



HAL
open science

Démonstrateurs des potentialités applicatives des clustomésogènes

Marianne Prévôt

► **To cite this version:**

Marianne Prévôt. Démonstrateurs des potentialités applicatives des clustomésogènes. Matériaux. Université de Rennes, 2014. Français. NNT : 2014REN1S164 . tel-01174195

HAL Id: tel-01174195

<https://theses.hal.science/tel-01174195>

Submitted on 8 Jul 2015

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.



THÈSE / UNIVERSITÉ DE RENNES 1
sous le sceau de l'Université Européenne de Bretagne

pour le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1

Mention : Sciences Des Matériaux

Ecole doctorale Sciences De La Matière

présentée par

Marianne Prévôt

préparée à l'unité de recherche UMR CNRS 6226-ISCR

Institut des Sciences Chimiques de Rennes
Chimie du Solide et Matériaux

Démonstrateurs
des potentialités
applicatives
des clustomésogènes

**Thèse soutenue à Rennes
le 18 décembre 2014**

devant le jury composé de :

Pascale Jolinat

Maître de Conférence, Université Paul Sabatier, Toulouse / rapporteur

Sylvie Ferlay

Professeur, Université de Strasbourg / rapporteur

Laurence Vignau

Professeur, ENSCBP, Bordeaux / examinateur

Jean-Luc Duvail

Professeur, Université de Nantes / examinateur

Laurent Dupont

Professeur, Telecom Bretagne / examinateur

Emmanuel Jacques

Maître de Conférence, Université de Rennes 1 / co-encadrant de thèse

Hervé Folliot

Professeur, INSA de Rennes / directeur de thèse

Yann Molard

Maître de Conférence, Université de Rennes 1 / co-directeur de thèse

«Passe ton bac d'abord !»

Mes parents

que j'aime

Remerciements

Ce manuscrit achève trois belles années de riches et intenses rencontres et expériences scientifiques. Cette thèse réunissait 4 laboratoires bretons : l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes (Équipe CSM), le laboratoire Foton de l'INSA de Rennes, l'Institut d'Électronique et des Télécommunications de Rennes (Équipe Microélectronique) et le département Optique de Telecom Bretagne de Brest. Cette thèse est donc avant tout le fruit d'un travail collectif et collaboratif. Une fois n'est pas coutume, à l'heure d'écrire ces lignes, je ne crains pas la page blanche.

Je souhaite remercier tous les gens rencontrés au cours de ces trois ans pour leur contribution directe ou indirecte et leur soutien.

Je tiens d'abord à faire part de ma profonde reconnaissance à mes directeurs de thèse, Yann Molard, Hervé Folliot et Emmanuel Jacques, pour leur bienveillance et leur patience. Yann, je t'ai énormément sollicité et tu as répondu toujours présent. Merci, sincèrement merci. Quel chemin j'ai parcouru avec toi (scientifique et administratif)! Hervé, merci d'avoir accepté d'être mon co-directeur de thèse et merci de m'avoir fait confiance. Emmanuel, je te remercie de m'avoir ouvert les portes de l'IETR. J'ai beaucoup appris auprès de toi.

Merci à Pascale Jolinat et Sylvie Ferlay d'avoir pris soin de rapporter ma thèse. Merci à Laurence Vignau, Jean-Luc Duvail et Laurent Dupont d'avoir accepté de faire partie de mon jury.

En tant qu'ingénieure dans un premier temps puis doctorante, j'ai été accueillie avec la bienveillance des directeurs d'équipe, à savoir Maryline Guilloux-Viry, Alain Le Corre puis Olivier Durand et Tayeb Mohammed-Brahim. Merci à Jean-Louis de Bougrenet de la Tocnaye de m'avoir reçue au département Optique de Telecom Bretagne. J'ai rencontré une équipe administrative qui a tout fait pour me simplifier la vie et me secourir en toutes circonstances : un grand merci à Nathalie Troalic, Cathy Queffelec, Alexandrine Le Saint et Nathalie Collin. Le même accueil m'a été réservé à Brest : un merci chaleureux à Jennifer Romer pour sa gentillesse. Et si «on ne passe pas à Brest, mais on y vient», j'y retournerai avec grand plaisir!

Un grand merci à tous les membres de l'ANR Clustomesogen.

Merci au groupe Cluster et en particulier à Stéphane Cordier pour la synthèse des

clusters, ses conseils avisés et sa relecture du manuscrit. Merci à Maria Amela-Cortes de m'avoir initiée à la synthèse des composés hybrides. Je t'ai souvent volé du temps avec mes questions et pourtant, tu as toujours pris le temps de me répondre et de m'assister dans les manipulations. Merci beaucoup pour ta patience et ta gentillesse. Merci à Serge Paofai.

Je remercie le Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry de Novosibirsk pour la synthèse des clusters de rhénium.

Je remercie la plateforme Nano-Rennes et en particulier Cyril Paranthoën, Karine Tavernier, Julie Stervinou et Olivier de Sagazan. Un grand merci à Karine et Julie de m'avoir enseigné les techniques de salle blanche. J'ai passé de très bons moments à apprendre à vos côtés.

J'ai passé quelques semaines au département optique de Telecom Bretagne. Je voudrais remercier très chaleureusement Laurent Dupont pour sa confiance. Merci à Maïna Sinou de m'avoir initiée à la fabrication des cellules à cristaux liquides. Merci Suman Kaylan Manna pour tout le temps que tu as passé avec moi à faire fonctionner ces cellules. Et merci à tout le département pour son accueil et sa gentillesse.

Merci à l'équipe CTI de l'ISCR pour les calculs théoriques et en particulier à Karine Costuas que j'ai dérangé jusqu'à la dernière minute de rédaction et qui m'a toujours reçue avec un grand sourire.

J'ai sollicité de nombreuses aides au laboratoire. Que soient remerciés chaleureusement Franck Camerel de l'équipe MaCSE pour m'avoir donné accès libre au microscope et à la DSC, Jean-Philippe Burin pour les mesures de photocourant, Yves Bouffort pour la fabrication de pièces mécaniques, Maxime Harnois et Sarah Bebiche pour la prise en main de l'appareillage de l'IETR, Yoan Léger pour la caractérisation optique, Thomas Quinci pour les mesures AFM, Cristelle Mériadec et Franck Artzner de l'IPR pour les mesures SAXS, Thomas Batte pour ses connaissances en matériaux, Mickaël Coqueux, Julien Lapeyre, Anthony Rambaud, Valérie Le Cam et Thierry Guizouarn mais aussi toute l'équipe du CMEBA et du CRMPO.

Je remercie vivement Mathieu Perrin d'avoir passé plusieurs après-midis à comprendre mes erreurs sous Latex. Je n'aurais jamais réussi à produire ce manuscrit en l'état sans toi. Merci aussi pour les discussions que nous avons eues autour des propriétés optiques des clustomésogènes.

J'ai partagé plusieurs bureaux pendant ces trois ans et je garde de riches souvenirs de chacune des cohabitations. Dans le bureau des thésards du laboratoire Foton, j'ai beaucoup discuté (oui Hervé, je dois te dire que j'ai beaucoup discuté) de l'histoire et de la géographie de la Chine avec Yu et du Liban avec Kamil. J'ai aussi connu Samy, mon ami Samy. J'ai passé les deux dernières années de ma thèse entre le laboratoire Foton -en compagnie de Rozenn-, l'ISCR -partageant tour à tour le bureau avec Marian, Aurore, Susanta, Viorel et Malo- et enfin l'IETR -dans le bureau d'Olivier-. Rozenn, je voudrais particulièrement te remercier pour le temps et l'énergie que tu m'as consacrés. Notre cohabitation prend

fin- et comme tu peux le voir j'ai du mal à plier bagage - mais j'espère que notre amitié n'en souffrira pas. Merci à Marian d'avoir partagé ses cafés du matin avec moi, à Aurore pour sa gentillesse, à Susanta et Viorel et enfin à Malo de prendre la suite de ma thèse. Olivier, on avait eu raison de me prévenir qu'en partageant ton bureau je m'exposais à une cohabitation détonante. Détonante ça oui elle l'a été mais aussi et surtout passionnante! Merci beaucoup pour cela.

De façon plus générale, je souhaiterais remercier l'ensemble du personnel des 4 laboratoires qui m'ont accueillie. Merci à Maud de m'avoir permis de participer à la fête de la science deux années de suite et à Jérôme d'avoir partagé ces moments avec moi. Merci aux doctorants de leur sympathie. Merci à l'équipe du midi de l'INSA de faire de la pause-déjeuner une plaisante récréation.

J'ai passé un moment inoubliable aux Doctoriales. Je souhaite donc remercier les membres de l'organisation et en particulier Joanna Robic, Matthieu Denize, Julien Le Bonheur et Valérie Le Cann pour tous les bons moments passés à leurs côtés. Durant cette formation, j'ai eu la chance de rencontrer des personnes dont l'amitié m'est chère aujourd'hui. Je pense en particulier à Aurélie, David et Donovan qui ont adouci ma dernière année de thèse.

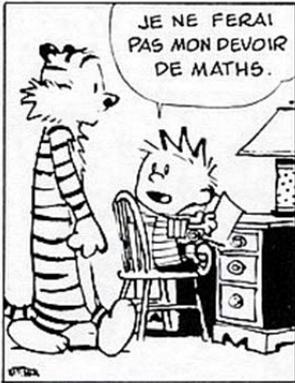
À l'origine, je n'étais venue que pour mon stage de fin d'étude mais c'est finalement 3 années et demie que j'ai passées à Rennes. Et aujourd'hui il m'est très difficile d'imaginer mon quotidien sans les rennais et en particulier Aurélie, Yves, François, Dévina, Typhaine, Laurent, John, Fanny, Jérémie, Romain, Guillaume et Dominique. J'aimerais remercier Antoine que j'ai connu la première semaine de mon arrivée à Rennes. D'un collègue de Lucien, tu es devenu un ami puis un cousin de 2^{ème} génération et finalement DJ à mon mariage. Tu manques à Rennes et à ses bars.

Merci à mes parents pour leur soutien de cathédrale et leur amour. Merci à mon frère d'aimer autant sa sœur.

Merci à mes amis d'avoir tenu bon la traversée de cette thèse et de m'avoir encouragée. Merci aux gourinois : Barbara et Séb ; aux parisiens : Ariadna, Caroline, Cédric, Chloé, Coralie, Damien, Delphine, François, Jessica, Joan, Kevin, Louis, Marie P., Marie S., Sarah, Sylvain ; aux lillois : Florian et Gaspard ; à Pierre ; à Hugo. Je vous aime.

Merci à Lucien d'avoir mis chaque jour de la rédaction des fleurs sur mon bureau et d'avoir partagé tous ces moments.

Un grand merci encore à tous. Bien que cette page en compte 42, c'est mille mercis qui vous reviennent.



REGARDE CES PROBLÈMES IRRÉSOLUS. LES NOMBRES S'AFFRONTENT EN UN COMBAT À MORT, L'UN D'EUX VA ÊTRE SOUSTRAIT, MAIS POURQUOI? COMMENT? QUE RESTE-T-IL DE LUI?



Table des matières

Introduction générale	1
1 Clustomésogènes : cristaux liquides à cœur luminescent	5
1. Clusters de motif $[M_6L_{14}]^{n-}$	6
1.1. Synthèse des clusters de motif $[M_6L_{14}]^{n-}$	7
1.2. Principe de la luminescence	9
1.3. Structure électronique des clusters de motif $[M_6L_{14}]^{n-}$	14
1.4. Caractéristiques des propriétés optiques des motifs $[Mo_6L_{14}]^{2-}$	16
1.5. Vers une compréhension des états électroniques mis en jeu	21
1.6. Champs d'applications des clusters de motif $[Mo_6L_{14}]^{2-}$	22
2. Cristaux liquides	27
2.1. Historique	27
2.2. La classification moderne des cristaux liquides	29
2.3. Mésophases calamitiques : morphologie, propriétés optiques et électriques	33
3. Intérêt et propriétés des clustomésogènes	35
3.1. Histoire - Contexte	35
3.2. Stratégie cristal liquide	35
3.3. Applications des clustomésogènes	40
4. Conclusion	41
2 Synthèse et caractérisation des clustomésogènes	43
1. Conception du matériau hybride : une procédure en plusieurs étapes	44
1.1. Synthèse des ligands organiques pro-mésogéniques et synthèse des clusters	44
1.2. Choix, synthèse et fonctionnalisation des clusters par approche ionique	47
2. Caractérisations des sels d'ammonium et des clustomésogènes	55
2.1. Caractérisation analytique	55
2.2. Caractérisation des propriétés mésogéniques : DSC, POM, SAXS	60
2.3. Caractérisation des propriétés de luminescence	67
2.4. Vers une compréhension du processus guidant la luminescence	78
2.5. Bilan	84

3	Dispositif photoluminescent électro-commutable	85
1.	Intégration des clustomésogènes dans une matrice Clcom	86
1.1.	Choix des cristaux liquides commerciaux et des clustomésogènes	86
1.2.	Choix des mélanges {clustomésogène : CLcom}	92
1.3.	Caractéristiques des mélanges obtenus	92
2.	Intégration des mélanges {Clustomésogènes :CLcom} nématiques dans une cellule à cristaux liquides	102
2.1.	Couplage de l'orientation des molécules avec le champ électrique de commande	102
2.2.	Fabrication des cellules à cristaux liquides	106
2.3.	Caractérisation électro-optique des cellules à cristaux liquides contenant des clustomésogènes	109
3.	Conclusion	120
4	Diode Électroluminescente Hybride	121
1.	Mécanismes internes des HLEDs	122
1.1.	Jonction métal/semiconducteur hybride	122
1.2.	Injection de charges	128
1.3.	Transport de charges électriques	130
1.4.	Recombinaison	131
1.5.	Rendement quantique d'électroluminescence	131
2.	Vers une HLED à base de clustomésogènes	132
2.1.	Structure d'approche	132
2.2.	Dépôts des différentes couches et caractérisation de ces dépôts	135
2.3.	Résultats d'électroluminescence	141
2.4.	Conclusion et perspectives	143
	Conclusions et Perspectives	145
	Partie expérimentale	147
	Annexe 1 : Techniques expérimentales	161
	Liste des Figures	180
	Liste des Tableaux	182
	Bibliographie	207

Nomenclature

%m	Pourcentage massique
CB	Cyanobiphényl
CBP	4,4'-Bis(N-carbazolyl)-1,1'-biphenyl
CL	Cristal liquide
CLcom	Cristal liquide commercial
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage
E_F	Niveau de Fermi
EDS	Analyse dispersive en énergie
EL	Électroluminescence
HLED	Diode électroluminescence hybride
HOMO	Niveau haut de la bande de valence
ILC	Cristal liquide ionique
ISA	Auto-assemblage ionique
ITO	Oxyde d'indium et d'étain
LCD	Écran à cristaux liquides
LMCT	Transfert de charge des ligands vers des centres métalliques
LSC	Concentrateur solaire luminescent
LUMO	Niveau bas de la bande de conduction
MEB	Microscopie électronique à balayage
MH	Matériau hybride
MI	Matériaux inorganiques
MLCT	Transfert de charge des centres métalliques vers les ligands
MLT	Transitions localisées sur les centres métalliques
N	Nématique

NPs	Nanoparticules
NV	Niveau du vide
O-I	Organique-Inorganique
OF	Orbitales frontières
OM	Orbitale moléculaire
PEDOT :PSS	Poly(3,4-éthylènedioxythiophène)poly(styrène sulfonate)
PL	Photoluminescence
POM	Microscopie optique polarisée
PVA	Polyvinylalcool
RMN	Résonance magnétique nucléaire
SAXS	Diffraction des rayons X aux petits angles
SCH	Semiconducteur hybride
SCLC	Courant limité par la charge espace
Sm	Smectique
TCLC	Courant limité par les pièges
Tg	Température de transition vitreuse
TN	Nématique twisté
VEC	Nombre d'électrons localisés dans les OM liantes à caractère métal-métal des clusters
ZCE	Zone de charge d'espace

Introduction

À l'ère de la Toile numérique, des myriades d'écrans, des publicités électriques et des lumières de la ville et à l'heure de la conscience écologique émerge un besoin croissant de luminophores moins chers, plus stables et à faible impact environnemental. De nos jours, les luminophores les plus utilisés sont l'iridium ou le platine. La modification de leur sphère de coordination permet d'accorder leur luminescence sur toute la gamme du visible. Néanmoins, leurs propriétés sont très dépendantes de leur environnement puisqu'une légère modification de cette sphère entraîne des changements drastiques dans la couleur et/ou l'efficacité d'émission. Cette caractéristique les rend difficilement contrôlables dans des structures complexes à empilements type LED. Du reste, ces matériaux apparaissent très coûteux. Une deuxième catégorie de luminophores met en jeu des terres rares. Haute-ment stratégiques, ces matières ont la particularité d'être à 95% extraites en Chine, ce qui les rend de fait rares et chères. De plus, ces émetteurs font face à des difficultés majeures à savoir une faible capacité d'absorption et des efficacités réduites.

Comme alternative aux émetteurs rouges actuels, nous proposons l'étude de nouveaux nanocomposés hybrides, les clustomésogènes, contenant des clusters de métaux de transition octaédriques dispersés dans une matrice cristal liquide. Cette étude consiste en la mise au point de deux prototypes : une diode électroluminescente et un système électrocommutable type LCD. La mise au point, pour l'éclairage, d'une diode électroluminescente contenant des clustomésogènes suscite notamment l'intérêt des constructeurs automobiles, en particulier pour les phares arrières de voiture pour lesquels le rendu lumineux de ces nanomatériaux hydrides s'avère particulièrement adapté. Ce même type de dispositif trouve sa place dans le développement d'écrans flexibles imprimables par imprimante jet d'encre faisant potentiellement de chaque surface un support d'affichage. Le développement très rapide des technologies LCD induit de fortes demandes de matériaux à propriétés cristal-liquide. En particulier, le marché des écrans plats requiert l'utilisation de composés luminescents efficaces permettant de réduire la consommation des dispositifs et ainsi de répondre à la demande grandissante d'écrans «verts».

Les clusters sont des agrégats de dimensions finies d'atomes métalliques reliés entre eux par des liaisons métal-métal [1]. Ces agrégats métalliques sont associés à différents types de ligands pour former des motifs de taille nanométrique. La chimie des clusters d'éléments

de transition est développée à Rennes depuis les années 1970 [2]. Pendant longtemps, cette recherche a été centrée sur la formation de structures de bandes au sein des clusters, *via* la condensation des motifs par les métaux ou les ligands, pour constituer des structures de transport [3]. Mais dans les années 1980, les phases de motifs isolés, donnant lieu à des motifs chargés, ont révélé des propriétés optiques dans le proche infrarouge dont l'efficacité et les temps de vie de luminescence figuraient parmi les plus élevés des espèces de même nature [4, 5]. Depuis lors, des rendements quantiques atteignant l'unité ont été rapportés sur des dérivés fluorés de cluster octaédrique de molybdène [6].

Ces clusters anioniques sont obtenus par synthèse à l'état solide et à haute température sous forme de poudre. Leur caractère céramique doit être compensé par une fonctionnalisation avec des entités organiques si l'on veut pouvoir les mettre en forme facilement et contrôler la structuration du matériau résultant à l'échelle nanométrique. Il existe différentes voies permettant d'assembler des nanocomposés en une structure organisée. Parmi elles, la stratégie hybride cristal-liquide émerge dans les nanosciences comme une solution pratique pour mettre en forme les matériaux inorganiques (MI) [7]. Elle permet de combiner les propriétés physiques intrinsèques des MI aux propriétés d'auto-assemblage des cristaux liquides pour générer de nouvelles propriétés dues à des effets coopératifs organiques-inorganiques et inorganiques-inorganiques.

La forme octaédrique des clusters métalliques leur permet d'être considérés comme des objets sphériques (de diamètre proche de 1.2 nm). Leur intégration dans une matrice cristal liquide apparaît de ce fait très difficile, car leur isotropie ne favorise pas de géométrie particulière (cylindrique ou discotique). Différentes voies sont développées au laboratoire pour associer au cœur métallique des propriétés cristal-liquides parmi lesquelles l'approche ionique qui tire profit du caractère anionique des clusters pour les associés, grâce à des interactions électrostatiques avec des cations organiques pro-mésogéniques. Grâce à cette technique, des clustomésogènes aux géométries particulières (avec un ou plusieurs ordres d'orientation et/ou de position) peuvent être décrits.

Du point de vue « étude de nouveaux matériaux », l'objectif de cette thèse est de contrôler les propriétés mésomorphes (*i.e.* à caractère cristal liquide) des matériaux hybrides afin d'observer des mésophases sur de larges gammes de température incluant la température ambiante. Dans certains cas, nous tirerons parti de la miscibilité des clustomésogènes avec des cristaux liquides commerciaux. Du point de vue « étude des propriétés optiques », nous devons nous assurer que l'association de ligands organiques pro-mésogéniques avec les clusters métalliques ne dégrade pas leurs propriétés de luminescence. Il s'agit alors d'étudier l'effet de la nanostructuration du matériau sur ses propriétés optiques. L'objectif de ces études est de rendre les clustomésogènes exploitables dans des procédés de diodes électroluminescentes ou encore dans des cellules à cristaux liquides (rendant les clustomésogènes activables électro-optiquement) et d'en tester les premières propriétés.

Ce travail est divisé en quatre chapitres :

- le premier chapitre présente le contexte général dans lequel se situe ce travail. Après une présentation des clusters octaédriques de métaux de transition et de leurs propriétés optiques, l'aspect cristal liquide est développé de façon succincte. Il fait ensuite l'objet d'un état de l'art présentant notre point de vue sur la connaissance actuelle liée à la physico-chimie des films hybrides et en particulier ceux mettant en jeu des cœurs métalliques nanométriques et des cristaux liquides.
- le deuxième chapitre introduit la stratégie hybride cristal-liquide choisie pour organiser les MI. À ce titre, nous décrirons la synthèse des molécules organiques ciblées et leur association aux cœurs métalliques. Nous discuterons de l'influence de la taille des clusters sur l'auto-organisation du matériau. La deuxième partie est entièrement consacrée à la caractérisation des hybrides obtenus par l'étude de leurs propriétés analytiques, mésomorphes et optiques.
- le troisième chapitre porte sur l'intégration des matériaux hybrides dans des cellules électro-optiques. Dans un premier temps, nous discutons de l'intérêt d'incorporer les clustomésogènes dans une matrice de cristaux liquides commerciaux et nous caractérisons les mélanges obtenus. Nous détaillons ensuite les grandeurs mises en jeu lors de l'application d'un champ électrique sur les molécules mésomorphes avant d'appliquer le cas aux clustomésogènes. Nous terminons par l'étude d'un prototype fonctionnel de la technologie des cristaux liquides luminescents.
- le quatrième chapitre achève nos travaux par une perspective de réalisation de LED hybride avec les clustomésogènes. Une description succincte des modèles d'injection électrique dans une structure empilée permet de déterminer le choix des matériaux pour la fabrication d'une HLED. Les résultats obtenus sur les premières géométries HLED sont exposés.

Chapitre 1

Clustomésogènes : cristaux liquides à cœur luminescent

Dans le terme «clustomésogène», le préfixe «clusto-» fait référence au cluster inorganique de métaux de transition, dont les propriétés de luminescence feront l'objet de la première partie de ce chapitre. Le suffixe «-mésogène» souligne le caractère mésomorphe ou autrement dit «cristal liquide» des molécules. Les propriétés de cet état de la matière seront énoncées en seconde partie. L'association des unités mésogéniques au cluster inorganique donne lieu à une nouvelle classe de matériaux hybrides [8] dont la description des applications envisagées achèvera ce premier chapitre.

Sommaire

1.	Clusters de motif $[M_6L_{14}]^{n-}$	6
1.1.	Synthèse des clusters de motif $[M_6L_{14}]^{n-}$	7
1.2.	Principe de la luminescence	9
1.3.	Structure électronique des clusters de motif $[M_6L_{14}]^{n-}$	14
1.4.	Caractéristiques des propriétés optiques des motifs $[Mo_6L_{14}]^{2-}$	16
1.5.	Vers une compréhension des états électroniques mis en jeu	21
1.6.	Champs d'applications des clusters de motif $[Mo_6L_{14}]^{2-}$	22
2.	Cristaux liquides	27
2.1.	Historique	27
2.2.	La classification moderne des cristaux liquides	29
2.3.	Mésophases calamitiques : morphologie, propriétés optiques et électriques	33
3.	Intérêt et propriétés des clustomésogènes	35
3.1.	Histoire - Contexte	35
3.2.	Stratégie cristal liquide	35
3.3.	Applications des clustomésogènes	40
4.	Conclusion	41

1. Clusters de motif $[M_6L_{14}]^{n-}$

Les «clusters» métalliques désignent, selon les termes de **F. A. Cotton**, des agrégats de dimensions finies d'atomes métalliques reliés entre eux par des liaisons métal-métal [1]. Ces agrégats métalliques sont liés à différents types de ligands pour former des motifs à clusters de tailles nanométriques. L'architecture de ces motifs est gouvernée par la nature et le nombre de métaux et de ligands mis en jeu. Ainsi, il existe des clusters de différentes nucléarités. La figure 1.1 représente des clusters de géométrie linéaire, triangulaire et tétraédrique, obtenus à partir de deux [9], trois [10–13] et quatre atomes métalliques [14, 15] respectivement. Les propriétés des clusters dépendent du métal et du nombre d'électrons de valence par cluster ainsi que de la nature des ligands entourant le cœur métallique [16]. Dès les années 1980, **T. C. Zietlow *et al.*** mettaient en lumière les propriétés optiques des dimères $Mo_2X_4(PMe_3)_4$ ¹ et des hexamères $[(Mo_6X_8)X_6]^{2-}$ avec ($X = Cl, Br, I$) [17]. Cependant, **J. San Filippo** a montré que les dimères $Mo_2X_4(PMe_3)_4$ s'oxydaient facilement à l'air et perdaient ainsi leurs propriétés de luminescence. La géométrie octaédrique, qui est au cœur de ce travail de thèse, possède des propriétés de luminescence remarquables, que nous nous attacherons à développer au fil de ce chapitre, et une très bonne stabilité à l'air [4, 5].

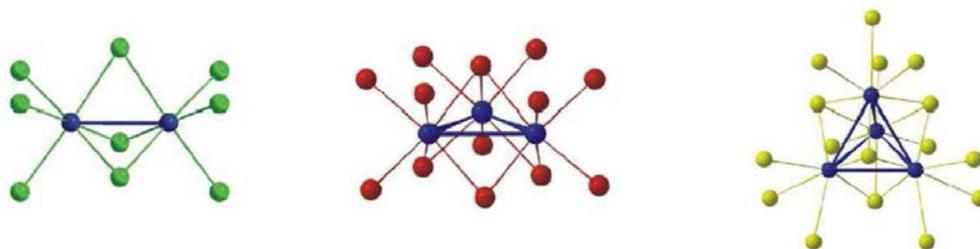
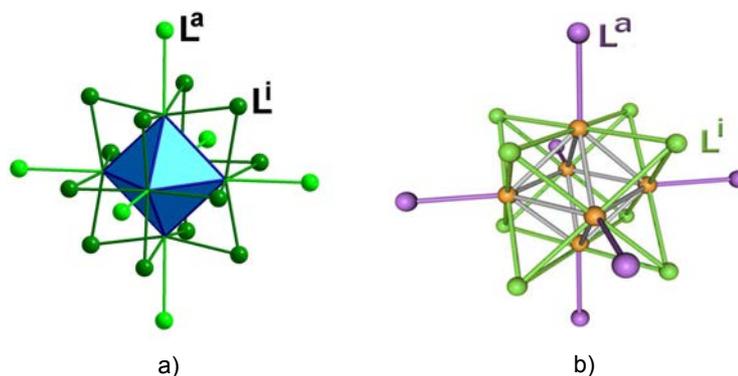


FIGURE 1.1 – Illustration schématique de géométrie de clusters linéaire, triangulaire ou tétraédrique (de gauche à droite). Les atomes métalliques sont représentés en bleu et les ligands non métalliques en vert, rouge ou jaune.

Les briques élémentaires dans la chimie des clusters octaédriques sont les configurations $[M_6L_{18}]^{n-}$ et $[M_6L_{14}]^{n-}$, représentée en figure 1.2, M désignant le métal, L le ligand et n la charge du cluster (qui sera détaillée ultérieurement) [19]. Parmi elles, seules celles comprenant 14 ligands présentent des propriétés de luminescence aux caractéristiques notables. Par conséquent, dans la suite de ce travail, nous ne discuterons que des motifs de type $[M_6L_{14}]^{n-}$. Dans cette configuration, les cœurs métalliques M_6 sont liés à 14 ligands. Selon la notation de **H. Schäfer *et al.***, parmi ces 14 ligands, 8 sont dits «inners», notés L^i et coiffent les faces de l'octaèdre métallique et 6 sont dits «apicaux», notés L^a et se trouvent en position terminale [20]. La configuration $[M_6L_{14}]^{n-}$, qui sous-entend donc $[M_6L_8^iL_6^a]^{n-}$, est présentée en figure 1.2 b). Cet édifice se retrouve dans de nombreux composés dont les

1. P représente ici le phosphore et Me le méthyl

FIGURE 1.2 – Cluster octaédrique de motif : a) $[M_6L_{18}]^{n-}$ et b) $[M_6L_{14}]^{n-}$.

propriétés physico-chimiques dépendent :

- de la nature des atomes formant le cœur métallique ; dans le cas des clusters octaédriques, les atomes métalliques peuvent être du molybdène (Mo), du rhénium (Re) ou encore du tungstène (W),
- de la nature des ligands associés à cette architecture métallique ; les ligands inneres sont des halogènes ou des chalcogènes et il existe une très large gamme de donneurs apicaux, allant d'un groupement cyano à un atome halogène, en passant par des groupements fluorés, organiques anioniques ou neutres,
- de la concentration en électrons de valence, c'est-à-dire du nombre d'électrons disponibles pour les liaisons métal-métal.

Ce travail de thèse est articulé principalement autour des clusters octaédriques de molybdène de motif $[Mo_6L_{14}]^{n-}$ du fait de leurs caractéristiques de luminescence, de leur facilité de synthèse et leur coût au regard des clusters octaédriques de rhénium [21] ou de tungstène [22].

1.1. Synthèse des clusters de motif $[M_6L_{14}]^{n-}$

La liaison covalente $M-L^i$ et les répulsions L^i/L^a impliquent une distance métal-ligand $M-L^i$ plus courte que celle $M-L^a$, faisant du cœur $\{M_6L_8\}^{n+}$ un ensemble rigide. Les 6 ligands apicaux liés ioniquement au cluster de cœur $\{M_6L_8\}^{n+}$ sont labiles et peuvent être remplacés, en solution, par des entités organiques sans que le cœur métallique n'en soit affecté. De cette façon, les clusters peuvent être fonctionnalisés et les hybrides résultant combinent à la fois les propriétés des clusters inorganiques et celles de ligands organiques spécifiques ou bénéficient d'effets de synergie entre les parties organiques et inorganiques pour générer de nouvelles propriétés [23].

Depuis la découverte des phases de Chevrel² dans les années 1970 [2], l'équipe CSM a développé un savoir-faire important sur la chimie, la cristallographie et l'étude des propriétés physiques des clusters de métaux de transition. Les motifs $[Mo_6X_{14}]^{2-}$, avec $X = Cl, Br$ ou I sont préparés par chimie du solide à haute température ($> 600\text{ }^\circ\text{C}$) avec des éléments

² Supraconduction à haute température

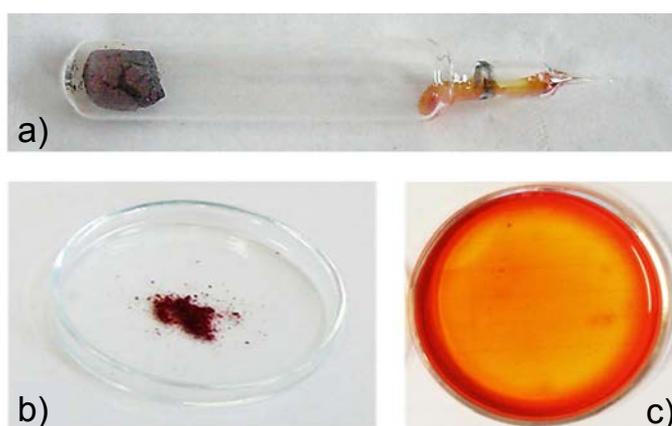


FIGURE 1.3 – a) Tube réactionnel après chauffage du CsI et du MoI_2 , à $700\text{ }^\circ\text{C}$, pendant 3 jours. b) Le composé est obtenu sous forme de poudre; c) il peut être solubilisé dans certains solvants organiques classiques, comme l'acétone.

de transition 4d et 5d associés à des halogènes ou des chalcogènes puis passés en solution hydroalcoolique et enfin organique pour la préparation d'assemblages moléculaires et de matériaux hybrides. Ainsi, les composés inorganiques ternaires de type $Cs_2Mo_6X_{14}$ sont obtenus *via* un intermédiaire Mo_6X_{12} , de formule développée $Mo_6X_8^iX_{4/2}^{a-a}X_2^a$. Par exemple, le $Cs_2Mo_6I_{14}$ est synthétisé en chauffant un mélange stœchiométrique de molybdène et de I_2 , à $700\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 4 jours, dans un tube de silice scellé sous vide (figure 1.3 a) [24]. Dans cette configuration, les clusters sont condensés par l'intermédiaire de ponts apicaux, notés X^{a-a} . Ils partagent chacun deux ligands apicaux avec leurs voisins. Ces ponts induisent une très faible solubilité du matériau. Le chauffage d'un mélange stœchiométrique de cet intermédiaire avec l'halogénure de césium correspondant conduit à une excision de ces ponts et à la formation d'unités discrètes $[Mo_6X_8^iX_6^a]^{n-}$. Les sels $Cs_2Mo_6X_{14}$ obtenus (figure 1.3 b)) présentent une solubilité dans certains solvants organiques (figure 1.3 c)). Les unités discrètes $[Mo_6X_8^iX_6^a]^{n-}$ deviennent donc des nano-objets manipulables. Par chimie moléculaire, il est possible de leur ajouter des unités organiques fonctionnelles [25] pour obtenir des briques élémentaires utilisables dans la formation d'architectures supramoléculaires [23, 26–29], de réseaux polymériques [30–32] ou encore de nanomatériaux. Au laboratoire, l'aspect nanomatériaux a été fortement développé ces dernières années, par l'incorporation ou adsorption de clusters de métaux de transition dans des billes de SiO_2 [33, 34] ou des nanocristaux de ZnO [35] respectivement, par greffage sur des surfaces de silicium [36] et par intégration des clusters dans des polymères organiques [37, 38].

L'ensemble $[M_6L_8^iL_6^a]^{n-}$ forme un motif nanométrique anionique dont la charge est compensée initialement par un cation inorganique. La charge anionique des clusters octaédrique varie entre 2^- et 7^- suivant le métal et les ligands inners et apicaux utilisés au cours de la synthèse. Par exemple les motifs $[Mo_6L_{14}]^{2-}$ (avec $L = Cl, Br, I$) sont bi-anioniques [39] tandis que le motif $[Mo_6Se_8CN_6]^{7-}$ est hepta-anionique [15], [40]. Les charges intermédiaires 3^- et 4^- sont accessibles *via* les clusters de type $[Re_6Se_8CN_6]^{n-}$. Nous verrons, dans

la suite, l'importance de la charge anionique dans le développement de matériaux hybrides fonctionnels.

La charge des motifs anioniques $[M_6L_8L_6^a]^{n-}$ peut être contre-balançée par des cations tétrabutylammonium (noté ci-après $(n\text{-Bu}_4\text{N})^+$) où Bu représente la chaîne $-(\text{CH}_2)_3\text{-CH}_3$. Les composés $(n\text{-Bu}_4\text{N})_n[M_6L_8L_6^a]$ sont obtenus par métathèse cationique, c'est-à-dire par échange de cations en solution. Ils présentent une meilleure solubilité dans les solvants organiques que les motifs respectifs dont la charge est contre-balançée par des cations inorganiques Cs^+ [41]. Ils peuvent servir de précurseurs pour le greffage de ligands organiques exclusivement solubles en milieu organique comme dans le dichlorométhane ou le tétrahydrofurane et conduisent à des dérivés hexasubstitués [23, 42]. Par exemple, à partir du cluster $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{Br}_{14}]$, D. Méry *et al.* ont synthétisé l'intermédiaire $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2\text{-}[\text{Mo}_6\text{Br}_8(\text{CF}_3\text{SO}_3)_6]$ permettant le greffage de six ligands pyridiniques par substitution des six ligands triflates situés en position apicale [42].

Les clusters de motif $[M_6L_{14}]^{n-}$ sont luminescents. Cette émission peut être contrôlée par le courant électrique en solide ou la lumière en solution et en solide. On parle alors respectivement d'électroluminescence (EL) et de photoluminescence (PL). L'étendue de ces phénomènes peut être théoriquement décrite à partir du diagramme d'orbitales moléculaires (OM) et des spectres électroniques. Dans cette perspective, notre démarche consistera à exposer ces différents aspects dans le cas particulier des clusters de molybdène de motif $[M_6L_{14}]^{n-}$. Nous exposerons ici les caractéristiques de luminescence des motifs $[M_6L_{14}]^{n-}$ relevées dans la littérature. Ces données constitueront une base qui sera complétée par nos résultats expérimentaux, présentés dans le chapitre 2. Cependant, nous verrons par la suite que, bien que les clusters de métaux de transition octaédriques à faces coiffées aient fait l'objet de nombreuses études théoriques, il est encore difficile aujourd'hui de percer leur mystère.

1.2. Principe de la luminescence

La luminescence vient du terme latin *lumen* signifiant la lumière. Cette expression a été introduite en 1888, par le physicien allemand Eilhardt Wiedemann, pour désigner tous les phénomènes lumineux «froids», c'est-à-dire provoqués par une excitation autre que la chaleur [43]. Les luminophores (que l'on appelle aussi phosphores, par analogie à la terminaison anglo-saxonne) sont des matériaux qui ont comme principale propriété celle d'émettre de la lumière visible après qu'ils aient absorbé de l'énergie fournie par une source excitatrice. En tant qu'émetteurs rouges, les clusters sont des luminophores.

Un préfixe peut être ajouté pour spécifier la façon dont l'énergie est fournie aux atomes. Parallèlement à la photoluminescence, où l'émission de lumière est obtenue à partir d'un matériau actif à la suite d'une absorption de photons et d'une relaxation radiative d'un état excité, l'électroluminescence est une émission de lumière non thermique résultant de l'application d'un champ électrique. C'est la recombinaison de porteurs de charges de

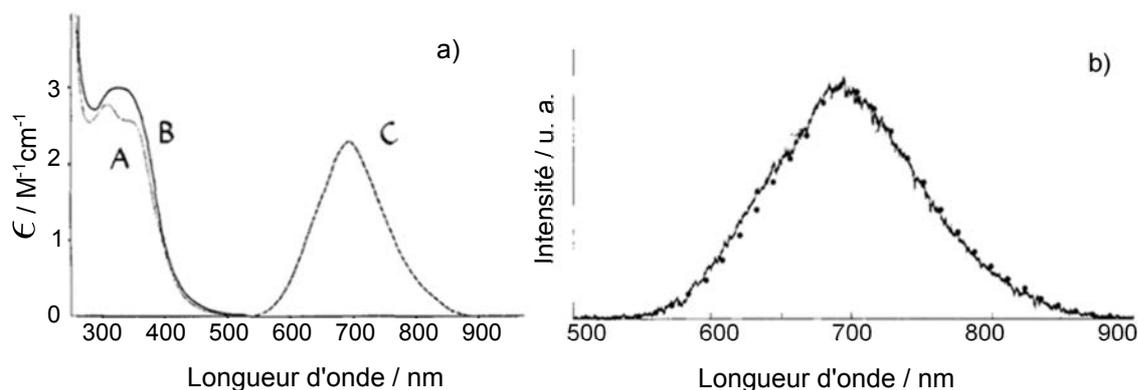


FIGURE 1.4 – a) Spectres électroniques du $[Mo_6Cl_{14}]^{2-}$. Absorption (A) $(NH_4)_2[Mo_6Cl_{14}]$ dans 6M de HCl; (B) $(n-Bu_4N)_2[Mo_6Cl_{14}]$ dans CH_3CN . Emission non corrigée (C) en unités arbitraires, selon la référence [4]. b) Spectre d'électroluminescence du $(n-Bu_4N)_2[Mo_6Cl_{14}]$ dans l'acétonitrile à 298 K, selon la référence [44]. Les points noirs illustrent le spectre de photoluminescence dans l'acétonitrile obtenu à une excitation de 436 nm.

signes opposés, en l'occurrence des électrons et des trous, injectés dans le semiconducteur, en présence d'un circuit électrique externe, qui génère l'apparition de lumière. Les clusters octaédriques présentent des propriétés de photoluminescence et d'électroluminescence. Les premiers spectres électroniques enregistrés sur les clusters octaédriques sont reportés en figure 1.4. L'allure des spectres de PL et d'EL est sensiblement identique : les mêmes niveaux sont mis en jeu dans les deux processus. Les clusters de motif $[M_6L_{14}]^{n-}$ émettent dans une large gamme de longueur d'onde, de 650 nm à 850 nm à mi-hauteur, sans structuration apparente [4, 5]. Les complexes hexanucléaires de molybdène mettent en jeu des transitions d-d, qui, selon les règles de transition, sont normalement interdites. Nous verrons dans la suite qu'il existe toutefois une probabilité pour qu'elles aient lieu. Une description de ces règles s'impose et nous avons fait le choix didactique de travailler à partir du diagramme de Perrin-Jablonski simplifié, présenté en figure 1.5. Ce diagramme représente les états électroniques d'une molécule photoluminescente et les transitions entre ces états. L'axe vertical est en unité d'énergie et l'axe horizontal différencie les états selon leur multiplicité de spin.

1.2.1. Multiplicité de spin : états singulets/triplets

Après excitation, l'électron se retrouve sur un niveau d'énergie supérieur à l'état initial, qui conduit, selon les cas, à un état singulet ou triplet. Par définition, un état singulet correspond à la configuration où tous les électrons de spins opposés sont appariés alors que dans l'état triplet l'électron excité a un spin parallèle à l'électron avec lequel il était apparié à l'état fondamental. Ce principe est illustré en figure 1.6. Ainsi, le spin total des électrons de la molécule, que nous nommerons S par la suite, est nul dans l'état singulet et vaut 1 dans l'état triplet.

La multiplicité correspond à la dégénérescence des fonctions d'onde électroniques, c'est-à-dire au nombre de fonctions d'onde électroniques qui ne diffèrent que par l'orientation

de leur spin. Elle est donc fonction de la grandeur S par la relation résultant des règles de remplissage de Hund : $M=2S+1$. La multiplicité vaut 1 pour les états singulets et 3 pour les états triplets.

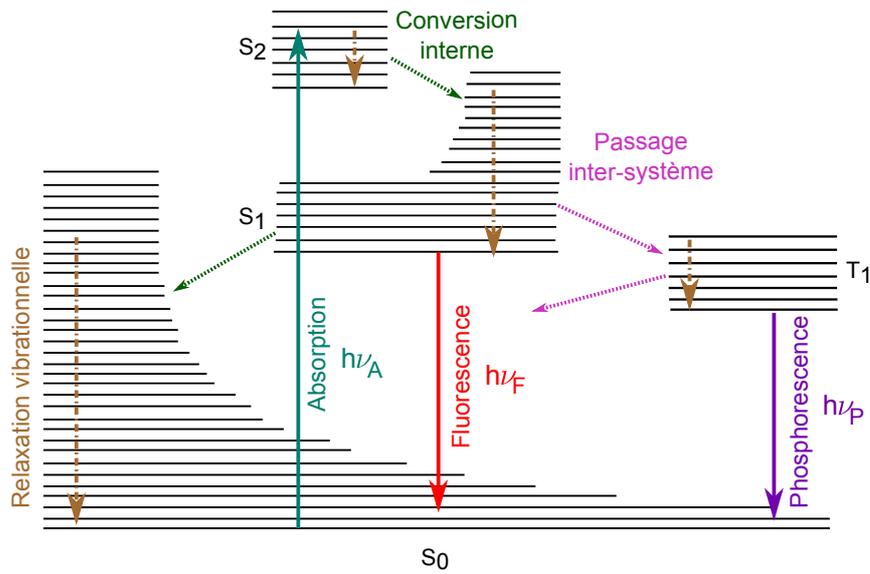


FIGURE 1.5 – Diagramme simplifié de Perrin-Jablonski. L'axe vertical représente l'énergie et l'axe horizontal différencie les états selon leur multiplicité de spin.

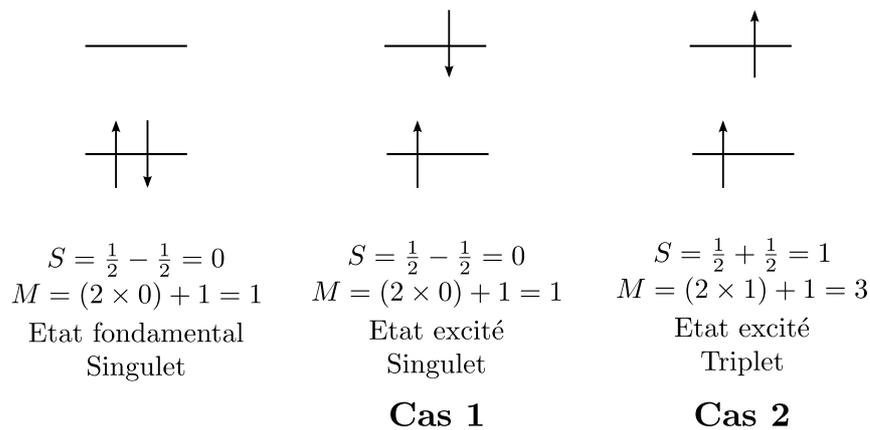


FIGURE 1.6 – Définitions des états singulets et triplets.

Sur le diagramme de Perrin-Jablonski, les états électroniques singulets sont notés S_0 , S_1 , S_2 , le 0 correspondant à l'état fondamental, le 1 au premier état excité et le 2 au deuxième état excité. T_1 représente le premier état triplet excité. Sur ce même diagramme, on repère deux types de flèches : les flèches pleines et celles en pointillés. Les premières correspondent aux phénomènes d'absorption ou d'émission de photons. Chaque émission ou absorption d'une quantité E d'énergie lumineuse par un luminophore est liée à la fréquence de cette lumière par la relation $E=h\nu$ (où h est la constante de Planck et ν la fréquence de la lumière). Les énergies $h\nu_A$, $h\nu_F$, $h\nu_P$ notées sur le diagramme de Perrin-Jablonski sont respectivement, dans l'ordre décroissant, celles du photon absorbé, du photon émis par fluorescence, du photon émis par phosphorescence. On appelle déplacement de Stokes, noté dans la suite $\Delta\lambda$, la différence de longueur d'onde entre les maxima d'excitation et d'émission. Les flèches en pointillés correspondent à des pertes énergétiques non radiatives. Ainsi, toutes les transitions ne sont pas radiatives. Les transitions obéissent à des règles dites de sélection. Mais une transition permise ne se solde pas nécessairement par une émission de lumière.

1.2.2. Transitions radiatives

Les propriétés optiques sont gouvernées par les lois de conservation (énergie, moment angulaire) :

- d'une part par l'écart énergétique entre les niveaux quantiques ; c'est cet écart qui conditionne les longueurs d'onde d'émission et d'absorption de la structure.
- d'autre part par les règles de sélection qui précisent les transitions permises entre les niveaux quantiques.

Transitions permises : règles de sélection - Dans l'approximation dipolaire électrique, certaines transitions entre états électroniques sont interdites :

- dans le cas des molécules centro-symétriques, la règle de Laporte impose que $\Delta l = \pm 1$, avec l le moment angulaire, c'est-à-dire une inversion de symétrie entre l'état initial et l'état final. En particulier, les transitions de type d-d sont interdites.
- une seconde règle de sélection est donnée par la relation $\Delta S = 0$. Elle stipule que les transitions entre états de multiplicité différente sont interdites : les transitions singulet-triplet et triplet-singulet sont interdites, donc de faibles probabilités, alors que les transitions singulet-singulet et triplet-triplet sont permises.

Les transitions radiatives sont généralement caractérisées en intensité par leur «force d'oscillateur», qui correspond à un nombre pur inférieur à 1. Les forces d'oscillateurs sont définies dans le vide par :

$$f_{ij} = \frac{2m\omega}{3\hbar e^2(4\pi\epsilon_0)^{-1}} |M_{ij}|^2 \quad (1.1)$$

avec m la masse de l'électron, ω la pulsation de la transition, e la charge de l'électron, ϵ_0 la permittivité du vide, M_{ij} élément de matrice de la transition et \hbar la constante de Planck réduite (divisée par 2π).

Cependant, les règles de sélection exposées dans cette partie peuvent être modifiées si l'on tient compte du couplage spin-orbite et des transitions vibroniques.

Modification des règles de sélection -

COUPLAGE SPIN-ORBITE - Le couplage spin-orbite est l'interaction entre deux moments magnétiques : celui généré par le mouvement orbitalaire de l'électron autour du noyau et celui intrinsèque à l'électron. En conséquence, une fonction d'onde relative à un singulet (ou triplet) contient toujours une petite fraction d'une fonction d'onde d'un état triplet (ou singulet). Ainsi, si l'on tient compte du couplage spin-orbite, il existe une faible probabilité mais non négligeable pour que la transition entre un état singulet et un état triplet ait lieu et vice-versa. De telles transitions interdites de spin sont d'autant plus activées que le couplage spin-orbite est fort, ce qui est le cas pour les métaux. Néanmoins, elles mettent en jeu de très faibles intensités comparées aux transitions d-d permises de spin.

En définitive, la relaxation radiative d'un électron excité peut se produire entre niveaux de même multiplicité, il s'agit de la fluorescence, mais aussi avec retournement de spin et on parle dans ce cas de phosphorescence.

LE COUPLAGE VIBRONIQUE - Le couplage vibronique rend active une transition orbitalement interdite. Par couplage vibronique, il y a disparition temporaire du centre de symétrie par suite des mouvements de vibration. Les atomes qui composent la molécule peuvent vibrer autour de leur position d'équilibre, ce qui donne une énergie supplémentaire à la molécule en addition de l'énergie électronique.

1.2.3. Fluorescence vs Phosphorescence

La différenciation fluorescence et phosphorescence tient principalement de la cinétique de transition et de la valeur du déplacement de Stokes. Il a été constaté expérimentalement que les transitions entre états de multiplicités différentes sont 10^3 à 10^5 fois plus lentes que celles de même multiplicité [45]. Dans le cas de la fluorescence, les espèces excitées reviennent très rapidement (de 10^{-10} à 10^{-7} seconde) à leur état d'énergie originel. Lors de la phosphorescence, elles transitent par un état d'énergie intermédiaire, où elles restent un certain temps avant de retrouver l'état initial. Le passage intersystème peut être suffisamment rapide (10^{-9} à 10^{-7} seconde) pour entrer en compétition avec les autres voies de désexcitation, à savoir la fluorescence et la conversion interne. Le temps caractéristique, que

nous noterons τ_L dans la suite, d'une transition phosphorescente s'étend de 10^{-6} seconde à plusieurs heures. Parallèlement, on s'attend à un déplacement de Stokes moins important dans le cas d'une émission fluorescente par rapport à une émission phosphorescente.

1.2.4. Rendement quantique de luminescence

Du fait de la compétition entre les transitions radiatives et non radiatives, on définit une grandeur, le rendement quantique de luminescence ou l'efficacité quantique de luminescence, qui est le rapport entre le nombre de photons émis et le nombre de photons absorbés par le luminophore. Ce rendement quantique, noté Φ_L dans la suite, est fonction du rendement de production des états radiatifs. Nous avons vu précédemment que le spin total des électrons de la molécule est nul dans l'état singulet et vaut 1 dans l'état triplet. Ainsi, pour un état singulet, le nombre quantique M_S associé à cette grandeur est nul. Il n'y a donc qu'un seul état possible représenté par la fonction d'onde de spin $\Psi_{S=0, M_S=0} = \Psi_{0,0}$. Pour un état triplet, trois états sont possibles, correspondant aux trois fonctions de spin $\Psi_{1,-1}$, $\Psi_{1,0}$ et $\Psi_{1,1}$. La statistique de spin indique donc qu'il se formera trois fois plus d'états triplets que d'états singulets. Ainsi, en ne considérant que la théorie portant sur la statistique de spin, l'utilisation de matériaux phosphorescents permettrait d'atteindre des rendements quantiques supérieurs à ceux obtenus dans le cas de molécules fluorescentes³ et de mettre au point des dispositifs plus efficaces énergétiquement [46, 47].

1.2.5. Extinction de la luminescence

L'extinction de la luminescence (ou photoblanchiment) est un phénomène qui désigne, au sens large, tout processus diminuant l'intensité du signal émis et par là même le rendement quantique de luminescence d'un luminophore [48, 49]. Il s'agit d'une relaxation non-radiative des électrons excités vers un état fondamental. Cette extinction peut être le fruit de collisions intermoléculaires, auquel cas l'énergie électronique est convertie en énergie cinétique et vibrations. Elle peut aussi résulter de la formation d'un complexe non luminescent, d'un changement des conditions environnementales (pH, solvant, ...) de la molécule ou encore de la dégradation du composé sous irradiation.

1.3. Structure électronique des clusters de motif $[M_6L_{14}]^{n-}$

L'arrangement $[M_6X_8^iX_6^a]^{n-}$ peut être idéalisé dans le groupe de symétrie ponctuel O_h pour décrire schématiquement le diagramme d'orbitales moléculaires. Dans ce cas, le diagramme d'OM est obtenu en considérant l'interaction de 6 fragments ML_5 pyramidaux à base carrée constitués d'un centre métallique M, de quatre ligands inners et d'un ligand apical. Un diagramme type d'OM de cluster octaédrique de motif $[M_6L_{14}]^{n-}$ dans une symétrie O_h idéale est représenté en figure 1.7. Les orbitales frontières (OF) de ces fragments consistent en une orbitale hybride de symétrie radiale (σ) située au-dessus d'un bloc

3. Nous parlons ici de rendement quantique interne.

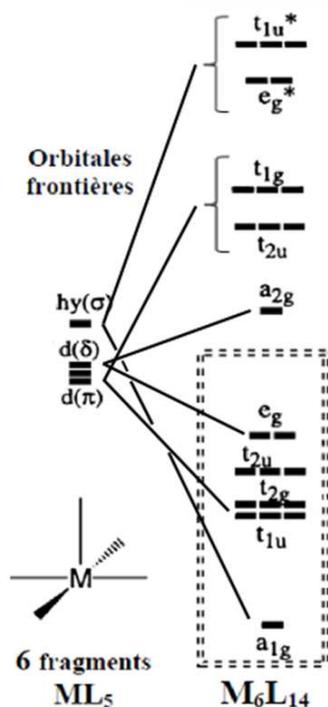


FIGURE 1.7 – Diagramme type d'orbitales moléculaires des clusters octaédriques de motif $[M_6L_{14}]^{n-}$ dans une symétrie O_h idéale.

« t_{2g} » à caractère d dominant (deux orbitales dégénérées π et une orbitale δ). La combinaison des 6 OF σ conduit à la formation d'une OM liante de symétrie a_{1g} et de 5 OM antiliantes ($e_g^* + t_{1u}^*$) et l'interaction des 12 OF π donne 6 OM liantes ($t_{1u} + t_{2g}$) et 6 OM antiliantes ($t_{1u}^* + t_{2g}^*$). Des 6 OF δ naissent 1 OM antiliante a_{2g}^* et 5 OM liantes ($e_g + t_{2u}$). Finalement, c'est une structure à 12 orbitales liantes à caractère métal-métal et 12 orbitales antiliantes à caractère métal-métal qui se dessine. En se basant sur le diagramme d'OM, le nombre d'électrons localisés dans les OM liantes à caractère métal-métal idéal, appelé VEC (pour *Valence Electron Count*), correspond au remplissage total des OM liantes à caractère métal-métal, soit 24 électrons. À l'état fondamental, les 12 orbitales liantes à caractère métal-métal sont pleines.

C'est la délocalisation complète de ces électrons de valence sur l'ensemble de l'architecture métallique qui donne aux clusters leurs propriétés optiques, magnétiques et oxydo-réductrices. Ainsi, les motifs ayant un VEC pair sont diamagnétiques et ceux à VEC impair sont, par la présence d'un électron célibataire, magnétiques [50]. De plus, les motifs de type $[M_6L_{14}]^{n-}$ sont des réducteurs qui peuvent facilement donner un électron de façon réversible [5, 36].

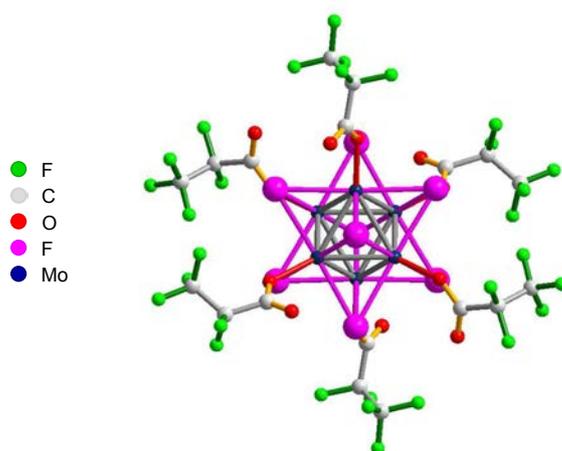


FIGURE 1.8 – Représentation cristallographique de la structure $[Mo_6Br_8(C_2F_5COO)_6]$ (Les ellipsoïdes de déplacement représentent une probabilité de 50%).

Le diagramme d'OM présenté en figure 1.7, est un diagramme général dont les niveaux présentés sont susceptibles de s'intervertir en fonction de la nature du ligand. En effet, la contraction ou la diffusion des orbitales, l'électronégativité, les interactions électrostatiques sont autant de paramètres qui influencent les interactions métal-ligands et donc la position relative des niveaux d'énergie.

1.4. Caractéristiques des propriétés optiques des motifs $[Mo_6L_{14}]^{2-}$

Les clusters de métaux de transition octaédriques présentent de larges fenêtres d'absorption et d'émission. Nous allons discuter, dans cette partie, des propriétés de luminescence des clusters pour différents ligands halogénés entourant le cœur métallique.

1.4.1. Propriétés d'absorption

Les premières données en absorption des motifs $[Mo_6L_{14}]^{2-}$ datent des années 1960 [51–53]. Les spectres électroniques d'absorption sont dominés par une bande intense dans le proche UV. Depuis ces premiers enregistrements, K. Kirakci *et al.* ont publié une étude comparative des propriétés d'absorption des clusters $(n-Bu_4N)_2[Mo_6X_{14}]$ et $(n-Bu_4N)_2[Mo_6X_8(CF_3COO)_6]$, avec $X = Cl, Br$ ou I [6]. La structure cristallographique du motif $[Mo_6Br_8(C_2F_5COO)_6]$ est présentée en figure 1.8. Dans ce cas, la chaîne fluorée est plus longue que dans le cas décrit par K. Kirakci *et al.*, mais la coordination des ligands apicaux au cœur métallique est inchangée et se fait par l'intermédiaire de l'oxygène. Les spectres électroniques obtenus sont reportés en figure 1.9. On remarque que les motifs $[Mo_6L_{14}]^{2-}$ présentent un décalage dans le rouge quand la masse de l'halogène augmente. Cela explique la différence de coloration, du rouge foncé au jaune clair pour les composés iodés et chlorés respectivement. Cette tendance est conservée pour les complexes fluorés $(n-Bu_4N)_2[Mo_6X_8(CF_3COO)_6]$, avec $X = Cl, Br$ ou I . Cette observation est en accord avec une étude théorique réalisée sur le motif de cluster $[Mo_6X_8(NCS)_6]^{2-}$ ($X = Cl, Br, I$), ce

qui dénote l'influence des ligands inners sur les propriétés d'absorption des complexes de molybdène [54].

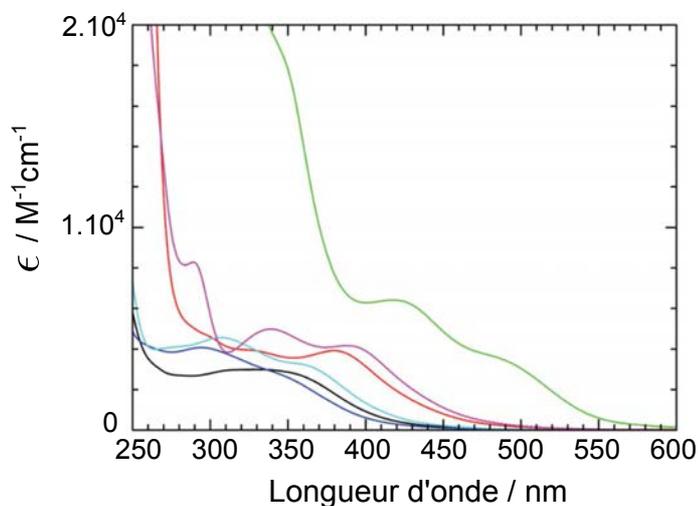


FIGURE 1.9 – Spectres d'absorption de différents clusters octaédriques, relevés dans l'acétonitrile : $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{X}_{14}]$ avec $\text{X} = \text{Cl}$ (noir), Br (rouge), I (vert), $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{X}_8(\text{CF}_3\text{COO})_6]$ avec $\text{X} = \text{Br}$ (cyan), I (magenta). Le spectre représenté par une courbe bleu-marine, correspondant au cluster $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_8(\text{CF}_3\text{COO})_6]$, a été enregistré dans du dichlorométhane. Ces données sont tirées de la référence [6].

Des épaulements de faible force d'oscillateur ($<10^4$) apparaissent dans le visible. Bien que l'allure des spectres reste similaire pour l'ensemble des clusters de motif $[\text{Mo}_6\text{L}_{14}]^{2-}$, ces épaulements «trahissent» l'influence de l'environnement des complexes de molybdène sur le cœur métallique [17]. La substitution des ligands apicaux halogénés par des ligands trifluoroacétates implique un décalage des bandes d'absorption dans le bleu. Par exemple, le spectre d'absorption du cluster $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_{14}]$ (courbe verte) met en évidence une bande à 420 nm avec un épaulement à 485 nm et un fond continu à 600 nm alors que le cluster $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{CF}_3\text{COO})_6]$ (courbe magenta) présente des bandes d'absorption à 339 nm et à 390 nm, le fond continu ne s'étendant que jusqu'à 500 nm [6]. Ces épaulements ont été attribués à des transitions par transfert de charges du ligand vers le métal [54, 55]. À noter que les caractéristiques majeures de ces spectres ne sont que légèrement dépendantes de la température [5].

1.4.2. Propriétés d'émission

Les propriétés optiques de luminescence des clusters octaédriques halogénés ont été découvertes au début des années 1980 [4, 5, 17]. Elles ont, depuis lors, été étendues à d'autres environnements. Dans cette partie, nous passerons en revue les caractéristiques de luminescence des clusters de motif $[\text{Mo}_6\text{L}_{14}]^{n-}$, à savoir l'allure des spectres d'émission, le temps de vie des porteurs, le rendement quantique et le déplacement de Stokes.

Caractéristiques d'émission des clusters de motifs $[\text{Mo}_6\text{X}_{14}]^{n-}$

SPECTRES D'ÉMISSION - Poursuivons l'étude comparative des clusters $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{X}_{14}]$ et $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{X}_8(\text{CF}_3\text{COO})_6]$, avec $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ou I , par l'analyse de leur comportement en émission. De nouveau, appuyons-nous sur les travaux de [K. Kirakci *et al.* \[6\]](#). Les spectres d'émission normalisés de ces clusters sont reportés en figure 1.10. La substitution du ligand Cl^- par un autre ion halogène n'implique qu'une faible variation des spectres d'émission, des temps de déclin et des rendements quantiques. Cela signifie que les bandes d'émission sont essentiellement indépendantes de la nature des ligands associés au cœur métallique et donc que la transition électronique de l'état excité phosphorescent vers l'état fondamental est principalement localisée dans le cœur métallique $[\text{Mo}(\text{II})]_6$ du cluster anionique [17]. Cette particularité confère aux unités hexanucléaires $[\text{Mo}_6\text{L}_{14}]^{2-}$ une propriété extrêmement remarquable, à savoir l'absence de photoblanchiment.

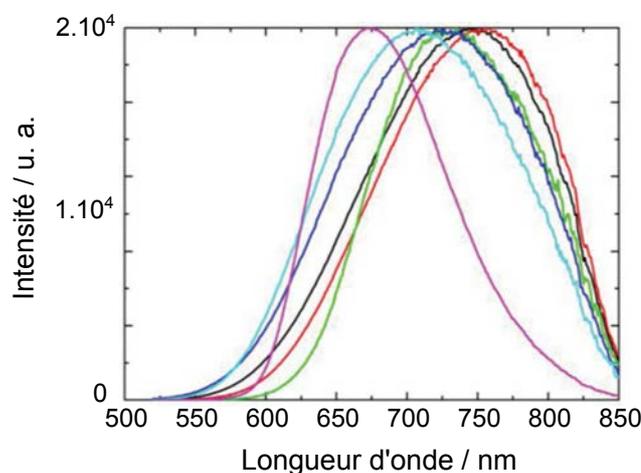


FIGURE 1.10 – Spectres normalisés d'émissions des clusters, dans l'acétonitrile desoxygéné, obtenus après excitation à 440 nm : $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{X}_{14}]$ avec $\text{X} = \text{Cl}$ (courbe noire), $\text{X} = \text{Br}$ (courbe rouge), $\text{X} = \text{I}$ (courbe verte), $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{X}_8(\text{CF}_3\text{COO})_6]$ avec $\text{X} = \text{Br}$ (courbe cyan), I (courbe violette). Le spectre représenté par une courbe bleu-marine, correspondant au cluster $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_8(\text{CF}_3\text{COO})_6]$, a été enregistré dans du dichlorométhane. Ces données sont tirées de la référence [6].

La substitution des ligands apicaux halogénés par des ligands trifluoroacétates mène, de façon similaire à ce qui avait été observé en absorption, à un déplacement dans le bleu de la bande de luminescence. Par exemple sur la figure 1.10, le pic d'émission du $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{Br}_{14}]$ (courbe rouge) se situe à 757 nm alors que celui du $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{Br}_8(\text{CF}_3\text{COO})_6]$ (courbe cyan) apparaît à 708 nm. C'est le composé $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{CF}_3\text{COO})_6]$ (courbe violette) qui induit le plus fort déplacement du maximum d'émission dans le bleu avec un pic à 675 nm. [M. N. Sokolov *et al.*](#) ont travaillé sur des clusters de molybdène dont les ligands sont de nature très proches des ligands impliqués dans le cluster de motif $[\text{Mo}_6\text{X}_8(\text{CF}_3\text{COO})_6]^{2-}$. Il s'agit, dans leur cas, non plus de ligands trifluoroacétates mais des ligands heptafluorobutyrate coordonnés au cluster par une liaison métal-oxygène. Dans ce cas, les maxima d'émission ont été relevés à 745 nm, 715 nm et 668 nm pour $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ou I respectivement [56]. Les spectres n'étant pas corrigés de

la couleur de température de la lampe, les résultats ne peuvent être confrontés à ceux obtenus par *K. Kirakci et al.* (non calibrés non plus). Par contre, la tendance peut être discutée. De la même façon que dans le cas des clusters de motif $[\text{Mo}_6\text{X}_8(\text{CF}_3\text{COO})_6]^{2-}$, avec $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ou I , l'émission du cluster comportant des ligands inners iodés apparaît très nettement décalée dans le bleu.

TEMPS DE VIE, RENDEMENT QUANTIQUE, STABILITÉ DE L'ÉMISSION - Les temps de vie et rendements quantiques de luminescence des clusters octaédriques de molybdène sont présentés dans le tableau 1.1. Les temps de vie de l'ordre de la dizaine à la centaine de microsecondes sont une signature du caractère phosphorescent de ces luminophores. On remarque qu'en changeant l'environnement du cœur métallique luminescent, il est possible de faire varier considérablement les rendements quantiques des clusters de motif $[\text{Mo}_6\text{-L}_{14}]^{2-}$. Par exemple, la substitution des atomes d'iode en position apicale par des chaînes trifluoroacétate permet d'atteindre l'unité si l'on en croit les résultats obtenus par *K. Kirakci et al.* [57].

TABLE 1.1 – Caractéristiques de luminescence des complexes de clusters : rendement quantique Φ_L et temps de vie des porteurs τ_L obtenus à température ambiante dans l'acétonitrile.

Cluster	Ligand	Φ_L	τ_L (μs)
$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{X}_{14}]$	X = Cl	0.15 [6]	180 [4-6]
		0.19 [5, 17]	180 [17]
	X = Br	0.13 [6]	135 [6] ; 130 [5]
		0.23 [17]	110 [17]
	X = I	0.12 [6, 57]	90 [6] ; 84 [6]
		0.16 [17]	65 [57]
$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{X}_8(\text{CF}_3\text{COO})_6]$ [6]	X = Cl	0.008	0.0063 (3%) ; 0.27 (97%)
	X = Br	0.30	335
	X = I	1 [57]	270 ; 182 [57]
$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{X}_8(\text{C}_3\text{F}_7\text{COO})_6]$ [56]	X = Cl	<0.01	1.7 ; 0.4
	X = Br	0.36	370
	X = I	0.59	303

Jusqu'ici, aucune étude claire n'a permis de faire le lien entre la nature du ligand et les caractéristiques de luminescence. *M. N. Sokolov et al.* ont achevé, en 2011, leur article sur un certain nombre de questions, aujourd'hui encore ouvertes. Selon eux, les paramètres influençant les caractéristiques de luminescence pourraient être l'électronégativité, la présence ou l'absence de certains modes vibrationnels ou encore l'encombrement

des ligands (par la minimisation des interactions interclusters et les interactions avec les solvants) [56].

DÉPLACEMENTS DE STOKES - Les clusters de molybdène de motif $[Mo_6L_{14}]^{2-}$ font état de déplacements de Stokes très importants dont les valeurs s'élèvent jusqu'à 300 nm [58].

Les décalages de Stokes des clusters de molybdène de motif $[Mo_6L_{14}]^{2-}$ apparaissent d'ailleurs supérieurs à ceux obtenus sur certains complexes phosphorescents dont l'émission se situe dans une gamme de longueurs d'onde avoisinant celle des clusters de molybdène (complexes d'iridium, de bore ou encore de ruthénium). Par exemple, le complexe bis(2-(2'-benzothienyl)-pyridinato-N,C^{3'})iridium(acetylacetonate) présenté en figure 1.11 a) possède un décalage de Stokes de 120 nm pour une émission à 612 nm avec $\Phi_L=21\%$ et $\tau_L=5.8 \mu s$ [59]. Un déplacement de Stokes de 196 nm a été reporté pour le complexe de bore aux ligands quinoline et phénalène-1,3-dione-7-morpholine, présenté en figure 1.11 b) pour lequel l'émission se situe à 620 nm avec $\Phi_L=47\%$ [60]. Le complexe Ru(II)poly(1,10-phenanthroline) (figure 1.11 c), quant à lui, donne lieu à un décalage de Stokes de 143 nm pour une émission à 598 nm avec $\tau_L=1.1 \mu s$ [61]. Les décalages de Stokes des clusters de molybdène sont du même ordre de grandeur que ceux observés sur les complexes de palladium phosphorescents octaethylporphine (figure 1.11 d) brevetés par J. Hendrix (pour une émission à 662 nm [62]) mais inférieurs à ceux atteints par certains complexes d'Au(I) phosphorescents. A. Kishimura *et al.* ont reporté des déplacements de Stokes de 354 nm sur les complexes 4-(3,5-dioctadecyloxybenzyl)-3,5-dimethylpyrazole-Au(I) (figure 1.11 e) pour une émission à 640 nm.

COULEUR DE L'ÉMISSION - Le système colorimétrique XYZ, de la commission internationale de l'éclairage permet une modélisation trichromatique de la couleur. Celle-ci découle directement de la sensibilité spectrale de l'œil via les courbes de réponse des ses trois types de photorécepteurs (cônes S, M, L) associés à la vision colorée. On donne généralement une projection (x,y) permettant une représentation en 2D de l'ensemble des couleurs sans tenir compte de leur luminance. Un luminophore rouge peut être qualifié d'émetteur dans le rouge profond si la valeur de sa coordonnée x est au moins égale à 0.67 [64].⁴ Cette caractéristique a été confirmée dans le cas des clusters de molybdène suite aux travaux de M. Amela-Cortes *et al.*, reportés en figure 1.12 [38], pour une longueur d'onde d'excitation de 425 nm. Sur ce diagramme (x,y) CIE, on remarque que la coordonnée x est pour tous les composés supérieure à 0,67. Cela signifie que le $(n-Bu_4N)_2[Mo_6Br_{14}]$, représenté par un point vert, est un émetteur rouge-profond et qu'il conserve cette caractéristique après intégration au sein d'une matrice polymérique de PMMA (cf points noir et bleu).

4. Ce qui correspond à une émission à $\lambda=612$ nm dans le cas d'une lumière monochromatique.

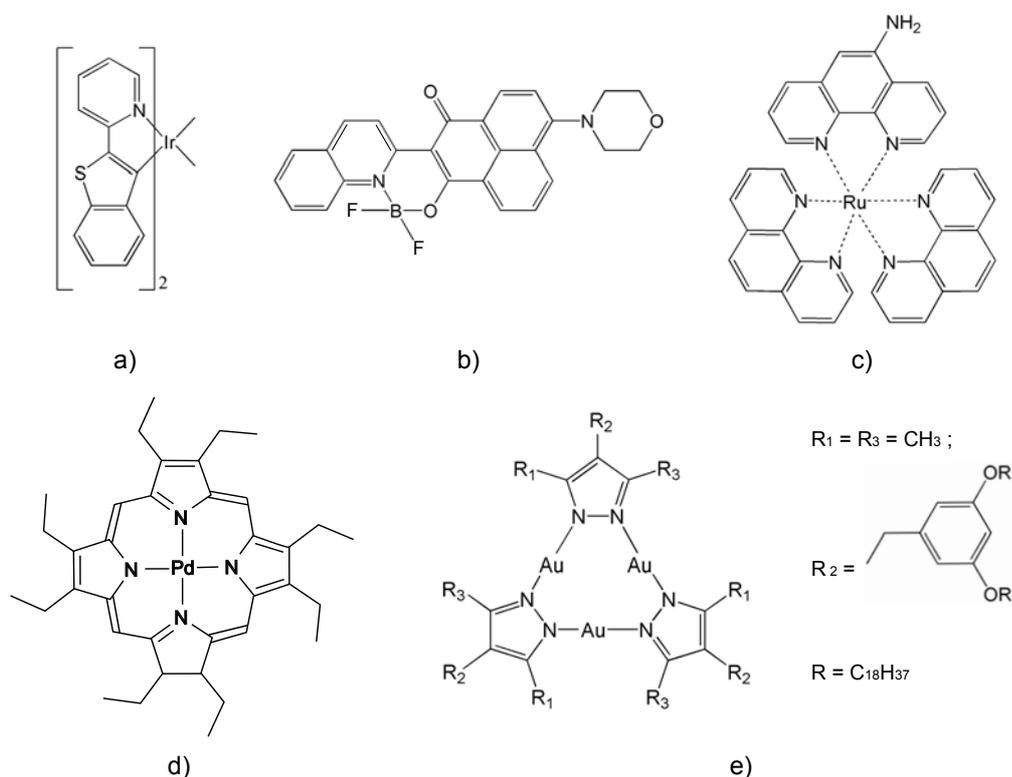


FIGURE 1.11 – Représentations des structure moléculaires : a) du complexe d’iridium développé par [S. Lamansky *et al.* \[59\]](#) ; b) du complexe de bore obtenu par [Y. Zhou *et al.* \[60\]](#) ; c) du complexe de ruthénium développé par [S. Ji *et al.* \[61\]](#) ; d) du complexe de palladium breveté par [J. Hendrix \[62\]](#) et e) du complexe d’or obtenu par [A. Kishimura *et al.* \[63\]](#). Ces complexes présentent de larges déplacements de Stokes : $\Delta\lambda = 120$ nm, 196 nm et 143 nm, entre 150 nm et 300 nm et 354 nm respectivement.

1.5. Vers une compréhension des états électroniques mis en jeu

La largeur de l’émission et l’absence de structuration rendent la description de l’état excité difficile. Des études théoriques ont été et sont encore actuellement menées pour déterminer la nature exacte de l’état excité et l’influence de la nature des ligands inners et/ou apicaux dans les propriétés de luminescence.

