **2008**, 4777-4779. (b) Burghart, A.; Kim, H.; Welch, M. B.; Thoresen, L. H.; Reibenspies, J.; Burgess, K.; Bergstrom, F.; Johansson, L. B. A. *The Journal of Organic Chemistry* **1999**, *64*, 7813-7819.
- [12] Kang, H. C.; Haugland, R. P. U.S. Patent 5,433,896; **1995**.

- [13] Karolin, J.; Johansson, L. B. A.; Strandberg, L.; Ny, T. *Journal of the American Chemical Society* **1994**, *116*, 7801-7806.
- [14] (a) Costela, A.; García-Moreno, I.; Gomez, C.; Sastre, R.; Amat-Guerri, F.; Liras, M.; López Arbeloa, F.; Bañuelos Prieto, J.; López Arbeloa, I. *The Journal of Physical Chemistry A* **2002**, *106*, 7736-7742. (b) Kollmannsberger, M.; Rurack, K.; Resch-Genger, U.; Daub, J. *The Journal of Physical Chemistry A* **1998**, *102*, 10211-10220. (c) López Arbeloa, F.; López Arbeloa, T.; López Arbeloa, I.; García-Moreno, I.; Costela, A.; Sastre, R.; Amat-Guerri, F. *Chemical Physics* **1998**, *236*, 331-341.
- [15] Valeur, B. *Molecular fluorescence Principles and applications*; Wiley VCH, **2001**.
- [16] Lai, R. Y.; Bard, A. J. *The Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107*, 5036-5042.
- [17] López Arbeloa, F.; López Arbeloa, T.; López Arbeloa, I. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **1999**, *121*, 177-182.
- [18] Bañuelos Prieto, J.; López Arbeloa, F.; Martínez Martínez, V.; Arbeloa López, T.; López Arbeloa, I. *The Journal of Physical Chemistry A* **2004**, *108*, 5503-5508.
- [19] (a) Méallet-Renault, R.; Herault, A.; Vachon, J.-J.; Pansu, R. B.; Amigoni-Gerbier, S.; Larpent, C. *Photochemical & Photobiological Sciences* **2006**, *5*, 300-310. (b) Badré, S.; Monnier, V.; Méallet-Renault, R.; Dumas-Verdes, C.; Schmidt, E. Y.; Mikhaleva, A. b. I.; Laurent, G.; Levi, G.; Ibanez, A.; Trofimov, B. A.; Pansu, R. B. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2006**, *183*, 238-246.
- [20] Dong, J.; Solntsev, K. M.; Tolbert, L. M. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *131*, 662-670.
- [21] Ozdemir, T.; Atilgan, S.; Kutuk, I.; Yildirim, L. T.; Tulek, A.; Bayindir, M.; Akkaya, E. U. *Organic Letters* **2009**, *11*, 2105-2107.
- [22] (a) Trofimov, B. A. *The Chemistry of Heterocyclic Compounds*; Jones, R. A.; Wiley: New York, **1992**; Part 2, Vol. 48. (b) Trofimov, B. A.; Alan R. Katritzky, F. R. S. *Advances in Heterocyclic Chemistry*; Academic Press, **1990**; Vol. 51.
- [23] Álvarez, M.; Costela, A.; García-Moreno, I.; Amat-Guerri, F.; Liras, M.; Sastre, R.; López Arbeloa, F.; Bañuelos Prieto, J.; López Arbeloa, I. *Photochemical & Photobiological Sciences* **2008**, *7*, 802-813.
- [24] Méallet-Renault, R.; Clavier, G.; Dumas-Verdes, C.; Badré, S.; Schmidt, E.; Mikhaleva, A.; Larpent, C.; Pansu, R. B.; Audebert, P.; Trofimov, B. *Russian Journal of General Chemistry* **2008**, *78*, 2247-2256.

- [25] Würthner, F.; Kaiser, T. E.; Saha-Möller, C. R. *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, *50*, 3376-3410.
- [26] (a) Bergström, F.; Mikhalyov, I.; Hägglöf, P.; Wortmann, R.; Ny, T.; Johansson, L. B. A. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 196-204. (b) Mikhalyov, I.; Gretskaya, N.; Bergström, F.; Johansson, L. B. A. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2002**, *4*, 5663-5670. (c) Marushchak, D.; Kalinin, S.; Mikhalyov, I.; Gretskaya, N.; Johansson, L. B.-A. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2006**, *65*, 113-122.
- [27] Davis, R.; Abraham, S.; Rath, N. P.; Das, S. *New Journal of Chemistry* **2004**, *28*, 1368-1372.
- [28] Sonoda, Y.; Goto, M.; Tsuzuki, S.; Tamaoki, N. *The Journal of Physical Chemistry A* **2006**, *110*, 13379-13387.
- [29] Kumar, N. S. S.; Varghese, S.; Rath, N. P.; Das, S. *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 8429-8437, ainsi que les références qui y sont citées.
- [30] Ooyama, Y.; Nagano, S.; Okamura, M.; Yoshida, K. *European Journal of Organic Chemistry* **2008**, *2008*, 5899-5906.
- [31] Sakuda, E.; Tsuge, K.; Sasaki, Y.; Kitamura, N. *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 22326-22331.
- [32] Spitz, J. A.; Yasukuni, R.; Sandeau, N.; Takano, M.; Vachon, J. J.; Méallet-Renault, R.; Pansu, R. B. *Journal of Microscopy* **2008**, *229*, 104-114.

CHAPITRE V



ELABORATION DE NANO-PARTICULES

Table des matières

I.	GREFFAGE D'AZA-BODIPY SUR DES BILLES DE POLYMERE	223
I.1.	PRESENTATION DE LA FAMILLE DES AZA-BODIPY	224
I.2.	SONDE DE PH MOLECULAIRE	224
I.3.	TRANSPOSITION DE LA PROPRIETE DE SONDE DE PH AUX BILLES DE POLYSTYRENE	224
I.3.1.	Greffage d'un dérivé aza-BODIPY sur les billes de polystyrène	225
I.3.2.	Génération de l'acide chlorhydrique gazeux	225
I.3.3.	Mise en évidence de la propriété sonde pH des MP-AzaBdy	226
II.	SYNTHESE DE PARTICULES POLYMERISEES DE BODIPY PAR LA VOIE RAFT	228
II.1.	PRESENTATION DU PRINCIPE DE POLYMERISATION	229
II.1.1.	Un mot sur la polymérisation radicalaire contrôlée (PRC)	229
II.1.2.	La PRC par transfert réversible par addition-fragmentation (RAFT)	231
II.2.	CARACTERISATION EXPERIMENTALE DE LA POLYMERISATION	232
II.2.1.	Détermination du taux de conversion massique/molaire	232
II.2.1.a.	<i>Par gravimétrie</i>	232
II.2.1.b.	<i>Par RMN</i>	233
II.2.2.	Calcul de la masse molaire du polymère	233
II.2.2.a.	<i>Masse molaire théorique</i>	233
II.2.2.b.	<i>Degré de polymérisation en nombre DP_n</i>	234
II.2.2.c.	<i>Détermination expérimentale</i>	234
II.3.	POLYMERISATION DU BODIPY PAR LA METHODE RAFT	235
II.3.1.	Choix des blocs hydrophile et hydrophobe	235
II.3.2.	Optimisation de la polymérisation RAFT du styrène	236
II.3.3.	Optimisation de la copolymérisation du styrène et un monomère substitué du BODIPY	236
II.3.4.	Application de la polymérisation RAFT au dérivé BODIPY	236
II.3.4.a.	<i>Procédure expérimentale</i>	236
II.3.4.b.	<i>Caractérisation du polymère PEO-b-P(S-co-BODIPY)</i>	238
II.4.	FORMULATION DU POLYMERE PEO-B-P(S-CO-BODIPY) EN NANO-PARTICULES	239
II.4.1.	Procédure expérimentale	239
II.4.2.	Mesure de la taille des NP-BODIPY	239
II.4.3.	Mesure de microscopie électronique en transmission (TEM)	240
II.5.	ETUDE SPECTROSCOPIQUE DES NP-BODIPY	241
II.6.	BILAN ET PERSPECTIVES : BODIPY-RAFT	242
	CONCLUSION ET PERSPECTIVES	243
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	245

Introduction

L'étude des BODIPY présentée jusqu'ici a donc permis de mieux comprendre les facteurs permettant d'obtenir des assemblées moléculaires denses qui restent fluorescentes. Cependant, ces solides ne sont pas utilisables en tant que tels pour les applications envisagées que sont l'élaboration de capteurs ou d'objets permettant de faire de l'imagerie biologique *in vivo*. Il a été montré dans le chapitre I que les nano-particules (NP) sont des supports à fort potentiel pour développer de tels outils. Nous avons donc cherché à obtenir des nano-objets fluorescents basés sur des polymères organiques selon deux approches. Dans la première, des fluorophores sensibles à l'acidité de leur environnement ont été greffés sur des billes commerciales puis étudiés par spectroscopie. La seconde approche se base sur la formation de micelles de polymères amphiphiles auto-assemblés où le fluorophore est copolymérisé dans la partie hydrophobe. Ces deux procédés d'obtention de nano-objets constituent un point de départ pour déterminer la meilleure façon d'élaborer, dans le futur, des nano-particules polymères fluorescentes où les dérivés du BODIPY précédemment étudiés pourront être incorporés en forte concentration.

I. Greffage d'aza-BODIPY sur des billes de polymère

L'immobilisation des fluorophores (de manière covalente ou non) sur des supports inertes (particules ou billes)^[1] est une stratégie encore peu explorée, en comparaison au nombre de capteurs moléculaires fluorescents existants. Elle offre pourtant de nombreux avantages tels qu'un gain de luminosité et de photostabilité, de même qu'un contrôle de la localisation du marqueur ou du capteur fluorescent. Le matériau final présente un grand potentiel dans des applications biologiques *in vivo*, délivrant une réponse directe vis-à-vis du soluté, en temps réel et en continue. Un greffage covalent du fluorophore sur le support inerte permet d'éviter les problèmes d'agrégation moléculaire et de désolidarisation du fluorophore^[2], souvent rencontrés dans le cas d'une immobilisation non covalente comme le dopage de fluorophores dans des billes de latex. En contrepartie, il ajoute une étape de synthèse dans le processus d'élaboration du matériau. Des greffages covalents par des liaisons amides^[1a,b] ou esters^[1b] ont été envisagés sur des billes de polymère ou encore par des liaisons silicium-oxygène^[1d] sur des particules de silice.

I.1. Présentation de la famille des aza-BODIPY

Le fluorophore utilisé appartient à la famille des aza-boradiazaindacènes (référés par la suite par aza-BODIPY)^[3]. Cette nouvelle classe de fluorophores émergente émet entre 650 et 780 nm, ce qui constitue un avantage incontestable pour des applications en biologie, *in vitro* et *in vivo*. Les interférences avec les chromophores endogènes sont en effet les plus faibles dans cette gamme de longueur d'onde^[4].

I.2. Sonde de pH moléculaire

Le groupe du Pr. D. O'Shea a montré que la fluorescence du dérivé aza-BODIPY V-1 (figure V. 1) est modulable par la protonation des groupements anilines^[5].

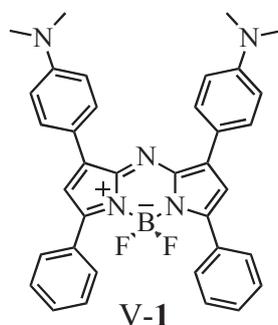


Figure V. 1 : Structure du dérivé aza-BODIPY substitué par des groupements diméthylanilines sur les positions 1 et 7.

Lorsque les groupements anilines ne sont pas protonés, l'aza-BODIPY V-1 est non fluorescent en raison d'un transfert d'électron entre les doublets non liants de l'aniline et le noyau émissif du fluorophore. En présence d'acide trifluoroacétique, l'aza-BODIPY recouvre son efficacité d'émission (signal de fluorescence multiplié par plus de 250) grâce à l'inhibition du transfert de charge due à la protonation des anilines.

I.3. Transposition de la propriété de sonde de pH aux billes de polystyrène

L'idée est alors de transférer ces propriétés de sonde de pH de la molécule individuelle à des billes de polymères greffées par ces fluorophores. Le greffage du composé V-1 a été effectué par le groupe du Pr. D. O'Shea sur des billes de résine de Wang fonctionnalisées par des fonctions alcools. Le principe du greffage repose sur la substitution d'un (ou des deux) atomes du fluor de l'aza-BODIPY par une (ou deux) fonction alcool de la bille de Wang. Des

réactions similaires de substitution fluor – oxygène en intramoléculaire ont déjà été observées pour des composés d'aza-BODIPY^[6].

I.3.1. Greffage d'un dérivé aza-BODIPY sur les billes de polystyrène

La réaction de synthèse ainsi que les conditions opératoires sont résumées au schéma V. 1. Les expériences ont été conduites avec des billes de 5 et 150 μm mais seules ces dernières ont été étudiées par spectroscopie.

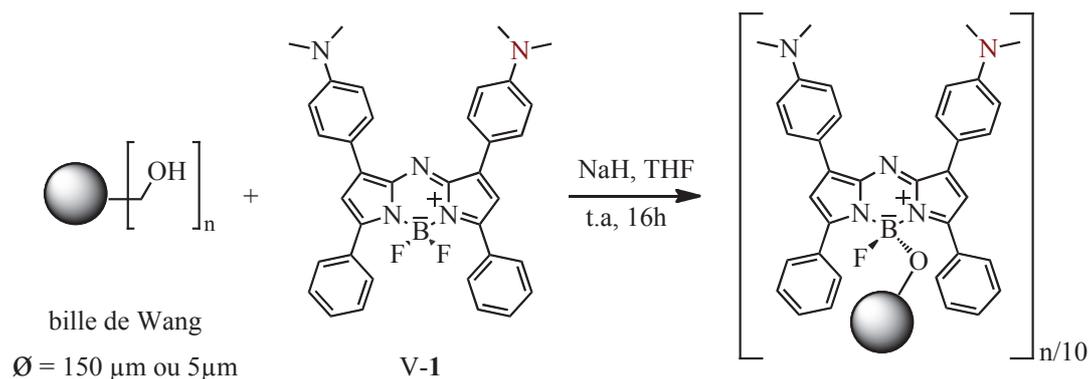


Schéma V. 1 : Réaction de greffage des aza-BODIPY sur des billes de Wang fonctionnalisées par des fonctions alcools.

Les billes de Wang sont mises en suspension dans du tétrahydrofurane en présence de 1 équivalent d'hydrure de sodium (NaH) pendant 20 minutes, à température ambiante (t.a), puis de 0,5 équivalent du composé V-1. Après 16 heures d'agitation à t.a, le mélange est ensuite filtré et lavé trois fois successivement au dichlorométhane et au THF.

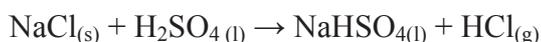
Le principal mode de greffage attendu est l'établissement d'une seule liaison B–OCH₂bille bien qu'une double substitution du bore soit également possible. Le pourcentage de fonctions alcools ayant réagi est estimé par quantification des fluorophores n'ayant pas réagi. Le greffage est ainsi estimé à 10% des fonctions alcools par bille. Ce taux de greffage peut être considéré comme optimisé dans la mesure où un plus fort taux pourrait conduire à un effet d'agrégation des fluorophores au sein des billes.

I.3.2. Génération de l'acide chlorhydrique gazeux

Les billes de polystyrène post-fonctionnalisées par des aza-BODIPY (appelées **MP–AzaBdy** par la suite^{a)}) sont protonées par de l'acide chlorhydrique gazeux généré par le montage donné au schéma V. 2.

^a Il s'agit des particules de taille micrométrique (150 μm de diamètre).

L'acide sulfurique concentré commercial (96% en masse) est ajouté goutte à goutte à l'aide d'une ampoule de coulée sur du chlorure de sodium (quelques dizaines de grammes) contenu dans un ballon bicol. La réaction chimique qui se produit alors s'écrit :



Le chlorure d'acide produit est ensuite séché par bullage dans une solution d'acide sulfurique concentrée commerciale avant d'être amené vers l'échantillon à protoner (symbolisé par le ballon légendé « BODIPY » sur le schéma V. 2). Une fiole de garde de sécurité est intercalée entre le générateur et la fiole contenant la solution d'acide sulfurique de séchage afin d'éviter un éventuel retour de celle-ci dans le générateur en cas de dépression.

Le chlorure d'acide étant un gaz suffocant pouvant entraîner une irritation des voies respiratoires ainsi que des maladies de la peau, un système de piégeage est disposé en aval de l'échantillon. Le gaz qui n'aurait pas réagi est piégé dans une solution d'hydroxyde de potassium concentrée (environ 5 mol.L^{-1}) à laquelle est ajouté un indicateur coloré de pH approprié (quelques gouttes d'une solution du bleu de bromothymol dans notre cas). Celui-ci est bleu en milieu aqueux basique et prend une teinte jaune lorsque le milieu devient acide, avec une zone de virage comprise entre 6 et 7,6 où l'indicateur est vert en solution. Une fiole de garde de sécurité est également disposée entre l'échantillon et la solution de piégeage pour éviter un retour de celle-ci vers l'échantillon.

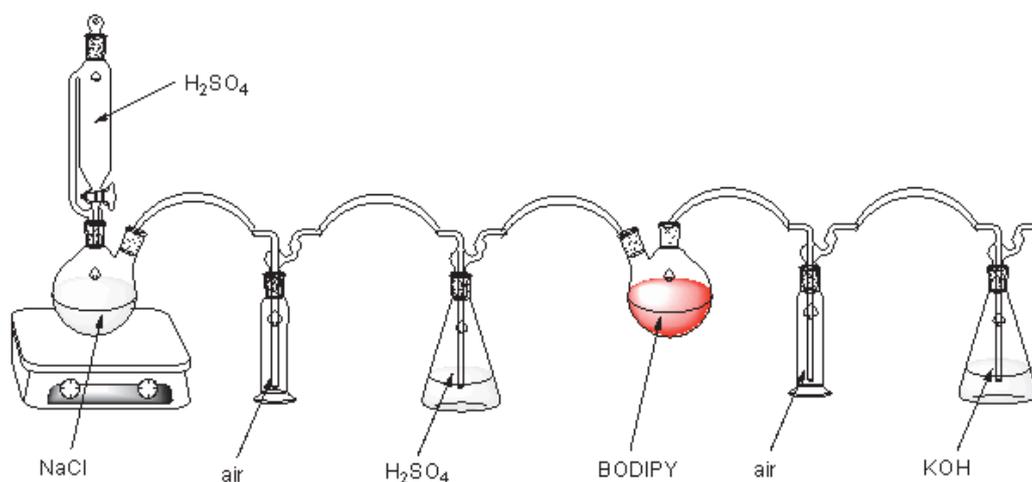


Schéma V. 2 – Générateur d'acide chlorhydrique gazeux

Les **MP-AzaBdy** protonées seront notées **MP-AzaBdy2H⁺** par la suite.

I.3.3. Mise en évidence de la propriété sonde pH des **MP-AzaBdy**

Les **MP-AzaBdy** ont été étudiés grâce au dispositif décrit dans la partie expérimentale, avec un objectif x 10 et un zoom de 1,5. Le suivi de l'intensité de fluorescence

des **MP-AzaBdy** et **MP-AzaBdy2H⁺** dans le temps montre une très bonne photostabilité des particules (figure V. 2), ce qui confirme une des caractéristiques avantageuses des systèmes de fluorophores embarqués sur des nano-particules.

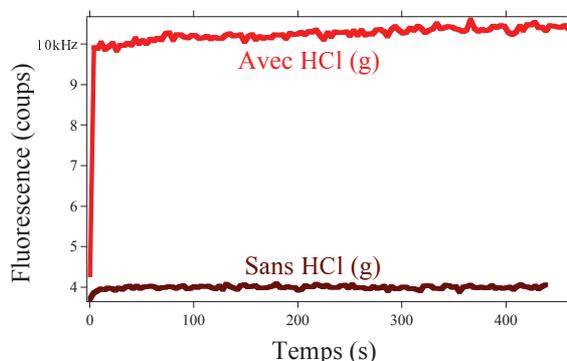


Figure V. 2 – Mise en évidence de la photostabilité des **MP-AzaBdy**, en présence comme en absence de HCl(g).

Le spectre de fluorescence des **MP-AzaBdy** (figure V. 3, courbe en brun) montre que l'extinction de fluorescence par transfert d'électron intramoléculaire est également efficace sur l'ensemble de la particule. Les particules **MP-AzaBdy** sont ensuite exposées pendant 5 minutes au gaz HCl généré selon la procédure décrite au paragraphe I.3.2. Le graphe en rouge de la figure V. 3 montre la restauration de la fluorescence avec un facteur d'amplification supérieur à 50. Le spectre de fluorescence des particules **MP-AzaBdy2H⁺** présente un maximum d'émission à 701 nm, comme attendu.

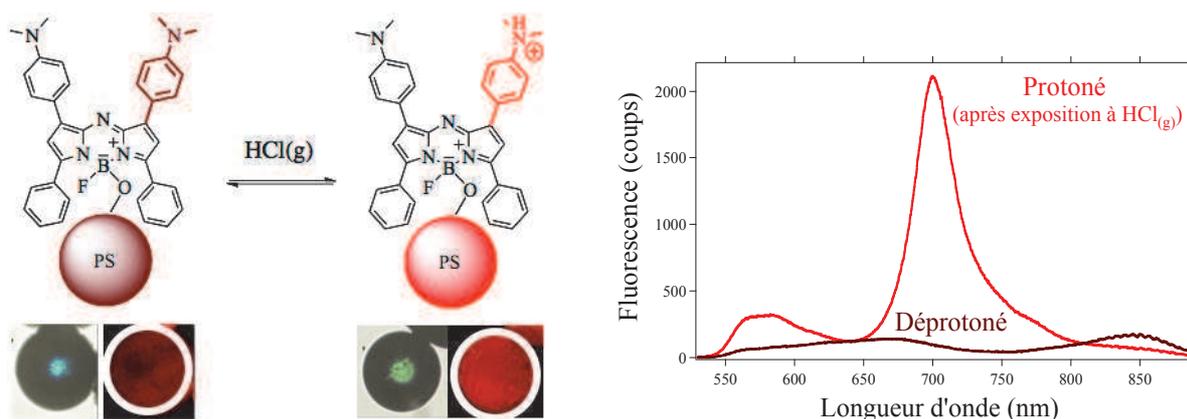


Figure V. 3 – Schématisation de la réaction de protonation des **MP-AzaBdy** par exposition à HCl(g). Pour chacun des deux états protoné et déprotoné : photographies en transmission (à gauche) et en fluorescence (à droite) – Spectres de fluorescence des **MP-AzaBdy** (à droite) : déprotoné (en brun) et protoné (en rouge). Les échantillons sont excités à 515 nm.

L'étude effectuée sur les billes de 150 μm constitue une démonstration de principe de la transposition de la propriété de capteur de pH de la molécule à des particules de taille micrométrique. Ce principe pourra être reconduit sur les billes de tailles nanométriques. Celles-ci présentent en effet l'avantage d'être mieux assimilées par les cellules et pourront alors servir de marqueurs biologiques. Il serait également intéressant d'une part de travailler avec des fonctions hydroxyles à la place de fonctions amines : le pKa du capteur résultant sera ainsi plus compatible aux milieux biologiques^[7]; et d'autre part de pouvoir greffer les fluorophores aussi bien en surface qu'au cœur des nano-particules. Il serait de même important de contrôler le nombre et la répartition des molécules émettrices dans la matrice. C'est pourquoi nous nous sommes tournés vers des techniques de polymérisation modernes.

II. Synthèse de particules polymérisées de BODIPY par la voie RAFT

L'objectif du projet est de synthétiser des particules de polymère fluorescentes auto-stabilisées en solution aqueuse, pouvant être fonctionnalisées ultérieurement afin d'en faire des sondes de haute sensibilité. Le polymère fluorescent est amphiphile, c'est-à-dire constitué d'un bloc hydrophobe et d'un bloc hydrophile qui permettent une réorganisation en structure de type micellaire et assurent la stabilité de la particule en solution aqueuse. Les propriétés de fluorescence de la particule sont conférées par l'incorporation covalente d'un fluorophore (dérivé du BODIPY) dans le bloc hydrophobe du polymère.

