



Nanoparticules organiques à base d Hexaarylbiimidazoles : caractérisation et propriétés photochromes

Bruno Debus

► To cite this version:

Bruno Debus. Nanoparticules organiques à base d Hexaarylbiimidazoles : caractérisation et propriétés photochromes. Chimie théorique et/ou physique. Université Lille1 - Sciences et Technologies 2013. Français. NNT: . tel-01581889

HAL Id: tel-01581889

<https://hal.science/tel-01581889>

Submitted on 5 Sep 2017

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.

Copyright

Université de Lille 1 – Sciences et Technologies

Ecole Doctorale de Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

Thèse de Doctorat

En vue d'obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Lille 1

Discipline :

Optique, Lasers, Physico-Chimie et Atmosphère

Bruno DEBUS

Nanoparticules organiques à base d'Hexaarylbiimidazoles :
Caractérisation et propriétés photochromes

Soutenue le 6 décembre 2013 devant le jury :

Rapporteurs

Anna DE JUAN

Professeur, Université de Barcelone

Rachel MEALLET RENAULT

Maitre de Conférences, ENS Cachan

Examineurs

Hiroshi MIYASAKA

Professeur, Université d'Osaka

Cyril RUCKEBUSCH (Directeur de thèse)

Professeur, Université de Lille 1

Michel SLIWA (Co-encadrant)

Chargé de recherche, Université Lille 1

Patrice WOISEL

Professeur, Université de Lille 1

Remerciements

Les travaux réalisés au cours de cette thèse ont été effectués au Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman à l'Université des Sciences et Technologies de Lille 1 (LASIR, UMR 8516, CNRS). Mes remerciements vont dans un premier temps au directeur du laboratoire, Monsieur Guy BUNTINX pour son accueil au sein de son unité. De même, je remercie vivement Monsieur Olivier POIZAT pour m'avoir intégré dans son équipe « *Photoréactivité et dynamique en phase condensée* ». Je souhaite d'autre part, remercier les différents organismes qui ont financé cette thèse à savoir la région Nord-Pas-de-Calais et le Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS). Mes remerciements vont également à l'Ecole Doctorale Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement (ED SMRE) pour sa participation financière me permettant de prendre part à différents congrès.

Je tiens à exprimer ma plus profonde gratitude envers mes encadrants de thèse Cyril RUCKEBUSCH et Michel SLIWA pour avoir cru en moi et m'avoir fait confiance tout au long de ces trois années de thèse. Durant cette période j'ai grandement apprécié leur disponibilité à n'importe quelle heure du jour (et parfois de la nuit), leur enthousiasme communicatif ainsi que leur infinie patience. De même, je suis redevable de leur bonne humeur et de leur sens de l'humour qui m'ont permis de dédramatiser plusieurs situations et de faire de cette thèse un moment inoubliable. Je remercie en particulier Cyril de m'avoir initié au monde de la recherche durant ma dernière année d'école d'ingénieur à POLYTECH Lille ainsi que pour m'avoir inculqué les bases de la chimiométrie. Sa rigueur scientifique et son expertise dans ce domaine sont des modèles du genre que j'aimerais développer dans ma future carrière de recherche académique. J'exprime également mes plus sincères remerciements à Michel pour son entrain débordant (parfois excessif !!) ainsi que pour m'avoir fait partager son amour pour la Science. Je rends ici hommage à sa persévérance, sa clairvoyance, son ingéniosité ainsi qu'à ses talents cachés de MacGyver. Merci mille fois pour les mails à 22h, 2h, 3h et 5h du matin (j'en oublie sûrement), si souvent riches d'enseignements. Même si je n'ai pas choisi de poursuivre ma carrière dans le monde de la photochimie, ce fut pour moi un réel plaisir d'avoir appris les bases de cette science qui lui est si chère. Je le remercie également pour m'avoir fait découvrir le mode de vie (et de travail) japonais au grè de plusieurs voyages enrichissants. En particulier, ma « maîtrise » des toilettes à nettoyage à

Remerciements

l'eau tiède et de la console attenante à 10 boutons (choix difficile...) restera à jamais un moment inoubliable.

Que Mesdames Anna de JUAN, Professeur au Département de Chimie Analytique de l'Université de Barcelone et Rachel MEALLET RENAULT, Directrice adjointe du Département de Chimie de l'Ecole Normale Supérieure de Cachan, trouvent ici l'expression de ma gratitude pour l'intérêt qu'elles ont porté à la lecture de mon manuscrit de thèse et pour m'avoir fait l'honneur de le juger. De même, je remercie fortement monsieur Patrice WOISEL, Professeur au laboratoire d'Unité Matériaux Et Transformation (UMET) de l'université de Lille 1, pour m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse. J'adresse également tous mes remerciements au Professeur Hiroshi MIYASAKA, du Département de Chimie de l'université d'OSAKA, pour avoir accepté d'être dans mon jury de thèse en qualité de professeur invité.