Les premières études datent du milieu des années 1980 et concernent la dépendance de la distribution spectrale et des temps de vie des porteurs avec l’inverse de la température. [Y. Saito *et al.*](#) proposent un modèle selon lequel la luminescence du $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ serait composée de l’émission de trois sous-niveaux de population de Boltzmann associés à l’état triplet le plus bas ${}^3\text{T}_{1u}$ [65–67]. En 1986, [R. L. Johnston *et al.*](#), démontrent le caractère métallique prépondérant des OF des unités $[\text{Mo}_6\text{L}_8\text{L}_6^a]^{2-}$ [68]. En 2001, des calculs effectués par [H. Honda *et al.*](#) sur les complexes de molybdène $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8\text{Cl}_6]^{2-}$ et $[\text{Mo}_6\text{S}_8\text{Cl}_6]^{2-}$ suggèrent que chaque pic intense des spectres d’absorption est caractérisé par un mélange de transitions localisées sur les centres métalliques (MLT) et de transitions de transfert de charge des ligands vers des centres métalliques (LMCT) tandis que l’émission consiste en un mélange de MLT et de transitions de transfert de charge des centres

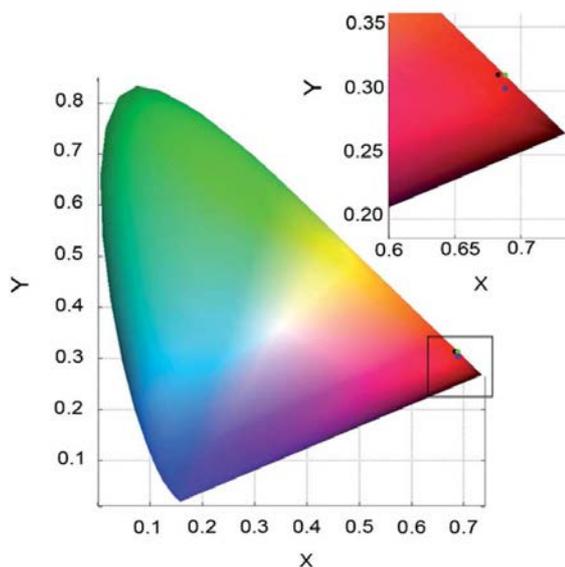


FIGURE 1.12 – Représentations (x,y) dans le diagramme CIE du $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{Br}_{14}]$ (point vert), copolymérisé dans une matrice de PMMA à 10% (point noir) et à 50% (point bleu), à 295 K pour $\lambda_{\text{exc}}=425$ nm, selon la référence [38].

métalliques vers les ligands (MLCT) [55].

Ces théories seront rediscutées à l'issue du chapitre 2 lors de la confrontation de nos résultats expérimentaux avec les travaux théoriques menés par K. Costuas et R. Gautier de l'équipe Chimie Théorique Inorganique de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes.

1.6. Champs d'applications des clusters de motif $[\text{Mo}_6\text{L}_{14}]^{2-}$

1.6.1. Imagerie optique *in vivo*

L'émission à 700 nm ouvre la voie aux applications biologiques [69]. En effet, les spectres d'absorption de l'eau et de l'hémoglobine, présentés sur le graphique 1.13, indiquent que l'eau absorbe au-delà de 900 nm tandis que l'hémoglobine absorbe à des longueurs d'onde inférieures à 650 nm [70]. Ces données définissent une fenêtre thérapeutique [650-900]nm où les tissus absorbent le moins et où la pénétration en profondeur des photons est favorisée. De plus, il a été montré que cette fenêtre échappe à l'auto-fluorescence de la matière biologique qui se situe généralement dans l'intervalle [300-600]nm [71].

1.6.2. Concentrateurs solaires luminescents [72]

Une seconde application concerne les concentrateurs solaires luminescents (LSC pour *Luminescent Solar Concentrators*). Ils mettent en jeu des chromophores, choisis pour absorber la lumière solaire directe et diffusée, dispersés dans des panneaux de matériaux transparents. Leur émission à l'intérieur du panneau est dirigée par réflexion totale interne vers les bords minces de ce panneau pour être concentrée sur des cellules solaires de petites surfaces qui la transforment en énergie électrique. Le principe d'un tel dispositif

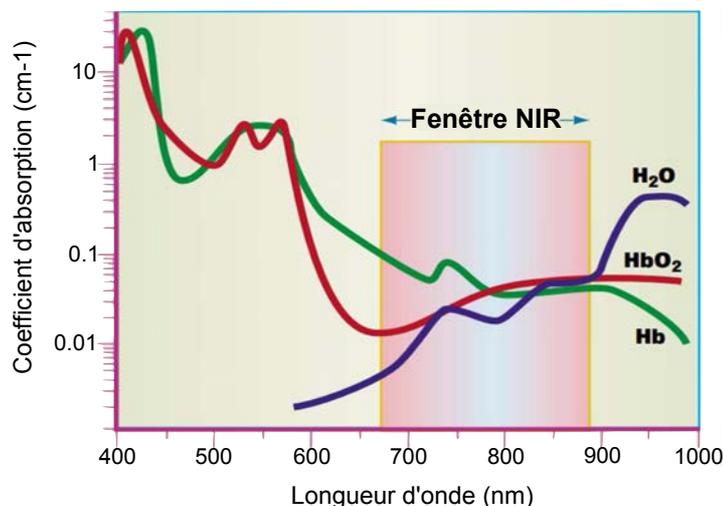


FIGURE 1.13 – Spectres d’absorption de l’eau (courbe bleue) et de l’hémoglobine (courbes rouge et verte) qui constituent les principaux absorbeurs des tissus usuels (graphique tiré de la référence [70]). La fenêtre NIR (pour *Near Infra-red*) est idéalement utilisée pour la bio-imagerie *in-vivo* puisqu’elle correspond au minimum d’absorption de l’eau et de l’hémoglobine.

est schématisé en figure 1.14.

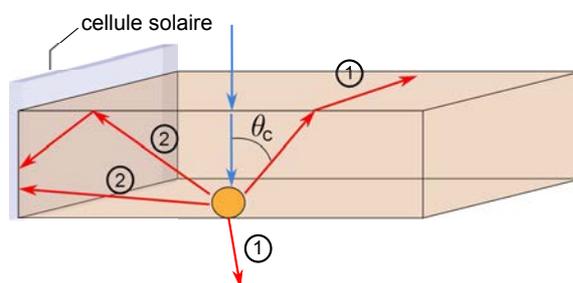


FIGURE 1.14 – Vue schématisée en 3D d’un concentrateur solaire luminescent. La lumière incidente UV provient du haut de la structure. Elle est absorbée par le chromophore. Les photons sont émis de façon aléatoire. Une partie de cette émission échappe au cône de réflexion totale (déterminé par l’angle θ_c) et constitue une perte aux interfaces du concentrateur (1). Le reste de la PL est guidée jusqu’à la cellule solaire par réflexion totale interne (2).

L’efficacité d’un tel dispositif reste minime du fait des mécanismes de pertes opérant au sein du système dont les plus significatifs concernent les pertes par ré-absorption. Pour une simple interface PMMA/air, $n \approx 1.5$ donc 25% des photons sont perdus par réflexion totale interne. Si un phénomène de ré-absorption par un autre chromophore se produit, la fraction de photons arrivant sur la cellule solaire est réduite par un second cône critique. Pour un système PMMA/LSC avec deux effets de ré-absorption et ré-émission, cette fraction est équivalente à 0.56 [73]. Il est donc clair que pour capturer et transformer la lumière UV de manière efficace, des matériaux aux larges décalages de Stokes sont indispensables. Une efficacité de 75% dans un tel dispositif a été obtenue par *Y. Zhao et al.* avec l’introduction de clusters de motif $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ aux larges déplacements de Stokes (~ 400 nm) [74].

1.6.3. Éclairage et affichage

L'éclairage et les dispositifs d'affichage demeurent les champs d'applications classiques des matériaux luminescents. À notre connaissance, quatre classes de matériaux phosphorescents sont employés comme émetteurs dans la région où les clusters de molybdène luminescent :

- LES COMPLEXES D'IRIDIUM : ces complexes font partie des meilleurs chromophores rouges utilisés dans les applications optoélectroniques. Ils sont basés sur la phosphorescence des complexes Ir(III) donnant lieu à des rendements quantiques très élevés (jusqu'à 0.7 dans les solvants organiques [75]). Par exemple, le complexe $(tmq)_2Ir(acac)$, dont la structure est présentée en figure 1.15, laisse apparaître une émission à 611 nm avec un rendement quantique de 55%. Cette phosphorescence est

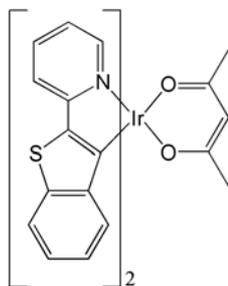


FIGURE 1.15 – Représentation de la structure moléculaire du complexe $(tmq)_2Ir(acac)$ développé par C.-H. Fan *et al.* qui présente une émission à 611 nm avec un rendement quantique de 55% [64].

accordée sur la gamme des rouges profonds par de subtiles modifications de la sphère de coordination du métal.

- LES COMPLEXES DE LANTHANIDE : l'utilisation du complexe trivalent Ln^{3+} avec des ligands aux propriétés chromophores, comme les dérivés porphyrine, permet de sensibiliser la luminescence des cations de lanthanide [76]. La couleur rouge-NIR est donnée par l'ion lanthanide europium Eu^{3+} et est indépendante de son environnement. L'émission se caractérise par une finesse spectrale et, étant donné qu'elle met en jeu une transition f-f interdite, par des temps de vie longs et des décalages de Stokes importants. Malheureusement, ces composés font face à une faible capacité à absorber [77–79]. Ce problème peut être partiellement résolu en associant des ligands organiques qui jouent le rôle d'antenne pour l'absorption de la lumière [80]. Cependant, les rendements quantiques de PL de ces complexes restent faibles comparés à ceux obtenus pour les clusters de molybdène.

- LES COMPLEXES DE PLATINE : les complexes phosphorescents Pt(II)–tetraphenyl-tetrabenzoporphyrin (cf figure 1.16) synthétisés par C. Borek *et al.* produisent une émission à 765 nm avec des rendements quantiques très élevés, de l'ordre de 70%, et des temps de déclin de 53 μ s à température ambiante [81]. Bruce D. W. et Kozhevnikov V. N. ont breveté des complexes d'organo-Pt(II) aux propriétés mésomorphes dont les rendements quantiques peuvent atteindre les 60% pour des temps de déclin de 7.2 μ s [82] voire 70% pour des temps de déclin de 26 μ s [83]. Ces résultats seront rediscutés dans la partie suivante. L'inconvénient majeur de ces complexes réside, une fois de plus, dans la dépendance de l'état excité avec la sphère de coordination du platine : les interactions inter- et intramoléculaires intervenant entre les ligands et le cœur métallique dans le matériau final rendent très difficile le contrôle de la luminescence [84].

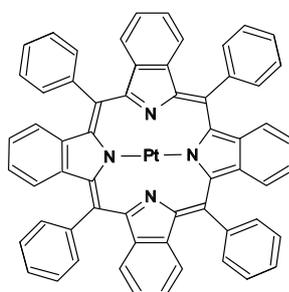


FIGURE 1.16 – Représentation de la structure moléculaire du complexe Pt(II)–tetraphenyltetrabenzoporphyrin présentant des rendements quantiques de l'ordre de 70% (figure tirée de la référence [81]).

- LES BOÎTES QUANTIQUES DE SÉLENIURE DE CADMIUM : dans les boîtes quantiques (QDs pour *Quantum dots*) de CdSe, le confinement quantique des excitons du matériau entraîne l'apparition de niveaux d'énergie discrets. L'émission dépend donc directement de la taille du cœur de CdSe. En 1997, B. O. Dabbousi *et al.* ont mis au point des QDs (CdSe)ZnS composites dont le diamètre de cœur CdSe varie de 23 Å à 55 Å. Ces structures donnent lieu à une émission de PL étroite (40 nm de largeur à mi-hauteur), accordable (couvrant une large partie du spectre visible, de 470 nm à 625 nm) dont le rendement quantique se situe autour de 30% à température ambiante, lorsque l'émission maximale vaut 625 nm [86]. L'utilisation de ces luminophores reste toutefois limitée d'une part à cause de la toxicité des éléments qui les composent et d'autre part parce qu'ils présentent une luminescence par intermittence (scintillements) [87].

1.6.4. Conclusion

Au regard des émetteurs rouges actuels, les clusters de métaux de transition apparaissent comme des complexes à émission stable et bien contrôlée. Un autre avantage réside dans leur coût. Nous avons reporté dans le tableau 1.2, les cours du molybdène, du platine, de l'iridium et de l'euporium, actualisés au 15/06/2014. Face à la flambée des prix des terres-rares, aux coûts élevés du platine et de l'iridium, les clusters de molybdène apparaissent comme très concurrentiels.

TABLE 1.2 – Cours des métaux utilisés dans la fabrication des luminophores rouge-NIR, relevés au mois de Juin 2014.

Émetteur	Prix ($\text{€}.\text{kg}^{-1}$)	Prix ($\text{€}.\text{mole}^{-1}$)
Mo ₆	27.1	15.50
Pt	1055	206
Ir	1422	273
Eu	922.0	140

Un verrou reste à lever avant de songer à l'introduction des clusters dans des dispositifs optiques : leur mise en forme. En effet, après synthèse à haute température, ils se présentent comme une poudre. Deux stratégies sont développées au laboratoire pour intégrer les clusters dans des matériaux faciles à mettre en forme. Une approche «top-down», avec la fonctionnalisation de polymères [38], et une approche «bottom-up» issue de la chimie supramoléculaire qui tire parti des particularités d'auto-assemblage des cristaux liquides [8]. En outre, les cristaux liquides apportent une anisotropie optique et une orientation des molécules dans une direction spécifique. C'est cette dernière stratégie qui a été adoptée pour la suite de ce travail.

2. Cristaux liquides

Tel un oxymore scientifique, Lehmann introduit en 1889 le terme «cristaux liquides» [88]. Cette association, qui brouille les frontières de la classification habituelle des états fondamentaux, s'inscrit dans le domaine de la «matière molle», popularisée par Pierre-Gilles de Gennes [89]. Les cristaux liquides sont des matériaux mésomorphes. Composés de molécules organiques dites «mésogènes», ils présentent des phases avec un degré d'organisation de la matière intermédiaire entre la phase solide-cristalline et la phase liquide-isotrope.

L'état de la matière CL peut être généré par deux chemins. Lorsque l'apparition de l'état mésomorphe dépend de la concentration moléculaire dans un solvant, les cristaux liquides sont dits lyotropes. Il existe des mésophases qualifiées de «pures», autour desquelles notre travail s'est articulé : les mésophases thermotropes. Elles surviennent lors de variations de température et sont classifiées selon leur degré d'ordre et suivant la morphologie et la structure chimique des molécules mésomorphes. Leurs définition et représentation feront l'objet d'une première partie. Leurs propriétés optiques et électriques seront discutées dans un second temps. La présente partie ne se veut être qu'une introduction aux cristaux liquides dans le but de faire valoir la stratégie hybride que nous avons adoptée pour mettre en forme les clusters. Le chapitre 3 contiendra une description plus complète des phénomènes électro-optiques mis en jeu dans les matrices à cristaux liquides.

2.1. Historique

L'histoire des cristaux liquides est intimement liée à celle de la cristallographie. Les premières observations du phénomène eurent lieu au cours du XIX^{ème} siècle lorsque les physiciens s'intéressèrent aux propriétés optiques des cristaux. Mais la découverte revient à Reinitzer, un botaniste et chimiste autrichien. C'est en travaillant sur le cholestérol qu'il remarque des similitudes de qualité optique entre le benzoate de cholestéryl et les cristaux : il perçoit en effet une irisation des couleurs lorsque la température des esters de cholestérol varie. Ceux-ci semblent présenter deux points de fusion : le composé perd sa dureté à 145.5 °C, forme un liquide trouble mais conserve sa couleur, qui ne disparaît qu'à 178.5 °C [90]. Ce comportement est surprenant : un cristal devrait perdre solidité et couleur à une seule et même température.

Lehmann est considéré comme le premier physicien ayant étudié les cristaux liquides. Il multiplie les articles et les noms de baptême de ces matériaux. La communauté scientifique reste sceptique, cristallinité et fluidité étant incompatibles. Lehmann doit notamment convaincre de la pureté des cristaux liquides et montrer qu'il ne s'agit pas du résultat d'un mélange dont les différents points de fusion correspondraient aux contributions des différents composés. Il lui faut alors démontrer que les CL ne sont ni une solution colloïdale, ni une émulsion de deux liquides. La première hypothèse est écartée par une expérience d'électrophorèse. En 1905, Schenck prouve l'existence d'une discontinuité dans le com-

portement de la densité et de la viscosité des composés (purifiés selon différentes méthodes) à la température de transition cristal liquide – liquide, ce qui met fin aux débats : la structure passe d’une structure moléculaire à une autre [91]. L’existence des cristaux liquides est communément admise et la découverte de Lehmann est même qualifiée par le cristallographe Wallerant d’«une des plus importantes du siècle dernier». En 1922, Friedel préconise l’expression «états mésomorphes» pour qualifier les formes moléculaires [92]. De cette façon, il veut montrer qu’il s’agit d’états de la matière à part entière, intermédiaires - de «mesos» en grec - entre les états cristallin et liquide. Les travaux de Friedel ont permis de classifier le domaine des états mésomorphes et de les caractériser par leur structure. La classification, toujours d’actualité, sera présentée par la suite. Cette faste période de recherche fut suivie de plusieurs décennies de désintérêt. L’idée d’utiliser les propriétés optiques des CL pour réaliser des afficheurs germe mais des limitations technologiques apparaissent. En l’espèce, la gamme de température des mésophases est trop haute pour des applications commerciales. Ce sont Kelker et Heilmeier qui relancent l’activité. En 1969, **H. Kelker *et al.*** réussissent à synthétiser le N-(4-méthoxybenzylidène)-4-butylaniline connu sous l’acronyme MBBA (cf figure 1.17), substance possédant une phase nématique à température ambiante [93]. **G. H. Heilmeier *et al.***, chercheurs de la Radio Corporation of America mettent au point à la même époque, le premier dispositif d’affichage à base de cristaux liquides [94]. Il faut encore attendre cinq ans pour que la mise au point d’une technologie stable, le «Nématique twistée» (TN pour *Twisted Nematic*), permette la mise en vente du premier dispositif grand public : une montre, par l’industriel Seiko. Aujourd’hui

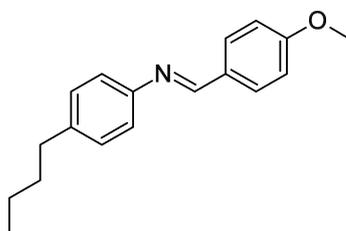


FIGURE 1.17 – Structure du MBBA, première substance synthétisée présentant une mésophase à température ambiante.

encore, les cristaux liquides occupent une place de choix dans l’affichage. Cette technologie est connue sous l’appellation anglaise de LCD, pour *Liquid Crystal Display*.

2.2. La classification moderne des cristaux liquides

Dans le cas des CL thermotropes, les transitions de phase sont conduites par la température. Le niveau d'organisation décroît en général avec l'augmentation en température. Aussi, si l'on définit par T_1 la température de transition de l'état solide à CL et T_2 celle de l'état CL à liquide, on peut dessiner la figure 1.18. T_1 et T_2 peuvent être toutes les deux supérieures ou inférieures à la température ambiante mais si T_1 est inférieure et T_2 supérieure à l'ambiante, cela signifie que la mésophase est thermodynamiquement stable à la température ambiante, ce qui est une situation très intéressante pour les applications.

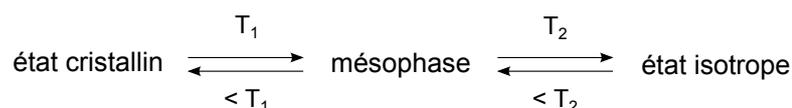


FIGURE 1.18 – Formation d'une mésophase thermotrope ou d'une séquence de mésophases thermotropes lors d'un changement de température. Dans une telle configuration, $T_1 < T_2$.

On peut aller plus loin dans la classification des CL. Suivant la forme de la molécule mésomorphe, les CL thermotropes sont appelés calamitiques quand celle-ci est cylindrique, et discotiques, quand, comme son nom l'indique, la molécule possède la forme d'un disque. Une représentation de ces deux cas est disponible en figure 1.19. Chacune de ces conformations donne lieu à différentes organisations supramoléculaires. L'illustration de la figure 1.20 fournit une représentation de quelques empilements pouvant être formés selon la géométrie de la molécule. On parle d'organisation nématique lorsqu'un seul ordre d'orientation à longue portée est observé et d'empilement smectique ou colonnaire, respectivement pour les CL calamitiques et discotiques, lorsqu'à cet ordre d'orientation s'ajoute un ou deux ordres de translation. Ces phases se décomposent elles-mêmes en sous-classes caractérisées par leurs degrés de brisure de symétrie. Dans la suite de ce manuscrit, nous ne discuterons que des mésophases calamitiques, autour desquelles s'est articulé notre travail.

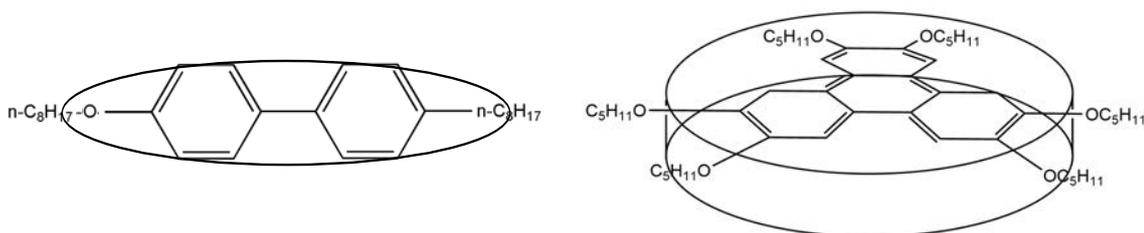


FIGURE 1.19 – Schémas représentatifs d'un prototype calamitique (à gauche) et discotique (à droite).

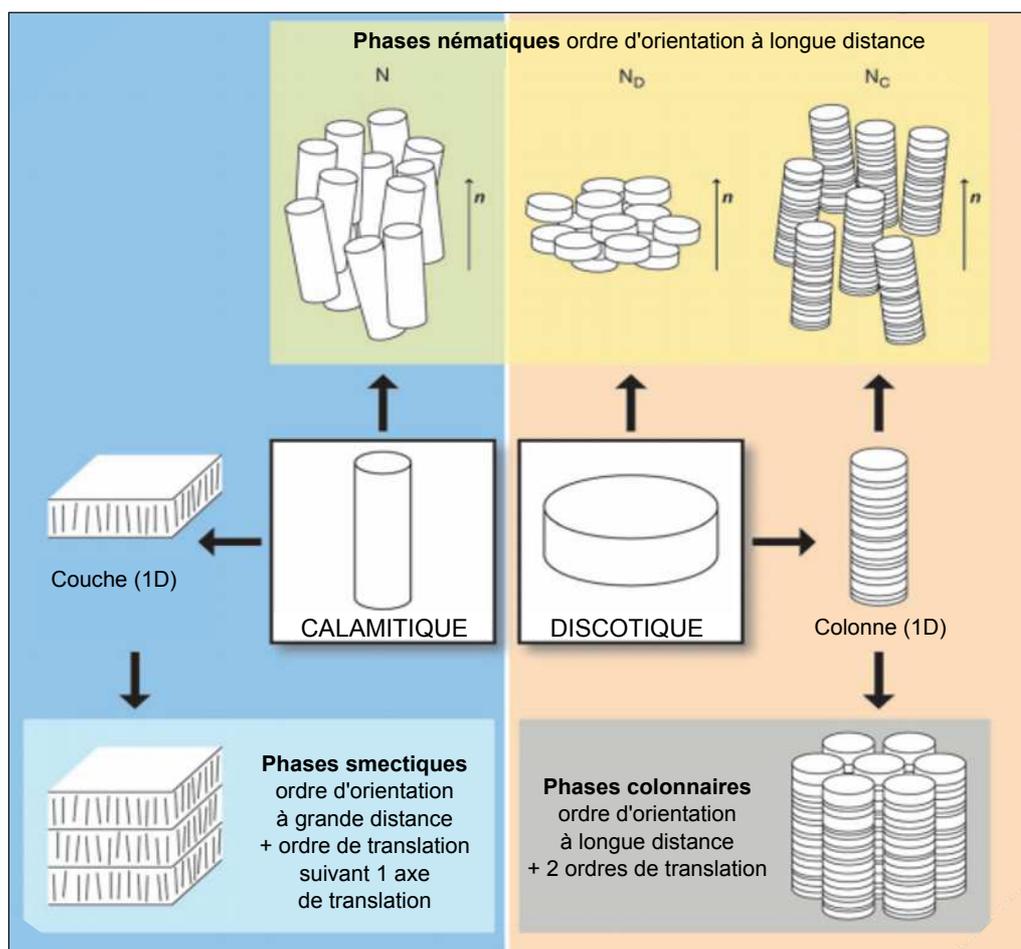


FIGURE 1.20 – Exemples de mésophases accessibles avec des géométries calamitique ou discotique (figure tirée de la référence [95]).

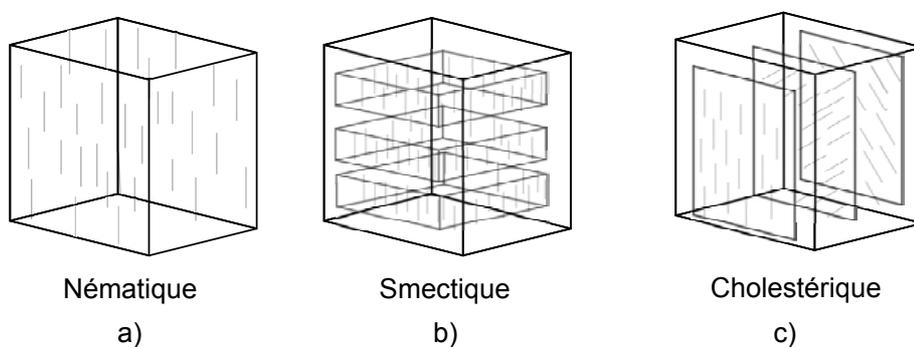


FIGURE 1.21 – Arrangements moléculaires donnant lieu à des mésophases : nématique (à gauche), smectique (au centre) et cholestérique (à droite).

C'est Friedel, qui en 1922, entreprit la classification des mésophases calamitiques. À partir d'une étude de leurs propriétés optiques par microscopie polarisée, il distingua, par ordre décroissant de températures :

- UN ÉTAT LIQUIDE, parfaitement isotrope, où les molécules ne possèdent ni une position spécifique ni une orientation particulière : elles se déplacent et s'agitent de façon complètement aléatoire.
- UN ÉTAT NÉMATIQUE (N) dans lequel il existe un ordre d'orientation à grande distance (figure 1.21 a). Les molécules sont orientées en moyenne dans la même direction, selon un directeur \mathbf{n} (figure 1.22). Cette phase est invariante par translations et rotations autour d'un axe parallèle au directeur \mathbf{n} . Les centres de gravité des molécules ne possèdent pas d'ordre de position. Les molécules peuvent pointer en moyenne arbitrairement dans les deux sens, car ces deux positions sont équiprobables. D'un point de vue microscopique, l'ordre de la phase est caractérisé par le

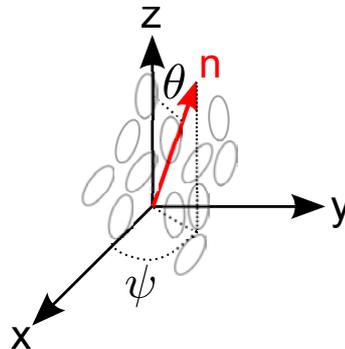


FIGURE 1.22 – Directeur nématique.

paramètre d'ordre S , paramètre moyen calculé à partir de la fonction de distribution de l'orientation des molécules par rapport au directeur :

$$S = \frac{1}{2} \langle (3\cos^2\theta - 1) \rangle \quad (1.2)$$

La valeur typique du paramètre d'ordre nématique oscille entre 0,4 et 0,7. Il existe des états nématiques chiraux, dits cholestériques, pour lesquels l'orientation moyenne des molécules tourne dans une direction perpendiculaire au directeur \mathbf{n} , appelé axe hélicoïdal (figure 1.21 c). La phase cholestérique est donc considérée comme une phase nématique torsadée. Elle est caractérisée par le pas cholestérique, qui représente la distance entre les molécules possédant une même orientation pour faire un tour complet sur elles-mêmes.

- UN ÉTAT SMECTIQUE (Sm), qui possède un ordre de position des molécules dans une direction de l'espace qui s'ajoute à l'ordre orientationnel à longue portée du nématique. Les centres de gravité des molécules ne sont plus arrangés de façon aléatoire mais sont situés dans des plans parallèles et équidistants engendrant une structure en couches. Au sein de ces couches, les molécules sont libres de diffuser. De nombreuses phases smectiques sont répertoriées dans la littérature et dépendent de l'orientation

des molécules par rapport à la normale aux couches : les phases avec le directeur \mathbf{n} tilté et des phases où \mathbf{n} est non-tilté (cf figure 1.23). La phase représentée en figure 1.21 b) constitue le plus simple arrangement smectique, connu sous la dénomination Smectique A (SmA) où le directeur \mathbf{n} est perpendiculaire au plan des couches. Si le directeur est incliné d'un angle θ par rapport à la normale aux couches, la phase Smectique C (SmC) est obtenue. La période des couches est environ de $a \cos \theta$, avec «a» la longueur moléculaire. Il existe aussi des phases hexatiques caractérisées par l'existence d'un ordre d'orientation à longue portée des molécules voisines. Ces phases sont donc plus ordonnées que les précédentes. Par exemple, dans la phase hexatique B, les molécules normales aux couches sont disposées dans un réseau hexagonal dont l'orientation est conservée à longue distance, contrairement aux centres de gravité des molécules dont les positions ne sont corrélées qu'à courte portée.

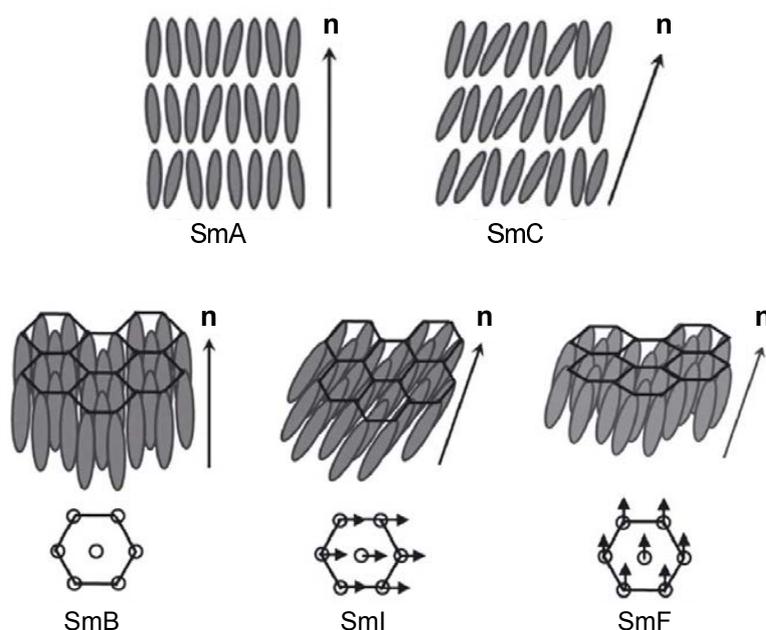


FIGURE 1.23 – Exemples d'arrangements des molécules calamitiques en mésophases smectiques.

- UN ÉTAT CRISTALLIN, dans lequel les molécules sont contraintes de conserver à la fois une position spécifique dans l'espace tridimensionnel, mais aussi une orientation particulière. Les molécules peuvent être soumises à des mouvements de vibrations du fait de l'agitation thermique mais, en moyenne, l'ordre est total. L'énergie d'interactions moléculaires est prépondérante.

Cette classification s'est enrichie au cours des années, les chimistes étant capables de créer de nouvelles phases avec des matériaux de plus en plus complexes et exotiques [96, 97]. Les cristaux liquides présentent aujourd'hui un grand polymorphisme.

2.3. Mésophases calamitiques : morphologie, propriétés optiques et électriques

C'est l'association par une liaison covalente de deux corps aux phases différentes qui permet l'apparition des mésophases. Par cette liaison, la séparation de phases devient impossible et le système doit trouver une autre solution au conflit intramoléculaire. Les mésophases sont la réponse à la frustration moléculaire [98]. Toyne propose une morphologie générale pour les structures calamitiques, présentée en figure 1.24 [99]. Dans cet archétype, la molécule cristal liquide est constituée d'un corps central rigide, contenant au moins deux noyaux aromatiques, sur lesquels sont greffés, de part et d'autre, deux groupements terminaux dont l'un est responsable de la fluidité et se matérialise par une chaîne alkyle. Ce modèle est représentatif mais ne s'avère pas exclusif. En effet, il existe des matériaux calamitiques sans noyau aromatique, comme les esters de cholestérol.

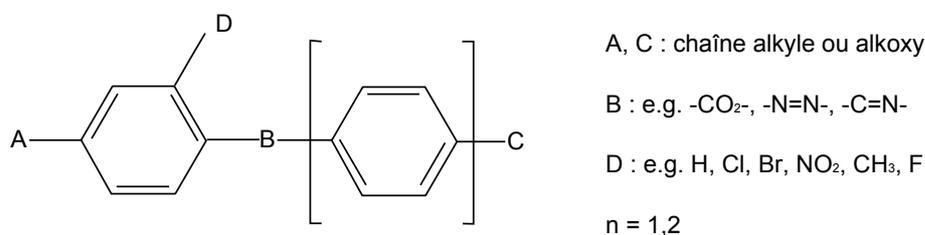


FIGURE 1.24 – Structure générale des mésogènes calamitiques selon la représentation de Toyne [99], dans laquelle A et C sont des groupements terminaux dont au moins l'un d'eux est une chaîne alkyle.

2.3.1. Propriétés optiques

L'anisotropie de forme se traduit par une biréfringence due à l'existence de deux indices de réfraction selon les directions de propagation et de polarisation de la lumière et selon l'orientation moléculaire. L'indice de réfraction est lié à la permittivité du milieu qu'on décrit mathématiquement par un tenseur d'ordre 2 et qu'on représente par un ellipsoïde dont les longueurs des demi-axes sont les indices de réfraction principaux. La figure 1.25 a) représente cet ellipsoïde des indices. La molécule présentant une certaine symétrie de révolution autour de son axe, toutes les vibrations perpendiculaires à cet axe sont équivalentes. Autrement dit, la lumière qui se propage dans la direction de la molécule vibre de manière identique dans n'importe quelle direction perpendiculaire à cet axe. Cela signifie que les indices n_1 et n_2 sont identiques ; les arrangements nématiques et smectiques A sont donc des milieux uniaxes. Ainsi, une lumière polarisée linéairement va se séparer en deux composantes en traversant le milieu. Ces deux ondes sont appelées ordinaire et extraordinaire, d'indice respectif n_o et n_e , et sont de polarisation respectivement perpendiculaire et parallèle au plan contenant l'axe optique selon le schéma b) de la figure 1.25. Chaque composante se propage dans le milieu biréfringent à une vitesse différente suivant l'indice considéré : n_o pour la composante ordinaire et un indice n_θ pour l'indice extraordinaire

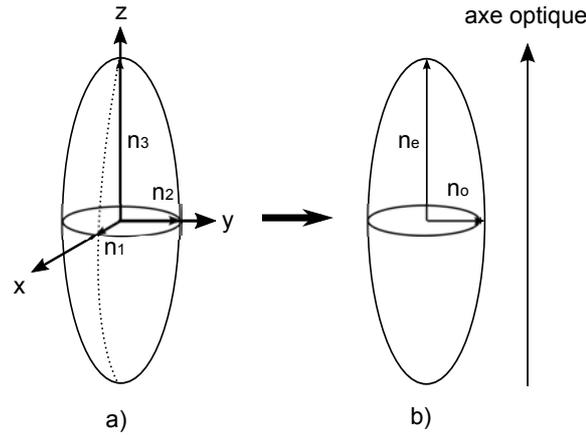


FIGURE 1.25 – Ellipsoïde des indices pour un milieu biréfringent (a) et biréfringent (uniaxe) positif (b).

résultant de la projection le long des deux axes propres. La biréfringence s'écrit alors :

$$\Delta n = n(\theta) - n_o \quad \text{avec} \quad n(\theta) = \frac{n_e n_o}{\sqrt{n_e^2 \cos^2 \theta + n_o^2 \sin^2 \theta}} \quad (1.3)$$

où θ est l'angle entre l'axe optique et la direction de propagation de l'onde lumineuse. Dans la configuration décrite en figure 1.25, l'indice ordinaire est constant, quelle que soit l'inclinaison θ du fait de la symétrie de révolution.

Après traversée du milieu, une des deux ondes va donc prendre du retard par rapport à l'autre, retard qui se traduit, après recombinaison, en un déphasage $\Delta\varphi(\lambda)$ donné par la relation :

$$\Delta\varphi(\lambda) = \frac{2\pi e}{\lambda} \Delta n \quad (1.4)$$

avec e , l'épaisseur de l'échantillon.

2.3.2. Propriétés électriques

Une molécule répond à un champ électrique en se déformant et en changeant d'orientation. Suivant la nature des molécules mésomorphes, le CL calamitique peut être assimilé à un dipôle électrique permanent. En présence d'un champ électrique, les parties chargées subissent des forces opposées, proportionnelles à leur charge et au champ, qui entraînent une rotation de la molécule jusqu'à ce que le dipôle s'aligne parallèlement au champ. Certaines molécules ne présentent initialement aucune séparation de charges mais une polarité, c'est-à-dire un moment dipolaire dû à l'électronégativité des atomes. La présence d'un champ électrique crée des forces sur les charges des atomes ; les charges positives se déplacent dans la direction du champ électrique et les charges négatives à l'opposé, ce qui induit un dipôle électrique.

3. Intérêt et propriétés des clustomésogènes

La nature est peuplée de matériaux multiphasés dits nanocomposites organiques-inorganiques (O-I) fonctionnalisés. Les carapaces de crustacés en sont de beaux spécimens. Chez les crabes, pour reprendre l'exemple donné par Clément Sanchez lors d'une conférence au collège de France [100], des chaînes de glucides connus sous le nom de chitines s'associent avec des protéines pour former une structure tubulaire. La chitine étant porteuse de carbones chiraux, la structure s'organise en hélice. C'est dans cet ensemble structuré qu'a lieu le processus de biominéralisation qui constitue les traits structurels de leur coquille. À la manière des crabes à la coquille structurée, nous souhaitons unir les propriétés intrinsèques des clusters à celles des cristaux liquides pour former un ensemble auto-organisé.

3.1. Histoire - Contexte

Combiner les propriétés des composés organiques et inorganiques dans un matériau unique est un très vieux challenge qui a été réalisé dès le début de l'ère industrielle avec par exemple l'utilisation de pigments inorganiques en suspension dans un mélange organique dans la peinture industrielle et le développement d'entreprises telles que Dupont, Dow Corning et 3M. Depuis une trentaine d'années, le défi est de fonctionnaliser ces matériaux hybrides O-I; les fonctions organiques contribuent à apporter une fonction supplémentaire pour un matériau plus sophistiqué avec une forte valeur ajoutée [7]. C'est dans ce contexte que se situe notre travail, avec le développement de cristaux liquides hybrides luminescents contenant des clusters de métaux de transition.

Le succès du développement de ces matériaux hybrides réside, comme nous allons le voir par la suite, dans leur caractère polyvalent auquel s'ajoutent les bas coûts de mise en œuvre [101, 102]. Le concept de nanocomposites hybrides O-I a explosé dans les années 1980 avec le développement d'un procédé de chimie inorganique douce, le procédé sol-gel, permettant d'introduire des espèces organiques au sein d'un système vitreux à des températures nettement plus basses que celles des voies classiques de synthèse [103]. Ces matériaux ne cessent d'inspirer les communautés scientifiques mais c'est sans aucun doute l'optique qui reste le champ d'investigations privilégié de ces nanomatériaux hybrides [104, 105].

3.2. Stratégie cristal liquide

L'utilisation d'une matrice cristal liquide est une stratégie émergente et innovante pour mettre en forme des matériaux inorganiques [106–108]. L'état cristal liquide combinant l'ordre et la fluidité, les matériaux aux propriétés mésomorphes apparaissent comme de parfaits candidats pour la synthèse et la nanostructuration des matériaux. Ils jouent le rôle de solvant pour disperser les nanomatériaux, et, de par leur nature anisotrope, assurent l'organisation de la matière en plusieurs dimensions.

F. Haraguchi *et al.* ont étudié l'impact de différents types de nanoparticules (NPs) inorganiques, telles que Pd, Ag, MgO, SiO₂ ou CdS dans différents dispositifs LCD [109]. Ils ont montré que les NPs offrent une opportunité pour améliorer les technologies LCD actuelles par la diminution des tensions de fonctionnement, du temps de commutation des molécules et par une amélioration des contrastes. Des NPs de ZnO luminescentes stabilisés par un acide oléique ont été introduites dans un dispositif LCD par dopage avec le cristal liquide commercial 4'-pentyl-4-biphenylcarbonitrile, connu sous le nom de 5CB [110]. L'addition des NPs a permis non seulement de diminuer la tension de seuil mais a aussi eu un impact de 30% sur la tension de fonctionnement du 5CB. H. Qi *et al.* ont établi un effet électro-optique sur des nanoclusters d'or recouverts d'un alkylthiol dispersés dans une matrice CL [111]. Récemment, S. Saliba *et al.* ont fonctionnalisé des NPs de ZnO avec des chaînes alkyles aux groupements cyanobiphényles mais les matériaux hybrides obtenus ne sont, à ce jour, pas exploités dans des dispositifs électro-optiques [112]. En 2014, au laboratoire, nous avons tiré parti à la fois des propriétés de luminescence et d'anisotropie des matériaux hybrides à base de ZnO en mettant au point un dispositif photoluminescent électro-commutable [113]. À partir de ce type de dispositif, nous pourrions imaginer une structure Fabry-Perot accordable (figure 1.26) dans laquelle des clustomésogènes seraient pris en sandwich entre deux miroirs de Bragg hautement réfléchissants dont la bande de réflexion serait accordée sur leur spectre de photoluminescence. À la manière de la diode laser à cavité verticale développée par O. Castany *et al.*, l'utilisation d'un matériau électro-optique comme milieu actif permettrait de faire varier, par application d'une tension à ses bornes, l'indice optique au sein de la cavité et donc d'accorder le LASER en longueur d'onde [114].

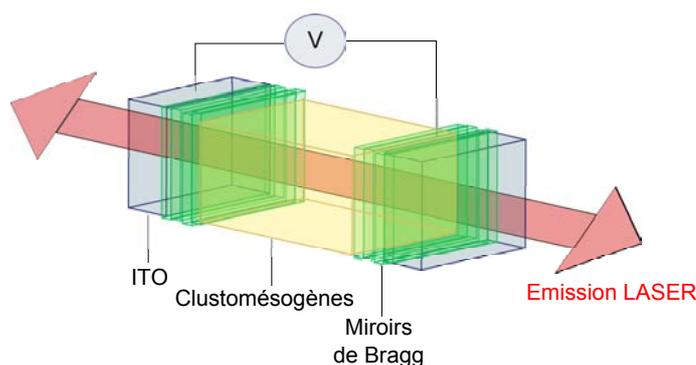


FIGURE 1.26 – Structure de LASER Fabry-Pérot accordable avec des clustomésogènes.

L'appellation clustomésogène dérive du nom métallomésogène découvert par Vorlander en 1910 [115]. Les métallomésogènes sont des complexes métalliques de ligands organiques pro-mésogéniques [116, 117]. À notre connaissance, les métallomésogènes les plus luminescents concernent les complexes de platine phosphorescents développés par M. Spencer *et al.* (figure 1.27) dont le rendement quantique peut atteindre les 70%. De la même façon que les métallomésogènes, les clustomésogènes combinent les propriétés spécifiques des clusters métalliques avec les propriétés d'anisotropie des CL. Cependant, à la différence

des métallomésogènes, les propriétés de luminescence des clustomésogènes ne sont que très légèrement influencées par leur organisation supramoléculaire [118].

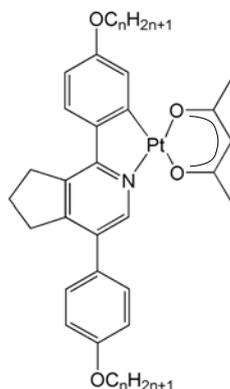


FIGURE 1.27 – Représentation de la structure moléculaire du métallomésogène à base de Pt(II), hautement luminescent ($\phi_L=0.70$), synthétisé par *M. Spencer et al.* [83].

3.2.1. Association avec le cluster : point de vue du cluster métallique

La taille et l'isotropie des clusters n'étant pas favorables à l'obtention d'une géométrie calamitique, il est nécessaire de fonctionnaliser les clusters avec des unités anisotropes. À ce titre, les clustomésogènes font partie intégrante du domaine des nanosciences CL [106]. Deux approches sont à ce jour développées au laboratoire pour associer au cœur métallique des ligands organiques pro-mésogéniques. La première repose sur une stratégie covalente de greffage. Ainsi que l'ont énoncé *I. M. Saez et al.* en 2008, ces composés moléculaires peuvent être définis comme des supermolécules polypédales, c'est-à-dire des molécules géantes auxquelles sont liées de manière covalente des terminaisons identiques de plus petite taille [119]. La seconde stratégie est une approche ionique où les clusters multi-anioniques sont associés par interactions électrostatiques à des cations fonctionnels organiques [120] donnant lieu à des «supramolécules», selon les termes de *I. M. Saez et al.* [119]. Dans le cas de l'approche ionique, la formation des composés hybrides est très simplement réalisée à travers une réaction de métathèse cationique, c'est-à-dire un échange de cations, sans modification du cluster. L'association des unités mésogéniques par greffage s'avère plus fastidieuse. Les liaisons apicales halogène-Mo ne sont pas assez faibles pour permettre la substitution directe des 6 atomes apicaux par d'autres ligands. L'échange apical complet requiert un premier précurseur ayant pour effet de rendre les ligands apicaux plus labiles. Une telle technologie n'a été développée au laboratoire que pour le cœur de motif $[\text{Mo}_6\text{Br}_8]^{4+}$ [8, 121, 122].

Au-delà de la nature du ligand organique, les propriétés mésomorphes vont dépendre de leur arrangement autour du cœur métallique.

3.2.2. Association avec le cluster : point de vue du dendrimère mésomorphe

Le chemin par lequel le complexe supermoléculaire s'auto-organise dépend de plusieurs paramètres. *I. M. Saez et al.* proposent un modèle de contrôle de la formation des mésophases en considérant d'une part la densité en unités mésogéniques autour du cœur métallique et d'autre part la manière dont ces mésogènes sont agencés autour de ce cœur métallique (position terminale ou latérale) [119]. Ce modèle est résumé sur la figure 1.28. Les faibles densités en unités mésogéniques favorisent un arrangement lamellaire alors qu'à plus fortes densités, la géométrie discotique est privilégiée. Au-delà, une organisation cubique est observée. De plus, un attachement latéral des unités mésogéniques au cœur métallique encourage un arrangement nématique alors qu'un attachement terminal mène préférentiellement à un comportement smectogène de la structure.

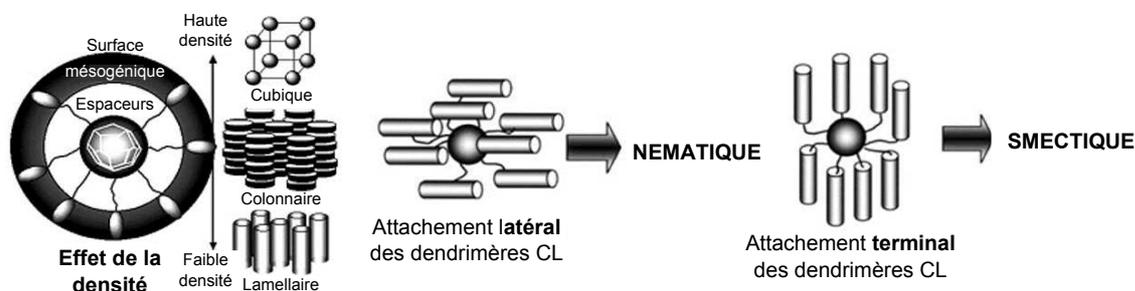


FIGURE 1.28 – Effet de la densité des mésogènes, localisés autour de la structure supermoléculaire, sur les propriétés mésomorphes ; les mésophases formées dépendent de la manière dont les molécules calamitiques sont liées à l'architecture métallique. Image tirée de la référence [119].

Plus particulièrement, les travaux de *I. M. Saez et al.* et de *T. Chuard et al.* sur les dendrimères mésomorphes qui contiennent respectivement des cœurs de silsesquioxane [123] et de fullerène [124] mettent en jeu des molécules de cœur dont la taille et le volume sont proches de ceux des clusters de molybdène. Ces supermolécules sont reportées en figure 1.29. Dans ces deux cas, l'attachement des mésogènes au cœur métallique est terminal et les structures sont smectogènes, en accord avec le modèle de *I. M. Saez et al.* [119]. De façon similaire, ce modèle s'applique aux clusters anioniques nanométriques à base de complexes oxo de métaux de transition fonctionnalisés par approche ionique, développés par *W. Li et al.* Dans l'exemple de la figure 2.1, le complexe polyoxotungstate $K_{15}[\text{Eu}(\text{BW}_{11}\text{-O}_{39})_2] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ est associé avec des unités mésogéniques liées de façon terminale au cœur métallique. Cette géométrie mène à un arrangement smectogène de la structure [125, 126]. Une telle approche peut être utilisée avec les clusters métalliques pour générer des mésophases comme l'ont démontré les travaux menés au laboratoire avec des clusters de rhénium. En effet, en contre-balançant les charges des clusters de rhénium $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{3-}$ ($n = 3$ et 4) avec des cations organiques mésomorphes, des phases smectiques ont pu être observées [127].

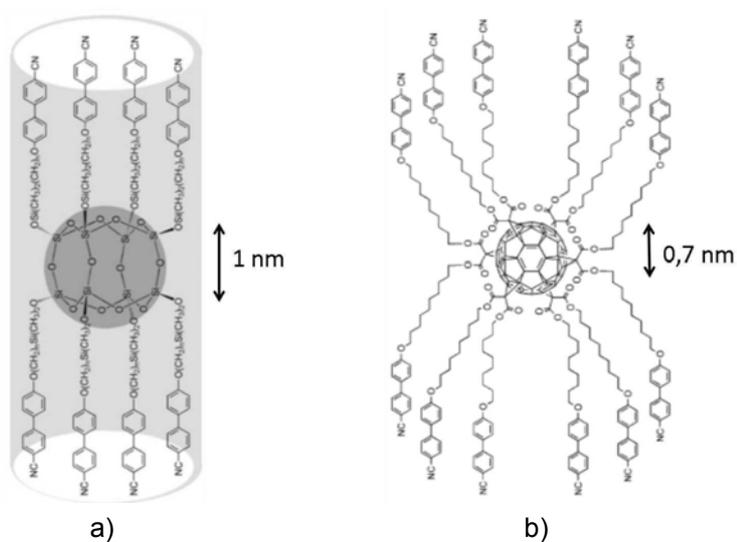


FIGURE 1.29 – Représentations des supermolécules mésomorphes contenant un cœur polyatomique sphérique décrites par : a) *I. M. Saez et al.* (figure issue de la référence [123]) et b) *T. Chuard et al.* (figure issue de la référence [124]).

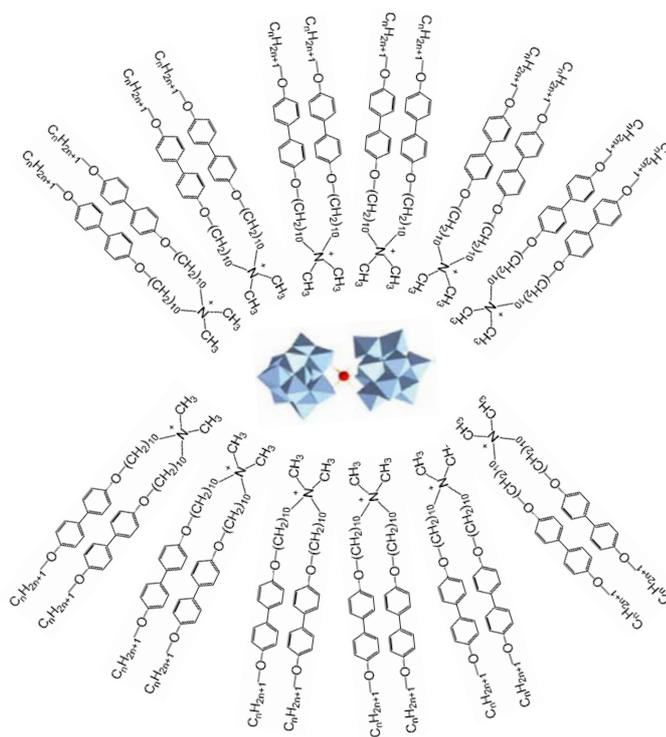


FIGURE 1.30 – Supramolécule mésomorphe, contenant un cœur polyoxotungstate, développée par *W. Li et al.* [126].

3.3. Applications des clustomésogènes

Créer un dispositif d'affichage similaire aux LCD mais moins gourmand en énergie pour des rendus comparables constitue le premier volet de cette thèse. Le développement très rapide des technologies LCD induit de fortes demandes de matériaux à propriétés cristal-liquide. Nous verrons, dans cette partie, existe un intérêt certain à travailler avec des composés luminescents pour produire des LCD plus efficaces.

Le second volet porte sur la valorisation des propriétés d'électroluminescence des clustomésogènes dans une diode. Face à un domaine industriellement très contrôlé, nous verrons que l'intégration d'un nouveau matériau dont toute la technologie reste à développer s'avère difficile mais que, néanmoins, nous pensons que les clustomésogènes ont leur rôle à jouer.

3.3.1. Diode électroluminescente hybride (HLED)

L'électroluminescence a été découverte dans un sulfure de zinc en 1936 par [G. Destriau](#) [128]. Dès les années 1960, General Electric commercialise des LED à base de semi-conducteurs inorganiques GaAsP [129]. S'en suivent des décennies de recherche, orientées principalement sur les matériaux inorganiques composés d'éléments III/V du tableau de classification périodique tels que GaAs, GaP, AlGaAs, InGaP, GaAsInP et AlInGaP. En 1963, l'électroluminescence de cristaux organiques d'antracène est observée, par [M. Pope et al.](#) [130]. Mais les efficacités des systèmes résultants sont bien inférieures à celles obtenues avec des espèces inorganiques, aussi les activités de recherche restent centrées sur ces derniers. Une nouvelle étape est franchie lorsque [H. Shirakawa et al.](#) mesurent une conductivité électrique importante en dopant du polyacétylène avec des halogènes (notamment l'iode) [131]. Les molécules halogénées capturent une partie des électrons laissant un excès de charges positives sur le polymère qui assurent la conductivité. Depuis lors, chimistes et physiciens considèrent l'opportunité d'utiliser des polymères comme conducteurs. Cette découverte a valu à [H. Shirakawa et al.](#), en 2000, le prix Nobel de chimie. Mais c'est [C. W. Tang et al.](#), de la société Eastman Kodak [132] et [S. Saito et al.](#) [133, 134], qui relancent l'activité sur les matériaux organiques en développant de nouvelles générations de diodes électroluminescentes, constituées de colorants fluorescents. Les travaux de [J. H. Burroughes et al.](#), qui reportent l'électroluminescence d'un polymère organique, permettent de franchir l'étape décisive à l'ancrage de l'électronique organique comme nouvelle branche des sciences appliquées [135]. À la fin des années 1990, l'ensemble des couleurs du spectre sont représentées, les performances critiques de luminance, d'efficacité et de stabilité sont améliorées pour tendre vers un système viable industriellement [136]. Malgré toutes ces avancées technologiques, la percée est difficile dans le marché des écrans d'affichage. La compétition est rude avec la technologie mature et bas-coût des écrans LCD.

Face à cette dernière considération, la fabrication d'une HLED pour l'éclairage⁵, d'une HLED souple sur différents substrats, apportant une réelle plus-value au système et enfin d'une HLED pour l'affichage LCD peut être envisagée. Les récentes avancées dans ce domaine avec les clustomésogènes seront exposées dans le chapitre 4.

3.3.2. Dispositif photoluminescent électrocommutable

L'idée a été déjà conçue par la communauté organique, de trouver une application où coexistent EL et dispositifs LCD, c'est-à-dire précisément de mettre au point des matériaux optiquement anisotropes pouvant être orientés selon une direction spécifique. Une telle opportunité est rendue accessible dès 1995 par *P. Dyreklev et al.* qui présentent un dispositif EL organique, à base de polymères conjugués alignés, émettant une lumière polarisée [137]. Réaliser une telle structure permettrait de s'affranchir des filtres et du système polarisant utilisés dans les systèmes LCD conventionnels, auxquels sont associés de forts coût, le poids et pertes par absorption. Dans le chapitre 3, des cellules à cristaux liquides contenant des clustomésogènes seront étudiées et caractérisées.

4. Conclusion

Les clusters octaédriques de motif $[\text{Mo}_6\text{L}_{14}]^{2-}$ donnent lieu à une variété de composés parmi lesquels les dérivés halogénés et fluorés qui seront au cœur de cette étude. La délocalisation complète des électrons de valence dans l'ensemble de l'architecture métallique induit une émission phosphorescente dans le rouge profond. Celle-ci, centrée sur le cœur métallique, met en jeu de forts rendements quantiques et des décalages de Stokes figurant tous deux parmi les plus élevés des espèces inorganiques isolées luminescentes jusqu'à présent étudiées dans cette gamme de longueurs d'onde. L'association d'unités mésogéniques au cœur métallique inorganique apparaît comme :

- une solution pour les organiser à l'échelle nanométrique. Elle permet d'associer les propriétés de luminescence des clusters avec la mise en forme des CL et donne lieu à un matériau hybride O-I dont on peut obtenir un film *via* les techniques standards de dépôt. Sous forme de film, le clustomésogène devient compatible avec les techniques de procédés de fabrication HLED. Les premières avancées de cette technologie HLED avec des clustomésogènes seront discutées dans le chapitre 4.
- une fonctionnalisation des matériaux inorganiques qui ouvre la voie aux dispositifs d'affichage. Le chapitre 3 sera consacré à la réalisation et la caractérisation de cellules à cristaux liquides à base de clustomésogènes.

Le chapitre 2 de ce manuscrit portera sur la fabrication des clustomésogènes, leurs caractérisations et l'optimisation de leurs propriétés optiques et mésomorphes en vue de leur introduction dans les dispositifs d'éclairage et d'affichage.

5. la couleur rouge profond est notamment recherchée dans l'industrie automobile pour les phares arrières de voiture.

Chapitre 2

Synthèse et caractérisation des clustomésogènes

Dans le cadre de cette thèse, parmi les deux approches de fonctionnalisation évoquées dans le chapitre 1, nous avons pris le parti de n'en développer qu'une : la stratégie ionique. En premier lieu parce que, comme mentionné auparavant, elle apparaît plus facile à mettre en œuvre ; une réaction d'échange en solution suffit à associer les mésogènes aux clusters. Ensuite parce que, des résultats préliminaires ont montré que les clustomésogènes fonctionnalisés par approche ionique ne se dégradent pas sous l'action d'un champ électrique. Dans ce chapitre, il sera question des mésogènes synthétisés au laboratoire, de la stratégie ionique de fonctionnalisation, du choix des clusters de molybdène et des propriétés des clustomésogènes développés.

Sommaire

1. Conception du matériau hybride : une procédure en plusieurs étapes	44
1.1. Synthèse des ligands organiques pro-mésogéniques et synthèse des clusters	44
1.2. Choix, synthèse et fonctionnalisation des clusters par approche ionique	47
2. Caractérisations des sels d'ammonium et des clustomésogènes	55
2.1. Caractérisation analytique	55
2.2. Caractérisation des propriétés mésogéniques : DSC, POM, SAXS	60
2.3. Caractérisation des propriétés de luminescence	67
2.4. Vers une compréhension du processus guidant la luminescence	78
2.5. Bilan	84

1. Conception du matériau hybride : une procédure en plusieurs étapes

1.1. Synthèse des ligands organiques pro-mésogéniques et synthèse des clusters

Pour cette étude, des cations organiques pro-mésogéniques comportant des chaînes decyloxy-cyanobiphényles¹ ont été synthétisés. Ce choix a été motivé par des considérations de morphologie, de stabilité et de reproductibilité.

1.1.1. Choix des mésogènes

Les molécules n-alkyl-n'-CB possèdent une chaîne alkyle flexible et une tête polaire rigide constituée d'un groupement biphényle très polarisable au bout duquel est lié un groupement cyano porteur d'un fort moment dipolaire. Cette morphologie est très répandue dans le domaine des cristaux liquides. *M. D. Everaars et al.* ont synthétisé des paires ioniques $(\text{CBOC}_n\text{H}_{2n})_3\text{N}^+\text{MeBr}^-$, avec $n = 10$ ou 12 et $(\text{CBOC}_n\text{H}_{2n})_3\text{N}^+\text{C}_2\text{H}_4\text{-OHBr}^-$, avec $n = 12$, dont l'association en films de Langmuir Blodgett a donné lieu à des matériaux thermotropes [138]. Par cette démarche, *F. Camerel et al.* ont réussi, en 2003, à générer un matériau hybride, à partir d'un complexe oligoelectrolyte $[\text{Ni}_3\text{-P}_3\text{S}_{12}]^{3-}$ fonctionnalisé avec un cation dialkyldiméthylammonium (avec 12, 14, 16, ou 18 atomes de carbone dans la chaîne alkyle), qui présente une mésophase stable à température ambiante [139]. Dans le cas des matériaux inorganiques massifs, comme les polyoxometalates anioniques, des cations dicyanobiphényloxyalkyldiméthylammonium sont utilisés pour générer des phases mésomorphes lamellaires [126]. Dans l'exemple de la figure 2.1, le complexe polyoxotungstate $\text{K}_{15}[\text{Eu}(\text{BW}_{11}\text{-O}_{39})_2]\bullet 16\text{H}_2\text{O}$ est associé avec des unités mésogéniques contenant deux chaînes alkyles N,N-di[10-[4-(4'-alkyloxybiphényl)oxy]decyl]-N,N-diméthylammonium. Suivant la température, il s'organise en phase SmA (à partir de 215 °C en montée comme en descente) ou en SmC (à partir de 182 °C en descente et 186 °C en montée).

Les travaux menés au laboratoire ont montré que des phases lamellaires peuvent être obtenues en combinant des clusters de rhénium avec des cations pro-mésogéniques tel que celui présenté sur la figure 2.2 a). Ainsi, la formation de phases lyotropes et thermotropes a pu être mise en évidence [127].

L'ensemble de ces considérations a conduit à la synthèse de sels d'ammonium bi- et tri- substitués, le bromure de bis-(10-[4-(4'-cyanobiphényl)oxy]decyl)diméthylammonium et le bromure de tris-(10-[4-(4'-cyanobiphényl)oxy]decyl)méthylammonium, que nous nommerons dans la suite respectivement BiselBr et TriselBr. Ces cations sont représentés sur la figure 2.2.

1. Dans la suite, nous nommerons les unités cyanobiphényles par leur abréviation CB

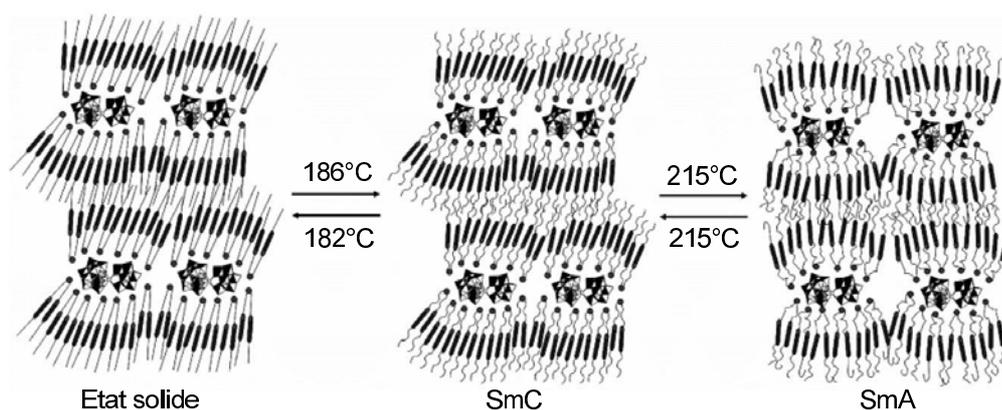


FIGURE 2.1 – Arrangement schématique du polyoxotungstate $\text{K}_{15}[\text{Eu}(\text{BW}_{11}\text{-O}_{39})_2] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ fonctionnalisé avec des unités dialkyldiméthylammonium en fonction de la température. Figure tirée de la référence [126].

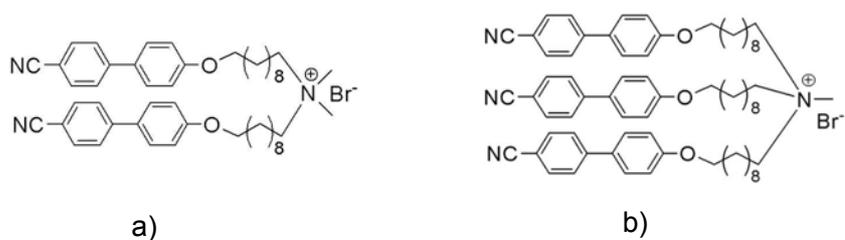


FIGURE 2.2 – Représentation des paires ioniques organiques pro-mésogéniques utilisés pour l'étude : le BiselBr bisubstitué (a) et le TriselBr tri-substitué (b).

1.1.2. Synthèse des mésogènes

Le BiselBr et le TriselBr sont obtenus sous la forme de sels bromés, selon les procédures reportées par *M. D. Everaars et al.* dans leurs travaux datant respectivement de 1993 [140] et 1995 [138]. Ces synthèses multi-étapes sont réalisées à partir de l'halogénure d'alkyle 4'-(10-bromodecyloxy)biphenyl-4-carbonitrile qui constitue ce que l'on nommera par la suite la chaîne de départ.

Synthèse de la chaîne de départ - Le mécanisme par lequel est synthétisé la chaîne mésogénique de départ s'appuie sur les travaux de *V. Percec et al.* [141]. La réaction est reportée en figure 2.3. Elle repose sur la synthèse dite de «Williamson». Par substitution nucléophile bimoléculaire entre le phénol hydroxycyanobiphényl et un large excès d'halogénure organique dibromodécane, l'éther-oxyde 4'-(10-bromodecyloxy)biphenyl-4-carbonitrile) est formé avec un rendement d'environ 70%.

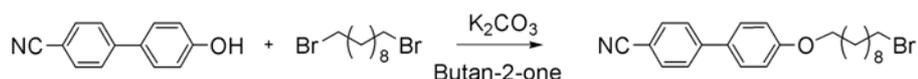


FIGURE 2.3 – Réaction de «Williamson» utilisée dans la fabrication de la chaîne de départ.

Fabrication du BiselBr et du TriselBr - Les synthèses organiques des amines bi- et tri-substituées sont basées sur le mécanisme de «Gabriel». Le chemin réactionnel est présenté en figure 2.4. La réaction de «Gabriel» permet de synthétiser des amines secondaires, tertiaires et quaternaires à partir d'amines primaires, secondaires et tertiaires respectivement et d'un halogénure d'alkyle primaire. Les composés BiselBr et TriselBr sont obtenus avec des rendements de 72% et de 74%.

1.2. Choix, synthèse et fonctionnalisation des clusters par approche ionique

1.2.1. Principe

Notre travail de fonctionnalisation se situe dans une branche de la chimie bien particulière : la chimie supramoléculaire. Cette chimie est basée sur des interactions entre molécules où aucune liaison covalente n'est établie entre les espèces qui interagissent [142]. Jean-Marie Lehn la décrit comme «une chimie des assemblages de molécules et des liaisons intermoléculaires» ou encore «une chimie au-delà de la molécule individuelle». Par approche ionique, la cohésion est assurée par des interactions électrostatiques. Aujourd'hui, cette méthode est connue sous le nom d'auto-assemblage ionique (ISA pour *Ionic Self-Assembly*). Cette technique trouve son origine dans la combinaison de polyélectrolytes chargés avec des surfactants de charge opposée au sein d'un matériau supramoléculaire hautement organisé [120, 143].

Ce procédé apparaît comme une solution très simple en terme de synthèse, fiable, peu coûteuse (pas de transformation des produits de départ) et extrêmement flexible pour organiser la matière. Elle ouvre sur un éventail de structures accessibles en jouant sur la variation du nombre d'unités mésogéniques autour du cluster. Et ce nombre d'unités mésogéniques est directement lié à la charge du cluster anionique ; charge qui, rappelons-le, dépend de la nature de l'atome métallique constituant le cœur du cluster et de celle des ligands inners et apicaux. Les premiers résultats obtenus au laboratoire avec des clusters de rhénium ont démontré le fort potentiel de cette approche dans la génération de mésophases lyotropes et thermotropes [127]. Cette stratégie a été largement utilisée par F. Camerel *et al.* pour développer des mésophases avec des colorants organiques tels que le bore-dipyrométhène [144], l'anthracène [145] ou encore avec des complexes organométalliques de tris(8-hydroxyquinoléine)aluminium [146].

Nous avons vu, dans le chapitre 1, que l'agencement des mésogènes autour du cœur métallique pouvait être terminal ou latéral. Les structures deviennent alors respectivement smectogène et nématogène [119]. Dans notre cas, la nature des mésogènes TriselBr et BiselBr conduit à un attachement terminal des mésogènes. Nous discuterons ci-après du type de mésophases obtenues dans cette configuration.

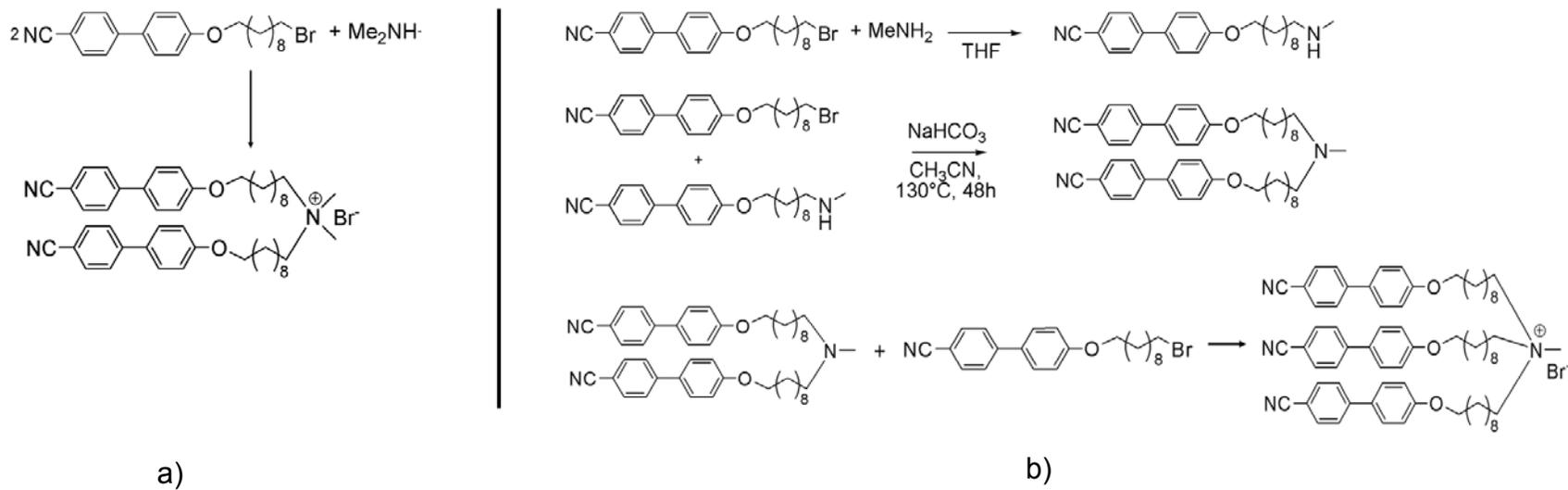
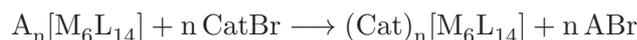


FIGURE 2.4 – Chemin réactionnel du : a) BiselBr et b) TriselBr, à partir de la chaîne mésogénique de départ 4'-(10-bromodecyloxy)biphenyl-4-carbonitrile.

1.2.2. Choix des clusters inorganiques

L'ensemble $[M_6L_8L_6^a]^{n-}$ forme un motif anionique dont la charge est compensée, après synthèse à haute température, par un cation alcalin ou alcalino-terreux. Ce contre-cation inorganique peut être échangé par un contre-cation organique pro-mésogénique par «mé-tathèse cationique». L'équation de cette réaction s'écrit, dans notre cas, de la façon suivante :



Avec A, le contre-cation métallique du cluster dont la nature peut varier suivant les conditions de synthèse, n la charge du cluster anionique et Cat, le cation organique pro-mésogénique (Bisel⁺ ou Trisel⁺).

L'équation 1.2.2. indique que, suivant la charge du cluster anionique et, selon le contre-cation organique utilisé, il est possible de faire varier le nombre d'unités mésogéniques autour du cluster. Dans le cadre de ce travail, nous utilisons exclusivement avec des clusters de molybdène, c'est-à-dire des motifs bi-anioniques [39]. En conséquence, les matériaux hydrides (MH) formés vont comporter quatre ou six unités mésogéniques suivant la nature du contre-cation organique associé au cœur métallique. Les clusters de rhénium, dont la charge varie entre 3⁻ et 4⁻, ouvrent deux degrés de liberté supplémentaires dans la fabrication de matériaux auto-assemblés et permettent la création de phases plus organisées puisque les MH peuvent contenir entre 6 et 12 unités mésogéniques autour du cluster [127, 147].

L'ammonium organique bi-substitué BiselBr permet, lorsqu'il est associé au cluster de motif $[Mo_6Cl_{14}]^{2-}$, de générer des mono-cristaux dont la structure a pu être résolue par diffraction des rayons X (figure 2.5). Elle révèle une succession de couches organique-inorganiques où les unités CB sont complètement interdigitées et inclinées d'un angle de 45° par rapport à la normale des plans inorganiques. Le premier exemple de clustomésogène obtenu de manière covalente avait déjà révélé cette interdigitation des unités organiques [8]. L'inclinaison, quant à elle, semble trahir un déficit d'unités organiques. En effet, pour conférer des propriétés mésomorphes aux clusters de métaux de transition, nous pensons qu'il faut compenser la section efficace inorganique avec celle d'unités mésogéniques.

La surface d'une unité CB fluctue entre 20 et 24 Å² [148]. Celle des clusters de molybdène se calcule à partir de leur rayon, qui prend en compte le rayon de Van der Waals des ligands apicaux selon l'équation suivante :

$$R_{cluster} = \frac{d_{Mo-Mo}}{\sqrt{2}} + d_{Mo-X^a} + R(X^-) \quad (2.1)$$

Avec d_{Mo-Mo} et d_{Mo-X^a} respectivement les distances entre deux atomes de molybdène et un atome de molybdène et le ligand apical. $R(X^-)$ représente le rayon de Van der Waals des ligands apicaux. Ce rayon vaut 1.81 Å pour le Cl, 1.96 Å pour le Br, 2.20 Å pour le I et 1.7 Å pour le F.

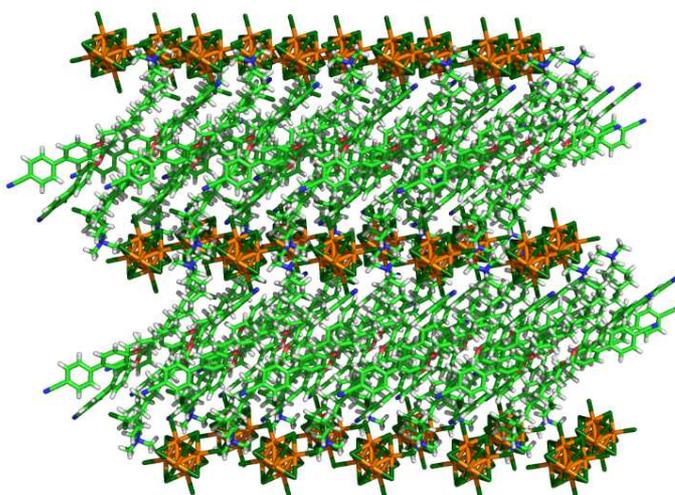


FIGURE 2.5 – Représentation de la structure en couches du $\text{Bisel}_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$, selon les données de diffraction X sur monocristal.