Le polymère amphiphile précurseur de la particule de taille nanométrique est synthétisé par voie radicalaire, selon la méthode de polymérisation RAFT (Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer). Le principe de cette technique particulière ainsi que la méthodologie de caractérisation expérimentale seront d'abord présentés, après un bref rappel sur la polymérisation radicalaire. Le processus d'obtention des particules sera ensuite décrit à l'aide de procédures expérimentales précises. Enfin une analyse des résultats d'absorption et de fluorescence (stationnaire et résolue en temps) permettra de discuter sur l'évolution de la spectroscopie du dérivé du BODIPY depuis le stade du monomère à la particule fluorescente, en passant par le polymère amphiphile fluorescent.

II.1. Présentation du principe de polymérisation

II.1.1. Un mot sur la polymérisation radicalaire contrôlée (PRC)

Parmi toutes les techniques de polymérisation, la polymérisation radicalaire est celle qui présente les conditions expérimentales les moins exigeantes, par exemple en terme de purification des réactifs, de conditions de température et de pression, de procédés ou de gammes de monomères polymérisables. Elle présente par conséquent un avantage certain par rapport aux polymérisations ioniques en terme de coût et de mise en œuvre. Ces raisons justifient qu'elle soit la plus utilisée par l'industrie à l'heure actuelle ($\approx 50\%$ des polymères synthétiques du marché).

La polymérisation radicalaire^[8] est un processus de polymérisation en chaîne dont le centre actif est un radical. Il est constitué d'une première étape clé d'*amorçage*, où a lieu la formation du radical $I\bullet$, puis celle du centre actif $IM\bullet$, suite à la réaction du radical $I\bullet$ avec un monomère M . Le processus de polymérisation est ainsi activé. L'étape de *propagation* prend alors place et fait croître la chaîne polymère par réactions successives du centre actif $IM\bullet$ avec des monomères. La croissance de la chaîne polymère peut être interrompue par deux réactions secondaires majeures : la terminaison et le transfert. Il en résulte un mauvais contrôle de la structure macromoléculaire (masse molaire, architecture et fonctionnalité terminale), contrairement aux procédés comme les polymérisations anionique ou cationiques vivantes.

Michel Szwarc fut le premier à introduire le concept de *polymérisation vivante*^[9], qu'il définit comme un processus de croissance de chaînes infini, sans réactions de terminaison ni de transfert. Il ne peut cependant exister de polymérisation vivante idéale en polymérisation radicalaire car la terminaison bimoléculaire entre radicaux et les réactions de transfert sont intrinsèques au mécanisme de polymérisation^[10]. Ces dernières peuvent être au mieux minimisées : il s'agit du principe de la *polymérisation radicalaire contrôlée* (PRC), apparue en 1990, suite aux travaux de Otsu^[11] *et coll.* en 1982 puis de Solomon^[12] *et coll.* en 1985. La polymérisation radicalaire contrôlée repose sur un équilibre entre espèces dormantes et espèces actives propageantes, comme illustré sur la figure V. 4. Cet équilibre permet de réduire la concentration des radicaux à un instant donné et par voie de conséquence la probabilité des réactions de terminaison irréversibles. Le temps de vie des chaînes en croissance est également augmenté, malgré leur grande réactivité^[13].

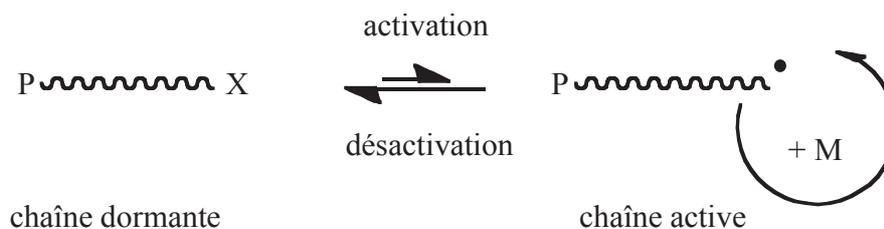


Figure V. 4 – Equilibre activation/désactivation en polymérisation radicalaire contrôlée.

Les critères d'une polymérisation contrôlée sont^[14] :

① Une évolution linéaire du degré de polymérisation moyen en nombre (DP_n) et des masses molaires des chaînes polymères avec la conversion, ce qui implique l'absence de réactions de transfert irréversibles. Un écart à l'idéalité est constaté lorsque l'amorçage est lent ou lorsque les réactions de transfert irréversibles ont lieu.

② Un indice de polymolécularité (I_p) décroissant avec la conversion.

③ Le caractère vivant de la polymérisation, caractérisé par la fonctionnalité des extrémités de chaîne et lié à la nature de l'espèce dormante^{[15], [16]}.

Il est donc nécessaire de maintenir un faible taux de chaînes mortes (c'est-à-dire terminées de manière irréversible) afin d'obtenir une grande extension de chaînes. Une autre caractéristique de la PRC est le temps de vie global d'un radical. En polymérisation radicalaire conventionnelle, un radical ne vit que pendant environ 10^{-2} seconde (parfois jusqu'à une seconde), rendant impossible l'extension des chaînes par addition séquentielle de monomère. Le temps de vie des radicaux est en revanche fractionné en PRC (via l'équilibre d'activation/désactivation), donnant lieu à une durée pouvant s'étendre jusqu'à plusieurs heures et permettant ainsi la synthèse d'architectures complexes.

Les différents axes de recherche basés sur le principe de la PRC ont donné lieu à l'émergence de diverses techniques : la PRC par transfert réversible, c'est-à-dire par addition-fragmentation d'agents de transfert (RAFT^a)^[17], la PRC par transfert d'iode (ITP^b)^[18] et les PRC par terminaison réversible par les nitroxides (NMP^c)^[19], par transfert d'atomes (ATRP^d)^[20]. Dans notre cas, la polymérisation RAFT a été privilégiée sur les autres méthodes. En effet, l'ATRP nécessite l'emploi de cuivre(II) coloré très difficile à éliminer en fin de réaction. Il pourrait donc interférer à la fois dans l'étude spectroscopique et pour

^a Reversible Addition–Fragmentation chain Transfer polymerization en anglais.

^b Iodine Transfer Polymerization en anglais.

^c Nitroxide-Mediated radical Polymerization en anglais.

^d Atom Transfer Radical Polymerization en anglais.

l'élaboration de capteurs de métaux. La polymérisation NMP n'est efficace que si elle est conduite sous pression ce qui la rends plus difficile à mettre en œuvre.

II.1.2. La PRC par transfert réversible par addition-fragmentation (RAFT)

La polymérisation RAFT est proposée dans les années 90 par Rizzardo et Moad. L'étape clé de cette méthode repose sur le passage de l'état dormant à l'état activé par une réaction de transfert réversible, assurée par un *agent de transfert* (agent RAFT). Le groupe labile de ce dernier est en effet échangé par une réaction bimoléculaire entre une chaîne polymère active et une chaîne dormante, selon le mécanisme présenté à la figure V. 5.

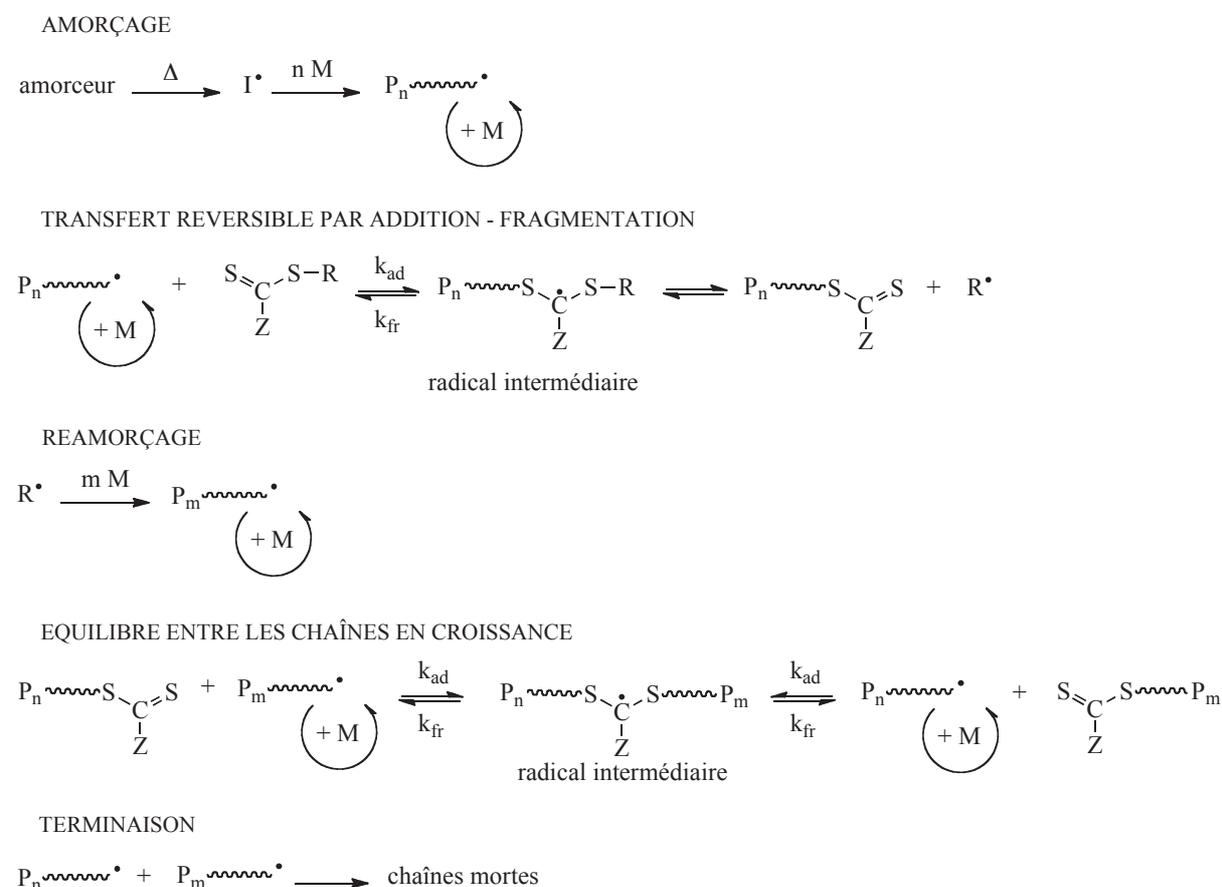


Figure V. 5 – Mécanisme de la polymérisation RAFT.

Le mécanisme de la polymérisation RAFT nécessitant un apport continu en radicaux, il est nécessaire d'introduire un amorceur radicalaire conventionnel. Après la première étape d'amorçage classique, les chaînes (actives) en croissance réagissent rapidement avec l'agent de transfert par addition sur la fonction thiocarbonyl C=S. Le radical intermédiaire ainsi formé se fragmente ensuite en deux espèces : un nouveau radical amorceur (R• ou P_n•) qui va croître à son tour et une espèce dormante. De manière générale, la proportion en chaînes

mortes est minimisée lorsque la concentration de l'agent RAFT est très largement supérieure à celle de l'amorceur^[21].

Il existe plusieurs types d'agents RAFT de structure $R-S-C(=S)-Z$, pouvant être regroupés sous quatre différentes familles : dithiocarbonates^[22], dithiocarbamates^[23], dithioesters^[17d] et trithiocarbonates^[24]. Le choix de l'agent RAFT est primordial dans le succès de la polymérisation. Le groupement Z permet en effet d'activer la fonction thiocarbonyl $C=S$ d'une part et de stabiliser du radical intermédiaire d'autre part^[25]. Le groupement R doit être meilleur groupe partant que le radical $P_n\bullet$ attaquant et doit être capable de rapidement amorcer la polymérisation du monomère considéré^[15].

L'avantage majeur de la RAFT réside donc dans la gamme presque illimitée de monomères « contrôlables » parmi ceux polymérisables par voie radicalaire, tels que des styréniques, acrylates, méthacrylates ou encore l'acide acrylique et l'acétate de vinyle. Le procédé RAFT a été appliqué à la synthèse de copolymères statistiques^[26], alternés^[27] et à blocs^[28]. La mise en œuvre est de plus facile, avec des conditions expérimentales proches de celles utilisées en polymérisation radicalaire conventionnelle et une cinétique théoriquement non modifiée. Les inconvénients se situent au niveau de la difficulté d'obtention des agents RAFT, de leur coloration, odeur et toxicité ainsi que leur sensibilité à l'aminolyse et l'hydrolyse en milieu aqueux basique^[29].

II.2. Caractérisation expérimentale de la polymérisation

II.2.1. Détermination du taux de conversion massique/molaire

La conversion de la polymérisation est calculée soit par gravimétrie soit par RMN en présence d'une référence interne.

II.2.1.a. Par gravimétrie

La technique gravimétrique n'est applicable que lorsque les monomères sont volatiles. Elle permet de déterminer le *taux de conversion massique* et consiste à calculer le rapport du pourcentage massique du polymère formé à un instant t ($P_{w,\text{polym}}$) et le pourcentage massique initial du monomère ($P_{w,M}$). $P_{w,M}$ est égal au rapport de la masse du monomère initialement introduite (m_M) et de la masse totale du mélange réactionnel (m_{mr}).

Afin de déterminer $P_{w,\text{polym}}$, une masse m_p du mélange réactionnel est prélevée à un instant t de la réaction et mise à sécher dans une coupelle en aluminium, sous une hotte aspirante puis à l'étuve jusqu'à obtenir une masse constante (m_{ES}) de l'extrait sec. Le

pourcentage massique du polymère formé $P_{w,\text{polym}}$ correspond alors à la différence entre le pourcentage massique de l'extrait sec ($P_{w,ES} = m_{ES}/m_p$) et le pourcentage massique de la matière non volatile présente dans le mélange réactionnel $P_{w,NV}$. La matière non volatile comprend l'agent RAFT, l'initiateur et éventuellement la référence interne utilisée pour une détermination par RMN. Le taux de conversion massique $C_w(t)$ à l'instant t est alors calculé selon l'équation V.1.

$$C_w(t) = \frac{P_{w,ES} - P_{w,NV}}{P_{w,M}} \quad \text{Equation V. 1}$$

II.2.1.b. Par RMN

La détermination du taux de conversion molaire $C_m(t)$ par RMN nécessite l'introduction d'une référence (trioxane ou DMF) dans le mélange réactionnel. Il est défini à partir des rapports des intégrations des pics RMN caractéristiques du ou des monomères (I_M) et de la référence (I_{ref}) à l'instant initial et à un instant t donné (équation V. 2).

$$C_m(t) = 1 - \frac{R(t)}{R(t=0)} \quad \text{avec } R(t) = \frac{I_M(t)}{I_{ref}(t)} \quad \text{Equation V. 2}$$

Dans le cas d'une copolymérisation, le taux de conversion relatif au monomère M1 par exemple est calculé selon l'équation V. 3 tandis que la conversion globale molaire (respectivement massique) s'exprime en fonction des taux de conversion relatifs et des fractions molaires (respectivement massique) des monomères (équation V. 4).

$$C_{m,M1}(t) = 1 - \frac{R_{M1}(t)}{R_{M1}(t=0)} \quad \text{avec } R_{M1}(t) = \frac{I_{M1}(t)}{I_{ref}(t)} \quad \text{Equation V. 3}$$

$$C_{global}(t) = f_1 \cdot C_{M1}(t) + f_2 \cdot C_{M2}(t) \quad \text{Equation V. 4}$$

II.2.2. Calcul de la masse molaire du polymère

II.2.2.a. Masse molaire théorique

Dans le cas d'un seul monomère, la masse molaire théorique $M_{n,th}$ du polymère obtenu est calculée à partir des masses molaires de l'agent RAFT ($M_{n,Agent\ RAFT}$) et du monomère (M_M), de leurs concentrations initiales, notées respectivement $[Agent\ RAFT]_0$ et $[M]_0$ et enfin du taux de conversion x de la réaction (équation V. 5). Dans le cas d'une copolymérisation

entre deux monomères M1 et M2, l'expression de $M_{n,th}$ fait intervenir les taux de conversion relatifs aux deux monomères x_1 et x_2 (équation V. 6).

$$M_{n,th} = M_{n,Agent\ RAFT} + x \cdot \frac{[M]_0}{[Agent\ RAFT]_0} \cdot M_M \quad \text{Equation V. 5}$$

$$M_{n,th} = M_{n,Agent\ RAFT} + \frac{x_1 \cdot [M1]_0 \cdot M_{M1} + x_2 \cdot [M2]_0 \cdot M_{M2}}{[Agent\ RAFT]_0} \quad \text{Equation V. 6}$$

II.2.2.b. Degré de polymérisation en nombre DP_n

Le degré de polymérisation en nombre DP_n correspond au nombre d'unité de monomères constituant la chaîne polymérisée. Dans le cas d'un monomère, l'expression de DP_n est donnée par l'équation V. 7. Dans le cas d'une copolymérisation, le degré de polymérisation en nombre par rapport au monomère M_i , noté $DP_n(M_i)$, est donnée par l'équation V. 8. La quantité DP_n , donnée par l'équation V. 9, correspond au cas d'une conversion totale des deux monomères.

$$DP_n = \frac{[M]_0}{[Agent\ RAFT]_0} x \quad \text{Equation V. 7}$$

Il est également possible de définir le degré de polymérisation en nombre par rapport au monomère M1 par exemple, noté $DP_n(M1)$.

$$DP_n(M1) = DP_n \times \frac{[M1]_0}{[M1]_0 + [M2]_0} \times x_1 \quad \text{Equation V. 8}$$

$$DP_n = \frac{[M1]_0 + [M2]_0}{[Agent\ RAFT]_0} \quad \text{Equation V. 9}$$

II.2.2.c. Détermination expérimentale

Les échantillons de polymère sont analysés en chromatographie par exclusion stérique (GPC^a) où l'indice de réfraction est mesuré en fonction du volume de rétention (V_{ret}). Celui-ci est relié à la masse molaire du polymère par l'expression de l'équation V. 10, où les constantes A_0 , A_1 , A_2 et A_3 sont les paramètres de calibration de l'appareil de chromatographie. Les échantillons étalons sont des chaînes de polystyrène de taille variable (Polymer Laboratories).

^a Gel Permeation Chromatography en anglais.

$$\log(M_n) = A_0 + A_1.V_{ret} + A_2.V_{ret}^2 + A_3.V_{ret}^3 \quad \text{Equation V. 10}$$

II.3. Polymérisation du BODIPY par la méthode RAFT

II.3.1. Choix des blocs hydrophile et hydrophobe

En raison d'une faible quantité de matière disponible du dérivé du BODIPY polymérisable, il n'est pas raisonnablement envisageable de construire un bloc hydrophobe uniquement constitué de BODIPY. L'idée est alors de copolymériser le dérivé du BODIPY avec le styrène. La polymérisation du styrène présente l'avantage d'être bien connue, ce qui permet de minimiser le travail de méthodologie ultérieur. De plus, ce monomère permettra de conférer aux particules de polymère un cœur hydrophobe « dur » dont la structure dense empêche tout réarrangement des chaînes polymères au cours du temps. Les copolymères PEO-*b*-PS sont en effet connus pour former des particules aux cœurs gelés en raison de la température de transition vitreuse du polystyrène relativement élevée ($\approx 100^\circ\text{C}$)^{[30], [31]}.

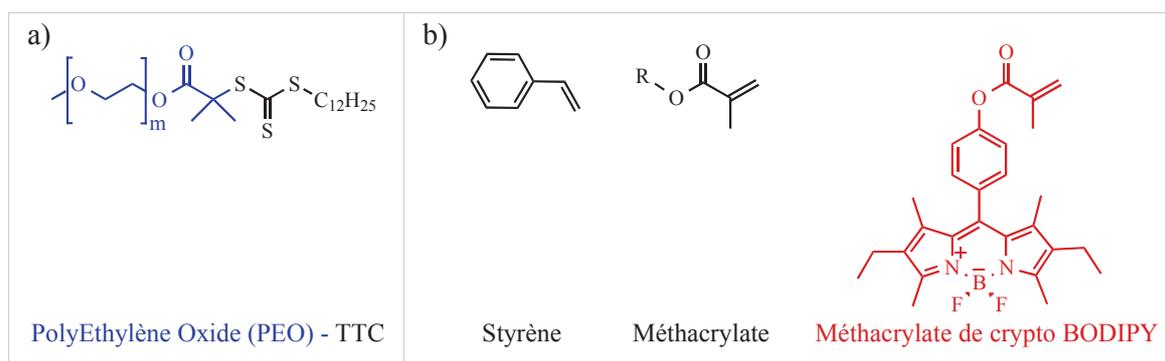
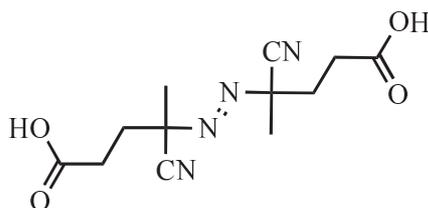


Figure V. 6 – Structures des constituants des blocs hydrophile (a) et hydrophobe (b).

Nous avons choisi le polyéthylène oxyde (PEO) pour constituer le bloc hydrophile. Il existe en effet de nombreux travaux publiés sur les polymères diblocs PS-*b*-PEO, notamment sur leur formulation en micelles en solution aqueuse. Les polymérisations ont été effectuées avec l'agent RAFT PEO-TTC, déjà synthétisé au laboratoire du Pr. Charleux. La masse molaire de la partie du PEO est de l'ordre de $2000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, soit environ 45 unités d'éthylène oxyde. La taille du bloc hydrophile est par conséquent fixe, ce qui pourra être un aspect à améliorer de notre système. Ces choix sont cependant adaptés à notre premier objectif, qui est avant tout de tester la compatibilité des dérivés du BODIPY avec la méthode RAFT ainsi que la faisabilité d'une formulation des polymères en particules auto-stabilisées en milieu aqueux.

II.3.2. Optimisation de la polymérisation RAFT du styrène

Afin d'optimiser la synthèse du polymère amphiphile constitué du bloc hydrophile PEO et du bloc hydrophobe styrène-BODIPY, un premier travail de méthodologie a été effectué sur la croissance d'un bloc hydrophobe polystyrène à partir de l'agent RAFT PEO-TTC. La meilleure conversion (76%) a été obtenue avec une concentration de 1 mol.L⁻¹ en styrène (1eq.), 0,025 eq. d'agent RAFT PEO-TTC et 0,005 eq. de l'initiateur ACPA (figure V. 7), dans le 1,4-dioxane, à 80°C.



ACPA (acide 4,4'-azobis-4-cyanopentanoïque)

Figure V. 7 – Structure de l'initiateur utilisé dans les réactions de polymérisation présentées.

II.3.3. Optimisation de la copolymérisation du styrène et un monomère substitué du BODIPY

Un deuxième travail d'optimisation est ensuite effectué en présence du styrène et du méthacrylate de butyle, monomère substitué du futur dérivé du BODIPY utilisé, en s'appuyant sur les conditions trouvées ci-dessus. Le meilleur compromis entre une bonne conversion globale (50%) et un bon indice de polymolécularité I_p (1,4) est obtenu avec 1 eq. du méthacrylate de butyle, 7,5 eq. du styrène, 0,19 eq. du PEO-TTC et 0,04 eq. de l'amorceur ACPA. La réaction est effectuée dans du 1,4-dioxane, à 80°C et sous agitation mécanique pendant 22 heures.

II.3.4. Application de la polymérisation RAFT au dérivé du BODIPY

II.3.4.a. Procédure expérimentale

Le dérivé du BODIPY fonctionnalisé par une fonction méthacrylate a été ensuite polymérisé en présence de l'agent RAFT PEO-TTC et du styrène, dans les conditions expérimentales optimisées.

L'équation bilan de la réaction est donnée sur la figure V. 8.

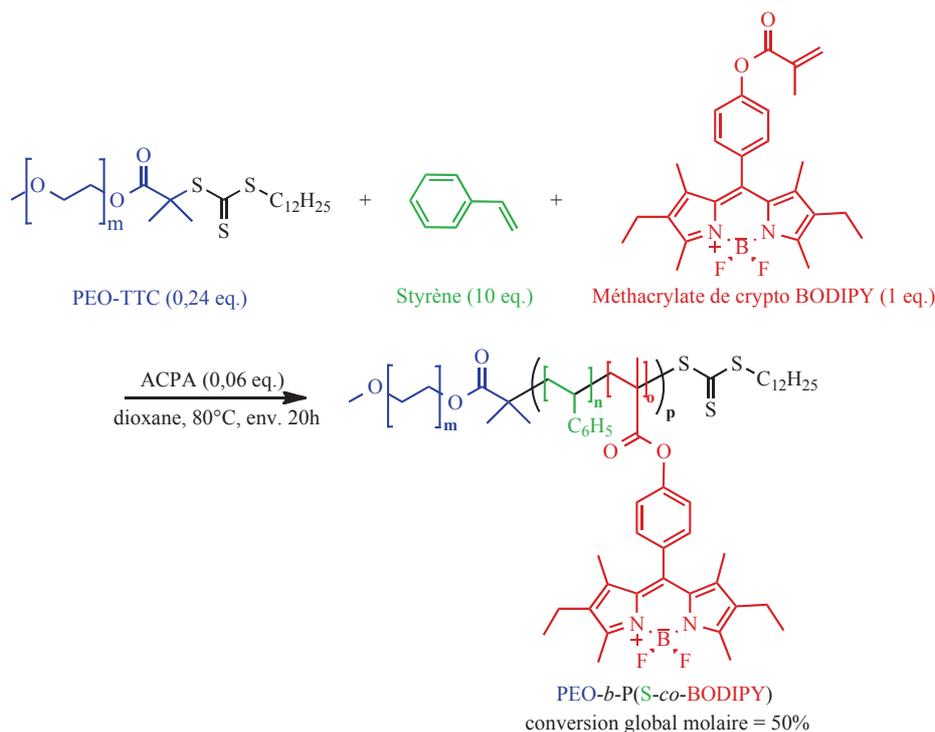


Figure V. 8 – Equation bilan de la réaction de polymérisation RAFT appliqué au dérivé du BODIPY.