Je suis particulièrement reconnaissant envers les Professeurs Jiro ABE et Hiroshi MIYASAKA pour m'avoir accueilli chaleureusement à plusieurs reprises au sein de leur laboratoire respectif. Je leur suis redevable d'avoir mis en œuvre les conditions nécessaires au bon déroulement de ma recherche à la fois en moyens humains et instrumentaux. Je tiens également à souligner leur générosité ainsi que leur amour communicatif envers la culture japonaise. De même, je ne peux passer sous silence la contribution de messieurs Yukihide ISHIBASHI, Saito HISAYUKI et Tetsuro KATAYAMA pour leur apport en spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde. Je les remercie chaleureusement pour leur disponibilité ainsi que pour leur infinie patience pour les réglages optiques. Je voudrais finalement adresser mes plus sincères remerciements à l'ensemble des membres permanents et non permanents que j'ai eu l'occasion de croiser au cours de mes différents séjours (Hatano, Mutoh, Yamaguchi, Wada san, Ito san, Nagasawa san, ...). J'ai grandement apprécié leur sens inné de l'accueil et de la convivialité qui m'ont laissé un souvenir impérissable.

Je suis également reconnaissant à messieurs Ketaro NAKATANI et Rémi METIVIER de l'Ecole Normale Supérieure de Cachan pour leur soutien constant au cours de mes trois années de thèse. Je remercie tout particulièrement Jonathan PIARD pour m'avoir enseigné les bases de la synthèse de nanoparticules organiques par photofragmentation laser. Ce fut pour moi un réel plaisir de partager avec lui quelques bons moments lors de mon premier séjour au Japon. Je lui suis en outre reconnaissant de m'avoir laissé un exemplaire de sa thèse, que je considère comme un modèle du genre.

Remerciements

Je tiens à saluer l'ensemble de l'équipe pédagogique avec laquelle j'ai eu la chance d'interagir au cours de mon monitorat. Que madame Laëtitia DELCOURT ainsi que messieurs Marc RIBAUCCOUR, Jean-Luc PAUGAM et Long CHENG reçoivent ici l'expression de ma profonde gratitude. J'adresse également une mention spéciale à Pauline DELCROIX pour m'avoir supporté durant de nombreuses heures de TP ainsi que pour nos nombreux « craquages » incontrôlés tel que « *l'équation des états dégénérés anharmoniques des enseignants de TP à pression constante* ». Je suis également reconnaissant envers monsieur Jean-Sébastien GIRARDON (UCCS), monsieur Jöel LYSKAWA (UMET) ainsi que madame Aurélie MALFAIT (UMET) pour leur aide dans les mesures en DLS.

J'adresse ma profonde gratitude à madame Maylis ORIO pour sa collaboration aux calculs de chimie quantique ainsi que pour ses relectures multiples de mon manuscrit de thèse. Je remercie également Marie CHÖEL pour ses compétences en microscopie électronique à balayage ainsi que pour son œil affuté, rompu à l'exploration d'échantillons colloïdaux capricieux.

Je salue également l'ensemble des membres du LASIR qui ont suivi de près ou de loin mon travail de recherche. Pour le prix de la meilleur ambiance, les nominés sont : Mathieu HUREAU, pour nos multiples orgies publiques toujours bruyantes et souvent douloureuses, Julien DUBOIS (dit « *Robby* »), pour ses compétences en spectroscopie femtosecondes ainsi que sa personnalité aux multiples facettes qui nous a valu de nombreux fous rires, Alexandre LEGRAND pour nos fréquentes soirées BPC (Bière – Pizza – Catch), Jeremy GAILLARD (dit « *Chouchou* ») pour ses aptitudes en informatique et son humour décapant, Perrine COL (« dit *Pepette* ») pour avoir organisé un réseau clandestin de distribution de bonbons contre la libération de ma balle de tennis, Abdenacer IDRISSE (dit « *le Parrain* ») pour m'avoir montré que plonger nu dans une piscine en plein congrès n'avait rien d'impossible. Outre ces bons moments, je remercie vivement Jean-Pierre VERWAERDE et Pascal WINDELS pour leur savoir-faire ainsi que pour avoir su prêter une oreille attentive à la mise en œuvre de mes montages expérimentaux souvent farfelus. Je suis également reconnaissant à messieurs Mateuz REBARZ, Stéphane ALOÏSE et Olivier DEVOS ainsi qu'à madame Stéphanie DELBAERE pour leurs compétences scientifiques de même que pour leur bonne humeur et leur support constant jusque dans les plus sombres moments du processus de rédaction. Je voudrais également adresser un grand merci à l'ensemble des personnes que j'ai pu côtoyer au laboratoire au cours de ma thèse et auprès de qui j'ai appris énormément sur le plan humain et scientifique. Je pense notamment aux membres du groupe de Heavy-trash-death-melodic metal les « *Multivariate Guys (MGs)* », Rafael VITALE (chanteur) dont j'ai eu l'honneur de co-encadrer le stage de M2, Franco ALLEGRI (producteur - agent) pour sa philosophie et pour m'avoir rendu accros aux TIC-TAC, ainsi