Dans la structure de $\text{Bisel}_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$, puisque les unités sont interdigitées, le cluster en couche fait face non plus à 2 unités CB, diamétralement opposées, mais à 4 unités CB, diamétralement opposées 2 à 2. Les 4 unités CB situées dans la couche supérieure occuperaient donc, si elles s’orientaient perpendiculairement à la couche de clusters, une surface d’environ 100 \AA^2 . Étant donné que la section efficace du cluster $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8\text{Cl}_6]^{2-}$ vaut 116 \AA^2 , pour atteindre l’équilibre entre la surface occupée par un cluster et la surface occupée par les mésogènes, ces derniers s’inclinent et cette configuration, bien que susceptible de conduire à l’apparition d’une mésophase de type SmC, n’entraîne pas la création de mésophase. L’ajout d’une unité cyanobiphényle à l’ammonium bi-substitué augmenterait la surface organique et pourrait ainsi rétablir cet équilibre.

Le choix des clusters se base donc sur un critère de taille. Nous avons reporté dans le tableau 2.1, les clusters pouvant, selon notre hypothèse, donner naissance à des mésophases par association avec des ammoniums tri-substitués. Les données $d_{\text{Mo-Mo}}$ et $d_{\text{Mo-X}^a}$ sont définies par l’équation 2.1. À partir de l’aire du cluster, notée ci-après A_{cluster} , on estime le nombre d’unités CB nécessaires pour contre-balancer la section efficace inorganique (la surface d’une unité CB fluctuant entre 20 et 24 \AA^2 , ce nombre est inclus dans un intervalle de valeurs). En définitive, il apparaît qu’il faut associer au minimum 5 unités CB aux différents clusters présentés dans le tableau pour contre-balancer la section efficace inorganique. Les clusters de motifs $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8\text{X}_6]^{2-}$ avec $\text{X} = \text{Br}$ et I n’ont pas été reportés dans ce tableau car ces composés ne sont pas stables chimiquement. Le tableau 2.1 fait état des dérivés fluorés. En effet, au vu des résultats relevés dans la littérature relatifs à leurs rendements quantiques, nous avons décidé de tenter de les fonctionnaliser par des unités mésogéniques. De plus, les substituants fluorés dans les composés organiques sont considérés comme très intéressants du fait de la combinaison des effets stériques et polaires de ces atomes et de

la force de la liaison C-F qui confère une très bonne stabilité aux dérivés fluorés. Le fluor est l'élément le plus électronégatif de tous les éléments du tableau périodique (3.98 selon l'échelle de Pauling) attribuant ainsi un fort moment dipolaire à la liaison C-F (1.41 D) et les substituants fluorés ont une faible polarisabilité. Bien que les substituants fluorés induisent un effet stérique, l'influence de leur taille n'est pas drastique, ce qui permet de les incorporer dans la molécule principale pour modifier de façon bénéfique ses propriétés [149]. Des substituants fluorés ont déjà été introduits dans des métallomésogènes [150–152]. Nous avons reporté en figure 2.6 un exemple de métallomésogène possédant deux atomes de fluor. Par exemple, dans le cas de la série $[\text{Ag}(n\text{-}3\text{F-OPhVPy})_2][\text{DOS}]$, avec $\text{DOS}=\text{AgC}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3$, l'ajout d'atomes de fluor en position 3 modifie les températures de phase de la structure mésomorphe [150]. Les températures de clarification ont tendance à augmenter légèrement et les points de fusion à diminuer en passant de la série 3-fluorine à non-fluorine.

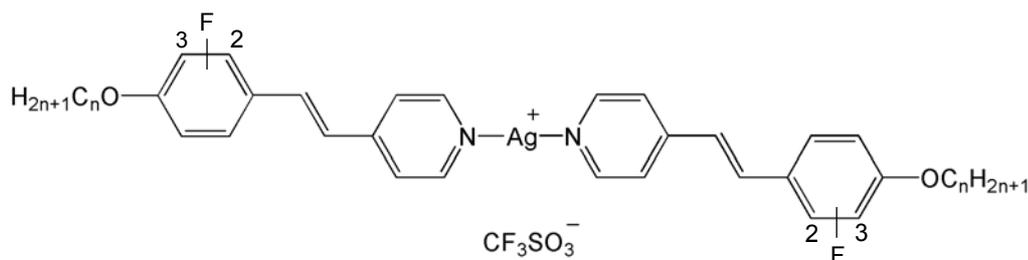


FIGURE 2.6 – Représentation des métallomésogènes $[\text{Ag}(n\text{-}3\text{F-OPhVPy})_2][\text{X}]$ et $[\text{Ag}(n\text{-}2\text{F-OPhVPy})_2][\text{X}]$ développés par *D. W. Bruce et al.* [150].

Dans les clusters de motifs $[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{COO})_6]^{2-}$, avec $n = 1, 2, 3$, un déficit très important d'unités CB sera observé après association avec du Trisel^+ . Cependant, dans ces structures, les interactions entre les clusters devraient être différentes de celles observées pour les dérivés $[\text{Mo}_6\text{X}_8^i\text{X}_6^a]^{2-}$, avec $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ et I étant donnée la nature organique des ligands apicaux. En effet, dans le bilan organique-inorganique, la partie organique sera prépondérante et la création de mésophase pourrait être favorisée.

TABLE 2.1 – Paramètres géométriques des clusters de Mo. Les données $d_{\text{Mo-Mo}}$ et $d_{\text{Mo-X}^a}$ représentent les distances entre deux atomes de Mo et un atome de Mo et le ligand apical respectivement ; R_{cluster} désigne le rayon du cluster, A_{cluster} sa surface et Nb_{CB} le nombre d’unités CB nécessaires pour contre-balancer l’aire occupée par un cluster. Les résultats reportés dans ce tableau ont été obtenus par analyses des structures RX de nanocristaux.

Cluster	$d_{\text{Mo-Mo}}$ (Å)	$d_{\text{Mo-X}^a}$ (Å)	R_{cluster} (Å)	A_{cluster} (Å ²)	Nb_{CB}
$[\text{Mo}_6\text{Cl}_8\text{Cl}_6]^{2-}$ [153]	2.612	2.420	6.08	116	[4.8 - 5.8]
$[\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{Cl}_6]^{2-}$ [154]	2.636	2.451	6.12	118	[4.9 - 5.9]
$[\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{Br}_6]^{2-}$ [154]	2.640	2.491	6.32	125	[5.2 - 6.3]
$[\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{I}_6]^{2-}$ [154]	2.644	2.815	6.88	149	[6.2 - 7.5]
$[\text{Mo}_6\text{I}_8\text{I}_6]^{2-}$ [155]	2.675	2.846	6.94	151	[6.3 - 7.6]
$[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{CF}_3\text{COO})_6]^{2-}$ [6]	2.623	4.374	7.97	199	[8.3 - 10.0]
$[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_2\text{F}_5\text{COO})_6]^{2-}$ [1]	2.662	4.953	8.44	224	[9.3 - 11.2]
$[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_3\text{F}_7\text{COO})_6]^{2-}$ [56]	2.625	5.847	9.8	301	[12.5 - 15.1]

Au laboratoire, une étude sur l’influence du nombre de mésogènes autour du cluster métallique $[\text{M}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]^{n-}$, avec $\text{M} = \text{Mo}$ ou Re et $\text{Q} = \text{Br}$ ou Se , a montré que plus les mésogènes étaient nombreux autour du cœur métallique, plus le rôle de la partie organique devenaient prépondérant dans le processus d’auto-organisation [147]. Ainsi, le composé $\text{Trisel}_4\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6$, contenant 12 unités mésogéniques, se structure en une phase lamellaire dans laquelle les clusters semblent très ordonnés et sont relativement éloignés les uns des autres (figure 2.7 3)). Par contre, dans le cas du $\text{Trisel}_2\text{Mo}_6\text{Br}_8(\text{CN})_6$, la faible densité de mésogènes donne lieu à un processus d’auto-organisation où les parties organiques comme inorganiques jouent un rôle et où les clusters inorganiques sont proches. Dans cette configuration, des effets de répulsion électrostatique entre clusters apparaissent et l’organisation lamellaire est perdue au profit d’une structuration nématogène de 90 °C à 97 °C (figure 2.7 1)).

1. Résultat non publié.

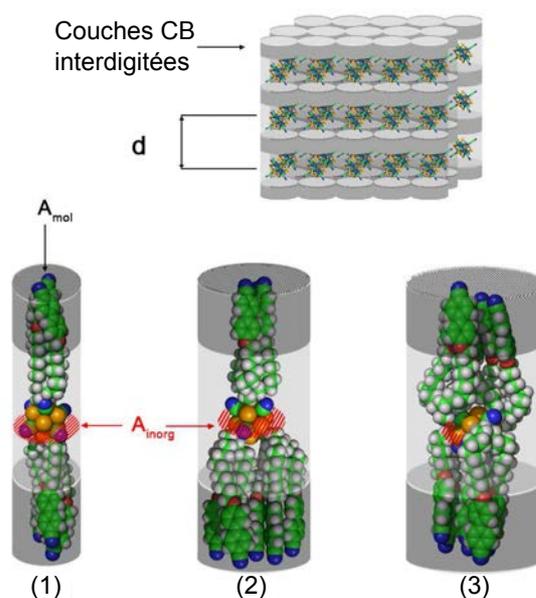


FIGURE 2.7 – Représentations du : 1) $\text{Trisel}_2\text{Mo}_6\text{Br}_8(\text{CN})_6$, 2) $\text{Trisel}_3\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6$ et 3) $\text{Trisel}_4\text{-Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6$ et leur organisation en couches à basse température. Le figure provient de la référence [147].

1.2.3. Synthèse des composés à motifs M_6L_{14} par chimie du solide

Les composés à motifs M_6L_{14} dans lesquels les clusters octaédriques sont associés à des ligands halogènes sont facilement obtenus par chimie du solide.

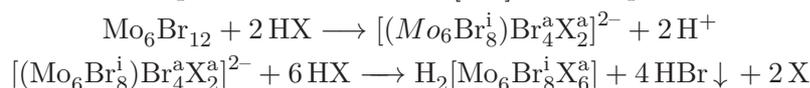
Préparation des binaires MoX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) - Le mode de préparation de ces binaires dépend de la nature de l'halogène :

- **MoCl_2** : il s'agit d'une méthode multi-étapes consistant à réduire MoCl_5 avec un excès de poudre métallique de molybdène en présence de chlorure de sodium [156]. Les motifs à clusters sont ensuite mis en solution par extraction avec de l'éthanol. Après addition d'acide chlorhydrique concentré puis évaporation de la solution sous hotte aspirante, des cristaux de $(\text{H}_3\text{O})_2\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}$ sont obtenus. La décomposition de l'acide par traitement sous vide dynamique à 300°C conduit facilement à la formation de MoCl_2 de grande pureté.
- **MoBr_2** : ce binaire s'obtient par réaction solide/gaz en faisant réagir un courant de brome sur du molybdène métallique à 700°C . Le MoBr_3 formé au cours de cette étape est ensuite décomposé à 700°C sous courant d'azote en MoBr_2 et MoBr_4 facilement séparables dans le tube réactionnel [24].
- **MoI_2** : ce binaire est réalisé par réaction entre des quantités stoechiométriques d'iode et de molybdène métallique à 700°C en tube de silice [24].

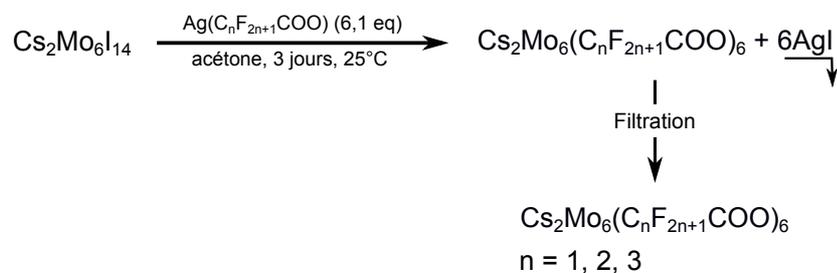
Réaction d'excision par chimie à haute température - La réaction d'excision consiste à faire réagir un composé à motifs interconnectés avec un sel AX ($\text{A} = \text{alcalin}$ et $\text{X} = \text{halogène}$) afin de former un précurseur soluble contenant des motifs isolés. Ainsi,

il a été montré que la réaction entre les binaires MoX_2 ($\text{Mo}_6\text{X}_8^i\text{X}_{4/2}^{a-a}\text{X}_2^a$) et les sels de césium correspondants donne accès à des ternaires $(\text{Cs}^+)_2[\text{Mo}_6\text{X}_8^i\text{X}_6^a]^{2-}$ solubles et stables en solution hydro-alcoolique [25].

Synthèse des clusters de motif $[\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{X}_6]^{2-}$, avec $\text{X} = \text{Cl}$ et I - Les clusters de motif $[\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{X}_6]^{2-}$, avec $\text{X} = \text{Cl}$ et I , sont préparés à partir de l'intermédiaire $[\text{Mo}_6\text{Br}_{12}]$ selon la procédure décrite par *W. Preetz et al.* [154] dont l'équation de réaction s'écrit :



Synthèse des clusters de motif $[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{COO})_6]^{2-}$, avec $n = 1, 2, 3$ - Les unités fluorées s'obtiennent à partir du cluster $\text{Cs}_2[\text{Mo}_6\text{I}_{14}]$ selon les procédures décrites par *M. N. Sokolov et al.* et *K. Kirakci et al.* [6, 56]. Celles-ci ont été adaptées à la nature du contre-cation. Le composé s'organise selon le chemin réactionnel suivant :



Les détails de synthèse des clusters fluorés sont reportés dans la partie expérimentale.

1.2.4. Métathèse cationique

Pour l'ensemble des clustomésogènes, nous avons utilisé la même démarche de synthèse. Le cluster est solubilisé dans de l'acétone et est ajouté goutte à goutte à une solution contenant le contre-cation organique dissout dans un volume minimum de dichlorométhane. Un précipité blanc correspondant au CsBr se forme instantanément. Le mélange est chauffé à reflux durant 1h et le précipité blanc est filtré sur célite. Le solvant est ensuite évaporé. La synthèse des différents clustomésogènes utilisés pour ce travail est reportée dans la partie expérimentale située à la fin de ce manuscrit.

2. Caractérisations des sels d'ammonium et des clustomésogènes

La fonctionnalisation des clusters est suivie d'une caractérisation analytique par Résonance magnétique nucléaire (RMN), spectrométrie de masse pour les composés organiques, analyses élémentaires et EDS (pour *Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*). Une fois la pureté des différents composés établie, leurs propriétés cristal liquide sont étudiées. Trois méthodes différentes et complémentaires permettent de caractériser les propriétés mésomorphes des composés : la calorimétrie différentielle à balayage (DSC pour *Differential Scanning Calorimetry*), la microscopie optique polarisée (POM pour *Polarized optical microscopy*) et la diffraction des rayons X aux petits angles (SAXS pour *Small Angle X-ray Scattering*). Les principes de ces techniques sont rappelés en annexe. La DSC fournit notamment des informations sur les températures de transitions de phase alors que la diffraction X et l'analyse POM sont des outils essentiels pour identifier et caractériser les mésophases. Les propriétés optiques des clustomésogènes sont étudiées par spectroscopie et caractérisées par des mesures de rendement quantique et de temps de vie des porteurs.

2.1. Caractérisation analytique

Les dérivés purement organiques sont caractérisés par RMN ^1H , RMN ^{13}C , spectrométrie de masse et analyse élémentaire tandis que les composés hybrides le sont par RMN ^1H , RMN ^{19}F , EDS et analyse élémentaire. Nous nous attarderons dans ce paragraphe sur les analyses RMN qui permettent d'observer l'influence des différents clusters sur les déplacements chimiques de protons particuliers des cations ammoniums. Dans le cas des clusters possédant des ligands apicaux fluorés, la RMN ^{19}F permet de s'assurer de la stabilité de la chaîne fluorée après la réaction de métathèse. Les mesures RMN sont réalisées à l'aide d'un spectromètre Bruker Avance 400P (400 MHz).

La figure 2.8, présente le spectre RMN ^1H du TriselBr enregistré dans le chloroforme. Les protons de sa structure sont repérés par des cercles de différentes couleurs : les protons équivalents portent la même couleur et chaque couleur est associée à une lettre qui sert de référence sur le spectre RMN ^1H . Les déplacements chimiques sont fonction de la densité d'électrons autour des protons. Plus cette densité est élevée, plus l'effet d'écran des électrons est important. Dans cette situation, les niveaux d'énergie magnétique du noyau sont moins sensibles au champ magnétique, ce qui se traduit sur le spectre RMN par un déplacement chimique vers les champs forts. Par exemple, sur le spectre de la figure 2.8, les trois protons du groupement méthyl lié à l'atome d'azote ont un blindage en électrons plus important que les protons des cycles aromatiques. Ils sont donc caractérisés par un déplacement chimique plus faible (3.33 ppm contre 7.28-7.71 ppm pour les méthylènes des cycles aromatiques). Les signaux non référencés correspondent aux signaux des solvants (dichlorométhane à 5.30 ppm, acétone à 2.17 ppm et chloroforme à 7.26 ppm dans le chloroforme deutéré [157]). Les aires des différents signaux se rapportent au nombre de protons

mis en jeu. Une normalisation a été effectuée à partir de l'aire du signal «a», représentant les trois protons du groupement méthyl liés à l'atome d'azote. Seule l'aire expérimentale du signal annoté «e» ne correspond pas à la valeur théorique. La différence est due à la présence d'eau dont le déplacement chimique vaut 1.56 ppm dans le chloroforme deutéré [157].

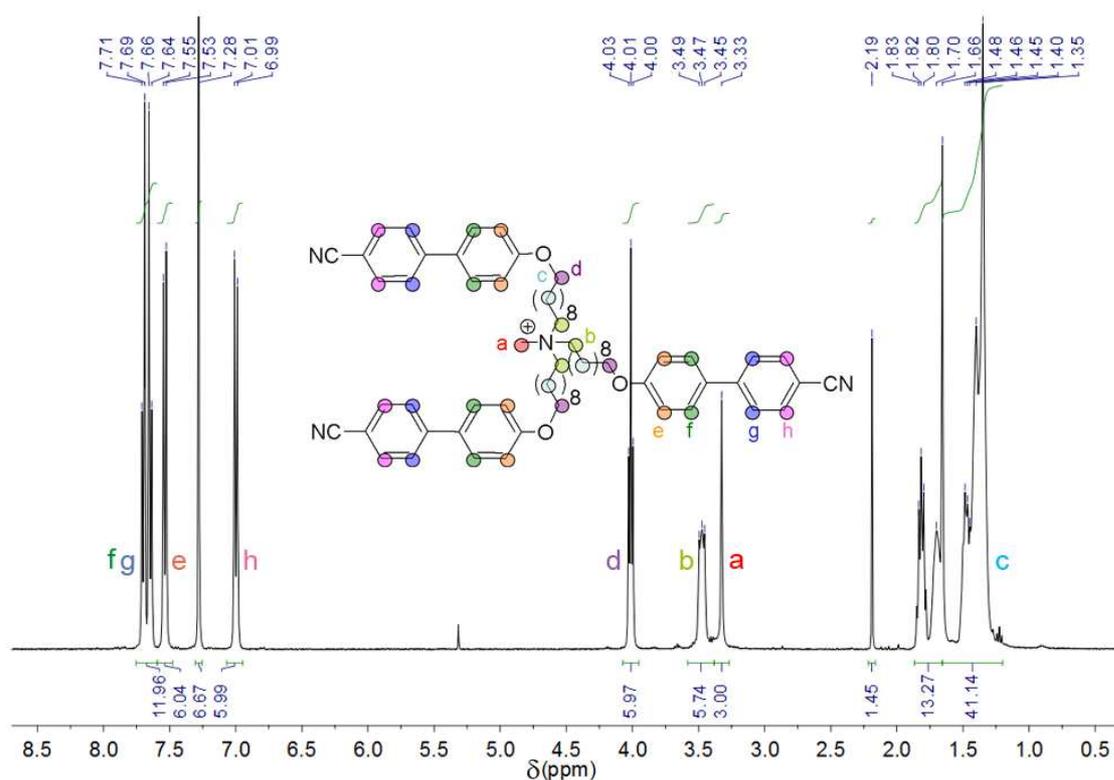


FIGURE 2.8 – RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) du TriselBr et description des contributions des différents protons à partir de sa représentation schématique.

Dans le cas du TriselBr, les protons en position α de l'ammonium, annotés sur la figure 2.8 «a» pour les groupements CH_3 et «b» pour les groupements méthyléniques, sont ceux dont l'environnement électronique est le plus affecté par le remplacement du contre-anion de départ (Br^-) avec le cluster. Ainsi, sur les spectres RMN des clustomésogènes, on observe une différence de déplacement chimique de ces signaux par rapport à ceux du TriselBr. Sur la figure 2.9 sont reportés les spectres RMN ^1H du TriselBr et du Trisel $_2$ - $[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_2\text{F}_5\text{COO})_6]$ obtenus dans le chloroforme deutéré. Le signal correspondant aux trois protons du groupement méthyl lié à l'atome d'azote, annoté «a», est situé à 3.33 ppm pour le Trisel lorsque le contre-anion est un bromure. Ce signal est déplacé vers les champs forts dans le cas des clusters fonctionnalisés, ce qui implique une augmentation de la densité électronique autour de ces protons. Le même phénomène est observé pour les protons méthyléniques situés en position α de l'ammonium. En dehors de ces déplacements, les spectres RMN ^1H du composé hybride et du sel organique sont très similaires.

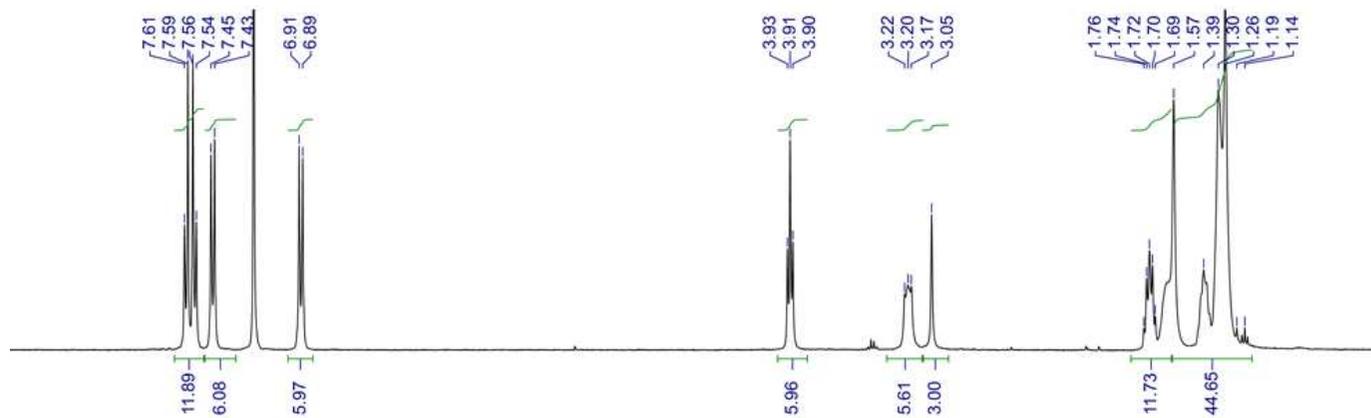
Nous avons relevé les différents déplacements chimiques des protons α de l'ammonium pour l'ensemble des clustomésogènes obtenus. Les résultats sont reportés dans le tableau 2.2. Ces données doivent être comparées à celles obtenues pour le TriselBr - de la même façon que précédemment dans le cas du $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_2\text{F}_5\text{COO})_6]$ - dont les valeurs se trouvent en première ligne du tableau. Chaque clustomésogène présente un décalage de l'ordre de 0.25 ppm par rapport au TriselBr, signature du blindage en électrons qui traduit l'interaction du contre-cation organique Trisel^+ avec les différents clusters. Ce blindage évolue en fonction de l'électronégativité des ligands inners et apicaux des clusters. Bien que les différences de déplacements chimiques soient faibles, les déplacements chimiques observés dans le cas des cœurs $[\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{X}_6]^{2-}$ avec $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ semblent indiquer que c'est la nature des ligands inners qui influence le plus la densité électronique de la tête cationique. Dans le cas des clustomésogènes $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{COO})_6]$ avec $n=1, 2$ et 3 , la longueur de la chaîne fluorocarbonée n'influe que très modérément sur le déplacement chimique des protons observés.

TABLE 2.2 – Déplacements chimiques des signaux des protons en position α du N du Trisel^+ en fonction des clustomésogènes obtenus. Les spectres RMN ont été enregistrés dans du chloroforme deutéré à 400 MHz.

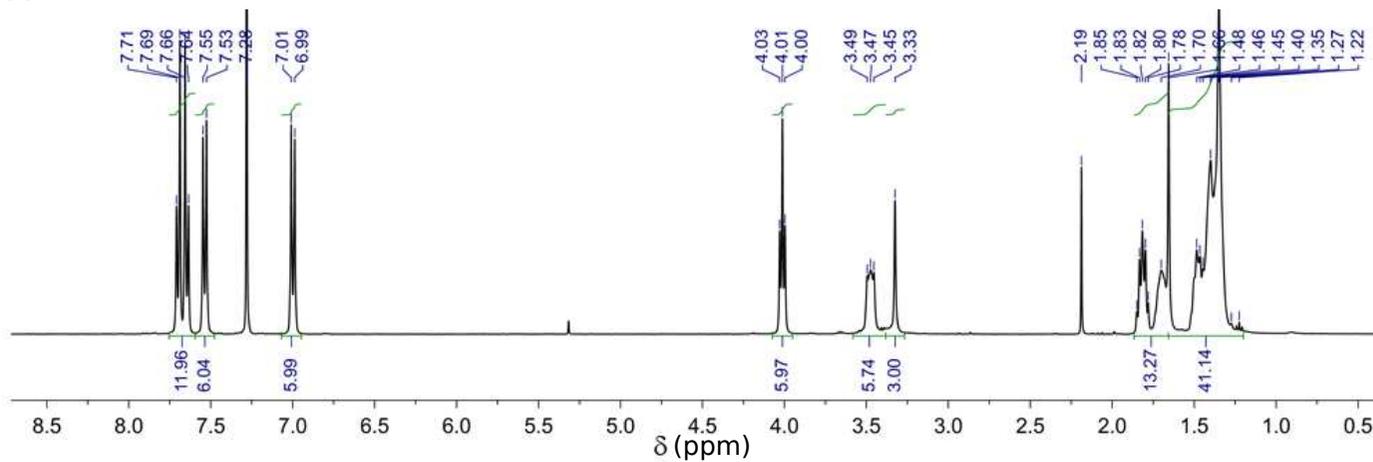
Composé	$\delta(\text{N-CH}_2)$ (ppm)	$\delta(\text{N-CH}_3)$ (ppm)
TriselBr	3.45	3.33
$\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$	3.19	3.06
$\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{Cl}_6]$	3.22	3.08
$\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{Br}_{14}]$	3.24	3.10
$\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{I}_6]$	3.22	3.10
$\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{I}_{14}]$	3.29	3.16
$\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{CF}_3\text{COO})_6]$	3.26	3.15
$\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_2\text{F}_5\text{COO})_6]$	3.17	3.05
$\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_3\text{F}_7\text{COO})_6]$	3.19	3.06

Sur la figure 2.10, les signaux obtenus en RMN ^{19}F sur les clusters de départ $\text{Cs}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{COO})_6]$ ($n=1, 2$ et 3) sont comparés à ceux observés sur les clustomésogènes correspondants. La similitude de la position des signaux indique que :

- l'intégrité des clusters est préservée : la liaison Mo-O est stable dans nos conditions opératoires.
- la nature du contre-cation n'influence pas ou extrêmement peu la densité électronique autour des groupements fluorés.

Trisel₂Mo₆I₈(CF₃COO)₆

TriselBr

FIGURE 2.9 – RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) du TriselBr (en bas) et du Trisel₂[Mo₆I₈(CF₃COO)₆] (en haut).

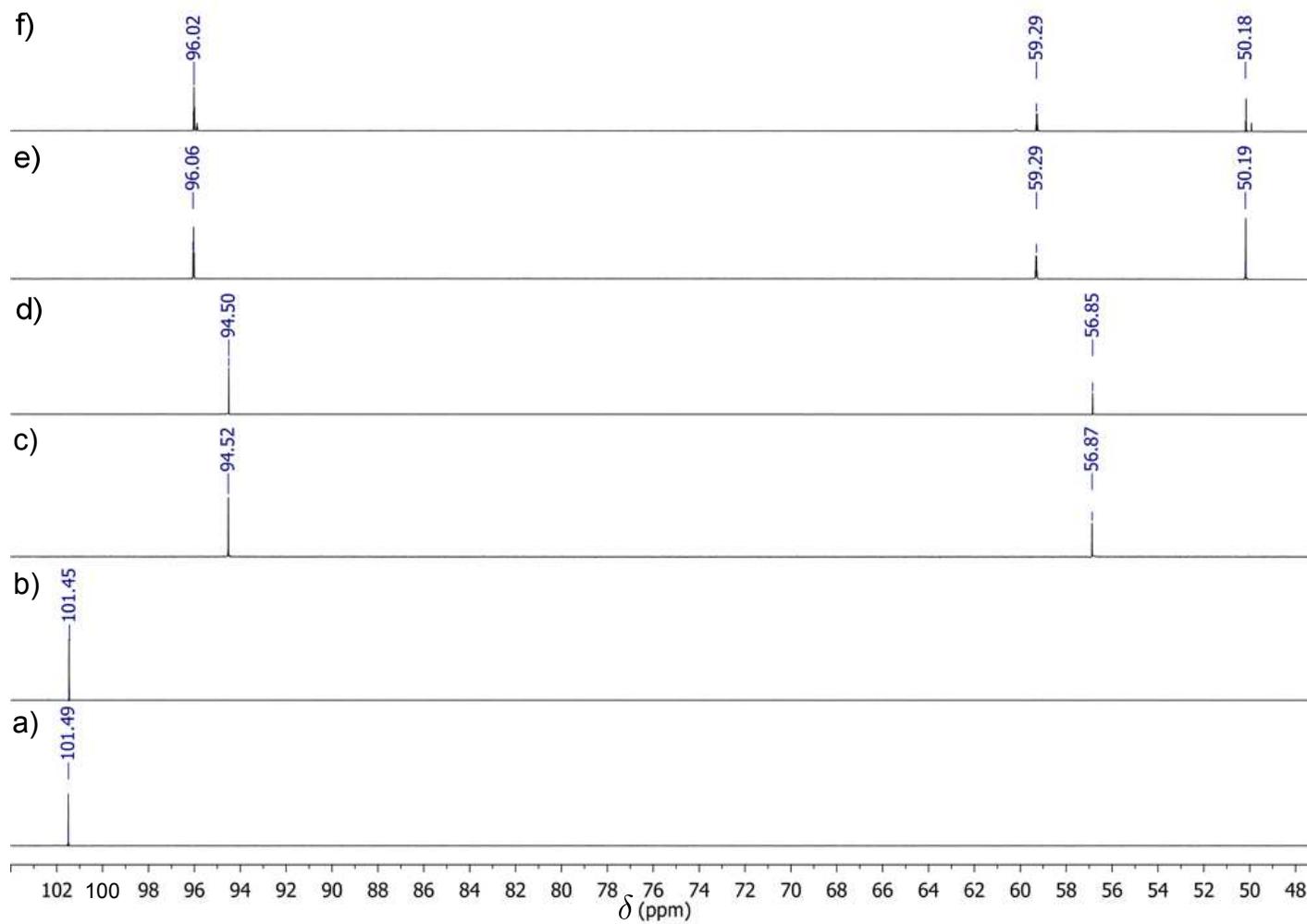


FIGURE 2.10 - RMN ^{19}F (375 MHz, CD_3COCD_3) des clustomésogènes $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{COO})_6]$ avec : a) $n=1$; c) $n=2$; e) $n=3$ et $\text{Cs}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{COO})_6]$, avec : b) $n=1$; d) $n=2$; f) $n=3$.

La pureté de l'ensemble des clustomésogènes a été confirmée par des analyses complémentaires. La spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie a certifié l'absence de césium dans les clustomésogènes obtenus indiquant l'absence de sel de départ et l'élimination des sels de CsBr générés durant la réaction de métathèse. La composition complète des MH a été vérifiée par analyse élémentaire. Ces mesures ont été effectuées au Centre Régional de Mesures Physiques de l'Ouest. Le détail des résultats est disponible dans la partie expérimentale située en fin de manuscrit.

2.2. Caractérisation des propriétés mésogéniques : DSC, POM, SAXS

2.2.1. Propriétés mésogéniques du sel d'ammonium TriselBr

Le TriselBr présente une phase nématique à 113 °C, reconnaissable au POM par sa texture «schlieren» (figure 2.11 b), qui, au refroidissement, à partir de 103 °C, se transforme en une phase smectique A. Cette dernière transition n'est visible que sous microscopie optique polarisée : la figure 2.11 a) illustre une texture polygonale, obtenue à 47 °C. La DSC, dont le thermogramme correspondant au second chauffage est représenté en haut de la figure 2.11, ne laisse en effet apparaître que la transition I-N et à plus basse température, la transition vitreuse.

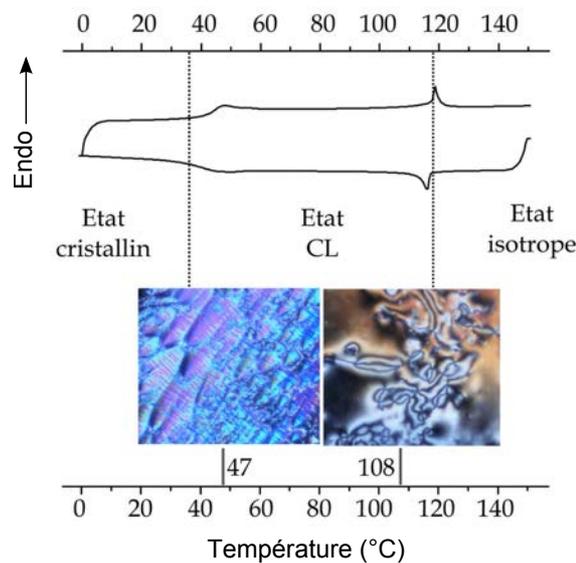


FIGURE 2.11 – Caractéristiques mésogéniques du TriselBr : correspondance entre la DSC (en haut) et les images POM (en bas). Le TriselBr présente une phase smectique A de texture polygonale entre 35 °C et 103 °C et une phase nématique de texture «schlieren» entre 103 °C et 113 °C.

À partir des données POM prises au refroidissement et du thermogramme DSC (figure 2.11), un tableau récapitulatif des températures de transition a été dressé (cf tableau 2.3).

TABLE 2.3 – Caractéristiques mésogéniques du TriselBr.

	Transition	Température (°C)
TriselBr	I-N	113
	N-Sm	103
	Sm-Tg	35

2.2.2. Propriétés mésogéniques des clustomésogènes de Mo à base de TriselBr

L'association du TriselBr avec les clusters de molybdène donne lieu à des matériaux hybrides aux propriétés mésomorphes. Ce résultat est en accord avec les considérations de la partie 1.2.4.

L'étude thermique des clustomésogènes par DSC passe par trois cycles de chauffage et de refroidissement. La figure 2.12 présente les thermogrammes correspondants obtenus pour le $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{Br}_{14}]$ et représentatifs du comportement thermique des composés. Selon l'histoire thermique du composé, le premier cycle peut présenter un certain nombre de signaux endothermiques ou exothermiques. Cette caractéristique est communément observée dans les systèmes supermoléculaires et révèle le comportement thermique complexe de ces systèmes [119, 158–161]. À la suite de ce premier cycle, les suivants se superposent parfaitement, ce qui signifie que les composés sont thermiquement stables. En dehors d'une transition de second ordre à basse température, correspondant à la transition vitreuse, la DSC est silencieuse. Cette caractéristique a déjà été observée par B. Donnio *et al.* sur des complexes supramoléculaires d'or thiolés et sur des NPs d'or mésomorphes [162]. Seuls les dérivés chlorés laissent entrevoir la transition entre l'état isotrope et l'état mésomorphe par la présence au refroidissement d'un très faible signal exothermique. Par exemple, sur le thermogramme DSC du $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$, présenté en figure 2.13, un faible épaulement est visible autour de 70 °C correspondant à la transformation I-CL du composé.

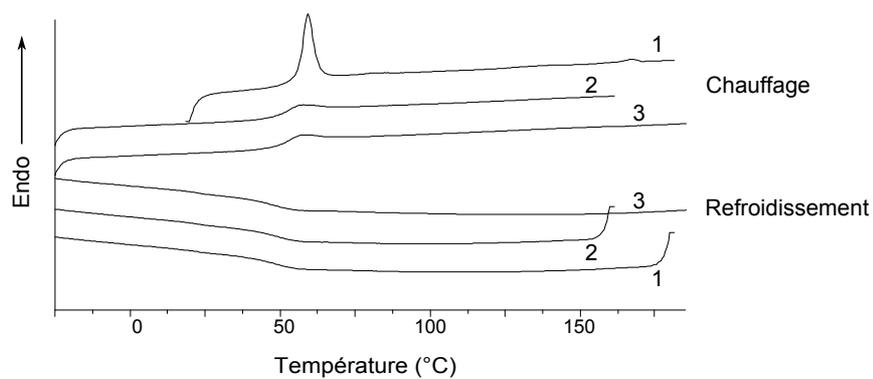


FIGURE 2.12 – Thermogrammes DSC du Trisel₂[Mo₆Br₁₄] correspondant aux trois premiers cycles de températures relevés à une vitesse de 10 K min⁻¹.

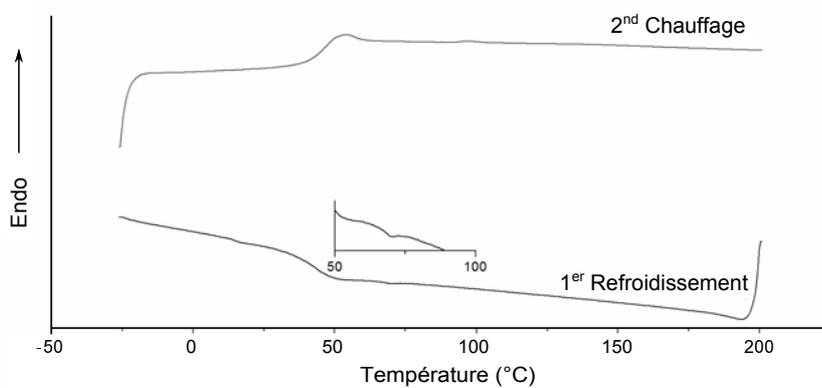


FIGURE 2.13 – Thermogramme DSC du Trisel₂[Mo₆Cl₁₄] relevé à une vitesse de 10 K min⁻¹. Seul le deuxième cycle est reporté.

Les études DSC et POM des MH coordonnés révèlent un comportement thermique très différent de celui du TriselBr. Premièrement, l'état isotrope est obtenu à plus basse température, entre 90 °C et 71 °C pour les clustomésogènes aux ligands apicaux halogénés et autour de 60 °C pour les dérivés fluorés contre 113 °C pour le TriselBr. Deuxièmement, l'hybridation ne donne lieu qu'à un seul type de mésophase. Durant la phase de refroidissement, les observations POM des composés hybrides mettent en évidence une texture «schlieren», avec des défauts à deux et quatre branches, comme illustré sur les figures 2.14 et 2.15 qui concernent les clusters aux ligands apicaux halogénés et fluorés respectivement. La gamme de température sur laquelle s'étend cette phase se révèle bien plus importante pour les MH que dans le cas du TriselBr. Les températures de transition obtenues au POM pour l'ensemble des clustomésogènes sont résumées dans le tableau 2.4. Si l'on compare le Trisel coordonné au cluster de motif $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ au TriselBr, on observe une diminution de 42 °C de la température de transition I-N, ce qui traduit une déstabilisation de la phase nématique. Cependant, l'intervalle de température sur lequel la phase est nématique est presque triplé. La transition vitreuse est atteinte autour de 40 °C pour les dérivés halogénés et à plus basse température pour les dérivés fluorés (autour de 20 °C). Ainsi, ces derniers ont la particularité de présenter une phase nématique à température ambiante.

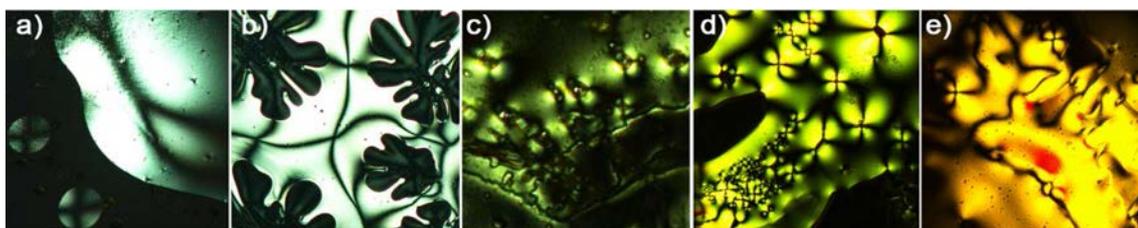


FIGURE 2.14 – Images POM à 60 °C sous lumière blanche du $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ (a), $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{Cl}_6]$ (b), $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{Br}_{14}]$ (c), $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{I}_6]$ (d) et $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{I}_{14}]$ (e).

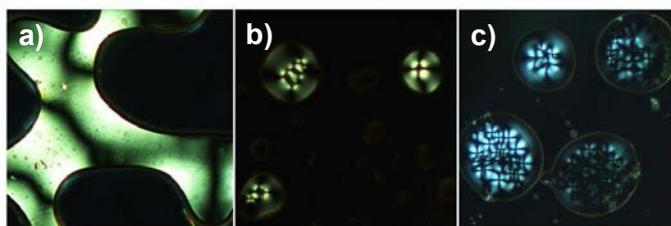


FIGURE 2.15 – Images POM à 35 °C sous lumière blanche des $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{COO})_6]$, avec $n=1$ (a), $n=2$ (b) et $n=3$ (c).

TABLE 2.4 – Types de phases CL observées sur les clustomésogènes de molybdène et leurs correspondances en température (les températures correspondant à la transition I-N ont été déterminées au POM).

Clustomésogène	Transition	Température (°C)
Trisel ₂ [Mo ₆ Cl ₁₄]	I-N	71
	N-Tg	44
Trisel ₂ [Mo ₆ Br ₈ Cl ₆]	I-N	71
	N-Tg	46
Trisel ₂ [Mo ₆ Br ₁₄]	I-N	87
	N-Tg	48
Trisel ₂ [Mo ₆ Br ₈ I ₆]	I-N	90
	N-Tg	40
Trisel ₂ [Mo ₆ I ₁₄]	I-N	78
	N-Tg	36
Trisel ₂ [Mo ₆ I ₈ (CF ₃ COO) ₆]	I-N	64
	N-Tg	22
Trisel ₂ [Mo ₆ I ₈ (C ₂ F ₅ COO) ₆]	I-N	62
	N-Tg	20
Trisel ₂ [Mo ₆ I ₈ (C ₃ F ₇ COO) ₆]	I-N	61
	N-Tg	19

Les diffractogrammes obtenus par diffraction des rayons X aux petits angles sont en adéquation avec le caractère nématique des mésophases. En effet, après refroidissement du composé et passage de la phase isotrope à nématique, une diffusion large et intense en SAXS indique une organisation des composés à courte portée. Le cliché de diffraction du Trisel₂[Mo₆Cl₁₄] est présenté en exemple sur la figure 2.16. Les maxima observés sont attribués aux interactions parallèles et perpendiculaires à l'axe long de la molécule et valent respectivement 32.4 Å et 14.5 Å. Ces valeurs sont en accord respectivement avec la longueur de la molécule hybride et la section efficace du cluster.

2.2.3. Conclusion

L'ensemble des MH à base de TriselBr fait état d'une phase nématique. Notre matériau pouvant être considéré comme un système supramoléculaire avec des unités mésogéniques dont l'attachement est terminal, un caractère smectogène était attendu. Ce résultat est en contradiction avec les hypothèses faites dans le chapitre 1. Mais c'est justement cette caractéristique qui constitue le principal intérêt des clustomésogènes. Il existe très peu de

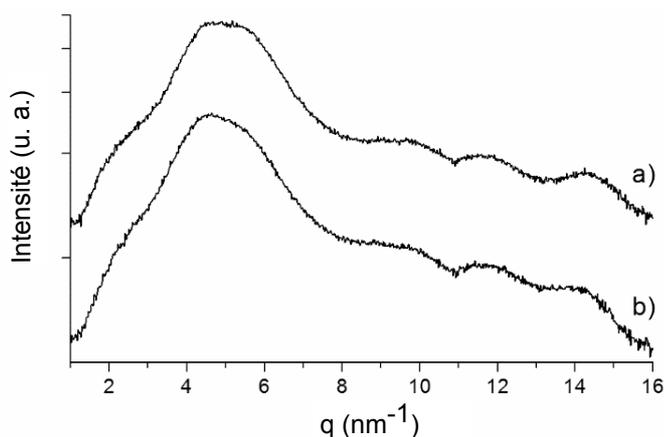


FIGURE 2.16 – Clichés de diffraction X enregistrés à : 90 °C (a) et 25 °C (b) du $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ (l'inflexion observée à 11 nm est due au dispositif expérimental).

cristaux liquides ioniques (ILC) nématogènes dans la littérature [163]. La plupart des ILC présentent un caractère smectique [164–166] ou colonnaire [167, 168]. En 1991, **D. W. Bruce *et al.*** ont développé le complexe thermotrope ionique $[\text{Ag}(n\text{-OPhVPy})_2]\text{X}$, avec ($n\text{-OPhVPy}$)= $\text{trans-4-alkyloxy-4'-stilbazoles}$, qui associé au contre-anion $\text{X}=\text{CF}_3\text{SO}_3$ conduit à une mésophase nématique (monotrope si $n < 3$, énantiotrope si $n = 4$ [169]). En 2008, **K. Goossens *et al.*** ont synthétisé un sel d'imidazole bi-substitué présentant des propriétés nématiques (cf figure 2.17 a) [170]. En 2009, **W. Li *et al.*** ont mis au point un sel d'ammonium contenant des cœurs diazobenzène, avec des substituants latéraux, calamitiques (cf figure 2.17 b) [171]. Cette géométrie en T peut donner lieu à des phases nématiques. Le caractère CL dépend de l'interaction entre les molécules et donc de la longueur de la chaîne alkyle. Pour $n=6$ ou $n=8$, l'arrangement est nématique. Au-dessus de $n=8$, une phase smectique se développe.

D'un point de vue technique, une simple phase nématique est très intéressante pour les applications électro-optiques, puisqu'elle engendre, en tant que phase la moins ordonnée, la plus faible viscosité de toutes les mésophases. Elle sera donc plus facilement orientable sous stimulation électrique. Un autre paramètre à considérer est la gamme de température sur laquelle s'étend la mésophase. Tout l'enjeu consiste à ce que la phase soit nématique à température ambiante. Par exemple, la structure développée par **K. Goossens *et al.*** et reportée sur la figure 2.17 a), présente une mésophase nématique sur une plage de température très restreinte (de 31 °C à 47 °C). Avec les clustomésogènes de molybdène présentés dans ce manuscrit, la mésophase nématique s'étend de la trentaine à la cinquantaine de degrés et couvre, dans le cas des dérivés fluorés, la température ambiante.

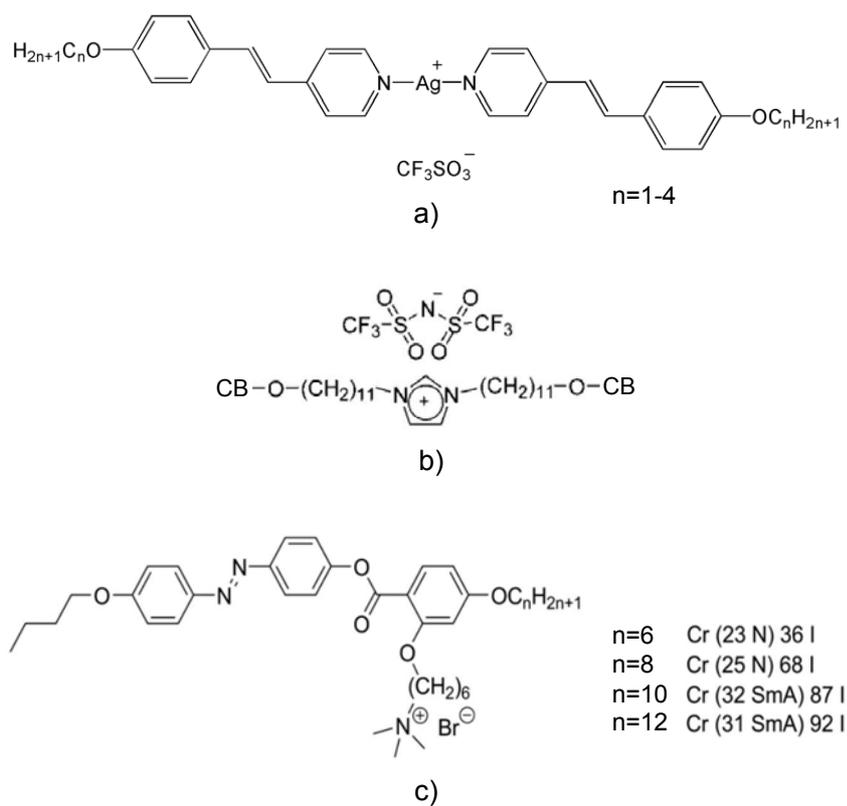


FIGURE 2.17 – Schéma de structures moléculaires de ILC présentant une phase nématique : complexe d'argent synthétisé par *D. W. Bruce et al.* [169] (a), sel d'imidazole bi-substitué synthétisé par *K. Goossens et al.* [170] (b) et sel d'imidazole d'ammonium quaternaire développé par *W. Li et al.* [171] (c).

phase

2.3. Caractérisation des propriétés de luminescence

2.3.1. Influence du contre-cation Trisel^+ sur les propriétés optiques des MI

Spectres d'absorption - Les spectres d'absorption des différentes espèces ont été enregistrés dans l'acétonitrile (excepté pour le composé $\text{Trisel}_2\text{Mo}_6\text{I}_{14}$, obtenu dans le dichlorométhane) et les résultats sont reportés sur le graphique de la figure 2.18. La bande située autour de 300 nm correspond à l'absorption du TriselBr . Le $\text{Trisel}_2\text{Mo}_6\text{I}_{14}$ est le clustomésogène le plus absorbant de la série dans le domaine du visible. Ce résultat est en cohérence avec ceux relevés dans la littérature [6].

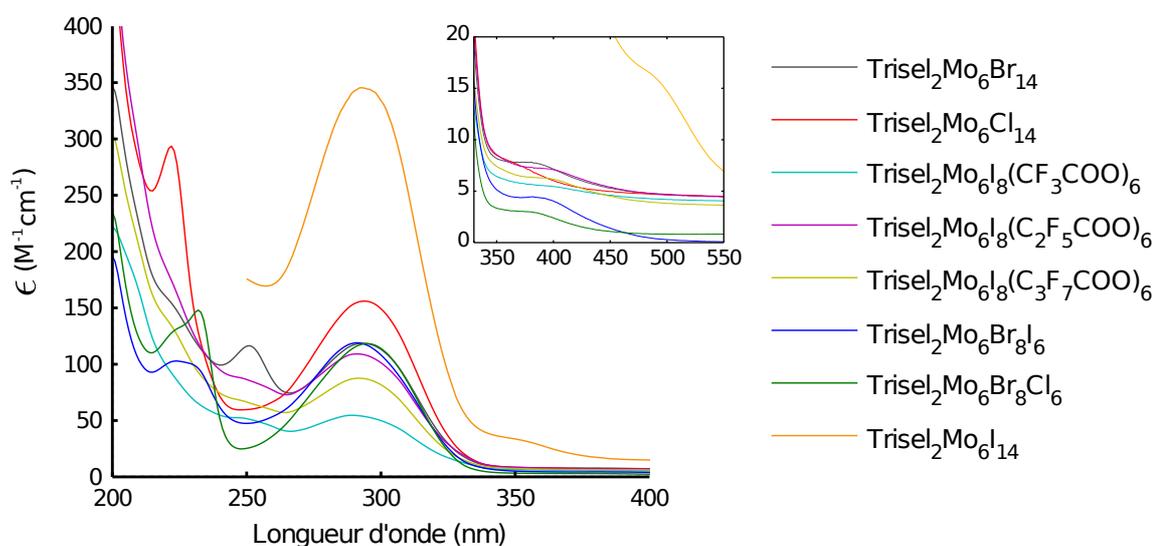


FIGURE 2.18 – Spectres d'absorption des clusters relevés dans l'acétonitrile : $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{X}_{14}]$, avec $\text{X}=\text{Cl}$ (courbe bordeaux), Br (courbe olive), I (courbe bleu-foncé), $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{I}_6]$ (courbe kaki), $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{Cl}_6]$ (courbe violette), $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{COO})_6]$, avec $n=1$ (courbe rouge), $n=2$ (courbe bleue), $n=3$ (courbe vert-foncé). Le spectre d'absorption du $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{I}_{14}]$ a été enregistré dans du dichlorométhane.

Spectres d'émission - Comme illustré sur les figures 2.19 et 2.20 relatives respectivement aux dérivés halogénés et fluorés, la stratégie CL permet de combiner les propriétés d'auto-organisation et d'anisotropie des mésogènes avec les propriétés de luminescence des clusters de métaux de transition. Aux images sous lumière blanche obtenues sur les MH - montrées en première partie pour illustrer le caractère nématique des clustomésogènes - nous avons fait correspondre les images relevées sous irradiation. On retrouve la coloration rouge profond caractéristique des clusters de métaux de transition. Les différences de teinte dénotent un gradient d'épaisseur et d'alignement. Les parties sombres correspondent à l'absence de composé.

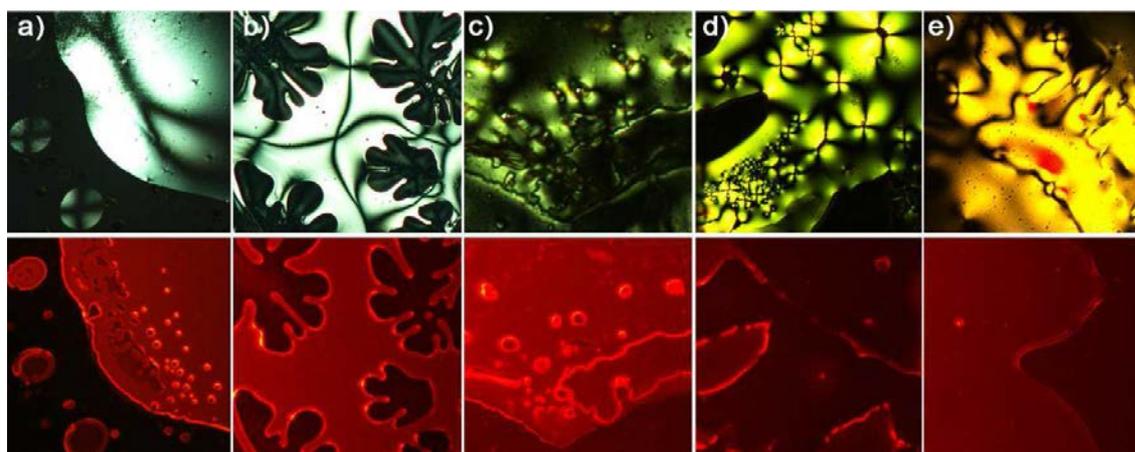


FIGURE 2.19 – Images POM à 60 °C sous lumière blanche (en haut) et sous irradiation (en bas) à $\lambda_{exc} = 360$ nm du : a) $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$, b) $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{Cl}_6]$, c) $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{Br}_{14}]$, d) $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{I}_6]$ et e) $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{I}_{14}]$.

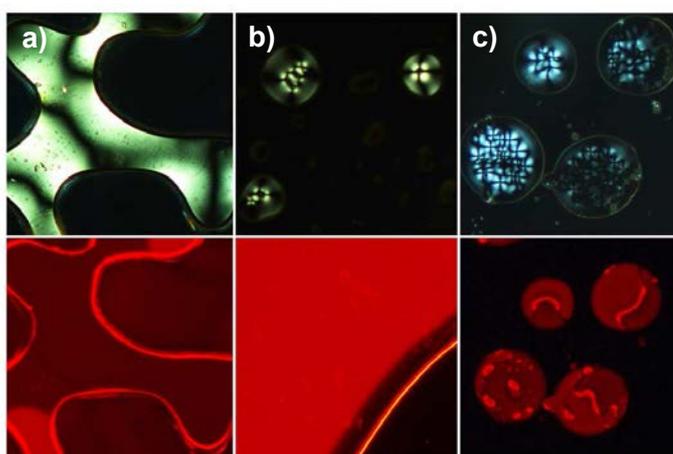


FIGURE 2.20 – Images POM 35 °C sous lumière blanche (en haut) et sous irradiation (en bas) à $\lambda_{exc} = 360$ nm du $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})]$, avec : a) $n=1$, b) $n=2$ et c) $n=3$.

Les résultats obtenus en POM sous irradiation ont été appuyés par des mesures de photoluminescence. Nous avons comparé l'émission lumineuse des clusters inorganiques à celle des clustomésogènes. Sur la figure 2.21 sont reportés les spectres d'émission normalisés des clusters $\text{Cs}_2[\text{Mo}_6\text{X}_{14}]$ avec $\text{X} = \text{Cl}$ (courbe marron), Br (courbe vert-foncé) et I (courbe bleu-foncé) et leur correspondant hybridé respectif $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{X}_{14}]$ (courbes orange, verte et bleu-clair) et $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{CF}_3\text{COO})_6]$ (courbe grise). Les maxima d'émission sont repérés par un point. L'adjonction d'unités mésogéniques autour du cœur métallique n'affecte pas les propriétés d'émission des clusters : les maxima d'émission sont stables suivant la nature du contre-cation et la structuration du spectre est conservée. Toutefois, une variation de 10 nm est observée entre les maxima d'émission du $\text{Cat}_2[\text{Mo}_6\text{I}_{14}]$ lorsque $\text{Cat}=\text{Cs}^+$ et $\text{Cat}=\text{Trisel}^+$. Le spectre du $\text{Cs}_2[\text{Mo}_6\text{I}_{14}]$ est très mal résolu étant donné le très faible rendement quantique de cette espèce (sur

lequel nous reviendrons par la suite), ce qui rend difficile l'estimation précise de son maximum. Les résultats énoncés ici ont été généralisés à l'ensemble des composés étudiés ; les maxima d'émission obtenus pour chaque cluster et son correspondant fonctionnalisé sont reportés dans le tableau récapitulatif 2.7 situé en fin de partie.

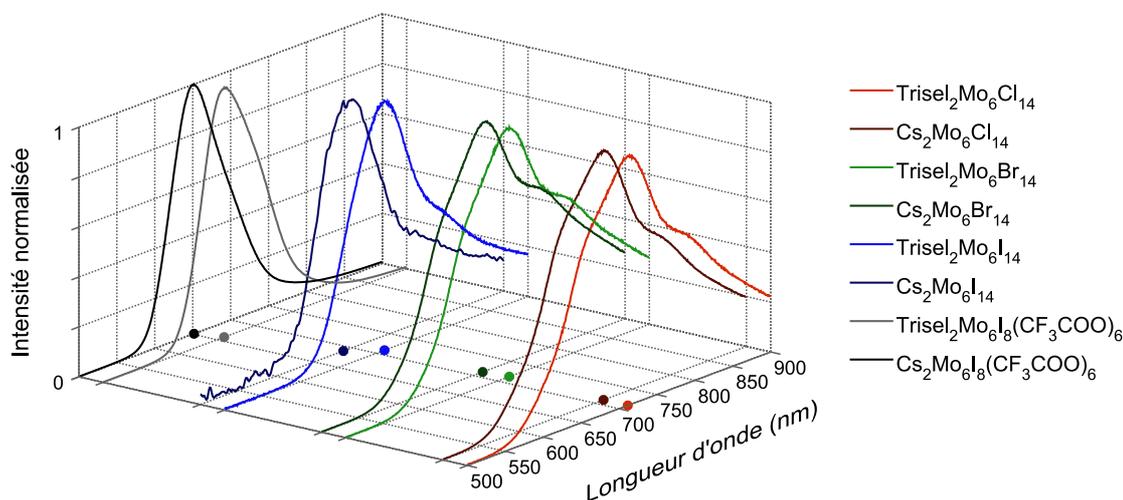


FIGURE 2.21 – Spectres de photoluminescence normalisés à température ambiante obtenus sous irradiation à $\lambda_{exc} = 360$ nm des composés solides $Cat_2[Mo_6X_{14}]$, avec $Cat = Cs^+$ ou $Trisel^+$; $X = Cl$ (courbes marron et orange respectivement), $X = Br$ (courbes vert-foncé et verte respectivement) ou $X = I$ (courbe bleu-foncé et bleue respectivement) et $Cat_2[Mo_6I_8(CF_3COO)_6]$ (courbe noire et grise respectivement).

Un comportement similaire à celui relevé par *K. Kirakci et al.* est observé sur le dérivé fluoré par rapport aux dérivés halogénés [6]. La substitution des ligands apicaux halogénés par des ligands fluorés mène à un déplacement dans le bleu de la bande de luminescence. Par exemple, le pic d'émission du $Trisel_2[Mo_6I_{14}]$ (courbe bleue) se situe à 711 nm alors que celui du $Trisel_2[Mo_6I_8(CF_3COO)_6]$ (courbe noire) apparaît à 659 nm.

2.3.2. Influence du temps d'irradiation sur l'intensité de photoluminescence des clustomésogènes

Cas des dérivés purement halogénés - La tenue dans le temps de l'émission des dérivés purement halogénés continuellement irradiés a été analysée. Les résultats sont reportés sur la figure 2.22. Hormis le composé $Trisel_2Mo_6Br_{14}$ pour lequel un temps de demi-vie de 6 h est obtenu, les clustomésogènes ont une émission stable dans le temps.

Cas des dérivés fluorés - Pour les clustomésogènes aux ligands apicaux fluorés, on note, après excitation, un retard dans l'ascension à l'intensité de luminescence maximale. Ce temps de chargement est compris entre une minute (pour le trifluoroacétate) et trois minutes (pour le pentafluoropropionate). Ce phénomène n'est pas observé avec Cs^+ comme contre-cation. Nous pensons qu'un transfert d'énergie opère entre le $Trisel^+$ et le cluster inorganique. En effet, le $Trisel^+$ absorbe dans l'UV et émet dans le bleu (420 nm)

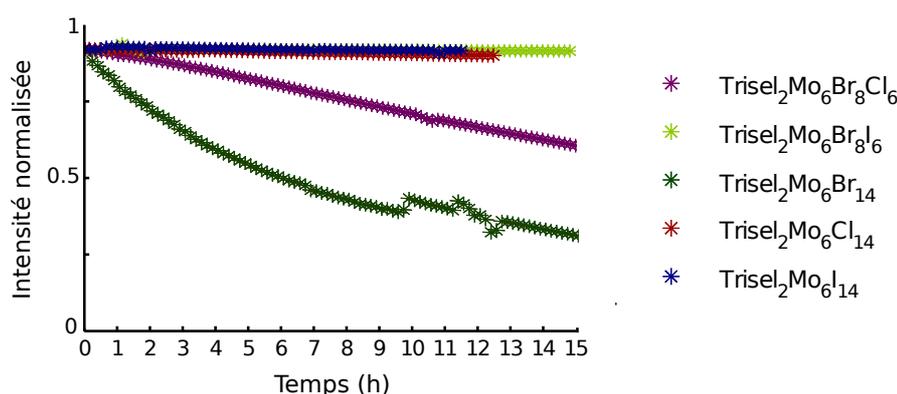


FIGURE 2.22 – Stabilité sous irradiation continue de l'émission des clustomésogènes sous forme solide : $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{X}_{14}]$, avec : X=Cl (courbe bordeaux), Br (courbe olive), I (courbe bleue), $\text{Trisel}_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{I}_6$ (courbe kaki) et $\text{Trisel}_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{Cl}_6$ (courbe violette). Mesures réalisées au microscope à fluorescence à $\lambda_{\text{exc}} = 360 \text{ nm}$ et une puissance de lampe $P=75 \text{ W}$.

(cf figure 2.24). La bande d'absorption du Trisel^+ s'étend jusqu'à 350 nm. Théoriquement à 360 nm, c'est-à-dire à la longueur d'onde d'excitation du microscope à fluorescence, le Trisel^+ ne devrait plus absorber. Cependant, une partie de l'émission du Trisel^+ est observée avec ce système (figure 2.24). Il est possible que la qualité du filtre d'excitation ne soit pas suffisante pour couper efficacement toutes les longueurs d'onde en-dessous de 360 nm.

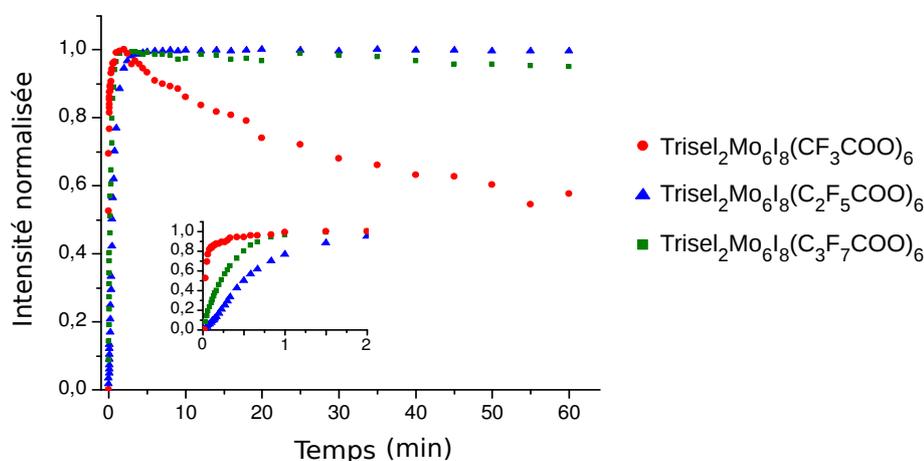


FIGURE 2.23 – a) Temps de chargement des clustomésogènes $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{CF}_3\text{COO})_6]$ (points rouges), $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_2\text{F}_5\text{COO})_6]$ (triangles bleus) et $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_3\text{F}_7\text{COO})_6]$ (carrés verts). Mesures réalisées à partir d'échantillons solides au POM à $\lambda_{\text{exc}} = 360 \text{ nm}$ et une puissance de lampe $P=75 \text{ W}$. En encart : Détail des trois premières minutes de chargement.

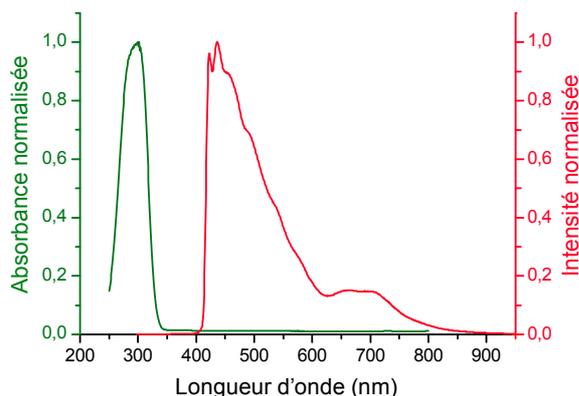


FIGURE 2.24 – Spectres d'absorption (en vert) et d'émission (en rouge) du TriselBr. Mesures réalisées au POM à $\lambda_{\text{exc}} = 360 \text{ nm}$.

Au-delà de 3 minutes d'excitation continue, l'émission du trifluoroacétate commence à s'atténuer progressivement pour être diminuée de 45% au bout d'une heure. La dégradation du composé sous irradiation n'étant pas compatible avec les dispositifs envisagés, les propriétés optiques de ce composé ne seront plus traitées dans la suite. Les espèces $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{COO})_6]$ (avec $n=2$ et $n=3$) présentent une bonne tenue au flux avec des temps de demi-vie respectifs de 20 h et 8 h.

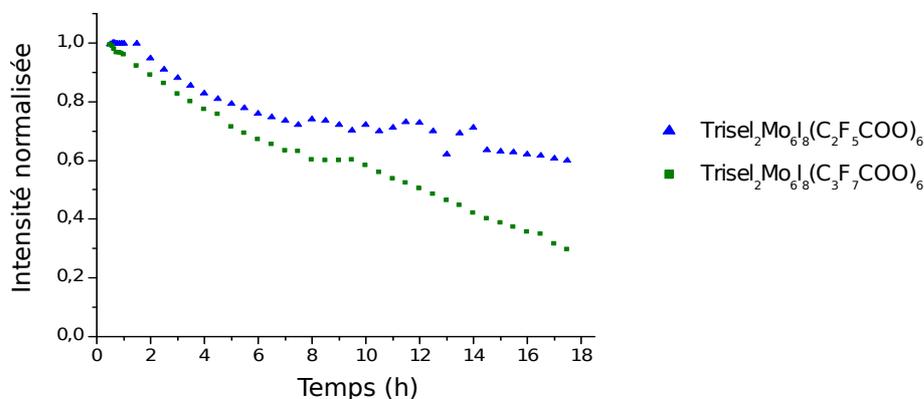


FIGURE 2.25 – Stabilité sous irradiation continue de l'émission des clustomésogènes $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_2\text{F}_5\text{COO})_6]$ (triangles bleus) et $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_3\text{F}_7\text{COO})_6]$ (carrés verts). Mesures réalisées à partir d'échantillons solides au POM à $\lambda_{\text{exc}} = 360 \text{ nm}$ et une puissance de lampe $P=75 \text{ W}$.

2.3.3. Influence de l'orientation moléculaire sur la luminescence

L'intensité de luminescence des clustomésogènes est liée à l'inverse de la température selon l'équation 2.3.3. À plus haute température, les porteurs s'échappent plus facilement de la structure, ils peuvent atteindre des centres non radiatifs et les interactions avec les phonons sont favorisées. La relation qui lie ces deux grandeurs s'écrit :

$$I = I_0 e^{-\frac{A}{T}} \quad (2.2)$$

dans laquelle A est une constante temporelle dépendante de l'énergie des niveaux mis en jeu et I_0 représente l'intensité à une température donnée [172]. Selon cette équation, si aucun autre paramètre ne rentrait en jeu dans le processus émissif, $\ln(\frac{I}{I_0})$ devrait dépendre linéairement de l'inverse de la température. Nous avons reporté en encart de la figure 2.26 de tels tracés associés aux $\text{Cat}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{COO})_6]$ ($n=2$ (a) et $n=3$ (b), avec $\text{Cat}=\text{Cs}^+$ et $\text{Cat}=\text{Trisel}^+$ pour des températures allant de 85°C à 35°C . Une décroissance de la lumi-

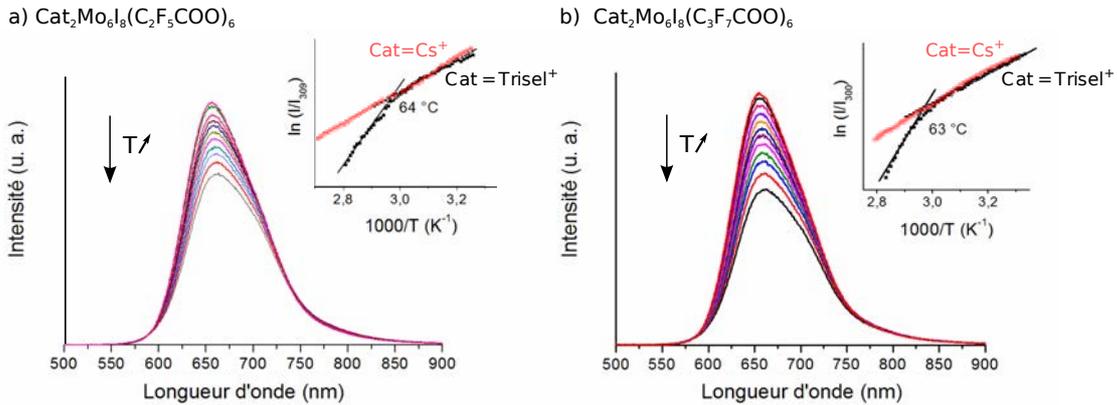


FIGURE 2.26 – Dépendance des spectres d'émission des $\text{Cat}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_2\text{F}_5\text{COO})_6]$ ($\text{Cat} = \text{Cs}^+$ ou Trisel^+) avec la température. La mesure est réalisée à partir d'échantillons solides, au POM (l'excitation se situe à $\lambda_{\text{exc}} = 360 \text{ nm}$). En encart de la figure : Évolution du signal de PL à 695 nm en fonction du contre-cation associé au cluster.

nescence est effectivement observée avec l'augmentation de la température : elle est linéaire lorsque le contre-cation est le césium et présente un épaulement lorsque le Trisel^+ est coordonné au cluster. La température à laquelle est observée cet épaulement est très proche de la température correspondant à la transition de phase isotrope-nématique (I-N) des clustomésogènes. Dans l'exemple 2.26 a), les tangentes des deux domaines se rejoignent autour de 64°C , ce qui coïncide avec la transition I-N du $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_2\text{F}_5\text{COO})_6]$ (62°C), selon les données du tableau 2.4. De manière analogue, dans l'exemple 2.26 b) relatif au $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_3\text{F}_7\text{COO})_6]$, le changement de pente est observé à 63°C ce qui correspond à la valeur relevée au POM pour la transition I-N (61°C selon les données du tableau 2.4). La transition vitreuse des dérivés fluorés est située à trop basse température pour être visible sur ces graphiques. En définitive, il semble, comme l'avaient déjà fait remarquer **S. Suarez et al.**, que l'orientation moléculaire modifie la capacité du matériau à émettre de la

lumière [173]. Dans notre cas, il faut souligner que l'espèce émissive est isotrope et qu'en théorie son orientation ne devrait pas influencer sa capacité à émettre dans une direction privilégiée.

2.3.4. Détermination des paramètres photophysiques

Rendements quantiques - Les mesures de rendement quantique ont été réalisées à partir de poudre de composé. Les résultats obtenus sur les différents clustomésogènes sont reportés dans le tableau 2.5. L'échange du césium par le Trisel^+ semble favorable à l'efficacité quantique du cluster, puisque les rendements quantiques obtenus sur les clustomésogènes sont au moins égaux, voire supérieurs à ceux obtenus sur les clusters. Ces résultats sont en faveur du transfert d'énergie entre le Trisel^+ et le cluster inorganique, discuté dans la partie précédente (cf figure 2.24).

TABLE 2.5 – Rendement quantique de luminescence des espèces solides $\text{Cat}_2[\text{Mo}_6\text{X}'_{14}]$, avec $\text{X}'=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ et $\text{Cat}=\text{Cs}^+, \text{Trisel}^+$, $\text{Cat}_2[\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{X}''_6]$, avec $\text{X}''=\text{Cl}, \text{I}$ et $\text{Cat}=\text{Cs}^+, \text{Trisel}^+$ et $\text{Cat}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})_6]$, avec $n=1, 2, 3$ et $\text{Cat}=\text{Cs}^+, \text{Trisel}^+$.

Cluster	Contre-cation	Φ_L
$[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$	Cs^+	0.26
	Trisel^+	0.26
$[\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{Cl}_6]^{2-}$	Cs^+	0.21
	Trisel^+	0.32
$[\text{Mo}_6\text{Br}_{14}]^{2-}$	Cs^+	0.14
	Trisel^+	0.18
$[\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{I}_6]^{2-}$	Cs^+	0.03
	Trisel^+	0.11
$[\text{Mo}_6\text{I}_{14}]^{2-}$	Cs^+	<0.01
	Trisel^+	0.14
$[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{CF}_3\text{COO})_6]^{2-}$	Cs^+	0.29
	Trisel^+	[0.25-0.60]
$[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_2\text{F}_5\text{COO})_6]^{2-}$	Cs^+	0.35
	Trisel^+	[0.35-0.75]
$[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_3\text{F}_7\text{COO})_6]^{2-}$	Cs^+	0.30
	Trisel^+	[0.28-0.70]

La comparaison des rendements quantiques des différents clustomésogènes laisse apparaître l'influence de l'environnement du cluster sur les propriétés optiques. Une décroissance nette du rendement quantique est observée sur les clustomésogènes purement halogénés lorsque l'iode constitue le ligand apical et/ou inner. Le composé $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{Cl}_6]$ possède le rendement quantique le plus élevé de la série halogénée présentée dans ce manuscrit, avec une valeur de 32%. Viennent ensuite les $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{X}_{14}]$ avec $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ et I , avec des rendements respectifs de 26%, 18% et 14%. Un résultat plus modeste est obtenu avec le $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{I}_6]$, dont le rendement quantique n'excède pas les 10%. La substitution des ligands apicaux iodés du $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8\text{I}_6^a]$ par les groupements trifluoroactétate, pentafluoropropionate et heptafluorobutyrate conduit à une augmentation drastique du rendement quantique. Le chargement des composés sous irradiation rend difficilement reproductible la mesure de ce rendement, aussi un intervalle de valeurs est reporté dans le tableau 2.5. L'ensemble des résultats présentés dans ce tableau s'accorde bien avec les valeurs relevées dans la littérature [17, 56, 174].