La concentration totale en monomère est égale à $1,6 \text{ mol.L}^{-1}$. Les taux de conversion molaires respectifs du dérivé du BODIPY et du styrène sont de 1 et 0,44. Le taux de conversion globale est situé entre 0,6 et 0,7 en massique (par gravimétrie et RMN) et vaut 0,5 en molaire.

Le chromatogramme GPC de la figure V. 9 montre que le produit formé possède une masse moléculaire plus élevée que l'agent RAFT utilisé (volume de rétention V_{ret} du produit plus faible). La réaction RAFT effectuée a par conséquent donné lieu à un polymère fluorescent (CCM). La réaction a été répétée par deux fois dans les mêmes conditions en donnant des résultats similaires. La méthode de polymérisation RAFT appliquée au dérivé du BODIPY possède par conséquent une bonne reproductibilité.

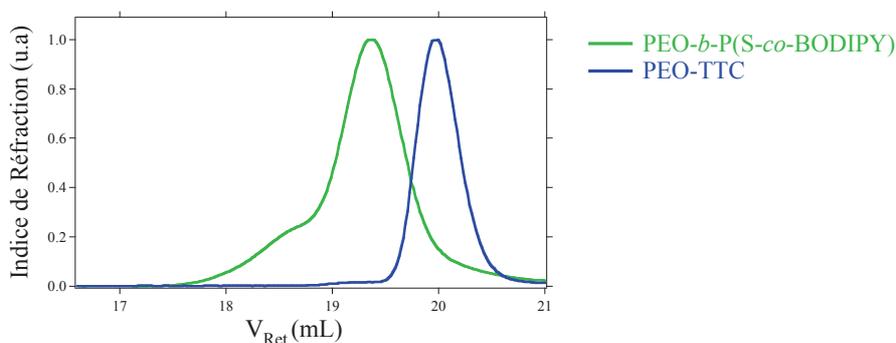


Figure V. 9 – Chromatogramme GPC du polymère dibloc PEO-*b*-P(S-*co*-BODIPY).

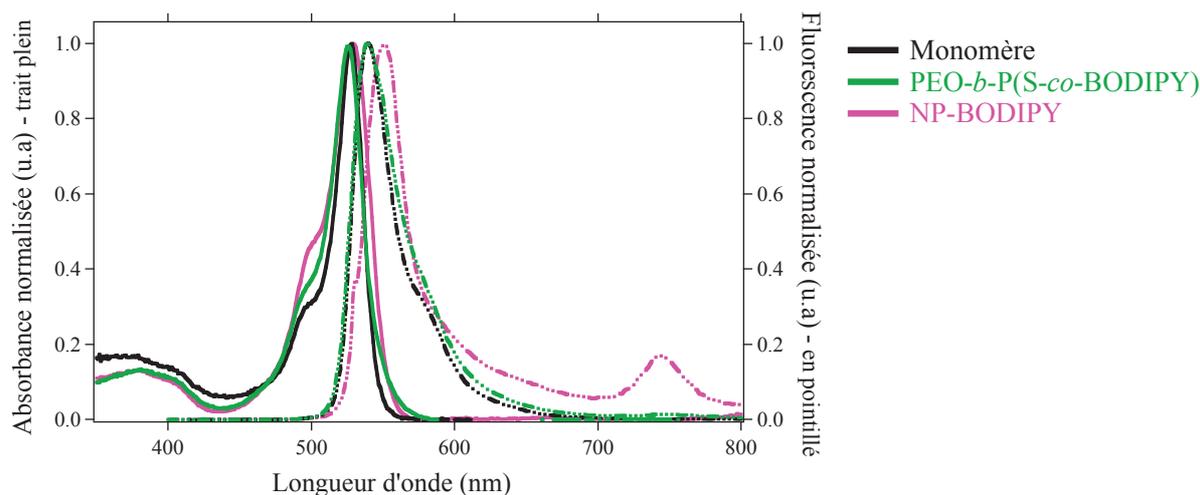


Figure V. 10 – Spectres normalisés d'absorption (à gauche, en trait plein) et d'émission de fluorescence (à droite, en pointillé) du monomère (dans le toluène), du polymère **PEO-b-P(S-co-BODIPY)** (dans le dioxane) et de la suspension aqueuse des **NP-BODIPY**.

La présence effective du dérivé du BODIPY dans le polymère formé est vérifiée par la fluorescence du dépôt en CCM du polymère purifié d'une part et par la mesure des spectres d'absorption et de fluorescence de celui-ci d'autre part (figure V. 10, courbes en vert). Ces derniers présentent des enveloppes caractéristiques d'un dérivé du BODIPY. Les autres réactifs (agent RAFT, ACPA) sont par ailleurs non fluorescents. La discussion sur la spectroscopie du polymère **PEO-b-P(S-co-BODIPY)** sera présentée en même que celle des nano-particules de polymère obtenues par un procédé de micellisation en milieu aqueux.

II.3.4.b. Caractérisation du polymère **PEO-b-P(S-co-BODIPY)**

La masse molaire en nombre théorique du polymère **PEO-b-P(S-co-BODIPY)** calculée à l'aide de l'équation V. 6 est égale à 6250 g.mol^{-1} . Le traitement du chromatogramme de la figure V. 9 à l'aide du logiciel Viscotek OmniSEC donne une valeur de 6500 g.mol^{-1} pour la masse molaire en nombre, avec un indice de polymolécularité de 1,15. L'écart observé vient très probablement d'une calibration de l'appareil de chromatographie non adaptée au polymère **PEO-b-P(S-co-BODIPY)**.

Le calcul des degrés de polymérisation en nombre (équations V. 8 et V. 9) donne 18 unités de styrène pour 4 unités du dérivé du BODIPY dans le bloc hydrophobe du polymère **PEO-b-P(S-co-BODIPY)**, soit 18% de fluorophores.

II.4. Formulation du polymère PEO-*b*-P(S-*co*-BODIPY) en NP

II.4.1. Procédure expérimentale

Le polymère PEO-*b*-P(S-*co*-BODIPY) a été formulé en micelles selon la méthode des co-solvants décrite par G. Hurtrez *et coll.*^[30b]. Celle-ci permet de former des micelles à partir de polymères diblocs amphiphiles sans générer d'agrégats. Elle est applicable à une grande gamme de polymères diblocs, et notamment aux polymères de composition PS-*b*-PEO.

Le polymère PEO-*b*-P(S-*co*-BODIPY) est d'abord dissout dans du THF. Du méthanol puis de l'eau déionisée sont successivement ajoutés à la solution précédente sous agitation jusqu'à atteindre la composition THF/MeOH/H₂O 25 :25 :50% en masse. Le mélange est enfin dialysé dans l'eau à l'aide d'une membrane à dialyse dont la masse molaire de coupure est de 3500 g.mol⁻¹. Cette opération permet d'échanger les molécules des solvants organiques de l'intérieur de la membrane à dialyse (THF et MeOH, de masses molaires inférieures à 3500 g.mol⁻¹) par des molécules d'eau. Les micelles obtenues dans le mélange THF/MeOH/H₂O précédent sont ainsi progressivement mises en suspension dans un milieu purement aqueux. Elles seront appelées NP-BODIPY par la suite.

II.4.2. Mesure de la taille des NP-BODIPY

La taille des NP-BODIPY a été mesurée en spectroscopie par corrélation de photons, encore appelée diffusion dynamique de la lumière (DDL). La suspension de particules issue de la dialyse (histogramme en gris sur la figure V. 11) présente deux populations de particules de tailles comprises dans la gamme [20 – 50] nm d'une part et [230 – 920] nm d'autre part. Le rapport des amplitudes ne reflète pas celui des deux populations. En effet, l'intensité diffusée par les particules de grandes tailles est plus importante que celle diffusée par les particules de tailles plus faibles. Afin de pouvoir accéder à cette information, une filtration de la suspension a été effectuée à l'aide d'un filtre dont le diamètre des pores est d'environ 100 nm (histogramme en fuchsia sur la figure V. 11). Les deux suspensions de particules ont été étudiées en absorption, dans les mêmes conditions de dilution. Les spectres sont superposables et l'absorbance maximale est de 0,091 pour la suspension avant filtration et 0,088 après. Par conséquent, 97% des particules ont un diamètre compris entre 30 et 40 nm (gamme plus précise avec la mesure de la suspension filtrée).

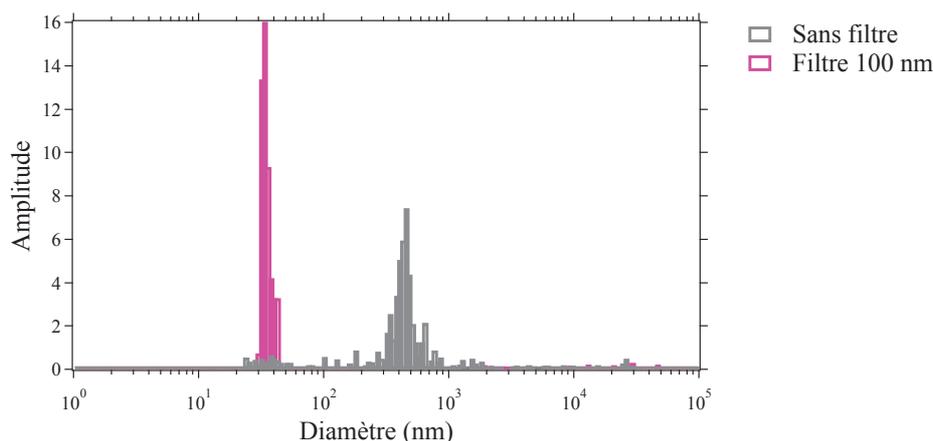


Figure V. 11 – Mesure de la taille des **NP-BODIPY** en diffusion dynamique de la lumière.

II.4.3. Mesure de microscopie électronique en transmission (TEM)

Des mesures de microscopie électronique en transmission (TEM)^a ont été effectuées sur la suspension aqueuse de **NP-BODIPY**, préalablement déposée sur une grille en carbone. Le microscope (JEOL JEM CX II UHR) opère à 100 keV et est équipé d'une caméra CCD Keen View de Soft Imaging System (Olympus), calibrée avec trois particules de polystyrène (PELCO 610-SET – 91, 300, à 482 nm, Ted Pella Inc.). Le logiciel d'acquisition iTEM est également fourni par Soft Imaging System (Olympus).

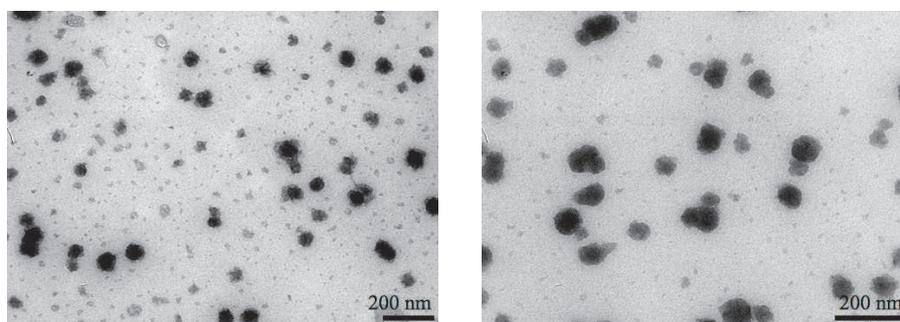


Figure V. 12 – Image TEM des **NP-BODIPY**

Sur les images TEM de la suspension aqueuse des **NP-BODIPY** (figure V. 12), les taches en noir ou en gris clair correspondent aux particules. Les deux gammes de taille des particules observées en DLS ainsi que leur rapport de dominance sont bien illustrés sur la photographie de gauche, tandis que la photographie de droite met en évidence des formes irrégulières pour les **NP-BODIPY**, de géométrie approximativement sphérique pour les particules de plus grandes taille.

^a Transmission Electron Microscopy (TEM) en anglais.

II.5. Etude spectroscopique des NP-BODIPY

Les caractéristiques des spectres d'absorption et de fluorescence du monomère BODIPY, du polymère **PEO-*b*-P(S-*co*-BODIPY)** et de la suspension des **NP-BODIPY** (figure V. 10) sont données dans le tableau V. 1. Les spectres d'absorption du polymère **PEO-*b*-P(S-*co*-BODIPY)** et de la suspension des **NP-BODIPY** présentent une bande d'absorption dont le maximum est sensiblement identique à celui du monomère. Le passage du monomère au polymère marque un élargissement de la bande d'absorption. On peut faire cette même observation lors de la formulation du polymère **PEO-*b*-P(S-*co*-BODIPY)** en **NP-BODIPY**. Ainsi plus les fluorophores sont proches, plus la largeur de la bande augmente. Ceci est vraisemblablement le signe d'une agrégation moléculaire. Cette hypothèse est confirmée par l'analyse de la bande d'émission de fluorescence des nano-particules : le maximum est décalé de 11 nm (par rapport au monomère) vers le rouge *et* on observe l'apparition d'une bande d'émission à 743 nm. Celle-ci pourrait être due à l'existence d'excimères.

	$\lambda_{\max, \text{abs}}$ (nm)	$\Delta_{1/2}^{\text{abs}}$ (cm^{-1})	$\lambda_{\max, \text{fluo}}$ (nm)	$\Delta_{1/2}^{\text{fluo}}$ (cm^{-1})	D_{Stokes} (cm^{-1})	ϕ_{fluo}
Monomère	528	851	539	1118	387	0,7
PEO-<i>b</i>-P(S-<i>co</i>-BODIPY)	526	1042	539	1343	458	0,5
NP-BODIPY	529	1330	550 743	1086	722	0,07

Tableau V. 1 – Caractéristiques spectroscopiques du monomère (dans le toluène), du polymère **PEO-*b*-P(S-*co*-BODIPY)** (dans le dioxane) et de la suspension des **NP-BODIPY**.

La diminution du rendement quantique de fluorescence du polymère **PEO-*b*-P(S-*co*-BODIPY)** (0,6 par rapport à 0,7 du monomère) témoigne de la présence des interactions entre les molécules de BODIPY du bloc hydrophobe. Ce résultat est encore confirmé par l'analyse du déclin de fluorescence du polymère **PEO-*b*-P(S-*co*-BODIPY)** acquis dans le dioxane, avec une excitation à 495 nm (courbe en vert de la figure V. 13) : le déclin peut être ajusté par une fonction bi-exponentielle dont les durées de vie de fluorescence valent 5,3 ns à 35% et 2,3 ns à 65%. La durée de vie de fluorescence du monomère mesurée dans le dioxane est égale à 5,6 ns. La prédominance de la durée de vie courte indique que la population des molécules qui interagissent dans le bloc hydrophobe est plus importante que la population des monomères. Ce résultat n'est pas incohérent dans la mesure où 18% des molécules du bloc hydrophobe sont des molécules de BODIPY.

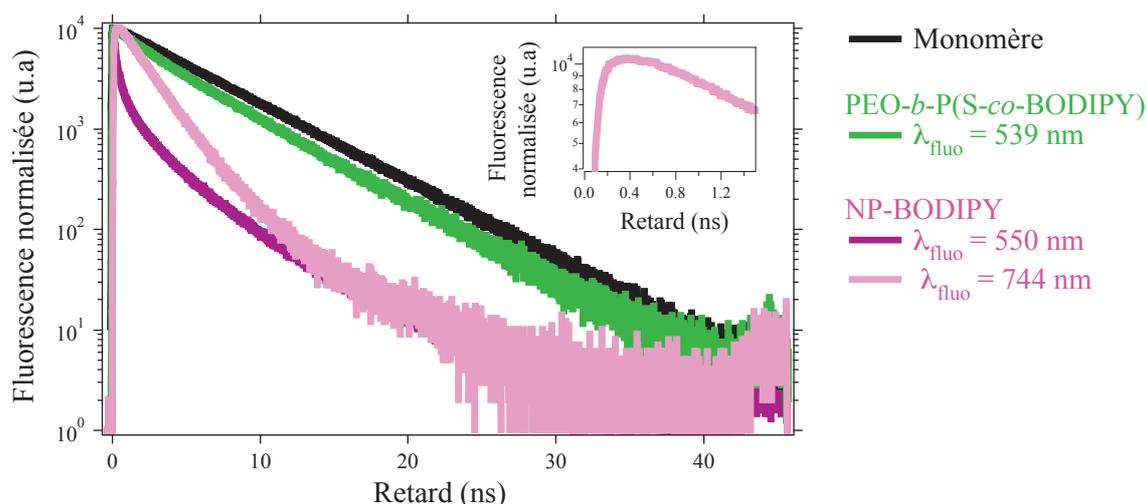


Figure V. 13 – Déclin de fluorescence du monomère, du polymère *PEO-b-P(S-co-BODIPY)* et des *NP-BODIPY*. Les échantillons sont excités à 495 nm.

Lorsque le polymère **PEO-b-P(S-co-BODIPY)** est formulé en micelle, une diminution drastique d'un ordre de grandeur du rendement quantique de fluorescence est observée (0,07). Ce résultat est prévisible dans la mesure où l'auto-assemblage des polymères amphiphiles en micelles accentue le rapprochement des fluorophores et favorise par conséquent l'agrégation moléculaire. Le déclin de fluorescence des **NP-BODIPY** à 550 nm présente une durée de vie majoritaire (97%) à 2 ns et une durée de vie minoritaire à 5,7 ns. Les **NP-BODIPY** présentent en effet une deuxième bande de fluorescence à 744 nm. La mesure du déclin de fluorescence à cette longueur d'onde spécifique présente un temps de montée : l'espèce émettant à 744 nm est probablement un excimère. L'ajustement de la courbe en rose de la figure V. 13 par les modèles classiques^[32] de l'excimère n'est malheureusement pas concluant. En ne considérant que le début du déclin de fluorescence à 744 nm, le temps de montée peut être estimé à 0,2 ns. Ce temps de montée pourrait être attribué à la cinétique de formation de l'excimère.

II.6. Bilan et perspectives : BODIPY-RAFT

Il est maintenant possible de mettre au point des nano-particules de polymère à base de BODIPY. Nous avons montré que ce fluorophore est compatible avec la technique de polymérisation RAFT. Nous avons obtenu des micelles fluorescentes ($\phi_F = 7\%$). Le choix d'un dérivé peu encombré a conduit lors de la formulation à une perte d'émissivité, vraisemblablement due à la formation d'agrégats. Il faudrait maintenant appliquer cette méthode à des fluorophores plus encombrés. Il apparaît également fort intéressant de

combiner la méthode de polymérisation RAFT et celle en mini-émulsion afin d'obtenir des NP selon une synthèse monotope. De plus, les objets obtenus sont particulièrement mono-disperses et de formulation reproductible (thèse de Chloé Gazon, en cours au laboratoire).

Conclusion et perspectives

Dans ce chapitre, nous avons montré qu'il est possible de greffer sur des résines commerciales micrométriques des fluorophores émettant dans le proche IR et sensibles au pH. Ce travail fait l'objet d'une collaboration avec le Pr. Donal O'Shea (UCD). La suite de ce travail concerne le greffage sur des particules de plus petite taille ($< 5 \mu\text{m}$) de dérivés d'aza-BODIPY sensibles au pH physiologique. Des études d'imagerie sur le petit animal sont envisagées (diagnostic de tumeur lymphatique).

Nous avons par ailleurs démontré dans ce chapitre qu'il est possible de polymériser par la technique RAFT un dérivé du BODIPY méthacrylate. Les micelles obtenues restent malheureusement peu fluorescentes. L'étude de dérivés du BODIPY encombrés prend alors tout son sens. Nous envisageons de polymériser selon la même méthodologie des dérivés dont nous avons montré la conservation, au moins partielle, de leur émissivité à l'état dense. La combinaison de la technique RAFT et de la micro-émulsion est extrêmement prometteuse pour l'élaboration de NP auto-stabilisées et post-fonctionnalisables^[33].

Références bibliographiques

- [1] (a) Brown, G. J.; de Silva, A. P.; James, M. R.; McKinney, B. O. F.; Pears, D. A.; Weir, S. M. *Tetrahedron* **2008**, *64*, 8301-8306. (b) Nath, S.; Maitra, U. *Organic Letters* **2006**, *8*, 3239-3242. (c) Méallet-Renault, R.; Pansu, R. B.; Amigoni-Gerbier, S.; Larpent, C. *Chemical Communications* **2004**, 2344-2345. (d) Ow, H.; Larson, D. R.; Srivastava, M.; Baird, B. A.; Webb, W. W.; Wiesner, U. *Nano Letters* **2004**, *5*, 113-117. (e) Copeland, G. T.; Miller, S. J. *Journal of the American Chemical Society* **1999**, *121*, 4306-4307. (f) Méallet-Renault, R.; Denjean, P.; Pansu, R. B. *Sensors and Actuators B: Chemical* **1999**, *59*, 108-112.
- [2] Tian, Z.; Shaller, A. D.; Li, A. D. Q. *Chemical Communications* **2009**, 180-182.
- [3] (a) McDonnell, S. O.; Hall, M. J.; Allen, L. T.; Byrne, A.; Gallagher, W. M.; O'Shea, D. F. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 16360-16361. (b) Gallagher, W. M.; Allen, L. T.; O'Shea, C.; Kenna, T.; Hall, M.; Gorman, A.; Killoran, J.; O'Shea, D. F. *British Journal of Cancer* **2005**, *92*, 1702-1710. (c) Hall, M. J.; McDonnell, S. O.; Killoran, J.; O'Shea, D. F. *The Journal of Organic Chemistry* **2005**, *70*, 5571-5578. (d) Gorman, A.; Killoran, J.; O'Shea, C.; Kenna, T.; Gallagher, W. M.; O'Shea, D. F. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 10619-10631.
- [4] Ntziachristos, V.; Ripoll, J.; Wang, L. V.; Weissleder, R. *Nature Biotechnology* **2005**, *23*, 313-320.
- [5] Killoran, J.; McDonnell, S. O.; Gallagher, J. F.; O'Shea, D. F. *New Journal of Chemistry* **2008**, *32*, 483-489.
- [6] Loudet, A.; Bandichhor, R.; Burgess, K.; Palma, A.; McDonnell, S. O.; Hall, M. J.; O'Shea, D. F. *Organic Letters* **2008**, *10*, 4771-4774.
- [7] Palma, A. *Synthesis and Application of New Infra-Red Fluorophores*, PhD Thesis, University College Dublin, **2010**.
- [8] G. Odian, *La polymérisation : Principes et applications*; Polytechnica, **1994**.
- [9] Szwarc, M. *Nature* **1956**, *178*, 1168-1169.
- [10] Greszta, D.; Mardare, D.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **1994**, *27*, 638-644.
- [11] Otsu, T.; Yoshida, M. *Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications* **1982**, *3*, 127-132.
- [12] Solomon, D. ; Rizzardo, E.; Cacioli, P., Patent US 4581429, **1985**.