Une seconde expérience a consisté à faire varier la longueur d'onde d'excitation et à relever les rendements quantiques correspondants. Les résultats sont reportés sur le graphique 2.27. L'augmentation de la longueur d'onde d'excitation de 360 nm à 500 nm induit une diminution du rendement quantique, qui à partir de 470 nm devient non négligeable.

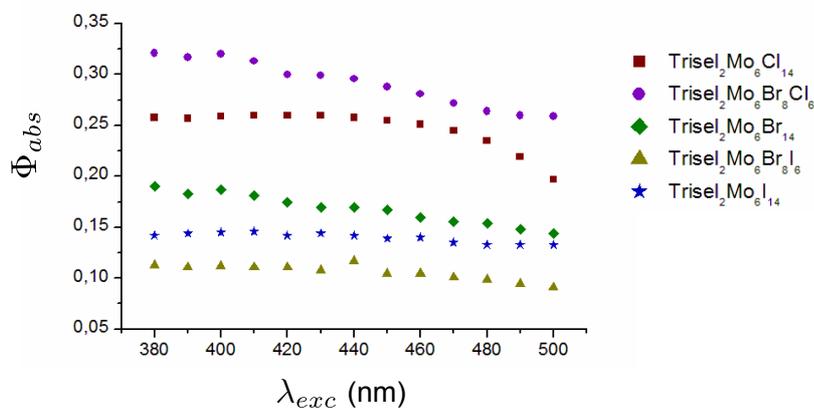


FIGURE 2.27 – Rendement quantique de luminescence à différentes longueurs d'onde d'excitation des composés $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ (carrés bordeaux), $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{Cl}_6]$ (ronds violets), $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{Br}_{14}]$ (losanges verts), $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{I}_6]$ (triangles kakis) et $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{I}_{14}]$ (étoiles bleues). Mesures réalisées sur de la poudre de cluster.

Temps de vie des porteurs - Une étude des temps de vie de luminescence a été réalisée pour l'ensemble des clustomésogènes dans leur état nématique. La figure 2.28 a) présente les temps de déclin à 60 °C associés au clustomésogènes purement halogénés et la figure 2.28 b) les temps à 25 °C relatifs aux dérivés fluorés. Les temps de vie ont été déterminés sans discrimination spectrale : dans notre configuration, nous intégrons sur tout le spectre de luminescence.

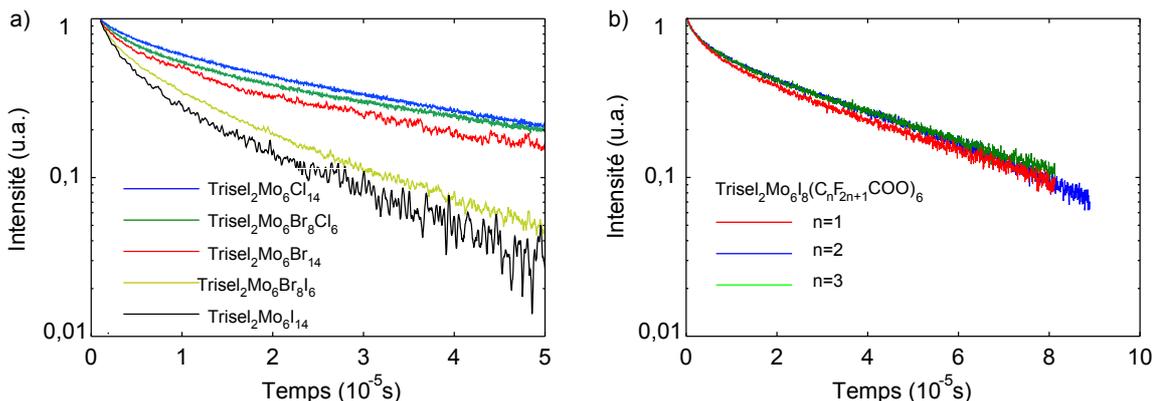


FIGURE 2.28 – Profils de déclin de luminescence relevés dans la phase nématique à $\lambda_{exc}=355$ nm : a) à 60 °C sur les clustomésogènes aux ligands apicaux halogénés Trisel₂[Mo₆Cl₁₄] (courbe bordeaux), Trisel₂[Mo₆Br₈Cl₆] (courbe violette), Trisel₂[Mo₆Br₁₄] (courbe olive), Trisel₂[Mo₆Br₈I₆] (courbe kaki) et Trisel₂[Mo₆I₁₄] (courbe bleu-foncé) ; b) à 25 °C sur les dérivés fluorés Trisel₂[Mo₆I₈-C_nF_{2n+1}], avec n=1 (courbe rouge), n=2 (courbe bleue) et n=3 (courbe verte).

Les ajustements des temps de déclin ont systématiquement montré un comportement bi-exponentiel du type :

$$I(t) = A_1 e^{-t/\tau_1} + A_2 e^{-t/\tau_2} \quad (2.3)$$

avec A_1 et A_2 deux constantes, τ_1 et τ_2 les deux temps de vie associés à la loi de déclin. Un exemple d'ajustement de déclin de temps de vie est présenté en figure 2.29.

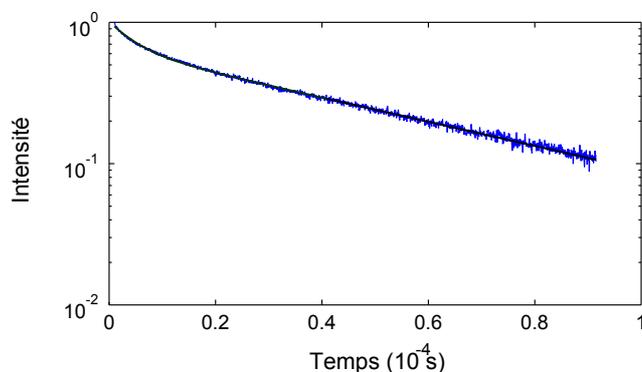


FIGURE 2.29 – Ajustement du déclin de luminescence obtenu sur l'espèce Trisel₂[Mo₆Cl₁₄].

TABLE 2.6 – Caractéristiques de déclin de temps de vie de photoluminescence des espèces solides $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{X}'_{14}]$, avec $\text{X}' = \text{Cl, Br, I}$ et $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{X}''_6]$, avec $\text{X}'' = \text{Cl, I}$ $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})_6]$, avec $n=1, 2, 3$. Les valeurs entre parenthèses correspondent aux amplitudes A_1 et A_2 , relatives respectivement au temps τ_1 et τ_2 .

Motifs	τ_1 (μs)	τ_2 (μs)	R^2
$[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$	5.8 (0.36)	48 (0.64)	0.9994
$[\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{Cl}_6]^{2-}$	5.3 (0.43)	49 (0.57)	0.9986
$[\text{Mo}_6\text{Br}_{14}]^{2-}$	5.3 (0.51)	44 (0.49)	0.9897
$[\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{I}_6]^{2-}$	3.4 (0.49)	21 (0.51)	0.9963
$[\text{Mo}_6\text{I}_{14}]^{2-}$	2.8 (0.45)	29 (0.55)	0.9963
$[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{CF}_3\text{COO})_6]^{2-}$	4.8 (0.40)	48 (0.60)	0.9989
$[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_2\text{F}_5\text{COO})_6]^{2-}$	5.0 (0.28)	50 (0.72)	0.9991
$[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_3\text{F}_7\text{COO})_6]^{2-}$	5.0 (0.34)	51 (0.66)	0.9987

Dans la configuration actuelle, nous mesurons le déclin du spectre total d'émission. Il est possible que nous n'ayons accès qu'aux temps de vie des premières contributions G_1 et G_2 . Une étude du déclin de la luminescence résolu spectralement pourrait apporter une indication sur la nature de l'état excité.

Les résultats obtenus pour l'ensemble des clustomésogènes sont reportés dans le tableau 2.6. Les différences observées dénotent une faible influence des ligands sur les mesures ; les valeurs de τ_1 et τ_2 ont tendance à diminuer lorsque l'on passe du chlore à l'iode.

Il semble y avoir une corrélation entre τ_2 et le rendement de luminescence. Les temps de vie τ_2 les plus longs sont associés aux composés présentant les rendements quantiques les plus élevés : $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{Cl}_6]$ ($\tau_2=50 \mu\text{s}$ et $\Phi_L=0.32$) ; $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_2\text{F}_5\text{COO})_6]$ ($\tau_2=50 \mu\text{s}$ et $\Phi_L \approx 0.50$).

Conclusion - Les résultats de la présente partie, résumés dans le tableau 2.7, montrent que les propriétés intrinsèques des clusters inorganiques de métaux de transition sont préservées après hybridation et même dans certains cas exaltées. L'utilisation du mésogène Trisel⁺, absorbant dans l'UV jusqu'à 355 nm et émettant dans le bleu à 420 nm rend le MH plus efficace en matière de luminescence.

TABLE 2.7 – Paramètres spectroscopiques des espèces $\text{Cat}_2[\text{Mo}_6\text{X}'_{14}]$, avec $\text{X}' = \text{Cl, Br, I}$ et $\text{Cat} = \text{Cs, TriselBr}$, $\text{Cat}_2[\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{X}''_6]$, avec $\text{X}'' = \text{Cl, I}$ et $\text{Cat} = \text{Cs, TriselBr}$ et $\text{Cat}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})_6]$, avec $n = 1, 2, 3$ et $\text{Cat} = \text{Cs, TriselBr}$.

Motif	Contre-cation	λ_{em} (nm)	Φ_{L}	τ_{L}	
				τ_1 (μs)	τ_2 (μs)
$[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$	Cs_2	713	0.24		
	Trisel_2	713	0.24	5.8	48
$[\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{Cl}_6]^{2-}$	Cs_2	712	0.21		
	Trisel_2	709	0.32	5.3	49
$[\text{Mo}_6\text{Br}_{14}]^{2-}$	Cs_2	712	0.14		
	Trisel_2	715	0.18	5.3	44
$[\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{I}_6]^{2-}$	Cs_2	722	0.03		
	Trisel_2	714	0.11	3.4	21
$[\text{Mo}_6\text{I}_{14}]^{2-}$	Cs_2	701	<0.01		
	Trisel_2	711	0.15	2.8	29
$[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{CF}_3\text{COO})_6]^{2-}$	Cs_2	650	0.29		
	Trisel_2	659	[0.25-0.60]	4.8	48
$[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_2\text{F}_5\text{COO})_6]^{2-}$	Cs_2	649	0.40		
	Trisel_2	659	[0.35-0.75]	5.0	50
$[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_3\text{F}_7\text{COO})_6]^{2-}$	Cs_2	656	0.35		
	Trisel_2	656	[0.28-0.70]	5.0	51

Bien qu'il soit complexe à ce stade de définir les niveaux mis en jeu dans les MH synthétisés, la caractérisation de leurs propriétés de luminescence donne des indications quant à la géométrie de l'état excité.

2.4. Vers une compréhension du processus guidant la luminescence

Les spectres de photoluminescence des dérivés purement halogénés et ceux des dérivés fluorés dans leur mésophase ont été enregistrés. Leurs descriptions feront l'objet de deux parties distinctes.

2.4.1. Spectres de photoluminescence des dérivés purement halogénés à l'état solide

Les spectres de photoluminescence des clustomésogènes purement halogénés ont été enregistrés dans leur état nématique (60 °C). Les résultats sont reportés sur la figure 2.30.

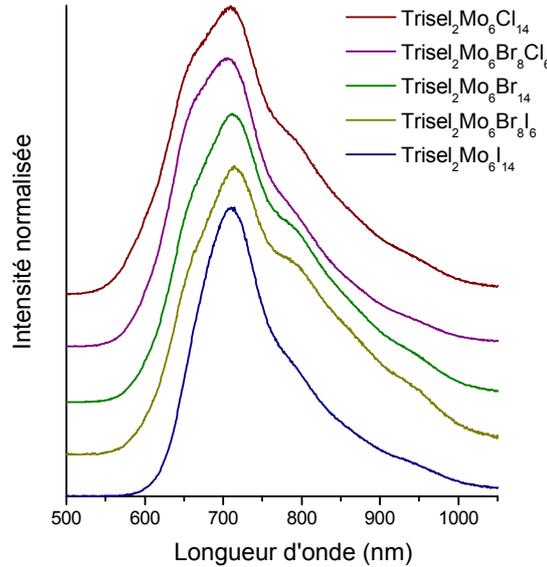


FIGURE 2.30 – Spectres de photoluminescence normalisés obtenus sous irradiation à $\lambda_{\text{exc}}=350$ nm, à 60 °C des composés solides $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ (courbe bordeaux), $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{Cl}_6]$ (courbe violette), $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{Br}_{14}]$ (courbe olive), $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{I}_6]$ (courbe kaki) et $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{I}_{14}]$ (courbe bleue).

Tout comme dans le cas des clusters correspondants, les spectres de luminescence de ces unités ne sont pas symétriques. Cette caractéristique est très faiblement accentuée avec l'augmentation de la température (qui favorise l'activation des canaux non radiatifs et les interactions avec les phonons). Une déconvolution a été opérée en utilisant des fonctions de type gaussienne :

$$I(\lambda) = \frac{B}{w\sqrt{\pi/2}} e^{-2\frac{(\lambda-\lambda_{\text{max}})^2}{w^2}} \quad (2.4)$$

avec $I(\lambda)$ l'intensité d'émission, B une constante, w la largeur à mi-hauteur, λ la longueur d'onde d'émission et λ_{max} la longueur d'onde du maximum d'émission de la fonction gaussienne.

Chaque spectre peut être déconvolué en n fonctions gaussiennes de sorte que :

$$I(\lambda) = a_1G_1(\lambda) + a_2G_2(\lambda) + \dots + a_nG_n(\lambda) \quad (2.5)$$

La concordance entre la distribution statistique et la courbe de tendance est représentée par le coefficient de détermination R^2 (dont la valeur doit être la plus proche de 1 possible). Deux ajustements sont présentés en figure 2.31. Ils concernent les composés $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{X}_{14}]$, avec $\text{X}=\text{Cl}$ (a) et $\text{X}=\text{I}$ (b). Dans les deux cas, la structuration résulte de la somme de 4 contributions gaussiennes. Ce résultat est cohérent avec de précédentes études effectuées par *L. F. Szczepura et al.* sur les clusters de molybdène $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8(\text{SR})_6]^{2-}$ (avec $\text{R}=\text{Et}$, Bu , Ph , Bn) modifiés par des ligands thiolates qui mettaient en jeu 3 fonctions gaussiennes de déconvolution [175]. Au laboratoire, sur les clusters de molybdène $[\text{Mo}_6\text{X}_{14}]^{2-}$, avec $\text{X}=\text{Cl}$, Br et I , à $\lambda_{\text{exc}}=355$ nm, l'ajustement des spectres expérimentaux de photoluminescence nécessitait la somme de 2 fonctions gaussiennes. Les paramètres de déconvolution de l'ensemble des spectres expérimentaux sont présentés dans le tableau 2.8. Tous les spectres présentent une déconvolution tétra-exponentielle pour laquelle les valeurs

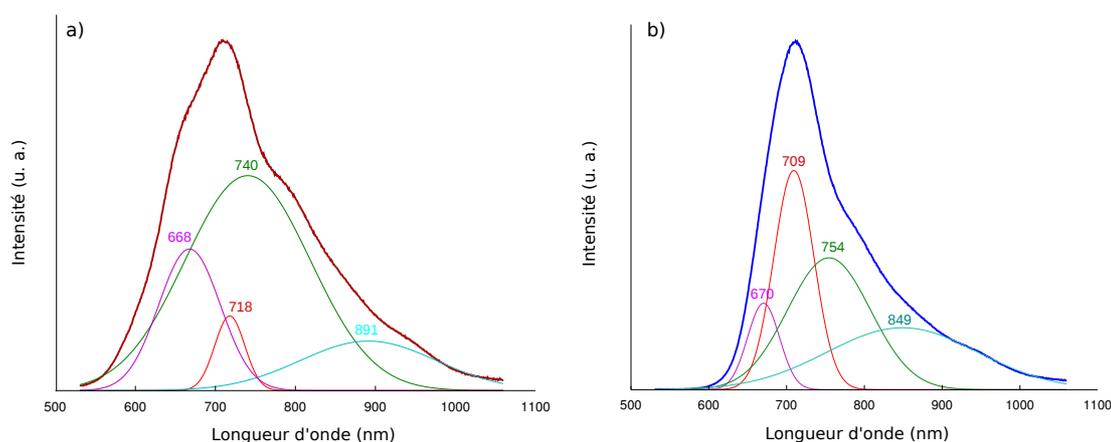


FIGURE 2.31 – Ajustement des spectres d’émission des composés solides : a) $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ et b) $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{I}_{14}]$ à 60°C (courbe bleu-foncé) à partir de quatre fonctions gaussiennes (courbes violette, bleu-clair, verte et rouge).

d’ajustement λ_{max} sont visiblement les mêmes. Les valeurs sont donc très peu sensibles à la nature de l’halogène. Pour les dérivés chlorés, la troisième contribution ($\lambda_{\text{max}}=740$ nm) se révèle, en pondération, la plus importante. En revanche, lorsque l’iode constitue les ligands apicaux et inners, le coefficient de pondération de la seconde contribution devient important ($\lambda_{\text{max}}=709$ nm).

TABLE 2.8 – Paramètres d'ajustement des spectres d'émission des composés solides $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{-X}'_{14}]$, avec $\text{X}' = \text{Cl, Br, I}$ et $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{X}''_6]$, avec $\text{X}'' = \text{Cl, I}$, relevés à 60 °C. Les pondérations sont reportées entre parenthèses.

		G ₁	G ₂	G ₃	G ₄	R ²
Trisel ₂ [Mo ₆ Cl ₁₄]	λ _{max} (nm)	668 (0.30)	718 (0.15)	740 (0.45)	891 (0.10)	0.9996
	w (nm)	54	26	111	120	
Trisel ₂ [Mo ₆ Br ₈ Cl ₆]	λ _{max} (nm)	668 (0.31)	718 (0.15)	740 (0.42)	890 (0.12)	0.9996
	w (nm)	54	26	111	121	
Trisel ₂ [Mo ₆ Br ₁₄]	λ _{max} (nm)	669 (0.35)	718 (0.19)	756 (0.26)	831 (0.20)	0.9998
	w (nm)	51	29	81	147	
Trisel ₂ [Mo ₆ Br ₈ I ₆]	λ _{max} (nm)	669 (0.34)	718 (0.19)	754 (0.27)	832 (0.20)	0.9998
	w (nm)	51	29	81	147	
Trisel ₂ [Mo ₆ I ₁₄]	λ _{max} (nm)	670 (0.17)	709 (0.44)	753 (0.26)	849 (0.13)	0.9999
	w (nm)	29	37	75	137	

2.4.2. Spectres de photoluminescence des dérivés fluorés à l'état solide

Les spectres de photoluminescence des dérivés fluorés ont été enregistrés dans la phase nématique (25 °C). Les résultats sont reportés sur la figure 2.32.

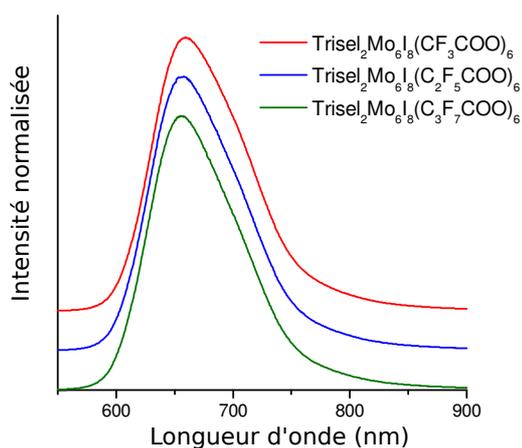


FIGURE 2.32 – Spectres de photoluminescence normalisés obtenus sous irradiation à $\lambda_{\text{exc}} = 350 \text{ nm}$, à 25 °C, des composés solides $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{COO})_6]$, avec $n=1$ (courbe rouge), $n=2$ (courbe bleue) et $n=3$ (courbe verte).

La dissymétrie des spectres d'émission suggère de nouveau une loi multi-gaussiennes. Un ajustement, réalisé sur le composé $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_3\text{F}_7\text{COO})_6]$, est présenté en figure 2.33. La structuration résulte, cette fois-ci, de la somme de 3 contributions gaussiennes, selon les paramètres reportés dans le tableau 2.9. Les spectres d'émission apparaissent

beaucoup plus fins que les spectres obtenus dans le cas des composés purement halogénés.

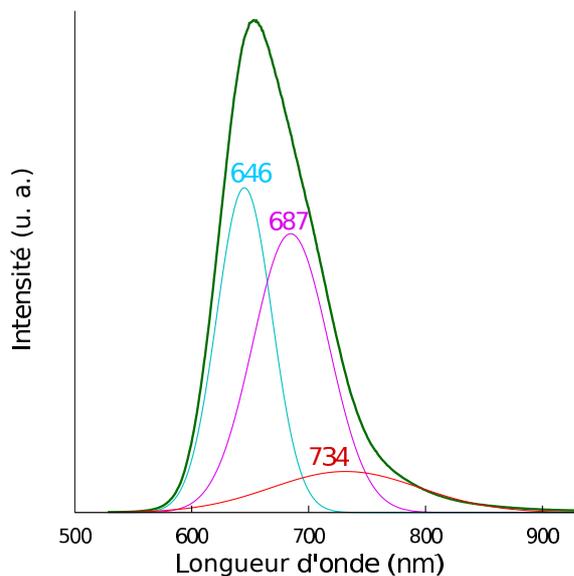


FIGURE 2.33 – Ajustement du spectre d’émission des composés solides $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_3\text{F}_7\text{COO})_6]$ à 25 °C (courbe bleu-foncé) à partir de trois fonctions gaussiennes (courbes bleu-clair, verte et rouge). Les pondérations sont reportées entre parenthèses.

TABLE 2.9 – Paramètres d’ajustement des spectre d’émission $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{COO})_6]$, avec $n=1$ (composé 1), $n=2$ (composé 2) et $n=3$ (composé 3) à 25 °C.

		G ₁	G ₂	G ₃	R ²
Composé 1	λ_{max} (nm)	647 (0.50)	686 (0.44)	734 (0.06)	0.9999
	w (nm)	33	46	90	
Composé 1	λ_{max} (nm)	646 (0.50)	687 (0.44)	734 (0.06)	0.9999
	w (nm)	33	46	90	
Composé 1	λ_{max} (nm)	646 (0.50)	687 (0.44)	734 (0.06)	0.9999
	w (nm)	33	46	90	

2.4.3. Conclusion

La déconvolution des spectres en 3 et 4 gaussiennes, respectivement pour les composés purement halogénés et les dérivés fluorés, souligne la complexité de l'état excité. Des mesures complémentaires corrélées à des calculs théoriques sont nécessaires à ce stade pour décrire les niveaux mis en jeu. Des expériences pompe-sondes permettraient notamment d'établir la dynamique d'absorption. Par ailleurs, des mesures à basse température permettraient notamment de s'affranchir des canaux non radiatifs et ainsi de simplifier la physique sous-jacente aux mesures présentées sur les figures 2.30 et 2.32.

Mécanismes d'absorption - Dans le vide, les clusters suivent une géométrie O_h . Expérimentalement, la mise en solution, l'agitation, les arrangements cristallins et le potentiel créé par les contre-anions éloignent les clusters de cette symétrie idéale. À l'état fondamental, l'environnement des clusters induit donc une légère déviation de la symétrie O_h [21, 55, 65, 176, 177]. Les diagrammes d'OM des clusters $[Mo_6X_{14}]^{2-}$ de symétrie O_h , décrits dans la thèse de F. Dorson, sont représentés sur la figure 2.34. Les écarts HOMO/LUMO des chlorures, bromures et iodures sont respectivement égaux à 2.76 eV (449 nm), 2.52 eV (492 nm) et 2.03 eV (611 nm). Les OM antiliantes vacantes sont moins hautes en énergie en passant du Cl au Br et du Br à I. Une telle tendance avait déjà été observée dans les halogénures et chalcogénures à clusters octaédriques de métaux de transition des groupes 6 et 7 [178, 179].

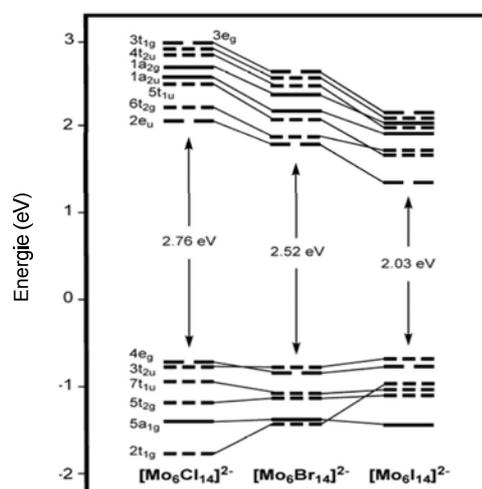


FIGURE 2.34 – Diagrammes d'OM de symétrie O_h des espèces Mo_6X_{14} , avec $X=Cl, Br$ et I .

La nature des ligands influence les interactions électrostatiques mais aussi leur participation dans les OF. Des études au laboratoire semblent indiquer que les clusters de motif $[Mo_6Cl_{14}]^{2-}$ mettent en jeu majoritairement des OM liantes à caractère métal-métal alors que les clusters de motif $[Mo_6I_{14}]^{2-}$ mettent en jeu des OM liantes à caractère métal-métal et métal-iodure. Les déformations locales des états excités pourraient expliquer les absorptions de plus basses énergies. Il semblerait que celles-ci soient dues à une superposition

de nombreuses excitations électroniques de très faible force d'oscillateur (10^{-3} - 10^{-5}), excitations électroniques interdites dans la symétrie O_h mais dont l'accumulation conduit à une bande d'absorption suffisamment intense pour être détectée.

Mécanismes d'émission - La vision simplifiée basée sur la symétrie O_h des clusters, ne permet pas de modéliser les propriétés optiques d'émission des clusters $[Mo_6X_{14}]^{2-}$. Les émissions observées expérimentalement sur les motifs $[Mo_6X_8^iX_6^a]^{2-}$ ont une durée de vie longue correspondant à de la phosphorescence, c'est-à-dire à des désexcitations d'états de spin différents. Le postulat de Kasha implique que les états excités concernés sont le premier état triplet excité et l'état singulet fondamental. Dans ces conditions, la règle de Kasha-Vavilov, qui stipule que le rendement quantique est indépendant de la longueur d'onde d'excitation, devrait être vérifiée. De plus, les deux temps de vie mesurés signifient qu'au minimum deux états singulets ou triplets sont mis en jeu, comme explicité sur la figure 2.35.

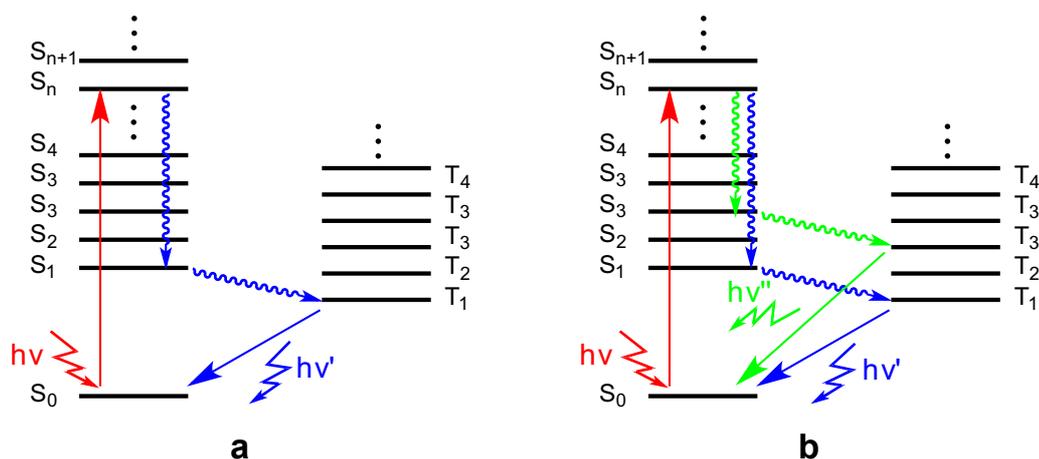


FIGURE 2.35 – Processus d'excitation (rouge) et de désexcitation (bleu et vert) dans différents cas : a) respect de la règle de Kasha et b) désexcitation radiative des états singulets excités vers deux états triplets émissifs.

Les états excités évoluent en géométrie. Des études théoriques menées en collaboration avec l'équipe CTI de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes ont montré, qu'à l'état excité, il existait une grande déviation des clusters de la symétrie O_h . C'est sans doute parce que les géométries de l'état excité sont très différentes de celle relative à l'état fondamental que les caractéristiques en émission sont proches suivant la nature du ligand. Comme les phénomènes d'excitation se font à géométrie constante, et dans l'hypothèse d'une forte déformation de la symétrie O_h à l'état excité, les clusters présentent d'importants déplacements de Stokes.

2.5. Bilan

2.5.1. Des propriétés particulières...

À travers ce chapitre, nous ouvrons la voie à de nouveaux ILC luminescents aux propriétés mésomorphes et optiques remarquables, à savoir un arrangement nématique pouvant, dans certains cas, couvrir la température ambiante, associées à des rendements quantiques de phosphorescence dans le rouge profond allant de 10% à 50%. Les clusters possédant des ligands inners iodés sont les plus absorbants dans le visible. Le décalage dans le bleu de l'émission des clusters de formule $[\text{Mo}_6\text{X}_8(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{COO})_6]^{2-}$, avec $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ou I , restreint la gamme d'excitation de ces unités. Les forts décalages Stokes observés sur les clustomésogènes indiquent qu'il y a une large distorsion de la géométrie de l'état excité par rapport à celle de l'état fondamental. Hormis pour le cas du dérivé fluoré $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{CF}_3\text{COO})_6]$, les MH obtenus présentent une bonne tenue au flux avec des temps de demi-vie compris entre 6 h et plusieurs dizaines d'heures.

Les spécificités des clustomésogènes tendent en faveur de leur introduction dans des dispositifs optoélectroniques.

2.5.2. ...aux applications optoélectroniques

Les clustomésogènes obtenus ont trois particularités majeures que nous souhaitons exploiter ultérieurement : une luminescence dans le rouge profond avec des rendements allant de 10% à 50% suivant la nature des ligands associés au cluster inorganique, une auto-organisation à l'échelle nanométrique qui favorise leur mise en forme et la présence de contre-cation organique assurant leur solubilité dans certains solvants organiques et enfin des propriétés optiques de biréfringence. Leur émission lumineuse et leur organisation à l'échelle nanométrique peut être valorisée par leur intégration dans un dispositif HLED. Les avancées sur ce sujet seront discutées dans le chapitre 4. L'association des propriétés de luminescence et de biréfringence sera, quant à elle, mise en exergue dans le chapitre 3. Nous exposerons les résultats obtenus dans la mise au point d'une cellule photoluminescente électro-commutable. À ce stade, la synthèse des clustomésogènes et leur auto-organisation sont maîtrisées mais leur structure supramoléculaire donne lieu à une viscosité très forte, qui rend leur orientation difficile, voire impossible à contrôler par application d'un champ électrique. La présence d'unités CB au sein de la matrice organique assure une analogie structurelle des clustomésogènes avec certains CL commerciaux tels ceux de chez Merck commercialisés sous le nom de nCB ou nOCB, avec n la taille de la chaîne carbonée, ou encore E44 ou E7, mélanges de CL contenant des unités CB, associés à des systèmes de commutation optique ultra-rapides (jusqu'à 30 ns selon [M. W. Geis *et al.* \[180\]](#)). Le caractère nématique des clustomésogènes obtenus est un avantage important pour obtenir des mélanges homogènes avec les cristaux liquides commerciaux, car il est reconnu que deux composés mésomorphes sont miscibles si et seulement si, ils présentent la même mésophase.

Chapitre 3

Dispositif photoluminescent électro-commutable

Le principe des cellules à cristaux liquides est de créer une interaction entre le champ électrique de commande et l'orientation moléculaire \vec{n} . Nous reportons ici l'intérêt d'intégrer les clustomésogènes dans ce type de cellule pour contrôler leur photoluminescence. Nous avons vu dans le chapitre 1, que les molécules à caractère nématique sont très anisotropes. De plus, l'application d'un champ électrique \vec{E} induit un dipôle électrique au sein de ces molécules. Un moment dipolaire, perpendiculaire à l'axe des molécules et centré sur elles, apparaît. Cela génère un couple électrique qui les entraîne dans un mouvement de rotation ; rotation plus ou moins freinée par la viscosité et l'élasticité du milieu. Dans le chapitre 2, nous avons suggéré l'emploi de cristaux liquides commerciaux (CLcom) comportant des groupements CB pour augmenter la fluidité des clustomésogènes. On entre ici dans de nouvelles problématiques. La première est de s'assurer du caractère homogène du mélange. La seconde consiste à maîtriser la nature des mésophases, leur étendue en température, leur stabilité et leur fluidité.

Sommaire

1.	Intégration des clustomésogènes dans une matrice Clcom	86
1.1.	Choix des cristaux liquides commerciaux et des clustomésogènes	86
1.2.	Choix des mélanges {clustomésogène : CLcom}	92
1.3.	Caractéristiques des mélanges obtenus	92
2.	Intégration des mélanges {Clustomésogènes :CLcom} néma- tiques dans une cellule à cristaux liquides	102
2.1.	Couplage de l'orientation des molécules avec le champ électrique de commande	102
2.2.	Fabrication des cellules à cristaux liquides	106
2.3.	Caractérisation électro-optique des cellules à cristaux liquides con- tenant des clustomésogènes	109
3.	Conclusion	120

1. Intégration des clustomésogènes dans une matrice Clcom

1.1. Choix des cristaux liquides commerciaux et des clustomésogènes

Compte tenu de leur analogie structurelle avec les clustomésogènes, leur large diffusion commerciale due à leur stabilité et leur contrôle, nous avons choisi de travailler avec les CLcom de la famille nCB. Des études au laboratoire nous ont permis de montrer qu'au-delà de l'analogie structurelle, une compatibilité mésomorphe des constituants du mélange est nécessaire pour que ce dernier soit homogène. Les analyses de miscibilité consistent en une observation des images POM sous irradiation à 365 nm. Les photographies sous lumière blanche donnent accès à la nature de la mésophase et leur correspondance sous irradiation indique l'état du mélange. Trois exemples sont reportés sur la figure 3.1. Dans chacun des cas, les deux constituants du mélange sont déposés sur une lame de microscope. En chauffant, les fluides se dispersent et rentrent en contact. Le mélange est porté à haute température de sorte que les deux constituants atteignent leur état isotrope. Une descente lente en température permet aux mélanges de se stabiliser dans une mésophase. Le comportement du mélange diffère selon la nature des constituants :

- le premier exemple concerne les figures a) et b). Le $\text{TBA}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$ non fonctionnalisé par des unités CB est mélangé au CLcom nématique 5CB. La photographie sous lumière blanche (figure 3.1 a) révèle une texture «schlieren». L'arrangement nématique ne s'applique pas au mélange mais simplement au CLcom. En effet, sous irradiation, on observe que les clusters rouge-sombre n'ont pas été dispersés efficacement dans la matrice CL nématique reconnaissable par sa couleur bleue (matrice non luminescente). Il y a ségrégation de phase et le mélange n'est pas homogène. Cette caractéristique s'explique par le fait que les constituants ne présentent pas de similarité particulière.
- dans le deuxième exemple (figures c) et d), le cluster est fonctionnalisé. Il s'agit du clustomésogène smectique $\text{Bisel}_4\text{Re}_6\text{Se}_8\text{CN}_6$. Son adjonction au sein du 5CB donne lieu à un arrangement nématique dont la texture est présentée en figure 3.1 c). Cette texture est cependant entachée d'agrégats qui, sous irradiation (figure 3.1 d), apparaissent rouge-sombre. Cette caractéristique met en évidence une ségrégation de phase.
- le dernier exemple est relatif au mélange $\{\text{Trisel}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14} : 5\text{CB}\}$ (figures e) et f). Dans ce cas, les deux constituants sont de même nature mésomorphe : ils présentent individuellement une phase nématique. Cet assemblage est conservé après mélange (figure e). Sous irradiation (figure f), la couleur rouge est répartie uniformément dénotant le caractère homogène du mélange.

Par cette étude, nous avons mis en évidence un critère de sélection des clustomésogènes : ils doivent présenter une phase nématique pour être compatibles avec les Clcom de molybdène afin de donner lieu à un mélange homogène.

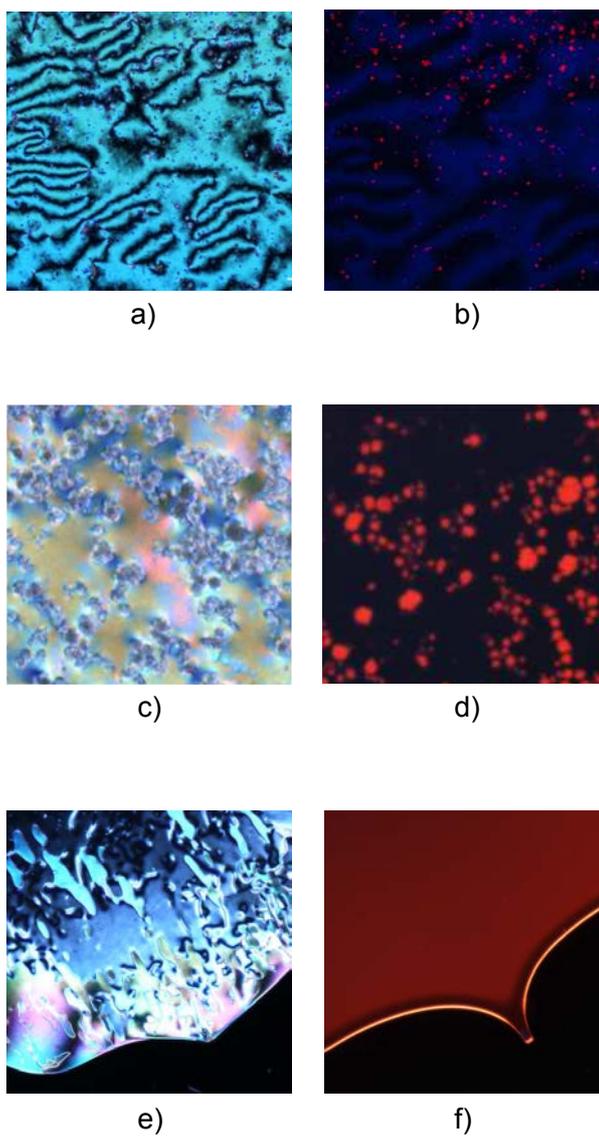


FIGURE 3.1 – Mélanges $\{\text{TBA}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14} : 5\text{CB}\}$, $\{\text{Bisel}_4\text{Re}_6\text{Se}_8\text{CN}_6 : 5\text{CB}\}$ et $\{\text{Trisel}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14} : 5\text{CB}\}$ à 10% massiques, observés en lumière blanche : respectivement a), c) et e) et sous irradiation b), d) et f).

1.1.1. Propriétés mésomorphes

Depuis les années 1970, il a été montré que le polymorphisme des CLcom dépend de la longueur n de leur chaîne aliphatique C_nH_{2n+1} [181]. Comme nous pouvons le voir sur la figure 3.2, une phase nématique se manifeste entre les phases cristalline et isotrope pour $n > 4$. Pour les CLcom 8CB et 9CB, une phase smectique apparaît entre les phases nématique et de transition vitreuse. Quant aux CLcom 3OCB, 4OCB et 4CB la phase est monotrope nématique. Les familles nCB et nOCB ne diffèrent que par la présence d'un

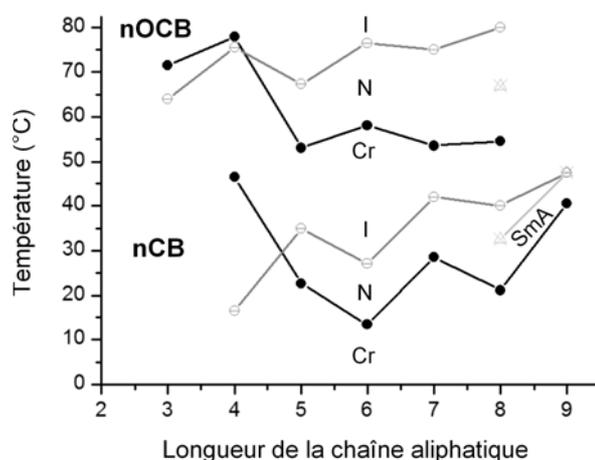


FIGURE 3.2 – Polymorphisme des séries nCB et nOCB selon les données de la référence [181]. Les phases cristalline, nématique (en noir), smectique A (en gris clair) et isotrope (en gris foncé) sont respectivement annotées Cr, N, SmA et I.

atome d'oxygène entre le groupement biphenyl et la chaîne aliphatique. Ce détail, mineur en apparence, affecte de façon significative le polymorphisme. En effet, le diagramme de la figure 3.2 montre que les températures de transition sont en moyenne plus élevées de 20 °C pour la série nOCB par rapport à la série nCB, pour des longueurs de chaînes identiques. Les températures de transition ont une dépendance en « dents de scie » avec la longueur de la chaîne aliphatique connue en tant qu'« effet pair-impair » et relatif à l'orientation du paramètre d'ordre le long de la chaîne aliphatique suivant le nombre n de segments [182].

Comme nous l'avons mentionné auparavant, seuls les CLcom purement nématogènes présentent un intérêt pour l'étude. Dans la suite, nous travaillerons avec les nCB et nOCB pour lesquels $n=5, 6$ et 7 . Par exemple, le CLcom nématogène 5OCB dopé à 10 % massique¹ avec du $\text{Trisel}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$ donne lieu à un mélange homogène (figure 3.3 b), à caractère nématique (figure 3.3 a) à 50 °C. Le même comportement est observé pour le mélange $\{\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_2\text{F}_5\text{COO})_6] : 5\text{OCB}\}$ [1 : 9] (figure 3.3 c et d).

Les thermogrammes DSC des mélanges, reportés sur la figure 3.4, indiquent un comportement mésomorphique énantiotrope. Cependant, la gamme de température sur laquelle

1. le pourcentage massique sera noté dans la suite %m.

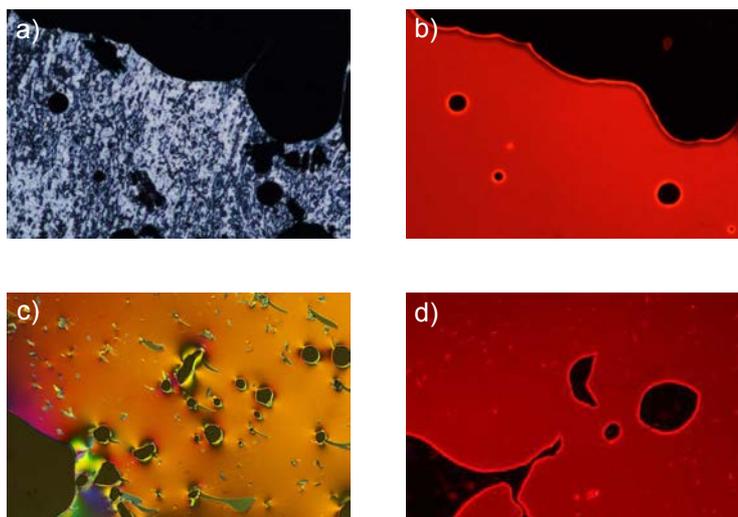


FIGURE 3.3 – Observations à 50 °C des mélanges $\{\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{Br}_{14}] : 5\text{OCB}\}$ [1 : 9] et $\{\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_2\text{F}_5\text{COO})_6] : 5\text{OCB}\}$ [1 : 9], sous lumière blanche : respectivement a) et c) et sous irradiation : respectivement b) et d).

la mésophase est observée diffère drastiquement selon le sens de variation de la température. Par exemple, dans le cas du mélange $\{\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{Br}_{14}] : 5\text{OCB}\}$, au chauffage, la transition cristal-CL s'effectue entre 40 °C et 55 °C et conduit à l'apparition d'une phase nématique jusqu'à 70 °C. Au-delà, l'état isotrope est atteint. Au refroidissement, la mésophase est étendue sur une gamme de températures beaucoup plus large (de 90 °C à 55 °C, selon le dopage). Le cas présenté n'est pas isolé puisqu'un comportement similaire est obtenu avec le mélange $\{\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_2\text{F}_5\text{COO})_6] : 5\text{OCB}\}$: la phase nématique couvre 15 °C et 9 °C pour des dopages respectifs de 10 %m et de 20 %m.

De telles substances trouvent difficilement leur place dans les dispositifs d'affichage. En effet, la gamme de température sur laquelle la phase est nématique est trop étroite et/ou atteinte pour des températures trop hautes. Les mélanges eutectiques² permettent de nettement élargir cette gamme de température. En guise d'exemple, les températures de transition de phase d'un tel mélange, contenant 25 %m de 7CB, 51 %m de 5CB, 16 %m de 8OCB, 8 %m de 5CT (le T faisant référence au terphényl), plus connu sous le nom de E7, sont reportées dans le tableau 3.1. Dans ce cas, l'état nématique du mélange s'étend de $T_{\text{I-N}}=58\text{ °C}$ à $T_{\text{N-G}}=-62\text{ °C}$ [183], contre $T_{\text{I-N}}=35\text{ °C}$ et $T_{\text{N-G}}=22\text{ °C}$ pour le 5OCB non dopé. De façon analogue, le mélange E44 possède une phase nématique qui couvre la température ambiante (la phase $T_{\text{N-G}}$ a lieu à une température proche de -150 °C) et s'étend jusqu'à $T_{\text{I-N}}=108\text{ °C}$ [184].

Nous souhaitons appliquer ce même principe avec les clustomésogènes et obtenir des mélanges nématiques à température ambiante. Les premiers résultats présentés en figure 3.4 sont encourageants mais l'objectif est maintenant qu'une phase nématique soit observée sur une large gamme de températures et à des intervalles similaires (pas d'effet de surfusion).

2. Pour lequel le mélange à un comportement de corps pur pour la fusion.

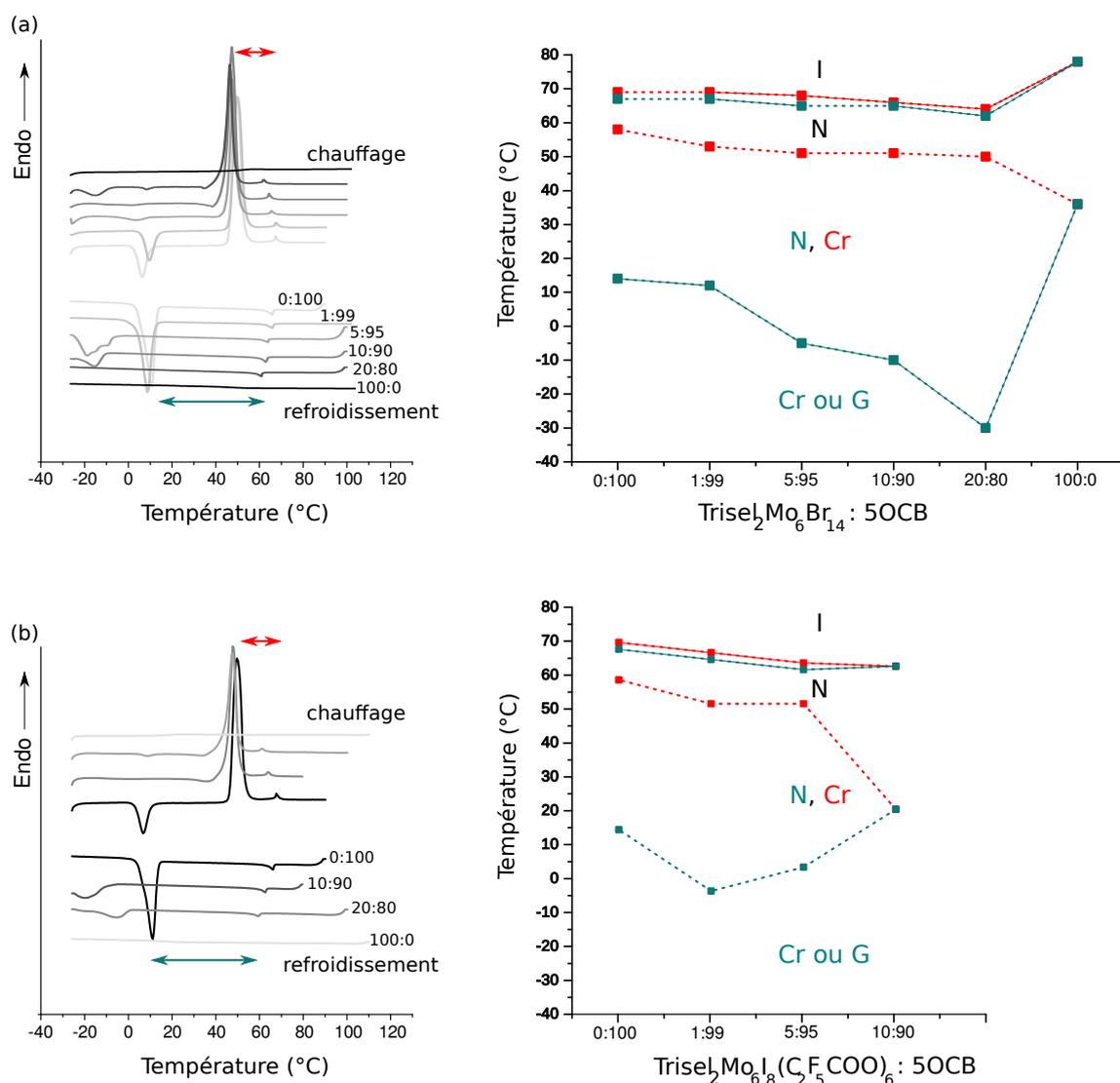


FIGURE 3.4 – À gauche : Thermogrammes DSC des mélanges : a) $\{\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{Br}_{14}] : 5\text{OCB}\}$ et b) $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_2\text{F}_5\text{COO})_6] : 5\text{OCB}$, à différentes concentrations (relevés à une vitesse de 10K min^{-1}). À droite : diagrammes de phase correspondant. La couleur rouge est associée aux températures de chauffage et la couleur verte aux températures de refroidissement.

TABLE 3.1 – Composition du mélange cristallin liquide eutectique E7.

CLcom	État nématique (intervalle en °C)	Quantité (%m)
5CB	22-35	51
7CB	28-42	25
8OCB	54-80	16
5CT	130-239	8

1.1.2. Biréfringence

Les CLcom E44 et E7 sont des nématiques d'anisotropie positive, ce qui signifie que $n_e > n_o$. La variation d'indice de réfraction n avec la longueur d'onde λ est donnée par la relation de Cauchy (valable du visible jusqu'au proche infra-rouge) :

$$n_e \simeq A_e + \frac{B_e}{\lambda^2} + \frac{C_e}{\lambda^4} \quad ; \quad n_o \simeq A_o + \frac{B_o}{\lambda^2} + \frac{C_o}{\lambda^4} \quad (3.1)$$

avec $A_{e/o}$, $B_{e/o}$ et $C_{e/o}$ les constantes du milieu associées aux indices extraordinaire et ordinaire respectivement. Les valeurs que prennent ces constantes dans les CLcom E44 et E7 sont reportées dans le tableau 3.2.

TABLE 3.2 – Paramètres de Cauchy $A_{e/o}$, $B_{e/o}$ et $C_{e/o}$ associés aux indices extraordinaire et ordinaire des CLcom E44 et E7 à 25 °C. Données tirées de la référence [185].

	E44		E7	
	n_e	n_o	n_e	n_o
A	1.7282	1.5006	1.6933	1.4990
B (μm^2)	0.0121	0.0091	0.0078	0.0072
C (μm^4)	0.0027	0.0001	0.0028	0.0003

À partir de ces données, il est possible de tracer la variation de la biréfringence des CLcom E44 et E7 en fonction de la longueur d'onde (figure 3.5). Entre 500 nm et 900 nm, la biréfringence est positive et vaut environ 0.24 et 0.20 pour les E44 et E7 respectivement.

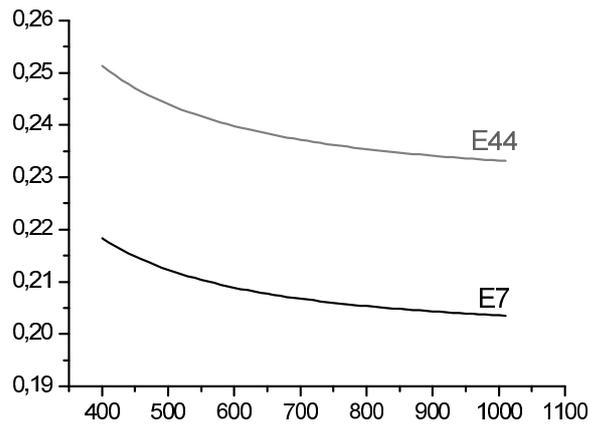


FIGURE 3.5 – Biréfringence des cristaux liquides E44 et E7 en fonction de la longueur d'onde.

1.2. Choix des mélanges {clustomésogène : CLcom}

Nous souhaitons démontrer la faisabilité d'un dispositif électro-commutable avec les clustomésogènes. Dans ce cadre, la série de clusters $[\text{Mo}_6\text{X}_{14}]$, particulièrement bien connue et étudiée, apparaît très appropriée. Parmi ces clusters, ceux pour lesquels les ligands apicaux et inners sont identiques se différencient par leur nombre d'étapes de synthèse : ils sont les précurseurs des motifs $[\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{Cl}_6]^{2-}$ et $[\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{I}_6]^{2-}$. Nous avons fait le choix de restreindre notre étude aux composés $\text{Trisel}_2\text{Mo}_6\text{X}_{14}$, avec $\text{X}=\text{Cl}$, Br et I . Parmi les dérivés fluorés, le choix s'est porté sur les plus résistants au flux lumineux, à savoir les clustomésogènes aux chaînes fluoroalkyles les plus longues.

En définitive, l'étude est limitée aux mélanges à base de $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{X}_{14}]$, avec $\text{X}=\text{Cl}$, Br et I et de $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{COO})_6]$, avec $n=2$ et 3 . Parmi les CLcom possédant des unités CB, nous avons choisi de travailler avec les mélanges E44 et E7, très largement utilisés dans l'industrie CL. Aussi, dans la suite, nous étudierons les mélanges $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{X}_{14}]$: E44 et $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{COO})_6]$: E7, les points de clarification des deux constituants de chaque mélange étant proches.

1.3. Caractéristiques des mélanges obtenus

1.3.1. Miscibilité

Les images POM prises sur les mélanges à 10% massique sous lumière blanche et sous irradiation sont reportées sur les figures 3.6 et 3.7 respectivement pour les composés aux ligands halogénés et fluorés. La photoluminescence rouge se manifeste sur l'ensemble de la mésophase, ce qui signifie que les mélanges sont homogènes. Les différences de teinte dénotent un gradient d'épaisseur et d'alignement. On remarque que les bords de l'échantillon apparaissent plus sombres. Le cristal liquide étant piégé entre deux lames de microscope, la goutte s'étale, donnant lieu à une surface plane et des flancs arrondis. La lumière réfléchie sur ces derniers dioptries n'est pas collectée par le système de détection.

1.3.2. Stabilité du mélange

Une étude portant sur l'évolution des températures de transition en fonction de la concentration de clustomésogènes dans la matrice CL a été menée par des analyses DSC et POM. Les DSC ont été enregistrées de -25°C à une centaine de degrés. Dans la plupart des cas, cette température minimale d'enregistrement n'a pas permis d'observer la transition vitreuse du mélange. Dans ce cas, les températures T_{N-G} ont été repérées au POM. Les résultats obtenus pour les différents mélanges $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{X}_{14}]$: E44 ($\text{X}=\text{Cl}$, Br et I) et $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{COO})_6]$: E7 ($n=2$ et 3) sont reportés dans les tableaux 3.3, 3.4, 3.5, 3.6 et 3.7.

Pour l'ensemble des mélanges, les points de clarification varient faiblement avec l'augmentation de la concentration en clustomésogènes. Par exemple, la transition isotrope-nématique du CLcom E44 a lieu à 108°C contre 107°C et 102°C après ajout respective-

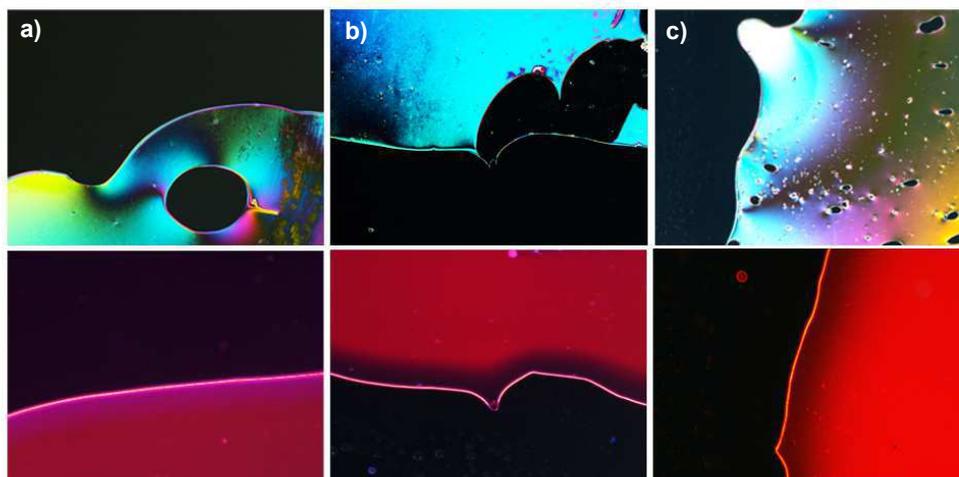


FIGURE 3.6 – Images POM à 78 °C des mélanges {Clustomésogène : E44} [10 : 90] avec Clustomésogène=Trisel₂Mo₆X₁₄ et : a) X=Cl , b) X=Br et c) X=I.

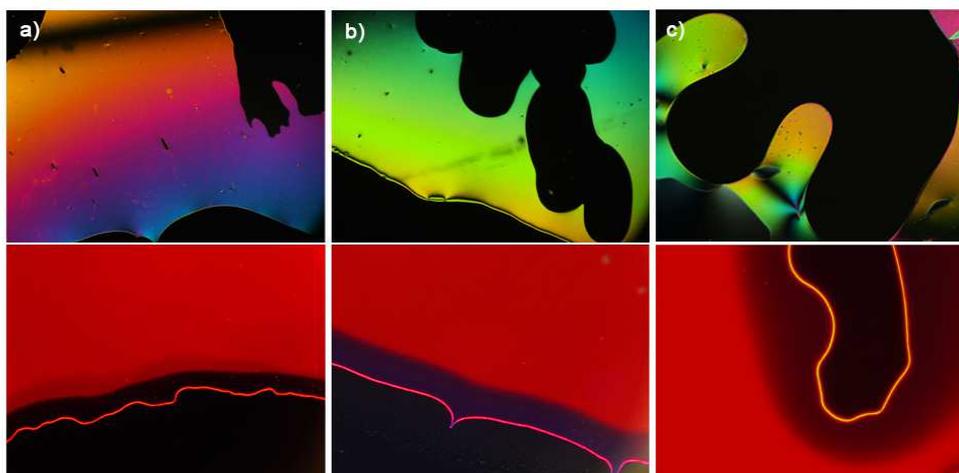


FIGURE 3.7 – Images POM à 25 °C des mélanges {Clustomésogène : E7 } [10 : 90] avec Clustomésogène=Trisel₂[Mo₆I₈(C_nF_{2n+1}COO)₆], avec : a) n=1, b) n=2 et c) n=3.

ment d'1 %m et 20 %m Trisel₂[Mo₆Cl₁₄] dans la matrice CLcom. Une variation similaire est observée avec le E7 non dopé et le E7 dopé en clustomésogène. L'addition de 1 %m et 20 %m de Trisel₂[Mo₆I₈(C₃F₇COO)₆] dans le CLcom E7 induit une diminution de la température T_{I-N} de 1 °C et 3 °C respectivement. Cette caractéristique indique que les dopants sont essentiellement miscibles avec la matrice hôte [186].

Tableaux : Températures de transition (en °C) des mélanges {Clustomésogène : CLcom} à différentes concentrations déterminées par DSC au refroidissement (pour T_{I-N}) et POM (pour T_{N-G}).

TABLE 3.3 – Mélange {Trisel₂[Mo₆Cl₁₄] (1) : E44}.

(1) : E44	T_{I-N} (°C)	T_{N-G} (°C)
0 : 100	108	-150
1 : 99	107	-62
5 : 95	103	-65
10 : 90	108	-75
20 : 80	102	-68
100 : 0	71	44

TABLE 3.4 – Mélange {Trisel₂[Mo₆Br₁₄] (2) : E44}.

(2) : E44	T_{I-N} (°C)	T_{N-G} (°C)
0 : 100	108	-150
1 : 99	107	-62
5 : 95	94	-57
10 : 90	94	-60
20 : 80	104	-50
100 : 0	84	48

TABLE 3.5 – Mélange {Trisel₂[Mo₆I₁₄] (3) : E44}.

(3) : E44	T_{I-N} (°C)	T_{N-G} (°C)
0 : 100	108	-150
1 : 99	106	-62
5 : 95	104	-58
10 : 90	108	-60
20 : 80	94	-65
100 : 0	78	36

TABLE 3.6 – Mélange {Trisel₂[Mo₆I₈(C₂F₅COO)₆] (4) : E7}.

(4) : E7	T_{I-N} (°C)	T_{N-G} (°C)
0 : 100	58	-62
1 : 99	58	-60
4 : 96	58	-58
5 : 95	57	-60
10 : 90	55	-60
20 : 80	62	24

TABLE 3.7 – Mélange {Trisel₂[Mo₆I₈(C₃F₇COO)₆] (5) : E7}.

(5) : E7	T_{I-N} (°C)	T_{N-G} (°C)
0 : 100	58	-62
1 : 99	57	-60
5 : 95	60	-60
10 : 90	57	-62
20 : 80	55	-62
100 : 0	61	20

1.3.3. Propriétés mésomorphes des mélanges

Les données T_{I-N} des tableaux présentés dans la partie précédentes renvoient aux thermogrammes DSC des mélanges reportés sur les figures 3.8 (à gauche) pour les dérivés halogénés et 3.9 (à gauche) pour les dérivés fluorés. Ces thermogrammes correspondent au deuxième cycle chauffage-refroidissement. Dans chacun des cas, le thermogramme associé au premier chauffage présente un certain nombre de signaux endothermiques ou exothermiques (cf chapitre 2, partie 2.2.2.). Un unique signal endothermique est observé pour le thermogramme lié au deuxième chauffage. Ce comportement thermique est ensuite parfaitement reproductible de cycle en cycle.

Dans chaque mélange, l'arrangement fait état d'une texture marbrée au POM (figures 3.6 et 3.7), signature d'une phase nématique. La nature de cette phase a été confirmée par des analyses SAXS, sur lesquelles nous reviendrons dans la suite. Nous avons relevé la température au refroidissement correspondant à la transition I-N pour l'ensemble des mélanges. Ces valeurs, associées aux déterminations POM des températures de transition vitreuse, nous ont permis de représenter les diagrammes de phase des mélanges situés à droite sur les figures 3.8 et 3.9 relatives respectivement aux composés purement halogénés et aux dérivés fluorés. À travers cette nouvelle représentation, on remarque que l'ajout de clustomésogènes dans la matrice CL induit systématiquement (dans les cas présentés ici) une diminution de la température de clarification. Cette observation reste valable si l'on considère l'ajout de solvant CL au sein des MH. Cette tendance signifie que l'on déstabilise la phase cristal liquide.

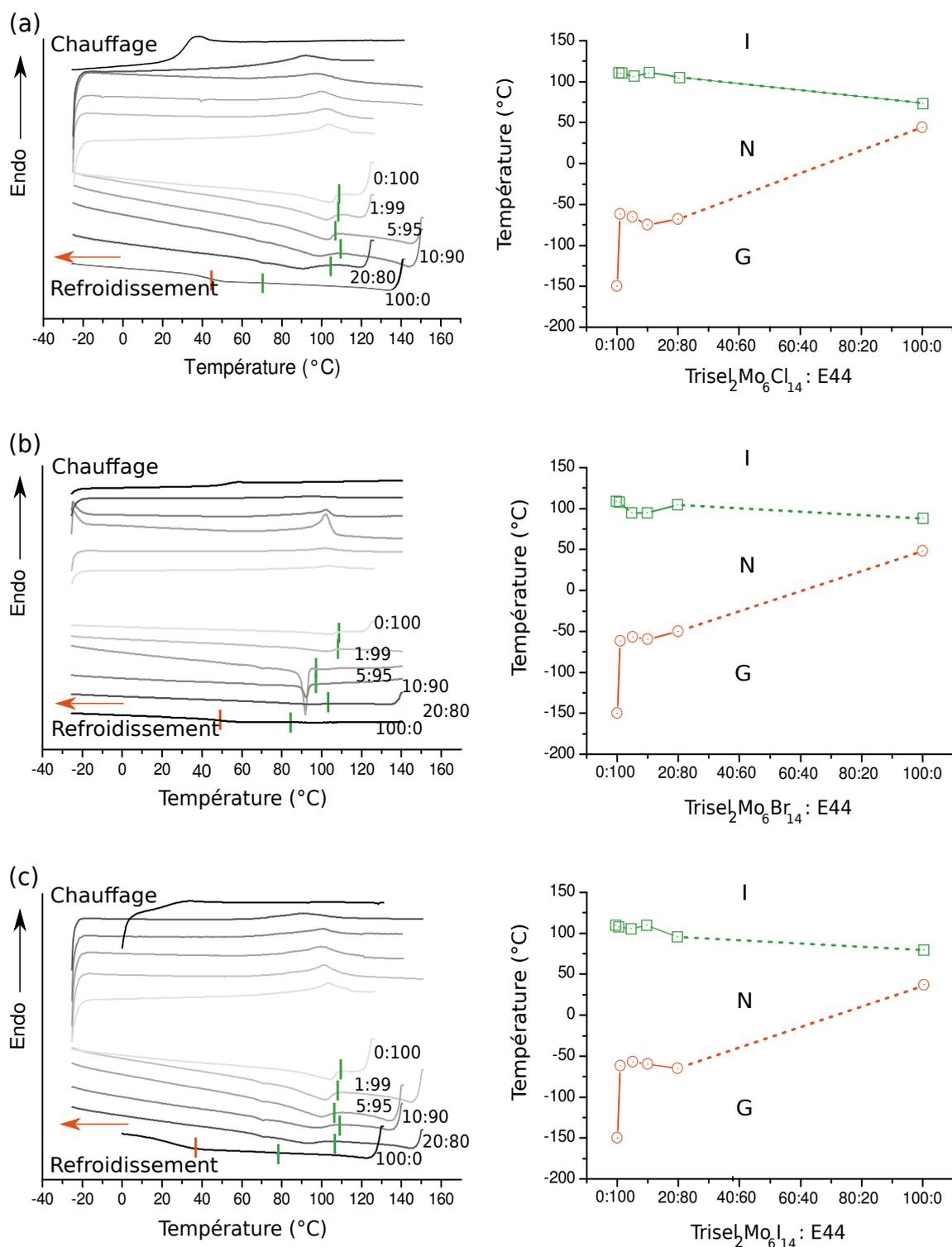


FIGURE 3.8 – À gauche : Thermogrammes DSC des mélanges {Clustomésogène : E44} avec Clustomésogène= $\text{Trisel}_2\text{Mo}_6\text{X}_{14}$ et : a) X=Cl, b) X=Br et c) X=I à différentes concentrations ([0 : 100]; [1 : 99]; [5 : 95]; [10 : 90]; [20 : 80]; [100 : 0]) (relevés à une vitesse de 10 K min^{-1}). À droite : diagrammes de phase correspondant tracés à partir des données DSC obtenues au refroidissement.

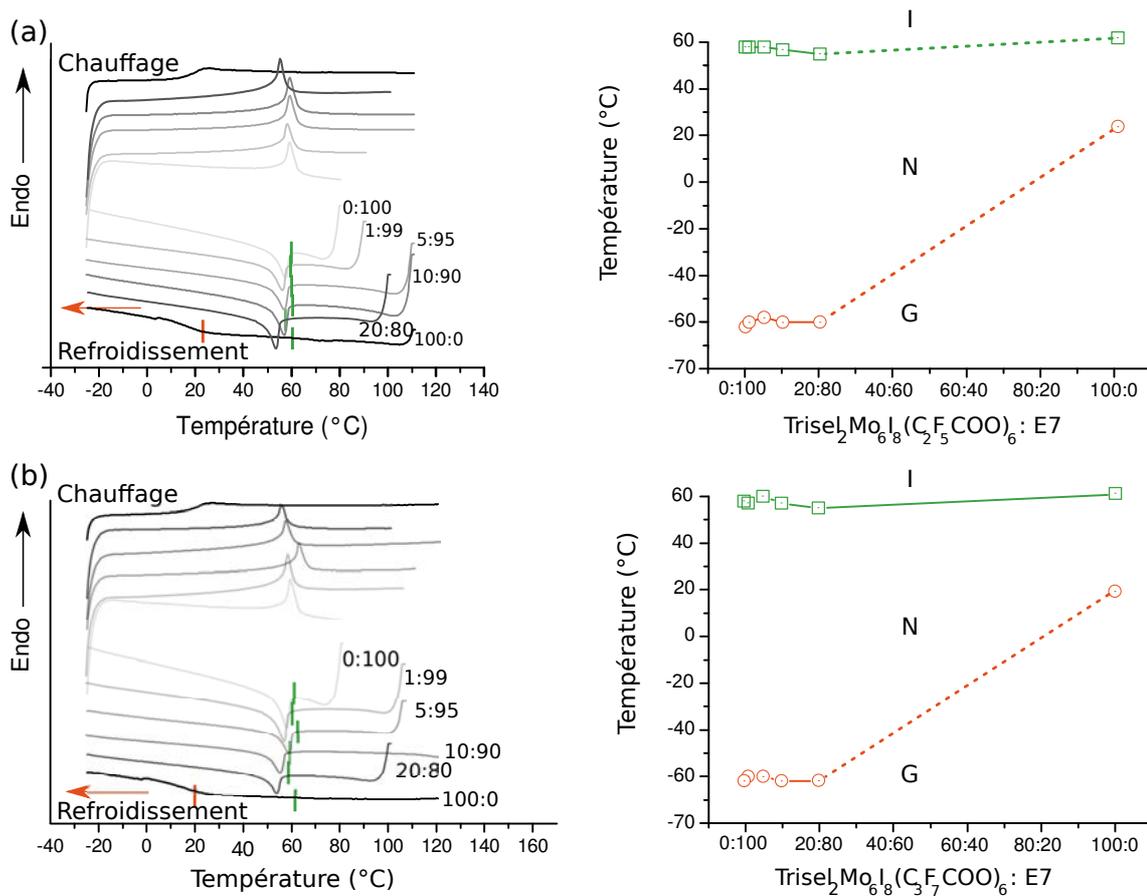


FIGURE 3.9 – À gauche : Thermogrammes DSC des {Clustomésogène : E7} avec Clustomésogène = $\text{TriseI}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{COO})_6]$ et : a) $n=1$, b) $n=2$ à différentes concentrations ([0 : 100]; [1 : 99]; [5 : 95]; [10 : 90]; [20 : 80]; [100 : 0]) (relevés à une vitesse de 10 K min^{-1}). À droite : tracés à partir des données DSC obtenues au refroidissement.

En définitive, l'intégration des clustomésogènes au sein d'une matrice hôte CLcom permet d'obtenir des matériaux hybrides phosphorescents possédant une phase nématique sur une large gamme de température. Par exemple, le $\text{Trisel}_2\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}$ pur présente une phase nématique entre 71°C et 44°C mais sa dissolution dans le mélange E44 à un ratio de 2 : 8 amplifie cette gamme de température qui s'étend alors de 102°C à -68°C , couvrant ainsi la température ambiante. De la même façon, le $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_3\text{F}_7\text{COO})_6]$ pur est nématique entre 61°C et 20°C mais entre 55°C et -62°C lorsque celui-ci est dispersé à 20 %m dans du E7.

Les thermogrammes DSC ne reflétant pas le même profil suivant la nature du mélange, nous traiterons par la suite le cas des mélanges $\{\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{X}_{14}] : \text{E44}\}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) et $\{\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{COO})_6] : \text{E7}\}$ ($n=2, 3$) en deux parties distinctes.

Cas des mélanges $\{\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{X}_{14}] : \text{E44}\}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) - Le profil des thermogrammes DSC de l'ensemble des mélanges révèle à toutes les concentrations mais uniquement en descente un épaulement autour de 70°C caractéristique d'un changement de phase. Nous avons procédé à des analyses POM et SAXS sur ces mélanges pour examiner les différences entre ces mésophases. Les diffractogrammes obtenus à 80°C et 25°C pour le mélange $\{\text{Trisel}_2\text{Mo}_6\text{I}_{14} : \text{E44}\}$ à 10 %m (cf figure 3.10) ne présentent que des signaux larges ce qui est en accord avec la nature nématique de la mésophase observée au POM. La température de l'épaulement observé correspond à la température de transition I-N visible au refroidissement pour le clustomésogène pur. Il est donc possible que cette transition soit liée à une microségrégation des clusters dans la phase hôte qui entraînerait par la suite une ségrégation de phase (correspondant à l'équilibre thermodynamique).

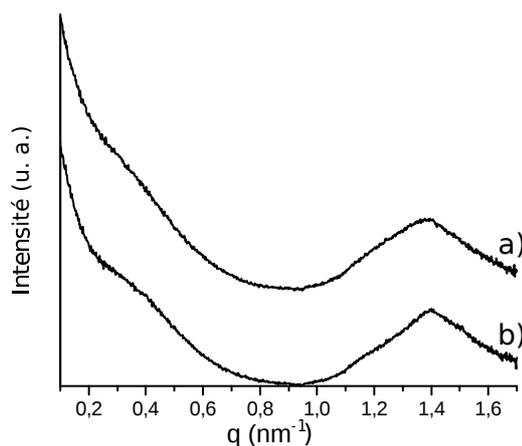


FIGURE 3.10 – Clichés de diffraction X enregistrés à : a) 80°C et b) 25°C du mélange $\{\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{I}_{14}] : \text{E44}\}$ [10 :90].

Cas des mélanges $\{\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{COO})_6] : \text{E7}\}$ ($n=2, 3$) - Pour cette série de mélanges, la DSC ne met en jeu qu'une transition. Un cliché de diffraction X, relatif au mélange $\{\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_3\text{F}_7\text{COO})_6] : \text{E7}\}$ à 10 %m a été reporté comme exemple en figure 3.11. Les larges signaux obtenus en SAXS sont en adéquation avec le caractère nématique observé en figure 3.11. Si l'on se reporte aux images POM en lumière banche obtenues sur les différents mélanges (cf figure 3.7 haut), on remarque la présence de zones noires qui ne se retrouvent pas sous irradiation dans les images correspondantes (cf figure 3.7 bas). Elles ne correspondent donc pas à l'absence de composé mais bien à un alignement particulier du mélange, à savoir le long de l'axe optique perpendiculaire aux substrats de verre. Nous verrons dans la suite que l'on qualifie cet alignement d'«homéotrope» en opposition avec l'alignement «planaire». Cette orientation particulière est accentuée dans son caractère spontané par l'augmentation de la concentration en clustomésogène. Ces résultats s'accordent bien avec ceux obtenus par *M. Draper et al.* sur des NPs d'or fonctionnalisés avec des mésogènes [186].

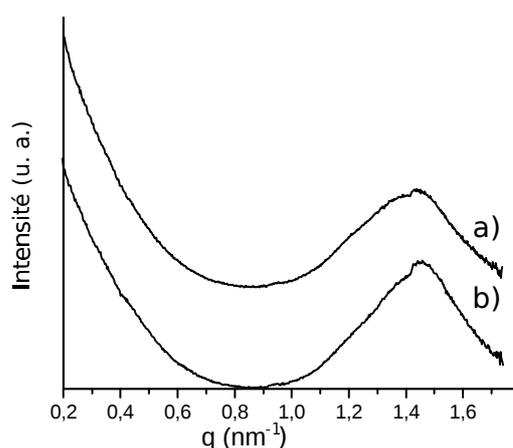


FIGURE 3.11 – Clichés de diffraction X enregistrés à : a) 50 °C et b) 25 °C du mélange $\{\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_3\text{F}_7\text{COO})_6] : \text{E7}\}$ [10 :90].