- [13] Davis, K. A.; Matyjaszewski, K. *Statistical, Gradient, Block and Graft Copolymers by Controlled/Living Radical Polymerizations*; Springer: Berlin / Heidelberg, **2002**; Vol. 159.
- [14] Daniel, J.-C.; Pichot, C. *Les latex synthétiques : élaboration, propriétés, applications*; Tec & Doc ; Lavoisier, **2006**.
- [15] Chong, Y. K.; Krstina, J.; Le, T. P. T.; Moad, G.; Postma, A.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Macromolecules* **2003**, *36*, 2256-2272.
- [16] Delaittre, G. *Polymérisation radicalaire contrôlée en émulsion et dispersion sans tensio-actif. Synthèse de nanoparticules thermo- et/ou pH-sensibles*, PhD Thesis, Université Paris VI Pierre et Marie Curie, **2008**.
- [17] (a) Butté, A.; Storti, G.; Morbidelli, M. *Macromolecules* **2001**, *34*, 5885-5896. (b) Moad, G.; Chiefari, J.; Chong, Y. K.; Krstina, J.; Mayadunne, R. T. A.; Postma, A.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Polymer International* **2000**, *49*, 993-1001. (c) de Brouwer, H.; Tsavalas, J. G.; Schork, F. J. *Macromolecules* **2000**, *33*, 9239-9246. (d) Chiefari, J.; Chong, Y. K.; Ercole, F.; Krstina, J.; Jeffery, J.; Le, T. P. T.; Mayadunne, R. T. A.; Meijs, G. F.; Moad, C. L.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Macromolecules* **1998**, *31*, 5559-5562.
- [18] (a) David, G.; Boyer, C.; Tonnar, J.; Ameduri, B.; Lacroix-Desmazes, P.; Boutevin, B. *Chemical Reviews* **2006**, *106*, 3936-3962. (b) Butté, A.; Storti, G.; Morbidelli, M. *Macromolecules* **2000**, *33*, 3485-3487. (c) Lansalot, M.; Farcet, C. I.; Charleux, B.; Vairon, J.-P.; Pirri, R. *Macromolecules* **1999**, *32*, 7354-7360.
- [19] (a) Nicolas, J.; Charleux, B.; Guerret, O.; Magnet, S. *Macromolecules* **2004**, *37*, 4453-4463. (b) Charleux, B. *Advances in Controlled/Living Radical Polymerization*; American Chemical Society, **2003**; Vol. 854. (c) Farcet, C.; Nicolas, J.; Charleux, B. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2002**, *40*, 4410-4420. (d) Farcet, C.; Lansalot, M.; Charleux, B.; Pirri, R.; Vairon, J. P. *Macromolecules* **2000**, *33*, 8559-8570. (e) Lansalot, M.; Farcet, C.; Charleux, B.; Vairon, J. P.; Pirri, R.; Tordo, P. *Controlled/Living Radical Polymerization*; American Chemical Society, **2000**; Vol. 768.
- [20] (a) Min, K.; Gao, H.; Matyjaszewski, K. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 3825-3830. (b) Li, M.; Min, K.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2004**, *37*, 2106-2112.
- [21] Krstina, J.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Winzor, C. L.; Berge, C. T.; Fryd, M.

- Macromolecules* **1995**, *28*, 5381-5385.
- [22] Charmot, D.; Corpart, P.; Adam, H.; Zard, S. Z.; Biadatti, T.; Bouhadir, G. *Macromolecular Symposia* **2000**, *150*, 23-32.
- [23] Mayadunne, R. T. A.; Rizzardo, E.; Chiefari, J.; Chong, Y. K.; Moad, G.; Thang, S. H. *Macromolecules* **1999**, *32*, 6977-6980.
- [24] Moad, G.; Chong, Y. K.; Postma, A.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Polymer* **2005**, *46*, 8458-8468.
- [25] Chiefari, J.; Mayadunne, R. T. A.; Moad, C. L.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Postma, A.; Thang, S. H. *Macromolecules* **2003**, *36*, 2273-2283.
- [26] De Brouwer, H.; Schellekens, M. A. J.; Klumperman, B.; Monteiro, M. J.; German, A. L. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2000**, *38*, 3596-3603.
- [27] Zhu, M.-Q.; Wei, L.-H.; Li, M.; Jiang, L.; Du, F.-S.; Li, Z.-C.; Li, F.-M. *Chemical Communications* **2001**, 365-366.
- [28] Chong, Y. K.; Le, T. P. T.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Macromolecules* **1999**, *32*, 2071-2074.
- [29] Thomas, D. B.; Convertine, A. J.; Hester, R. D.; Lowe, A. B.; McCormick, C. L. *Macromolecules* **2004**, *37*, 1735-1741.
- [30] (a) Zhu, Z.; Anacker, J. L.; Ji, S.; Hoyer, T. R.; Macosko, C. W.; Prud'homme, R. K. *Langmuir* **2007**, *23*, 10499-10504. (b) Hurtrez, G.; Dumas, P.; Riess, G. *Polymer Bulletin* **1998**, *40*, 203-210. (c) Mortensen, K.; Brown, W.; Almdal, K.; Alami, E.; Jada, A. *Langmuir* **1997**, *13*, 3635-3645.
- [31] Brandrup, J.; Immergut, Edmund H.; Grulke, E. A.; Abe, A.; Bloch, D. R. *Polymer Handbook*; John Wiley & Sons, **1999**.
- [32] Valeur, B. *Molecular fluorescence Principles and applications*; Wiley VCH, **2001**.
- [33] Grazon, C.; Rieger, J.; Méallet-Renault, R.; Clavier, G.; Charleux, B. *Macromolecular Rapid Communications* **2011**, *32*, 699-705.

CONCLUSION GENERALE
ET
PERSPECTIVES

Les objectifs de cette thèse étaient d'une part de déterminer les critères structuraux des dérivés de la famille des BODIPY permettant de préserver les propriétés de fluorescence à l'état condensé (phase solide ou assemblées de fluorophores denses), et d'autre part de développer des voies d'obtention des nano-particules à partir de ces fluorophores.

La stratégie adoptée pour préserver la fluorescence à l'état solide est d'encombrer la structure du BODIPY afin d'éloigner les molécules à l'état condensé et d'éviter ainsi l'établissement des interactions intermoléculaires conduisant à la formation d'agrégats peu ou non fluorescents. Les outils d'investigation sont l'étude spectroscopique stationnaire (absorption et fluorescence) et résolue en temps (image FLIM).

Les critères structuraux ciblés sont le caractère saturé ou insaturé des groupements substitués sur le noyau du BODIPY, ainsi que leur géométrie (sphérique ou plane). Leur influence sur la fluorescence à l'état solide a été étudiée sur des films évaporés amorphes ou films de PMMA dopés en fluorophores. La première approche intuitive a été d'étudier un dérivé du BODIPY (AdBdy) substitué par des groupements saturés (ici le groupement adamantane) sur les positions 3 et 5 du noyau. Le phénomène d'empilement des noyaux aromatiques, responsable de la perte du rendement quantique de fluorescence à l'état solide, pourrait ainsi être évité. L'étude du dérivé AdBdy à l'état solide (d'abord en film évaporé puis en films de PMMA dopés en fluorophores) a permis de mettre en évidence la formation prépondérante des agrégats de type H, puis l'apparition des dimères de type J, lorsque la concentration du fluorophore dans le PMMA augmente. Les résultats ont été analysés grâce à une décomposition en composantes principales des spectres d'absorption. La fluorescence des films de PMMA dopés en AdBdy est essentiellement émise par les dimères de type J, grâce à un transfert d'énergie efficace du monomère vers ceux-ci.

L'étude spectroscopique à l'état solide a également permis de mettre en place une méthodologie de mesure du rendement quantique de fluorescence relatif. Cette mesure est utile en l'absence de sphère d'intégration. La comparaison des propriétés d'émission du dérivé AdBdy avec un dérivé de BODIPY non encombré aux positions 3 et 5 est encore pour le moment ambiguë. La raison vient principalement d'un fort photoblanchiment du dérivé AdBdy à l'état solide. Une mise au point technique est par conséquent nécessaire afin de pouvoir évaluer l'efficacité du groupement adamantane à préserver la fluorescence à l'état solide.

L'influence du caractère insaturé des substituants du BODIPY est étudiée à travers une série de quatre dérivés BODIPY substitués par des groupements [2.2]paracyclophanyles en positions 3 et 5 d'une part, et par des chaînes alkyles de longueurs variables aux positions

2 et 6 du noyau, d'autre part. L'étude de ces quatre fluorophores a mis en évidence un critère important dans la préservation de la fluorescence à l'état solide : la substitution des positions 2 et 6 du noyau BODIPY est nécessaire afin d'éviter la formation prépondérante des agrégats de type H, peu fluorescents, à l'instar du cas du BODIPY HPcP en film évaporé. Le BODIPY PcP le plus émissif à l'état solide est le PrPcP. Un deuxième résultat important est qu'un substituant insaturé n'induit pas systématiquement une diminution du rendement quantique de fluorescence à l'état solide. Ce constat est bien corroboré par l'étude de deux dérivés du BODIPY substitués par des groupements benzothiophènes pour l'un, et des groupements Br-diphényle pour l'autre. Ces deux substituants sont de géométrie plane et présentent un angle dièdre α non nul avec le plan moyen du noyau du BODIPY, le plus grand étant trouvé pour le BODIPY-Br-diphényl. L'efficacité d'émission plus grande de ce dernier par rapport au BODIPY-Benzothiophène et également par rapport au dérivé AdBdy (même si une ambiguïté demeure) amène à penser que le critère crucial final n'est peut-être ni la géométrie sphérique ou plane des substituants, ni le caractère saturé ou insaturé de ces derniers. Le facteur déterminant pourrait être l'angle dièdre α .

L'étude spectroscopique à l'état solide n'a été effectuée que sur un faible nombre de dérivés du BODIPY synthétisés au sein du PPSM. Son extension au reste de la bibliothèque de fluorophores permettrait d'explorer davantage le critère de l'angle dièdre. Par ailleurs l'acquisition récente d'une sphère d'intégration au laboratoire va permettre de mesurer les rendements quantiques de fluorescence absolus. L'étude à l'état solide du dérivé AdBdy est toujours en cours grâce à l'obtention récente des cristaux d'AdBdy. Des mesures spectroscopiques ainsi qu'un travail de modélisation sur les cristaux permettront d'accéder à des grandeurs physiques telles que l'énergie d'interaction intermoléculaire ou encore la longueur de cohérence de l'exciton du cristal. Grâce à ses propriétés cristallogènes, le dérivé AdBdy est extrêmement intéressant à étudier en procédé par voie microfluidique, en vue d'obtenir des nano-cristaux fluorescents. Les premiers travaux ont déjà été effectués durant cette thèse (résultats non présentés). Ces axes de recherches font l'objet d'une thèse en cours au PPSM.

Par ailleurs, parallèlement à cette étude spectroscopique d'ordre fondamental, des voies d'élaboration de nano-particules ont également été développées durant cette thèse. La propriété moléculaire de capteur de pH d'un dérivé aza-BODIPY a été transposée avec succès sur des micro-particules de polystyrène greffées de ce dérivé. La fluorescence de la particule est restaurée lors de la protonation de celle-ci, avec un facteur d'amplification supérieure à 50. L'étude effectuée sur des billes de 150 μm , présentée dans ce manuscrit est certes une

démonstration de principe, toutefois ce dernier pourra être étendu à des particules de taille nano-métrique en vue à des applications en milieu biologique. La deuxième approche d'élaboration de nano-particules consiste à copolymériser un dérivé du BODIPY selon la méthode de polymérisation RAFT : le polymère obtenu est amphiphile et par conséquent apte à s'auto-assembler en milieu aqueux. La polymérisation d'un dérivé BODIPY par la voie RAFT est encore peu répandue et a pu être effectuée avec succès pendant cette thèse. Des micelles du polymère amphiphile synthétisé ont également été obtenues par la méthode des co-solvants : le BODIPY est polymérisé dans le bloc hydrophobe et est situé par conséquent dans le cœur de la particule micellaire. L'étude spectroscopique est encore au stade préliminaire : une forte diminution du rendement quantique de fluorescence est néanmoins observée entre le monomère (0,7) et la micelle (0,07). Un meilleur contrôle de l'état d'agrégation au cœur des particules est actuellement à l'étude et fait l'objet d'une deuxième thèse au PPSM.

CHAPITRE VI



PARTIE EXPERIMENTALE

Table des matières

I.	INSTRUMENTS DE MESURE	255
I.1.	SPECTROSCOPIE STATIONNAIRE	255
I.1.1.	Spectrophotomètre d'absorption UV-visible	255
I.1.2.	Spectrophotomètre de fluorescence	255
I.2.	FLUORIMETRIE IMPULSIONNELLE	256
I.2.1.	Rappels théoriques sur la durée de vie	256
I.2.2.	Mesure de la durée de vie de fluorescence en solution	257
	<i>I.2.2.a. Principe de la technique du comptage de photons uniques</i>	257
	<i>I.2.2.b. Schéma expérimental</i>	257
I.2.3.	Imagerie de durée de vie de fluorescence	260
	<i>I.2.3.a. Nos choix techniques</i>	260
	<i>I.2.3.b. Dispositif expérimental</i>	261
	<i>I.2.3.c. Les sources d'excitation</i>	263
	<i>I.2.3.d. Spectrophotomètre</i>	264
	<i>I.2.3.e. Détecteur Q_A</i>	264
I.2.4.	Imagerie d'anisotropie	266
	<i>I.2.4.a. Dispositif expérimental</i>	266
	<i>I.2.4.b. Traitement de l'image d'anisotropie</i>	267
	<i>I.2.4.c. Facteur de correction G</i>	268
I.3.	GRANULOMETRIE	268
I.4.	MICROSCOPIE A FORCE ATOMIQUE	269
II.	TRAITEMENTS DES DONNEES DE SPECTROSCOPIE	269
II.1.	ETUDE EN SOLUTION	269
II.1.1.	Mesure du coefficient d'absorption molaire	269
II.1.2.	Mesure du rendement quantique de fluorescence	269
II.2.	ETUDE DES FILMS DE PMMA DOPES EN ADBDY	271
II.2.1.	Mesure du spectre d'absorption	271
	<i>II.2.1.a. Film de référence pour la ligne de base</i>	271
	<i>II.2.1.b. Positionnement du film</i>	271
II.2.2.	Mesure du spectre de fluorescence à l'aide du spectromètre Jobin-Yvon	271
II.3.	CORRECTION DE SPECTRES DE FLUORESCENCE ACQUIS SOUS MICROSCOPE	273
II.3.1.	Les différentes opérations de correction	273

II.3.2.	Démonstration de la formule de correction de la réabsorption	273
II.3.2.a.	<i>Lissage des spectres d'absorption et de fluorescence</i>	276
II.3.2.b.	<i>Ajustement des déclins de fluorescence</i>	276
II.4.	ESTIMATION DES INCERTITUDES	277
II.4.1.	Largeur à mi-hauteur $\Delta_{1/2}$	277
II.4.2.	Déplacement de Stokes	278
III.	PROCEDURES EXPERIMENTALES	278
III.1.	PREPARATION DES FILMS DE POLYMERE DOPES EN FLUOROPHORES	278
III.1.1.	Préparation de la solution de polymère S_{1-2}^{PMMA}	278
III.1.2.	Préparation des solutions du dérivé AdBdy dans du dichorométhane	279
III.1.3.	Préparation des solutions de PMMA dopées en AdBdy	280
III.1.4.	Calcul de la concentration du dérivé AdBdy dans les films de polymère	281
III.1.5.	Application numérique	281
III.2.	SOLUTION DE PMMA A 41,3% EN MASSE DANS LE TOLUENE	283
III.2.1.	Préparation de la solution	283
III.2.2.	Caractérisations physiques	283
III.2.2.a.	<i>Mesure de la densité</i>	283
III.2.2.b.	<i>Mesure de l'indice de réfraction</i>	283
III.2.2.c.	<i>Equivalence massique des volumes prélevés</i>	283
III.3.	VOLTAMPEROMETRIE CYCLIQUE	284
III.4.	MODELISATION MOLECULAIRE : LES METHODES DE CALCULS	285
III.5.	SYNTHESES	285
III.5.1.	Polymérisation RAFT du styrène	285
III.5.2.	Copolymérisation RAFT du styrène et du méthacrylate de butyle	285
III.5.3.	Copolymérisation RAFT du styrène et du méthacrylate de BODIPY	286
IV.	PRODUITS ET SOLVANTS	286
IV.1.	SOLVANTS	286
IV.2.	PRODUITS CHIMIQUES	287
	REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUES	288

I. Instruments de mesure

I.1. Spectroscopie stationnaire

I.1.1. Spectrophotomètre d'absorption UV-visible

Les spectres d'absorption ont été enregistrés sur un spectrophotomètre UV / Visible / proche infrarouge à double faisceau Cary 500 (Varian, Palo Alto, CA, USA). Le domaine spectral des deux lampes (arc deutérium pour l'UV et halogène au tungstène pour le visible) s'étend de 175 à 3300 nm avec une précision inférieure à 0,05 nm. Les cuves utilisées sont en quartz de chez B. Thuet (Bodelsheim, France), de trajet optique 1 cm, de volume 4 mL avec les quatre faces polies et transparentes.

I.1.2. Spectrophotomètre de fluorescence

Les spectres d'émission et d'excitation ont été enregistrés sur un spectrofluorimètre SPEX 1681 Fluorolog de Jobin-Yvon. L'interface informatique est un micro-ordinateur sous MS-Windows 3.1 doté du logiciel DataMax V.1.03 de Galactic Industries Corporation & Instruments S.A.Inc. La lampe d'excitation est une lampe à arc Xénon de 450 W dont le domaine spectral s'étend de 200 à 900 nm. Les monochromateurs d'excitation et d'émission sont constitués de réseaux à 1200 traits. mm^{-1} (la dispersion est de $3,77 \text{ nm. mm}^{-1}$) blazés respectivement à 330 nm et 500 nm, et dont les bandes passantes sont ajustées séparément au moyen de fentes de 0,25 à 5,0 mm (soit de 0,9 à 18,9 nm). Les faisceaux d'excitation et d'émission peuvent être polarisés de manière indépendante. La détection de la fluorescence est assurée par un photomultiplicateur, refroidi par un étage Peltier.

Tous les spectres d'émission (I_{Fluo}) et d'excitation (I_{Exc}) sont corrigés de la variation spectrale de l'intensité d'excitation et de la sensibilité de détection selon $I_{\text{Fluo}} = (S_c)/R$ et $I_{\text{Exc}} = S/(R_c)$ respectivement. S est le signal brut détecté ; R est une fraction du faisceau d'excitation prélevée sur celui-ci grâce à une lame semi-réfléchissante placée sur le trajet optique et recueillie sur une photodiode ; enfin c correspond au fichier de correction rendant compte de la différence de sensibilité du détecteur selon la longueur d'onde.

Dans le cas d'une étude spectroscopique en solution, le signal d'émission est collecté perpendiculairement à l'excitation. Les échantillons sont étudiés à des concentrations telles

que l'absorbance à la longueur d'onde d'excitation de la fluorescence^a soit toujours inférieure à 0,1. Cette précaution permet d'éviter les effets de réabsorption de la fluorescence.

Les mêmes cuves que précédemment sont utilisées pour la mesure des spectres de fluorescence.

I.2. Fluorimétrie impulsionnelle

I.2.1. Rappels théoriques sur la durée de vie

La durée de vie est par définition le temps moyen pendant lequel le fluorophore reste à l'état excité. De quelques dizaines de picosecondes à quelques centaines de nanosecondes, cette durée de vie dépend de la nature du fluorophore, mais également de son état chimique (formes acido-basiques, complexées, agrégées) et de son environnement.

Il existe deux techniques de mesure de la durée de vie des fluorophores : la *fluorimétrie de phase*, utilisant une lumière excitatrice modulée sinusoïdalement, et la *fluorimétrie impulsionnelle* dans laquelle l'échantillon est excité par un train d'impulsions lumineuses très courtes délivrées par une lampe flash ou un laser, de largeur à mi-hauteur allant de la microseconde à la femtoseconde. Cette dernière technique, fondée sur la méthode du comptage de photons uniques corrélés en temps, sera utilisée dans le cadre de ce travail afin d'étudier la dynamique des états excités.

Le déclin de fluorescence est l'évolution dans le temps de l'intensité de fluorescence, à la suite de l'impulsion excitatrice. Dans le plus simple des cas, la réponse de l'échantillon décroît de façon simplement exponentielle comme présenté sur la figure VI. 1a. Cependant le déclin est plus généralement une fonction plus complexe, se présentant sous la forme d'une somme d'exponentielles discrètes (équation VI. 1).

$$I_F(t) = \sum_i \alpha_i e^{-\frac{t}{\tau_i}} \quad \text{Equation VI. 1}$$

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

Aucune information n'est accessible en deçà de $\tau/100$ – « vie privée » du fluorophore – et au-delà de 10τ – « mort » du fluorophore – (figure VI. 1a). Lorsque la durée de l'impulsion n'est pas suffisamment courte au regard des durées de vie du système pour la

^a Il s'agit dans la plupart des cas de la longueur d'onde du maximum d'absorption.

considérer comme infiniment brève, la réponse $R(t)$ mesurée est un produit de convolution de la fonction d'excitation $E(t)$ et du déclin $I_F(t)$ obtenu pour une excitation par une fonction δ de Dirac (équation VI. 2). Ce deuxième cas est illustré sur la figure VI. 1b.

$$R(t) = E(t) \otimes I_F(t) = \int_{-\infty}^t E(t') I_F(t-t') dt' \quad \text{Equation VI. 2}$$

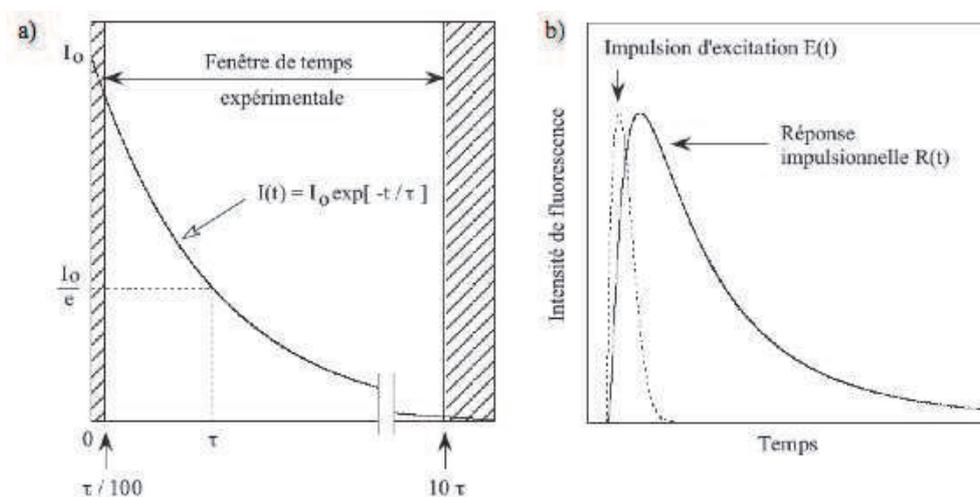


Figure VI. 1 – Déclin de fluorescence pour une impulsion (a) infiniment brève et (b) de largeur temporelle non négligeable devant la durée de vie du fluorophore.

I.2.2. Mesure de la durée de vie de fluorescence en solution

I.2.2.a. Principe de la technique du comptage de photons uniques

La durée de vie de fluorescence en solution est mesurée grâce à la technique du comptage de photons uniques corrélés en temps^a. Cette méthode repose sur le fait que la probabilité de détecter un photon à un instant t après une impulsion d'excitation est proportionnelle à l'intensité de fluorescence à cet instant. Ainsi en mesurant les intervalles de temps entre l'excitation et la détection d'un seul photon pour un grand nombre d'impulsions et en convertissant ces intervalles de temps en des signaux d'amplitude proportionnelle, l'histogramme de ces amplitudes permet de reconstruire la courbe de déclin de fluorescence.

I.2.2.b. Schéma expérimental

Le montage utilisé pour mesurer les déclins de fluorescence est détaillé au schéma VI. 1. Deux sources d'excitation ont été utilisées pendant la durée des travaux de recherche présentés dans ce manuscrit. Il s'agit de deux lasers accordables à modes bloqués

^a Time-Correlated Single Photon Counting (TCSPC) en anglais.

comportant un barreau de saphir dopé par des ions titane (Tsunami, Spectra Physics) délivrant des impulsions de 1,3 ps de largeur à mi-hauteur pour l'un, et 100 fs pour l'autre. Dans le cas du premier laser, la pompe est constituée d'un laser à argon ionisé tandis que le deuxième est pompé par un laser Nd :YVO4 (modèle Millennia Xs, Spectra Physics)^a. Cette différence de résolution entre les deux sources d'excitation n'affecte pas les mesures car les durées de vie étudiées sont dans la gamme de 1 – 10 ns.

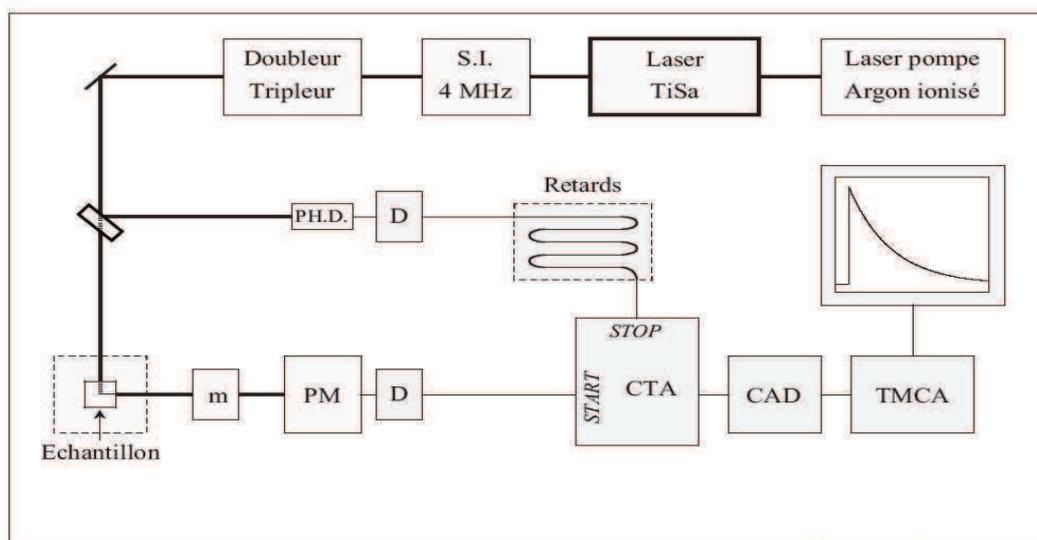


Schéma VI. 1 – Montage expérimental pour l'acquisition des déclinés de fluorescence. S.I. : sélecteur d'impulsion ; PH.D : Photodiode ; D : Discriminateur ; m : monochromateur (ou filtres) ; PM : photomultiplicateur ; CTA : Convertisseur Temps-Amplitude ; CAD : Convertisseur Analogique-Digital ; TMCA : carte d'acquisition.

Dans les deux cas, les impulsions sont générées avec un taux de récurrence de 80 MHz et dans un domaine de longueurs d'onde compris entre 700 et 1000 nm. Le taux de répétition du train d'impulsions du laser est ramené à 4MHz (soit 250 ns entre deux impulsions) à l'aide d'un sélecteur d'impulsions (SI) acousto-optique (modèle 3980, Spectra Physics). Cette disposition est nécessaire afin de permettre aux molécules ayant de longues durées de vie de relaxer totalement avant d'être à nouveau excitées par l'impulsion suivante.

Le faisceau passe ensuite dans un module comprenant des cristaux non linéaires permettant de doubler et de tripler les fréquences. Les gammes de longueurs d'onde d'excitation accessibles sont alors respectivement de 420 à 500 nm et 280 à 330 nm.

^a La longueur d'onde de pompe est 532 nm, obtenue par doublage de fréquence en intra cavité du fondamental 1064 nm du laser Nd :YVO4.

Avant d'arriver à l'échantillon par un jeu de miroirs, le faisceau laser traverse un rotateur de Fresnel (RF) qui permet de faire tourner le plan de polarisation. L'échantillon peut ainsi être excité suivant une polarisation verticale ou horizontale.

La fluorescence est collectée à 90° par rapport au faisceau d'excitation et après passage à travers un analyseur. Celui-ci permet de choisir la polarisation mesurée : horizontale, verticale ou angle magique ($54,7^\circ$ par rapport à la verticale). Dans cette dernière position, la polarisation n'a pas d'effet sur le déclin.

Le domaine de longueurs d'onde d'observation est sélectionné grâce à un monochromateur à réseau holographique (Jobin-Yvon H10). Des filtres sont éventuellement utilisés afin d'isoler le signal de fluorescence de la diffusion parasite du faisceau laser.

Les photons de fluorescence sont détectés par un photomultiplicateur (PM) à galette de microcanaux (Hamamatsu Multi Channel Plate R3809U). L'efficacité quantique du PM est donnée à la figure VI. 2. La largeur à mi-hauteur des impulsions délivrées par l'ensemble du dispositif expérimental est finalement de 1,3 ps dans le cas du laser pompe à argon ionisé et comprise entre 300 et 500 fs environ dans le cas du laser pompe Nd :YVO₄. Cette perte de résolution est principalement due à la dispersion des temps de transit des photo-électrons dans le PM. La courbe de déclin résultante présente alors une légère distorsion au voisinage du temps zéro dû à cette fonction d'appareil.

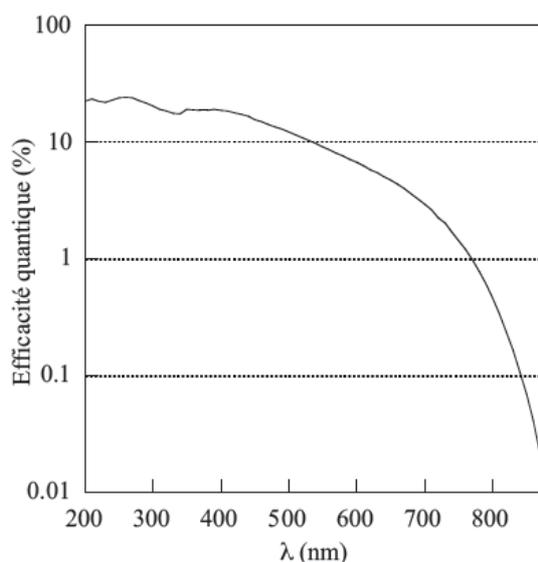


Figure VI. 2 – Efficacité quantique du photomultiplicateur en fonction de la longueur d'onde.

Un discriminateur à fraction constante, placé derrière le PM, permet de sélectionner les signaux qui ont une amplitude convenable (élimination d'une partie du bruit et des

impulsions parasites). Le signal électrique délivré par le PM est envoyé à la chaîne de comptage et déclenche (START) le convertisseur temps-amplitude (CTA) (Tennelec TC864).

Une partie du faisceau d'excitation est prélevée et envoyée sur une photodiode, également associée à un discriminateur à fraction constante. L'impulsion délivrée par celui-ci caractérise l'instant d'émission d'une impulsion laser. Elle est retardée par des câbles BNC et une boîte à retards réglables de 0,5 à 32 ns et arrête le CTA (STOP). Celui-ci délivre alors une impulsion dont la hauteur est proportionnelle à l'intervalle de temps qui s'est écoulé entre le signal START et le signal STOP.

Le convertisseur analogique digital (CAD) placé derrière le CTA a deux fonctions : numériser l'impulsion fournie par le CTA et définir le nombre de canaux sur lequel le déclin de fluorescence se construit.

Les signaux sont envoyés sur un micro-ordinateur par l'intermédiaire d'une carte d'acquisition (TMCA) fournie avec le logiciel. Le nombre de canaux sur lequel est enregistré le déclin est en général 4096. Les retards sont choisis de façon à faire apparaître dans la fenêtre d'observation le bruit de fond localisé sur les 50 à 100 premiers canaux, le déclin complet sur les 3500 canaux suivants et le bruit résiduel sur les derniers canaux.

Le temps d'acquisition d'une courbe de déclin est de quelques minutes à une heure selon la complexité du déclin à analyser et le taux de comptage. Celui-ci dépend du flux de photons émis par l'échantillon et ne doit pas dépasser environ 5% (5 photons détectés pour 100 impulsions) afin d'éviter « l'effet d'empilement » (plus d'un photon arrivant sur la photocathode par impulsion laser) qui fausse la statistique du comptage.

I.2.3. Imagerie de durée de vie de fluorescence

I.2.3.a. Nos choix techniques

L'imagerie de la durée de vie de fluorescence^a nécessite l'emploi d'une source d'excitation pulsée ou modulée, ainsi qu'un détecteur et une électronique suffisamment rapide pour mesurer des phénomènes qui s'étendent sur une gamme de temps allant de la picoseconde à la centaine de nanosecondes.

Dans la technique d'imagerie confocale classiquement utilisée, la focalisation directe du laser sur l'échantillon favorise la photoionisation multiphotonique, responsable du processus de photoblanchiment^[1]. Malgré l'excellente définition des images obtenues,

^a Fluorescence Lifetime Imaging Microscopy (FLIM) en anglais.

l'acquisition d'une image est longue car nécessite un balayage de l'échantillon par déplacement du laser.

Il est possible de combiner la technique de comptage de photon unique présentée précédemment et une technique de balayage confocal du laser afin d'acquérir une image de la durée de vie de fluorescence. Le temps d'acquisition serait cependant considérable dans la mesure où la durée de vie de chacun des pixels serait déterminée successivement. Les techniques de *FLIM impulsionsnelles* sont par conséquent préférablement associées aux détecteurs à champ large.

Dans le cadre de nos expériences, la source utilisée est *pulsée* et éclaire donc toute la surface de l'échantillon selon une technique d'*imagerie plein-champ*. Celle-ci présente l'avantage d'être respectueuse de l'échantillon et permet une acquisition d'image rapide grâce à l'utilisation d'un détecteur plein champ ainsi que la mesure des temps de vie de chaque pixel.

Une autre technique utilisée pour faire de l'imagerie est la fluorimétrie de phase, non envisagée ici.

1.2.3.b. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental d'imagerie de fluorescence, dont une photographie et une schématisation sont données sur la figure VI. 3, a été mis en place par le Dr. Robert B. Pansu (directeur de recherche CNRS), J.-J. Vachon (ingénieur), Jean-Frédéric Audibert (ingénieur) et le Dr. Carine Julien-Rabant (maître de conférence). Ce dispositif expérimental a été utilisé pour mesurer l'anisotropie de fluorescence de filaments d'actine (protéine polymérisable du cytosquelette)^[2], ainsi que l'évolution de la concentration de calcium intracellulaire. De nombreux fluorophores organiques ont également été étudiés à l'état solide dans l'équipe du Dr. Robert B. Pansu, notamment la fluorescence des dérivés du BODIPY^[3], de tétrazines et des particules de rubrène et de pérylène diimide^[4].

Le faisceau lumineux est introduit par l'arrière du microscope (Nikon TE2000) au moyen d'une lentille qui permet d'obtenir un éclairage de tout le champ. L'intensité incidente peut être modulée par une double roue de filtres neutres placée avant la lentille sur le trajet optique et permettant d'obtenir une atténuation entre 0,1 et 8 de la DO. L'envoi du faisceau laser au microscope peut être commandé à distance par un obturateur. Le faisceau est ensuite orienté en direction de la platine du microscope où est disposé l'échantillon par une réflexion sur un miroir dichroïque et traverse l'un des objectifs du microscope. Le miroir dichroïque est

choisi selon la longueur d'onde d'excitation de travail. Lorsque l'échantillon est excité à 515 nm, le miroir dichroïque utilisé (Semrock, OPTOPRIM) réfléchit dans la gamme spectrale 450 – 520 nm. Pour les longueurs d'onde d'excitation 460 nm et 488 nm, un deuxième miroir dichroïque (Semrock, OPTOPRIM), réfléchissant entre 420 et 500 nm est alors utilisé. En raison d'une absorption non nulle de ces deux miroirs dichroïques dans leur gamme de réflexion (figure VI. 4), une correction des spectres de fluorescence sera alors nécessaire (voir § I.1, page 273).

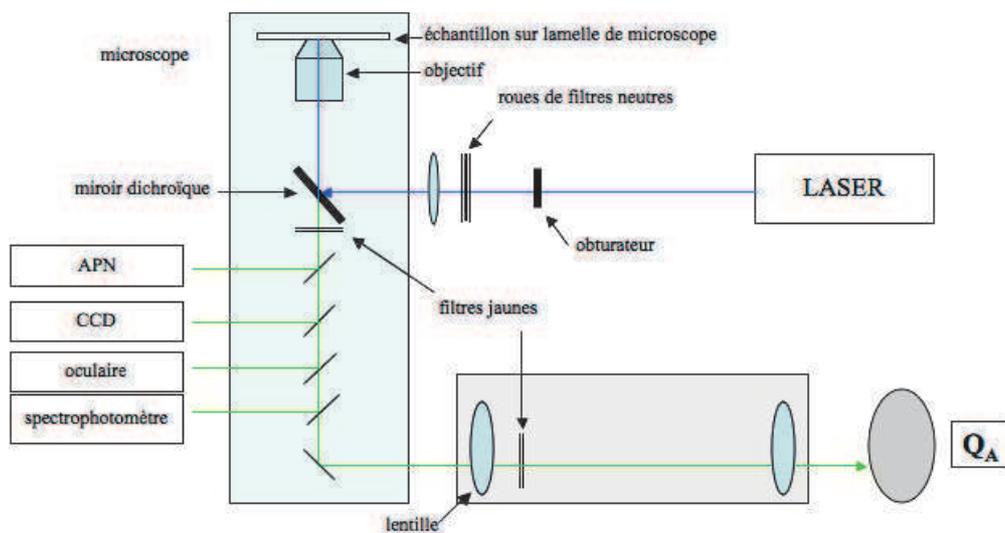
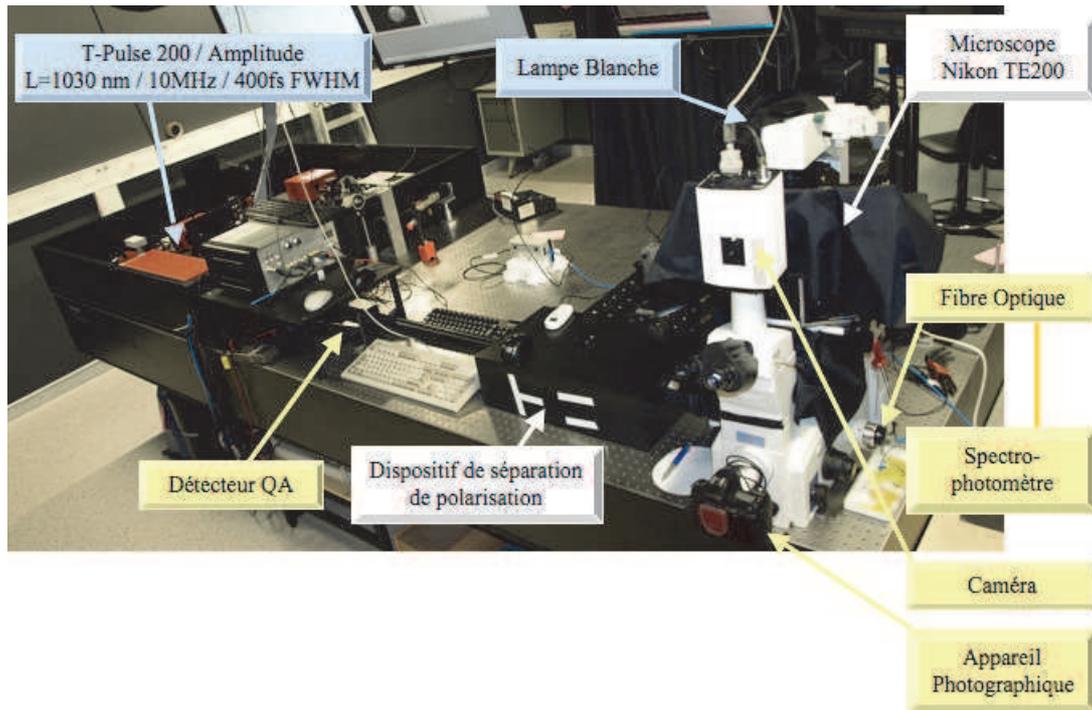


Figure VI. 3 – Photographie (en haut) et schématisation (en bas) du dispositif expérimental d'imagerie de fluorescence plein champ et résolue en temps.

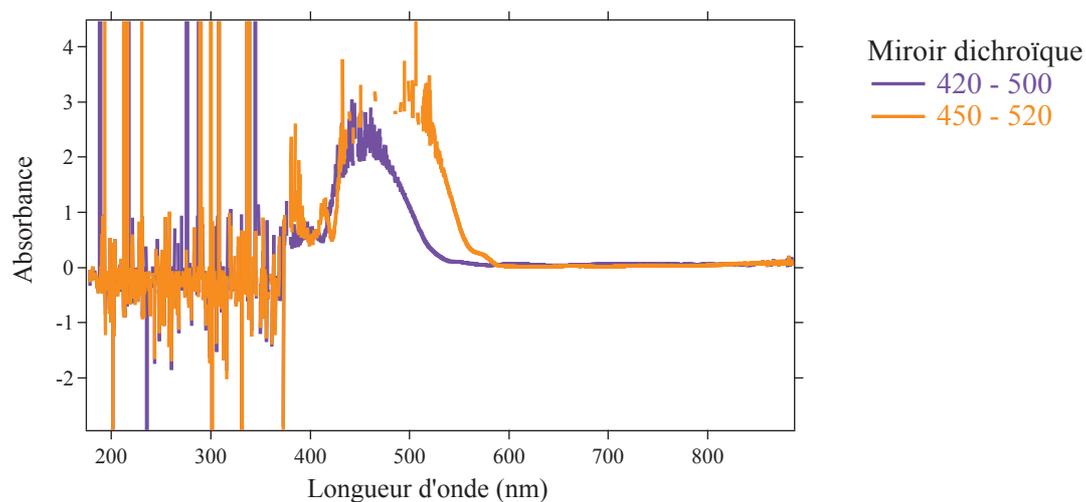


Figure VI. 4 – Spectres d'absorption des deux miroirs dichroïques utilisés.

Le signal transmis ou émis par l'échantillon peut alors être collecté à l'une des multiples voies de sortie dont dispose le microscope :

① Les voies de sortie vers l'oculaire du microscope et vers une caméra CCD permettent d'observer l'échantillon et de faire la mise au point de l'image.

② La voie de sortie vers un appareil de photographie numérique (APN) permet de prendre en photographie la position observée de l'échantillon, en transmission comme en fluorescence.

③ La voie de sortie vers une fibre optique, reliée à un spectrophotomètre (Ocean Optics 2000, Inc.) permet d'acquérir les spectres d'absorption et de fluorescence de la position étudiée.

④ La voie de sortie vers le détecteur Q_A permet d'acquérir des images de fluorescence et d'anisotropie de fluorescence résolue en temps.

I.2.3.c. Les sources d'excitation

La source lumineuse utilisée pour acquérir des spectres d'absorption est la lampe blanche (Xenophot type HLX, OSRAM) du microscope.

Selon les propriétés d'absorption des échantillons, plusieurs sources d'excitation ont été utilisées :

- ① Laser argon 488 nm (Ion Laser Technology, OPTILAS)
- ② Photodiode 460 – 470 nm (LEDC6 Mounted & Collimated LED , THORLABS)
- ③ Laser T-Pulse 200 Amplitude dont les caractéristiques sont données ci-dessous :
 - Puissance moyenne : 2,5 W

- Résolution temporelle : 407 fs (largeur à mi-hauteur)
- Résolution spectrale : 2,6 nm
- Longueur d'onde fondamentale : 1025,2 nm
- Fréquence des pulses délivrés : 10,1 MHz
- Energie d'un pulse : 246 mJ
- Courant opérationnel : 20,5 A
- Température de refroidissement : 23 – 25 °C

Le laser T-Pulse 200 Amplitude est également utilisé dans la mesure des images de durée de vie de fluorescence résolue en temps.

I.2.3.d. Spectrophotomètre

Les spectres d'absorption et de fluorescence sont acquis grâce au spectrophotomètre Ocean Optics 2000. La sensibilité du détecteur varie en fonction de la longueur d'onde (figure VI. 5). Une correction des spectres de fluorescence acquis est par conséquent nécessaire (voir § I. 1, page 273).

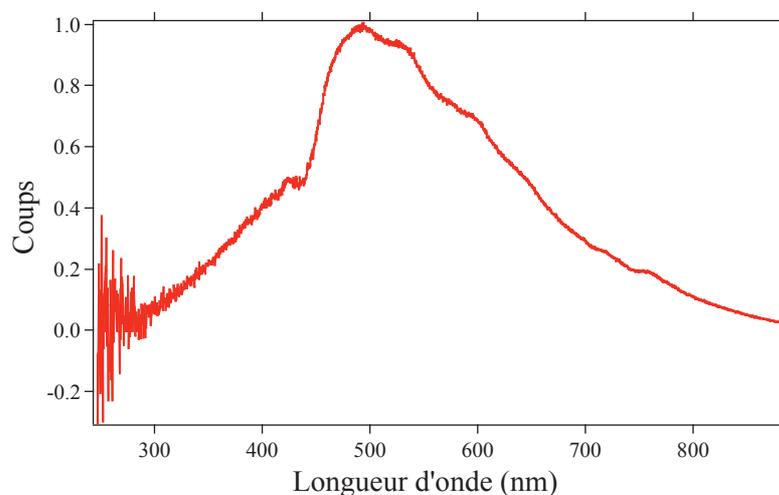


Figure VI. 5 – Courbe de sensibilité du détecteur du spectrophotomètre.

I.2.3.e. Détecteur Q_A

Les images FLIM sont acquises grâce à un détecteur développé par la société allemande Europhoton de Klaus Kemnitz^[5]. Il s'agit d'un détecteur de photon unique constitué par deux galettes de microcanaux dont l'anode est divisée en quatre quadrants, d'où l'abréviation usuelle de Q_A pour « Quadrant Anode ». Une photographie du Q_A ainsi qu'une représentation schématique sont données sur la figure VI. 6 ci-dessous :

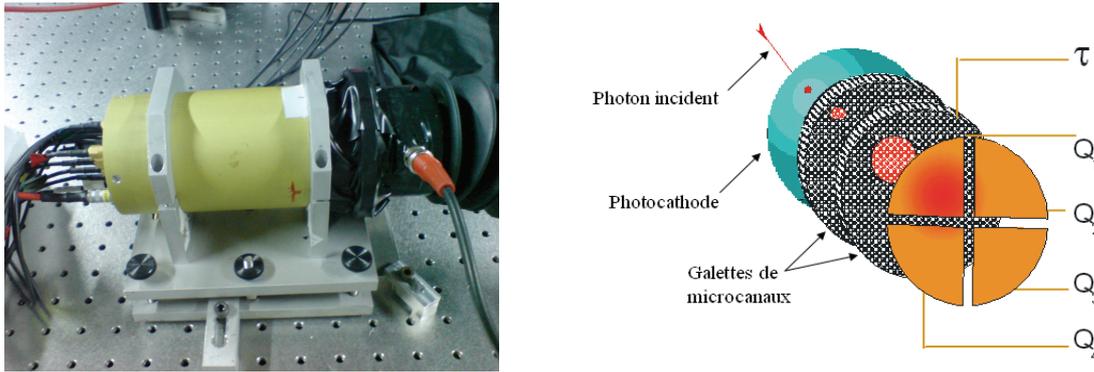


Figure VI. 6 – Photographie (à gauche) et représentation schématique (à droite) du Q_4 .

Les faisceaux d'électrons générés au cours du passage dans les microcanaux sont récoltés par les différentes anodes qui mesurent la répartition spatiale des charges. Par calcul du barycentre des charges enregistrées, la position d'arrivée sur la photocathode du photon qui a initié la cascade d'électrons est déterminée. Dans le cas où la position du photon serait particulièrement décentrée par rapport au détecteur, une cinquième anode circulaire entourant les quatre anodes (figure VI. 7) permet d'améliorer la précision de la mesure.

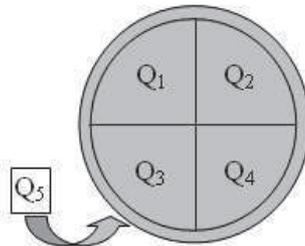


Figure VI. 7 – Position des cinq anodes.

Le détecteur est par ailleurs associé à une chaîne de comptage de photons uniques. Chaque photon détecté est ainsi étiqueté par sa position sur la photocathode, sa date d'arrivée et son retard par rapport à l'impulsion laser qui sont automatiquement sauvegardés.

A partir de ces données, un certain nombre d'images peuvent être construites :

① Image en intensité de fluorescence de l'échantillon : elle correspond à la représentation du nombre de photons enregistrés sur chacun des pixels de l'image et donne une image en intensité de fluorescence de l'échantillon. Lorsque l'image est représentée selon une échelle de gris par exemple, les pixels les plus illuminés apparaîtront clairs tandis que ceux ayant reçu peu de lumière resteront noirs.

② Image FLIM : elle correspond à l'image en durée de vie moyenne de l'échantillon. La durée de vie moyenne des photons atteignant chacun des pixels est donnée par la somme

des retards à la fluorescence des photons mesurés et divisée par le nombre de photons comptés par pixel. L'image FLIM est représentée selon une échelle de couleur dont chaque teinte correspond à une durée de vie.