1.3.4. Conclusion

À ce stade, tous les mélanges clustomésogène : CLcom obtenus sont homogènes et font état d'une phase nématique à 25 °C. La stabilité des mélanges s'étend :

- de quelques heures pour les dérivés purement halogénés. Cependant, au-delà de 10 %m de clustomésogène dans E44, l'homogénéité du mélange n'est plus vérifiée après 1 h. Il semblerait donc que le caractère nématique des deux partenaires du mélange soit une condition nécessaire mais pas suffisante pour assurer la stabilité des mélanges au cours du temps.

Pour des dopages compris entre 1 %m et 10 %m, le mélange {Trisel₂Mo₆I₁₄ : E44} apparaît le plus stable et en cela le plus prometteur de la série halogénée. Il est possible de restituer l'homogénéité du mélange en lui faisant atteindre son état isotrope. On opère ensuite à un refroidissement lent jusqu'à la température de fonctionnement désirée.

- à plusieurs mois pour les dérivés fluorés. La longueur de la chaîne organique fluorée favorise la miscibilité du mélange {clustomésogène : E7 } ; le mélange {Trisel₂Mo₆I₈-(C₃F₇COO)₆ : E7 } conserve sa stabilité dans le temps. Cette étude a été réalisée sur plusieurs mois pour des mélanges allant de 1 %m à 20 %m. Étant donné le rendement quantique élevé obtenu sur cette entité, son adjonction dans la matrice de E7 à 20 %m apparaît très attrayante pour les applications optiques.

Cette stabilité du mélange est associée à une tenue au flux lumineux de la luminescence des mélanges. Cette caractéristique s'avère inchangée après dopage dans la matrice CLcom. De plus, des rendements identiques à ceux exposés sur les produits bruts (cf chapitre 2) ont été obtenus sur les mélanges présentés dans ce manuscrit.

Les résultats présentés ici sont remarquables en particulier du fait de la concentration en dopants. En 2002, [K. Binnemans *et al.*](#) utilisaient la technique du dopage d'une matrice CL hôte avec des complexes de lanthanides luminescents pour obtenir une mésophase nématique à température ambiante mais ces résultats se sont limités à l'introduction de 4 %m d'un complexe d'euporium(III) [187]. En 2006, avec des NPs d'or, [H. Qi *et al.*](#) ont atteint les 5 %m de dopage [188]. À notre connaissance, seuls [M. Draper *et al.*](#) travaillent sur les quantités exposées dans ce manuscrit avec des NPs d'or fonctionnalisés par les chaînes pro-mésogéniques n-(4-cyanobiphenyl-4'-yloxy)alkylthiols dispersés dans le CLcom 8CB [186]. Cependant, leur travaux ne font pas état de vitesse de commutation.

Par dopage des CLcom avec les customésogènes, nous avons réussi à obtenir un mélange nématique à température ambiante. La concentration de dopants luminescents doit être bien choisie de façon à ce que - d'une part - la viscosité soit suffisamment faible pour orienter les molécules avec le champ électrique mais - d'autre part - suffisamment forte pour que le mélange présente des propriétés de luminescence. Une étude sur le mélange $\{\text{Trisel}_2\text{Mo}_6\text{I}_{14} : \text{E44}\}$, reportée en figure 3.12, montre que la luminescence n'est mise en évidence qu'à partir d'un dopage du CLcom à 10 %m. Un comportement différent est observé pour le mélange $\{\text{Trisel}_2\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_3\text{F}_7\text{COO})_6 : \text{E7}\}$ étant donné le très fort rendement quantique associé au cluster. Dans ce dernier cas, un dopage de 1 %m suffit à observer la luminescence du composé.

En conclusion, les caractères nématique et homogène des mélanges $\{\text{Trisel}_2\text{Mo}_6\text{I}_{14} : \text{E44}\}$ de ratio [1 :9] et $\{\text{Trisel}_2\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_3\text{F}_7\text{COO})_6 : \text{E7}\}$ de ratio [1 : 99], [5 : 95], [1 : 9] et [2 : 8] sont en faveur de l'introduction de ces derniers dans des dispositifs électro-commutables.

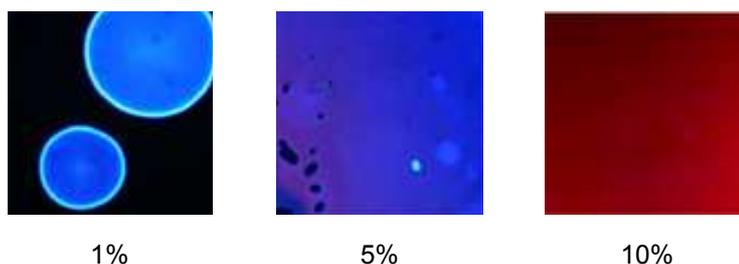


FIGURE 3.12 – Images sous irradiation à $\lambda_{\text{exc}} = 360 \text{ nm}$ des mélanges $\text{Trisel}_2\text{Mo}_6\text{I}_{14} : \text{E44}$ de ratio : a) [1 : 99], b) [5 : 95] et c) [1 : 9].

2. Intégration des mélanges {Clustomésogènes :CLcom} nématiques dans une cellule à cristaux liquides

L'interaction entre le champ électrique de commande et l'orientation moléculaire \mathbf{n} des molécules mésomorphes est rendue possible dans une cellule à cristaux liquides. La cellule est formée de deux substrats chacun recouvert d'un dépôt conducteur transparent formant une électrode transparente. Chaque électrode comporte un film d'alignement qui ancre les molécules à son contact. Il leur donne une orientation azimutale qui de proche en proche est transférée dans tout le volume de la cellule.

L'ancrage désigne la direction d'orientation stable du directeur \mathbf{n} par rapport à une surface ou une interface. L'énergie d'ancrage ω correspond à l'énergie à fournir pour dévier le directeur des angles d'ancrage azimutal (ϕ_0) et zénithal (θ_0) définis par les coordonnées polaires dans le référentiel lié à l'interface. On peut découpler les énergies d'ancrage en énergie azimutale et zénithale (notées respectivement ω_a et ω_z) pour de faibles déviations ; on obtient l'expression suivante [189] :

$$\omega_z = \frac{1}{2}\omega_\theta \sin^2(\theta - \theta_0) \quad \omega_a = \frac{1}{2}\omega_\phi \sin^2(\phi - \phi_0) \quad (3.2)$$

L'ancrage est dit homéotrope lorsque $\theta=0^\circ$: l'orientation du directeur \mathbf{n} est normale à l'interface et planaire lorsque $\theta=90^\circ$: l'orientation du directeur \mathbf{n} est parallèle à l'interface. Ces deux cas particuliers sont illustrés sur la figure 3.13.

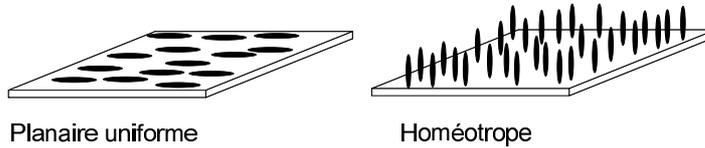


FIGURE 3.13 – Représentation des ancrages les plus communs rencontrés dans les cellules à cristaux liquides : l'ancrage planaire (à gauche) et l'ancrage homéotrope (à droite).

2.1. Couplage de l'orientation des molécules avec le champ électrique de commande

Dans le cadre de cette thèse, nous ne considérons que le cas d'un ancrage fort, c'est-à-dire le cas où l'énergie d'ancrage est très grande devant les autres énergies du système (notamment l'énergie élastique). Dans cette configuration, la déviation de la direction du directeur par rapport à celle du substrat est considérée comme négligeable [98, 190, 191].

En l'absence de champ électrique, si l'on se place dans la configuration d'un ancrage planaire, les molécules sont orientées selon la direction parallèle aux substrats (notée \vec{u}_x). Après application d'une différence de potentiel V entre les deux électrodes, un champ électrique \vec{E} se crée le long de l'axe \vec{u}_z perpendiculaire à la direction des molécules en l'absence de champ électrique : $\vec{E} = V/L \vec{u}_z$. Il apparaît donc une compétition entre l'énergie élastique, qui tend à garder les molécules du cristal liquide selon l'ancrage initial

et le champ électrique qui tend à les orienter selon \vec{u}_z . Plus précisément, il existe une tension de seuil critique pour que le directeur s'oriente parallèlement au champ électrique et c'est cette transition de seuil que l'on nomme transition de Fréedericksz.

2.1.1. Propriétés élastiques des cristaux liquides

Les ordres orientationnels et positionnels de la phase nématique uniaxe du cristal liquide lui confère de l'élasticité. En confinant la structure nématique, on distord le champ du directeur \mathbf{n} . Cette théorie nécessite l'introduction de trois constantes élastiques pour le cristal liquide, chacune correspondant à un type de déformation (cf figure 3.14) : K_1 pour les déformations dites en éventail ($div \vec{n} \neq 0$), K_2 pour les déformations de flexion ($\vec{rot} \vec{n} \perp n$) et K_3 torsion ($\vec{rot} \vec{n} \parallel n$), ce qui entraîne une modification de l'énergie libre F du système. Si ces déformations restent faibles à l'échelle moléculaire, l'énergie libre élastique, appelée énergie libre de Frank-Oseen, prend la forme suivante [98, 190] :

$$\begin{aligned} F &= \frac{1}{2} \iiint_V d^3 \vec{r} [K_1 (div \vec{n})^2 + K_2 (\vec{n} \cdot \vec{rot} \vec{n})^2 + K_3 (\vec{n} \wedge \vec{rot} \vec{n})^2] \\ &= \iiint_V d^3 \vec{r} f_{elast} \end{aligned} \quad (3.3)$$

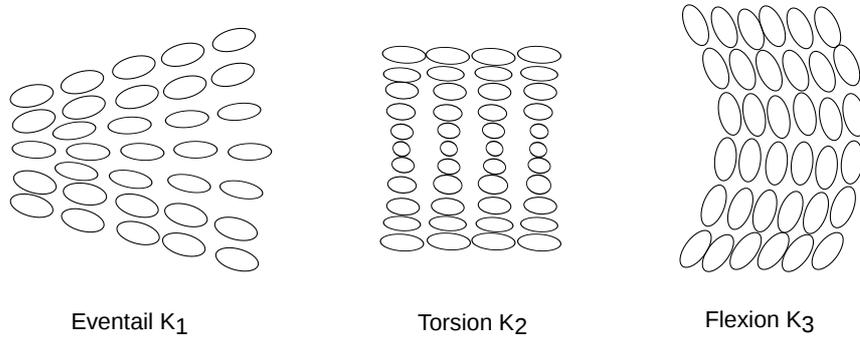


FIGURE 3.14 – Les trois principales déformations dans un cristal liquide nématique.

Dans une cellule nématique parallèle, on néglige l'anisotropie des déformations et on considère que $K=K_1=K_2=K_3$.

La rotation moléculaire s'effectue dans un plan contenant \vec{n} . Le problème peut donc être limité à deux dimensions dans le plan (x,y) de rotation des molécules. Dans la suite, on définit les angles θ et Φ selon les notations de la figure 3.15 : θ représente l'angle entre \vec{n} et \vec{u}_x et Φ l'angle entre \vec{E} et \vec{u}_x . Le directeur \vec{n} s'écrit alors :

$$\vec{n} = \vec{n}(x, y) \quad \text{et} \quad \begin{cases} n_x = \cos\theta \\ n_y = \sin\theta \\ n_z = 0 \end{cases} \quad (3.4)$$

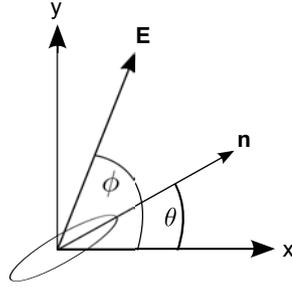


FIGURE 3.15 – Définitions des angles θ et ϕ caractérisant entièrement le directeur de la molécule de cristal liquide en phase nématique : θ est l'angle fait entre \vec{n} et le plan (x,y) ; ϕ est l'angle fait entre la projection de \vec{n} dans ce plan et l'axe x.

La restriction à 2D impose : $n_z = 0$ et $\frac{\delta \vec{n}}{\delta z} = 0$. Ainsi, la contribution des efforts élastiques, découlant de l'équation 3.3, s'écrit :

$$f_{elast} = \frac{1}{2}K (\theta'_x{}^2 + \theta'_y{}^2) \quad (3.5)$$

Minimiser l'énergie élastique revient donc pour les molécules à s'orienter parallèlement les unes aux autres.

2.1.2. Anisotropie diélectrique des cristaux liquides ($\Delta\varepsilon$)

L'application d'un champ électrique \vec{E} induit une polarisation des molécules \vec{P} dans tout le matériau, parallèle au directeur et si l'on se place dans le régime linéaire :

$$\vec{D} = \underline{\varepsilon} \vec{E} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad \text{avec} \quad \vec{P} = \varepsilon_0 \underline{\chi} \vec{E} \quad (3.6)$$

avec $\underline{\varepsilon}$ le tenseur diélectrique et $\underline{\chi}$ le tenseur de susceptibilité.

L'anisotropie du cristal liquide donne lieu à une loi tensorielle où $\underline{\varepsilon}$ s'écrit, dans la base propre (\vec{n}, \vec{n}_\perp) , sous forme diagonale :

$$\underline{\varepsilon} = \varepsilon_0 \begin{pmatrix} \varepsilon_\perp & 0 \\ 0 & \varepsilon_\parallel \end{pmatrix} \quad (3.7)$$

avec ε_0 la permittivité du vide, \perp la projection dans le plan perpendiculaire à \vec{n} et \parallel la projection suivant \vec{n} . Ainsi, l'équation 3.6 devient :

$$\vec{D} = \varepsilon_0 (\varepsilon_\perp \vec{E}_\perp + \varepsilon_\parallel \vec{E}_\parallel) \quad (3.8)$$

Après projection de \vec{E} dans la base propre du milieu, l'équation 3.9 s'écrit :

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \varepsilon_\perp \vec{E} + \varepsilon_0 \Delta\varepsilon (\vec{n} \cdot \vec{E}) \vec{n} \quad (3.9)$$

où $\Delta\varepsilon$ est défini comme l'anisotropie diélectrique et correspond à $\Delta\varepsilon = \varepsilon_\parallel - \varepsilon_\perp$.

2.1.3. Couplage avec le champ électrique externe

La présence du champ \vec{E} induit sur la molécule un couple, noté \vec{T}_{elec} dont l'expression est la suivante :

$$\begin{aligned}\vec{T}_{elec} &= \vec{P} \wedge \vec{E} \\ &= \varepsilon_0 \Delta\varepsilon (\vec{n} \cdot \vec{E}) (\vec{n} \wedge \vec{E})\end{aligned}\quad (3.10)$$

Dans le référentiel (0,x,y), 3.10 s'exprime en fonction de θ et Φ et s'écrit :

$$\vec{T}_{elec} = \frac{\Delta\varepsilon E^2}{2} \sin(2(\Phi - \theta)) \vec{z} \quad (3.11)$$

\vec{T}_{elec} est donc proportionnel au carré du champ électrique. Lorsque le champ \vec{E} est appliqué dans la cellule, les molécules du volume basculent d'autant plus que le champ est fort.³ Une autre caractéristique est qu'un champ perpendiculaire ou parallèle à \vec{n} n'exerce pas de couple sur les molécules. Étant donné que ce champ est perpendiculaire aux substrats, un pré-tilt des molécules est nécessaire pour que le couple exercé soit non nul. Il y a donc interaction entre le champ électrique extérieur et les molécules mésomorphes qui tendent à s'aligner sur celui-ci. Si on annule ce champ, les molécules se réorientent dans la position initiale du fait de l'ancrage présent sur les faces internes de la cellule. C'est cette rotation moléculaire qui engendre une variation de la biréfringence.

Le champ électrique doit être suffisamment fort ($\simeq 1 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$) pour vaincre les forces élastiques intrinsèques au CL.

2.1.4. Réponse dynamique des cristaux liquides : temps électrique et relaxation élastique

L'équation différentielle de la réponse locale du cristal liquide ou équation d'Eriksen-Leslie s'écrit [192] :

$$j\ddot{\theta} - \eta\dot{\theta} + K \left(\frac{\delta^2\theta}{\delta x^2} + \frac{\delta^2\theta}{\delta y^2} \right) = \frac{1}{2} \Delta\varepsilon E^2 \sin 2(\theta - \phi) \quad (3.12)$$

avec η le coefficient de frottement visqueux et J le moment cinétique d'une molécule. Le terme d'inertie $j\ddot{\theta}$ est négligeable.

Cette équation ne peut être résolue qu'en utilisant des méthodes numériques complexes. La réponse statique met en jeu une tension seuil V_S concernant la tension d'alimentation. Cette tension seuil est définie par la relation⁴ :

$$V_S = \pi \sqrt{\frac{K}{\varepsilon_0 \Delta\varepsilon}} \quad (3.13)$$

3. L'énergie électrique est définie en fonction du déplacement électrique ($D = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$) et du champ électrique : $f_{elec} = \frac{1}{2} \vec{D} \cdot \vec{E}$. Elle s'écrit dans le référentiel (Oxy) : $f_{elec} = \frac{1}{2} \varepsilon_{\perp} E^2 \left(1 - \frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon_{\perp}} \sin^2(\theta - \Phi) \right)$.

4. Valable dans le cas de l'approximation des petits angles $\sin\theta \sim \theta$.

La réponse dynamique donne accès à deux temps caractéristiques : le temps de montée ou temps électrique τ_{on} dépendant de l'amplitude du champ électrique et le temps de relaxation élastique τ_{off} intrinsèque aux molécules. Ils sont donnés par [193] :

$$\tau_{\text{off}} = \frac{\eta d^2}{K} \quad (3.14)$$

$$\tau_{\text{on}} = \frac{\eta d^2}{\Delta\varepsilon(V^2 - V_S^2)} \quad (3.15)$$

où d correspond à l'épaisseur de la cellule. Les efforts élastiques décroissent avec l'épaisseur de la couche de CL. Pour conserver des temps de relaxation courts, il faut utiliser des couches de CL fines. On restreint ainsi la variation de chemin optique. Ce temps de relaxation est la principale limitation du temps de réponse des matériaux mésomorphes.

Un cristal liquide orienté uniformément (brossage parallèle) constitue la structure dite «Biréfringence électriquement contrôlée». L'alignement des molécules est parallèle à la polarisation du faisceau optique incident. L'application d'une tension électrique suffisante aligne les molécules perpendiculairement à leur alignement d'origine. Il s'agit d'une lame biréfringente dont le retard est contrôlable électriquement entre 0 et $\Delta\varphi_{\text{max}}$. Une autre configuration très utilisée est la configuration nématique twistée car l'alignement des molécules sur la face d'entrée diffère de celui sur la face de sortie de 90° . Le milieu peut être divisé en un ensemble de fines lames cristallines, uniaxes, homogènes et parallèles aux substrats dont les axes propres présentent un léger décalage les uns par rapport aux autres, de sorte que la progression de leur orientation forme un quart d'hélice de pas $4d$. Les temps de commutation définis par les équations 3.14 et 3.15 sont valables dans ces deux configurations [193].

2.2. Fabrication des cellules à cristaux liquides

Les cellules présentées dans ce manuscrit ont été réalisées au département d'Optique de Télécom Bretagne à Brest. En figure 3.16, nous avons reporté une vue en coupe d'une cellule CL nématique pour laquelle l'alignement est planaire. Les électrodes transparentes consistent en une couche d'oxyde d'indium et d'étain (ITO pour *Indium Tin Oxyde*) de résistivité $120 \Omega/\text{carré}$ (correspondant à une épaisseur de 17 nm). Nous verrons par la suite que différents polymères peuvent être utilisés en tant que couche d'ancrage. Deux substrats recouverts d'ITO et d'une couche d'ancrage sont mis en regard l'un de l'autre. Par l'utilisation d'espaceurs, il est possible d'ajuster l'épaisseur de cette cellule. Les cellules sont rendues hermétiques par dépôt de joints de colle. Les molécules mésomorphes sont introduites, en dernier lieu dans le dispositif, par capillarité.

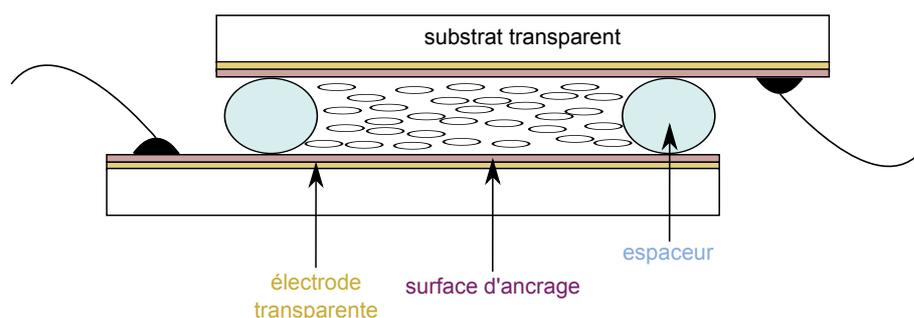


FIGURE 3.16 – Vue en coupe d’une cellule à cristaux liquides nématiques planaire. Les contacts électriques sont reportés sur les bords de l’échantillon.

2.2.1. Ancrage

Il existe plusieurs techniques d’alignement mais la plus répandue consiste à déposer une couche de polymère puis à la brosser, avec un rouleau recouvert de velours, de façon à ce que les chaînes de polymère s’alignent dans la direction du brossage (cf figure 3.17). Le polymère est ensuite durci thermiquement. Les molécules mésomorphes insérées sont

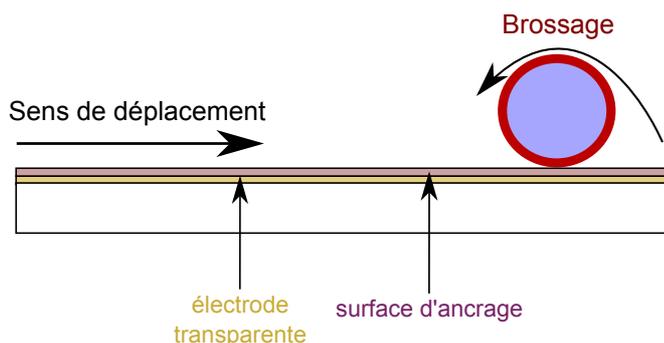


FIGURE 3.17 – Peignage des films d’alignement. L’électrode est portée en translation sous le rouleau de brossage mis en rotation.

piégées parallèlement aux sillons de ce nano-relief afin de minimiser l’énergie élastique. Cette orientation préférentielle est transmise aux molécules mésomorphes par les interactions à courte distance. Cela confère aux molécules une orientation azimutale dans l’épaisseur de l’échantillon ainsi qu’un léger pré-tilt sont ainsi conférés aux molécules. L’assemblage des deux substrats en regard est en général anti-parallèle (figure 3.18) de façon à ce que, en l’absence de champ, les molécules soient orientées avec l’angle de pretilt dans tout le volume de la cellule et qu’il n’y ait pas de distorsion de type éventail. Nous ne connaissons pas précisément la valeur de ce pré-tilt, cependant il reste inférieur à 5° .

Nature des films d’alignement

L’industrie des cristaux liquides utilise en majorité des films de polyimide. La morphologie de ce polymère est présentée en figure 3.19. La famille des polyimides peut induire, suivant la nature de certains groupements, des pré-tilts plus ou moins grands voire générer une orientation homéotrope. Or, dans l’industrie de l’affichage à cristaux liquides, l’attention

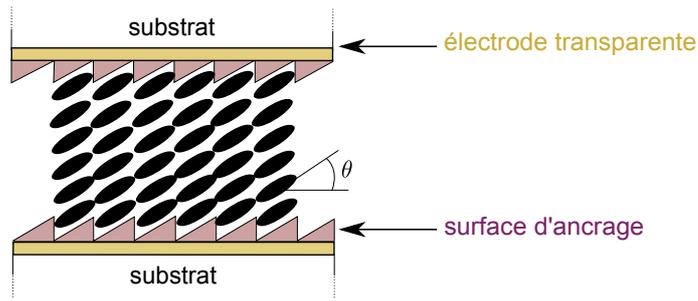


FIGURE 3.18 – Assemblage anti-parallèle de la cellule CL pour conserver l’angle de pré-tilt θ dans tout le volume (l’angle de pré-tilt est volontairement exagéré pour clarifier le dessin ; il ne dépasse pas les 5° dans notre cas).

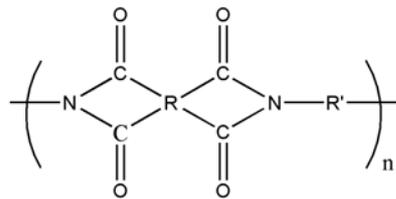


FIGURE 3.19 – Formule générale du polyimide.

se porte aujourd’hui sur le contraste de face et de côté. Le contraste est défini comme le rapport de luminosité entre un pixel blanc et un pixel noir. Le directeur \mathbf{n} crée un cône de vision dont la biréfringence est hautement anisotrope donnant lieu à une transmission optique très dépendante de l’angle de vue. Une des solutions pour améliorer cet angle de vision consiste à augmenter l’angle de pré-tilt des molécules sur les substrats [194].

Le polyvinylalcool (PVA) constitue un second polymère d’ancrage (cf figure 3.19). Il présente une bonne solubilité dans les solvants polaires tels que l’eau, ce qui permet de réduire les températures de recuit à 100°C .

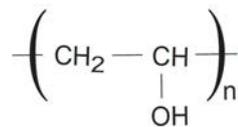


FIGURE 3.20 – Formule générale du polyvinylalcool.

Brossage - Le brossage, après recuit des films, est une étape indispensable et reste aujourd’hui la méthode la plus utilisée pour l’alignement des cristaux liquides. Cependant, depuis quelques années, une solution alternative est apparue de façon à éviter notamment la pollution provoquée par le peignage : le photoalignement. Il s’agit d’une technique sans contact dans laquelle le matériau de photoalignement est insolé, avec une lumière polarisée, imprimant une anisotropie dans le film [195].

2.3. Caractérisation électro-optique des cellules à cristaux liquides contenant des clustomésogènes

2.3.1. Ancrage des molécules CL

Dans un premier temps, l'ancrage de l'ensemble des clustomésogènes est réalisé comme défini précédemment par un brossage mécanique de films de polyimide. Cependant, le polyimide a eu un effet néfaste sur les films de CLcom dopés avec des clustomésogènes aux ligands purement halogénés. Cette couche induisait des défauts structuraux d'alignement. Nous nous sommes tournés, dans ce cas, vers un alignement par brossage d'une couche de PVA. Ce comportement n'a pas été remarqué avec les dopants aux dérivés fluorés. L'utilisation d'une couche de polyimide pour aligner ces derniers a donc été conservée. Si le polyimide présente les mêmes caractéristiques que le PVA, il a l'avantage d'être intensivement utilisé industriellement et donc d'être optimisé pour un grand nombre d'applications.

L'alignement des structures a été vérifié au POM. Un exemple est proposé en figure 3.21. Cette photographie a été prise sur une cellule au repos, c'est-à-dire sans champ électrique. Il s'agit d'une vue du dessus de l'empilement substrat/ITO/PVA/{ $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_3\text{F}_7\text{COO})_6] : \text{E7}$ } [1 : 9]/PVA/ITO/substrat. Les lignes horizontales observées sur la surface correspondent aux sillons d'ancrage. Cette image indique que les molécules de CL suivent une orientation privilégiée et que l'ancrage n'est pas altéré par la présence des clustomésogènes.

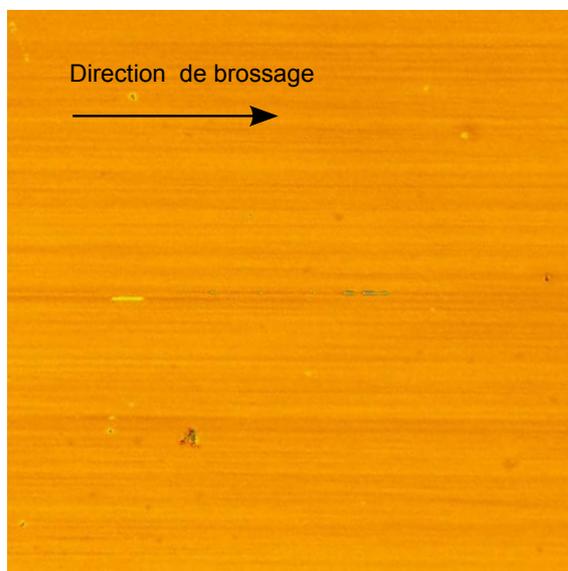


FIGURE 3.21 – Observation POM de l'ancrage planaire du $\{\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_3\text{F}_7\text{COO})_6] : \text{E7}\}$ [1 :9].

2.3.2. Commutation des cellules à cristaux liquides

Comme décrit dans la partie théorique, le champ électrique entraîne les molécules dans un mouvement de rotation et tend à les aligner parallèlement à sa direction. Entre un alignement horizontal des molécules, contrôlé par l'ancrage, et un alignement vertical, contrôlé par le champ, nous observerons l'effet de la concentration en clustomésogène, de la température et enfin de la géométrie des cellules sur les propriétés de photoluminescence, le temps de réponse et le contraste.

Nous avons observé l'alignement spontané homéotrope des films contenant les mélanges à base de dérivés fluorés sur les images POM exposées dans la partie 1.3.3.. Après quelques secondes d'application d'un champ électrique alternatif, cette orientation privilégiée est conservée avec et sans champ. La couche d'ancrage ne suffit pas à relaxer les molécules dans le plan du broissage. Il a donc été nécessaire dans ce cas d'ajouter au mélange {clustomésogène : CLcom} un cristal liquide polymérisable. La polymérisation du réseau a lieu en phase nématique planaire. Cette opération a pour but de stabiliser la structure planaire et de forcer le retour du cristal liquide dans l'état planaire. Parmi les mésogènes réactifs, le RM257⁵ s'est montré parfaitement miscible au mélange {clustomésogène : CLcom}. Son adjonction à 5 %m dans le mélange a permis d'obtenir une phase nématique à température ambiante. Une optimisation du temps d'insolation UV des films a été nécessaire. Pour les cellules de 6 μm d'épaisseur, une commutation est observée pour une exposition de 85 s à une puissance de $P=20.5 \text{ mW cm}^{-2}$ à une distance de 2 cm de la lampe.

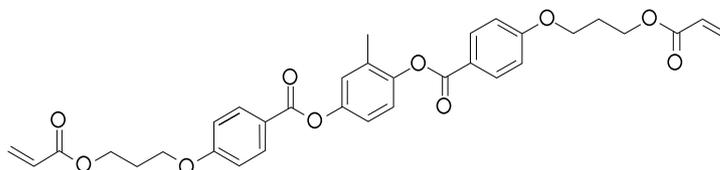


FIGURE 3.22 – Représentation de la structure moléculaire du mésogène réactif RM257.

Mise en évidence de la transition de Fréedericksz - La commutation sur des cellules de 6 μm a été observée pour des tensions de 16 V. Un champ électrique équivalent à $2.5 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ est nécessaire pour observer la commutation sur une cellule dopée à 10 %m. Dans le cas du E7 seul, un champ de $0.9 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ est nécessaire pour orienter les molécules [196]. L'ajout de clustomésogène au sein de la matrice CLcom induit une augmentation de la tension de seuil. Des résultats similaires sont obtenus avec les CLcom E44 dopés avec des clustomésogènes. Ces valeurs sont données à titre indicatif seulement. Une étude complète de l'évolution de la tension de seuil avec le dopage est en cours de réalisation. Elle n'est pas immédiate à mettre en œuvre puisque la tension de seuil influence aussi, comme nous allons le voir par la suite, sur l'émission des clustomésogènes.

5. Acide 4-(3-acryloyloxypropoxy)benzoïque 2-méthyl-1,4-phénylène ester (Merck, CAS : 174063-87-7).

La commutation est observée sur plusieurs cycles avec les mélanges $\{\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{I}_{14}] : \text{E44}\}$ à 25 °C. Au-delà, le mélange se déstabilise et une démixion apparaît. Les cellules contenant les mélanges $\{\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{COO})_6] : \text{E7}(+5\% \text{m RM257})\}$ ($n=2, 3$) commutent sans discontinuer pendant 20 h et ne présentent aucune dégradation à ce jour.

Temps de réponse et contraste - Un exemple d'oscillogramme donnant les temps de commutation est reporté en figure 3.23 pour des tensions de 30 V. À $t=0$, il n'y a pas de déphasage dans la structure. À $t=100$ ms et $t=200$ ms respectivement sur les courbes de temps électrique et de temps de relaxation, la cellule est équivalente à une lame $\frac{\lambda}{2}$, qui explique la structuration de l'oscillogramme. À travers ce graphique, on remarque que la relaxation élastique (900 ms) est trois fois plus lente que le temps électrique (300 ms). Cette dissymétrie dynamique constitue l'inconvénient majeur de ce type de mésophases.

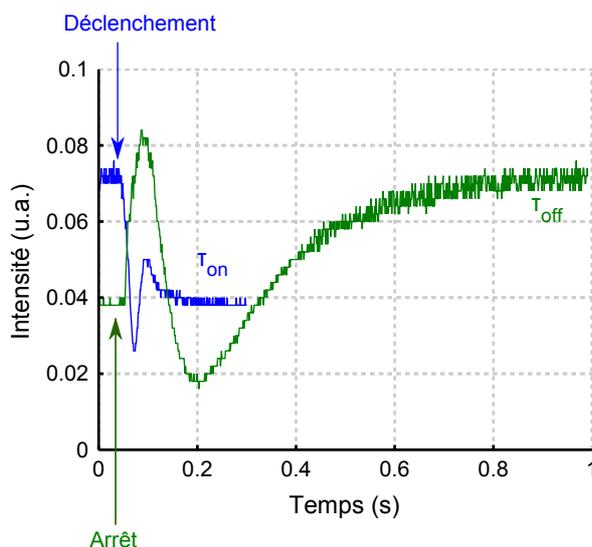


FIGURE 3.23 – Définition des temps de commutation τ_{on} et τ_{off} .

Les temps de commutation ont été relevés sur des cellules de 6 μm d'épaisseur contenant différents mélanges de $\{\text{Clustomésogène} : \text{Clcom}\}$ [1 : 9], sous une tension de 30 V. Les résultats sont reportés dans le tableau 3.8). Des temps caractéristiques plus faibles sont relevés pour les clusters de petite dimension. Le temps électrique, par exemple, augmente de 200% en passant du mélange $\{\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{I}_{14}] : \text{E44}\}$ au mélange $\{\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{COO})_6] : \text{E7}\}$ à dopage équivalent en clustomésogène. La nature du cristal liquide peut influencer la valeur du temps de vie mais son impact ne dépasse pas les 10%. La surface du clustomésogène $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_3\text{F}_7\text{COO})_6]$ est 1.34 fois plus grande que celle du $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_2\text{F}_5\text{COO})_6]$ alors qu'un rapport de 1.8 est observé sur les temps de commutation. La taille du cluster n'influence donc pas de façon linéaire les temps de commutation.

2. Intégration des mélanges {Clustomésogènes :CLcom} nématiques dans une cellule à cristaux liquides

TABLE 3.8 – Temps de commutation à $5 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ des mélanges {Trisel₂[Mo₆I₁₄ : E44] [1 : 9] (mélange 1) et {Trisel₂[Mo₆I₈(C_nF_{2n+1}COO)₆] : E7} [1 : 9] (n=2 (mélange 2) et n=3 (mélange 3)).

Mélange	Temps de réponse	
	τ_{on} (ms)	τ_{off} (ms)
1	20	300
2	90	500
3	155	900

INFLUENCE DU DOPAGE - Nous avons pu, sur les mélanges les plus stables, étudier l'influence du dopage en clustomésogène sur les propriétés du CLcom E7. Dans ce cadre, des cellules à cristaux liquides de $6 \mu\text{m}$ d'épaisseur ont été remplies avec des mélanges {Trisel₂[Mo₆I₈(C_nF_{2n+1}COO)₆] : E7}, avec n=2 et 3. Les paramètres électro-optiques sont résumés dans les tableaux 3.9 et 3.10. Ces résultats ont permis de mettre en avant deux tendances. La première rejoint celle faite dans la partie précédente, à savoir que la taille du cluster influence les valeurs de temps de commutation. Les plus faibles temps de commutation sont obtenus pour le mélange {Trisel₂[Mo₆I₈(C₂F₅COO)₆] : E7}. La seconde tendance porte sur les valeurs de temps de commutation en fonction du dopage. L'ajout de clustomésogène au sein de la matrice CLcom induit une augmentation des temps de commutation caractéristiques.

Tableaux. Temps de réponse des cellules à cristaux liquides contenant des mélanges {Trisel₂[Mo₆I₈(C_nF_{2n+1}COO)₆] : E7} en fonction du dopage en clustomésogène, à $5 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$.

TABLE 3.9 – Mélange {Trisel₂[Mo₆I₈(C₃F₇COO)₆] : E7} à $5 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$.

Dopage (%m)	Temps de réponse	
	τ_{on} (ms)	τ_{off} (ms)
0	0.15	70
1	2	180
5	55	400
10	155	900
20	300	2000

TABLE 3.10 – Mélange {Trisel₂[Mo₆I₈(C₂F₅COO)₆] : E7} à $5 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$.

Dopage (%m)	Temps de réponse	
	τ_{on} (ms)	τ_{off} (ms)
0	0.15	70
1	1	80
5	25	290
10	90	500

À partir de ces données, en se référant à l'équation 3.15 de la partie 2.1.4., pour une épaisseur d de cellule constante ($6\ \mu\text{m}$) et une constante $K=10^{-11}\text{N}$, il est possible de déterminer la viscosité des cellules. Les résultats obtenus sur le mélange $\{\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{COO})_6] : \text{E7}\}$ sont reportés sur la figure 3.24. La viscosité obtenue expérimentalement pour le CLcom E7 est du même ordre de grandeur que celle relevée dans la littérature à température ambiante (22 Cp à comparer avec la valeur 38 Cp publiée par C. Hilsum) [196]. Une augmentation linéaire de la viscosité est observée avec l'ajout de clustomésogène dans la matrice CLcom hôte.

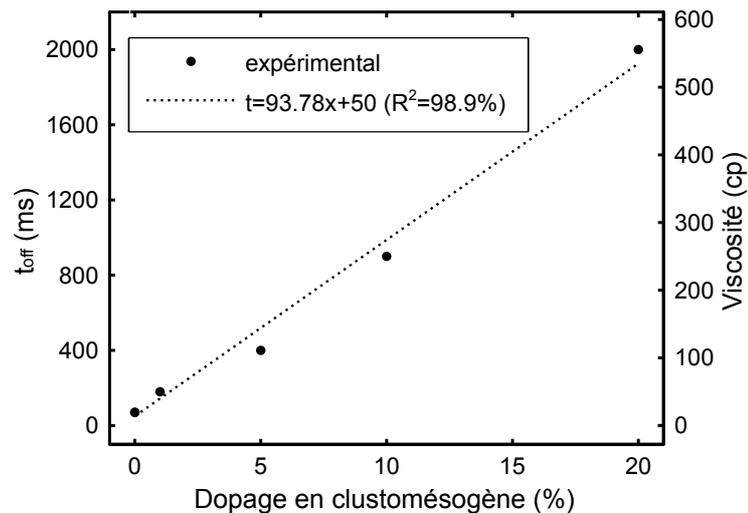


FIGURE 3.24 – Évolution du temps de relaxation et de la viscosité avec le dopage en clustomésogène du CLcom E7.

Le contraste des cellules a été relevé en fonction du dopage. Il est déterminé, selon la configuration de la figure 4.31, par le rapport $\frac{I_{\text{off}}}{I_{\text{on}}}$, avec I l'intensité du LASER He-Ne transmise par la cellule. Les contrastes diminuent dans un premier temps rapidement avec le dopage des cellules en clustomésogène puis se stabilisent au-delà de 5 %m de clustomésogène dans la matrice hôte.

2. Intégration des mélanges {Clustomésogènes :CLcom} nématiques dans une cellule à cristaux liquides

Tableaux. Viscosité et contraste des cellules à cristaux liquides contenant des mélanges {Trisel₂[Mo₆I₈(C_nF_{2n+1}COO)₆] : E7} en fonction du dopage en clustomésogène à 5 V μm⁻¹.

TABLE 3.11 – Mélange {Trisel₂[Mo₆I₈(C₃F₇COO)₆] : E7} à 5 V μm⁻¹.

Dopage (%m)	Viscosité (Cp)	$\frac{I_{\text{off}}}{I_{\text{on}}}$
0	22	24
1	50	11
5	111	5.5
10	250	5.5
20	556	5.5

TABLE 3.12 – Mélange {Trisel₂[Mo₆I₈(C₂F₅COO)₆] : E7} à 5 V μm⁻¹.

Dopage (%m)	Viscosité (Cp)	$\frac{I_{\text{off}}}{I_{\text{on}}}$
0	22	24
1	24	10
5	50	3
10	140	3

Il est d'usage de donner le contraste obtenu sur les cellules twistées. Une telle mesure n'a été réalisée qu'à titre d'exemple sur une cellule de 6 μm sur le mélange {Trisel₂[Mo₆I₈(C₃F₇COO)₆] : E7} à 10 %m. Un contraste de 1 : 200 est observé. Cette valeur est un premier pas vers les technologies LCD commercialisées pour lesquels les contrastes peuvent atteindre les 1 : 1000. Cette caractéristique n'est pas la seule déterminante pour la qualité de l'image. Le contraste doit être aussi confronté à la profondeur du noir. Et c'est sur ce point précis que les prototypes à base de clustomésogènes sont mis à défaut : l'état noir apparaît gris pâle.

INFLUENCE DE L'ÉPAISSEUR DE LA CELLULE - L'évolution du temps de relaxation avec l'épaisseur de la cellule suit la relation $\tau_{\text{off}} = \frac{\eta d^2}{K}$ (équation 3.15). Théoriquement, à η et K constants, le temps de relaxation varie avec le carré de l'épaisseur de la cellule. Expérimentalement, l'introduction du mélange {Trisel₂[Mo₆I₈(C₃F₇COO)₆] : E7} à 10 %m dans des cellules de 2, 6 et 10 μm a donné lieu aux résultats escomptés (cf tableau 3.13) : on ne note pas de viscosité supplémentaire avec l'augmentation de l'épaisseur de la cellule.

TABLE 3.13 – Temps de relaxation à 5 V μm⁻¹ du mélange {Trisel₂[Mo₆I₈(C₃F₇COO)₆] : E7} à 10 %m en fonction de l'épaisseur des cellules.

Épaisseur (μm)	Temps de réponse (ms)
2	95
6	900
10	2500

Études en photoluminescence des cellules à cristaux liquides - À ce stade, nous maîtrisons la commutation du mélange cristal liquide au sein de la cellule. Nous souhaitons maintenant étudier l'impact de l'orientation des molécules mésomorphes du mélange sur la photoluminescence des clustomésogènes.

L'application d'un champ électrique ($5 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$) induit une diminution perceptible de l'intensité de photoluminescence. Son niveau initial est retrouvé lorsque la cellule est placée au repos. Ce résultat a été obtenu aussi bien pour les mélanges contenant le clustomésogène $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{I}_{14}]$ (figure 3.25 a) que ceux mettant en jeu le clustomésogène $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_3\text{F}_7\text{COO})_6]$ (figure 3.25 b). Ce phénomène est largement reproductible puisque dans chaque cas au moins 10 cycles ont été effectués.

Nous avons évoqué dans le chapitre 1, la capacité des clusters à commuter par processus redox entre une forme luminescente et une forme non-luminescente. Dans ce cas cependant, le champ électrique n'est pas assez fort pour observer la réduction du cluster.

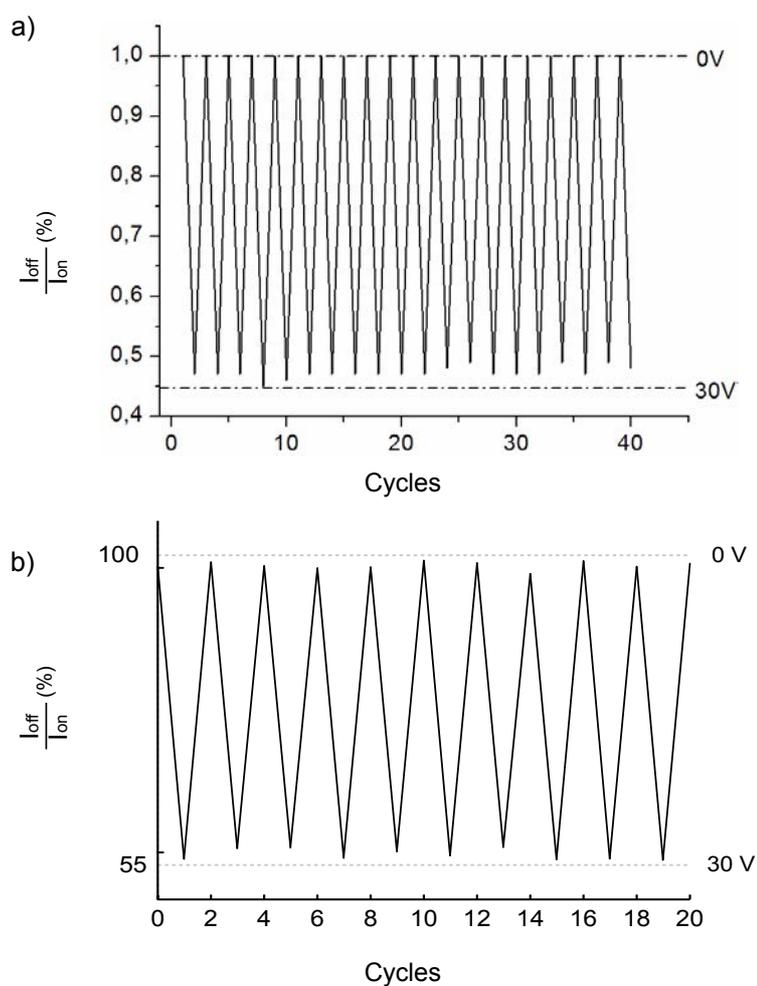


FIGURE 3.25 – Commutation de photoluminescence pour : a) le mélange $\{\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{I}_{14}] : \text{E44}\} [1 : 9]$ à 78°C et b) le mélange $\{\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_3\text{F}_7\text{COO})_6] : \text{E7}\} [1 : 9]$ à 25°C .

2. Intégration des mélanges {Clustomésogènes :CLcom} nématiques dans une cellule à cristaux liquides

TEMPS DE COMMUTATION DE LA PHOTOLUMINESCENCE - L'application d'un champ électrique sur une cellule à cristaux liquides contenant des clustomésogènes implique une diminution du signal de leur photoluminescence. Le contraste maximum est obtenu pour un champ de $5 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ et non à la transition de Fréedericksz observée à $2.5 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$.

La décroissance de l'intensité de photoluminescence n'est pas linéaire mais s'exécute en deux temps : un premier, court, correspondant au temps de relaxation de la cellule à cristaux liquides - donnant lieu à un contraste de 25% - et un second très important, de l'ordre de la minute - pour lequel le contraste atteint 50% -. Les résultats sont présentés dans les tableaux 3.14 et 3.15 relatifs respectivement aux mélanges {Trisel₂[Mo₆I₈(-C₂F₅COO)₆] : E7} et {Trisel₂[Mo₆I₈(C₃F₇COO)₆] : E7} à différentes concentrations.

Tableaux. Temps de relaxation associés à la diminution de la photoluminescence en présence d'un champ électrique de $5 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$.

TABLE 3.14 - Mélange {Trisel₂[Mo₆I₁₄] : E44} à $5 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$.

Dopage (%m)	Temps de relaxation	
	τ_1 (ms)	τ_2 (min)
0	70	0
10	300	7

TABLE 3.15 - Mélange {Trisel₂[Mo₆I₈(C₃F₇COO)₆] : E7} à $5 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$.

Dopage (%m)	Temps de relaxation	
	τ_1 (ms)	τ_2 (min)
0	70	0
1	180	3
5	400	10
10	900	15
20	2000	25

La proximité des molécules du cristal liquide E7 avec le clustomésogène favoriseraient les temps longs de relaxation. Au contraire, les molécules du mélange les plus éloignées de ces derniers subiraient moins l'effet du clustomésogène et pourraient se réorienter (cf figure 3.26). Finalement, il existerait des temps caractéristiques de commutation propres au CLcom et des temps caractéristiques propres au clustomésogène.

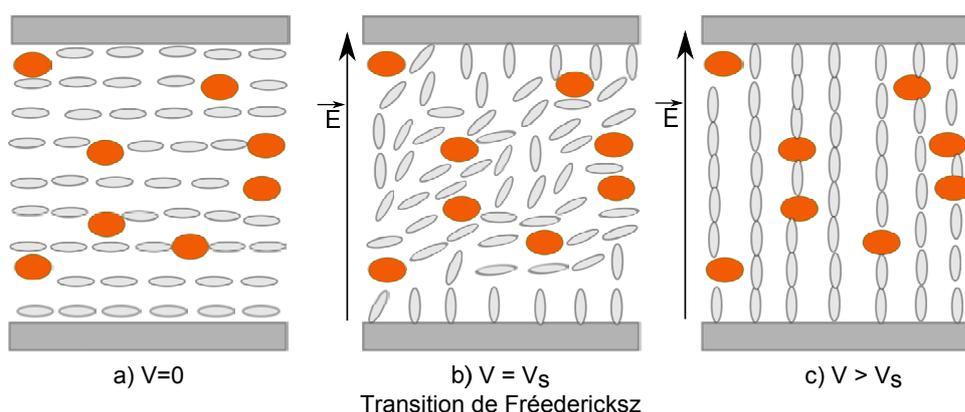


FIGURE 3.26 – Effet du dopage en clustomésogènes sur l'orientation des molécules : a) sans champ ($V=0$), b) à la transition de Fréedericksz ($V=V_S$) et c) au-delà de la transition de Fréedericksz ($V>V_S$).

EFFET DE LA TEMPÉRATURE - Pour les mélanges $\{\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{I}_{14} : \text{E44}]\}$ aux différentes proportions, un effet de la température a été observé. Alors qu'un contraste de photoluminescence de 55% est observé à 78 °C, il n'excède pas les 20% à 25 °C comme nous pouvons le voir sur la figure 3.28). Ce résultat pourrait être expliqué par l'effet d'une microségrégation des clustomésogènes dans le CLcom, évoquée dans la partie 1.3.3.. Des amas augmenteraient la viscosité du mélange et empêcheraient les clusters de se mouvoir librement. Un contraste plus faible serait, en conséquence, observé.

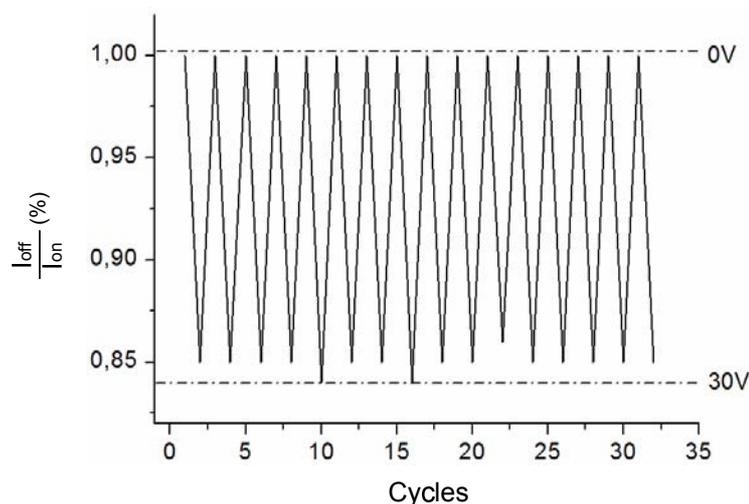


FIGURE 3.27 – Commutation de photoluminescence du mélange $\{\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{I}_{14} : \text{E44}]\}$ [1 : 9] à 25 °C.

INFLUENCE DU DOPAGE SUR LE CONTRASTE DE PHOTOLUMINESCENCE - Nous avons relevé les contrastes de photoluminescence, obtenus sur les cellules contenant les mélanges {Trisel₂[Mo₆I₈(C₃F₇COO)₆] : E7}, en fonction de la concentration de dopants (1 %m, 5 %m, 10 %m et 20 %m) à 25 °C. Des variations de contraste de photoluminescence de 45% ont été obtenus dans chacun des cas. Ainsi, aucune influence significative de la quantité de dopants sur le contraste de photoluminescence observé n'a été mise en avant.

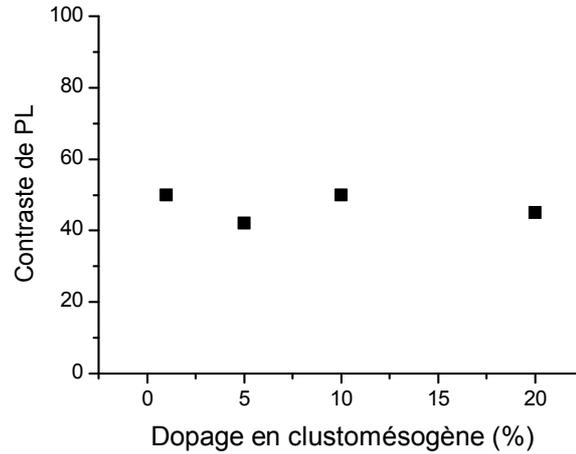


FIGURE 3.28 – Contraste de photoluminescence obtenu dans les cellules à cristaux liquides contenant le mélange {Trisel₂[Mo₆I₈(C₃F₇COO)₆] : E7} à 25 °C en fonction du dopage en clustomésogène pour une commutation entre un champ off (0 V μm⁻¹) et un champ on (5 V μm⁻¹).

DISCUSSION - Une étude portant sur l'anisotropie d'émission normale à la surface des cellules planaires a été menée. Pour cela, un analyseur est placé en sortie du système de détection. La rotation de ses axes dans le plan de la cellule n'induit aucune variation du signal de photoluminescence. Cela signifie que l'émission des cellules est isotrope dans le plan d'observation et selon une émergence normale. Cette observation est valable quel que soit le champ électrique appliqué.

Une étude en absorption a été envisagée. Elle n'a pu être réalisée par défaillance de la commutation de photoluminescence des cellules malgré l'observation de la conservation de la commutation optique du E7. Une des perspectives serait l'analyse de l'absorption de la cellule contenant le mélange en fonction de la polarisation. Dans ce cadre, le choix du composé porterait sur le mélange {Trisel₂[Mo₆I₈(C₃F₇COO)₆] : E7} à 20 %m, de façon à assurer une absorption de la lumière incidente mesurable.

Un effet de la diffusion a été imaginé. Selon les travaux de [X. Tong *et al.*](#), réalisés sur des cellules sans ancrage, le contraste de photoluminescence pourrait être interprété par une plus forte probabilité pour les photons incidents de rencontrer une espèce émissive dans la cellule en l'absence de champ électrique [197]. En effet, sans commande électrique, le milieu cristal liquide n'est pas homogène. Il existe des micro-domaines dans lesquels les molécules de cristaux liquides ont une orientation aléatoire. Les photons incidents sont alors réfractés plusieurs fois à l'interface de ces micro-domaines, ce qui augmente leur trajet à l'intérieur

de la cellule et ainsi leurs chances d'atteindre un cluster. Sous polarisation électrique, les molécules ont tendance à s'aligner le long du champ formant un domaine homogène. La lumière incidente diffuse alors moins. Les photons incidents sont moins réfractés. Leur chemin à travers la cellule est réduit et la probabilité pour eux de rencontrer une espèce émissive décroît. La photoluminescence est réduite. Si l'on applique cette hypothèse aux cellules à cristaux liquides dopées en clustomésogènes, on se retrouve dans la configuration schématisée sur la figure 3.29.

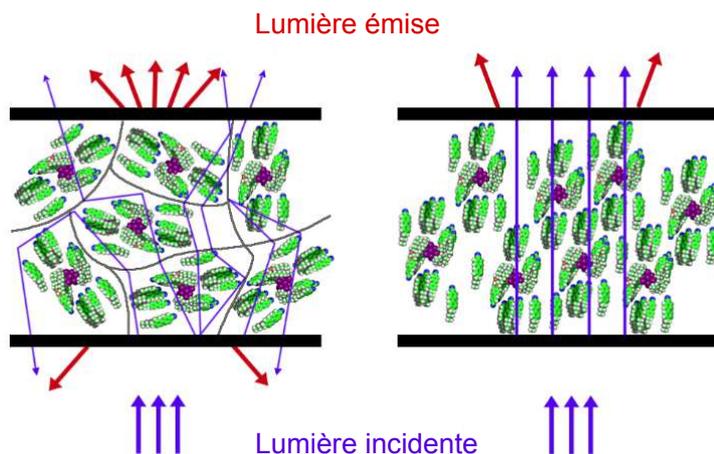


FIGURE 3.29 – Illustration schématique du mécanisme d'électrocommutation.

Cette configuration ne convient pas au mieux à celle à laquelle nous faisons face. En effet dans notre cas, les molécules sont ancrées sur la surface de la cellule. De plus, aucune variation de diffusion du laser n'a été observée à un angle d'incidence nul, ce qui nous laisse penser que la diffusion, si elle existe, n'est pas l'unique responsable du contraste de luminescence observé.

Une analyse des propriétés de luminescence de la cellule sur la tranche pourrait apporter des réponses sur le comportement des clustomésogènes au sein de la matrice CLcom. Des effets de guidage notamment pourraient être déduits de ces mesures. À noter que les premiers essais réalisés n'ont pas permis une observation avec une sensibilité suffisante.

Deux hypothèses n'ont à ce jour pas été vérifiées. Elles concernent :

- la variation du rendement quantique avec le champ électrique,
- et le rendement d'extraction optique en fonction de la polarisation.

3. Conclusion

À l'issue du chapitre 2, un état nématique, étendu sur une trentaine de degrés, était obtenu avec les clustomésogènes de molybdène. Cependant, dans majorité des cas, cette organisation était perdue à température ambiante. L'association des clustomésogènes avec des cristaux liquides commerciaux, nématiques à température ambiante, fait état de mélanges à caractère nématique sur plus d'une centaine de degrés incluant la température ambiante. Ce résultat, très attendu, constitue une réelle amélioration des propriétés mésomorphes des clustomésogènes. En particulier, ces caractéristiques physiques les rendent manipulables et permettent d'envisager leur utilisation au sein de dispositifs électro-optiques.

L'introduction des clustomésogènes dans des cellules à cristaux liquides s'est accompagnée d'un résultat majeur. Dans un premier temps, nous avons réussi à coupler l'orientation des molécules de clustomésogènes avec le champ électrique. Cette interaction nous a permis, dans un second temps, de contrôler électriquement l'intensité de photoluminescence des clustomésogènes. Un contraste de photoluminescence de l'ordre 50% a été mis en évidence. Ce contraste est indépendant du dopage en clustomésogène. Les paramètres influençant les propriétés électro-optiques ont été passés en revue. Nous avons notamment montré que la taille des clusters et leur concentration dans des CLcom induisaient une augmentation des temps caractéristiques de commutation du cristal liquide. Nous ne sommes pas en mesure aujourd'hui de conclure quant à l'origine physique du phénomène de contraste de la luminescence. Des mesures d'émission sur la tranche pourraient permettre de comprendre les processus mis en jeu.

Les résultats obtenus, en particulier avec les dérivés fluorés, sont extrêmement encourageants d'une part parce que les technologies et les constituants utilisées dans les cellules sont des techniques classiques de l'industrie et à ce titre facilement transférables, d'autre part parce que la viscosité de la cellule dépend linéairement du dopage en clustomésogène. De plus, nous avons montré que les cellules dopées commutent sur des temps très longs et que les mélanges {Dérivé fluoré : CLcom} étaient stables dans le temps, à toutes les concentrations exposées dans ce manuscrit. En définitive, les résultats obtenus constituent le premier prototype fonctionnel de la technologie cristal liquide luminescent à base de clustomésogènes.

Chapitre 4

Diode Électroluminescente Hybride

Une HLED naît de la combinaison d'une couche hybride O-I et de deux électrodes. L'efficacité des HLED est gouvernée par l'injection, le transport et l'émission des porteurs de charge au sein de la structure. Ces effets dépendent du raccordement de bandes entre les différents constituants de l'empilement. Les analyses électrostatiques d'une jonction métal-semiconducteur hybride (SCH) fournissent des connaissances sur les charges et le champ électrique nécessaires à l'élaboration d'une HLED et permettent de prédire le diagramme d'énergie de ces structures. Ces notions constitueront la première partie de ce chapitre. L'intégration des clustomésogènes dans un dispositif HLED sera discutée dans une seconde partie. La nature cristal liquide des clustomésogènes les rend compatibles avec un empilement de films. Cependant, nous reporterons ici l'intérêt de les utiliser comme dopant dans un matériau organique.

Sommaire

1. Mécanismes internes des HLEDs	122
1.1. Jonction métal/semiconducteur hybride	122
1.2. Injection de charges	128
1.3. Transport de charges électriques	130
1.4. Recombinaison	131
1.5. Rendement quantique d'électroluminescence	131
2. Vers une HLED à base de clustomésogènes	132
2.1. Structure d'approche	132
2.2. Dépôts des différentes couches et caractérisation de ces dépôts	135
2.3. Résultats d'électroluminescence	141
2.4. Conclusion et perspectives	143

1. Mécanismes internes des HLEDs

Pour décrire les propriétés optiques des composés moléculaires, on utilise le formalisme développé pour la physique des semiconducteurs inorganiques. On leur attribue ainsi une bande de valence et une bande de conduction, ces deux bandes étant séparées par une bande interdite. Le niveau haut de la bande de valence est caractérisé comme étant l'orbitale moléculaire la plus haute occupée, connue sous le nom de «HOMO» (pour *Highest Occupied Molecular Orbital*). Le niveau le plus bas de la bande de conduction ou «LUMO» (pour *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) est décrit comme étant l'orbitale moléculaire la plus basse vacante.

1.1. Jonction métal/semiconducteur hybride

Les métaux et les SCH disposent, en l'absence de contact, d'une énergie relative déterminée [198] :

- Elle est appelée «travail de sortie» dans le cas des métaux, notée ϕ_m et correspond à l'énergie qu'il faut fournir à un électron situé au niveau de Fermi¹ (E_F) pour l'arracher du métal et l'amener au niveau du vide (NV). Le travail de sortie d'un métal s'écrit donc de la façon suivante :

$$\phi_m = NV - E_F \quad (4.1)$$

Cette grandeur est une constante physique du métal considéré (figure 4.1 a).

- Dans les SCH, le travail de sortie ϕ_{SCH} est défini de la même manière (figure 4.1 b). Cependant pour les SCH, la position du niveau de Fermi dépend du dopage, ainsi ϕ_{SCH} n'est pas une constante physique du matériau. Étant donné qu'il n'y a pas d'électron au niveau de Fermi², l'affinité électronique χ devient la constante d'énergie à considérer. Elle est définie comme l'énergie à fournir pour amener un électron situé dans le bas de la LUMO jusqu'au niveau du vide. Cette énergie s'exprime de la façon suivante :

$$\chi_{SCH} = NV - E_{LUMO} \quad (4.2)$$

Cette grandeur est une constante physique du semiconducteur (figure 4.1 b).

1. Dans un matériau conducteur, la probabilité de présence des électrons est décrite par la statistique de Fermi-Dirac.

2. Cette affirmation ne concerne pas les semiconducteurs dégénérés.

Le potentiel d'ionisation I dans le SCH représente l'énergie nécessaire à l'arrachement d'un d'électron (figure 4.1 b) et s'écrit :

$$I_{SCH} = NV - E_{HOMO} \quad (4.3)$$

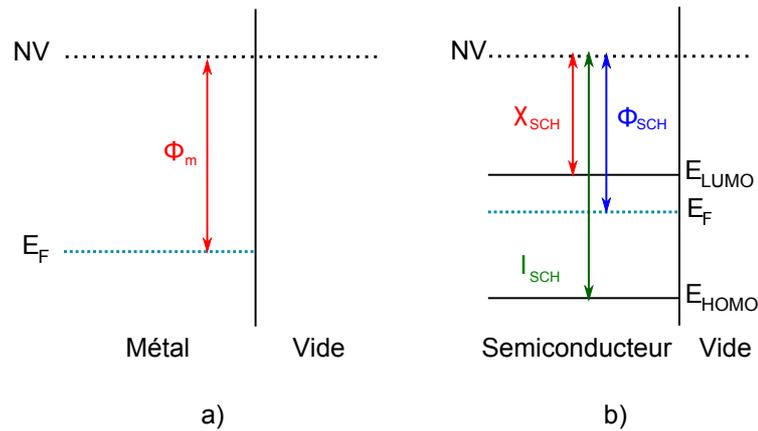


FIGURE 4.1 – Définition des travaux de sortie : a) du métal (ϕ_m) et b) du SCH (ϕ_{SCH}), de l'affinité électronique du SCH (χ_{SCH}) et du potentiel d'ionisation du SCH (I_{SCH}).

La connexion métal/SCH implique la naissance d'un nouvel équilibre thermodynamique, qui s'obtient par alignement des niveaux de Fermi propres aux deux entités. Ce phénomène est obtenu grâce à un transfert de charges entre le métal et le SCH, créant une différence d'énergie potentielle entre les deux matériaux donnée par la relation :

$$qV_b = kT \log \frac{N_C}{N_D} \quad (4.4)$$

avec q la charge élémentaire, N_D la densité de donneurs et N_C la densité effective d'états du niveau LUMO. V_b désigne le potentiel de diffusion. Cette tension de diffusion dépend donc de la température et des concentrations de dopants.

Dans les jonctions métal/SCH, on suppose que les métaux sont des conducteurs parfaits (ne donnant lieu à aucune chute de potentiel). Nous ne ferons donc apparaître aucune courbure de bande dans le métal.

La structure des bandes d'énergie à l'interface est conditionnée par la différence éventuelle entre les travaux de sortie du métal et du semiconducteur.

1.1.1. Contact neutre : $\phi_m = \phi_{SCH}$

Soit le cas où le travail de sortie du métal ϕ_m est égal au travail de sortie du SCH ϕ_{SCH} (figure 4.2 de gauche). Dans cette configuration, les niveaux de Fermi du métal et du SCH sont alignés en l'absence de contact et l'équilibre thermodynamique peut se réaliser sans échange d'électrons. Dans le SCH, la densité des électrons reste constante et les bandes HOMO et LUMO restent plates, selon la configuration de la figure 4.2 de gauche).

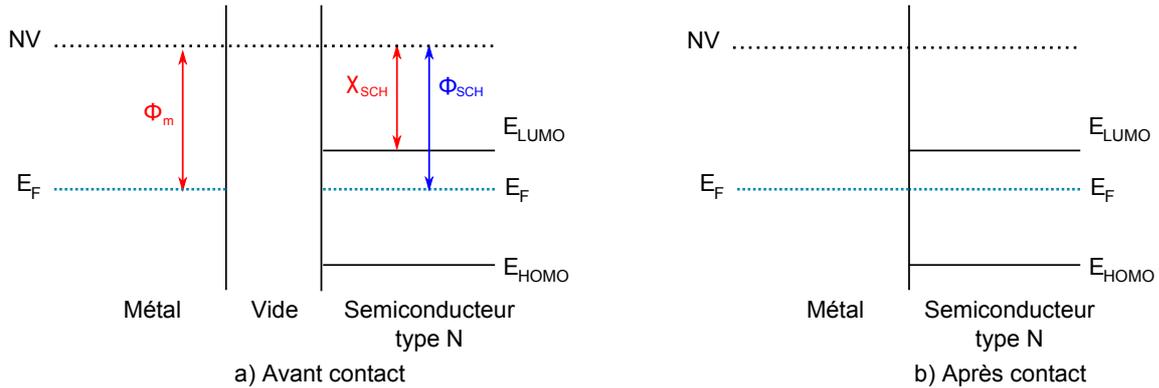


FIGURE 4.2 – Diagramme énergétique de l'interface métal/SCH dans le cas d'un contact neutre.

1.1.2. Contact ohmique : $\phi_m < \phi_{SCH}$

Considérons le cas où le travail de sortie du métal ϕ_m est inférieur au travail de sortie du SCH ϕ_{SCH} (figure 4.4). Lors de la mise en contact des deux entités, les électrons du métal situés près de l'interface possèdent une énergie plus grande que celle des électrons du SCH, ce qui implique un transfert d'électrons du métal vers le SCH. Une zone de déficit de porteurs négatifs négligeable apparaît dans le métal et au contraire une accumulation de porteurs majoritaires dans le SCH. Le SCH se comporte alors comme un semiconducteur fortement dopé. Les niveaux de Fermi s'alignent. Le contact n'est pas résistant mais ohmique. La conduction est ainsi limitée par le volume du SCH.

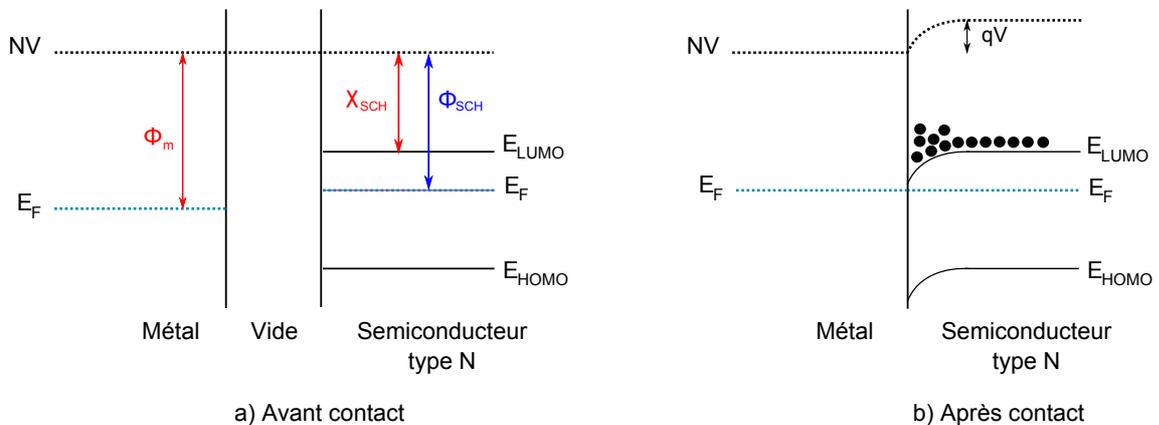


FIGURE 4.3 – Diagramme énergétique de l'interface métal/SCH dans le cas d'un contact ohmique.

1.1.3. Contact redresseur $\phi_m > \phi_{SCH}$

Envisageons le cas où le travail de sortie du métal ϕ_m est supérieur au travail de sortie du SCH ϕ_{SCH} (figure 4.4). La mise en contact du métal et du SCH induit un transfert des électrons du SCH au métal laissant place à une zone désertée, appelée «zone de charge d'espace» (ZCE). On suppose que cette zone est entièrement dépourvue de porteurs majoritaires sur une épaisseur W , avec :

$$W = \sqrt{\frac{2\varepsilon_0 \varepsilon_r}{q N_D} \left(V_b - \frac{kT}{q} \right)} \quad (4.5)$$

où V_b désigne le potentiel de la barrière de ZCE³, ε_0 représente la permittivité du vide et ε_r la permittivité relative du SCH. Dans le métal, qui a une densité d'électrons libres considérable (10^{22} - 10^{23} cm⁻³), les charges transférées sont confinées à la surface sur une épaisseur de Debye extrêmement mince. L'équation 4.5 indique que dans un semiconducteur faiblement dopé, la ZCE sera étendue et la courbure de bandes atténuée. À l'équilibre, la hauteur de la barrière qui s'oppose au passage des électrons du métal vers le SCH est :

$$q\phi_b = q\phi_m - q\chi_{SCH} \quad (4.6)$$

Celle qui s'oppose au passage des électrons du SCH vers le métal est :

$$qV_b = q\phi_m - q\phi_{SCH} \quad \text{avec} \quad |V_b| = \frac{q N_D W^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \quad (4.7)$$

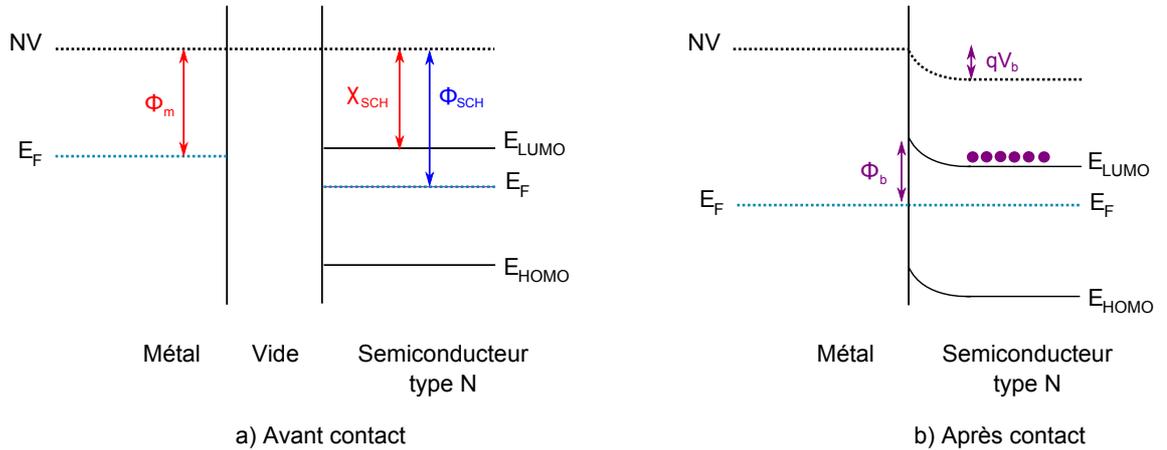


FIGURE 4.4 – Diagramme énergétique de l'interface métal/SCH dans le cas d'un contact redresseur.

3. Solution de l'équation de Poisson. $\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} = -\frac{\rho}{\varepsilon_0 \varepsilon_r}$, avec ρ , la densité de charge.

1.1.4. Polarisation de la diode

Dans le cas d'une polarisation de la structure, si la tension appliquée V est positive (tension appliquée sur le métal par rapport au SCH), on diminue la différence de potentiel totale. Très schématiquement, on peut se reporter à la figure 4.5. Dans l'exemple présenté, à 0 V, même si l'on arrive à injecter un électron dans le niveau LUMO du SCH, la charge ne traverse pas le matériau : un électron ne peut pas monter en énergie. L'électroluminescence ne peut avoir lieu (figure 4.5 a). L'application d'une tension négative a pour conséquence de faire monter le niveau de Fermi du côté anode et de le faire descendre du côté cathode. La pente est accentuée et aucune électroluminescence ne peut être observée (figure 4.5 b). Une polarisation directe, quant à elle, induit un régime de bandes plates puis inverse la pente vue par les électrons. La charge peut alors traverser la structure (figure 4.5 c).

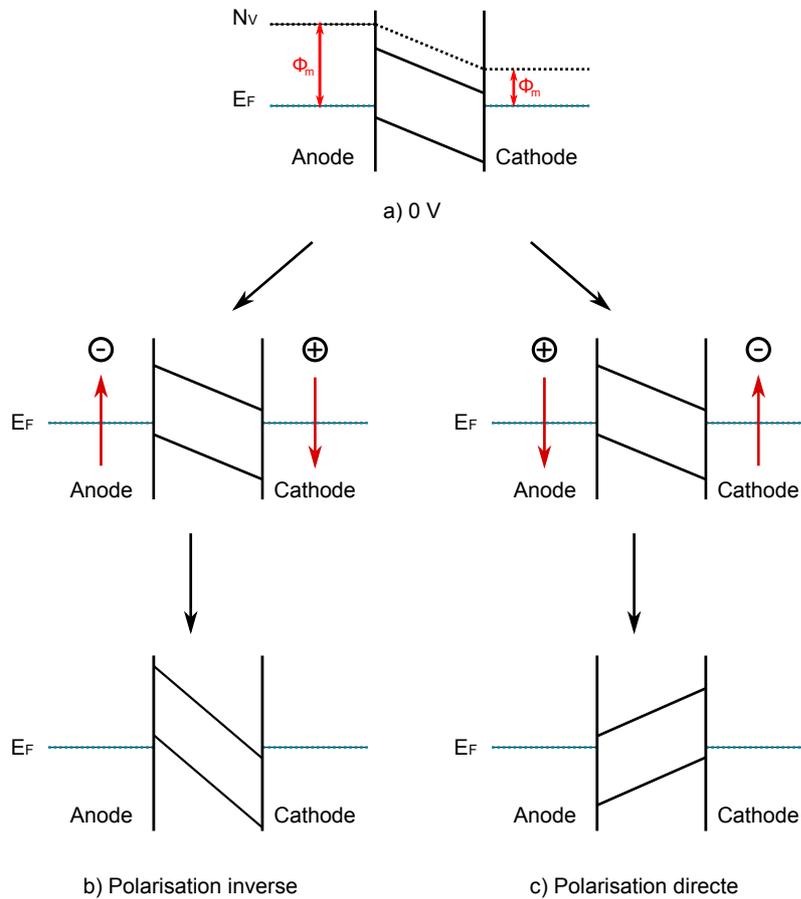


FIGURE 4.5 – Comportement des niveaux d'énergie dans un SCH : a) en l'absence de polarisation, b) avec une polarisation inverse et c) en polarisation directe.

1.1.5. États de surface

Le choix des métaux et des semiconducteurs est donc théoriquement fonction des travaux de sortie et des affinités électroniques. Cependant, aux interfaces métal/semiconducteurs, des couches dipolaires peuvent se former [199]. Elles proviennent :

- du dépôt d'un matériau sur la surface solide d'un second. Comme nous allons le voir par la suite, le métal est déposé par évaporation sur la couche organique. Des réactions chimiques peuvent avoir lieu à l'interface suite à la haute réactivité de l'atome métallique chaud vaporisé [200].
- du contact de deux solides. En pratique, la surface provoque une modification des états électroniques par des phénomènes intrinsèques (ruptures de la périodicité du réseau qui génèrent des états électroniques différents de ceux existants à l'intérieur du semiconducteur) ou extrinsèques. De plus, *Y. Hirose et al.* ont montré que les atomes métalliques peuvent diffuser à travers la couche organique [201]. Des charges de signes opposés s'accumulent à la surface de l'électrode d'une part et dans la première couche de molécules du matériau SCH d'autre part, menant à l'apparition d'une couche dipolaire.

Prendre en compte ces réarrangements électroniques revient à considérer une troisième couche située entre le métal et le SCH. Cela induit un décalage $\Delta\phi$ du niveau du vide, qui modifie, en conséquence, le schéma de bandes (figure 4.6). La barrière d'énergie est cette fois-ci inhérente au couple SCH-métal :

$$qV_b = q\phi_m + \Delta - q\phi_{SCH} \quad (4.8)$$

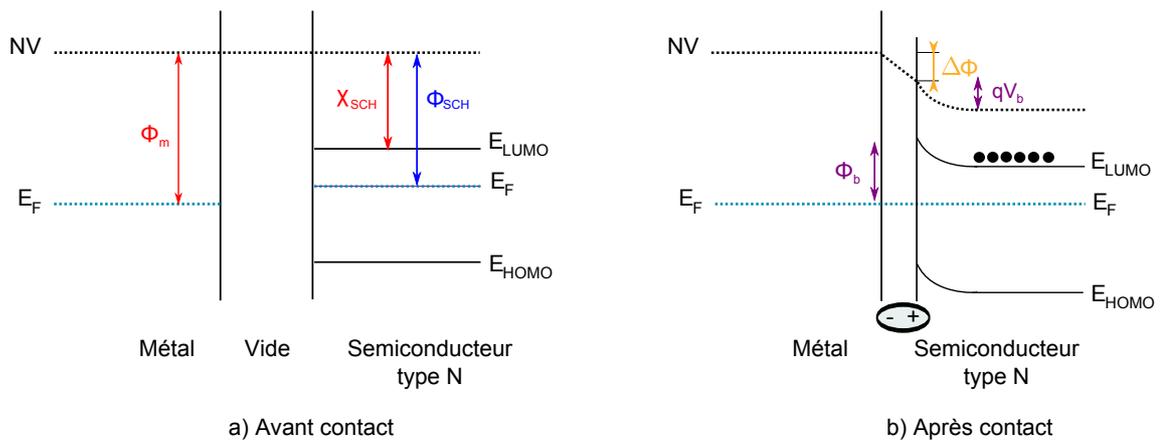


FIGURE 4.6 – Diagramme énergétique de l'interface métal/SCH avec courbure de bandes et dipôle interfacial.

1.2. Injection de charges

Les charges doivent franchir ou traverser la barrière d'énergie imposée pour pénétrer dans le matériau. Nous allons présenter, dans cette partie, les différents mécanismes d'injection dans le volume relatifs aux matériaux isolants⁴. Ces cas de figure s'accordent bien avec les solides organiques non dopés qui sont relativement résistifs.

1.2.1. Modèle thermionique et diffusion

INJECTION THERMIONIQUE - La théorie thermionique situe la limitation du phénomène de transport à l'interface métal/SCH. Il n'y a pas de contribution du volume neutre ou de la ZCE. Ce processus d'injection concerne les électrons émis du métal vers le SCH par agitation thermique (cf figure 4.7 a). Ce flux de charges est décrit selon la loi de Dushman-Richardson :

$$J_{therm} = A^* T \exp\left(\frac{-q \phi_b}{k T}\right) \quad (4.9)$$

où k représente la constante de Boltzmann, T la température et A^* la constante de Richardson : $A^* = \frac{m^* e k^2}{8 \pi^2 \hbar^3}$, avec m^* la masse effective du porteur de charge, et \hbar la constante de Planck.

ASSISTANCE PAR EFFET SCHOTTKY - **H. Bethe** a considéré l'influence de l'effet Schottky et de l'application d'un champ électrique E sur l'émission thermionique [202]. Les charges extraites du métal induisent une charge positive fictive à l'intérieur du métal que l'on appelle charge image dans le semiconducteur organique. L'attraction coulombienne $E = \frac{-q^2}{16\pi \epsilon_0 \epsilon_r z^2} \frac{1}{z^2}$ entre les deux charges de signes opposés réduit la barrière d'injection [203] (cf figure 4.7 b). L'abaissement de la barrière $\Delta\phi$ est donné par la relation :

$$\Delta\phi = \sqrt{\frac{q E}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_r}} \quad \text{avec} \quad E = \frac{q N_D W}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad (4.10)$$

avec E le champ électrique interne maximum à la jonction métallurgique. soit :

$$\Delta\phi = \sqrt{\frac{q}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_r} \frac{q N_D W}{\epsilon_0 \epsilon_r}} \quad (4.11)$$

L'expression reliant cet effet au courant thermoionique est :

$$J_{schot} = J_{therm} \exp\left(\frac{\beta \sqrt{E}}{k_B T}\right) \quad (4.12)$$

avec $\beta = \sqrt{\frac{e^3}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_r}}$.

4. Pour lesquels le gap est supérieur à 2 eV

INJECTION PAR DIFFUSION - La théorie de la diffusion situe, quant à elle, la limitation du transport dans la ZCE côté SCH et non à l'interface métal/SCH. L'expression de la densité de courant de diffusion a été modélisée par Corwell et Sze et s'écrit :

$$J_D = q \mu N_V E|_{z=0} \exp\left(\frac{-q\phi_b}{kT}\right) \quad (4.13)$$

où μ symbolise la mobilité des porteurs et $E|_{z=0}$ le champ électrique à la surface du SCH.

THÉORIE MIXTE -La théorie thermionique s'applique plus particulièrement au cas où les électrons ont une forte mobilité dans le SCH et au contraire la théorie de la diffusion concerne les électrons à faible mobilité dans le SCH. En pratique, une combinaison des deux modèles permet de décrire le comportement d'une HLED et cette combinaison est appelée théorie mixte. Dans notre cas cependant, l'effet de la température n'est pas prépondérant. Dans ce cas, l'injection est contrôlée à la fois par l'interface et le volume. On écrit alors :

$$j_{TM} = \frac{J_0}{1 + \frac{v_r}{v_d}} \quad (4.14)$$

où $\frac{v_r}{v_d}$ représente le rapport des vitesses thermiques et de diffusion des porteurs, avec :

$$v_r = \frac{A^* T^2}{q N_V} \quad \text{et} \quad v_d = \sqrt{\frac{q}{\mu kT} \exp\left(\frac{-q\phi_b}{kT}\right) \int_0^\pi \exp\left(\frac{qE}{kT}\right) dx} \quad (4.15)$$

1.2.2. Injection par effet tunnel

Dans le cas d'une injection par effet tunnel au travers d'une barrière triangulaire (cf figure 4.7 c), la densité de courant est donnée par la relation de Fowler-Nordheim :

$$j = B E^2 \exp\left(\frac{-4\sqrt{2m^*}(e\phi_b)^{\frac{3}{2}}}{3e\hbar E}\right) \quad (4.16)$$

avec $B = \frac{e^3}{16\pi^2 \hbar \phi_b}$.

Lorsque le champ électrique croît, la courbure de bande du SCH s'amplifie et ainsi la barrière s'amincit. Si cette dernière devient suffisamment étroite, l'effet tunnel s'impose comme mode d'injection prépondérant. De plus, si le SCH est fortement dopé (N_D grand), la ZCE devient très étroite et les charges peuvent la traverser par effet tunnel.

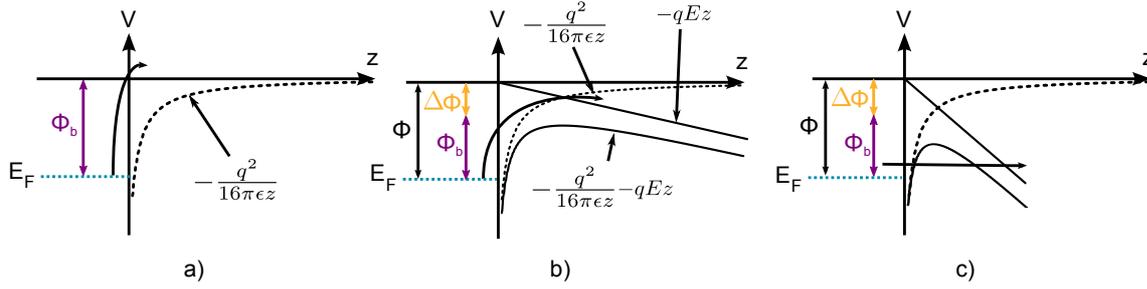


FIGURE 4.7 – Différents mécanismes d'injection électronique : a) émission thermoionique, b) émission par effet Schottky (la hauteur de la barrière est diminuée du potentiel de la force image $\Delta\phi = \sqrt{\frac{e^3 E}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_r}}$) et c) émission par effet tunnel.

1.3. Transport de charges électriques

Après passage au travers de la barrière, les charges vont se déplacer sous l'action d'un champ électrique. Dans les composés organiques, la mobilité est limitée par le saut des charges entre les unités conjuguées. Elle vaut typiquement entre 10^{-2} et $10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ pour les matériaux moléculaires⁵. Le transport dans les matériaux organiques étant relativement long, l'épaisseur des couches utilisées est faible (environ 100 nm).

En courant unipolaire et, à condition que le contact soit tel qu'il y ait une injection suffisante, le courant est limité par la charge espace. On parle de régime SCLC pour *Space-Charge-Limited Current*. La densité de courant qui en résulte s'écrit :

$$j_{SCL} = \frac{9}{8} \epsilon_r \epsilon_0 \mu \frac{V^2}{d^3} \quad (4.17)$$

avec d l'épaisseur du matériau.

À faible tension, la densité de charges à l'équilibre n_0 est supérieure à la densité de charges injectées et le courant ohmique devient prépondérant devant j_{SCL} . La densité de courant ohmique est donnée par la relation :

$$j_{\Omega} = q n_0 \mu \frac{V}{d} \quad (4.18)$$

En présence de pièges profonds dont les niveaux d'énergie sont distribués selon une loi exponentielle de type Boltzmann, et pour une tension suffisamment élevée, le courant est limité par les pièges. C'est le régime TCLC pour *Trap-Charge-Limited current*. La densité de courant correspondante est de la forme :

$$j_{TCL} \propto \frac{V^{m+1}}{d^{2m+1}} \quad (4.19)$$

La mobilité effective croît avec la tension selon une loi en V^{m+1} , m étant la caractéristique de la profondeur moyenne des pièges. Quand tous les pièges sont remplis, le courant suit une loi SCL sans piège.

5. Dans le cas des matériaux inorganiques, la mobilité est comprise entre 1 et $10^4 \text{ cm}^2/\text{V/s}$.

1.4. Recombinaison

La recombinaison des porteurs de charge se fait en deux temps. En premier lieu, les charges se rapprochent et forment dans un second temps une quasi-particule nommée «exciton» qui peut émettre un photon lors de son annihilation. Un exciton se forme lorsqu'un électron et un trou s'approchent à une distance r_c telle que l'interaction coulombienne devient supérieure à l'énergie thermique kT . Le rayon r_c correspond au rayon critique d'Onsager et est défini par :

$$r_c = \frac{e^2}{4\pi \varepsilon_0 \varepsilon_r kT} \quad (4.20)$$

Dans les matériaux organiques, ε_r étant petit, les interactions coulombiennes se font sentir à grande distance. Aussi, généralement, r_c s'étend sur une dizaine de nanomètres à température ambiante [204]. Étant donné la faible mobilité des porteurs et le transport par saut des porteurs entre les molécules, le libre parcours moyen des porteurs (de l'ordre 1 nm) est très inférieur au rayon de Onsager. Ainsi, un électron et un trou que leur mouvement amène à une distance très inférieure à r_c sont liés de façon quasiment irréversible. La section efficace de recombinaison $\sigma_r = \pi r_c^2$ est donc très grande pour les matériaux organiques.

1.5. Rendement quantique d'électroluminescence

La diode est notamment caractérisée par son rendement quantique. L'émission interne de lumière est isotrope. Les photons produits sont émis dans les 4π stéradians de l'espace avec la même intensité.

Le rendement quantique d'électroluminescence η_{EL} est proportionnel au rendement quantique de PL du matériau à l'état solide η_{PL} pour une excitation qui concerne les mêmes niveaux d'énergie et une géométrie des contacts sans effet de bords. Il dépend de la probabilité de recombinaison du porteur minoritaire r et met en jeu les densités de courant des porteurs majoritaires et minoritaires (respectivement j_{major} et j_{minor}). Il s'exprime de la façon suivante [205] :

$$\eta_{EL} = \alpha \beta \eta_{PL} \frac{r}{(1-r) + \frac{j_{major}}{j_{minor}}} \quad (4.21)$$

avec α une constante de proportionnalité et β le facteur de spin statistique. Cette équation indique que pour maximiser le rendement quantique interne, il est nécessaire :

- de privilégier les matériaux ayant un rendement quantique de photoluminescence élevé à l'état solide
- d'équilibrer les flux de charges injectées et ainsi de faire tendre $\frac{j_{major}}{j_{minor}}$ vers 1.

2. Vers une HLED à base de clustomésogènes

Nous souhaitons démontrer la faisabilité d'un dispositif HLED avec les clustomésogènes, aussi nous avons choisi de commencer les études avec une structure très simplifiée consistant en une électrode transparente, le MH et une électrode métallique. Pour évaluer la hauteur de la barrière, en première approximation, on se base sur la différence entre les travaux de sortie des matériaux présents à l'interface : Anode/SCH et SCH/cathode.

2.1. Structure d'approche

2.1.1. Choix des matériaux

Choix de la couche émissive - Les mécanismes d'émission et notamment les niveaux mis en jeu au sein des clusters de métaux de transition étant en cours d'étude, nous avons décidé de travailler avec un matériau hôte de niveaux d'énergie HOMO et LUMO connus. Ce matériau a été choisi de façon à ce qu'un transfert d'énergie opère vers le clustomésogène. Il s'agit d'un transfert d'énergie non radiatif, connu sous le nom de mécanisme de Förster, résultant d'une interaction dipôle-dipôle entre deux molécules à savoir un donneur et un accepteur, selon l'équation donnée en figure 4.8.

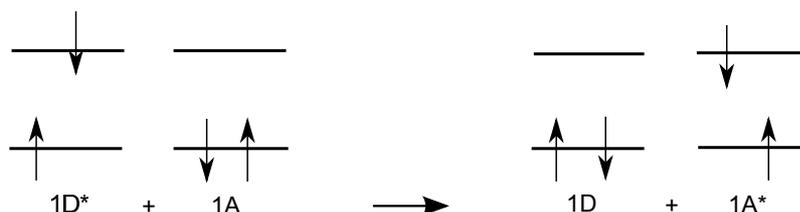


FIGURE 4.8 – Représentation schématique du transfert d'énergie de type Förster entre un donneur D et un accepteur A.

Dans ce processus, le clustomésogène joue le rôle d'accepteur. Pour qu'un tel transfert se manifeste, il est nécessaire que le donneur et l'accepteur soient compatibles énergétiquement. Cela signifie que le spectre d'émission du matériau hôte et le spectre d'absorption du clustomésogène doivent se recouvrir de façon significative.

CHOIX DU CLUSTOMÉSOGÈNE - Selon l'équation 4.21, le rendement quantique interne est favorisé par l'utilisation de matériaux ayant un rendement quantique de photoluminescence élevé à l'état solide. Nous avons donc décidé de travailler avec les dérivés fluorés. Dans ce manuscrit, seuls les résultats obtenus avec le $\text{Tris}(\text{C}_3\text{F}_7\text{COO})_6\text{I}_8\text{Mo}_6$ seront présentés.

CHOIX DE LA MATRICE HÔTE - Le 4,4'-Bis(N-carbazolyl)-1,1'-biphenyl, représenté en figure 4.9 et noté CBP par la suite, présente un spectre de luminescence qui s'étend de 350 nm à 500 nm avec un maximum à 383 nm. Celui-ci est représenté en rouge sur la figure 4.10.

Cette bande d'émission coïncide avec une bande d'absorption des clustomésogènes et en particulier celle du $\text{Trisel}_2\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_3\text{F}_7\text{COO})_6$ représentée en vert sur le spectre de la figure 4.10.

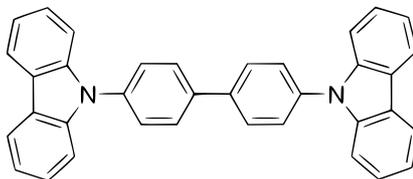


FIGURE 4.9 – Représentation de la structure moléculaire du CBP.

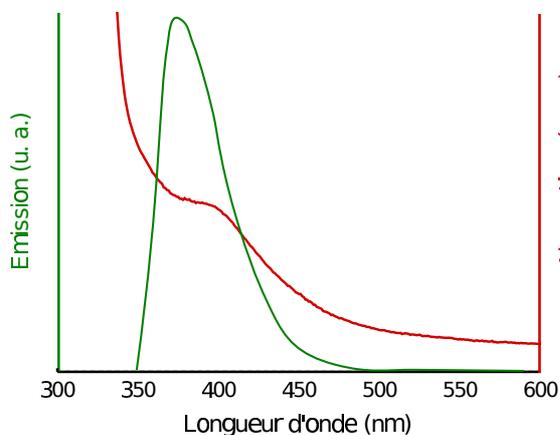


FIGURE 4.10 – Spectre d'émission du CBP en vert ($\lambda_{\text{exc}} = 340 \text{ nm}$) et spectre d'absorption du $\text{Trisel}_2\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_3\text{F}_7\text{COO})_6$ en rouge. Mesures faites dans l'acétonitrile.

L'utilisation de ce matériau comme matrice hôte dans des structures électroluminescentes est abondamment documenté dans la littérature. En 2006 par exemple, [Y. Q. Li *et al.*](#) ont mis au point la première HLED blanche contenant des boîtes quantiques de CdSe/ZnS. Ces dernières étaient dispersées dans du CBP à des pourcentages molaires de 18, 2 et 1 respectivement pour les QDs émettant dans le bleu, le vert et le rouge [206]. En 2007, [P. L. Burn *et al.*](#) évoquaient des potentialités de la matrice hôte CBP pour les LEDs dendritiques [207], qui ont été démontrées en 2009 par [W.-S. Huang *et al.*](#) pour une émission à 525 nm [208].

Une mise en évidence du transfert d'énergie entre le CBP et le clustomésogène $\text{Trisel}_2\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_3\text{F}_7\text{COO})_6$ a été réalisée par spectrofluorimétrie sur un mélange {Clustomésogène:CBP}. Les variations de l'intensité de fluorescence du matériau hôte, obtenues pour une excitation à 340 nm, ont été enregistrées en fonction de la concentration en clustomésogène du mélange. Les résultats sont reportés sur la figure 4.11. Des ajouts successifs d'aliqots d'une solution de clustomésogène à une solution de CBP (dont la concentration reste constante tout au long de l'expérience) induisent une diminution de la fluorescence du CBP comme nous pouvons le voir sur la figure 4.11 a). Nous avons tracé sur la figure

4.11 b), l'évolution du signal de fluorescence du CBP à 373 nm en fonction du ratio des concentrations $\frac{C_{\text{clustomésogène}}}{C_{\text{CBP}}}$, à C_{CBP} constante. La décroissance exponentielle obtenue révèle un transfert d'énergie des porteurs du CBP vers le cluster. Le photoblanchiment de la luminescence du clustomésogène en solution empêche l'observation de l'augmentation de son intensité d'émission en parallèle son spectre d'émission avec la diminution de la fluorescence du CBP.

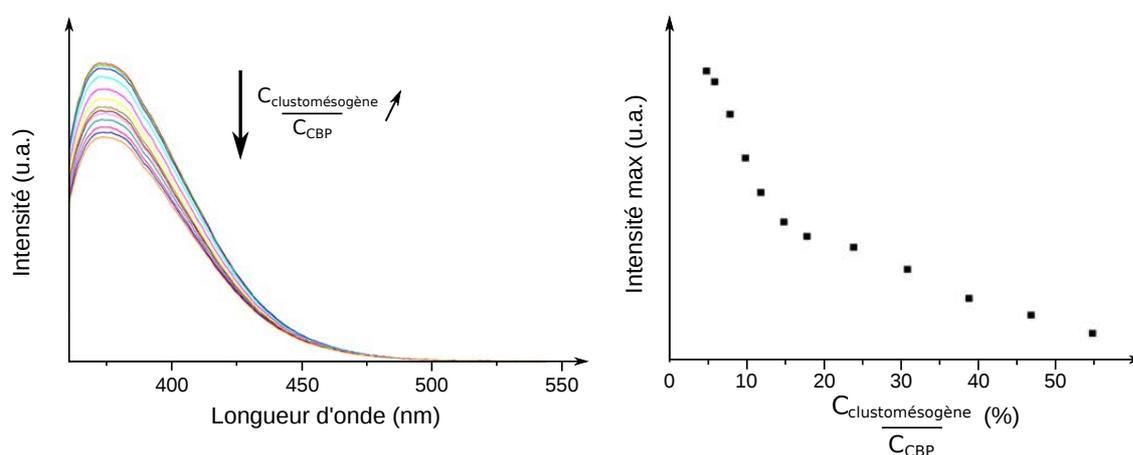


FIGURE 4.11 – a) Spectres de luminescence du mélange {CBP : $\text{Trisel}_2\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_3\text{F}_7\text{COO})_6$ } obtenus à $\lambda_{\text{exc}}=340$ nm, à différentes concentrations du dopant $\text{Trisel}_2\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_3\text{F}_7\text{COO})_6$. L'émission observée correspond à la fluorescence du CBP. b) Mise en évidence de la diminution de la fluorescence du CBP à 373 nm avec augmentation de la concentration en clustomésogène (C_{cluster}) - la concentration en CBP C_{CBP} reste constante au cours des ajouts. Mesures faites dans l'acétonitrile.

Choix des électrodes - Le matériau le plus utilisé en tant qu'électrode transparente dans les HLED est l'ITO. Ce matériau présente une conductivité électrique importante, une transparence dans la gamme du visible, une forte résistance mécanique, une excellente adhérence au substrat et une très bonne stabilité chimique. Cependant, sans traitement particulier de sa surface, il induit de faibles performances [209]. L'ITO ayant un fort travail de sortie, il constituera l'anode du système. Pour une injection aisée des charges dans le matériau émissif, il est nécessaire de travailler avec des cathodes à faible travail d'extraction. Les travaux de sortie de différents métaux sont reportés dans le tableau 4.1.

TABLE 4.1 – Travaux de sortie des différents métaux utilisés en optoélectronique.

Métal	Li	Na	K	Cs	Ba	Ca	Sr	Th	Al	Ag	Mg
ϕ_m (eV)	2.49	2.28	2.24	1.80	2.49	2.70	2.74	3.35	4.10	4.40	3.70

La cathode la plus classique est constituée d'aluminium ou encore d'une bicouche calcium/aluminium [132, 210]. L'aluminium est un métal attrayant pour sa stabilité. Il s'oxyde légèrement à l'air mais l'épaisseur de la couche d'alumine formée à la surface n'excède pas les 3 nm. La pénétration de l'oxygène au sein de la structure HLED s'avère donc minime au point de qualifier l'aluminium de bon matériau résistant à l'air. Il présente néanmoins un

fort travail de sortie pour jouer le rôle de cathode. Le calcium fournit un travail de sortie très adapté mais sa réactivité à l'air impose son encapsulation (par recouvrement d'une couche épaisse d'aluminium par exemple). Le même caractère est observé pour l'alliage Mg : Ag de travail de sortie 3.7 eV [132]. Une alternative à l'instabilité à l'air des électrodes est la structure bicouche formée d'un film mince (1-2 Å) d'un diélectrique comme LiF ou CsF sur lequel est déposé l'aluminium. Par exemple, *M. Mason et al.* ont noté une nette amélioration des performances avec l'utilisation d'une cathode LiF/Al. La dissociation du LiF libère des atomes de lithium qui vont doper la couche organique [212]. Les travaux présentés dans ce manuscrit ne constituant que des études préliminaires, il a été décidé de travailler avec le calcium et l'aluminium pour lesquels les dimensions des couches à déposer ne sont pas critiques.

Vers une structure bicouche - L'équation 4.21 de la partie 1.5. indique qu'un équilibre des flux de charges injectés favorise les rendements d'électroluminescence. Un moyen simple d'harmoniser les courants de trous et d'électrons est d'introduire dans la structure de la diode une voire des couches additionnelles de transport de charges. Outre optimiser le flux de charges, cette interface limite les désexcitations non radiatives des excitons en localisant les sites de recombinaison loin des électrodes. Une structure plus élaborée que la structure monocouche sera évoquée dans la suite de ce manuscrit.

Épaisseur des couches - La faible mobilité des porteurs des couches organiques contraint à limiter la taille des couches organiques d'accès et celle de la cavité émissive à une dimension de l'ordre de la centaine de nanomètres.

2.2. Dépôts des différentes couches et caractérisation de ces dépôts

La mise en œuvre des diodes électroluminescentes organiques repose sur deux techniques de dépôt différentes employées suivant la nature des matériaux : enduction à la tournette et l'évaporation par effet Joule. Celles-ci sont décrites en annexe. Les premières études de l'électroluminescence des clustomésogènes ont été réalisées dans la salle blanche du laboratoire Foton/Ohm de l'INSA de Rennes. Les travaux ont été poursuivis sous atmosphère contrôlée en boîte à gants à l'IETR au département Microélectronique.

La partie organique des clustomésogènes résiste à la chaleur jusqu'à une température de 250 °C. Cette température n'est pas suffisante pour évaporer le cœur inorganique. Parmi les deux techniques de dépôts énoncées, seule celle par enduction est compatible avec les clustomésogènes. Bien que cette dernière technique soit la plus simple à mettre en œuvre, elle ne se révèle pas favorable aux HLED multicouches puisque les dépôts organiques apparaissent tous solubles dans les mêmes solvants. Il peut donc s'avérer nécessaire et pratique de déposer les matériaux organiques par évaporation par effet Joule au même titre que les métaux.

Défauts de l'ITO - Les substrats de $25 \times 25 \text{ mm}^2$ couverts d'une couche mince d'ITO de résistivité $15 \Omega/\text{carré}$ sont achetés chez Visiontek. La topographie des films d'ITO a été caractérisée au microscope à force atomique (AFM). Les résultats sont présentés sur la figure 4.14. Une rugosité très importante est observée.

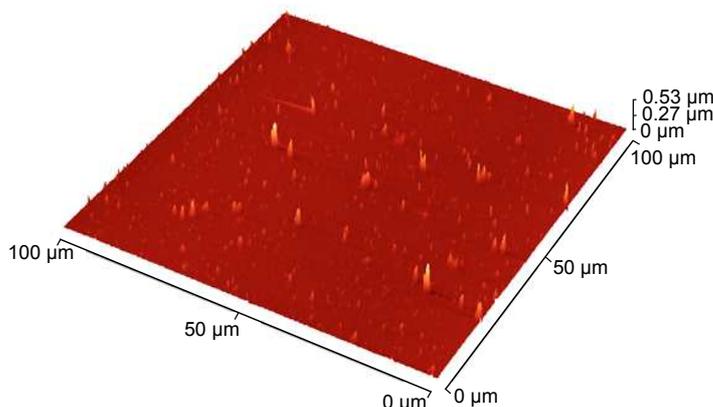


FIGURE 4.12 – Cartographie AFM de l'état de surface d'un revêtement ITO (dépôt commercial de chez Visiontek).

Lorsque l'ITO constitue le substrat du dispositif, c'est-à-dire pour une HLED émettant vers le bas, le contrôle de la morphologie de surface des films d'ITO s'impose. Puisque tous les films organiques seront déposés sur l'ITO, cette morphologie de surface sera transférée à celles des couches supérieures. Une dépendance linéaire croissante a, par exemple, été observée entre le stress des films de CdS déposés sur ITO et la rugosité de l'ITO [213]. D'autres impacts de cette rugosité ont été soulignés dans la littérature, notamment la présence de court-circuits [214] ou encore l'apparition de taches noires en émission [215].

M. G. Mason et al. ont montré que le travail de sortie de l'ITO est largement déterminé par la concentration en oxygène à la surface [216]. À la suite de ces travaux, des traitements de la surface de l'ITO par plasma oxygène [217], plasma SF_6 [218], ultraviolet-ozone [219] (ultraviolet-ozone + HCl [220]) ou encore à l'eau régale ($\{\text{H}_2\text{O} : \text{HCl} : \text{HNO}_3\}$ [12 : 3 : 1]) [209] ont été employés pour augmenter les performances des dispositifs. Des procédés plus sophistiqués sont apparus avec notamment le greffage de monocouches de molécules dipolaires auto-assemblées. Par ce biais, il est possible de gérer l'interface indépendamment de la couche émissive. Un tel traitement sur ITO a par exemple été développé par *F Nüesch et al.* avec une évolution gigantesque du travail de sortie de l'ordre de 1 eV [221].

Une solution alternative consiste à insérer une fine couche additionnelle de phtalocyanine de cuivre [222, 223], de polyaniline [224] ou encore de poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT) dopé avec du styrène sulfonate de sodium (PSS) [225]. C'est cette dernière méthode que nous avons choisie d'employer dans le développement de structures HLED à base de clustomésogènes.

Ajout d'une couche de PEDOT :PSS - Le PEDOT : PSS, représenté en figure 4.13 est l'association de deux polymères : le PEDOT, réservoir de charges positives et le contre-anion PSS ne jouant aucun rôle dans la conductivité. L'avantage du PEDOT : PSS réside dans sa solubilité dans l'eau. Cette propriété le rend compatible avec la technologie multi-couches de fabrication des HLED puisqu'il peut être déposé à la tournette et l'eau ne risque pas d'endommager les couches adjacentes. Un dépôt de PEDOT : PSS supérieur à 50 nm est nécessaire pour lisser la surface de l'ITO. Nous avons calibré cette épaisseur à la tournette. Les paramètres utilisés sont reportés dans la partie expérimentale.

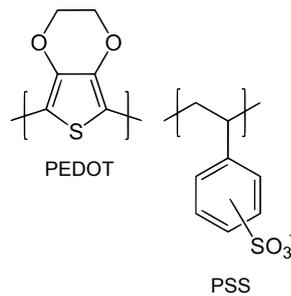
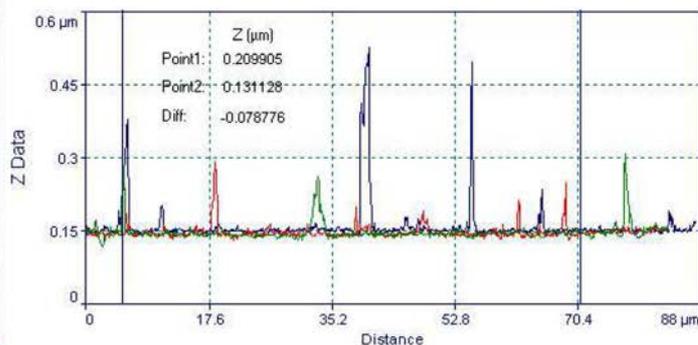
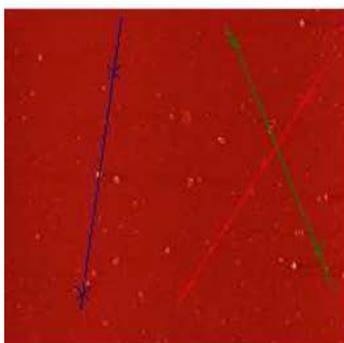


FIGURE 4.13 – Représentation de la structure moléculaire du PEDOT : PSS.

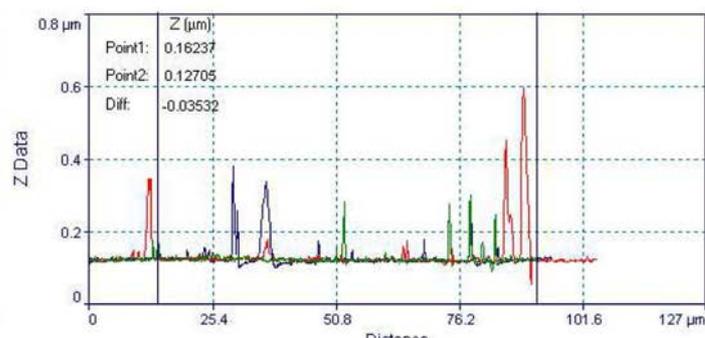
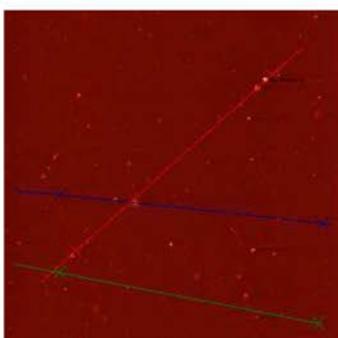
À ce stade, le point clé concerne l'adhérence du PEDOT :PSS. Si l'on se reporte aux travaux de *C. C. Wu et al.*, un traitement plasma de l'ITO conduit à une amélioration du contact entre l'anode et la couche organique PEDOT :PSS [217]. Par gravure ionique réactive, le plasma réagit non seulement physiquement mais aussi chimiquement avec la surface. Le plasma est généré sous basse pression (10^{-6} mbar). Les ions de haute énergie du plasma attaquent la surface et réagissent avec cette dernière. Dans notre cas, le substrat d'ITO est soumis à un traitement plasma oxygène. Celui-ci mène à la formation de groupements hydroxyles à sa surface qui accroissent le caractère hydrophile de la couche et la rend compatible avec un solvant polaire. Les paramètres relatifs au plasma d'oxygène appliqué à la surface de l'ITO sont reportés dans la partie expérimentale.

Nous avons caractérisé par des mesures d'angle de contact le substrat d'ITO vierge et celui traité afin de comparer leur affinité avec l'eau. Un angle de contact de l'eau déionisée de 38° a été obtenu sur le substrat non traité contre un angle de 9° sur un substrat ayant subi un traitement plasma. L'angle de contact mesuré sur le substrat diminue donc fortement suite à l'application d'un traitement plasma oxygène, ce qui signifie que l'on accroît le caractère hydrophile de la couche et ainsi que l'on favorise l'adhérence du PEDOT : PSS sur l'ITO. L'influence de différents traitements sur la rugosité totale de l'empilement ITO/PEDOT : PSS a été étudiée par des mesures AFM. Sur la figure 4.14 sont reportés les cartographies et les répartitions en coupe des défauts obtenues sur une surface d'ITO ayant subi une simple mouillage (cf figure 4.14 b) ou un traitement plasma oxygène (figure 4.14 c). Ces résultats ont été confrontés à ceux observés sur un échantillon d'ITO non traité (figure 4.14 a).

a) ITO sans traitement



b) ITO + mouillage



c) ITO + traitement plasma

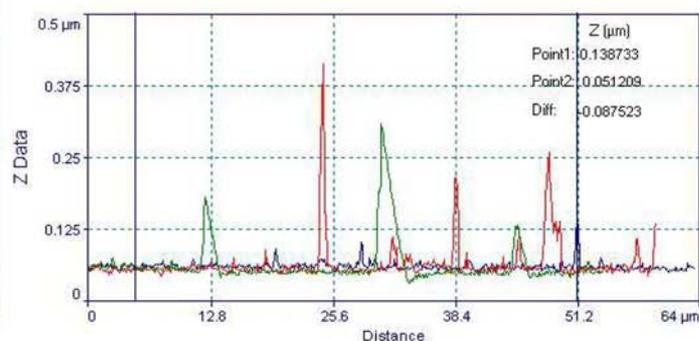
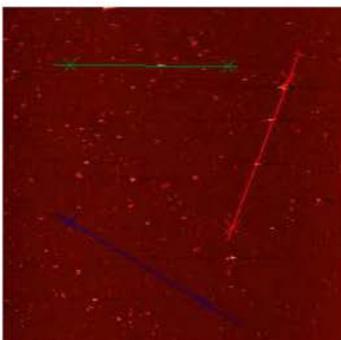


FIGURE 4.14 – Cartographie de l'état de surface de l'empilement ITO/PEDOT : PSS et répartition en coupe des défauts obtenues sur : a) une surface d'ITO non traitée (simplement nettoyée), b) une surface d'ITO mouillée et c) une surface d'ITO ayant subi un traitement plasma oxygène.

Les rugosités quadratiques (RMS) ont été relevées sur les surfaces traitées et non-traitées de $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau 4.2. On détecte, sur une surface de $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$, des défauts de plus grosse taille dans le cas d'un simple mouillage. Par contre, la rugosité de la couche de PEDOT : PSS sur l'ITO semble réduite lorsque la surface de ce dernier dépôt est traitée par plasma oxygène. Il reste difficile de conclure précisément sur ce point puisque nous nous trouvons en limite de résolution de l'AFM.

TABLE 4.2 – Rugosité quadratique obtenue à la surface du PEDOT : PSS pour différents traitements appliqués à l'ITO.

Traitement	RMS (nm)
Aucun	12
Mouillage	13.4
Plasma O ₂	11.6

En définitive, suite à ces mesures, nous avons décidé d'intégrer le traitement plasma oxygène de la surface d'ITO dans notre routine de fabrication d'HLED.

Dépôt de la couche émissive - Le PEDOT : PSS étant insoluble dans le chloroforme, nous avons choisi de solubiliser le mélange {Clustomésogène : CBP} avec ce dernier pour le rendre compatible avec un dépôt à la tournette. Les paramètres de dépôts sont détaillés dans la partie expérimentale. Une observation en coupe de l'empilement a été réalisée au microscope électronique à balayage (MEB). L'image obtenue sur la structure ITO/PEDOT : PSS/{CBP : Trisel₂Mo₆I₈(C₃F₇COO)₆}[5 : 95] se trouve en figure 4.15. Les couches se distinguent par les différences de contraste.

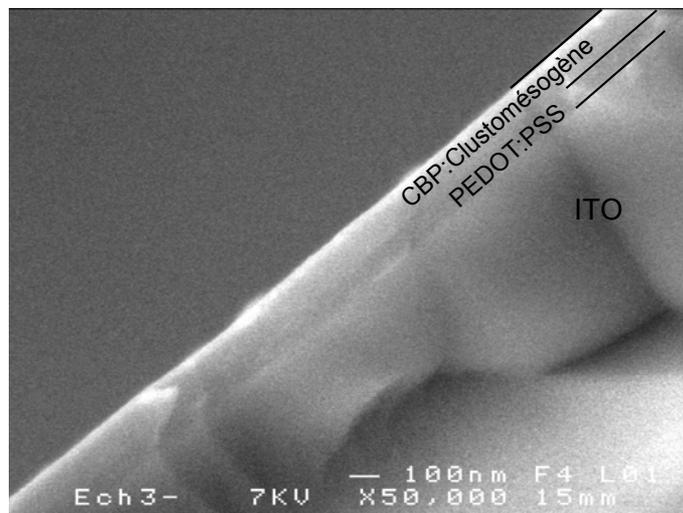


FIGURE 4.15 – Vue en coupe MEB de l'empilement ITO/PEDOT :PSS/CBP : Trisel₂Mo₆I₈(C₃F₇COO)₆. Les épaisseurs ont été calibrées : e_{PEDOT : PSS}=80 nm et e_{CBP : Clustomésogène}=100 nm.

L'épaisseur de PEDOT :PSS est estimée à 80 nm et celle de la couche émissive à 100 nm. Le PEDOT :PSS adhère parfaitement au substrat d'ITO (traité par plasma oxygène) et cette propriété est conservée à l'interface PEDOT :PSS/{Clustomésogène :CBP}. À cette adhérence est liée la faible rugosité qui s'avère du même ordre de grandeur que celle relevée sur le PEDOT :PSS dans le tableau 4.2 (12 nm).

Dépôt de la cathode - La cathode est déposée par évaporation par effet Joule. Les paramètres relatifs aux dépôts du calcium et de l'aluminium sont reportés dans la partie expérimentale. Lors des dépôts, il convient de contrôler :

- la qualité du vide dans l'enceinte. En effet, en présence d'oxygène, l'espèce CaO crée une couche isolante à l'interface SCH/Ca. En l'absence d'oxygène, au contraire, des réactions d'oxydo-réductions se produisent entre le calcium et le SCH donnant lieu à l'ion Ca^{2+} qui va doper la couche organique.
- la vitesse de dépôt. Une vitesse trop faible de dépôt provoque l'inclusion d'impuretés dans le film et au contraire une vitesse trop élevée induit des défauts structuraux. Par exemple, *M. H. Choo et al.* ont évalué à 5 \AA s^{-1} la vitesse de dépôt optimale de l'aluminium pour que cette couche ne dégrade pas la couche organique. [226].

Finalement, de faibles rugosités quadratiques de 6 \AA et 5 \AA ont été obtenues sur des épaisseurs de 50 nm de calcium et d'aluminium respectivement.

Empilement ITO/PEDOT : PSS/CBP : Trisel₂Mo₆I₈(C₃F₇COO)₆/Ca/Al - Les différentes étapes de fabrication de l'HLED sont résumées sur la figure 4.16.

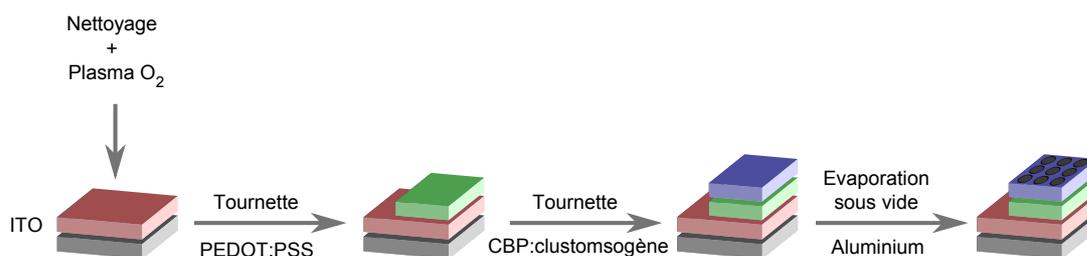


FIGURE 4.16 – Procédé de fabrication des dispositifs HLED.

Une vue en coupe MEB de l'empilement ITO/PEDOT : PSS/CBP : Trisel₂Mo₆I₈(C₃F₇COO)₆/Ca/Al est disponible en figure 4.17. La régularité des couches indique que l'empilement est parfaitement maîtrisé. De plus, aucune ségrégation n'apparaît au sein de la couche émissive. Le dispositif présenté sur cette photo ne constitue pas un prototype mais un empilement test. À ce titre, deux couches consécutives de {CBP : Trisel₂Mo₆I₈(C₃F₇COO)₆} ont été déposées à la tournette de façon à s'assurer de la qualité des dépôts de films par la visualisation de la rugosité de surface.

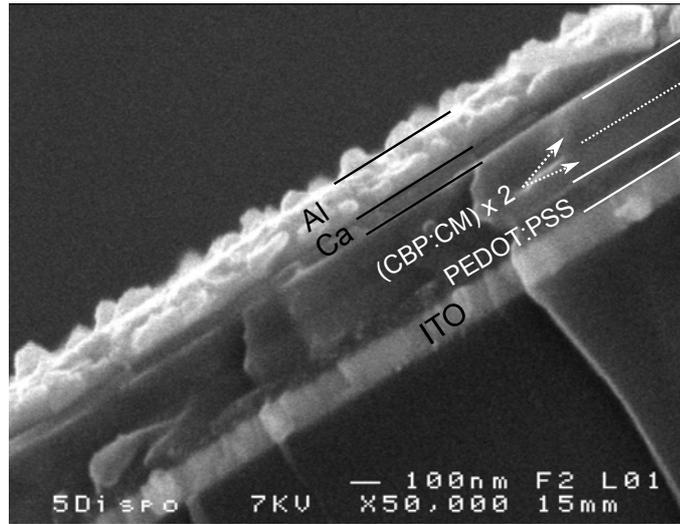


FIGURE 4.17 – Vue en coupe MEB de l’empilement ITO/PEDOT : PSS/{CBP : $\text{Trisr}_2\text{Mo}_6\text{I}_8\text{-(C}_3\text{F}_7\text{COO)}_6$ }[5 :95]/Ca/Al (le clustomésogène est annoté CM sur l’image).

2.3. Résultats d’électroluminescence

2.3.1. Empilement ITO/PEDOT : PSS/CBP : $\text{Trisr}_2\text{Mo}_6\text{I}_8\text{(C}_3\text{F}_7\text{COO)}_6$ /Al - Structure 1

Le diagramme de bande de la figure 4.18 indique une structure favorable à l’injection des porteurs. Le dispositif ITO/PEDOT : PSS(80 nm)/CBP : $\text{Trisr}_2\text{Mo}_6\text{I}_8\text{(C}_3\text{F}_7\text{COO)}_6$ /-

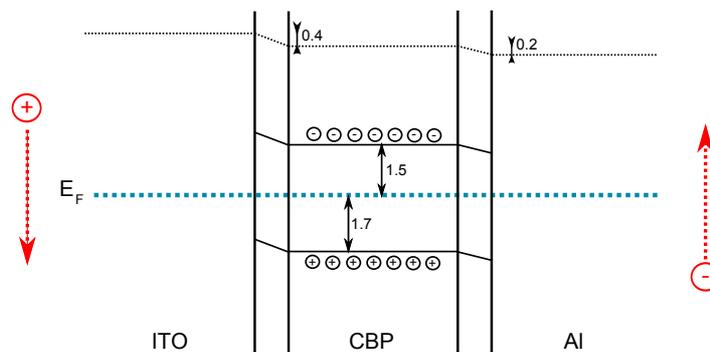


FIGURE 4.18 – Diagramme de bandes simplifié de la structure 1. Les flèches rouges indique le comportement sous polarisation.

Al(200 nm), avec une épaisseur de couche hybride variable (de 20 nm à 100 nm), a montré une électroluminescence bleue dans les premiers instants de polarisation, puis rouge pour des tensions de l’ordre de 40 V. Parallèlement, l’intensité d’une dizaine de mA chute brusquement à partir de 40 V signant le processus de recombinaison. Le changement d’électroluminescence, du bleu ou rouge, correspondant respectivement à celle du CBP et celle du clustomésogène, indique que le transfert d’énergie opère du CBP vers le cœur métallique du clustomésogène.

Les faibles durées de vie des dispositifs n'ont pas permis de mesures spectrales de cette électroluminescence. La limitation principale tient du transport dans la couche hybride. Pour équilibrer les courants de trous et d'électrons, on introduit dans la structure de la diode une couche de transport de charges. Dans le cas du CBP où l'injection de trous est aisée, on peut favoriser le transport des électrons en interposant entre la cathode et la couche émissive {CBP : cluster}, une couche qui facilite le transport des électrons. Nous avons décidé de travailler avec le tris(8-hydroxyquinoléine)aluminium, connu sous l'abréviation Alq_3 , un matériau très répandu dans le domaine de l'électronique organique, sur la base des travaux de [Y. Q. Li *et al.* \[206\]](#). La représentation de sa structure moléculaire est disponible en figure 4.19.

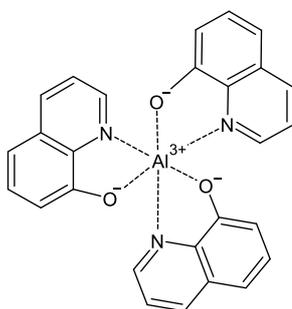


FIGURE 4.19 – Représentation de la structure moléculaire de l' Alq_3 .

2.3.2. Empilement ITO/PEDOT : PSS/CBP : $\text{TrisI}_2\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_3\text{F}_7\text{COO})_6$ / Alq_3 /Ca/Al - Structure 2

L' Alq_3 est évaporé par effet Joule dans un creuset en alumine. Le dispositif ITO/PEDOT : PSS(80 nm)/CBP : $\text{TrisI}_2\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_3\text{F}_7\text{COO})_6$ /Alq₃(15 nm)/Ca(50 nm)/Al(200 nm), avec une épaisseur de couche hybride variable (de 20 nm à 100 nm), a montré une électroluminescence verte caractéristique de l' Alq_3 . Cela signifie que les porteurs sont injectés au sein de la structure. Ils diffusent dans la couche émissive pour se rencontrer dans la couche d' Alq_3 . Il est donc nécessaire d'ajouter une couche de blocage de trous pour confiner les porteurs au sein de la couche émissive. Cependant, l'étude du diagramme de bandes, reporté en figure 4.20, laisse penser que l' Alq_3 impose une barrière d'énergie très importante pour les charges négatives que seul un effet tunnel permettrait de franchir. Ce dispositif ne pourra donc fonctionner que sous une forte polarisation.

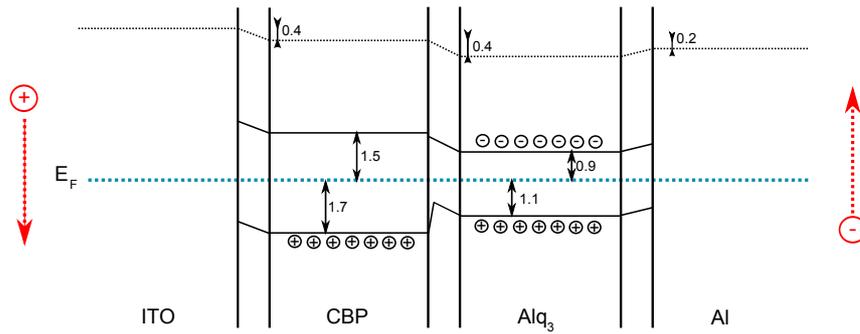


FIGURE 4.20 – Diagramme de bandes simplifié de la structure 2. Les flèches rouges indique le comportement sous polarisation.

2.4. Conclusion et perspectives

Pour s'affranchir de la connaissance des niveaux d'énergie mis en jeu dans les HLED à base de clustomésogène, nous avons choisi d'utiliser ces derniers comme dopant dans un composé organique compatible spectralement, le CBP, dont les caractéristiques physico-chimiques sont bien établies. Le premier verrou de cette étude qui portait sur le transfert d'énergie entre le matériau hôte et le clustomésogène a été levé par des mesures de luminescence du CBP en fonction de la concentration en clustomésogène.

La seconde étape de ce travail a consisté à maîtriser les processus de dépôts organiques et métalliques. Les premiers résultats d'empilements avec les clustomésogènes ont laissé apparaître des problèmes d'adhérence de la couche hybride luminescente sur le substrat. L'accroche du PEDOT : PSS sur l'ITO a été optimisée en traitant la surface d'ITO avec un plasma d'oxygène. Cela a permis de consolider la base de la structure HLED tout en réduisant la rugosité de la surface d'ITO.

Enfin, différentes géométries d'empilement ont été testées et l'électroluminescence rouge a été observée dans une structure simple. Cependant, la durée du dispositif s'est révélée trop courte pour que cette électroluminescence soit caractérisée électriquement. Les perspectives immédiates de ce travail portent sur l'optimisation de la structure HLED pour favoriser la recombinaison dans la couche émissive et ainsi augmenter l'intensité et la durée de vie de l'émission.

Pour des raisons purement pratiques, il est préférable d'extraire l'émission par l'électrode supérieure au substrat. Les premiers travaux dans ce sens ont été effectués :

- pour un dépôt d'ITO en fin de conception,
- pour une utilisation de gouttes de PEDOT : PSS comme anode. Dans ce cas, les niveaux de courant ont été largement abaissés mais l'électroluminescence n'a pas été observée.

L'avenir se tourne vers les substrats flexibles et le développement de l'électroluminescence à basse température dans lesquels la technologie anode pulvérisée sur verre ne sera pas transférable. Une suite de ce travail pourrait être l'étude de dépôt d'ITO à température ambiante [227] ou celle d'anodes plus exotiques contenant du ZnO [228].

Conclusions générales et perspectives

Les propriétés optiques de phosphorescence des clusters octaédriques de molybdène sur les phases de motifs isolées de formule $A_2Mo_6X_8^iX_6^a$ sont connues depuis les années 1980. Les efficacités ont été depuis lors, selon les composés, doublées ou triplées, voire quintuplées en jouant sur les ligands entourant l'octaèdre métallique. Dès lors, leur phosphorescence et leur couleur d'émission les rendent comparables aux émetteurs, contenant de l'iridium, du platine ou encore des boîtes quantiques de CdSe, utilisés dans l'éclairage et l'affichage. En revanche, leur nature céramique (faible plasticité, friabilité, faible solubilité) rend leur mise en forme extrêmement difficile tant d'un point de vue nano- que micro- ou macro-scopique et est donc réhibitoire en termes applicatifs. Il convient alors de les fonctionnaliser avec des ligands organiques pour lever ces contraintes tout en assurant leur structuration à l'échelle nanométrique.

L'auto-organisation par voie cristal liquide émerge comme une solution pratique et peu onéreuse pour contrôler la mise en forme des clusters tout en conservant leurs propriétés physiques intrinsèques. L'approche ionique de fonctionnalisation se révèle simple à mettre en œuvre et extrêmement efficace avec notamment une conservation voire une exaltation des propriétés optiques des clusters accompagnée d'une orientation moléculaire privilégiée. L'adjonction d'unités mésomorphes au cœur métallique hisse donc les clustomésogènes au rang des composés à fort potentiel pour l'utilisation dans des dispositifs d'affichage.

La compatibilité des clustomésogènes avec les cellules à cristaux liquides requiert un contrôle de leur viscosité et de leur température de fonctionnement. Ces deux verrous sont levés avec la mise au point de composés présentant un caractère nématogène sur une large gamme de température incluant la température ambiante. Dans un premier temps, la rationalisation des relations structures-propriétés nous permet de contrôler l'arrangement des clustomésogènes à l'échelle nanométrique. Au terme du chapitre 2, les clustomésogènes synthétisés présentent un caractère cristal liquide ionique nématique, faisant d'eux de rares représentants de cette catégorie de matériaux. Dans un second temps, l'analogie structurelle des clustomésogènes avec certains cristaux liquides commerciaux permet l'utilisation des premiers comme dopant des seconds. À la suite d'un examen de différents cristaux liquides commerciaux, nous réussissons à créer des mélanges nématiques à tem-

pérature ambiante dont la stabilité dans le temps est en faveur de leur introduction dans des cellules électro-optiques. Avec les clustomésogènes dispersés dans la matrice cristal liquide commercial, nous souhaitons donner un nouveau souffle aux technologies d’affichage. À l’issue de cette étude, achevant la première partie du chapitre 3, nous sommes capables de créer des cellules à cristaux liquides dopées en clustomésogènes qui sont stables dans le temps. Nous montrons qu’en maîtrisant l’orientation des molécules de cristaux liquides commerciaux nous contrôlons la photoluminescence des clustomésogènes. Un résultat majeur est l’obtention d’un contraste de photoluminescence de 50% activable par champ électrique. Le contraste est préservé avec l’ajout de dopant et la viscosité augmente linéairement. La mise en évidence de ce phénomène ne s’accompagne cependant pas aujourd’hui d’interprétation claire. Les premières mesures permettent d’exclure l’hypothèse d’une émission polarisée dans le plan de la cellule.

Au laboratoire, des études préliminaires de luminescence ont montré qu’un transfert d’énergie pouvait opérer entre les clustomésogènes et des terres rares. À l’exemple des travaux réalisés dans cette thèse, des systèmes photoluminescents électro-commutables à base de terres-rares pourraient voir le jour. Il serait nécessaire dans ce cas d’assurer la compatibilité des deux protagonistes en créant de nouveaux lanthanidomésogènes.

Mettre en évidence des potentialités des clustomésogènes dans des dispositifs électroluminescents requiert leur bonne adhésion au substrat conducteur. Ce verrou est levé dans le chapitre 4, par traitement du substrat. Cette caractéristique les rend exploitables dans des structures à empilements. La principale réussite de cette étude est l’observation d’une électroluminescence rouge dans une structure classique HLED. Des optimisations de géométries devraient stabiliser l’émission. Enfin, L’IETR de Rennes vient de se doter d’un équipement d’impression jet d’encre pour la réalisation d’électronique imprimée sur substrat dur ou souple. Le procédé de dépôt en solution des clustomésogènes les rend compatibles avec ce type de système. Une revisite des électrodes, avec par exemple l’utilisation d’électrode en argent plutôt qu’en aluminium, permettrait d’envisager l’impression d’HLED à base de clustomésogène. Au vu de la demande croissante d’électronique conformable, le transfert sur substrat souple demandera également des études sur l’effet de la déformation mécanique sur ce type de LED.

En définitive, même si de nombreuses études restent à entreprendre avant d’envisager une commercialisation des clustomésogènes, l’ensemble de ces travaux met en avant les potentialités applicatives de ces matériaux hybrides, dans des dispositifs liés aux technologies de l’affichage et de l’éclairage.

Partie expérimentale

Cette dernière partie est consacrée aux procédés de synthèse du TriselBr et des dérivés fluorés de clusters de molybdène $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{COO})_6$, aux procédés de fonctionnalisation des clusters de molybdène ayant fait l'objet de ce manuscrit et enfin à l'intégration de ces clustomésogènes dans les dispositifs photoluminescents électro-commutables et les HLED. Les caractéristiques analytiques et spectroscopiques obtenues pour chacun des clustomésogènes sont décrites (résonance magnétique nucléaire du proton, du carbone 13, du fluor 19, analyse dispersive en énergie, spectrométrie de masse, analyse élémentaire).

1. Synthèse

- Tous les composés de départ proviennent de chez Sigma-Aldrich. Les solvants ont été utilisés sous leur forme commerciale sans distillation préalable.
- Les chromatographies sur colonne ont été effectuées avec de la silice de chez Merck (Geduran®, Gel de silice Si 60 ; 40-63 μm).
- Les chromatographies de contrôle sur couche mince (CCM) ont été réalisées sur plaque de Macherey-Nagel de 0.2 mm d'épaisseur : Silice Polygram®SIL G/UV₂₅₄.

2. Analyse des clusters et clustomésogènes

- SPECTROMÉTRIE DE RMN - Les spectres RMN ont été enregistrés sur un spectromètre de résonance magnétique nucléaire BRUKER Avance III (400 MHz pour le proton, 100.7 MHz pour le carbone 13 et 375 MHz pour le fluor 19). Les déplacements chimiques δ sont exprimés en parties par million (ppm)
 - par rapport au tétraméthylsilane (TMS) utilisé comme référence interne pour la RMN du proton et du carbone 13.
 - par rapport CFCl_3 pour la RMN du fluor 19.

-
- SPECTROMÉTRIE DE MASSE - Les spectres de masse ont été obtenus à partir d'un spectromètre de masse Bruker MicrOTOF-Q II possédant une géométrie QqoaTOF (quadripôles en ligne suivi d'un temps de vol orthogonal). Ils ont été réalisés en électro-nébulisation (ESI) en mode positif avec un mélange CH₃CN/H₂O [50 : 50] pour solvant. La tension d'accélération des ions est de 4-5 keV.
 - ANALYSE ÉLÉMENTAIRE - Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un microanalyseur flash EA1112 CHNS/O Thermo electron permettant l'analyse centésimale des éléments carbone, hydrogène, azote et soufre.
 - ANALYSE DISPERSIVE EN ÉNERGIE - Les mesures d'analyse dispersive en énergie ont été réalisées au Centre de Microscopie Électronique à Balayage et microAnalyse (CMEBA), à l'aide d'un microscope électronique à balayage JSM-7100F équipé d'un spectromètre EDS (Oxford X-max). La tension d'accélération des ions est de 20 keV. Les échantillons sont métallisés à l'Au-Pd.

4'-(10-bromodecyloxy)biphenyl-4-carbonitrile

FORMULE BRUTE : $C_{23}H_{28}BrNO$ ($M = 414.38 \text{ g mol}^{-1}$)

PROTOCOLE : Une solution contenant du 4'-hydroxy-4-biphénylcarbonitrile (5 g, 17.5 mmol), du carbonate de potassium (7 g, 50.7 mmol), de la Butan-2-one (250 mL) et du 1-10 dibromodécane (37.5 g, 125 mmol) est chauffée à reflux pendant 18h. Elle est ensuite filtrée puis évaporée à sec. L'huile marron obtenue est dissoute dans suffisamment de méthanol pour que la solution ne présente aucun agrégat. Le précipité obtenu est filtré. La partie solide est récupérée et purifiée par chromatographie sur colonne de silice (dichlorométhane :pentane 50 : 50, puis 80 : 20 et enfin 100 : 0). On obtient le 4'-(10-bromodecyloxy)biphenyl-4-carbonitrile sous la forme d'une poudre blanche. Rendement : 73%

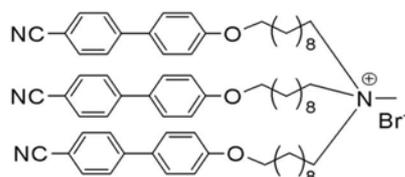
RMN 1H (300 MHz, $CDCl_3$) : 1.45 (12H, m), 1.85 (4H, m), 3.43 (2H, t, $J = 6.8 \text{ Hz}$), 4.03 (2H, t, $J = 6.6 \text{ Hz}$), 7.01 (2H, d, $J = 8.7 \text{ Hz}$), 7.54 (2H, d, $J = 8.7 \text{ Hz}$), 7.68 (4H, q, $J = 8.3 \text{ Hz}$).

RMN ^{13}C (75 MHz, $CDCl_3$) : 26.01, 28.15, 28.74, 29.21, 29.32, 29.35, 29.43, 32.81, 34.03, 68.15, 110.05, 115.10, 119.11, 127.07, 128.32, 131.27, 132.56, 145.29, 159.81.

SPECTROSCOPIE DE MASSE (ESI $^+$) : : $[M+Na]^+ = 436.1252 \text{ u. m. a.}$, $[M+K]^+ = 452.1014 \text{ u. m. a.}$

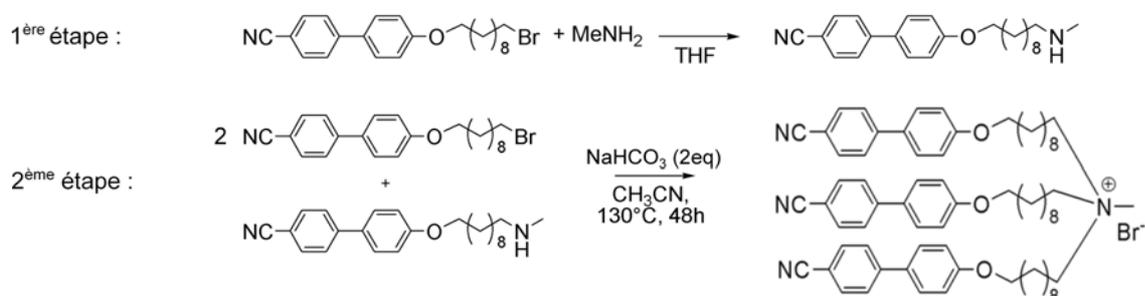
ANALYSE ÉLÉMENTAIRE : Théorique pour $C_{23}H_{28}BrNO$: C, 66.67 % ; H, 6.81 % ; N, 3.38 % ; Mesuré : C, 66.59 % ; H, 6.80 % ; N, 3.32 %.

10-[4-(4'-cyanobiphenyl)oxy]decyl]methylammonium bromide



FORMULE BRUTE : $C_{70}H_{87}N_4O_3Br$ ($M = 1112.4 \text{ g mol}^{-1}$)

PROTOCOLE : La synthèse se fait en deux étapes selon le chemin réactionnel suivant :



Dans une première étape, la chaîne 4'-(10-bromodecyloxy)biphenyl-4-carbonitrile (2 g, 5.5 mmol) est mélangée à 40 mL d'une solution 2M de méthylamine dans du THF (solution commerciale) à 25 °C pendant 48h. Le THF est évaporé et le produit est dissous dans 50 mL de dichlorométhane. Cette phase organique est ensuite lavée 3 fois au dichlorométhane. La phase organique est séchée au sulfate de magnésium et le solvant est évaporé. Le produit est ensuite purifié par chromatographie sur colonne de silice (dichlorométhane :methanol de 100 :0 à 96 :4). Rendement : 74%

Dans une seconde étape, l'amine obtenue (0.88 g, 2.4 mmol) et la chaîne 4'-(10-bromodecyloxy)biphenyl-4-carbonitrile (2 g, 4.8 mmol) sont mélangées à une solution contenant du bicarbonate de sodium (0.4 g, 4.8 mmol) dans 100 mL d'acétonitrile. La solution est chauffée à 130 °C pendant 48h dans un tube de Schlenk. Après évaporation du solvant, le solide obtenu est lavé 3 fois avec 40 mL dichlorométhane. Cette solution est ensuite évaporée sous vide. Le solide obtenu est purifié par chromatographie sur colonne de silice (dichlorométhane : methanol de 100 : 0 à 96 : 4) pour donner le composé souhaité sous forme d'une poudre blanche. Rendement : 50%

RMN 1H (400 MHz, $CDCl_3$) : 1.34-1.39 (36H, m), 1.71-1.83 (12H, m), 3.34 (3H, s), 3.44 (6H, m), 4.00 (6H, t, $J = 6.6 \text{ Hz}$), 6.99 (6H_{Ar}, d, $J = 8.7 \text{ Hz}$), 7.53 (6H_{Ar}, d, $J = 8.7 \text{ Hz}$), 7.66 (12H_{Ar}, q, $J = 8.4 \text{ Hz}$).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) : 22.5-29.3 (- CH_2 -), 48.9 (-N- CH_3), 61.6 (N- CH_2), 68.1 (O- CH_2), 109.9 (C^{Ar} -CN), 115.0 (C^{Ar}), 119.1 (CN), 127 (C^{Ar}), 128.3 (C^{Ar}), 131.2 (C^{Ar}), 132.5 (C^{Ar}), 145.2 (C^{Ar}), 159.8 (C^{Ar} -O)

Spectroscopie de masse (ESI $^+$) : $[\text{C}_{70}\text{H}_{87}\text{N}_4\text{O}_3]^+$: 1031.67 u. m. a.

ANALYSE ÉLÉMENTAIRE : Théorique pour $\text{C}_{70}\text{H}_{87}\text{N}_4\text{O}_3\text{Br}$: C, 73.21 %; H, 7.99 %; N, 4.88 %. Mesuré : C, 73.29 %; H, 7.80 %; N, 4.76 %.

$\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{CF}_3\text{COO})_6$

FORMULE BRUTE : $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{CF}_3\text{COO})_6$ (M = 2534.9 g mol $^{-1}$)

La synthèse du $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{CF}_3\text{COO})_6$ est réalisée à partir du $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_{14}$.

Au préalable, une purification de ce dernier est opérée : (10 g) de $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_{14}$ sont solubilisés dans 200 mL d'acétone pendant 2 jours sous argon. La solution est filtrée. Le composé est obtenu sous forme cristalline par évaporation lente et complète de l'acétone.

1.5 g (0.52 mmol) de $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_{14}$ est dissout dans 200 mL d'acétone et une solution de sel d'argent CF_3COOAg (935 mg, 3.42 mmol) dans 10 mL d'acétone est ajoutée. L'ensemble est placé sous agitation magnétique durant 2 jours à température ambiante à l'abri de la lumière. Un précipité se forme, correspondant au AgI. Celui-ci est filtré. La solution jaune obtenue est évaporée pour laisser place à une poudre jaune. Rendement : 100%

RMN ^{19}F (375 MHz, CD_3COCD_3) : 101.45 (3F, s).

EDS : Théorique : Cs : 5.9 ; Mo : 17.7 ; I : 23.5 ; F : 52.9 % atomique Mesuré Cs : 3.44 ; Mo : 14.39 ; I : 17.00 ; F : 65.17 % atomique

$\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_2\text{F}_5\text{COO})_6$

FORMULE BRUTE : $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_2\text{F}_5\text{COO})_6$ (M = 2834.9 g mol $^{-1}$)

La même procédure de synthèse que celle précédemment décrite est suivie avec l'utilisation de $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_{14}$ (1.5 g 0.57 mmol) dans 200 mL d'acétone et d'une solution de $\text{C}_2\text{F}_5\text{COOAg}$ (760 mg, 3.43 mmol) dans 10 mL. Le produit est obtenu sous forme d'une poudre orange. Rendement : 100%

RMN ^{19}F (375 MHz, CD_3COCD_3) : 94.51 (3F, s), 56.86 (2F, s).

EDS : Théorique : Cs : 4.4 ; Mo : 13 ; I : 17.4 ; F : 65.2 % atomique. Mesuré : Cs : 2.62 ; Mo : 8.42 ; I : 11.42 ; F : 77.54 % atomique.

Cs₂Mo₆I₈(C₃F₇COO)₆

FORMULE BRUTE : Cs₂Mo₆I₈(C₂F₅COO)₆ (M = 3134.9 g mol⁻¹)

La même procédure de synthèse que celle précédemment décrite est suivie avec l'utilisation de Cs₂Mo₆I₁₄ (1.5 g, 0.57 mmol) dans 200 mL et d'une solution de C₂F₅COOAg (1.1 mg, 3.43 mmol) dans 10 mL. Le produit est obtenu sous forme d'une poudre orange. Rendement : 100%

RMN ¹⁹F (375 MHz, CD₃COCD₃) : 96.02 (3F, s), 59.29 (2F,s), 50.18 (2F, s)

EDS : Théorique : Cs : 3.5 ; Mo : 10.3 ; I : 1 3.8 ; F : 72.4 % atomique. Mesuré : Cs : 3.16 ; Mo : 9.52 ; I : 11.24 ; F : 74.14 % atomique.

Trisel₂Mo₆Cl₁₄

FORMULE BRUTE : C₁₄₀H₁₇₄N₈O₆Cl₁₄Mo₆ (M = 3134.03 g mol⁻¹)

PROTOCOLE : Une solution de Cs₂Mo₆Cl₁₄ (0.089 g, 0.067 mmol) dans l'acétone est ajoutée goutte à goutte à une solution de TriselBr (0.150 g, 0.13 mmol) dans du dichlorométhane. Un précipité blanc se forme instantanément. La solution est chauffée à reflux pendant 1 h et le précipité blanc est filtré sur Celite®. Le solvant est ensuite évaporé pour donner lieu à un solide jaune.

R.M.N ¹H (400 MHz, CDCl₃) : 1.34-1.39 (72H, m), 1.71-1.83 (24H, m), 3.19 (6H, s), 3.055 (12H, m), 4.00 (12H, t, J = 6.6 Hz), 6.99 (12H_{Ar}, d, J = 8.7 Hz), 7.53 (12H_{Ar}, d, J = 8.7 Hz), 7.66 (24H_{Ar}, q, J = 8.4 Hz).

ANALYSE ÉLÉMENTAIRE : Théorique pour C₁₄₀H₁₇₄N₈O₆Cl₁₄Mo₆.H₂O : C, 53.28 % ; H, 5.62 % ; N, 3.55 % ; Mesuré : C, 53.07 % ; H, 5.69 % ; N, 3.36 %.

EDS : Théorique : pas de Cs ; pas de Br ; Mo : 30 ; Cl : 70 % atomique. Mesuré : pas de Cs ; pas de Br ; Mo : 29.48 ; Cl : 68.06 % atomique.

Trisel₂Mo₆Br₈Cl₆

FORMULE BRUTE : C₁₄₀H₁₇₄N₈O₆Cl₆Br₈Mo₆ (M = 3492.64 g mol⁻¹)

PROTOCOLE : La même procédure de synthèse que celle précédemment décrite est suivie avec, dans ce cas, l'utilisation de Cs₂Mo₆Br₈Cl₆ (0.034 g, 0.02 mmol) et de TriselBr (0.05 g, 0.045 mmol). Le produit est obtenu sous forme d'un solide orange.

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) : 1.34-1.39 (72H, m), 1.71-1.83 (24H, m), 3.08 (6H, s), 3.22 (12H, m), 4.00 (12H, t, $J = 6.6$ Hz), 6.99 (12H_{Ar}, d, $J = 8.7$ Hz), 7.53 (12H_{Ar}, d, $J = 8.7$ Hz), 7.66 (24H_{Ar}, q, $J = 8.4$ Hz).

ANALYSE ÉLÉMENTAIRE : Théorique pour $\text{C}_{140}\text{H}_{174}\text{N}_8\text{O}_6\text{Cl}_6\text{Br}_8\text{Mo}_6$: C, 48.15 % ; H, 5.02 % ; N, 2.21 % ; Mesuré : C, 48.65 % ; H, 5.18 % ; N, 3.59 %.

EDS : Théorique : pas de Cs ; Mo : 30 ; Cl : 30 ; Br : 40 % atomique. Mesuré : pas de Cs ; Mo : 30.51 ; Cl : 32.68 ; Br : 36.59 % atomique.

Trisel₂Mo₆Br₁₄

FORMULE BRUTE : $\text{C}_{140}\text{H}_{174}\text{N}_8\text{O}_6\text{Br}_{14}\text{Mo}_6$ ($M = 3759.35 \text{ g mol}^{-1}$)

PROTOCOLE : La même procédure de synthèse que celle précédemment décrite est suivie avec, dans ce cas, l'utilisation de $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$ (0.12 g, 0.067 mmol) et de TriselBr (0.150 g, 0.13 mmol). Le produit est obtenu sous forme d'un solide rouge.

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) : 1.34-1.39 (72H, m), 1.71-1.83 (24H, m), 3.10 (6H, s), 3.24 (12H, m), 4.00 (12H, t, $J = 6.6$ Hz), 6.99 (12H_{Ar}, d, $J = 8.7$ Hz), 7.53 (12H_{Ar}, d, $J = 8.7$ Hz), 7.66 (24H_{Ar}, q, $J = 8.4$ Hz).

ANALYSE ÉLÉMENTAIRE : Théorique pour $\text{C}_{140}\text{H}_{174}\text{N}_8\text{O}_6\text{Br}_{14}\text{Mo}_6$: C, 44.73 % ; H, 4.67 % ; N, 2.98 % ; Mesuré : C, 45.19 % ; H, 4.77 % ; N, 3.00 %.

EDS : Théorique : pas de Cs ; Mo : 30 ; Br : 70 % atomique. Mesuré : pas de Cs ; Mo : 37.72 ; Br : 68.28 % atomique.

Trisel₂Mo₆I₁₄

FORMULE BRUTE : $\text{C}_{140}\text{H}_{174}\text{N}_8\text{O}_6\text{I}_{14}\text{Mo}_6$ ($M = 4417.35 \text{ g mol}^{-1}$)

PROTOCOLE : La même procédure de synthèse que celle précédemment décrite est suivie avec, dans ce cas, l'utilisation de $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$ (0.052 g, 0.02 mmol) et de TriselBr (0.05 g, 0.045 mmol). Le produit est obtenu sous forme d'une huile orange.

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) : 1.34-1.39 (72H, m), 1.71-1.83 (24H, m), 3.16 (6H, s), 3.29 (12H, m), 4.00 (12H, t, $J = 6.6$ Hz), 6.99 (12H_{Ar}, d, $J = 8.7$ Hz), 7.53 (12H_{Ar}, d, $J = 8.7$ Hz), 7.66 (24H_{Ar}, q, $J = 8.4$ Hz).

ANALYSE ÉLÉMENTAIRE : Théorique pour $\text{C}_{140}\text{H}_{174}\text{N}_8\text{O}_6\text{I}_{14}\text{Mo}_6$: C, 38.07 % ; H, 3.97 % ; N, 2.54 % ; Mesuré : C, 38.05 % ; H, 4.22 % ; N, 2.71 %.

EDS : Théorique : pas de Cs ; pas de Br ; Mo : 30 ; I : 70 % atomique. Mesuré : pas de Cs ; pas de Br ; Mo : 29,78 ; I : 67,36 % atomique.

Trisel₂Mo₆I₈(CF₃COO)₆

FORMULE BRUTE : C₁₅₂H₁₇₄N₈O₁₈F₁₈I₈Mo₆ (M = 4334.02 g mol⁻¹)

PROTOCOLE : La même procédure de synthèse que celle précédemment décrite est suivie avec, dans ce cas, l'utilisation de Cs₂Mo₆I₈(CF₃COO)₆ (0.065 g, 0.022 mmol) et de TriselBr (0.051 g, 0.023 mmol). Le produit est obtenu sous forme d'une huile orange.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) : 1.34-1.39 (72H, m), 1.71-1.83 (24H, m), 3.15 (6H, s), 3.26 (12H, m), 4.00 (12H, t, J = 6.6 Hz), 6.99 (12H_{Ar}, d, J = 8.7 Hz), 7.53 (12H_{Ar}, d, J = 8.7 Hz), 7.66 (24H_{Ar}, q, J = 8.4 Hz).