③ Image aquarelle : il s'agit de la combinaison des deux images précédentes. Pour chaque pixel, la teinte de couleur de l'échelle de représentation correspond à une durée de vie de fluorescence tandis que la brillance donne son intensité.

Il est également possible de reconstruire le déclin de fluorescence sur la globalité de l'image ou bien sur des zones d'intérêt spécifiques, encore appelée « ROI » (pour Region of Interest en anglais).

I.2.4. Imagerie d'anisotropie

I.2.4.a. Dispositif expérimental

Une représentation schématique du montage développé pour l'imagerie de l'anisotropie avec le détecteur Q_A est donnée sur la figure VI. 8.

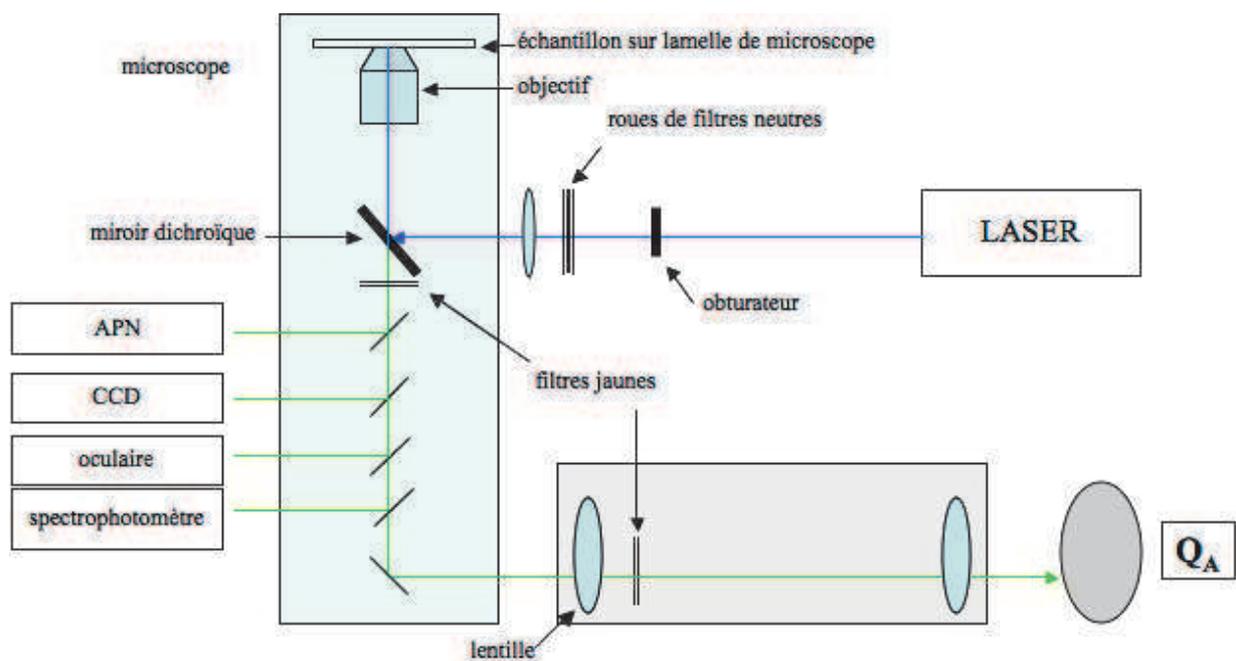


Figure VI. 8 – Dispositif de mesure de l'anisotropie avec le détecteur Q_A .

Sur la trajectoire optique et entre le microscope et le Q_A , la moitié du faisceau de fluorescence polarisé émis par l'échantillon est coupée par un cache (en forme de demi-lune) de manière à ne garder qu'une moitié de l'image. Celle-ci traverse un dispositif amovible de séparation des polarisations avant d'atteindre la photocathode du détecteur. Le prisme de Glan

permet de séparer la composante polarisée horizontalement (I_{\parallel}) de la composante polarisée verticalement ($I_{\perp}(t)$) du signal de fluorescence émis par l'échantillon : l'image correspondant à I_{\parallel} est directement envoyée vers le Q_A (demi-lune en bas de la figure VI. 9) tandis que celle correspondant à $I_{\perp}(t)$ est d'abord envoyée vers le pentaprisme qui la renverse avant de l'envoyer vers le Q_A (demi-lune en haut de la figure VI. 9). Un système afocal constitué de deux lentilles permet d'étendre la surface totale des deux demi-lunes du faisceau afin de la faire correspondre à celle du détecteur dont le diamètre est d'un pouce (2,54 cm).

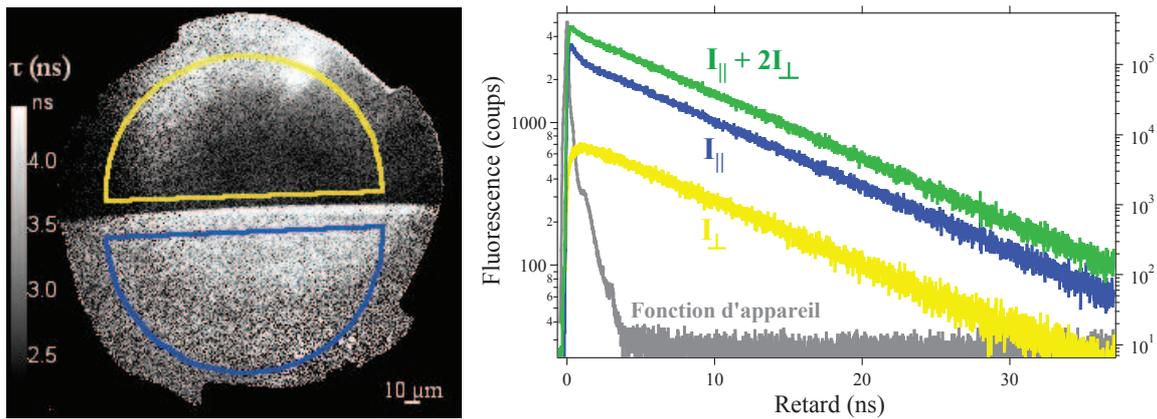


Figure VI. 9 – Image d'anisotropie de fluorescence obtenue sur le Q_A . Représentation des ROI (image aquarelle à gauche) correspondant aux déclin (graphe à droite) des intensités de fluorescence polarisées parallèlement $I_{\parallel}(t)$ (bleu) et perpendiculairement $I_{\perp}(t)$ (jaune) à la polarisation de l'excitation. Le déclin de fluorescence total est en vert et la fonction d'appareil en gris. L'échantillon est une solution de rubrène dans le DMSO. La longueur d'onde d'excitation est 515 nm.

I.2.4.b. Traitement de l'image d'anisotropie

Tout le traitement des images d'anisotropie obtenues, ainsi que les différents calculs qui en découlent, sont réalisés sous un environnement IGOR Pro 5 (WaveMetrics, Portland, OR, USA), au moyen de sous-programmes développés en permanence dans l'équipe.

Les déclin de fluorescence des deux composantes $I_{\parallel}(t)$ et $I_{\perp}(t)$ (graphe de la figure VI. 9) sont extraits à partir des ROI définies sur les deux demi-lunes situées respectivement en bas et en haut de l'image aquarelle de la figure VI. 9. L'anisotropie de fluorescence est alors calculée selon l'équation VI. 3, où le dénominateur correspond au déclin du signal de fluorescence total (courbe en vert sur le graphe de la figure VI. 9).

$$r(t) = \frac{I_{\parallel}(t) - I_{\perp}(t)}{I_{\parallel}(t) + 2I_{\perp}(t)} \quad \text{Equation VI. 3}$$

I.2.4.c. Facteur de correction G

Dans la pratique, l'expression de l'anisotropie de fluorescence fait intervenir un facteur de correction, appelé G, dû à une différence d'efficacité des monochromateurs servant à recueillir séparément les composantes $I_{\parallel}(t)$ et $I_{\perp}(t)$ du signal de fluorescence total (équation VI. 4).

$$r(t) = \frac{I_{VV}(t) - GI_{VH}(t)}{I_{VV}(t) + 2GI_{VH}(t)} \quad \text{Equation VI. 4}$$

Dans le cas des mesures d'anisotropie effectuées avec un spectrofluorimètre, le facteur G est calculé selon l'équation VI. 5. Les indices V et H désignent la direction des polariseurs. Par exemple, I_{HV} est l'intensité mesurée lorsque l'excitation est polarisée verticalement et l'émission de fluorescence détectée horizontalement.

$$G = \frac{I_{HV}}{I_{HH}} \quad \text{Equation VI. 5}$$

Sous microscope, les faisceaux d'excitation et d'émission sont parallèles. Le facteur G ne peut donc être déterminé par le même raisonnement de symétrie que dans les deux cas précédents. Il a été montré que dans le cas de notre dispositif expérimental, le facteur G est déterminé selon l'équation VI. 6 à l'aide d'un échantillon d'anisotropie de fluorescence nulle, avec une excitation polarisée verticalement. Une solution de rubrène dissout dans le diméthylsulfoxyde a été utilisée pour les mesures présentées dans le chapitre III.

$$G = \frac{I_{\parallel}(t)}{I_{\perp}(t)} \quad \text{Equation VI. 6}$$

I.3. Granulométrie

La taille des particules en suspension a été déterminée avec un granulomètre DLS135 de marque Cordouan (Bordeaux, France). Ces principales caractéristiques sont :

- Gamme de taille de particules : 2 à 6000 nm
- Gamme de concentration des échantillons : 0,001% à 40% en volume
- Gamme de température d'analyse : +15 à +70°C
- Diode laser : 75 mW à 658 nm
- Liquide de la suspension : eau ou solvant organique
- Logiciel d'analyse : REAN (développer par Cordouan)

I.4. Microscopie à force atomique

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

- Marque : Veeco
- Modèle : Explorer
- Surface de mesure : de $1 \times 1 \mu\text{m}$ à $100 \times 100 \mu\text{m}$
- Etendue maximale selon l'axe z : $8 \mu\text{m}$
- Résolution en z : $\sim 1\text{nm}$

II. Traitements des données de spectroscopie

II.1. Etude en solution

II.1.1. Mesure du coefficient d'absorption molaire

Les coefficients d'absorption molaires des fluorophores présentés dans ce manuscrit ont été déterminés par augmentation progressive de la concentration du fluorophore en solution. Une solution mère est préparée en dissolvant 2 à 10 mg du composé étudié dans 3 à 5 mL d'un solvant de qualité spectroscopique (dichlorométhane dans la plupart des cas). La solution mère est alors progressivement ajoutée dans la cuve spectroscopique de mesure préalablement remplie de 3 mL du solvant. Les volumes ajoutés sont variables, de $2 \mu\text{L}$ à quelques centaines de μL . Un spectre d'absorption est acquis à chaque nouvel ajout de la solution mère dans la même cuve. Le coefficient d'absorption molaire ϵ_λ est alors déterminé grâce à la loi de Beer-Lambert (équation VI. 7) sur au moins 10 mesures. La régression linéaire est effectuée avec le logiciel de traitement Igor.

$$A(\lambda) = \epsilon_\lambda l c \quad \text{Equation VI. 7}$$

où $A(\lambda)$ est l'absorbance à la longueur d'onde λ , l la longueur du trajet optique et c la concentration de la solution en fluorophore. Les coefficients d'absorption molaires de ce manuscrit ont été mesurés au maximum d'absorption.

II.1.2. Mesure du rendement quantique de fluorescence

Le rendement quantique est défini par le rapport : $\phi_F = \frac{\text{nombre de photons émis}}{\text{nombre de photons absorbés}}$.

Sa détermination est basée sur la comparaison du spectre d'émission de la molécule d'intérêt avec celui d'une référence dont le rendement quantique est connu. Le fluorophore de référence est choisi tel que son émission soit proche de celle de la molécule étudiée. Les concentrations des deux chromophores sont ensuite ajustées de manière à avoir des absorptions semblables à la longueur d'onde d'excitation, choisie au maximum d'absorption de la molécule étudiée. L'absorbance des deux solutions à la longueur d'onde d'excitation est toujours inférieure à 0,1 afin d'éviter une éventuelle réabsorption entre les molécules fluorescentes^[6]. L'écart maximal toléré entre les deux absorbances est de 10%.

La référence utilisée pour les dérivés du BODIPY III-1, IV-5, IV-6, IV-7, IV-11, IV-12, IV-13 et IV-14 est la rhodamine 590 (ou 6G) dans le méthanol dont les maxima d'absorption et d'émission se situent respectivement à 528 nm et 552 nm. Les rendements quantiques des dérivés du BODIPY IV-1, IV-2, IV-3, IV-4, IV-8, IV-9, IV-10, IV-15, IV-16, IV-17, IV-18, IV-19 ont été calculés par rapport à la sulforhodamine 101 dans l'éthanol dont les maxima d'absorption et d'émission se situent respectivement à 575 nm et 592. Les structures chimiques des deux molécules de référence sont données sur la figure VI. 10. Le rendement quantique a été calculé selon l'équation VI. 8.

$$\phi_{BODIPY} = \phi_{référence} \frac{S_{BODIPY} * A_{référence} \left(\frac{n_{BODIPY}}{n_{référence}} \right)^2}{S_{référence} * A_{BODIPY}} \quad \text{Equation VI. 8}$$

où Φ est le rendement quantique de fluorescence, S l'intégrale sous la courbe des spectres d'émission de fluorescence, A l'absorbance de la solution à la longueur d'onde d'excitation et n l'indice de réfraction du solvant.

Le rendement quantique de la rhodamine 590 dans le méthanol est de 0,83^[7] et celui de la sulforhodamine 101 dans l'éthanol 0,9^[8]. Les indices de réfraction du dichlorométhane, du méthanol et de l'éthanol sont respectivement de 1,424 ; 1,3290 et 1,3611^[9].

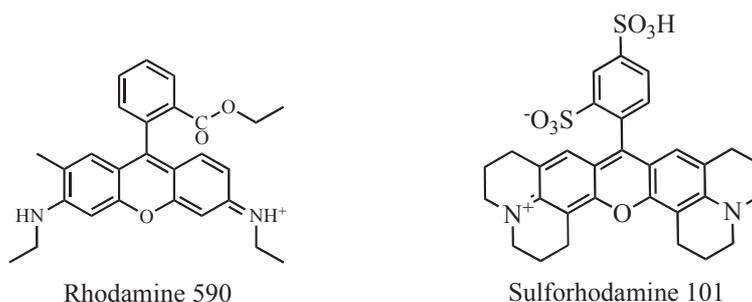


Figure VI. 10 – Structure chimique des molécules de référence.

II.2. Etude des films de PMMA dopés en AdBdy

II.2.1. Mesure du spectre d'absorption

II.2.1.a. Film de référence pour la ligne de base

La ligne de base pour le spectre d'absorption a été faite sur un film de polymère non dopé par le dérivé **AdBdy** et obtenu par la technique de dépôt par évaporation sous rotation de la solution $S_{i \in [1,2]}^{PMMA}$ (voir les sections III).

II.2.1.b. Positionnement du film

Le film est disposée perpendiculairement au faisceau d'excitation ainsi qu'à l'unique direction de détection, grâce à un porte-film adapté au spectrophotomètre. La lumière d'excitation rencontre en premier le côté de la lamelle recouvert par le film de polymère. L'autre orientation n'a pas été testée. Cependant, il est très probable que la forme et la position du maximum de la bande d'absorption restent inchangées alors que l'absorbance devrait diminuer si la lumière devait traverser la lamelle en premier. La réfraction de la lumière incidente sur les deux faces de la lamelle de verre avant de rencontrer le film de polymère risque en effet de diminuer l'intensité incidente, conduisant alors à une sous-estimation de la quantité de matière absorbante.

II.2.2. Mesure du spectre de fluorescence à l'aide du spectromètre Jobin-Yvon

L'orientation relative de la lamelle par rapport au faisceau d'excitation et à la direction de détection a été optimisée de manière à générer le moins d'artéfacts de mesure possibles. Ces derniers proviennent des problèmes de réflexion du faisceau d'excitation dont la détection pollue parfois le signal émis par l'échantillon et de réfraction de la lumière due à la différence d'indice de réfraction entre le film de polymère, le verre de la lamelle et l'air.

Plusieurs positionnements de la lamelle sont possibles en fluorescence car deux directions de détection existent : la première, usuellement utilisée dans l'étude spectroscopique en solution, est perpendiculaire au faisceau d'excitation et sera notée « AD »^a tandis que la deuxième fait un angle de 20° environ avec la direction incidente et sera notée « F »^b.

^a « AD » pour Angle Droit ou encore appelé « Right Angle » en anglais.

^b « F » pour « Frontale » ou encore appelé « Front Face » en anglais.

Lorsque le faisceau incident rencontre le film en premier, l'irradiation est dite directe (notée « ID »). L'autre configuration correspond à une irradiation indirecte, notée « II ». L'angle défini entre le plan de la lamelle et la direction d'incidence peut également être choisi égal à 45° ou 90°. Afin de déterminer le positionnement optimal du film, les spectres de fluorescence de la même lamelle sont alors acquis dans les différents cas de figure possibles puis comparés au spectre pris sous le microscope à l'aide du dispositif expérimental décrit à la section I.2.3.d (page 264).

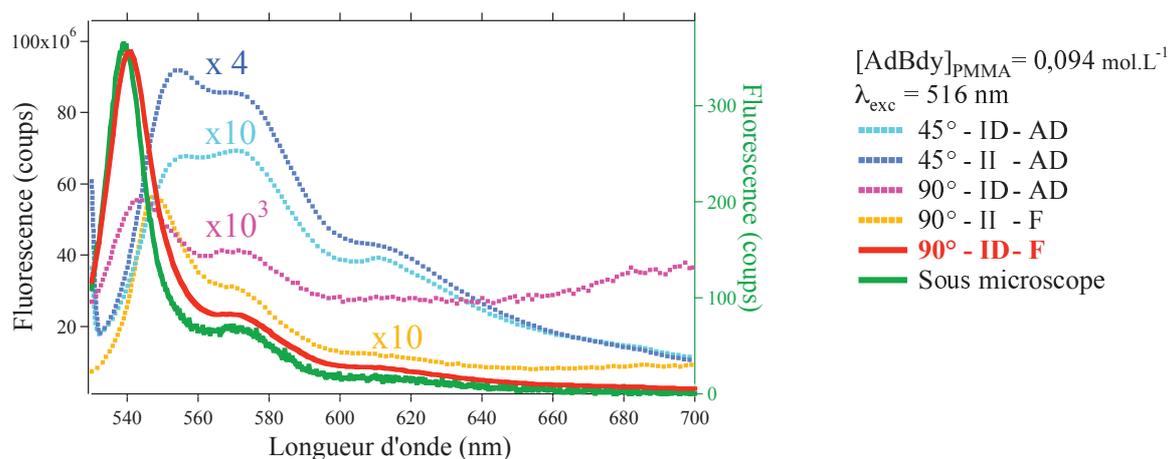


Figure VI. 11 – Réponse du spectrophotomètre en fonction du positionnement du film.

Les intensités de fluorescence se lisent sur l'axe des ordonnées à gauche du graphe pour les spectres pris au spectrophotomètre et à droite pour le spectre mesuré sous microscope. La légende « x X » correspond au facteur multiplicatif de la courbe expérimentale afin d'obtenir la courbe tracée sur le graphe.

La figure VI. 11 montre que le spectrophotomètre donne les mêmes positions des bandes de fluorescence lorsque la face recouverte de polymère est dirigée vers la source d'excitation (« ID ») avec un angle d'incidence de 90° par rapport au plan de la lamelle. La détection en angle droit (« AD ») donne cependant un signal très faible avec des rapports d'intensité fortement modifiés (courbe en fuschia) ainsi que la présence d'une certaine dérive de la ligne de base. Ces derniers artefacts disparaissent lorsque la détection est en mode frontal (« F ») puisque le spectre obtenu (courbe en rouge) est quasiment superposable au spectre mesuré sous microscope (courbe en vert). Dans les autres configurations, le spectre de fluorescence obtenu est soit décalé vers de plus grandes longueurs d'onde (courbe en orange), soit profondément modifié dans sa forme (courbe en bleue et en turquoise).

Les films de PMMA dopés en **AdBdy** ont par conséquent été étudiés dans la configuration 90° – ID – F.

II.3. Correction de spectres de fluorescence acquis sous microscope

II.3.1. Les différentes opérations de correction

Les spectres de fluorescence acquis sous microscope sont corrigés de la variation de sensibilité du détecteur, de l'absorption du miroir dichroïque utilisé et de la réabsorption selon :

$$I_{F,corr} = \frac{I_{F,rebs} \times 10^{A_{MD}}}{S_D} \quad \text{Equation VI. 9}$$

$I_{F,corr}$ est le spectre de fluorescence corrigé des trois paramètres évoqués, $I_{F,rebs}$ est le spectre de fluorescence corrigé de la réabsorption (voir paragraphe ci-après), A_{MD} est le spectre d'absorption du miroir dichroïque utilisé et S_D est la courbe de sensibilité du détecteur du spectrophotomètre Ocean Optics 2000.

II.3.2. Démonstration de la formule de correction de la réabsorption

Lorsqu'un échantillon est trop absorbant, la réabsorption de la fluorescence des photons émis dans la région de recouvrement avec le spectre d'absorption devient alors non négligeable et peut entraîner une déformation de la forme du spectre de fluorescence. Cet effet dépend de la configuration de la cellule de l'échantillon. Pour la détection usuelle en angle droit, une correction théorique est difficile^[6].

Les spectres d'émission de fluorescence acquis avec le spectrophotomètre Ocean Optics 2000 ont été corrigés de l'effet de réabsorption selon l'équation suivante :

$$I_f(\lambda) = \left(\frac{A(\lambda_{exc}) + A(\lambda)}{A(\lambda_{exc})} \right) \left(\frac{1 - 10^{-A(\lambda_{exc})}}{1 - 10^{-A(\lambda_{exc}) - A(\lambda)}} \right) I_{f,exp}(\lambda) \quad \text{Equation VI. 10}$$

où $I_f(\lambda)$ est le spectre de fluorescence corrigé de la réabsorption par rapport au spectre expérimental $I_{f,exp}(\lambda)$, $A(\lambda)$ le spectre d'absorption et $A(\lambda_{exc})$ est l'absorbance à la longueur d'onde d'excitation.

La démonstration de l'équation VI. 10 suppose que l'échantillon est d'épaisseur constante, notée e . Dans le dispositif d'imagerie utilisé, la lumière incidente arrive par la face inférieure de l'échantillon et la fluorescence émise est détectée dans la même direction, comme illustré dans le schéma VI. 2 suivant :

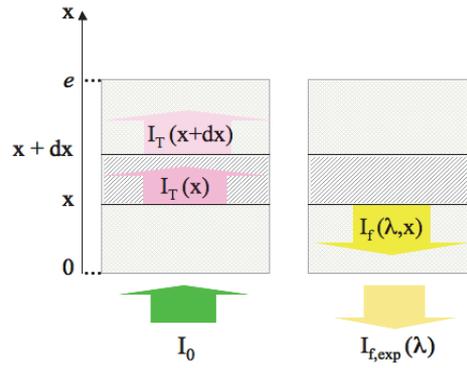


Schéma VI. 2 – Schématisation d'un échantillon d'épaisseur constante, irradiée par une lumière d'intensité I_0 .

L'intensité de fluorescence expérimentalement détectée à la longueur d'onde λ , $I_{f,\text{exp}}(\lambda)$, s'exprime selon $I_{f,\text{exp}}(\lambda) = \int_0^e I_f(\lambda, x) \times 10^{-\varepsilon_{\lambda} c x} dx$ où $I_f(\lambda, x)$ est l'intensité de fluorescence effectivement émise par l'échantillon à λ et à la profondeur x , ε_{λ} le coefficient d'absorption molaire de l'échantillon à la longueur d'onde λ et c , la concentration de l'échantillon en fluorophore.

$I_f(\lambda, x)$ peut encore s'exprimer en fonction du rendement quantique de fluorescence ϕ_f de l'échantillon et de l'intensité lumineuse $I_A(\lambda_{\text{exc}}, x)$ absorbée par le plan de l'échantillon situé à la profondeur x , à la longueur d'onde d'excitation λ_{exc} .

$$I_f(\lambda, x) = \left(\frac{\phi_f I_f(\lambda)}{\int I_f(\lambda) d\lambda} \right) I_A(\lambda_{\text{exc}}, x) \quad \text{Equation VI. 11}$$

L'intensité lumineuse absorbée par la tranche de l'échantillon comprise entre x et $x+dx$ est égale à la différence entre les intensités transmises par les plans de l'échantillon situés à x et $x+dx$, respectivement $I_T(\lambda_{\text{exc}}, x)$ et $I_T(\lambda_{\text{exc}}, x+dx)$. Celle-ci, rapportée à l'épaisseur dx , correspond à la quantité $I_A(\lambda_{\text{exc}}, x)$ lorsque dx devient infiniment petit, ce qui amène à l'expression suivante :

$$I_A(\lambda_{\text{exc}}, x) = \lim_{dx \rightarrow 0} \frac{I_T(\lambda_{\text{exc}}, x) - I_T(\lambda_{\text{exc}}, x + dx)}{dx} = - \frac{dI_T(\lambda_{\text{exc}}, x)}{dx}$$

où I_0 est l'intensité de la lumière incidente.