RMN ¹⁹F (375 MHz, CD₃COCD₃) : 101,49 (3F, s).

ANALYSE ÉLÉMENTAIRE : Théorique pour C₁₅₂H₁₇₄N₈O₁₈F₁₈I₈Mo₆ : C, 42.13 % ; H, 4.05 % ; N, 2.59 % ; Mesuré : C, 42.92 % ; H, 4.26 % ; N, 2.53 %.

EDS : Théorique : pas de Cs ; pas de Br ; Mo : 18.8 ; I : 25 ; F : 56.2 % atomique. Mesuré pas de Cs ; pas de Br ; Mo : 16.75 ; I : 18.12 ; F : 65.13 % atomique

Trisel₂Mo₆I₈(C₂F₅COO)₆

FORMULE BRUTE : C₁₅₈H₁₇₄N₈O₁₈F₃₀I₈Mo₆ (M = 4634.06 g mol⁻¹)

PROTOCOLE : La même procédure de synthèse que celle précédemment décrite est suivie avec, dans ce cas, l'utilisation de Cs₂Mo₆I₈(C₂F₅COO)₆ (0.335 g, 0.118 mmol) et de TriselBr (0.261 g, 0.236 mmol). Le produit est obtenu sous forme d'une huile orange.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) : 1.34-1.39 (72H, m), 1.71-1.83 (24H, m), 3.05 (6H, s), 3.17 (12H, m), 4.00 (12H, t, J = 6.6 Hz), 6.99 (12H_{Ar}, d, J = 8.7 Hz), 7.53 (12H_{Ar}, d, J = 8.7 Hz), 7.66 (24H_{Ar}, q, J = 8.4 Hz).

RMN ¹⁹F (375 MHz, CD₃COCD₃) : 94.52 (3F, s), 56.87 (2F, s)

ANALYSE ÉLÉMENTAIRE : Théorique pour C₁₅₈H₁₇₄N₈O₁₈F₃₀I₈Mo₆ : C, 40.95 % ; H, 3.78 % ; N, 2.42 % ; Mesuré : C, 41.37 % ; H, 3.83 % ; N, 2.42 %.

EDS : Théorique : pas de Cs ; pas de Br ; Mo : 13.6 ; I : 18.2 ; F : 68.2 % atomique. Mesuré : pas de Cs ; pas de Br ; Mo : 14.01 ; I : 16.05 ; F : 69.44 % atomique.

Trisel₂Mo₆I₈(C₃F₇COO)₆

FORMULE BRUTE : C₁₆₄H₁₇₄N₈O₁₈F₄₂I₈Mo₆ (M = 4934.11 g mol⁻¹)

PROTOCOLE : La même procédure de synthèse que celle précédemment décrite est suivie avec, dans ce cas, l'utilisation de Cs₂Mo₆I₈(C₃F₇COO)₆ (0.400 g, 0.127 mmol) et de TriselBr (0.284 g, 0.255 mmol). Le produit est obtenu sous forme d'une huile orange.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) : 1.34-1.39 (72H, m), 1.71-1.83 (24H, m), 3.06 (6H, s), 3.19 (12H, m), 4.00 (12H, t, J = 6.6 Hz), 6.99 (12H_{Ar}, d, J = 8.7 Hz), 7.53 (12H_{Ar}, d, J = 8.7 Hz), 7.66 (24H_{Ar}, q, J = 8.4 Hz).

RMN ¹⁹F (375 MHz, CD₃COCD₃) : 96.06 (3F, s), 59.29 (2F, s), 50.19 (2F, s)

ANALYSE ÉLÉMENTAIRE : Théorique pour C₁₆₄H₁₇₄N₈O₁₈F₄₂I₈Mo₆ + 5CH₂Cl₂ : C, 37.87 % ; H, 3.46 % ; N, 2.09 % ; Mesuré : C, 37.68 % ; H, 3.05 % ; N, 2.08 %.

EDS : Théorique : pas de Cs ; pas de Br ; Mo : 10.7 ; I : 14.3 ; F : 75 % atomique. Mesuré : pas de Cs ; pas de Br ; Mo : 10.91 ; I : 12.13 ; F : 75.02 % atomique.

Trisel₂Mo₆Br₈I₆

FORMULE BRUTE : C₁₄₀H₁₇₄N₈O₆Br₈I₆Mo₆ (M = 4014.35 g mol⁻¹)

PROTOCOLE : Le TriselBr (0.05 g, 0.045 mmol) est dissout dans de l'éthanol chaud et ajouté à une solution contenant le Cs₂Mo₆Br₈I₆ (0.045 g, 0.02 mmol) et de l'eau. Le mélange est chauffé à 80 °C pendant 1 h. Le MH précipite. Il est nettoyé 3 fois à l'eau et 3 fois à l'éthanol chaud. Le composé obtenu se présente sous la forme d'une huile orange.

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) : 1.34-1.39 (72H, m), 1.71-1.83 (24H, m), 3.10 (6H, s), 3.22 (12H, m), 4.00 (12H, t, J = 6.6 Hz), 6.99 (12H_{Ar}, d, J = 8.7 Hz), 7.53 (12H_{Ar}, d, J = 8.7 Hz), 7.66 (24H_{Ar}, q, J = 8.4 Hz).

ANALYSE ÉLÉMENTAIRE : Théorique pour C₁₄₀H₁₇₄N₈O₆Br₈I₆Mo₆ : C, 41.60 % ; H, 4.34 % ; N, 2.77 % ; Mesuré : C, 42.02 % ; H, 4.11 % ; N, 2.87 %.

EDS : Théorique : pas de Cs ; Mo : 30 ; I : 30 ; Br : 40 % atomique. Mesuré : pas de Cs ; Mo : 34.17 ; I : 20.99 ; Br : 44.84 % atomique.

3. Intégration des clustomésogènes dans des dispositifs électro-commutables

3.1. Technique de dépôt des films d'alignements des cellules à cristaux liquides : enduction à la tournette

Les films d'alignement sont déposés par enduction centrifuge. Le substrat est maintenu par vide sur un plateau. Une goutte de matériau est déposée sur le substrat (figure 4.21 a) et ce dernier est mis en rotation à vitesse constante (figure 4.21 b) afin d'étaler le matériau (figure 4.21 c). Le solvant est évaporé par recuit de la couche (figure 4.21 d). L'épaisseur du film déposé dépend de la vitesse angulaire, de l'accélération et du temps de rotation. Les grandes vitesses et les fortes accélérations induisent une fine épaisseur du film. Le temps de rotation influe aussi sur la qualité des couches obtenues. Le dernier paramètre à calibrer pour obtenir des épaisseurs reproductibles est inhérent au composé. Il concerne sa concentration dans le solvant.

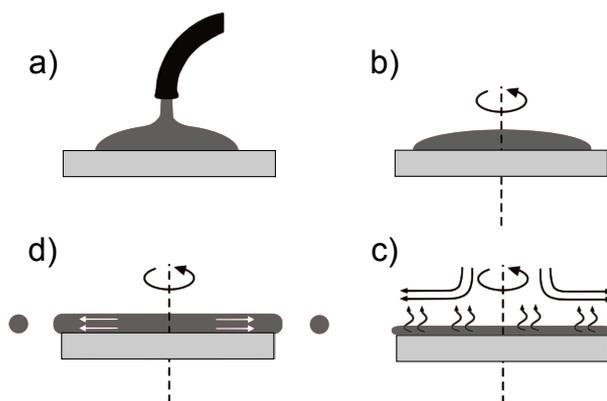


FIGURE 4.21 – Schéma de principe d'un tournette servant à l'enduction de films d'alignement sur les substrats d'ITO.

3.2. Fabrication des cellules à cristaux liquides

Nettoyage des électrodes

Le nettoyage des électrodes est une étape cruciale pour générer des états de surface plans favorables aux dépôts de films uniformes de polymères d'ancrage. Les plaques de verre recouvertes d'ITO sont baignées dans une solution de détergent (Decon) diluée dans l'eau déionisée à 5% et placées dans une cuve à ultrasons pendant 20 min. Un second cycle de nettoyage est opéré à l'acétone pendant 10 min puis un troisième à l'isopropanol pendant 10 min. Cette dernière étape est suivie d'un rinçage à l'eau déionisée et d'un séchage à la soufflette d'azote. Les plaques de verre propres sont ensuite placées dans une étuve à 100 °C pendant 1 h afin de retirer toute trace de solvant.

Enduction des couches d'ancrage

Dans notre cas, on utilise un polyimide commercial (Polyimide 410, Nissan) de faible prétilt (3-4°) dilué à 50% dans un solvant. La solution de PVA utilisée contient 2% de PVA (R1130), 5% d'isopropanol et 93% d'eau déionisée. Elle est filtrée à 0.2 μm .

Les procédures de dépôt du polyimide et du PVA sont maîtrisées depuis des années au département d'Optique de Télécom Bretagne. Le protocole est le suivant :

- POLYIMIDE : une goutte de polyimide est déposée sur le substrat contenant l'électrode. L'échantillon est mis en rotation avec une accélération de $3000 \text{ tr}/\text{min}^{-2}$, une vitesse de $3000 \text{ tr}/\text{min}^{-1}$ pendant 30 s avec d'être chauffé 2 h à 180 °C pour former un film de 100 nm d'épaisseur. Cette couche de polyimide est suffisamment fine (quelques dizaines de nm) pour négliger son absorption et son impact sur la conductivité de l'ITO.
- PVA : le PVA est déposé à la tournette avec une accélération de $3500 \text{ tr}/\text{min}^{-2}$, une vitesse de $3000 \text{ tr}/\text{min}^{-1}$ pendant 60 s. Le dépôt est recuit 10 min à 100 °C et donne lieu à un film de 100 nm d'épaisseur. De la même façon, l'absorption du film de PVA est négligée.

Brossage

Les films d'alignement sont brossés par brossage mécanique et sont ensuite durcis thermiquement.

Dépôt du joint de colle contenant des espaceurs

Une résine monocomposant (UVS 91 d'epotecny) est utilisée pour sceller les cellules. Elle est réticulable à 100% à la lumière UV. Elle présente une bonne résistance à l'humidité, une bonne adhésion aux électrodes et n'attaque pas le cristal liquide. Au préalable, la colle est mélangée avec 0.15 %m de billes jouant le rôle d'espaceurs. L'écart, typiquement de quelques microns, est défini avec précision. Le dépôt du joint de colle est réalisé à l'aide d'un dispenseur automatique programmable permettant de définir un motif précis. Les cellules sont assemblées et la colle est polymérisée.

4. Intégration des customésogènes dans des dispositifs HLED

4.1. Techniques de dépôts

La mise en œuvre des diodes électroluminescentes organiques repose sur deux techniques de dépôt différentes employées suivant la nature des matériaux. Les premières études de l'électroluminescence des customésogènes ont été réalisées dans la salle blanche du laboratoire Foton/Ohm de l'INSA de Rennes. Les travaux ont été poursuivis sous atmosphère contrôlée en boîte à gants à l'IETR au département Microélectronique.

Dépôt tournette

L'accélération, la vitesse et le temps de rotation de la platine porte-échantillon sont des paramètres à calibrer pour atteindre l'épaisseur et la qualité des dépôts souhaitées. L'enduction à la tournette est une technique très simple et rapide à mettre en œuvre et présente l'avantage d'être très peu onéreuse. Elle est notamment très intéressante pour les grandes surfaces.

Évaporation par effet Joule

Cette technique consiste à chauffer par effet Joule un matériau, qui vaporisé, va se déposer sur les substrats. Le principe de cette méthode est illustré en figure 4.22. La charge du matériau est placée dans un creuset dont la nature est adaptée au dépôt. La température d'évaporation du matériau à déposer doit être inférieure à la température du creuset. Par exemple, il est d'usage pour les dépôts d'aluminium (de température de fusion $T_{\text{évap}}=2467\text{ °C}$) d'utiliser un creuset en tungstène ($T_{\text{évap}}=5660\text{ °C}$). L'homogénéité des couches déposées est assurée par la rotation en continu du substrat. L'épaisseur des couches déposées est contrôlée à l'aide d'une balance à quartz par la mesure de la déviation de la fréquence d'un oscillateur à quartz. L'évaporation Joule est une technique de dépôt à contamination limitée, étant donné le niveau de vide obtenu dans cet équipement ($5\ 10^{-7}\text{ mbar}$). Cependant, cette technique conduit à des défauts d'uniformité des épaisseurs sur les grandes surfaces.

4.2. Préparation des substrats et paramètres de dépôt des matériaux

Nettoyage des substrats d'ITO

Les substrats d'ITO sont nettoyés sous ultrasons dans des bains de détergent (pendant 10 min), d'acétone et d'isopropanol (pendant 10 min et cette manipulation est répétée deux fois). Les échantillons sont ensuite rincés à l'eau déionisée. Cette routine de nettoyage est suivi d'un séchage sous flux d'azote.

Le substrat est enfin soumis à un plasma d'oxygène doux (50 W pendant 5 min sous un flux d'azote de 20 sccm). Immédiatement après le traitement plasma, l'échantillon est mis sur la tournette pour être enduit de PEDOT :PSS.

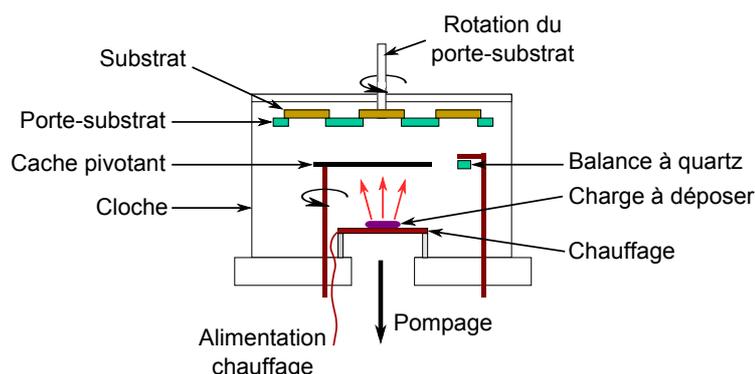


FIGURE 4.22 – Bâti de dépôt par évaporation thermique. Le creuset contenant la charge du matériau à déposer est chauffé par effet Joule.

Dépôt du PEDOT :PSS

Le PEDOT : PSS (483095 Sigma-Aldrich) est dispersé à 1.3% dans de l'eau. Pour obtenir une épaisseur de PEDOT :PSS de l'ordre de la cinquantaine de microns, l'échantillon doit être mis en rotation avec une accélération de 1500 tr/min^{-2} , une vitesse de 1000 tr/min^{-1} pendant 60 s avant d'être chauffé 10 min à 110°C pour former un film de 80 nm d'épaisseur.

Dépôt de la couche émissive

Le mélange {CBP : clustomésogène + 1 mL CHCl_3 } (à différents pourcentages massiques) est mis en rotation à la tournette avec une accélération de 2000 tr/min^{-2} , une vitesse de 1500 tr/min^{-1} pendant 60 s avant d'être chauffé 5 min à 95°C pour former un film de 100 nm d'épaisseur.

Dépôt d'aluminium - L'aluminium à évaporer est acheté sous forme de fil ou de lingot (Sigma-Aldrich). L'oxyde d'aluminium ayant une température d'évaporation plus basse que l'aluminium ($T_{\text{évap}}=2030$ celsius contre 2467°C pour l'aluminium), il s'évapore le premier. Un système de cache au sein de l'évaporateur Joule permet de protéger l'échantillon de ce dépôt non désirable. L'aluminium est déposé dans un second temps.

Dépôt de calcium - Les dépôts de calcium ($T_{\text{évap}}=1484^\circ\text{C}$) ont été réalisés à l'aide d'un creuset en tungstène. Nous avons adapté un capot à ce creuset que l'on a muni de trous de diamètre 1 mm. L'évaporation se produit ainsi en deux temps. Dans un premier temps, l'élément Ca se condense sur le capot. Il est ensuite évaporé et atteint le substrat. Cette technique évite au calcium d'adhérer au creuset en tungstène.

Un masque disposé sur les échantillons permet de transférer un motif de cathode, ce qui a pour avantage de réduire les surfaces et ainsi les courants de fonctionnement.

Annexe : Techniques expérimentales de caractérisation des clustomésogènes

1. Caractérisation des propriétés mésogéniques des clustomésogènes

1.1. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Beaucoup d'informations peuvent être déduites d'une mesure DSC. Nous utilisons cette technique pour déterminer la nature et les températures de transitions thermiques des matériaux selon le principe décrit en figure 4.23. Deux creusets en aluminium, l'un contenant l'échantillon à étudier et le second vide servant de référence sont chauffés dans un four sous atmosphère d'azote. À ces creusets sont associés deux thermocouples qui déterminent la quantité de chaleur à fournir aux récipients pour que leur différence de température soit nulle. L'appareil mesure la variation de flux thermique nécessaire pour que la température de l'échantillon augmente ou diminue à une vitesse choisie. Ce flux thermique est directement proportionnel à la capacité calorifique du matériau à une température donnée. Les mesures DSC sont réalisées avec un appareil DSC 200 F3 Maia NETSCH à une vitesse de 10 K min^{-1} .

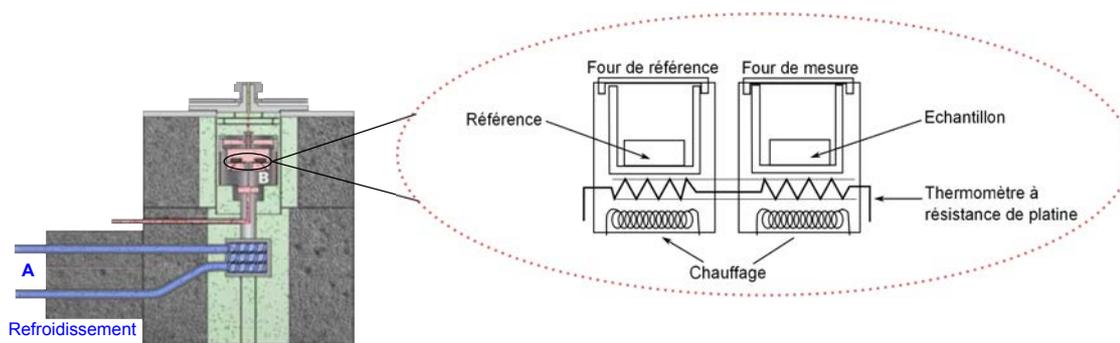


FIGURE 4.23 – À gauche : Schéma représentatif d'un calorimètre différentiel à balayage. La partie A illustre le refroidissement de l'enceinte. La partie B concerne le chauffage. L'agrandissement, disponible sur la droite, montre deux fours : un premier dédié à la référence et un second à l'échantillon à traiter, chacun associé à un thermocouple.

Lecture thermogramme - Sur un thermogramme, chaque signal correspond à une transition thermique. Les transformations thermodynamiques du 1er ordre vont se traduire par un signal exothermique ou endothermique. L'aire sous la courbe sera proportionnelle à l'enthalpie de la transition. Les transformations thermodynamiques du second ordre seront caractérisées par une marche, correspondant à un changement brusque de la capacité calorifique. Un thermogramme typique est représenté en figure 4.24.

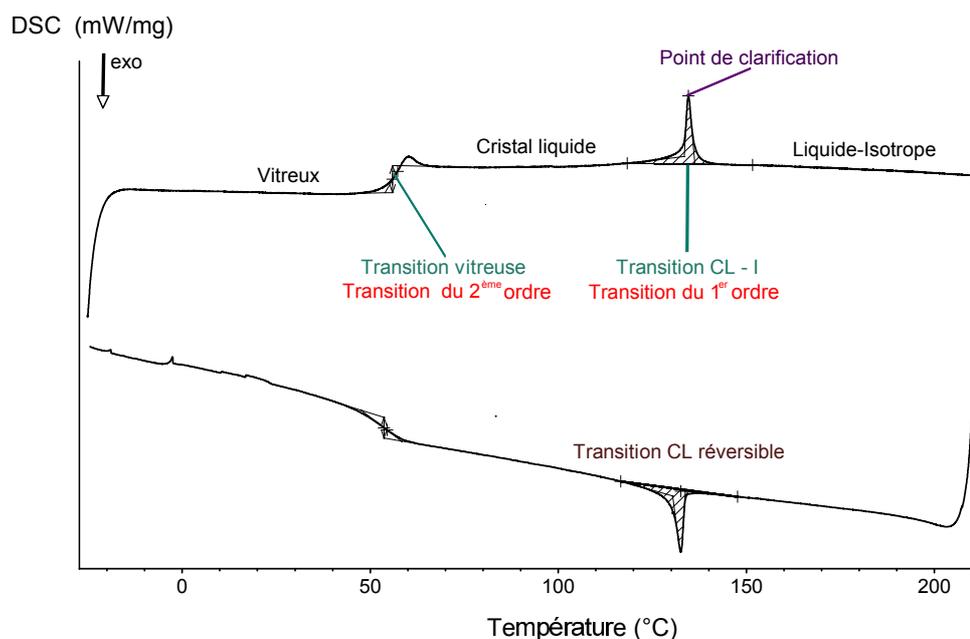


FIGURE 4.24 – Exemple de thermogramme obtenu sur une espèce cristalline.

TRANSITION VITREUSE - Elle est caractérisée par une température de transition vitreuse notée T_g (pour *glass temperature*). En dessous de T_g , les conformations moléculaires sont figées et le matériau est «gelé». Du point de vue thermodynamique, la transition vitreuse est du 2^{ème} ordre.

1.2. Microscopie optique polarisée (POM)

L'outil de base dans l'étude des cristaux liquides est le microscope optique polarisant. Lors de la croissance des phases cristalline, des défauts vont naturellement apparaître du fait de l'empiètement des domaines dans lesquels les molécules sont ordonnées mais aussi de contraintes extrinsèques de confinement entre deux lames de microscope. Ces défauts vont former des «textures» caractéristiques de leur phase [229]. Fluidité et biréfringence étant les deux propriétés de base des mésophases, l'observation des textures va permettre d'en examiner la nature. Le matériau anisotrope est introduit entre deux plaques de verres et l'ensemble est placé entre deux polariseurs croisés. L'intensité lumineuse en sortie de l'analyseur sera fonction de λ et de l'épaisseur du composé anisotrope.

Les mesures POM ont été réalisées avec un microscope polarisé à épifluorescence (Nikon

Éclipse 80i) équipé d'une platine chauffante (Linkam LTS420) et d'une caméra (Nikon DS-FI2). La configuration de ce type de microscope est illustrée en figure 4.25.

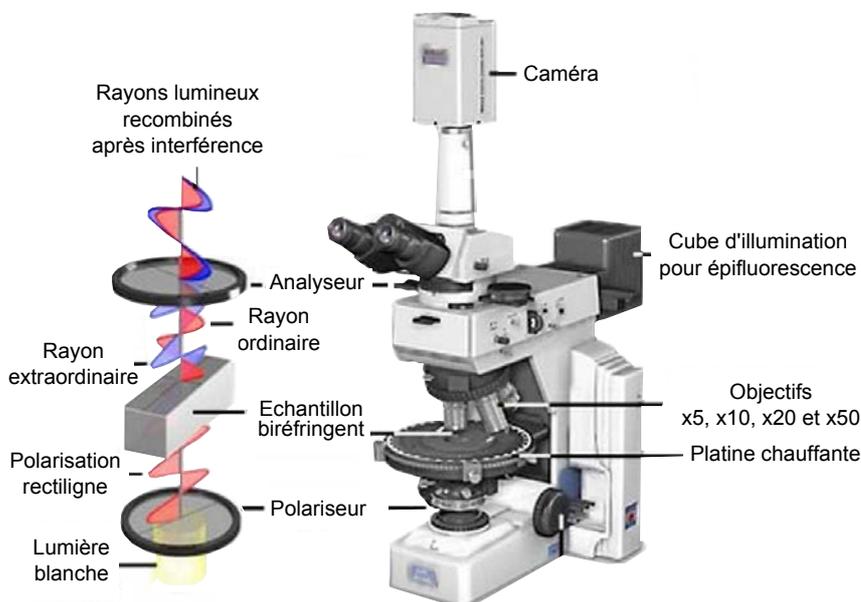


FIGURE 4.25 – Microscope optique polarisé (POM) utilisé pour l'observation d'échantillons optiquement anisotropes. Ce microscope est équipé d'un polariseur placé en amont de l'échantillon et d'un analyseur situé entre l'objectif et la caméra.

Mésophases nématiques - Sans traitement de surface particulier, la phase nématique a une orientation planaire hétérogène : le directeur \mathbf{n} est parallèle aux substrats mais pointe dans différentes directions qui se trouvent dans leur voisinage proche. Localement, la minimisation de l'énergie élastique fait en sorte que les molécules s'orientent avec celles qui se trouvent dans leur voisinage proche. Mais à des distances plus grandes, le champ du directeur peut adopter une configuration où la direction du directeur change de façon abrupte. Une telle structure donne lieu à une texture «Schlieren» entre deux polariseurs croisés dont un exemple est présenté sur la figure 4.26. Elle est caractérisée par des

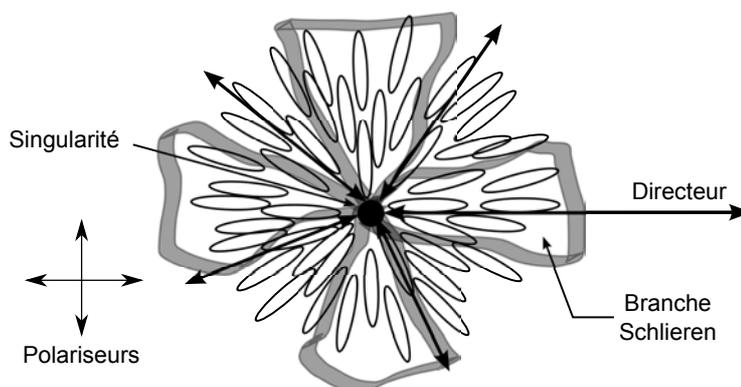


FIGURE 4.26 – Disclination à 4 branches Schlieren.

branches noires correspondant à la direction d’extinction des cristaux liquides nématiques. Les points où deux ou quatre branches se rencontrent correspondent à des singularités du directeur et sont appelés «disinclinaisons» pour indiquer des discontinuités d’inclinaisons de la molécule. Ces singularités sont fonction de la grandeur S qui décrit la rotation du directeur en chaque point autour de la disinclinaison (cf chapitre 1). Dans le cas du champ directeur bidimensionnel, on peut les classer selon la grandeur S , définie par :

$$S = \frac{\omega}{2\pi} \quad (4.22)$$

où ω est l’angle parcouru par des vecteurs tangents au champ directeur pour un tour complet dans le sens trigonométrique autour de la ligne de singularité. Les points où 4 branches se rencontrent correspondent aux disinclinaisons avec $S=\pm 1$. Lorsque 2 branches se croisent, $S=\pm\frac{1}{2}$. Ces exemples sont illustrés sur la figure 4.27.

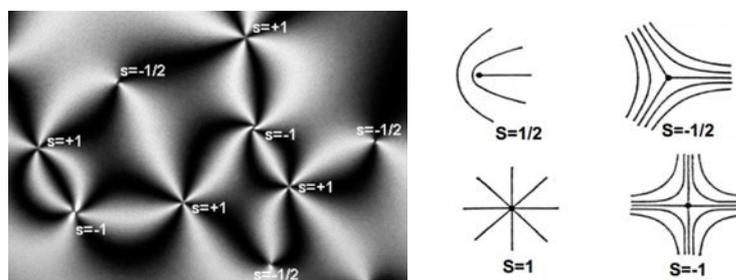


FIGURE 4.27 – Disclinations présents dans la texture Schlieren. Photo tirée du cours de [S. Norvez \[230\]](#).

Mésophases smectiques - La phase SmA forme des patrons triangulaires ressemblant à des cristaux. Ces patrons peuvent arborer différentes couleurs en fonction de l’épaisseur de l’échantillon. Ils sont caractérisés par deux lignes de défauts autour desquelles les couches, d’épaisseurs maintenues constantes, vont se courber : une hyperbole et une ellipse conjuguée. Elles sont appelées coniques focales (figure 4.28). La phase SmC est caractérisée par des défauts à 4 branches.

De nombreuses textures peuvent être observées suivant les méthodes de préparation des échantillons et de leur historique thermique. Ainsi, même si cette méthode reste la plus simple à mettre en œuvre, l’observation d’une texture ne permet pas toujours de conclure de façon définitive quant à la nature exacte de la phase déterminée.

1.3. Diffraction des rayons X aux petits angles (SAXS) -

Les structures mésomorphiques étant périodiques, il est possible d’identifier leur(s) phase(s) par la diffraction des rayons X. L’échantillon est bombardé par un faisceau de RX monochromatiques et collimaté, de longueur d’onde connue (il s’agit dans notre cas de la raie K_α du cuivre à 1.54 \AA) faisant un angle θ avec l’échantillon. L’intensité des rayons

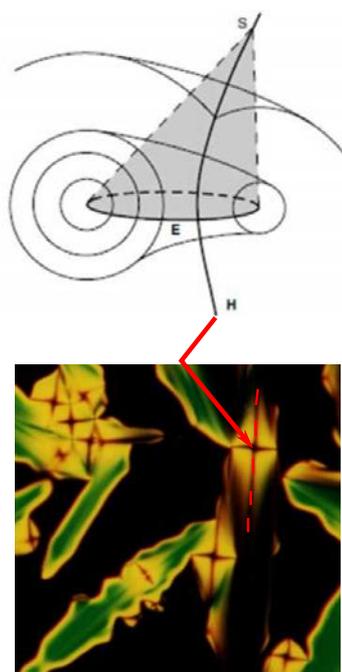


FIGURE 4.28 – Textures de la phase smectique : (a) en conique focale due à la formation d’un cyclide et d’une hyperbole (schématisés en haut), signature de la phase SmA et (b) à 4 branches correspondant à une phase SmC.

X selon la déviation 2θ est mesurée à l’aide d’un détecteur 2D (figure 4.29). Les directions

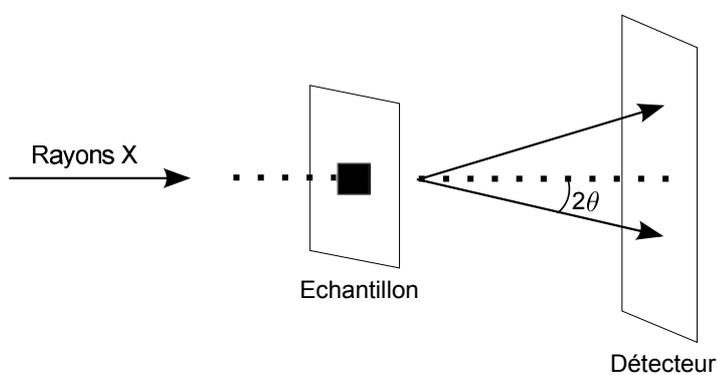


FIGURE 4.29 – Montage expérimental SAXS.

dans lesquelles les interférences sont constructives et donc dans lesquelles on observe des pics de diffraction peuvent être déterminées très simplement par la loi de Bragg (4.30) :

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (4.23)$$

où n représente l’ordre de diffraction, λ la longueur d’onde des rayons X et d la distance interréticulaire.

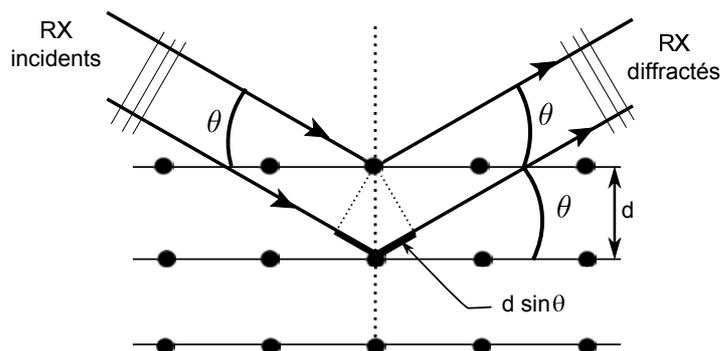


FIGURE 4.30 – Schéma du principe de diffraction X du point de vue de l'échantillon. La distance d représente la distance interréticulaire et θ l'angle d'incidence du faisceau de rayons X.

Les diagrammes de diffraction ont été collectés à l'aide d'un détecteur Image Plte Mar345 (Marresearch, Norderstedt, Germany) monté sur un générateur de rayons X à anode tournant (FR591 Bruker AXS) opérant à 50 kV et 50 mA. L'optique du rayonnement X étant conditionnée par le fait que l'indice optique est un nombre complexe dont la partie réelle (indice de réfraction) est légèrement inférieure à l'unité et dont la partie imaginaire n'est pas négligeable, les matériaux sont peu réfringents et transparents à ce rayonnement. La réflexion spéculaire ne peut se faire efficacement que dans les conditions de réflexion totale externe. La radiation monochromatique K_{α} est focalisée à l'aide d'un système optique multi-miroirs (Montel, Oncoatec, Geesthacht, Germany) formant un faisceau de diamètre $350 \mu\text{m}$.

Les clichés de diffraction ont été enregistrés pour une région du réseau réciproque ($q = 4\pi \sin\theta/\lambda$) allant de 0.03 à 1.56 \AA^{-1} . Les mesures effectuées dans cette configuration permettent de déterminer des distances allant de 150 à 3 \AA . L'échantillon est inséré dans un capillaire fin de Lindmann en verre (diamètre $1.5 \pm 0.1 \text{ mm}$, épaisseur $10 \mu\text{m}$; GLAS, W.Müller, Germany).

Caractéristiques du cliché de diffraction X :

pour les composés nématiques : le cliché de diffraction ne laisse pas apparaître de pics bien définis mais plutôt une diffusion large indiquant un ordre à courte portée. Les maxima donnent une estimation grossière de la longueur et la largeur de la molécule.

pour les composés smectiques : il est possible de distinguer les pics de diffraction correspondant à la périodicité entre les couches et dans certains cas à la périodicité latérale.

1.4. Dynamique des cellules à cristaux liquides et mesures de contraste

Le montage optique usité consiste en un LASER He-Ne (émettant à 633 nm) et deux polariseurs linéaires croisés selon la configuration présentée en figure 4.31. La direction d’alignement des cristaux liquides au sein de la cellule est orientée à 45° de la direction des polariseurs. Les modulations d’intensité lumineuse sont mesurées à l’aide d’une photodiode (1830C, Newport) reliée à un oscilloscope (TDS1002, Tektronix). La tension est appliquée par un générateur de tension (Teledyne Lecroy 2010) couplé à un amplificateur de tension (A400DI, FLC Electronics).

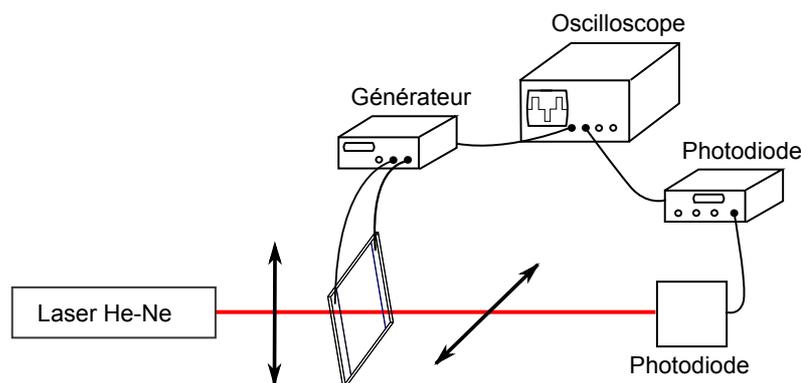


FIGURE 4.31 – Montage expérimental utilisé pour les mesures électro-optiques des cellules à cristaux liquides.

2. Caractérisation des propriétés de luminescence des clustomésogènes

2.1. Microscopie à fluorescence

Dans cette configuration à épifluorescence, la préparation est éclairée par le dessus et l’observation de la fluorescence est effectuée dans une configuration de type microscopie par réflexion. Un miroir dichroïque permet de séparer l’excitation de la détection, selon la configuration décrite en figure 4.32. L’excitation est assurée par une lampe à mercure (Nikon Intensilight C-HGFI, 75 W) dont la longueur d’onde est accordée grâce à l’utilisation de deux filtres : un premier dont la bande passante se situe entre 330 nm et 380 nm et un second de bande 380-420 nm. Un filtre passe-haut est placé en sortie de miroir dichroïque et la PL est envoyée au photodétecteur (Ocean Optics QE6500) *via* une fibre de diamètre de coeur 600 µm. Comme nous l’avons mentionné auparavant, ce microscope (Nikon Éclipse 80i) est équipé d’une platine chauffante (Linkam LTS420).

Les spectres présentés ici sont des spectres dont l’allure est corrigée : il s’agit en fait de mesures d’irradiance relative réalisées à partir d’une lampe dont la température de couleur T_c est connue. L’irradiance relative I_{λ, T_c} , à la longueur d’onde λ et à la température T_c , est calculée à partir de l’équation :

$$I_{\lambda, T_c} = NB_{\lambda, T_c} \frac{S_{\lambda} - D_{\lambda}}{R_{\lambda} - D_{\lambda}} \quad (4.24)$$

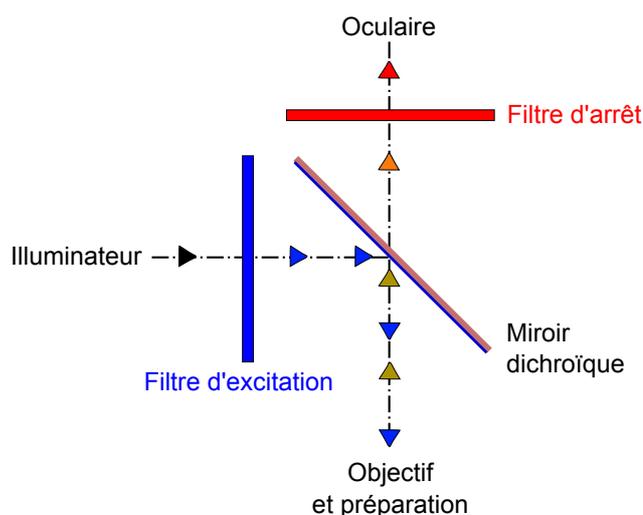


FIGURE 4.32 – Cube pour illumination du microscope à épifluorescence.

avec N un terme de normalisation, S_λ le spectre de l'échantillon, D_λ le spectre de bruit, R_λ le spectre de référence et B_{λ, T_c} l'émission du corps noir à λ et à T_c . Un tel système permet de comparer les spectres de luminescence des clustomésogènes avec ceux des colorants présents sur le marché et dont les caractéristiques sont elles aussi normalisées.

2.2. Mesures de rendement quantique

Les rendements quantiques absolus des différentes espèces ont été mesurés à l'aide d'un système HAMAMATSU (C9920-03) comprenant une lampe xénon de 150 W et un monochromateur connecté par fibre optique à une sphère intégrante de 17 cm de diamètre recouverte de Spectralon, un fluoropolymère à très haute réflexion lambertienne (autour de 99 % aux longueurs d'onde concernées). Le signal récolté est envoyé *via* une fibre optique au photomultiplicateur (PMA-12). Un tel système permet une excitation de PL à partir de 375 nm et jusqu'à 1100 nm avec une largeur à mi-hauteur de 10 nm pour une détection comprise entre 400 nm et 1100 nm. Les mesures peuvent être réalisées sur les clustomésogènes en poudre, en film mince ou en solution par leur insertion dans des cuvettes adéquates en quartz.

2.3. Mesures de temps de vie des porteurs

La photoluminescence résolue en temps requiert l'utilisation d'un laser pulsé. Dans notre cas, il s'agit d'un laser Q-switché (MPL-F-355, Changchun New Industries, $P_{\text{sortie}} = 150 \text{ mW}$, $25 \mu\text{J/pulse}$) émettant dans l'UV à 355 nm. Les impulsions obtenues ont une durée de 7 ns avec une cadence $f=6 \text{ kHz}$. Le faisceau est ensuite focalisé sur l'échantillon ($f=20 \text{ cm}$). La géométrie du banc induit une excitation selon un angle de 5° par rapport à la normale à l'échantillon. Le signal de PL est récolté suivant la normale par un système de détection comportant deux miroirs paraboliques au revêtement aluminium, une photodiode à avalanche (APD110A, Thorlabs, fenêtre de détection : 400 nm-1000 nm) et un

oscillateur rapide (HDO4022, Teledyne Lecroy). Pour stabiliser le signal à l'oscilloscope, on synchronise la fréquence de balayage horizontale de l'oscilloscope avec le signal laser. Pour cela, une lame de verre est insérée dans le montage entre l'excitation et la détection de telle sorte que 10% du signal laser soit transmis au système de détection. La réflexion est envoyée vers une photodiode silicium, elle-même reliée à l'oscilloscope. La polarisation du laser d'excitation est rendue circulaire par l'ajout d'un prisme biréfringent de Glan-Thompson, qui nous assure une polarisation rectiligne, et d'une lame quart d'onde qui transforme cette dernière en polarisation circulaire.

Table des figures

1.1	Illustration schématique de géométrie de clusters linéaire, triangulaire ou tétraédrique (de gauche à droite). Les atomes métalliques sont représentés en bleu et les ligands non métalliques en vert, rouge ou jaune.	6
1.2	Cluster octaédrique de motif : a) $[\text{M}_6\text{L}_{18}]^{n-}$ et b) $[\text{M}_6\text{L}_{14}]^{n-}$	7
1.3	a) Tube réactionnel après chauffage du CsI et du MoI_2 , à 700 °C, pendant 3 jours. b) Le composé est obtenu sous forme de poudre; c) il peut être solubilisé dans certains solvants organiques classiques, comme l'acétone.	8
1.4	a) Spectres électroniques du $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$. Absorption (A) $(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ dans 6M de HCl; (B) $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ dans CH_3CN . Emission non corrigée (C) en unités arbitraires, selon la référence [4]. b) Spectre d'électroluminescence du $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ dans l'acétonitrile à 298 K, selon la référence [44]. Les points noirs illustrent le spectre de photoluminescence dans l'acétonitrile obtenu à une excitation de 436 nm.	10
1.5	Diagramme simplifié de Perrin-Jablonski. L'axe vertical représente l'énergie et l'axe horizontal différentie les états selon leur multiplicité de spin.	11
1.6	Définitions des états singulets et triplets.	11
1.7	Diagramme type d'orbitales moléculaires des clusters octaédriques de motif $[\text{M}_6\text{L}_{14}]^{n-}$ dans une symétrie O_h idéale.	15
1.8	Représentation cristallographique de la structure $[\text{Mo}_6\text{Br}_8(\text{C}_2\text{F}_5\text{COO})_6]$ (Les ellipsoïdes de déplacement représentent une probabilité de 50%).	16
1.9	Spectres d'absorption de différents clusters octaédriques, relevés dans l'acétonitrile : $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{X}_{14}]$ avec $\text{X} = \text{Cl}$ (noir), Br (rouge), I (vert), $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{X}_8(\text{CF}_3\text{COO})_6]$ avec $\text{X} = \text{Br}$ (cyan), I (magenta). Le spectre représenté par une courbe bleu-marine, correspondant au cluster $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_8(\text{CF}_3\text{COO})_6]$, a été enregistré dans du dichlorométhane. Ces données sont tirées de la référence [6].	17

1.10 Spectres normalisés d'émissions des clusters, dans l'acétonitrile desoxygéné, obtenus après excitation à 440 nm : $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{X}_{14}]$ avec $X = \text{Cl}$ (courbe noire), $X = \text{Br}$ (courbe rouge), $X = \text{I}$, (courbe verte), $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{X}_8(\text{CF}_3\text{COO})_6]$ avec $X = \text{Br}$ (courbe cyan), I (courbe violette). Le spectre représenté par une courbe bleu-marine, correspondant au cluster $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_8(\text{CF}_3\text{COO})_6]$, a été enregistré dans du dichlorométhane. Ces données sont tirées de la référence [6].	18
1.11 Représentations des structure moléculaires : a) du complexe d'iridium développé par S. Lamansky <i>et al.</i> [59]; b) du complexe de bore obtenu par Y. Zhou <i>et al.</i> [60]; c) du complexe de ruthénium développé par S. Ji <i>et al.</i> [61]; d) du complexe de palladium breveté par J. Hendrix [62] et e) du complexe d'or obtenu par A. Kishimura <i>et al.</i> [63]. Ces complexes présentent de larges déplacements de Stokes : $\Delta\lambda = 120$ nm, 196 nm et 143 nm, entre 150 nm et 300 nm et 354 nm respectivement.	21
1.12 Représentations (x,y) dans le diagramme CIE du $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{Br}_{14}]$ (point vert), copolymérisé dans une matrice de PMMA à 10% (point noir) et à 50% (point bleu), à 295 K pour $\lambda_{\text{exc}}=425$ nm, selon la référence [38].	22
1.13 Spectres d'absorption de l'eau (courbe bleue) et de l'hémoglobine (courbes rouge et verte) qui constituent les principaux absorbeurs des tissus usuels (graphique tiré de la référence [70]). La fenêtre NIR (pour <i>Near Infra-red</i>) est idéalement utilisée pour la bio-imagerie <i>in-vivo</i> puisqu'elle correspond au minimum d'absorption de l'eau et de l'hémoglobine.	23
1.14 Vue schématique en 3D d'un concentrateur solaire luminescent. La lumière incidente UV provient du haut de la structure. Elle est absorbée par le chromophore. Les photons sont émis de façon aléatoire. Une partie de cette émission échappe au cône de réflexion totale (déterminé par l'angle θ_c) et constitue une perte aux interfaces du concentrateur (1). Le reste de la PL est guidée jusqu'à la cellule solaire par réflexion totale interne (2).	23
1.15 Représentation de la structure moléculaire du complexe $(\text{tmq})_2\text{Ir}(\text{acac})$ développé par C.-H. Fan <i>et al.</i> qui présente une émission à 611 nm avec un rendement quantique de 55% [64].	24
1.16 Représentation de la structure moléculaire du complexe Pt(II)-tetraphényl-tetrabenzoporphyrin présentant des rendements quantiques de l'ordre de 70% (figure tirée de la référence [81]).	25
1.17 Structure du MBBA, première substance synthétisée présentant une mésophase à température ambiante.	28
1.18 Formation d'une mésophase thermotrope ou d'une séquence de mésophases thermotropes lors d'un changement de température. Dans une telle configuration, $T_1 < T_2$	29
1.19 Schémas représentatifs d'un prototype calamitique (à gauche) et discotique (à droite).	29

1.20	Exemples de mésophases accessibles avec des géométries calamitique ou discotique (figure tirée de la référence [95]).	30
1.21	Arrangements moléculaires donnant lieu à des mésophases : nématique (à gauche), smectique (au centre) et cholestérique (à droite).	30
1.22	Directeur nématique.	31
1.23	Exemples d'arrangements des molécules calamitiques en mésophases smectiques.	32
1.24	Structure générale des mésogènes calamitiques selon la représentation de Toyne [99], dans laquelle A et C sont des groupements terminaux dont au moins l'un d'eux est une chaîne alkyle.	33
1.25	Ellipsoïde des indices pour un milieu biréfringent (a) et biréfringent (uniaxe) positif (b).	34
1.26	Structure de LASER Fabry-Pérot accordable avec des clustomésogènes.	36
1.27	Représentation de la structure moléculaire du métallomésogène à base de Pt(II), hautement luminescent ($\phi_L=0.70$), synthétisé par M. Spencer <i>et al.</i> [83].	37
1.28	Effet de la densité des mésogènes, localisés autour de la structure supermoléculaire, sur les propriétés mésomorphes ; les mésophases formées dépendent de la manière dont les molécules calamitiques sont liées à l'architecture métallique. Image tirée de la référence [119].	38
1.29	Représentations des supermolécules mésomorphes contenant un cœur polyatomique sphérique décrites par : a) I. M. Saez <i>et al.</i> (figure issue de la référence [123]) et b) T. Chuard <i>et al.</i> (figure issue de la référence [124]).	39
1.30	Supramolécule mésomorphe, contenant un cœur polyoxotungstate, développée par W. Li <i>et al.</i> [126].	39
2.1	Arrangement schématique du polyoxotungstate $K_{15}[Eu(BW_{11}-O_{39})_2] \bullet 16H_2O$ fonctionnalisé avec des unités dialkyldiméthylammonium en fonction de la température. Figure tirée de la référence [126].	45
2.2	Représentation des paires ioniques organiques pro-mésogéniques utilisés pour l'étude : le BiselBr bisubstitué (a) et le TriselBr tri-substitué (b).	45
2.3	Réaction de «Williamson» utilisée dans la fabrication de la chaîne de départ.	46
2.4	Chemin réactionnel du : a) BiselBr et b) TriselBr, à partir de la chaîne mésogénique de départ 4'-(10-bromodecyloxy)biphenyl-4-carbonitrile.	48
2.5	Représentation de la structure en couches du Bisel ₂ [Mo ₆ Cl ₁₄], selon les données de diffraction X sur monocristal.	50
2.6	Représentation des métallomésogènes [Ag(n-3F-OPhVPy) ₂][X] et [Ag(n-2F-OPhVPy) ₂][X] développés par D. W. Bruce <i>et al.</i> [150].	51
2.7	Représentations du : 1) Trisel ₂ Mo ₆ Br ₈ (CN) ₆ , 2) Trisel ₃ Re ₆ Se ₈ (CN) ₆ et 3) Trisel ₄ Re ₆ Se ₈ (CN) ₆ et leur organisation en couches à basse température. Le figure provient de la référence [147].	53

2.8	RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) du TriselBr et description des contributions des différents protons à partir de sa représentation schématique.	56
2.9	RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) du TriselBr (en bas) et du $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{CF}_3\text{-COO})_6]$ (en haut).	58
2.10	RMN ^{19}F (375 MHz, CD_3COCD_3) des clustomésogènes $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_n\text{-F}_{2n+1}\text{COO})_6]$ avec : a) $n=1$; c) $n=2$; e) $n=3$ et $\text{Cs}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{COO})_6]$, avec : b) $n=1$; d) $n=2$; f) $n=3$	59
2.11	Caractéristiques mésogéniques du TriselBr : correspondance entre la DSC (en haut) et les images POM (en bas). Le TriselBr présente une phase smectique A de texture polygonale entre 35°C et 103°C et une phase nématique de texture «schlieren» entre 103°C et 113°C	60
2.12	Thermogrammes DSC du $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{Br}_{14}]$ correspondant aux trois premiers cycles de températures relevés à une vitesse de 10 K min^{-1}	62
2.13	Thermogramme DSC du $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ relevé à une vitesse de 10 K min^{-1} . Seul le deuxième cycle est reporté.	62
2.14	Images POM à 60°C sous lumière blanche du $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ (a), $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{Cl}_6]$ (b), $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{Br}_{14}]$ (c), $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{I}_6]$ (d) et $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{-I}_{14}]$ (e).	63
2.15	Images POM à 35°C sous lumière blanche des $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{COO})_6]$, avec $n=1$ (a), $n=2$ (b) et $n=3$ (c).	63
2.16	Clichés de diffraction X enregistrés à : 90°C (a) et 25°C (b) du $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{-Cl}_{14}]^{2-}$ (l'inflexion observée à 11 nm est due au dispositif expérimental).	65
2.17	Schéma de structures moléculaires de ILC présentant une phase nématique : complexe d'argent synthétisé par <i>D. W. Bruce et al.</i> [169] (a), sel d'imidazole bi-substitué synthétisé par <i>K. Goossens et al.</i> [170] (b) et sel d'imidazole d'ammonium quaternaire développé par <i>W. Li et al.</i> [171] (c).	66
2.18	Spectres d'absorption des clusters relevés dans l'acétonitrile : $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{-X}_{14}]$, avec $\text{X}=\text{Cl}$ (courbe bordeaux), Br (courbe olive), I (courbe bleu foncé), $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{I}_6]$ (courbe kaki), $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{Cl}_6]$ (courbe violette), $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{COO})_6]$, avec $n=1$ (courbe rouge), $n=2$ (courbe bleue), $n=3$ (courbe vert-foncé). Le spectre d'absorption du $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{I}_{14}]$ a été enregistré dans du dichlorométhane.	67
2.19	Images POM à 60°C sous lumière blanche (en haut) et sous irradiation (en bas) à $\lambda_{\text{exc}} = 360\text{ nm}$ du : a) $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$, b) $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{Cl}_6]$, c) $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{Br}_{14}]$, d) $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{I}_6]$ et e) $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{I}_{14}]$	68
2.20	Images POM 35°C sous lumière blanche (en haut) et sous irradiation (en bas) à $\lambda_{\text{exc}} = 360\text{ nm}$ du $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})]$, avec : a) $n=1$, b) $n=2$ et c) $n=3$	68

2.21 Spectres de photoluminescence normalisés à température ambiante obtenus sous irradiation à $\lambda_{\text{exc}} = 360$ nm des composés solides $\text{Cat}_2[\text{Mo}_6\text{X}_{14}]$, avec $\text{Cat}=\text{Cs}^+$ ou Trisel^+ ; $\text{X}=\text{Cl}$ (courbes marron et orange respectivement), $\text{X}=\text{Br}$ (courbes vert-foncé et verte respectivement) ou $\text{X}=\text{I}$ (courbe bleu-foncé et bleue respectivement) et $\text{Cat}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{CF}_3\text{COO})_6]$ (courbe noire et grise respectivement).	69
2.22 Stabilité sous irradiation continue de l'émission des clustomésogènes sous forme solide : $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{X}_{14}]$, avec : $\text{X}=\text{Cl}$ (courbe bordeaux), Br (courbe olive), I (courbe bleue), $\text{Trisel}_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{I}_6$ (courbe kaki) et $\text{Trisel}_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{Cl}_6$ (courbe violette). Mesures réalisées au microscope à fluorescence à $\lambda_{\text{exc}} = 360$ nm et une puissance de lampe $P=75\text{W}$	70
2.23 a) Temps de chargement des clustomésogènes $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{CF}_3\text{COO})_6]$ (points rouges), $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_2\text{F}_5\text{COO})_6]$ (triangles bleus) et $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_3\text{F}_7\text{COO})_6]$ (carrés verts). Mesures réalisées à partir d'échantillons solides au POM à $\lambda_{\text{exc}} = 360$ nm et une puissance de lampe $P=75\text{W}$. En encart : Détail des trois premières minutes de chargement.	70
2.24 Spectres d'absorption (en vert) et d'émission (en rouge) du TriselBr . Mesures réalisées au POM à $\lambda_{\text{exc}} = 360$ nm.	71
2.25 Stabilité sous irradiation continue de l'émission des clustomésogènes $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_2\text{F}_5\text{COO})_6]$ (triangles bleus) et $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_3\text{F}_7\text{COO})_6]$ (carrés verts). Mesures réalisées à partir d'échantillons solides au POM à $\lambda_{\text{exc}} = 360$ nm et une puissance de lampe $P=75\text{W}$	71
2.26 Dépendance des spectres d'émission des $\text{Cat}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_2\text{F}_5\text{COO})_6]$ ($\text{Cat} = \text{Cs}^+$ ou Trisel^+) avec la température. La mesure est réalisée à partir d'échantillons solides, au POM (l'excitation se situe à $\lambda_{\text{exc}} = 360$ nm). En encart de la figure : Évolution du signal de PL à 695 nm en fonction du contre-cation associé au cluster.	72
2.27 Rendement quantique de luminescence à différentes longueurs d'onde d'excitation des composés $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ (carrés bordeaux), $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{Cl}_6]$ (ronds violets), $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{Br}_{14}]$ (losanges verts), $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{I}_6]$ (triangles kakis) et $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{I}_{14}]$ (étoiles bleues). Mesures réalisées sur de la poudre de cluster.	74
2.28 Profils de déclin de luminescence relevés dans la phase nématique à $\lambda_{\text{exc}} = 355$ nm : a) à 60°C sur les clustomésogènes aux ligands apicaux halogénés $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ (courbe bordeaux), $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{Cl}_6]$ (courbe violette), $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{Br}_{14}]$ (courbe olive), $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{I}_6]$ (courbe kaki) et $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{I}_{14}]$ (courbe bleu-foncé) ; b) à 25°C sur les dérivées fluorés $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8\text{C}_n\text{F}_{2n+1}]$, avec $n=1$ (courbe rouge), $n=2$ (courbe bleue) et $n=3$ (courbe verte).	75
2.29 Ajustement du déclin de luminescence obtenu sur l'espèce $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$	75

2.30	Spectres de photoluminescence normalisés obtenus sous irradiation à $\lambda_{exc} = 350$ nm, à 60 °C des composés solides $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ (courbe bordeaux), $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{Cl}_6]$ (courbe violette), $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{Br}_{14}]$ (courbe olive), $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{I}_6]$ (courbe kaki) et $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{I}_{14}]$ (courbe bleue).	78
2.31	Ajustement des spectres d'émission des composés solides : a) $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ et b) $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{I}_{14}]$ à 60 °C (courbe bleu-foncé) à partir de quatre fonctions gaussiennes (courbes violette, bleu-clair, verte et rouge).	79
2.32	Spectres de photoluminescence normalisés obtenus sous irradiation à $\lambda_{exc} = 350$ nm, à 25 °C, des composés solides $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{COO})_6]$, avec $n=1$ (courbe rouge), $n=2$ (courbe bleue) et $n=3$ (courbe verte).	80
2.33	Ajustement du spectre d'émission des composés solides $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_3\text{F}_7\text{COO})_6]$ à 25 °C (courbe bleu-foncé) à partir de trois fonctions gaussiennes (courbes bleu-clair, verte et rouge). Les pondérations sont reportées entre parenthèses.	81
2.34	Diagrammes d'OM de symétrie O_h des espèces Mo_6X_{14} , avec $X=\text{Cl}, \text{Br}$ et I . 82	
2.35	Processus d'excitation (rouge) et de désexcitation (bleu et vert) dans différents cas : a) respect de la règle de Kasha et b) désexcitation radiative des états singulets excités vers deux états triplets émissifs.	83
3.1	Mélanges $\{\text{TBA}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14} : 5\text{CB}\}$, $\{\text{Bisel}_4\text{Re}_6\text{Se}_8\text{CN}_6 : 5\text{CB}\}$ et $\{\text{Trisel}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14} : 5\text{CB}\}$ à 10% massiques, observés en lumière blanche : respectivement a), c) et e) et sous irradiation b), d) et f).	87
3.2	Polymorphisme des séries nCB et nOCB selon les données de la référence [181]. Les phases cristalline, nématique (en noir), smectique A (en gris clair) et isotrope (en gris foncé) sont respectivement annotées Cr, N, SmA et I.	88
3.3	Observations à 50 °C des mélanges $\{\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{Br}_{14}] : 5\text{OCB}\}$ [1 : 9] et $\{\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_2\text{F}_5\text{COO})_6] : 5\text{OCB}\}$ [1 : 9], sous lumière blanche : respectivement a) et c) et sous irradiation : respectivement b) et d).	89
3.4	À gauche : Thermogrammes DSC des mélanges : a) $\{\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{Br}_{14}] : 5\text{OCB}\}$ et b) $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_2\text{F}_5\text{COO})_6] : 5\text{OCB}$, à différentes concentrations (relevés à une vitesse de 10 K min^{-1}). À droite : diagrammes de phase correspondant. La couleur rouge est associée aux températures de chauffage et la couleur verte aux températures de refroidissement.	90
3.5	Biréfringence des cristaux liquides E44 et E7 en fonction de la longueur d'onde.	91
3.6	Images POM à 78 °C des mélanges $\{\text{Clustomésogène} : \text{E44}\}$ [10 : 90] avec $\text{Clustomésogène}=\text{Trisel}_2\text{Mo}_6\text{X}_{14}$ et : a) $X=\text{Cl}$, b) $X=\text{Br}$ et c) $X=\text{I}$	93
3.7	Images POM à 25 °C des mélanges $\{\text{Clustomésogène} : \text{E7}\}$ [10 : 90] avec $\text{Clustomésogène}=\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{COO})_6]$, avec : a) $n=1$, b) $n=2$ et c) $n=3$	93

3.8	À gauche : Thermogrammes DSC des mélanges {Clustomésogène : E44} avec Clustomésogène=Trisel ₂ Mo ₆ X ₁₄ et : a) X=Cl, b) X=Br et c) X=I à différentes concentrations ([0 : 100] ; [1 : 99] ; [5 : 95] ; [10 : 90] ; [20 : 80] ; [100 : 0]) (relevés à une vitesse de 10 K min ⁻¹). À droite : diagrammes de phase correspondant tracés à partir des données DSC obtenues au refroidissement.	96
3.9	À gauche : Thermogrammes DSC des {Clustomésogène : E7} avec Clustomésogène=Trisel ₂ [Mo ₆ I ₈ (C _n F _{2n+1} COO) ₆] et : a) n=1, b) n=2 à différentes concentrations ([0 : 100] ; [1 : 99] ; [5 : 95] ; [10 : 90] ; [20 : 80] ; [100 : 0]) (relevés à une vitesse de 10 K min ⁻¹). À droite : tracés à partir des données DSC obtenues au refroidissement.	97
3.10	Clichés de diffraction X enregistrés à : a) 80 °C et b) 25 °C du mélange {Trisel ₂ [Mo ₆ I ₁₄] : E44} [10 :90].	98
3.11	Clichés de diffraction X enregistrés à : a) 50 °C et b) 25 °C du mélange {Trisel ₂ [Mo ₆ I ₈ (C ₃ F ₇ COO) ₆] : E7} [10 :90].	99
3.12	Images sous irradiation à $\lambda_{exc} = 360$ nm des mélanges Trisel ₂ Mo ₆ I ₁₄ : E44 de ratio : a) [1 : 99], b) [5 : 95] et c) [1 : 9].	101
3.13	Représentation des ancrages les plus communs rencontrés dans les cellules à cristaux liquides : l'ancrage planaire (à gauche) et l'ancrage homéotrope (à droite).	102
3.14	Les trois principales déformations dans un cristal liquide nématique.	103
3.15	Définitions des angles θ et ϕ caractérisant entièrement le directeur de la molécule de cristal liquide en phase nématique : θ est l'angle fait entre \vec{n} et le plan (x,y) ; ϕ est l'angle fait entre la projection de \vec{n} dans ce plan et l'axe x.	104
3.16	Vue en coupe d'une cellule à cristaux liquides nématiques planaire. Les contacts électriques sont reportés sur les bords de l'échantillon.	107
3.17	Peignage des films d'alignement. L'électrode est portée en translation sous le rouleau de brosse mis en rotation.	107
3.18	Assemblage anti-parallèle de la cellule CL pour conserver l'angle de pré-tilt θ dans tout le volume (l'angle de pré-tilt est volontairement exagéré pour clarifier le dessin ; il ne dépasse pas les 5° dans notre cas).	108
3.19	Formule générale du polyimide.	108
3.20	Formule générale du polyvinylalcool.	108
3.21	Observation POM de l'ancrage planaire du {Trisel ₂ [Mo ₆ I ₈ (C ₃ F ₇ COO) ₆] : E7} [1 :9].	109
3.22	Représentation de la structure moléculaire du mésogène réactif RM257.	110
3.23	Définition des temps de commutation τ_{on} et τ_{off}	111
3.24	Évolution du temps de relaxation et de la viscosité avec le dopage en clustomésogène du CLcom E7.	113

3.25	Commutation de photoluminescence pour : a) le mélange {Trisel ₂ [Mo ₆ I ₁₄ : E44} [1 : 9] à 78 °C et b) le mélange {Trisel ₂ [Mo ₆ I ₈ (C ₃ F ₇ COO) ₆] : E7} [1 : 9] à 25 °C.	115
3.26	Effet du dopage en clustomésogènes sur l'orientation des molécules : a) sans champ (V=0), b) à la transition de Fréedericksz (V=V _S) et c) au-delà de la transition de Fréedericksz (V>V _S).	117
3.27	Commutation de photoluminescence du mélange {Trisel ₂ [Mo ₆ I ₁₄ : E44} [1 : 9] à 25 °C.	117
3.28	Contraste de photoluminescence obtenu dans les cellules à cristaux liquides contenant le mélange {Trisel ₂ [Mo ₆ I ₈ (C ₃ F ₇ COO) ₆] : E7} à 25 °C en fonction du dopage en clustomésogène pour une commutation entre un champ off (0 V μm ⁻¹) et un champ on (5 V μm ⁻¹).	118
3.29	Illustration schématique du mécanisme d'électrocommutation.	119
4.1	Définition des travaux de sortie : a) du métal (φ _m) et b) du SCH (φ _{SCH}), de l'affinité électronique du SCH (χ _{SCH}) et du potentiel d'ionisation du SCH (I _{SCH}).	123
4.2	Diagramme énergétique de l'interface métal/SCH dans le cas d'un contact neutre.	124
4.3	Diagramme énergétique de l'interface métal/SCH dans le cas d'un contact ohmique.	124
4.4	Diagramme énergétique de l'interface métal/SCH dans le cas d'un contact redresseur.	125
4.5	Comportement des niveaux d'énergie dans un SCH : a) en l'absence de polarisation, b) avec une polarisation inverse et c) en polarisation directe.	126
4.6	Diagramme énergétique de l'interface métal/SCH avec courbure de bandes et dipôle interfacial.	127
4.7	Différents mécanismes d'injection électronique : a) émission thermoionique, b) émission par effet Schottky (la hauteur de la barrière est diminuée du potentiel de la force image $\Delta\phi = \sqrt{\frac{e^3 E}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_r}}$) et c) émission par effet tunnel.	130
4.8	Représentation schématique du transfert d'énergie de type Förster entre un donneur D et un accepteur A.	132
4.9	Représentation de la structure moléculaire du CBP.	133
4.10	Spectre d'émission du CBP en vert (λ _{exc} = 340 nm) et spectre d'absorption du Trisel ₂ Mo ₆ I ₈ (C ₃ F ₇ COO) ₆ en rouge. Mesures faites dans l'acétonitrile.	133

4.11 a) Spectres de luminescence du mélange {CBP : $\text{Trisel}_2\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_3\text{F}_7\text{COO})_6$ } obtenus à $\lambda_{exc}=340$ nm, à différentes concentrations du dopant $\text{Trisel}_2\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_3\text{F}_7\text{COO})_6$. L'émission observée correspond à la fluorescence du CBP. b) Mise en évidence de la diminution de la fluorescence du CBP à 373 nm avec augmentation de la concentration en clustomésogène (C_{Cluster}) - la concentration en CBP C_{CBP} reste constante au cours des ajouts. Mesures faites dans l'acétonitrile.	134
4.12 Cartographie AFM de l'état de surface d'un revêtement ITO (dépôt commercial de chez Visiontek).	136
4.13 Représentation de la structure moléculaire du PEDOT : PSS.	137
4.14 Cartographie de l'état de surface de l'empilement ITO/PEDOT : PSS et répartition en coupe des défauts obtenues sur : a) une surface d'ITO non traitée (simplement nettoyée), b) une surface d'ITO mouillée et c) une surface d'ITO ayant subi un traitement plasma oxygène.	138
4.15 Vue en coupe MEB de l'empilement ITO/PEDOT : PSS/CBP : $\text{Trisel}_2\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_3\text{F}_7\text{COO})_6$. Les épaisseurs ont été calibrées : $e_{\text{PEDOT : PSS}}=80$ nm et $e_{\text{CBP : Clustomésogène}}=100$ nm.	139
4.16 Procédé de fabrication des dispositifs HLED.	140
4.17 Vue en coupe MEB de l'empilement ITO/PEDOT : PSS/{CBP : $\text{Trisel}_2\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_3\text{F}_7\text{COO})_6$ }[5 :95]/Ca/Al (le clustomésogène est annoté CM sur l'image).	141
4.18 Diagramme de bandes simplifié de la structure 1. Les flèches rouges indique le comportement sous polarisation.	141
4.19 Représentation de la structure moléculaire de l'Alq ₃	142
4.20 Diagramme de bandes simplifié de la structure 2. Les flèches rouges indique le comportement sous polarisation.	143
4.21 Schéma de principe d'un tournette servant à l'enduction de films d'alignement sur les substrats d'ITO.	156
4.22 Bâti de dépôt par évaporation thermique. Le creuset contenant la charge du matériau à déposer est chauffé par effet Joule.	159
4.23 À gauche : Schéma représentatif d'un calorimètre différentiel à balayage. La partie A illustre le refroidissement de l'enceinte. La partie B concerne le chauffage. L'agrandissement, disponible sur la droite, montre deux fours : un premier dédié à la référence et un second à l'échantillon à traiter, chacun associé à un thermocouple.	161
4.24 Exemple de thermogramme obtenu sur une espèce cristal liquide.	162
4.25 Microscope optique polarisé (POM) utilisé pour l'observation d'échantillons optiquement anisotropes. Ce microscope est équipé d'un polariseur placé en amont de l'échantillon et d'un analyseur situé entre l'objectif et la caméra.	163
4.26 Disclination à 4 branches Schlieren.	163

4.27	Disclinations présents dans la texture Schlieren. Photo tirée du cours de S. Norvez [230]	164
4.28	Textures de la phase smectique : (a) en conique focale due à la formation d'un cyclide et d'une hyperbole (schématisés en haut), signature de la phase SmA et (b) à 4 branches correspondant à une phase SmC.	165
4.29	Montage expérimental SAXS.	165
4.30	Schéma du principe de diffraction X du point de vue de l'échantillon. La distance d représente la distance interréticulaire et θ l'angle d'incidence du faisceau de rayons X.	166
4.31	Montage expérimental utilisé pour les mesures électro-optiques des cellules à cristaux liquides.	167
4.32	Cube pour illumination du microscope à épifluorescence.	168

Liste des tableaux

1.1	Caractéristiques de luminescence des complexes de clusters : rendement quantique Φ_L et temps de vie des porteurs τ_L obtenus à température ambiante dans l'acétonitrile.	19
1.2	Cours des métaux utilisés dans la fabrication des luminophores rouge-NIR, relevés au mois de Juin 2014.	26
2.1	Paramètres géométriques des clusters de Mo. Les données d_{Mo-Mo} et d_{Mo-X^a} représentent les distances entre deux atomes de Mo et un atome de Mo et le ligand apical respectivement ; $R_{cluster}$ désigne le rayon du cluster, $A_{cluster}$ sa surface et Nb_{CB} le nombre d'unités CB nécessaires pour contre-balancer l'aire occupée par un cluster. Les résultats reportés dans ce tableau ont été obtenus par analyses des structures RX de nanocristaux.	52
2.2	Déplacements chimiques des signaux des protons en position α du N du $Trisel^+$ en fonction des clustomésogènes obtenus. Les spectres RMN ont été enregistrés dans du chloroforme deutéré à 400 MHz.	57
2.3	Caractéristiques mésogéniques du $TriselBr$	61
2.4	Types de phases CL observées sur les clustomésogènes de molybdène et leurs correspondances en température (les températures correspondant à la transition I-N ont été déterminées au POM).	64
2.5	Rendement quantique de luminescence des espèces solides $Cat_2[Mo_6X'_{14}]$, avec $X'=Cl, Br, I$ et $Cat=Cs^+, Trisel^+, Cat_2[Mo_6Br_8X''_6]$, avec $X''=Cl, I$ et $Cat=Cs^+, Trisel^+$ et $Cat_2[Mo_6I_8(C_nF_{2n+1})]$, avec $n=1, 2, 3$ et $Cat=Cs^+, Trisel^+$	73
2.6	Caractéristiques de déclin de temps de vie de photoluminescence des espèces solides $Trisel_2[Mo_6X'_{14}]$, avec $X'=Cl, Br, I$ et $Trisel_2[Mo_6Br_8X''_6]$, avec $X''=Cl, I$ $Trisel_2[Mo_6I_8(C_nF_{2n+1})]$, avec $n=1, 2, 3$. Les valeurs entre parenthèses correspondent aux amplitudes A_1 et A_2 , relatives respectivement au temps τ_1 et τ_2	76
2.7	Paramètres spectroscopiques des espèces $Cat_2[Mo_6X'_{14}]$, avec $X'=Cl, Br, I$ et $Cat=Cs, TriselBr, Cat_2[Mo_6Br_8X''_6]$, avec $X''=Cl, I$ et $Cat=Cs, TriselBr$ et $Cat_2[Mo_6I_8(C_nF_{2n+1})]$, avec $n=1, 2, 3$ et $Cat=Cs, TriselBr$	77

2.8	Paramètres d'ajustement des spectres d'émission des composés solides $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{-X}'_{14}]$, avec $\text{X}' = \text{Cl, Br, I}$ et $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{X}''_6]$, avec $\text{X}'' = \text{Cl, I}$, relevés à 60°C . Les pondérations sont reportées entre parenthèses.	80
2.9	Paramètres d'ajustement des spectre d'émission $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{COO})_6]$, avec $n=1$ (composé 1), $n=2$ (composé 2) et $n=3$ (composé 3) à 25°C	81
3.1	Composition du mélange cristal liquide eutectique E7.	90
3.2	Paramètres de Cauchy $A_{e/o}$, $B_{e/o}$ et $C_{e/o}$ associés aux indices extraordinaire et ordinaire des CLcom E44 et E7 à 25°C . Données tirées de la référence [185]. Tableaux : Températures de transition (en $^\circ\text{C}$) des mélanges {Clustomésogène : CLcom} à différentes concentrations déterminées par DSC au refroidissement (pour T_{LN}) et POM (pour $T_{\text{N-G}}$).	91 94
3.3	Mélange { $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ (1) : E44}.	94
3.4	Mélange { $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{Br}_{14}]$ (2) : E44}.	94
3.5	Mélange { $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{I}_{14}]$ (3) : E44}.	94
3.6	Mélange { $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_2\text{F}_5\text{COO})_6]$ (4) : E7}.	94
3.7	Mélange { $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_3\text{F}_7\text{COO})_6]$ (5) : E7}.	94
3.8	Temps de commutation à $5\text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ des mélanges { $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{I}_{14} : \text{E44}]$ [1 : 9] (mélange 1) et { $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{COO})_6] : \text{E7}$ } [1 : 9] ($n=2$ (mélange 2) et $n=3$ (mélange 3)). Tableaux. Temps de réponse des cellules à cristaux liquides contenant des mélanges { $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{COO})_6] : \text{E7}$ } en fonction du dopage en clustomésogène, à $5\text{ V } \mu\text{m}^{-1}$	112 112
3.9	Mélange { $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_3\text{F}_7\text{COO})_6] : \text{E7}$ } à $5\text{ V } \mu\text{m}^{-1}$	112
3.10	Mélange { $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_2\text{F}_5\text{COO})_6] : \text{E7}$ } à $5\text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ Tableaux. Viscosité et contraste des cellules à cristaux liquides contenant des mélanges { $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{COO})_6] : \text{E7}$ } en fonction du dopage en clustomésogène à $5\text{ V } \mu\text{m}^{-1}$	112 114
3.11	Mélange { $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_3\text{F}_7\text{COO})_6] : \text{E7}$ } à $5\text{ V } \mu\text{m}^{-1}$	114
3.12	Mélange { $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_2\text{F}_5\text{COO})_6] : \text{E7}$ } à $5\text{ V } \mu\text{m}^{-1}$	114
3.13	Temps de relaxation à $5\text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ du mélange { $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_3\text{F}_7\text{COO})_6] : \text{E7}$ } à 10 %m en fonction de l'épaisseur des cellules. Tableaux. Temps de relaxation associés à la diminution de la photoluminescence en présence d'un champ électrique de $5\text{ V } \mu\text{m}^{-1}$	114 116
3.14	Mélange { $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{I}_{14}] : \text{E44}$ } à $5\text{ V } \mu\text{m}^{-1}$	116
3.15	Mélange { $\text{Trisel}_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_3\text{F}_7\text{COO})_6] : \text{E7}$ } à $5\text{ V } \mu\text{m}^{-1}$	116
4.1	Travaux de sortie des différents métaux utilisés en optoélectronique.	134
4.2	Rugosité quadratique obtenue à la surface du PEDOT : PSS pour différents traitements appliqués à l'ITO.	139

Bibliographie

- [1] F. A. COTTON « Metal Atom Clusters in Oxide Systems » *Inorg. Chem.* **3** : 9, (1964), p. 1217–1220 ISSN : 0020-1669.
DOI : [10.1021/ic50019a003](https://doi.org/10.1021/ic50019a003).
- [2] R. CHEVREL, M. SERGENT et J. PRIGENT « Sur de nouvelles phases sulfurées ternaires du molybdène » *Journal of Solid State Chemistry*, **3** : 4, (1971), p. 515–519 ISSN : 0022-4596.
DOI : [10.1016/0022-4596\(71\)90095-8](https://doi.org/10.1016/0022-4596(71)90095-8).
- [3] R. CHEVREL, M. HIRRIEN et M. SERGENT « Superconducting Chevrel phases : prospects and perspectives » *Polyhedron PROCEEDINGS OF THE CLIMAX FIFTH INTERNATIONAL CONFERENCE*, **5** : 1, (1986), p. 87–94 ISSN : 0277-5387.
DOI : [10.1016/S0277-5387\(00\)84891-3](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(00)84891-3).
- [4] A. W. MAVERICK et H. B. GRAY « Luminescence and redox photochemistry of the molybdenum(II) cluster Mo₆Cl₁₄2- » *J. Am. Chem. Soc.* **103** : 5, (1981), p. 1298–1300 ISSN : 0002-7863.
DOI : [10.1021/ja00395a088](https://doi.org/10.1021/ja00395a088).
- [5] A. W. MAVERICK *et al.* « Spectroscopic, electrochemical, and photochemical properties of molybdenum(II) and tungsten(II) halide clusters » *J. Am. Chem. Soc.* **105** : 7, (1983), p. 1878–1882 ISSN : 0002-7863.
DOI : [10.1021/ja00345a034](https://doi.org/10.1021/ja00345a034).
- [6] K. KIRAKCI *et al.* « A comparative study of the redox and excited state properties of (nBu₄N)₂[Mo₆X₁₄] and (nBu₄N)₂[Mo₆X₈(CF₃COO)₆] (X = Cl, Br, or I) », **42** : 19, (2013), p. 7224 ISSN : 1477-9226, 1477-9234.
DOI : [10.1039/c3dt32863e](https://doi.org/10.1039/c3dt32863e).
- [7] C. SANCHEZ *et al.* « Applications of advanced hybrid organic–inorganic nanomaterials : from laboratory to market », **40** : 2, (2011), p. 696 ISSN : 0306-0012, 1460-4744.
DOI : [10.1039/c0cs00136h](https://doi.org/10.1039/c0cs00136h).
- [8] Y. MOLARD *et al.* « Clustomesogens : Liquid Crystal Materials Containing Transition-Metal Clusters » *Angewandte Chemie International Edition*, **49** : 19, (2010), p. 3351–3355 ISSN : 1521-3773.
DOI : [10.1002/anie.201000325](https://doi.org/10.1002/anie.201000325).