La loi de Beer-Lambert permet d'obtenir l'expression de $I_T(\lambda_{\text{exc}}, x)$ selon :

$$I_T(\lambda_{\text{exc}}, x) = I_0 \times 10^{\varepsilon_{\lambda_{\text{exc}}} c x} \quad \text{où } \varepsilon_{\lambda_{\text{exc}}} \text{ est le coefficient d'absorption molaire de l'échantillon à } \lambda_{\text{exc}}.$$

Ce qui amène à l'équation VI. 12 :

$$I_A(\lambda_{\text{exc}}, x) = I_0 \varepsilon_{\lambda_{\text{exc}}} c 10^{-\varepsilon_{\lambda_{\text{exc}}} c x} \quad \text{Equation VI. 12}$$

En remplaçant cette expression dans l'équation VI. 11, on obtient pour $I_{f,\text{exp}}(\lambda, x)$:

$$I_{f,\text{exp}}(\lambda, x) = I_0 \left(\frac{\phi_f I_f(\lambda)}{\int I_f(\lambda) d\lambda} \right) \varepsilon_{\lambda_{\text{exc}}} c 10^{-\varepsilon_{\lambda_{\text{exc}}} cx}$$

L'intensité de fluorescence détectée est égale à l'intégration de $I_{f,\text{exp}}(\lambda)$ sur l'épaisseur de l'échantillon.

$$I_{f,\text{exp}}(\lambda) = I_0 \left(\frac{\phi_f I_f(\lambda)}{\int I_f(\lambda) d\lambda} \right) \varepsilon_{\lambda_{\text{exc}}} c \int_0^e 10^{-(\varepsilon_{\lambda_{\text{exc}}} + \varepsilon_{\lambda}) cx} dx$$

$$\Rightarrow I_{f,\text{exp}}(\lambda) = I_0 \left(\frac{\phi_f I_f(\lambda)}{\int I_f(\lambda) d\lambda} \right) \frac{\varepsilon_{\lambda_{\text{exc}}}}{\varepsilon_{\lambda_{\text{exc}}} + \varepsilon_{\lambda}} \left(1 - 10^{-(\varepsilon_{\lambda_{\text{exc}}} + \varepsilon_{\lambda}) ce} \right)$$

Or le spectre de fluorescence théorique I_f non réabsorbé est donné par :

$$I_f(\lambda) = \left(\frac{\phi_f I_f(\lambda)}{\int I_f(\lambda) d\lambda} \right) I_A(\lambda_{\text{exc}})$$

où $I_A(\lambda_{\text{exc}})$ est l'intensité lumineuse absorbée par l'échantillon à la longueur d'onde d'excitation λ_{exc} . Les quantités $I_f(x)$ et $I_A(\lambda_{\text{exc}})$ sont issues de l'intégration des équation VI. 11 et VI. 12 sur toute l'épaisseur e de l'échantillon.

En exprimant $I_A(\lambda_{\text{exc}})$ grâce à la loi de Beer-Lambert, on arrive alors à l'expression suivante de $I_f(\lambda)$:

$$I_f(\lambda) = \left(\frac{\phi_f I_f(\lambda)}{\int I_f(\lambda) d\lambda} \right) I_0 \left(1 - 10^{-A(\lambda_{\text{exc}})} \right)$$

où $A(\lambda_{\text{exc}})$ est l'absorbance de l'échantillon à la longueur d'onde d'excitation.

$$\text{D'où } I_{f,\text{exp}}(\lambda) = \frac{\varepsilon_{\lambda_{\text{exc}}}}{\varepsilon_{\lambda_{\text{exc}}} + \varepsilon_{\lambda}} \frac{1 - 10^{-(\varepsilon_{\lambda_{\text{exc}}} + \varepsilon_{\lambda}) ce}}{1 - 10^{-A(\lambda_{\text{exc}})}} I_f(\lambda)$$

$$\Rightarrow I_{f,\text{exp}}(\lambda) = \left(\frac{A(\lambda_{\text{exc}})}{A(\lambda_{\text{exc}}) + A(\lambda)} \right) \left(\frac{1 - 10^{-A(\lambda_{\text{exc}}) - A(\lambda)}}{1 - 10^{-A(\lambda_{\text{exc}})}} \right) I_f(\lambda)$$

$$\Rightarrow I_f(\lambda) = \left(\frac{A(\lambda_{\text{exc}}) + A(\lambda)}{A(\lambda_{\text{exc}})} \right) \left(\frac{1 - 10^{-A(\lambda_{\text{exc}})}}{1 - 10^{-A(\lambda_{\text{exc}}) - A(\lambda)}} \right) I_{f,\text{exp}}(\lambda)$$

Les résultats montrent qu'en dessous de la concentration $9,4 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ en AdBdy dans le film de polymère (film **F6**), $I_{\text{fluo,corr}}$ et $I_{\text{fluo,exp}}$ sont quasiment superposables. L'absorbance maximale du film **F6** n'a pas pu être déterminée car le rapport du signal sur le bruit est trop faible. Cependant, l'absorbance maximale du film de concentration immédiatement supérieure est de 0,2 (film **F5** à $0,29 \text{ mol.L}^{-1}$). Ce résultat concorde avec la

considération usuelle d'une valeur limite de 0,1 pour l'absorbance, au-dessus de laquelle la réabsorption n'est plus négligeable.

II.3.2.a. Lissage des spectres d'absorption et de fluorescence

Une opération de *lissage* est effectuée sur les spectres d'absorption et de fluorescence lorsque le bruit de la mesure gêne l'analyse de ces derniers, notamment dans la détermination du maximum de la bande ou de la largeur à mi-hauteur (illustration sur la figure VI. 12).

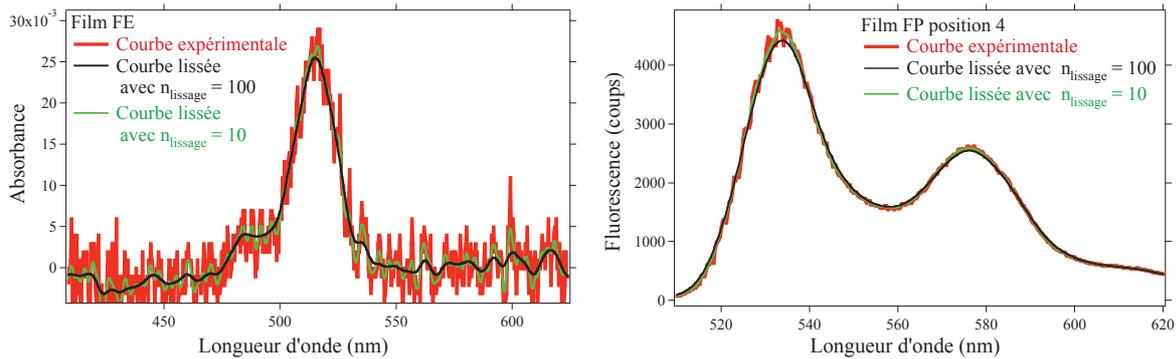


Figure VI. 12 – Illustration de l'opération de lissage sur les spectres expérimentaux.

L'algorithme utilisé est de type binomial (ou encore gaussien). La méthode de remplissage des points manquants choisie attribue les valeurs des points $[i]$ et $[n-i]$ existants aux points $[-i]$ et $[n+i]$ manquants, respectivement. Le paramètre modulable restant dans cet algorithme est le nombre de réitération n_{lissage} , c'est-à-dire le nombre de fois où l'opération est appliquée sur le signal expérimental. Lorsque le rapport du signal sur le bruit est faible (graphe à gauche de la figure VI. 12) un grand nombre de réitération (n_{lissage} grand) est nécessaire pour obtenir une courbe lissée exploitable. Dans le cas contraire, une faible valeur pour n_{lissage} est suffisante et permet de minimiser les écarts par rapport à la courbe expérimentale (diminution de l'intensité du signal dans le cas de la courbe en noir du graphe à droite de la figure VI. 12, lorsque n_{lissage} est pris trop grand).

II.3.2.b. Ajustement des déclins de fluorescence

L'analyse des courbes de déclin de fluorescence par une somme d'exponentielles discrètes est généralement mise en oeuvre :

$$I_F(t) = \sum_i \alpha_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \quad \text{Equation VI. 13}$$

où α_i sont les coefficients préexponentiels et τ_i les constantes de temps associés.

L'ajustement numérique des différents paramètres du modèle s'effectue selon la méthode des moindres carrés non linéaire. Le critère déterminant est la quantité χ_R^2 , qui mesure l'erreur entre les données expérimentales et le modèle mathématique :

$$\chi_R^2 = \frac{\sum_i R_i^2}{N - n} \quad \text{avec} \quad R_i = \frac{I_F^{\text{exp}} - I_F^{\text{calc}}}{\sqrt{I_F^{\text{exp}}}} \quad \text{Equation VI. 14}$$

où R_i sont les résidus pondérés (dans le cas du comptage de photons), N est le nombre de points expérimentaux et n le nombre de paramètres à ajuster.

Un ajustement numérique satisfaisant doit fournir une valeur de χ_R^2 proche de 1, c'est-à-dire comprise entre 0,8 et 1,2 puisque la statistique de comptage suit une distribution de Poisson. Un critère χ_R^2 inférieur à 0,75 est révélateur d'un trop faible taux de comptage.

II.4. Estimation des incertitudes

II.4.1. Largeur à mi-hauteur $\Delta_{1/2}$

La largeur à mi-hauteur $\Delta_{1/2}$ d'un signal spectroscopique S , dont le maximum est noté S_{max} , est exprimée en cm^{-1} et est définie par l'expression : $\Delta_{1/2} = \frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2}$ où λ_1 et λ_2 correspondent aux longueurs d'onde où le signal S vaut $S_{\text{max}}/2$ (voir figure VI. 13). L'incertitude de la grandeur $\Delta_{1/2}$, notée $\delta_{\Delta_{1/2}}$, est calculée selon

l'équation $\delta_{\Delta_{1/2}} = \frac{\Delta_{1/2,\text{sup}} - \Delta_{1/2,\text{inf}}}{2}$ avec $\Delta_{1/2,\text{sup}} = \frac{1}{\lambda_1 - \Delta_\lambda/2} - \frac{1}{\lambda_2 + \Delta_\lambda/2}$ et

$\Delta_{1/2,\text{inf}} = \frac{1}{\lambda_1 + \Delta_\lambda/2} - \frac{1}{\lambda_2 - \Delta_\lambda/2}$ où Δ_λ est l'incertitude sur les longueurs d'onde λ_1 et λ_2 ,

donnée par l'instrument de mesure et les paramètres d'acquisition tels que l'incrément du balayage spectral.

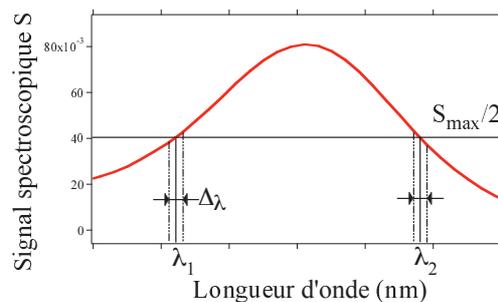


Figure VI. 13 – Illustration de la détermination de l'incertitude de la largeur à mi-hauteur.

Les incertitudes sur les longueurs d'onde Δ_λ selon l'instrument de mesure sont données dans le tableau VI. 1. Les valeurs de Δ_λ données prennent à la fois en compte la résolution spectrale de l'appareil et la précision due au rapport du signal mesuré sur le bruit propre aux échantillons étudiés.

Instrument	Δ_λ (nm)
Cary-5E	0,5
SPEX	0,25
Ocean Optics 2000	2

Tableau VI. 1 – Incertitudes sur la lecture de la longueur d'onde selon les instruments de mesure.

II.4.2. Déplacement de Stokes

L'incertitude $\delta_{D_{Stokes}}$ du déplacement de Stokes D_{Stokes} est calculée selon la formule :

$$\delta_{D_{Stokes}} = \frac{D_{Stokes,sup} + D_{Stokes,inf}}{2} \text{ avec } D_{Stokes,sup} = \frac{1}{\lambda_{abs,max} - \Delta_\lambda/2} - \frac{1}{\lambda_{fluo,max} + \Delta_\lambda/2} \text{ et}$$

$$D_{Stokes,inf} = \frac{1}{\lambda_{abs,max} + \Delta_\lambda/2} - \frac{1}{\lambda_{fluo,max} - \Delta_\lambda/2} \text{ où } \lambda_{abs,max} \text{ et } \lambda_{fluo,max} \text{ sont respectivement les}$$

maxima d'absorption et de fluorescence ; Δ_λ est défini au paragraphe II.4.1 (page 277).

III. Procédures expérimentales

III.1. Préparation des films de polymère dopés en fluorophores

III.1.1. Préparation de la solution de polymère S_{1-2}^{PMMA}

La solution de polymère, notée S_{1-2}^{PMMA} est obtenue en dissolvant 45,4 mg (m_{1-2}^{PMMA}) de PMMA ($M_{PMMA} = 120000 \text{ g.mol}^{-1}$, $d_{PMMA} = 1,188$) dans 5 mL (V_{1-2}^{tot}) de toluène de qualité spectroscopique ($d_{tol} = 0,8669$). La solution est agitée mécaniquement pendant une nuit.

Le rapport en masse Y_{1-2} de PMMA dans la solution S_{1-2}^{PMMA} est calculé selon l'équation suivante: $Y_{1-2} = \frac{m_{1-2}^{PMMA}}{m_{1-2}^{PMMA} + m_{tol}} = \frac{m_{1-2}^{PMMA}}{m_{1-2}^{PMMA} + V_{1-2}^{tol,mL} d_{tol}}$ où m_{tol} est la masse du volume

de toluène prélevé pour préparer la solution de polymère. Les quantités V_{1-2}^{tot} et m_{1-2}^{PMMA} sont respectivement exprimées en mL et en g dans l'équation donnée.

La préparation de solutions très concentrées en **AdBdy** (de l'ordre de $10^{-2} \text{ mol/g}_{PMMA}$) en quantité volumique suffisante pour l'étude nécessite l'utilisation d'une masse de fluorophore trop importante par rapport à la quantité disponible. Une astuce consiste donc à

ajouter dans la solution de PMMA un certain volume^a d'une solution du dérivé **AdBdy** dans du dichlorométhane. Le solvant chloré est ensuite éliminé de la solution de polymère sous évaporateur rotatif.

III.1.2. Préparation des solutions du dérivé **AdBdy** dans du dichlorométhane

La solution mère s_1^{1b} est obtenue en dissolvant 11 mg du dérivé **AdBdy**^c ($M_{\text{AdBdy}} = 578,59 \text{ g.mol}^{-1}$) dans 1,2 mL de DCM de qualité spectroscopique. Pour chacune des solutions filles s_1^i ($i \in [2,6]$), 100 μL de la solution s_1^{i-1} est diluée dans 1100 μL de DCM. La concentration c_1^i de chaque solution s_1^i se calcule donc par la relation :

$$c_1^i = \frac{0,1}{1,2} c_1^{i-1} = 0,0833 c_1^{i-1}.$$

La concentration c_1^1 de la solution s_1^1 vaut $1,58 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Les concentrations des solutions du dérivé **AdBdy** dans le dichlorométhane de la première série sont données dans le tableau suivant :

i	c_1^i (mol.L ⁻¹)
1	$1,58 \times 10^{-2}$
2	$1,32 \times 10^{-3}$
3	$1,10 \times 10^{-4}$
4	$9,14 \times 10^{-6}$
5	$7,62 \times 10^{-7}$
6	$6,35 \times 10^{-8}$

Tableau VI. 2 – Concentrations des solutions du dérivé **AdBdy** dans le DCM pour la série 1

La solution mère s_2^1 est obtenue en dissolvant 3 mg du dérivé **AdBdy** dans 1,5 mL de DCM de qualité spectroscopique dans un pilulier vissé. Pour chacune des solutions filles $s_2^{i=2,3,3b}$, 750 μL de la solution s_2^{i-1} sont dilués dans 750 μL de DCM (dilution par 2). La solution fille s_2^4 a été obtenue en ajoutant 1280 μL de s_2^{3b} dans 720 μL de DCM. Les solutions filles $s_2^{i=4,5,6}$ sont obtenues en diluant 1 mL de la solution s_2^{i-1} dans 1 mL de DCM

^a Le volume de la solution du dérivé **AdBdy** dans le DCM a été calculé de sorte que la quantité finale du fluorophore par gramme de PMMA corresponde à la valeur voulue.

^b L'indice et l'exposant indiquent les numéros respectifs de la série de films et des solutions dans chaque série.

^c L'absence de dégradation du dérivé **AdBdy** avec le temps a été vérifiée par CCM (silice) avec, comme éluant, un mélange de DCM et d'éther de pétrole dans un rapport de 3,5 : 6,6 en volume. La présence d'une seule tache sur la plaque atteste de la bonne stabilité chimique du composé, la préparation des films ayant lieu environ 5 mois après la synthèse du composé.

(dilution par 2). Les volumes prélevés pour préparer les solutions filles $s_2^{i=8,9,10}$ sont indiqués dans le tableau ci-dessous.

Solution s_2^i	Volume prélevé de s_2^{i-1}	Volume de DCM
s_2^8	1200 μL	300 μL
s_2^9	750 μL	250 μL
s_2^{10}	300 μL	600 μL

Les concentrations des solutions du dérivé **AdBdy** dans le dichlorométhane de la deuxième série sont données dans le tableau suivant :

i	c_2^i (mol.L ⁻¹)
1	$3,46 \times 10^{-3}$
2	$1,73 \times 10^{-3}$
3	$8,64 \times 10^{-4}$
3b	$4,32 \times 10^{-4}$
4	$2,77 \times 10^{-4}$
5	$1,38 \times 10^{-4}$
6	$6,91 \times 10^{-5}$
7	$3,46 \times 10^{-5}$
8	$2,77 \times 10^{-5}$
9	$2,07 \times 10^{-5}$
10	$6,91 \times 10^{-6}$

Tableau VI. 3 – Concentrations des solutions filles du dérivé **AdBdy** dans le DCM pour la série 2.

Toutes les solutions du dérivé **AdBdy** ont été préparées dans des piluliers vissés afin de limiter au mieux l'évaporation des solvants pendant la période de préparation des films.

III.1.3. Préparation des solutions de PMMA dopées en **AdBdy**

Pour chacune des solutions de PMMA dopées en **AdBdy** des deux premières séries de films, notée $S_{1,2}^i$, un volume $V_{1,2}^{PMMA}$ de la solution de polymère $S_{1,2}^i$ et un volume $V_{1,2}^{AdBdy}$ de la solution $s_{1,2}^i$ sont mélangés dans un tube à hémolyse et homogénéisés pendant 3h à l'aide d'une cuve à ultrasons. Le dichlorométhane est ensuite évaporé pendant 30 minutes à l'évaporateur rotatif avec une température de bain marie fixée à 60°C.

La même opération effectuée avec 200 μL de toluène et 1 mL de DCM montre qu'il reste 17% en masse de DCM après 30 minutes d'évaporation.

III.1.4. Calcul de la concentration du dérivé AdBdy dans les films de polymère

Pour connaître la concentration du dérivé **AdBdy** dans les films de polymère (après dépôt par évaporation sous rotation), il est nécessaire de calculer la masse de PMMA contenue dans le volume $V_{1,2}^{PMMA}$ prélevé de la solution $S_{1,2}^{PMMA}$. Si celle-ci est notée $M_{1,2}^{PMMA}$, son expression est donnée par l'équation suivante :

$$M_{1,2}^{PMMA,mg} = \frac{V_{1,2}^{PMMA,mL} \times (V_{1-2}^{tol,mL} d_{tol} + m_{1-2}^{PMMA,mg} \times 10^{-3}) \times Y_{1-2}}{V_{1-2}^{tol,mL}}$$

où les unités des quantités sont indiquées en exposant et l'indice indique le numéro de la série de films.

L'expression des concentrations $C_{1,2}^i$ du dérivé **AdBdy** dans les films de PMMA ainsi que les relations de conversion sont données ci-dessous :

$$C_{1,2}^{i,mol/g_{PMMA}} = \frac{V_{1,2}^{AdBdy,mL} \times 10^{-3} \times c_i^{1,2} \times V_{1-2}^{tol,mL}}{Y_{1-2} \times V_{1,2}^{PMMA,mL} \times (V_{1-2}^{tol,mL} d_{tol} + m_{1-2}^{PMMA,mg} \times 10^{-3})}$$

$$C_{1,2}^{i,g/g_{PMMA}} = C_{1,2}^{i,mol/g_{PMMA}} \times M_{AdBdy}$$

$$C_{1,2}^{i,mol/L} = \frac{n_{AdBdy}}{n_{AdBdy} V_{m,AdBdy} N_A + M_{1,2}^{PMMA} d_{PMMA}} = \frac{C_{1,2}^{mol/g_{PMMA}} \times d_{PMMA} \times 1000}{1 + V_{m,AdBdy} N_A \times C_{1,2}^{mol/g_{PMMA}} \times d_{PMMA} \times 1000}$$

où n_{AdBdy} est le nombre de moles du dérivé **AdBdy** présentes dans le film et $V_{m,AdBdy}$ est le volume moléculaire du dérivé **AdBdy**. Les calculs de modélisation^a donnent $V_{m, AdBdy}$ égal à $693,06 \text{ \AA}^3$.

III.1.5. Application numérique

Le rapport en masse du PMMA dans la solution de polymère S_{1-2}^{PMMA} est calculé à 0,010.

Les volumes V_1^{PMMA} et V_2^{PMMA} sont identiques et valent 200 μL . Les volumes V_1^{AdBdy} et V_2^{AdBdy} sont respectivement égaux à 700 μL et 500 μL . Toutes les solutions $S_{1,2}^i$ préparées ont été déposées sur lamelle de microscope par évaporation sous rotation, à l'exception de la solution S_2^{3b} . Les concentrations du dérivé **AdBdy** dans les films polymères sont données dans les tableaux VI. 4 et VI. 5.

^a Calculs effectués par Gilles Clavier.

Solution	$C_1^{i,mol/g_{PMMA}}$	$C_1^{i,g/g_{PMMA}}$	$C_1^{i,mol/L}$
S_1^1	$8,12 \times 10^{-3}$	4,70	9,60
S_1^2	$6,76 \times 10^{-4}$	$3,91 \times 10^{-1}$	$8,04 \times 10^{-1}$
S_1^3	$5,64 \times 10^{-5}$	$3,26 \times 10^{-2}$	$6,70 \times 10^{-2}$
S_1^4	$4,70 \times 10^{-6}$	$2,72 \times 10^{-3}$	$5,58 \times 10^{-3}$
S_1^5	$3,91 \times 10^{-7}$	$2,26 \times 10^{-4}$	$4,65 \times 10^{-4}$
S_1^6	$3,26 \times 10^{-8}$	$1,89 \times 10^{-5}$	$3,88 \times 10^{-5}$

Tableau VI. 4 – Concentrations du dérivé **AdBdy** dans les films de PMMA de la première série.

i	$C_2^{i,mol/g_{PMMA}}$	$C_2^{i,g/g_{PMMA}}$	$C_2^{i,mol/L}$
S_2^1	$9,87 \times 10^{-4}$	$5,71 \times 10^{-1}$	1,17
S_2^2	$4,93 \times 10^{-4}$	$2,85 \times 10^{-1}$	$5,86 \times 10^{-1}$
S_2^3	$2,47 \times 10^{-4}$	$1,43 \times 10^{-1}$	$2,93 \times 10^{-1}$
S_2^4	$7,89 \times 10^{-5}$	$4,57 \times 10^{-2}$	$9,38 \times 10^{-2}$
S_2^5	$3,95 \times 10^{-5}$	$2,28 \times 10^{-2}$	$4,69 \times 10^{-2}$
S_2^6	$1,97 \times 10^{-5}$	$1,14 \times 10^{-2}$	$2,34 \times 10^{-2}$
S_2^7	$9,87 \times 10^{-6}$	$5,71 \times 10^{-3}$	$1,17 \times 10^{-2}$
S_2^8	$7,89 \times 10^{-6}$	$4,57 \times 10^{-3}$	$9,38 \times 10^{-3}$
S_2^9	$5,92 \times 10^{-6}$	$3,42 \times 10^{-3}$	$7,03 \times 10^{-3}$
S_2^{10}	$1,97 \times 10^{-6}$	$1,14 \times 10^{-3}$	$2,34 \times 10^{-3}$

Tableau VI. 5 – Concentrations du dérivé **AdBdy** dans les films de PMMA de la deuxième série.