- [9] R. A. D. WENTWORTH *et al.* « Crystal structures of Cs₃Cr₂Br₉, Cs₃Mo₂Cl₉, and Cs₃Mo₂Br₉ » *Inorg. Chem.* **10** : 7, (1971), p. 1453–1457 ISSN : 0020-1669.
DOI : [10.1021/ic50101a027](https://doi.org/10.1021/ic50101a027).
- [10] A. MÜLLER, R. JOSTES et F. A. COTTON « Trinuclear Clusters of the Early Transition Elements » *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** : 11, (1980), p. 875–882 ISSN : 1521-3773.
DOI : [10.1002/anie.198008751](https://doi.org/10.1002/anie.198008751).
- [11] R. E. MCCARLEY « Halide and Chalcogenide Clusters of the Early Transition Metals » *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, **308** : 1501, (1982), p. 141–157 ISSN : 1364-503X, 1471-2962.
DOI : [10.1098/rsta.1982.0156](https://doi.org/10.1098/rsta.1982.0156).
- [12] F. A. COTTON « Highlights of recent research on compounds with Mo-Mo bonds » *Polyhedron* PROCEEDINGS OF THE CLIMAX FIFTH INTERNATIONAL CONFERENCE, **5** : 1, (1986), p. 3–14 ISSN : 0277-5387.
DOI : [10.1016/S0277-5387\(00\)84878-0](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(00)84878-0).
- [13] G. J. MILLER « Chemistry and properties of novel niobium cluster compounds » *Journal of Alloys and Compounds*, **229** : 1, (1995), p. 93–106 ISSN : 0925-8388.
DOI : [10.1016/0925-8388\(95\)80031-X](https://doi.org/10.1016/0925-8388(95)80031-X).
- [14] C. PERRIN, R. CHEVREL et M. SERGENT « STRUCTURE OF NEW MOLYBDENUM THIOHALIDES MOSX (X= CL, BR, I) », **281** : 1, (1975), p. 23–25.
- [15] Y. V. MIRONOV *et al.* « Excision of the {Mo₆Se₈} Cluster Core from a Chevrel Phase : Synthesis and Properties of the First Molybdenum Octahedral Cluster Selenocyanide Anions [Mo₆Se₈(CN)₆]⁷⁻ and [Mo₆Se₈(CN)₆]⁶⁻ » *Chem. Eur. J.* **6** : 8, (2000), p. 1361–1365 ISSN : 1521-3765.
DOI : [10.1002/\(SICI\)1521-3765\(20000417\)6:8<1361::AID-CHEM1361>3.0.CO;2-D](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3765(20000417)6:8<1361::AID-CHEM1361>3.0.CO;2-D).
- [16] J. C. GABRIEL *et al.* « Chemistry of hexanuclear rhenium chalcogenide clusters » *Chem. Rev.* **101** : 7, (2001), p. 2037–2066 ISSN : 0009-2665.
- [17] T. C. ZIETLOW, M. D. HOPKINS et H. B. GRAY « Electronic spectroscopy and photophysics of d₄ clusters » *Journal of Solid State Chemistry* Symposium on Metal-Metal Bonding in Solid State Clusters and Extended Arrays, **57** : 1, (1985), p. 112–119 ISSN : 0022-4596.
DOI : [10.1016/S0022-4596\(85\)80064-5](https://doi.org/10.1016/S0022-4596(85)80064-5).
- [18] J. SAN FILIPPO « Diamagnetic anisotropy induced by metal-metal multiple bonds » *Inorg. Chem.* **11** : 12, (1972), p. 3140–3143 ISSN : 0020-1669.
DOI : [10.1021/ic50118a063](https://doi.org/10.1021/ic50118a063).

- [19] S. CORDIER *et al.* « Elaboration of hybrid nanocluster materials by solution chemistry » *Progress in Solid State Chemistry Advanced Functional Nanomaterials - from Nanoscale Objects to Nanostructured Inorganic and Hybrid Materials Advanced Functional Nanomaterials - from Nanoscale Objects to Nanostructured Inorganic and Hybrid Materials*, **33** : 2, (2005), p. 81–88 ISSN : 0079-6786.
DOI : [10.1016/j.progsolidstchem.2005.11.037](https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2005.11.037).
- [20] H. SCHÄFER et H. G. SCHNERING « Metall-Metall-Bindungen bei niederen Halogeniden, Oxyden und Oxydhalogeniden schwerer Übergangsmetalle Thermochemische und strukturelle Prinzipien » *Angewandte Chemie*, **76** : 20, (1964), p. 833–849 ISSN : 1521-3757.
DOI : [10.1002/ange.19640762002](https://doi.org/10.1002/ange.19640762002).
- [21] T. G. GRAY *et al.* « Spectroscopic and Photophysical Properties of Hexanuclear Rhenium(III) Chalcogenide Clusters » *J. Am. Chem. Soc.* **125** : 16, (2003), p. 4755–4770 ISSN : 0002-7863.
DOI : [10.1021/ja0286371](https://doi.org/10.1021/ja0286371).
- [22] M. STRÖBELE et H.-J. MEYER « The Trigonal Prismatic Cluster Compound W6CCl15 and a Carambolage of Tungsten Clusters in the Structure of the Heteroleptic Cluster Compound W30C2(Cl,Br)68 » *Inorg. Chem.* **49** : 13, (2010), p. 5986–5991 ISSN : 0020-1669.
DOI : [10.1021/ic100516t](https://doi.org/10.1021/ic100516t).
- [23] G. PRABUSANKAR *et al.* « Experimental and Theoretical Evidence of π -d Interactions in Supramolecular Assemblies Based on TTF-CH=CH-Py Ligands Tethered to Mo6X₈ Octahedral Molybdenum Halide Cluster Cores » *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009** : 14, (2009), p. 2153–2161 ISSN : 1099-0682.
DOI : [10.1002/ejic.200900136](https://doi.org/10.1002/ejic.200900136).
- [24] H. SCHÄFER *et al.* « Neue Untersuchungen über die Chloride des Molybdäns » *Z. anorg. allg. Chem.* **353** : 5, (1967), p. 281–310 ISSN : 1521-3749.
DOI : [10.1002/zaac.19673530510](https://doi.org/10.1002/zaac.19673530510).
- [25] K. KIRAKCI, S. CORDIER et C. PERRIN « Synthesis and Characterization of Cs₂Mo₆X₁₄ (X = Br or I) Hexamolybdenum Cluster Halides : Efficient Mo₆ Cluster Precursors for Solution Chemistry Syntheses » *Z. anorg. allg. Chem.* **631** : 2, (2005), p. 411–416 ISSN : 1521-3749.
DOI : [10.1002/zaac.200400281](https://doi.org/10.1002/zaac.200400281).
- [26] Z.-N. CHEN *et al.* « Chelate Formation around a Hexarhenium Cluster Core by the Diphosphane Ligand Ph₂P(CH₂)₆PPh₂ » *Angew. Chem.* **113** : 1, (2001), p. 245–248 ISSN : 1521-3757.
DOI : [10.1002/1521-3757\(20010105\)113](https://doi.org/10.1002/1521-3757(20010105)113).

- [27] H. D. SELBY, B. K. ROLAND et Z. ZHENG « Ligand-Bridged Oligomeric and Supramolecular Arrays of the Hexanuclear Rhenium Selenide Clusters-Exploratory Synthesis, Structural Characterization, and Property Investigation† » *Acc. Chem. Res.* **36** : 12, (2003), p. 933–944 ISSN : 0001-4842.
DOI : [10.1021/ar020134c](https://doi.org/10.1021/ar020134c).
- [28] S. PERRUCHAS *et al.* « Multielectron Donors Based on TTF-Phosphine and Ferrocene-Phosphine Hybrid Complexes of a Hexarhenium(III) Octahedral Cluster Core » *Inorg. Chem.* **44** : 10, (2005), p. 3459–3465 ISSN : 0020-1669.
DOI : [10.1021/ic0486217](https://doi.org/10.1021/ic0486217).
- [29] B. K. ROLAND *et al.* « Tetrameric arrays of the $[\text{Re}_6(\mu_3\text{-Se})_8]^{2+}$ clusters supported by a porphyrin core : synthesis, characterization, and electrochemical studies : Nouvelles architectures moléculaires construites à partir de nanoclusters métalliques », **8** : 11, (2005), p. 1798–1807 ISSN : 1631-0748.
- [30] J. H. GOLDEN *et al.* « Monodisperse Metal Clusters 10 Angstroms in Diameter in a Polymeric Host : The "Monomer as Solvent" Approach » *Science*, **268** : 5216, (1995), p. 1463–1466 ISSN : 0036-8075, 1095-9203.
DOI : [10.1126/science.268.5216.1463](https://doi.org/10.1126/science.268.5216.1463).
- [31] J. A. JACKSON *et al.* « Efficient Singlet Oxygen Generation from Polymers Derivatized with Hexanuclear Molybdenum Clusters » *Chem. Mater.* **8** : 2, (1996), p. 558–564 ISSN : 0897-4756.
DOI : [10.1021/cm950443f](https://doi.org/10.1021/cm950443f).
- [32] M. A. SHESTOPALOV *et al.* « Self-Assembly of Ambivalent Organic/Inorganic Building Blocks Containing Re_6 Metal Atom Cluster : Formation of a Luminescent Honeycomb, Hollow, Tubular Metal-Organic Framework » *Inorg. Chem.* **48** : 4, (2009), p. 1482–1489 ISSN : 0020-1669.
DOI : [10.1021/ic8018277](https://doi.org/10.1021/ic8018277).
- [33] F. GRASSET *et al.* « Water-in-Oil Microemulsion Preparation and Characterization of $\text{Cs}_2[\text{Mo}_6\text{X}_{14}]\text{@SiO}_2$ Phosphor Nanoparticles Based on Transition Metal Clusters (X = Cl, Br, and I) » *Adv. Mater.* **20** : 1, (2008), p. 143–148 ISSN : 1521-4095.
DOI : [10.1002/adma.200701686](https://doi.org/10.1002/adma.200701686).
- [34] F. GRASSET *et al.* « One-pot synthesis and characterizations of bi-functional phosphor-magnetic @SiO_2 nanoparticles : controlled and structured association of Mo_6 cluster units and $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanocrystals » **39**, (2008), p. 4729 ISSN : 1359-7345, 1364-548X.
DOI : [10.1039/b806919k](https://doi.org/10.1039/b806919k).
- [35] F. GRASSET *et al.* « When "Metal Atom Clusters" Meet ZnO Nanocrystals : A $((\text{n-C}_4\text{H}_9)_4\text{N})_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}\text{@ZnO}$ Hybrid » *Adv. Mater.* **20** : 9, (2008), p. 1710–1715 ISSN : 1521-4095.
DOI : [10.1002/adma.200701845](https://doi.org/10.1002/adma.200701845).

- [36] S. ABABOU-GIRARD *et al.* « Assembly of Hexamolybdenum Metallic Clusters on Silicon Surfaces » *ChemPhysChem*, **8** : 14, (2007), p. 2086–2090 ISSN : 1439-7641.
DOI : [10.1002/cphc.200700499](https://doi.org/10.1002/cphc.200700499).
- [37] Y. MOLARD *et al.* « Red-NIR Luminescent Hybrid Poly(methyl methacrylate) Containing Covalently Linked Octahedral Rhenium Metallic Clusters » *Chem. Eur. J.* **16** : 19, (2010), p. 5613–5619 ISSN : 1521-3765.
DOI : [10.1002/chem.200902131](https://doi.org/10.1002/chem.200902131).
- [38] M. AMELA-CORTES *et al.* « Deep red luminescent hybrid copolymer materials with high transition metal cluster content », **2** : 8, (2014), p. 1545 ISSN : 2050-7526, 2050-7534.
DOI : [10.1039/c3tc31309c](https://doi.org/10.1039/c3tc31309c).
- [39] F. A. COTTON et N. F. CURTIS « Some New Derivatives of the Octa- μ 3-chlorohexamolybdate(II), [Mo₆Cl₈]⁴⁻ Ion » *Inorg. Chem.* **4** : 2, (1965), p. 241–244 ISSN : 0020-1669.
DOI : [10.1021/ic50024a025](https://doi.org/10.1021/ic50024a025).
- [40] K. A. BRYLEV *et al.* « Synthesis and structure of a new octahedral molybdenum thiocyanide cluster complex K₇[Mo₆(μ 3-S)₈(CN)₆].8H₂O » *Russian Chemical Bulletin*, **50** : 7, (2001), p. 1140–1143 ISSN : 1066-5285, 1573-9171.
DOI : [10.1023/A:1014021815570](https://doi.org/10.1023/A:1014021815570).
- [41] S. CORDIER *et al.* « Nanocluster cores (X = Br, I) : From inorganic solid state compounds to hybrids » *Inorganica Chimica Acta* Protagonists in Chemistry : Gerard van Koten, **359** : 6, (2006), p. 1705–1709 ISSN : 0020-1693.
DOI : [10.1016/j.ica.2005.07.044](https://doi.org/10.1016/j.ica.2005.07.044).
- [42] D. MÉRY *et al.* « Mo₆Br₈-Cluster-cored organometallic stars and dendrimers » *Comptes Rendus Chimie* Nouvelles architectures moléculaires construites à partir de nanoclusters métalliques New molecular architectures built from metallic nanoclusters, **8** : 11, (2005), p. 1789–1797 ISSN : 1631-0748.
DOI : [10.1016/j.crci.2005.02.023](https://doi.org/10.1016/j.crci.2005.02.023).
- [43] E. WIEDEMANN « XXIV. On the mechanics of luminosity », **28** : 172, (1889), p. 149–163 ISSN : 1941-5982, 1941-5990.
DOI : [10.1080/14786448908619853](https://doi.org/10.1080/14786448908619853).
- [44] D. G. NOCERA et H. B. GRAY « Electrochemical reduction of molybdenum(II) and tungsten(II) halide cluster ions. Electrogenerated chemiluminescence of tetradecachlorohexamolybdate(II) ion » *J. Am. Chem. Soc.* **106** : 3, (1984), p. 824–825 ISSN : 0002-7863.
DOI : [10.1021/ja00315a079](https://doi.org/10.1021/ja00315a079).
- [45] M. POPE et C. E. SWENBERG *Electronic processes in organic crystals and polymers* Oxford University Press, 1999 1368 p. ISBN : 9780195129632.

- [46] M. A. BALDO *et al.* « Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices » *Nature*, **395** : 6698, (1998), p. 151–154 ISSN : 0028-0836.
DOI : [10.1038/25954](https://doi.org/10.1038/25954).
- [47] M. A. BALDO *et al.* « Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence », **75** : 1, (1999), p. 4–6 ISSN : 0003-6951, 1077-3118.
DOI : [10.1063/1.124258](https://doi.org/10.1063/1.124258).
- [48] J. R. LAKOWICZ *Principles of Fluorescence Spectroscopy* Springer Science & Business Media, 2007 961 p. ISBN : 9780387463124.
- [49] B. VALEUR et M. N. BERBERAN-SANTOS *Molecular Fluorescence : Principles and Applications* John Wiley & Sons, 2013 594 p. ISBN : 9783527650033.
- [50] K. KIRAKCI *et al.* « Unusual Coexistence of Magnetic and Nonmagnetic Mo6 Octahedral Clusters in a Chalcohalide Solid Solution : Synthesis, X-ray Diffraction, EPR, and DFT Investigations of Cs₃Mo₆I₆Ii_{2-x}SeixIa₆ » *Chem. Eur. J.* **13** : 34, (2007), p. 9608–9616 ISSN : 1521-3765.
DOI : [10.1002/chem.200700370](https://doi.org/10.1002/chem.200700370).
- [51] J. C. SHELDON « Polynuclear Complexes of Molybdenum(II) » *Nature*, **184** : 4694, (1959), p. 1210–1213.
DOI : [10.1038/1841210a0](https://doi.org/10.1038/1841210a0).
- [52] J. C. SHELDON « 208. Chloromolybdenum(II) compounds » *J. Chem. Soc.* *0*, (1960), p. 1007–1014 ISSN : 0368-1769.
DOI : [10.1039/JR9600001007](https://doi.org/10.1039/JR9600001007).
- [53] J. C. SHELDON « 76. Bromo- and iodo-molybdenum(II) compounds » *J. Chem. Soc.* *0*, (1962), p. 410–415 ISSN : 0368-1769.
DOI : [10.1039/JR9620000410](https://doi.org/10.1039/JR9620000410).
- [54] R. RAMIREZ-TAGLE et R. ARRATIA-PÉREZ « The luminescent [Mo₆X₈(NCS)₆]₂₋ (X=Cl, Br, I) clusters ? : A computational study based on time-dependent density functional theory including spin-orbit and solvent-polarity effects », **455** : 1, (2008), p. 38–41 ISSN : 00092614.
DOI : [10.1016/j.cplett.2008.02.037](https://doi.org/10.1016/j.cplett.2008.02.037).
- [55] H. HONDA *et al.* « Theoretical study on electronic excitation spectra of Mo and Re cluster complexes : [(Mo₆Cl₈)Cl₆]₂₋ and [(Re₆S₈)Cl₆]₄₋ », **114** : 24, (2001), p. 10791–10797 ISSN : 0021-9606, 1089-7690.
DOI : [10.1063/1.1373425](https://doi.org/10.1063/1.1373425).
- [56] M. N. SOKOLOV *et al.* « Highly luminescent complexes [Mo₆X₈(n-C₃F₇COO)₆]₂₋ (X = Br, I) », **40** : 24, (2011), p. 6375 ISSN : 1477-9226, 1477-9234.
DOI : [10.1039/c1dt10376h](https://doi.org/10.1039/c1dt10376h).

- [57] K. KIRAKCI *et al.* « A Highly Luminescent Hexanuclear Molybdenum Cluster – A Promising Candidate toward Photoactive Materials » *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012** : 19, (2012), p. 3107–3111 ISSN : 1099-0682.
DOI : [10.1002/ejic.201200402](https://doi.org/10.1002/ejic.201200402).
- [58] O. A. ADAMENKO, G. V. LOUKOVA *et al.* « Luminescence of salts and copolymers containing the (MoII₆Cl₈)₄₊ cluster » *Russian Chemical Bulletin*, **51** : 6, (2002), p. 994–997 ISSN : 1066-5285, 1573-9171.
DOI : [10.1023/A:1019609601612](https://doi.org/10.1023/A:1019609601612).
- [59] S. LAMANSKY *et al.* « Highly Phosphorescent Bis-Cyclometalated Iridium Complexes : Synthesis, Photophysical Characterization, and Use in Organic Light Emitting Diodes » *J. Am. Chem. Soc.* **123** : 18, (2001), p. 4304–4312 ISSN : 0002-7863.
DOI : [10.1021/ja003693s](https://doi.org/10.1021/ja003693s).
- [60] Y. ZHOU *et al.* « Isomeric Boron-Fluorine Complexes with Donor-Acceptor Architecture : Strong Solid/Liquid Fluorescence and Large Stokes Shift » *Org. Lett.* **10** : 4, (2008), p. 633–636 ISSN : 1523-7060.
DOI : [10.1021/ol702963w](https://doi.org/10.1021/ol702963w).
- [61] S. JI *et al.* « A Highly Selective OFF-ON Red-Emitting Phosphorescent Thiol Probe with Large Stokes Shift and Long Luminescent Lifetime » *Org. Lett.* **12** : 12, (2010), p. 2876–2879 ISSN : 1523-7060.
DOI : [10.1021/ol100999j](https://doi.org/10.1021/ol100999j).
- [62] J. HENDRIX *Palladium (II) octaethylporphine alpha-isothiocyanate as a phosphorescent label for immunoassays* US Patent 5,464,741 Google Patents, 1995.
- [63] A. KISHIMURA, T. YAMASHITA *et al.* « Phosphorescent Organogels via “Metallophilic” Interactions for Reversible RGB-Color Switching » *J. Am. Chem. Soc.* **127** : 1, (2005), p. 179–183 ISSN : 0002-7863.
DOI : [10.1021/ja0441007](https://doi.org/10.1021/ja0441007).
- [64] C.-H. FAN *et al.* « Host and Dopant Materials for Idealized Deep-Red Organic Electrophosphorescence Devices » *Adv. Mater.* **23** : 26, (2011), p. 2981–2985 ISSN : 1521-4095.
DOI : [10.1002/adma.201100610](https://doi.org/10.1002/adma.201100610).
- [65] Y. SAITO *et al.* « Temperature dependence of the luminescence lifetime of hexanuclear molybdenum(II) chloride cluster. Identification of lower excited triplet sublevels » *J. Phys. Chem.* **89** : 21, (1985), p. 4413–4415 ISSN : 0022-3654.
DOI : [10.1021/j100267a001](https://doi.org/10.1021/j100267a001).
- [66] T. AZUMI *et al.* « Electronic structures of the lower triplet sublevels of hexanuclear molybdenum(II) chloride cluster » *J. Phys. Chem.* **92** : 7, (1988), p. 1715–1721 ISSN : 0022-3654.
DOI : [10.1021/j100318a005](https://doi.org/10.1021/j100318a005).

- [67] H. MIKI *et al.* « Phosphorescence from the triplet spin sublevels of a hexanuclear molybdenum(II) chloride cluster ion, $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$: relative radiative rate constants for emitting sublevels » *J. Phys. Chem.* **96** : 8, (1992), p. 3236–3239 ISSN : 0022-3654.
DOI : [10.1021/j100187a012](https://doi.org/10.1021/j100187a012).
- [68] R. L. JOHNSTON et D. M. P. MINGOS « Molecular orbital calculations relevant to the hypercloso vs. iso-closo controversy in metallaboranes » *Inorg. Chem.* **25** : 18, (1986), p. 3321–3323 ISSN : 0020-1669.
DOI : [10.1021/ic00238a043](https://doi.org/10.1021/ic00238a043).
- [69] J. N. DEMAS et B. A. DEGRAFF « Applications of luminescent transition platinum group metal complexes to sensor technology and molecular probes » *Coordination Chemistry Reviews*, **211** : 1, (2001), p. 317–351 ISSN : 0010-8545.
DOI : [10.1016/S0010-8545\(00\)00278-2](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(00)00278-2).
- [70] R. WEISSLEDER « A clearer vision for in vivo imaging », **19** : 4, (2001), p. 316–317 ISSN : 1087-0156.
DOI : [10.1038/86684](https://doi.org/10.1038/86684).
- [71] W. R. ZIPFEL *et al.* « Live tissue intrinsic emission microscopy using multiphoton-excited native fluorescence and second harmonic generation » *PNAS*, **100** : 12, (2003), p. 7075–7080 ISSN : 0027-8424, 1091-6490.
DOI : [10.1073/pnas.0832308100](https://doi.org/10.1073/pnas.0832308100).
- [72] F. MEINARDI *et al.* « Large-area luminescent solar concentrators based on /‘Stokes-shift-engineered/’ nanocrystals in a mass-polymerized PMMA matrix » *Nat Photon*, **8** : 5, (2014), p. 392–399 ISSN : 1749-4885.
DOI : [10.1038/nphoton.2014.54](https://doi.org/10.1038/nphoton.2014.54).
- [73] A. M. HERMANN « Luminescent solar concentrators—A review » *Solar Energy*, **29** : 4, (1982), p. 323–329 ISSN : 0038-092X.
DOI : [10.1016/0038-092X\(82\)90247-X](https://doi.org/10.1016/0038-092X(82)90247-X).
- [74] Y. ZHAO et R. R. LUNT « Transparent Luminescent Solar Concentrators for Large-Area Solar Windows Enabled by Massive Stokes-Shift Nanocluster Phosphors » *Adv. Energy Mater.* **3** : 9, (2013), p. 1143–1148 ISSN : 1614-6840.
DOI : [10.1002/aenm.201300173](https://doi.org/10.1002/aenm.201300173).
- [75] M. YU *et al.* « Cationic iridium(III) complexes for phosphorescence staining in the cytoplasm of living cells » *Chem. Commun.* **18**, (2008), p. 2115–2117 ISSN : 1364-548X.
DOI : [10.1039/B800939B](https://doi.org/10.1039/B800939B).
- [76] A. de BETTENCOURT-DIAS « Lanthanide-based emitting materials in light-emitting diodes » **22**, (2007), p. 2229 ISSN : 1477-9226, 1477-9234.
DOI : [10.1039/b702341c](https://doi.org/10.1039/b702341c).

- [77] S. I. KLINK *et al.* « Sensitized near-infrared luminescence from polydentate triphenylene-functionalized Nd³⁺, Yb³⁺, and Er³⁺ complexes », **86** : 3, (1999), p. 1181–1185
ISSN : 0021-8979, 1089-7550.
DOI : [10.1063/1.370867](https://doi.org/10.1063/1.370867).
- [78] B. S. HARRISON *et al.* « Near-infrared electroluminescence from conjugated polymer/lanthanide porphyrin blends », **79** : 23, (2001), p. 3770–3772
ISSN : 0003-6951, 1077-3118.
DOI : [10.1063/1.1421413](https://doi.org/10.1063/1.1421413).
- [79] B. S. HARRISON *et al.* « Near-Infrared Photo- and Electroluminescence of Alkoxy-Substituted Poly(p-phenylene) and Nonconjugated Polymer/Lanthanide Tetraphenylporphyrin Blends » *Chem. Mater.* **16** : 15, (2004), p. 2938–2947
ISSN : 0897-4756.
DOI : [10.1021/cm049937f](https://doi.org/10.1021/cm049937f).
- [80] S. V. ELISEEVA et J.-C. G. BÜNZLI « Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences », **39** : 1, (2010), p. 189
ISSN : 0306-0012, 1460-4744.
DOI : [10.1039/b905604c](https://doi.org/10.1039/b905604c).
- [81] C. BOREK *et al.* « Highly Efficient, Near-Infrared Electrophosphorescence from a Pt–Metalloporphyrin Complex » *Angewandte Chemie*, **119** : 7, (2007), p. 1127–1130
ISSN : 1521-3757.
DOI : [10.1002/ange.200604240](https://doi.org/10.1002/ange.200604240).
- [82] « Luminophores » brev. PCT/GB2008/003285 D. W. BRUCE et V. N. KOZHEVNIKOV
Classification internationale C07D253/065, H01L51/30, C07D213/53, H01L51/00, C07F15/00 ; Classification coopérative C07F15/0086 ; Classification européenne C07F15/00N7
2009.
- [83] M. SPENCER *et al.* « Phosphorescent, liquid-crystalline complexes of platinum(II) : influence of the β -diketonate co-ligand on mesomorphism and emission properties » *Dalton Trans.* **41** : 47, (2012), p. 14244–14256
ISSN : 1477-9234.
DOI : [10.1039/C2DT31525D](https://doi.org/10.1039/C2DT31525D).
- [84] K. BINNEMANS « Luminescence of metallomesogens in the liquid crystal state », **19** : 4, (2009), p. 448
ISSN : 0959-9428, 1364-5501.
DOI : [10.1039/b811373d](https://doi.org/10.1039/b811373d).
- [85] B. O. DABBOUSI *et al.* « (CdSe)ZnS Core-Shell Quantum Dots : Synthesis and Characterization of a Size Series of Highly Luminescent Nanocrystallites » *J. Phys. Chem. B*, **101** : 46, (1997), p. 9463–9475
ISSN : 1520-6106.
DOI : [10.1021/jp971091y](https://doi.org/10.1021/jp971091y).
- [86] B. O. DABBOUSI *et al.* « Electroluminescence from CdSe quantum-dot/polymer composites », **66** : 11, (1995), p. 1316–1318
ISSN : 0003-6951, 1077-3118.
DOI : [10.1063/1.113227](https://doi.org/10.1063/1.113227).

- [87] M. NIRMAL *et al.* « Fluorescence intermittency in single cadmium selenide nanocrystals » *Nature*, **383** : 6603, (1996), p. 802–804.
DOI : [10.1038/383802a0](https://doi.org/10.1038/383802a0).
- [88] O. LEHMANN *O. Z. phys. Chem. (Leipzig)* (1889), 462-468.
- [89] P. G. DE GENNES *Scaling Concepts in Polymer Physics* 1979.
- [90] F. REINITZER « Beiträge zur Kenntniss des Cholesterins », **9** : 1, (1888), p. 421–441
ISSN : 0026-9247, 1434-4475.
DOI : [10.1007/BF01516710](https://doi.org/10.1007/BF01516710).
- [91] R. SCHENK « Kristalline Flüssigkeiten » (1905).
- [92] G. FRIEDEL « The mesomorphic states of matter » *Annales de Physique B1* t. 18 1922, p. 273–474.
- [93] H. KELKER et B. SCHEURLE « A Liquid-crystalline (Nematic) Phase with a Particularly Low Solidification Point » *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **8** : 11, (1969), p. 884–885 ISSN : 1521-3773.
DOI : [10.1002/anie.196908841](https://doi.org/10.1002/anie.196908841).
- [94] G. H. HEILMEIER, L. A. ZANONI et L. A. BARTON « DYNAMIC SCATTERING IN NEMATIC LIQUID CRYSTALS », **13** : 1, (1968), p. 46–47 ISSN : 0003-6951, 1077-3118.
DOI : [10.1063/1.1652453](https://doi.org/10.1063/1.1652453).
- [95] S. LASCHAT *et al.* « Discotic Liquid Crystals : From Tailor-Made Synthesis to Plastic Electronics » *Angewandte Chemie International Edition*, **46** : 26, (2007), p. 4832–4887 ISSN : 1521-3773.
DOI : [10.1002/anie.200604203](https://doi.org/10.1002/anie.200604203).
- [96] M. LEHMANN *et al.* « Shape-persistent V-shaped mesogens-formation of nematic phases with biaxial order », **16** : 44, (2006), p. 4326 ISSN : 0959-9428, 1364-5501.
DOI : [10.1039/b605718g](https://doi.org/10.1039/b605718g).
- [97] C. TSCHIRSKE « Development of Structural Complexity by Liquid-Crystal Self-assembly » *Angew. Chem. Int. Ed.* **52** : 34, (2013), p. 8828–8878 ISSN : 1521-3773.
DOI : [10.1002/anie.201300872](https://doi.org/10.1002/anie.201300872).
- [98] P. OSWALD et P. PIERANSKI *Nematic and Cholesteric Liquid Crystals : Concepts and Physical Properties Illustrated by Experiments* CRC Press, 2005 657 p. ISBN : 9780203023013.
- [99] K. J. TOYNE *Thermotropic Liquid Crystals* Chichester : G. W. Gray, 1987.
- [100] C. SANCHEZ *CHIMIE DES MATÉRIAUX HYBRIDES - leçon inaugurale - Chaire de Chimie des matériaux hybrides* 2011.
- [101] B. M. NOVAK « Hybrid Nanocomposite Materials—between inorganic glasses and organic polymers » *Adv. Mater.* **5** : 6, (1993), p. 422–433 ISSN : 1521-4095.
DOI : [10.1002/adma.19930050603](https://doi.org/10.1002/adma.19930050603).

- [102] U. SCHUBERT, N. HUESING et A. LORENZ « Hybrid Inorganic-Organic Materials by Sol-Gel Processing of Organofunctional Metal Alkoxides » *Chem. Mater.* **7** : 11, (1995), p. 2010–2027 ISSN : 0897-4756.
DOI : [10.1021/cm00059a007](https://doi.org/10.1021/cm00059a007).
- [103] C. J. BRINKER et G. W. SCHERER *Sol-gel Science : The Physics and Chemistry of Sol-gel Processing* Gulf Professional Publishing, 1990 928 p. ISBN : 9780121349707.
- [104] C. SANCHEZ *et al.* « Optical Properties of Functional Hybrid Organic–Inorganic Nanocomposites » *Adv. Mater.* **15** : 23, (2003), p. 1969–1994 ISSN : 1521-4095.
DOI : [10.1002/adma.200300389](https://doi.org/10.1002/adma.200300389).
- [105] B. LEBEAU et P. INNOCENZI « Hybrid materials for optics and photonics » *Chem. Soc. Rev.* **40** : 2, (2011), p. 886–906 ISSN : 1460-4744.
DOI : [10.1039/C0CS00106F](https://doi.org/10.1039/C0CS00106F).
- [106] H. K. BISOYI et S. KUMAR « Liquid-crystal nanoscience : an emerging avenue of soft self-assembly », **40** : 1, (2011), p. 306 ISSN : 0306-0012, 1460-4744.
DOI : [10.1039/b901793n](https://doi.org/10.1039/b901793n).
- [107] T. KATO, N. MIZOSHITA et K. KISHIMOTO « Functional Liquid-Crystalline Assemblies : Self-Organized Soft Materials » *Angewandte Chemie International Edition*, **45** : 1, (2006), p. 38–68 ISSN : 1521-3773.
DOI : [10.1002/anie.200501384](https://doi.org/10.1002/anie.200501384).
- [108] T. HEGMANN, H. QI et V. M. MARX « Nanoparticles in Liquid Crystals : Synthesis, Self-Assembly, Defect Formation and Potential Applications » *J Inorg Organomet Polym*, **17** : 3, (2007), p. 483–508 ISSN : 1574-1443, 1574-1451.
DOI : [10.1007/s10904-007-9140-5](https://doi.org/10.1007/s10904-007-9140-5).
- [109] F. HARAGUCHI *et al.* « Reduction of the Threshold Voltages of Nematic Liquid Crystal Electrooptical Devices by Doping Inorganic Nanoparticles » *Jpn. J. Appl. Phys.* **46** : 9, (2007), p. L796 ISSN : 1347-4065.
DOI : [10.1143/JJAP.46.L796](https://doi.org/10.1143/JJAP.46.L796).
- [110] H. JIANG et N. TOSHIMA « Low Driving Voltage of a Liquid Crystal Device Fabricated from 4'-Pentyl-4-biphenylcarbonitrile Doped with Environmentally Friendly ZnO Nanoparticles », **38** : 6, (2009), p. 566–567 ISSN : 1348-0715, 0366-7022.
DOI : [10.1246/cl.2009.566](https://doi.org/10.1246/cl.2009.566).
- [111] H. QI, B. KINKEAD et T. HEGMANN « Unprecedented Dual Alignment Mode and Freedericksz Transition in Planar Nematic Liquid Crystal Cells Doped with Gold Nanoclusters » *Adv. Funct. Mater.* **18** : 2, (2008), p. 212–221 ISSN : 1616-3028.
DOI : [10.1002/adfm.200701327](https://doi.org/10.1002/adfm.200701327).
- [112] S. SALIBA *et al.* « Liquid crystal based on hybrid zinc oxide nanoparticles », **21** : 19, (2011), p. 6821 ISSN : 0959-9428, 1364-5501.
DOI : [10.1039/c1jm10525f](https://doi.org/10.1039/c1jm10525f).

- [113] C. NEAIME *et al.* « Voltage-Driven Photoluminescence Modulation of Liquid-Crystalline Hybridized ZnO Nanoparticles » *Chem. Eur. J.* (2014), n/a–n/a ISSN : 1521-3765.
DOI : [10.1002/chem.201403154](https://doi.org/10.1002/chem.201403154).
- [114] O. CASTANY *et al.* « Tunable semiconductor vertical-cavity surface-emitting laser with an intracavity liquid crystal layer », **98** : 16, (2011), p. 161105 ISSN : 0003-6951, 1077-3118.
DOI : [10.1063/1.3569591](https://doi.org/10.1063/1.3569591).
- [115] D. VORLÄNDER « Verhalten der Salze organischer Säuren beim Schmelzen » *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **43** : 3, (1910), p. 3120–3135 ISSN : 1099-0682.
DOI : [10.1002/cber.19100430373](https://doi.org/10.1002/cber.19100430373).
- [116] A.-M. GIROUD-GODQUIN et P. M. MAITLIS « Metallomesogens : Metal Complexes in Organized Fluid Phases » *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **30** : 4, (1991), p. 375–402 ISSN : 1521-3773.
DOI : [10.1002/anie.199103751](https://doi.org/10.1002/anie.199103751).
- [117] D. W. BRUCE *et al.* « Novel types of ionic thermotropic liquid crystals » *Nature*, **323** : 6091, (1986), p. 791–792.
DOI : [10.1038/323791a0](https://doi.org/10.1038/323791a0).
- [118] A. SANTORO *et al.* « Synthesis, Mesomorphism, and Luminescent Properties of Calamitic 2-Phenylpyridines and Their Complexes with Platinum(II) », **21** : 16, (2009), p. 3871–3882 ISSN : 0897-4756, 1520-5002.
DOI : [10.1021/cm9012156](https://doi.org/10.1021/cm9012156).
- [119] I. M. SAEZ et J. W. GOODBY « Supramolecular Liquid Crystals » *Liquid Crystalline Functional Assemblies and Their Supramolecular Structures* Structure and Bonding 128 2008, p. 1–62 ISBN : 978-3-540-77866-0, 978-3-540-77867-7.
- [120] C. FAUL et M. ANTONIETTI « Ionic Self-Assembly : Facile Synthesis of Supramolecular Materials » *Adv. Mater.* **15** : 9, (2003), p. 673–683 ISSN : 1521-4095.
DOI : [10.1002/adma.200300379](https://doi.org/10.1002/adma.200300379).
- [121] A. S. MOCANU *et al.* « Liquid crystal properties resulting from synergetic effects between non-mesogenic organic molecules and a one nanometre sized octahedral transition metal cluster », **47** : 7, (2011), p. 2056 ISSN : 1359-7345, 1364-548X.
DOI : [10.1039/c0cc05012a](https://doi.org/10.1039/c0cc05012a).
- [122] M. A. CORTES *et al.* « Thermotropic Luminescent Clustomesogen Showing a Nematic Phase : A Combination of Experimental and Molecular Simulation Studies » *Chem. Eur. J.* **20** : 28, (2014), p. 8561–8565 ISSN : 1521-3765.
DOI : [10.1002/chem.201402466](https://doi.org/10.1002/chem.201402466).
- [123] I. M. SAEZ et J. W. GOODBY « Supramolecular liquid crystal dendrimers based on the octasilsesquioxane core », **26** : 7, (1999), p. 1101–1105 ISSN : 0267-8292.
DOI : [10.1080/026782999204462](https://doi.org/10.1080/026782999204462).

- [124] T. CHUARD *et al.* « A liquid-crystalline hexa-adduct of [60]fullerene » *20*, (1999), p. 2103–2104 ISSN : 13597345, 1364548X.
DOI : [10.1039/a905058b](https://doi.org/10.1039/a905058b).
- [125] W. LI *et al.* « A surfactant-encapsulated polyoxometalate complex towards a thermotropic liquid crystal » *30*, (2005), p. 3785 ISSN : 1359-7345, 1364-548X.
DOI : [10.1039/b503550c](https://doi.org/10.1039/b503550c).
- [126] W. LI *et al.* « Tuning Mesophase of Ammonium Amphiphile-Encapsulated Polyoxometalate Complexes through Changing Component Structure » *Chem. Mater.* **20** : *2*, (2008), p. 514–522 ISSN : 0897-4756.
DOI : [10.1021/cm702955j](https://doi.org/10.1021/cm702955j).
- [127] Y. MOLARD *et al.* « Ionically Self-Assembled Clustomesogen with Switchable Magnetic/Luminescence Properties Containing [Re6Se8(CN)6]ⁿ⁻ (n = 3, 4) Anionic Clusters » *Chem. Mater.* **23** : *23*, (2011), p. 5122–5130 ISSN : 0897-4756.
DOI : [10.1021/cm201589d](https://doi.org/10.1021/cm201589d).
- [128] G. DESTRIAU « Scintillations of zinc sulfides with alpha-rays », **33** : (1936), p. 587.
- [129] N. J. HOLONYAK et S. F. BEVACQUA « COHERENT (VISIBLE) LIGHT EMISSION FROM Ga(As_{01-x}P_x) JUNCTIONS », **1** : *4*, (1962), p. 82–83 ISSN : 0003-6951, 1077-3118.
DOI : [10.1063/1.1753706](https://doi.org/10.1063/1.1753706).
- [130] M. POPE, H. P. KALLMANN et P. MAGNANTE « Electroluminescence in Organic Crystals », **38** : *8*, (1963), p. 2042–2043 ISSN : 0021-9606, 1089-7690.
DOI : [10.1063/1.1733929](https://doi.org/10.1063/1.1733929).
- [131] H. SHIRAKAWA *et al.* « Synthesis of electrically conducting organic polymers : halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x » *16*, (1977), p. 578 ISSN : 0022-4936.
DOI : [10.1039/c39770000578](https://doi.org/10.1039/c39770000578).
- [132] C. W. TANG et S. A. VANSLYKE « Organic electroluminescent diodes », **51** : *12*, (1987), p. 913–915 ISSN : 0003-6951, 1077-3118.
DOI : [10.1063/1.98799](https://doi.org/10.1063/1.98799).
- [133] S. SAITO *et al.* « Progress in organic multilayer electroluminescent devices » t. 1910 1993, p. 212–221.
DOI : [10.1117/12.151148](https://doi.org/10.1117/12.151148).
- [134] Y. HAMADA *et al.* « Blue-Light-Emitting Organic Electroluminescent Devices with Oxadiazole Dimer Dyes as an Emitter » *Jpn. J. Appl. Phys.* **31** : *6*, (1992), p. 1812 ISSN : 1347-4065.
DOI : [10.1143/JJAP.31.1812](https://doi.org/10.1143/JJAP.31.1812).
- [135] J. H. BURROUGHES *et al.* « Light-emitting diodes based on conjugated polymers », **347** : *6293*, (1990), p. 539–541.

- [136] R. H. FRIEND *et al.* « Electroluminescence in conjugated polymers » *Nature*, **397** : 6715, (1999), p. 121–128 ISSN : 0028-0836.
DOI : [10.1038/16393](https://doi.org/10.1038/16393).
- [137] P. DYREKLEV *et al.* « Polarized electroluminescence from an oriented substituted polythiophene in a light emitting diode » *Adv. Mater.* **7** : 1, (1995), p. 43–45 ISSN : 1521-4095.
DOI : [10.1002/adma.19950070108](https://doi.org/10.1002/adma.19950070108).
- [138] M. D. EVERAARS, A. T. M. MARCELIS *et al.* « Molecular ordering in Langmuir-Blodgett films of triple chained ammonium amphiphiles containing mesogenic moieties » *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, **102** : (1995), p. 117–126 ISSN : 0927-7757.
DOI : [10.1016/0927-7757\(95\)03251-8](https://doi.org/10.1016/0927-7757(95)03251-8).
- [139] F. CAMEREL, M. ANTONIETTI *et al.* « Organized Nanostructured Complexes of Inorganic Clusters and Surfactants That Exhibit Thermal Solid-State Transformations » *Chem. Eur. J.* **9** : 10, (2003), p. 2160–2166 ISSN : 1521-3765.
DOI : [10.1002/chem.200204528](https://doi.org/10.1002/chem.200204528).
- [140] M. D. EVERAARS, A. T. M. MARCELIS *et al.* « Aggregation behavior of double-chained ammonium amphiphiles containing (cyanobiphenyl)oxy units » *Langmuir*, **9** : 8, (1993), p. 1986–1989 ISSN : 0743-7463.
DOI : [10.1021/la00032a015](https://doi.org/10.1021/la00032a015).
- [141] V. PERCEC *et al.* « Molecular engineering of liquid-crystal polymers by living polymerization. 3. Influence of molecular weight on the phase transitions of poly{8-[(4-cyano-4'-biphenyl)oxy]octyl vinyl ether} and of poly{6-[4-cyano-4'-biphenyl)oxy]hexyl vinyl ether} » *Macromolecules*, **24** : 5, (1991), p. 1017–1024 ISSN : 0024-9297.
DOI : [10.1021/ma00005a008](https://doi.org/10.1021/ma00005a008).
- [142] J.-M. LEHN « Supramolecular Chemistry—Scope and Perspectives Molecules, Supermolecules, and Molecular Devices (Nobel Lecture) » *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** : 1, (1988), p. 89–112 ISSN : 1521-3773.
DOI : [10.1002/anie.198800891](https://doi.org/10.1002/anie.198800891).
- [143] C. F. J. FAUL *et al.* « Facile Synthesis of Optically Functional, Highly Organized Nanostructures : Dye–Surfactant Complexes » *Chem. Eur. J.* **8** : 12, (2002), p. 2764–2768 ISSN : 1521-3765.
DOI : [10.1002/1521-3765](https://doi.org/10.1002/1521-3765).
- [144] F. CAMEREL *et al.* « Ionic Self-Assembly of Ammonium-Based Amphiphiles and Negatively Charged Bodipy and Porphyrin Luminophores » *Chem. Eur. J.* **13** : 8, (2007), p. 2189–2200 ISSN : 1521-3765.
DOI : [10.1002/chem.200601475](https://doi.org/10.1002/chem.200601475).

- [145] J.-H. OLIVIER *et al.* « Ionic Liquid Crystals Formed by Self-Assembly around an Anionic Anthracene Core » *Chem. Eur. J.* **15** : 33, (2009), p. 8163–8174 ISSN : 1521-3765.
DOI : [10.1002/chem.200900721](https://doi.org/10.1002/chem.200900721).
- [146] F. CAMEREL *et al.* « Solution-Processable Liquid Crystals of Luminescent Aluminum(8-Hydroxyquinoline-5-sulfonato) Complexes » *Adv. Mater.* **20** : 18, (2008), p. 3462–3467 ISSN : 1521-4095.
DOI : [10.1002/adma.200800059](https://doi.org/10.1002/adma.200800059).
- [147] M. AMELA-CORTES *et al.* « Hexacyano octahedral metallic clusters as versatile building blocks in the design of extended polymeric framework and clustomesogens » *J. Mater. Chem. C* (2014) ISSN : 2050-7534.
DOI : [10.1039/C4TC02098G](https://doi.org/10.1039/C4TC02098G).
- [148] T. CARDINAELS *et al.* « Design of High Coordination Number Metallomesogens by Decoupling of the Complex-Forming and Mesogenic Groups : Nematic and Lamello-Columnar Mesophases » *Chem. Mater.* **17** : 26, (2005), p. 6589–6598 ISSN : 0897-4756.
DOI : [10.1021/cm0513177](https://doi.org/10.1021/cm0513177).
- [149] M. HIRD « Fluorinated liquid crystals – properties and applications » *Chem. Soc. Rev.* **36** : 12, (5 nov. 2007), p. 2070–2095 ISSN : 1460-4744.
DOI : [10.1039/B610738A](https://doi.org/10.1039/B610738A).
- [150] D. W. BRUCE *et al.* « Mesomorphic complexes of silver trifluoromethanesulfonate and silver dodecylsulfate with 2- and 3-fluoro-4-alkoxy-4'-stilbazoles » *J. Mater. Chem.* **4** : 3, (1994), p. 479–486 ISSN : 1364-5501.
DOI : [10.1039/JM9940400479](https://doi.org/10.1039/JM9940400479).
- [151] J. L. SERRANO *Metallomesogens : Synthesis, Properties, and Applications* John Wiley & Sons, 2008 521 p. ISBN : 9783527615087.
- [152] N. J. THOMPSON, J. W. GOODBY *et al.* « Liquid Crystalline Polymesomorphism in Copper(II) Complexes of β -Diketones : The Effect of the Position of a Polar Substituent », **214** : 1, (1992), p. 81–95 ISSN : 1058-725X.
DOI : [10.1080/10587259208037283](https://doi.org/10.1080/10587259208037283).
- [153] L. OUAHAB *et al.* « Preparation, crystal structure and spectroscopic characterization of the first organic donor-hexanuclear halide cluster hybrid : (TMTTF)₂Mo₆Cl₁₄ » *Materials Research Bulletin*, **21** : 10, (1986), p. 1223–1230 ISSN : 0025-5408.
DOI : [10.1016/0025-5408\(86\)90051-6](https://doi.org/10.1016/0025-5408(86)90051-6).
- [154] W. PREETZ *et al.* « Darstellung, Kristallstruktur und spektroskopische Eigenschaften der Clusteranionen [(Mo₆Br₈i)X₆a]₂- mit X_a = F, Cl, Br, I », **620** : 2, (fév. 1994), p. 234–246 ISSN : 0044-2313, 1521-3749.
DOI : [10.1002/zaac.19946200207](https://doi.org/10.1002/zaac.19946200207).

- [155] P. BRÜCKNER, W. PREETZ et M. PÜNJER « Darstellung, Kristallstrukturen, NMR-, Schwingungsspektren und Normalkoordinatenanalyse der Clusteranionen [(Mo₆I₈)Y₆a]₂, Ya = F, Cl, Br, I » *Z. anorg. allg. Chem.* **623** : 1, (1997), p. 8–17 ISSN : 1521-3749.
DOI : [10.1002/zaac.19976230103](https://doi.org/10.1002/zaac.19976230103).
- [156] F. W. KOKNAT *et al.* « Convenient synthesis of the hexanuclear molybdenum(II) halides Mo₆Cl₁₂ and Mo₆Br₁₂·2H₂O » *Inorganic and Nuclear Chemistry Letters*, **16** : 5, (1980), p. 307–310 ISSN : 0020-1650.
DOI : [10.1016/0020-1650\(80\)80066-3](https://doi.org/10.1016/0020-1650(80)80066-3).
- [157] H. E. GOTTLIEB, V. KOTLYAR et A. NUDELMAN « NMR Chemical Shifts of Common Laboratory Solvents as Trace Impurities » *J. Org. Chem.* **62** : 21, (1997), p. 7512–7515 ISSN : 1520-6904.
- [158] E. TERAZZI *et al.* « Supramolecular Organization and Magnetic Properties of Mesogen-Hybridized Mixed-Valent Manganese Single Molecule Magnets [Mn^{III}8Mn^{IV}4O₁₂(L_{x,y,z}-CB)₁₆(H₂O)₄] » *J. Am. Chem. Soc.* **135** : 7, (2013), p. 2708–2722 ISSN : 0002-7863.
DOI : [10.1021/ja311190a](https://doi.org/10.1021/ja311190a).
- [159] B. DONNIO et D. GUILLON « Liquid Crystalline Dendrimers and Polypedes » *Supramolecular Polymers Polymeric Betains Oligomers Advances in Polymer Science* 201 2006, p. 45–155 ISBN : 978-3-540-31923-8, 978-3-540-31924-5.
- [160] K. BINNEMANS et C. GÖRLLER-WALRAND « Lanthanide-containing liquid crystals and surfactants » *Chem. Rev.* **102** : 6, (2002), p. 2303–2346 ISSN : 0009-2665.
- [161] C. TSCHERSKE « Fluorinated Liquid Crystals : Design of Soft Nanostructures and Increased Complexity of Self-Assembly by Perfluorinated Segments » *Liquid Crystals Topics in Current Chemistry* 318 2012, p. 1–108 ISBN : 978-3-642-27590-6, 978-3-642-27591-3.
- [162] B. DONNIO *et al.* « Dendronized Ferromagnetic Gold Nanoparticles Self-Organized in a Thermotropic Cubic Phase » *Adv. Mater.* **19** : 21, (2007), p. 3534–3539 ISSN : 1521-4095.
DOI : [10.1002/adma.200701252](https://doi.org/10.1002/adma.200701252).
- [163] K. V. AXENOV et S. LASCHAT « Thermotropic Ionic Liquid Crystals », **4** : 1, (2011), p. 206–259.
DOI : [10.3390/ma4010206](https://doi.org/10.3390/ma4010206).
- [164] K. BINNEMANS « Ionic Liquid Crystals », **105** : 11, (2005), p. 4148–4204 ISSN : 0009-2665, 1520-6890.
DOI : [10.1021/cr0400919](https://doi.org/10.1021/cr0400919).
- [165] S. YAZAKI, M. FUNAHASHI et T. KATO « An electrochromic nanostructured liquid crystal consisting of pi-conjugated and ionic moieties » *J. Am. Chem. Soc.* **130** : 40, (2008), p. 13206–13207 ISSN : 1520-5126.
DOI : [10.1021/ja805339q](https://doi.org/10.1021/ja805339q).

- [166] P. H. J. KOUWER et T. M. SWAGER « Synthesis and Mesomorphic Properties of Rigid-Core Ionic Liquid Crystals » *J. Am. Chem. Soc.* **129** : 45, (2007), p. 14042–14052 ISSN : 0002-7863.
DOI : [10.1021/ja075651a](https://doi.org/10.1021/ja075651a).
- [167] M. YOSHIO *et al.* « One-dimensional ion-conductive polymer films : alignment and fixation of ionic channels formed by self-organization of polymerizable columnar liquid crystals » *J. Am. Chem. Soc.* **128** : 16, (2006), p. 5570–5577 ISSN : 0002-7863.
DOI : [10.1021/ja0606935](https://doi.org/10.1021/ja0606935).
- [168] H. SHIMURA *et al.* « Noncovalent Approach to One-Dimensional Ion Conductors : Enhancement of Ionic Conductivities in Nanostructured Columnar Liquid Crystals » *J. Am. Chem. Soc.* **130** : 5, (2008), p. 1759–1765 ISSN : 0002-7863.
DOI : [10.1021/ja0775220](https://doi.org/10.1021/ja0775220).
- [169] D. W. BRUCE *et al.* « Polymorphic Ionic Mesogens of Silver(I) : Ionic Materials Exhibiting a Thermotropic Cubic Mesophase », **206** : 1, (1991), p. 79–92 ISSN : 1056-8816.
DOI : [10.1080/00268949108037720](https://doi.org/10.1080/00268949108037720).
- [170] K. GOOSSENS *et al.* « Imidazolium Ionic Liquid Crystals with Pendant Mesogenic Groups » *Chem. Mater.* **20** : 1, (2008), p. 157–168 ISSN : 0897-4756.
DOI : [10.1021/cm702321c](https://doi.org/10.1021/cm702321c).
- [171] W. LI *et al.* « Branched quaternary ammonium amphiphiles : nematic ionic liquid crystals near room temperature » *Chem. Commun. (Camb.)* **35**, (2009), p. 5269–5271 ISSN : 1364-548X.
DOI : [10.1039/b909605a](https://doi.org/10.1039/b909605a).
- [172] N. KITAMURA *et al.* « Temperature Dependent Emission of Hexarhenium(III) Clusters $[\text{Re}_6(\mu_3\text{-S})_8\text{X}_6]_4^-$ (X = Cl-, Br-, and I-) : Analysis by Four Excited Triplet-State Sublevels » *Inorg. Chem.* **44** : 18, (2005), p. 6308–6313 ISSN : 0020-1669.
DOI : [10.1021/ic050855i](https://doi.org/10.1021/ic050855i).
- [173] S. SUAREZ *et al.* « Luminescence-detected phase transitions in lanthanide-containing liquid crystals » **11**, (2003), p. 1226 ISSN : 1359-7345, 1364-548X.
DOI : [10.1039/b302438e](https://doi.org/10.1039/b302438e).
- [174] K. KIRAKCI *et al.* « A comparative study of the redox and excited state properties of $(\text{nBu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{X}_{14}]$ and $(\text{nBu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{X}_8(\text{CF}_3\text{COO})_6]$ (X = Cl, Br, or I) » *Dalton Trans.* **42** : 19, (2013), p. 7224–7232 ISSN : 1477-9234.
DOI : [10.1039/c3dt32863e](https://doi.org/10.1039/c3dt32863e).
- [175] L. F. SZCZEPURA, J. A. EDWARDS et D. L. CEDEÑO « Luminescent Properties of Hexanuclear Molybdenum(II) Chloride Clusters Containing Thiolate Ligands » *J. Clust. Sci.* **20** : 1, (2009), p. 105–112 ISSN : 1040-7278, 1572-8862.
DOI : [10.1007/s10876-008-0214-5](https://doi.org/10.1007/s10876-008-0214-5).

- [176] L. M. ROBINSON *et al.* « Effect of Coordination Environment on the Electronic Structure and Properties of Mo₆-Based Systems : A Density Functional Treatment » *Inorg. Chem.* **34** : 22, (1995), p. 5588–5596 ISSN : 0020-1669.
DOI : [10.1021/ic00126a032](https://doi.org/10.1021/ic00126a032).
- [177] R. RAMIREZ-TAGLE et R. ARRATIA-PÉREZ « Electronic structure and molecular properties of the [Mo₆X₈L₆]²⁻; X = Cl, Br, I; L = F, Cl, Br, I clusters » *Chemical Physics Letters*, **460** : 4, (2008), p. 438–441 ISSN : 0009-2614.
DOI : [10.1016/j.cplett.2008.06.035](https://doi.org/10.1016/j.cplett.2008.06.035).
- [178] L. E. ROY et T. HUGHBANKS « Electronic Transitions in [Re₆S₈X₆]⁴⁻ (X = Cl, Br, I) : Results from Time-Dependent Density Functional Theory and Solid-State Calculations » *Inorg. Chem.* **45** : 20, (2006), p. 8273–8282 ISSN : 0020-1669.
DOI : [10.1021/ic061061m](https://doi.org/10.1021/ic061061m).
- [179] T. GRAY « Divergent Electronic Structures of Isoelectronic Metalloclusters : Tungsten(II) Halides and Rhenium(III) Chalcogenide Halides » *Chem. Eur. J.* **15** : 11, (2009), p. 2581–2593 ISSN : 1521-3765.
DOI : [10.1002/chem.200800152](https://doi.org/10.1002/chem.200800152).
- [180] M. W. GEIS et T. M. LYSZCZARZ « 30 to 50 ns liquid-crystal optical switches. », **18** : 18, (2010), p. 18886–93 ISSN : 1094-4087.
DOI : [10.1364/OE.18.018886](https://doi.org/10.1364/OE.18.018886).
- [181] G. W. GRAY « NEW SYNTHESSES.THE LIQUID CRYSTAL PROPERTIES OF SOME NEW MESOGENS », **36** : (C1 1975), p. C1 ISSN : 0449-1947.
DOI : [10.1051/jphyscol:1975157](https://doi.org/10.1051/jphyscol:1975157).
- [182] B. DELOCHE *et al.* « DEUTERON MAGNETIC RESONANCE STUDY OF MOLECULAR ORDER IN TBBA », **36** : (C1 1975) ISSN : 0449-1947.
DOI : [10.1051/jphyscol:1975103](https://doi.org/10.1051/jphyscol:1975103).
- [183] L. BEDJAOUI *et al.* « Preferential solvation of the eutectic mixture of liquid crystals E7 in a polysiloxane » *Polymer*, **45** : 19, (2004), p. 6555–6560 ISSN : 0032-3861.
DOI : [10.1016/j.polymer.2004.07.050](https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.07.050).
- [184] D NWABUNMA et T KYU « Phase behavior, photopolymerization, and morphology development in mixtures of eutectic nematic liquid crystal and photocurable monomer » *Polymer*, **42** : 2, (2001), p. 801–806 ISSN : 0032-3861.
DOI : [10.1016/S0032-3861\(00\)00368-2](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00368-2).
- [185] J. LI *et al.* « Refractive-index matching between liquid crystals and photopolymers », **13** : 12, (2005), p. 1017–1026 ISSN : 1938-3657.
DOI : [10.1889/1.2150371](https://doi.org/10.1889/1.2150371).

- [186] M. DRAPER *et al.* « Self-Assembly and Shape Morphology of Liquid Crystalline Gold Metamaterials » *Adv. Funct. Mater.* **21** : 7, (2011), p. 1260–1278 ISSN : 1616-3028.
DOI : [10.1002/adfm.201001606](https://doi.org/10.1002/adfm.201001606).
- [187] K. BINNEMANS et D. MOORS « Narrow band photoluminescence of europium-doped liquid crystals », **12** : 12, (2002), p. 3374–3376 ISSN : 09599428, 13645501.
DOI : [10.1039/b206810a](https://doi.org/10.1039/b206810a).
- [188] H. QI et T. HEGMANN « Formation of periodic stripe patterns in nematic liquid crystals doped with functionalized gold nanoparticles » *J. Mater. Chem.* **16** : 43, (2006), p. 4197–4205 ISSN : 1364-5501.
DOI : [10.1039/B611501B](https://doi.org/10.1039/B611501B).
- [189] A. RAPINI et M. PAPOULAR « DISTORSION D'UNE LAMELLE NÉMATIQUE SOUS CHAMP MAGNÉTIQUE CONDITIONS D'ANCRAGE AUX PAROIS », **30** : (C4 1969) ISSN : 0449-1947.
DOI : [10.1051/jphyscol:1969413](https://doi.org/10.1051/jphyscol:1969413).
- [190] P. DE Gennes et J PROST « The Physics of Liquid Crystals » *Clarendon Press, Oxford* (1974).
- [191] J. COGNARD *Alignment of nematic liquid crystals and their mixtures* Gordon et Breach Science Publishers, 1982 92 p. ISBN : 9780677059051.
- [192] F. M. LESLIE « Some constitutive equations for liquid crystals » *Arch. Rational Mech. Anal.* **28** : 4, (1968), p. 265–283 ISSN : 0003-9527, 1432-0673.
DOI : [10.1007/BF00251810](https://doi.org/10.1007/BF00251810).
- [193] J. L. de Bougrenet de la TOCNAYE et L. DUPONT « Complex amplitude modulation by use of liquid-crystal spatial light modulators » *Appl. Opt.* **36** : 8, (1997), p. 1730–1741.
DOI : [10.1364/AO.36.001730](https://doi.org/10.1364/AO.36.001730).
- [194] S. VARGHESE *et al.* « Microrubbing technique to produce high pretilt multidomain liquid crystal alignment », **85** : 2, (2004), p. 230–232 ISSN : 0003-6951.
DOI : [10.1063/1.1773375](https://doi.org/10.1063/1.1773375).
- [195] V. G. CHIGRINOV, V. M. KOZENKOV et H.-S. KWOK *Photoalignment of Liquid Crystalline Materials : Physics and Applications* John Wiley & Sons, 2008 250 p. ISBN : 9780470751794.
- [196] C. HILSUM « Flat-panel electronic displays : a triumph of physics, chemistry and engineering » *Phil. Trans. R. Soc. A*, **368** : 1914, (2010), p. 1027–1082 ISSN : 1364-503X, 1471-2962.
DOI : [10.1098/rsta.2009.0247](https://doi.org/10.1098/rsta.2009.0247).

- [197] X. TONG *et al.* « Fluorescent Liquid-Crystal Gels with Electrically Switchable Photoluminescence » *Adv. Funct. Mater.* **16** : 14, (2006), p. 1799–1804 ISSN : 1616-3028. DOI : [10.1002/adfm.200500868](https://doi.org/10.1002/adfm.200500868).
- [198] J. SHINAR *Organic Light-Emitting Devices : A Survey* Springer Science & Business Media, 2004 334 p. ISBN : 9780387953434.
- [199] H. ISHII *et al.* « Energy Level Alignment and Interfacial Electronic Structures at Organic/Metal and Organic/Organic Interfaces » *Adv. Mater.* **11** : 8, (1999), p. 605–625 ISSN : 1521-4095. DOI : [10.1002/\(SICI\)1521-4095\(199906\)11:8<605::AID-ADMA605>3.0.CO;2-Q](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(199906)11:8<605::AID-ADMA605>3.0.CO;2-Q).
- [200] W. R. SALANECK, S. STAFSTROM *et al.* J. L. BRÉDAS *Conjugated Polymer Surfaces and Interfaces : Electronic and Chemical Structure of Interfaces for Polymer Light Emitting Devices* Cambridge University Press, 2003 174 p. ISBN : 9780521544108.
- [201] Y. HIROSE *et al.* « Chemistry and electronic properties of metal-organic semiconductor interfaces : Al, Ti, In, Sn, Ag, and Au on PTCDA » *Phys. Rev. B*, **54** : 19, (1996), p. 13748–13758. DOI : [10.1103/PhysRevB.54.13748](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.13748).
- [202] H. BETHE, **43** : 12, (1942).
- [203] E. TUTIŠ, M.-N. BUSSAC *et al.* L. ZUPPIROLI « Image force effects at contacts in organic light-emitting diodes », **75** : 24, (1999), p. 3880–3882 ISSN : 0003-6951, 1077-3118. DOI : [10.1063/1.125487](https://doi.org/10.1063/1.125487).
- [204] N. NEKRAŠAS *et al.* « Ultrafast Bimolecular Recombination in Nanocrystalline Hydrogenated Silicon » *Acta Physica Polonica A*, **107** : (2005), p. 373 ISSN : 0587-4246.
- [205] M. REMMERS *et al.* « The Optical, Electronic, and Electroluminescent Properties of Novel Poly(p-phenylene)-Related Polymers » *Macromolecules*, **29** : 23, (1996), p. 7432–7445 ISSN : 0024-9297. DOI : [10.1021/ma960599g](https://doi.org/10.1021/ma960599g).
- [206] Y. Q. LI *et al.* « Bright White-Light-Emitting Device from Ternary Nanocrystal Composites » *Adv. Mater.* **18** : 19, (2006), p. 2545–2548 ISSN : 1521-4095. DOI : [10.1002/adma.200600181](https://doi.org/10.1002/adma.200600181).
- [207] P. L. BURN, S.-C. LO *et al.* I. D. W. SAMUEL « The Development of Light-Emitting Dendrimers for Displays » *Adv. Mater.* **19** : 13, (2007), p. 1675–1688 ISSN : 1521-4095. DOI : [10.1002/adma.200601592](https://doi.org/10.1002/adma.200601592).
- [208] W.-S. HUANG *et al.* « Highly branched green phosphorescent tris-cyclometalated iridium(III) complexes for solution-processed organic light-emitting diodes » *Organic Electronics*, **10** : 4, (2009), p. 594–606 ISSN : 1566-1199. DOI : [10.1016/j.orgel.2009.02.022](https://doi.org/10.1016/j.orgel.2009.02.022).

- [209] G. WANTZ *et al.* « Correlation between the Indium Tin Oxide morphology and the performances of polymer light-emitting diodes » *Thin Solid Films*, **485** : 1, (2005), p. 247–251 ISSN : 0040-6090.
DOI : [10.1016/j.tsf.2005.03.022](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.03.022).
- [210] D. TROADEC *et al.* « Organic light-emitting diodes based on multilayer structures » *Synthetic Metals* Molecular photonics : from macroscopic to nanoscopic applications, **124** : 1, (2001), p. 49–51 ISSN : 0379-6779.
DOI : [10.1016/S0379-6779\(01\)00420-9](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(01)00420-9).
- [211] M. MASON *et al.* « Interfacial chemistry of Alq3 and LiF with reactive metals », **89** : 5, (2001), p. 2756–2765 ISSN : 0021-8979.
DOI : [10.1063/1.1324681](https://doi.org/10.1063/1.1324681).
- [212] D. R. BAIGENT *et al.* « Conjugated polymer light-emitting diodes on silicon substrates », **65** : 21, (1994), p. 2636–2638 ISSN : 0003-6951, 1077-3118.
DOI : [10.1063/1.112587](https://doi.org/10.1063/1.112587).
- [213] R. CASTRO-RODRIGUEZ *et al.* « Effect of indium tin oxide substrate roughness on the morphology, structural and optical properties of CdS thin films » *Applied Surface Science*, **161** : 3, (2000), p. 340–346 ISSN : 0169-4332.
DOI : [10.1016/S0169-4332\(99\)00574-7](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(99)00574-7).
- [214] Y.-H. TAK *et al.* « Criteria for ITO (indium–tin–oxide) thin film as the bottom electrode of an organic light emitting diode » *Thin Solid Films* Proceedings of the 2nd International Symposium on Transparent Oxide Thin Films for Electronics and Optics, **411** : 1, (2002), p. 12–16 ISSN : 0040-6090.
DOI : [10.1016/S0040-6090\(02\)00165-7](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(02)00165-7).
- [215] L.-M. DO *et al.* « The initial state of dark spots in degradation of polymer lighting-emitting diodes » *Synthetic Metals*, **111–112** : (2000), p. 249–251 ISSN : 0379-6779.
DOI : [10.1016/S0379-6779\(99\)00374-4](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(99)00374-4).
- [216] M. G. MASON *et al.* « Characterization of treated indium–tin–oxide surfaces used in electroluminescent devices », **86** : 3, (1999), p. 1688–1692 ISSN : 0021-8979, 1089-7550.
DOI : [10.1063/1.370948](https://doi.org/10.1063/1.370948).
- [217] C. C. WU *et al.* « Surface modification of indium tin oxide by plasma treatment : An effective method to improve the efficiency, brightness, and reliability of organic light emitting devices », **70** : 11, (1997), p. 1348–1350 ISSN : 0003-6951, 1077-3118.
DOI : [10.1063/1.118575](https://doi.org/10.1063/1.118575).
- [218] B. CHOI, H. YOON et H. H. LEE « Surface treatment of indium tin oxide by SF6 plasma for organic light-emitting diodes », **76** : 4, (2000), p. 412–414 ISSN : 0003-6951, 1077-3118.
DOI : [10.1063/1.125771](https://doi.org/10.1063/1.125771).

- [219] S. K. SO *et al.* « Surface preparation and characterization of indium tin oxide substrates for organic electroluminescent devices » *Applied Physics A* (1999), p. 447–450.
- [220] P. VACCA *et al.* « The Relation between the Electrical, Chemical, and Morphological Properties of Indium-Tin Oxide Layers and Double-Layer Light-Emitting Diode Performance » *J. Phys. Chem. C*, **111** : 46, (2007), p. 17404–17408 ISSN : 1932-7447.
DOI : [10.1021/jp0744376](https://doi.org/10.1021/jp0744376).
- [221] F NÜESCH *et al.* « Chemical potential shifts at organic device electrodes induced by grafted monolayers » *Chemical Physics Letters*, **288** : 5, (1998), p. 861–867 ISSN : 0009-2614.
DOI : [10.1016/S0009-2614\(98\)00350-9](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(98)00350-9).
- [222] S. A. V. SLYKE, C. H. CHEN et C. W. TANG « Organic electroluminescent devices with improved stability », **69** : 15, (1996), p. 2160–2162 ISSN : 0003-6951, 1077-3118.
DOI : [10.1063/1.117151](https://doi.org/10.1063/1.117151).
- [223] S. M. TADAYYON *et al.* « CuPc buffer layer role in OLED performance : a study of the interfacial band energies » *Organic Electronics*, **5** : 4, (2004), p. 157–166 ISSN : 1566-1199.
DOI : [10.1016/j.orgel.2003.10.001](https://doi.org/10.1016/j.orgel.2003.10.001).
- [224] S. A. CARTER *et al.* « Polymeric anodes for improved polymer light-emitting diode performance », **70** : 16, (1997), p. 2067–2069 ISSN : 0003-6951, 1077-3118.
DOI : [10.1063/1.118953](https://doi.org/10.1063/1.118953).
- [225] J. S. KIM *et al.* « Indium–tin oxide treatments for single- and double-layer polymeric light-emitting diodes : The relation between the anode physical, chemical, and morphological properties and the device performance », **84** : 12, (1998), p. 6859–6870 ISSN : 0021-8979, 1089-7550.
DOI : [10.1063/1.368981](https://doi.org/10.1063/1.368981).
- [226] M. H. CHOO, J. H. KIM et S. IM « Hole transport in amorphous-crystalline-mixed and amorphous pentacene thin-film transistors », **81** : 24, (2002), p. 4640–4642 ISSN : 0003-6951, 1077-3118.
DOI : [10.1063/1.1527993](https://doi.org/10.1063/1.1527993).
- [227] D. KIM *et al.* « Low temperature deposition of ITO thin films by ion beam sputtering » *Thin Solid Films International Conference on Metallurgic Coatings and Thin Films*, **377–378** : (2000), p. 81–86 ISSN : 0040-6090.
DOI : [10.1016/S0040-6090\(00\)01388-2](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(00)01388-2).
- [228] J.-H. BAE *et al.* « Transparent, Low Resistance, and Flexible Amorphous ZnO-Doped In₂O₃ Anode Grown on a PES Substrate » *J. Electrochem. Soc.* **154** : 3, (2007), J81–J85 ISSN : 0013-4651, 1945-7111.
DOI : [10.1149/1.2426800](https://doi.org/10.1149/1.2426800).

- [229] I. DIERKING *Textures of Liquid Crystals* John Wiley & Sons, 6 mar. 2006 233 p.
ISBN : 9783527605279.
- [230] S. NORVEZ *Lesson : Liquid crystals and flat panel displays* 2014.

Résumé

Les clustomésogènes sont une nouvelle classe de cristaux liquides hybrides multifonctionnels découverts dans l'équipe CSM de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes en 2008. Ils sont constitués d'un cœur inorganique - des clusters de métaux de transition - auquel sont associés, de manière covalente ou électrostatique, des ligands organiques pro-mésogéniques. Ces matériaux hybrides associent les propriétés d'auto-assemblage des cristaux liquides aux propriétés intrinsèques des clusters métalliques. Le présent travail s'articule autour de clustomésogènes contenant des clusters octaédriques de molybdène, phosphorescents dans le rouge-proche infra-rouge, et aux rendements quantiques compris entre 10% et 50%. Ils sont synthétisés par approche ionique en vue de leur intégration dans des dispositifs optiques. La démarche consiste à rationaliser les relations structures-propriétés afin de contrôler l'arrangement des clustomésogènes à l'échelle nanométrique. Nous créons ainsi des états nématiques sur de larges gammes de température. Le transfert de ces systèmes dans des cellules électro-optiques est renforcé par leur miscibilité dans un certain nombre de cristaux liquides commerciaux. La nature et la concentration de ces derniers permet l'ajustement des températures de fonctionnement et le contrôle de la viscosité de l'état cristal-liquide. Nous montrons qu'il est possible de faire commuter l'intensité de photoluminescence des clustomésogènes de 50% par l'application d'un champ alternatif à la manière des systèmes d'affichage. L'intégration au sein de diodes électroluminescentes constitue le dernier volet de ce travail. La maîtrise de leur structure permet d'envisager leur potentiel dans des dispositifs d'éclairage. L'ensemble de ces études ouvre la voie aux clustomésogènes de molybdène comme alternative réaliste aux émetteurs inorganiques rouges actuels.

Abstract

Clustomesogens are a new class of hybrid liquid crystals developed since 2008 in our laboratory. They are a combination of an inorganic core, namely transition metal clusters, linked with promesogenic organic ligands through covalent or electrostatic interactions. These hybrid materials associate liquid crystals self-assembling abilities to the metallic clusters intrinsic properties. This work present octahedral molybdenum cluster based clustomesogens, emitting, through phosphorence mechanisms, in the deep red area and exhibiting 10% to 50% quantum efficiency. These materials are produced via an ionic approach by replacing the alkali cations of the ternary solid state compounds with tailored promesogenic organic ones. The ambition of this work is to rationalize the structures-properties relationship to control, at the nanometric scale, the clustomesogens organization. This approach allows us to observe nematic liquid crystalline phases over a wide range of temperatures. As these compounds are miscible with commercial nematic liquid crystals, we could envision their use as emissive species in the design of electroswitchable luminescent liquid crystal cells. By changing the type and concentration of commercial liquid crystals, we could adjust the operating temperature range as well as the viscosity of the mixture. We also establish that it is possible to modulate the clustomesogens' photoluminescence by 50% by applying an alternative electric field, as in display devices. In the last part of this work, we study the integration of clustomesogens as the emissive species into electroluminescent diodes. Being able to control their structure should allow their use in lighting devices. These works pave the way for using Molybdenum clustomesogens as an alternative to inorganic compounds presently used as red light emitters.