Film	Solution	$C^{i,mol/g_{PMMA}}$	$C^{i,g/g_{PMMA}}$	$C^{i,mol/L}$
F16	S_1^6	$3,26 \times 10^{-8}$	$1,89 \times 10^{-5}$	$3,88 \times 10^{-5}$
F15	S_1^5	$3,91 \times 10^{-7}$	$2,26 \times 10^{-4}$	$4,65 \times 10^{-4}$
F14	S_2^{10}	$1,97 \times 10^{-6}$	$1,14 \times 10^{-3}$	$2,34 \times 10^{-3}$
F13	S_1^4	$4,70 \times 10^{-6}$	$2,72 \times 10^{-3}$	$5,58 \times 10^{-3}$
F12	S_2^9	$5,92 \times 10^{-6}$	$3,42 \times 10^{-3}$	$7,03 \times 10^{-3}$
F11	S_2^8	$7,89 \times 10^{-6}$	$4,57 \times 10^{-3}$	$9,38 \times 10^{-3}$
F10	S_2^7	$9,87 \times 10^{-6}$	$5,71 \times 10^{-3}$	$1,17 \times 10^{-2}$
F9	S_2^6	$1,97 \times 10^{-5}$	$1,14 \times 10^{-2}$	$2,34 \times 10^{-2}$
F8	S_2^5	$3,95 \times 10^{-5}$	$2,28 \times 10^{-2}$	$4,69 \times 10^{-2}$
F7	S_1^3	$5,64 \times 10^{-5}$	$3,26 \times 10^{-2}$	$6,70 \times 10^{-2}$
F6	S_2^4	$7,89 \times 10^{-5}$	$4,57 \times 10^{-2}$	$9,38 \times 10^{-2}$
F5	S_2^3	$2,47 \times 10^{-4}$	$1,43 \times 10^{-1}$	$2,93 \times 10^{-1}$
F4	S_2^2	$4,93 \times 10^{-4}$	$2,85 \times 10^{-1}$	$5,86 \times 10^{-1}$
F3	S_1^2	$6,76 \times 10^{-4}$	$3,91 \times 10^{-1}$	$8,04 \times 10^{-1}$
F2	S_2^1	$9,87 \times 10^{-4}$	$5,71 \times 10^{-1}$	1,17
F1	S_1^1	$8,12 \times 10^{-3}$	4,70	9,60

Tableau VI. 6 – Compilation des concentrations du dérivé **AdBdy** dans les films de PMMA, des séries n°1 et 2.

Les séries de films n°1 et 2 étant préparées dans les mêmes conditions de solvants et de dépôt par évaporation, leurs concentrations sont regroupées dans le tableau VI. 6 ci-dessus, ainsi que la numérotation des films déposés correspondant.

III.2. Solution de PMMA à 41,3% en masse dans le toluène

III.2.1. Préparation de la solution

Une masse de 30,455 g de PMMA ($M = 120\,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) est dissoute dans 50 mL de toluène (densité = 0,8669) de qualité spectroscopique. Le mélange est agité mécaniquement pendant 4 jours. Le pourcentage massique du PMMA vaut alors 41,3%.

III.2.2. Caractérisations physiques

III.2.2.a. Mesure de la densité

La densité de la solution à 41,3% en masse de PMMA dans le toluène est mesurée en pesant 5 mL de cette solution, prélevés précisément grâce à une fiole jaugée. La masse de 4,5317 g alors obtenue donne une masse volumique de $906,35 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, soit encore une densité de 0,91 à 20°C.

III.2.2.b. Mesure de l'indice de réfraction

L'indice de réfraction de la solution S_{PMMA} est mesuré à 1,4978 à 21,9°C. La valeur à 20°C est calculée à l'aide de la relation : $n(20^\circ\text{C}) = n(T) + 0,00045 (T - 20)$ et vaut 1,4987.

III.2.2.c. Equivalence massique des volumes prélevés

Une étude spectroscopique du dérivé **AdBdy** a été effectuée dans la solution à 41,3% en masse de PMMA dans le toluène. Les micropipettes utilisées dans les différents prélèvements volumiques étant calibrées en solution aqueuse, une courbe d'étalonnage a été par conséquent réalisée. Des volumes de la solution prélevés à l'aide des micropipettes ($V_{\text{micropipette}}$) ont été pesés précisément (masse $m_{S_{\text{PMMA}}}$) puis convertis, grâce à la densité déterminée, en volumes réels correspondants de la solution (V_{reel}). Les valeurs de la courbe d'étalonnage sont données dans le tableau VI. 7.

$V_{\text{micropipette}}$ (mL)	$m_{S_{\text{PMMA}}}$ (g)	V_{reel} (mL)
5,000	4,8216	5,320
3,000	2,7730	3,059
2,000	1,7542	1,935
1,000	0,9665	1,066
1,000	0,9973	1,100
0,500	0,4606	0,508
0,100	0,0896	0,0988
0,010	0.01615	0,0178

Tableau VI. 7 - Correspondance entre les volumes prélevés à l'aide des micropipettes (calibrées pour des milieux aqueux) et les volumes réels de la solution de PMMA à 41,3% en masse dans le toluène.

La courbe $V_{\text{reel}} = f(V_{\text{micropipette}})$ peut être ajustée par une fonction linéaire d'expression : $y = 1,0452 x$, avec un coefficient de corrélation égal à 0,99909. Le coefficient directeur de la droite ajustée nous permet ainsi de corriger les volumes prélevés avec les micropipettes calibrées en milieu aqueux.

III.3. Voltampérométrie cyclique

La méthode de voltampérométrie consiste à appliquer une rampe de potentiel à une vitesse de balayage constante, partant d'un potentiel où aucune réaction n'a lieu, puis parcourant les potentiels d'oxydo-réduction des molécules présentes dans la solution et atteindre finalement un potentiel où à nouveau aucune réaction électrochimique n'a lieu. Un cycle retour est ensuite effectué^[10]. Les potentiels d'oxydation et de réduction de l'espèce étudiée peuvent ainsi être déterminés à partir du voltamogramme.

Le montage utilisé est constitué de trois électrodes :

- ① une électrode de référence Ag/ Ag⁺ (10⁻² mol.L⁻¹)
- ② une électrode de travail en platine où l'espèce électroactive étudiée est oxydée ou réduite. Le diamètre de l'électrode est de 1mm.
- ③ une électrode auxiliaire (ou contre-électrode) constituée d'un fil de platine : elle permet de fermer le circuit d'électrolyse et d'éviter de faire circuler un courant dans l'électrode de référence.

Le balayage linéaire en potentiels est effectué à l'aide d'un potentiostat (CH Instruments 600B) connecté à la cellule électrochimique et piloté par un ordinateur. Les dérivés du BODIPY PcP (voir chapitre IV) sont étudiés dans le dichlorométhane à une concentration millimolaire, en présence de l'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium (TBAPF₆, Fluka Puriss) servant d'électrolyte support. Celui-ci permet de réduire la résistance

ohmique et d'augmenter la conductivité de la solution. L'électrode de référence est contrôlée par rapport au couple du ferrocène Fc^+/Fc , conformément à la recommandation de l'IUPAC. Le potentiel $E^\circ(\text{Fc}^+/\text{Fc})$ vaut 0,046V dans le cadre de notre étude.

III.4. Modélisation moléculaire : les méthodes de calculs

Les modélisations quantiques des molécules ont été effectuées avec le logiciel Gaussian (Gaussian 03, Revision C.02) au Meso-centre de l'ENS de Cachan (NecTX7 équipé de 32 processeurs Itanium 2). Les optimisations de géométrie ont été faites avec la méthode de la densité de la fonctionnelle hybride B3LYP et la base 6-31G(d). Un calcul de fréquence a été réalisé pour confirmer l'obtention d'un minimum. Les propriétés électroniques (niveau d'énergie des orbitales moléculaires et représentation de leur densité électronique) ainsi que les volumes moléculaires (mot clef « volume ») ont été obtenus par un calcul d'énergie « single point » à partir de la structure optimisée en utilisant la même fonctionnelle mais une base plus large (6-31+G(d)). Les résultats ont été visualisés avec le logiciel Gaussview (v. 3.0). Les orbitales moléculaires sont représentées avec une valeur d'isodensité de 0,02 et les différences de densités de spin des radicaux avec une valeur d'isodensité de 0,0004.

III.5. Synthèses

III.5.1. Polymérisation RAFT du styrène

Dans un pilulier de 1 mL, fermé par un septum, 290,5 mg d'agent RAFT PEO-TTC ($M = 2417 \text{ g.mol}^{-1}$) sont dissous dans 2 g de 1,4-dioxane ($d = 1,034$). Au mélange précédent est ajouté 1,00 g d'une solution de l'amorceur ACPA ($M = 280,28 \text{ g.mol}^{-1}$), préparée en dissolvant 13,4 mg de celui-ci dans 2,003 g de 1,4-dioxane. Le mélange réactionnel est enfin complété par l'ajout de 38,2 mg de trioxane ($M = 90,1 \text{ g.mol}^{-1}$), 1,369 g du solvant 1,4-dioxane et 501,5 mg de styrène. Le volume total du mélange réactionnel est de $4,8 \text{ mol.L}^{-1}$. Le milieu est dégazé au diazote pendant environ 30 minutes avant d'être porté à 80°C et agité mécaniquement pendant 47h.

III.5.2. Copolymérisation RAFT du styrène et du méthacrylate de butyle

Dans un pilulier de 1 mL, fermé par un septum, 64,9 mg de PEO-TTC ($M = 2417 \text{ g.mol}^{-1}$) sont dissous dans 111,8 mg d'une solution de l'amorceur ACPA ($M = 280,28 \text{ g.mol}^{-1}$) à $0,059 \text{ mmol.L}^{-1}$ dans le 1,4-dioxane ($d = 1,034$). La solution mère de l'amorceur a été préparée en dissolvant 32,4 mg de celui-ci dans 2,03 g de 1,4-dioxane. Le

mélange réactionnel est complété par 307,7 mg de 1,4-dioxane, 17,4 mg de DMF ($d = 0,944$) et enfin 20 mg du méthacrylate de butyle ($M = 142,2 \text{ g.mol}^{-1}$; $d = 0,896$) et 109,2 mg de styrène ($M = 104,15 \text{ g.mol}^{-1}$; $d = 0,909$). Le volume total est de 0,5 mL. Le mélange réactionnel subit un dégazage au diazote de 30 minutes avant d'être porté à 80°C. Les taux de conversion obtenus au bout de 22h sont de 0,47 pour le styrène et 0,65 pour le méthacrylate de butyle.

III.5.3. Copolymérisation RAFT du styrène et du méthacrylate de BODIPY

Dans un ballon de 5 mL, fermé par un septum, 126,2 mg du PEO-TTC ($M = 2417 \text{ g.mol}^{-1}$; 0,24 eq.) sont dissous dans 116,2 mg d'une solution mère de l'amorceur ACPA ($M = 280,28 \text{ g.mol}^{-1}$; 0,06 eq.). Celle-ci est préparée en dissolvant 31 mg de l'amorceur dans 0,95 g de 1,4-dioxane ($d = 1,034$). Le mélange réactionnel est ensuite complété par 1,027 g de 1,4-dioxane, 35,4 mg de DMF ($d = 0,944$) et enfin 101 mg du dérivé méthacrylate de BODIPY ($M = 464,36 \text{ g.mol}^{-1}$; 1 eq.) et 109,2 mg de styrène ($M = 104,15 \text{ g.mol}^{-1}$; $d = 0,909$; 10 eq.). Le volume total est de 1,5 mL. Le mélange réactionnel est dégazé au diazote pendant environ 20 minutes avant d'être porté à 80°C et agité avec un barreau aimanté pendant 20h. Le mélange réactionnel est ensuite porté à sec pour éliminer le solvant et le styrène résiduel puis dissout dans un minimum de dichlorométhane. On ajoute alors à cette solution 20 mL d'éther diéthylique (préalablement refroidi au bain de glace), sous forte agitation pendant 15 minutes pour faire précipiter le dérivé du BODIPY non polymérisé. Le solide obtenu est ensuite séparé par centrifugation (vitesse de rotation à 3500 tr/min; à 10°C pendant 30 minutes) et lavé 4 fois à l'éther diéthylique froid. Les différents surnageants sont regroupés et portés à sec. Une analyse par CCM (éluant DCM/ éther de pétrole 75 :25) du solide résiduel montre que la précipitation a permis d'éliminer le BODIPY qui n'a pas réagi : le dépôt du produit purifié ne présente aucune tache au rapport frontal attendu du BODIPY. La seule tache fluorescente présente à la ligne de base correspond au polymère **PEO-*b*-P(S-*co*-BODIPY)**.

IV. PRODUITS ET SOLVANTS

IV.1. Solvants

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

Les solvants utilisés lors des mesures photophysiques sont de qualité spectrophotométrique (pureté > 99%) et commercialisés chez Sigma-Aldrich ou Merck.

IV.2. Produits chimiques

Les produits chimiques ont été obtenus auprès de Sigma-Aldrich, Acros, Merck Exciton ou Labdachrome et ont été utilisés sans purification complémentaire.

Références bibliographiques

- [1] (a) Tauer, U. *Experimental Physiology* **2002**, *87*, 709-714. (b) Laurent, M.; Johannin, G.; Gilbert, N.; Lucas, L.; Cassio, D.; Petit, P. X.; Fleury, A. *Biology of the Cell* **1994**, *80*, 229-240.
- [2] (a) Spitz, J. A.; Yasukuni, R.; Sandeau, N.; Takano, M.; Vachon, J. J.; Méallet-Renault, R.; Pansu, R. B. *Journal of Microscopy* **2008**, *229*, 104-114. (b) Spitz, J.-A.; Polard, V.; Maksimenko, A.; Subra, F.; Baratti-Elbaz, C.; Méallet-Renault, R.; Pansu, R. B.; Tauc, P.; Auclair, C. *Analytical Biochemistry* **2007**, *367*, 95-103.
- [3] (a) Vu, T. T.; Badré, S.; Dumas-Verdes, C.; Vachon, J.-J.; Julien, C.; Audebert, P.; Senotrusova, E. Y.; Schmidt, E. Y.; Trofimov, B. A.; Pansu, R. B.; Clavier, G.; Méallet-Renault, R. *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 11844-11855. (b) Méallet-Renault, R.; Clavier, G.; Dumas-Verdes, C.; Badré, S.; Schmidt, E.; Mikhaleva, A.; Larpent, C.; Pansu, R.; Audebert, P.; Trofimov, B. *Russian Journal of General Chemistry* **2008**, *78*, 2247-2256.
- [4] (a) Botzung-Appert, E.; Monnier, V.; Duong, T. H.; Pansu, R. B.; Ibanez, A. *Chemistry of Materials* **2004**, *16*, 1609-1611. (b) Four, M. *Synthèse et propriétés des éléments d'assemblages moléculaires : vers la photocommutation amplifiée*, PhD Thesis, Université Paris – Sud, ENS Cachan, **2007**.
- [5] Kemnitz, K.; Pfeifer, L.; Ainbund, M. R. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* **1997**, *387*, 86-87.
- [6] Valeur, B. *Molecular fluorescence Principles and applications*; Wiley VCH, **2001**.
- [7] Birsk, J. B. *Photophysics of Aromatic Molecules*; Wiley: London, **1970**.
- [8] Sauer, M.; Han, K. T.; Müller, R.; Nord, S.; Schulz, A.; Seeger, S.; Wolfrum, J.; Arden-Jacob, J.; Deltau, G.; Marx, N. J.; Zander, C.; Drexhage, K. H. *Journal of Fluorescence* **1995**, *5*, 247-261.
- [9] Stiel, H.; Teuchner, K.; Paul, A.; Freyer, W.; Leupold, D. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **1994**, *80*, 289-298.
- [10] Miomandre, F.; Sadki, S.; Audebert, P.; Méallet-Renault, R. *Electrochimie : des concepts aux applications*; Dunod: Paris, **2005**.

**LISTE DES PUBLICATIONS
ET COMMUNICATIONS**

Liste des publications et communications

Articles publiés

- Z. Qing, P. Audebert, G. Clavier, R. Méallet-Renault, F. Miomandre, Z. Shaukat, T. T. Vu and J. Tang, *Journal of Physical Chemistry*, **2011**, Accepté.
- E.Y. Schmidt, N. V. Zorina, M. Y. Dvorko, N. I. Protsuk, K. V. Belyaeva, G. Clavier, R. Méallet-Renault, T. T. Vu, A. I. Mikhaleva and B. A. Trofimov, *Chemistry – A European Journal*, **2011**, *17*, 3069 – 3073.
- E.Y. Schmidt, B. A. Trofimov, A. I. Mikhaleva, N. V. Zorina, N. I. Protsuk, K. B. Petrushenko, I. A. Ushakov, M.Y. Dvorko, R. Méallet-Renault, G. Clavier, T. T. Vu, H. T. T. Tran and R. B. Pansu, *Chemistry – A European Journal*, **2009**, *15*, 5823 – 5830.
- Z. Qing, P. Audebert, G. Clavier, F. Miomandre, J. Tang, T. T. Vu, R. Méallet-Renault, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2009**, *632*, 39 – 44.
- Palma, M. Tasiar, D. O. Frimannsson, T. T. Vu, R. Méallet-Renault, D. O'Shea, *Organic Letters*, **2009**, *16*, 3638 – 3641.
- T. T. Vu, S. Badré, C. Dumas-Verdes, J.-J. Vachon, C. Julien, P. Audebert, E. Y. Senotrusova, E. Y. Schmidt, B. A. Trofimov, R. B. Pansu, G. Clavier, R. Méallet-Renault, *Journal of Physical Chemistry C*, **2009**, *113*, 11844 – 11855.
- Dumas-Verdes, F. Miomandre, E. Lepicier, O. Galangau, T. T. Vu, G. Clavier, R. Méallet-Renault and P. Audebert, *European Journal of Organic Chemistry*, **2010**, 2525 – 2535.

Communications orales

- T.-T. Vu, E. Senotrusova, C. Dumas-Verdes, R. B. Pansu, P. Audebert, B. A. Trofimov, G. Clavier, R. Méallet-Renault.
« Imagerie de fluorescence des dérivés de BODIPY à l'état solide ou en film polymère ». *10^{èmes} journées Francophones des Jeunes Physico-Chimistes*, Ambleteuse, France, Octobre **2009**.

Communications par affiches

- T.-T. Vu, E. Senotrusova, J.-F. Audibert, R. B. Pansu, B. A. Trofimov, G. Clavier, R. Méallet-Renault
« Aggregation Process and Optimization of the Fluorescence Properties of BODIPY Derivatives in Solid State ».
12th Conference on Methods and Applications of Fluorescence, Strasbourg, France, Septembre **2011**.
- T.-T. Vu, E. Senotrusova, C. Dumas-Verdes, V. Génot, Y.-Y. Liao, J.-F. Audibert, R. B. Pansu, B. A. Trofimov, G. Clavier, R. Méallet-Renault
« Fluorescent organic objects from BODIPY derivatives : Elaboration strategies and photophysical study ».
23rd IUPAC Symposium on Photochemistry, Ferrara, Italie, Juillet **2010**.
- T.-T. Vu, E. Senotrusova, C. Dumas-Verdes, R. B. Pansu, P. Audebert, B. A. Trofimov, G. Clavier, R. Méallet-Renault.
« Synthesis and fluorescence imaging of solid-state amorphous films from new BODIPY derivatives ».
ICP 2009, XXIV International Conference on Photochemistry, Tolède, Espagne, Juillet **2009**.
- T.-T. Vu, C. Dumas-Verdes, G. Clavier, E. Senotrusova, B. A. Trofimov, R. Méallet-Renault, R. B. Pansu
« Comprehension of fluorescence properties of derivatives of 4,4-Difluoro-4-bora-3a4a-diaza-s-indacene in the solid state »
ICL'08, The 15th International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter, Lyon, France, Juillet **2008**.

ABSTRACT

Une investigation des propriétés d'émission de fluorescence à l'état condensé a été effectuée sur des dérivés encombrés du Boron DIPYromethene (BODIPY). L'objectif est de déterminer la nature de l'encombrement stérique afin d'optimiser l'efficacité d'émission en minimisant les interactions intermoléculaires.

L'étude en films de PMMA du 3,5-di-adamantane, 8-mésityle BODIPY a mis en évidence la formation prépondérante d'agrégats H et celle de dimères J, dont le rendement quantique de fluorescence n'est diminué que d'un facteur 5 par rapport à la molécule non agrégée.

Une deuxième étude spectroscopique en films évaporés a également été effectuée sur une série de quatre dérivés substitués sur les positions 3 et 5 par des groupements [2.2]paracyclophane et sur les positions 2 et 6 par les groupements respectifs : propyle, éthyle, méthyle et H (BODIPY H-, Alkyl-PcP). L'absence de substitution sur les positions 2 et 6 favorise la formation des agrégats H tandis que la présence d'une chaîne alkyle conduit à la formation prépondérante d'agrégats J. La mesure des rendements quantiques relatifs ainsi que l'analyse des images de fluorescence résolues en temps démontrent une augmentation de l'efficacité d'émission et de la durée de vie de fluorescence de la phase solide lorsque la chaîne alkyle s'allonge. Les composés BODIPY Et-PcP et Pr-PcP présentent tous deux une émission de fluorescence supérieure à un dérivé non encombré.

Enfin, une étude préliminaire des phases solides de dérivés BODIPY substitués par des groupements insaturés planaires (benzothiophène, *p*-bromo-diphényle) a été menée afin d'étudier l'influence de la géométrie des substituants. La synthèse de l'ensemble des résultats permet de conclure que les substituants insaturés planaires ne conduisent pas systématiquement à une perte du rendement quantique de fluorescence à l'état solide, en comparaison aux substituants saturés et insaturés sphériques.

Deux méthodes d'élaboration de particules ont été explorées : la première consiste à greffer des dérivés d'aza-BODIPY sur des billes de polystyrène afin d'obtenir des particules sondes de pH ; la deuxième approche repose sur la polymérisation d'un dérivé BODIPY selon la méthode RAFT suivie de la formulation du polymère amphiphile obtenu en micelles de taille nanométrique. Ces particules offrent la possibilité d'une post-fonctionnalisation permettant d'élaborer des capteurs.

Mots clés : BODIPY, fluorescence, état condensé, encombrement stérique, sonde pH, RAFT.

Fluorescence properties of Boron DIPYromethene derivatives (BODIPY) bearing bulky moieties are studied in condensed state in order to frame the nature of the substituents that would give the best emission efficiency.

3,5-bis-adamantane 8-mesityl BODIPY derivative shows a preponderant formation of H aggregates as well as J dimers, which fluorescence quantum yield is up to only about 5 times less than the monomer.

Spectroscopic properties in solid state have also been studied on a set of four BODIPY derivatives substituted by [2.2]paracyclophane (PcP) on positions 3 and 5 on one hand, respectively H, methyl, ethyl and propyl on positions 2 and 6 on the other hand (BODIPY H-, Alkyl-PcP). BODIPY H-PcP shows aggregation preferentially in H type whereas substitution by an alkyl chain in position 2 and 6 favours the formation of J aggregates. The longer is the alkyl chain the more the BODIPY derivative emits, according to the measurement of relative quantum yield and the analysis of fluorescence lifetime imaging data. Both BODIPY Et-PcP and Pr-PcP show better emission efficiency than a non hindered BODIPY derivative.

Preliminary work on derivatives bearing benzothiophene and *p*-Bromo-bisphenyl moieties on positions 3 and 5 supports the conclusion that unsaturated and planar substituents do not necessarily lead to more π - π stacking, responsible for fluorescence quenching in solid state, compared to alkyl substituents or unsaturated and spherical substituents (Ad, PcP).

Particles have also been obtained through two different approaches : the first one consists in functionalizing aza-BODIPY derivatives on polystyrene beads in order to build a pH sensor ; in the second one, a BODIPY derivative is polymerized according to RAFT method to give an amphiphilic polymer which is then reorganized into micelles. Those particles can be easily post-functionalized to give a broad range of sensors.