Remerciements

que monsieur Dimitri KIRSANOV (guitare, chant guttural) pour son interprétation magistrale du « *un ticket P2 s'il vous plait* » et bien d'autres encore ayant contribué à l'ambiance collégiale (Isabelle, Cécile, Brigitte, Marie-Josée, Bogdan, Myriam, Maya, Adriana, Thomas, Fatima, Farisa, Carla, Romain, Silvère, Stéphanie, Emilie, Vincent...).

Je voudrais adresser une mention toute particulière à messieurs Nicolas MOUTON et Marc OFFROY pour avoir été mes mentors au cours de mes premiers pas au laboratoire en qualité d'étudiant de master. Je suis reconnaissant des conseils avisés que Marc a su me prodiguer et qui m'ont permis de mieux appréhender la thèse. De même, je remercie vivement Nicolas de m'avoir initié à la percussion brésilienne pour ainsi révéler mon côté « artistique ». Je voudrai finalement saluer Farah KAWTHARANI (dit « *Mummy* ») qui a eu la lourde tâche de partager mon bureau et de supporter mes nombreux « craquages ». J'ai sans doute pris 2 kg durant cette période mais ce fut pour moi un réel plaisir d'échanger sur nos différentes cultures autour de succulents gâteaux libanais.

Enfin, je voudrai adresser un grand merci à tous ceux qui m'ont suivi durant ces trois ans. Je pense en particulier à l'ensemble de mes proches pour leur continuel soutien, à mes parents, ma sœur, mon beau-frère et surtout à ma filleule de 3 ans qui n'a pas son pareil pour canaliser mon attention.

« On ne risque pas d'échouer dans la vie si on ne tente rien »

Gregory HOUSE

Sommaire

INTRODUCTION.....	13
CHAPITRE 1	20
1.1 PHOTOCROMISME : DEFINITION ET GENERALITES	20
1.1.1 Avant propos – rappel historique.....	20
1.1.2 Généralités.....	22
1.1.2.1 Définition	22
1.1.2.2 Caractérisation du photochromisme	23
1.1.2.3 Exemples d'applications	24
1.1.3 Différentes familles de molécules organiques photochromes	25
1.1.3.1 Principales familles	25
1.1.3.2 Cas particulier des photochromes de type T.....	26
1.2 MATERIAUX ORGANIQUES PHOTOCROMES	28
1.2.1 Problématique du passage à l'état solide – vers les nanomatériaux	28
1.2.2 Nanoparticules organiques photochromes.....	31
1.2.2.1 Synthèse	31
1.2.2.2 Propriétés	33
1.3 LA FAMILLE DES HEXAARYLBIIMIDAZOLES.....	37
1.3.1 Introduction	37
1.3.2 Etude des Hexaarylbiimidazoles non pontés	38
1.3.2.1 Synthèse – structure et propriétés.....	38
1.3.2.2 Cas particulier du composé o-Cl-HABI.....	40
1.3.3 Etude des Hexaarylbiimidazoles pontés	41
1.4 OBJECTIFS DE LA THESE ET DEMARCHE SCIENTIFIQUE.....	45
CHAPITRE 2	62
2.1 RESOLUTION MCR-ALS EN SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION TRANSITOIRE FEMTOSECONDE.....	62
2.1.1 Introduction	62
2.1.2 Description bilinéaire des données	63
2.1.3 MCR-ALS : approche méthodologique	65
2.1.3.1 Rang chimique / mathématique – estimations initiales	66
2.1.3.2 Contraintes	67
2.1.4 Modélisation multi-expériences	68
2.1.5 Contraintes cinétiques	69

2.2 DEVIATIONS AU MODELE BILINEAIRE.....	72
2.2.1 Introduction	72
2.2.2 Déviations au modèle bilinéaire en chimie analytique	73
2.2.3 Spécificités des données spectrocinétiques femtosecondes	75
2.2.4 Gestion des déviations au modèle bilinéaire	78
2.2.5 Problématique des données des spectroscopies ultrarapides	80
2.3 CARACTERISTIQUES ET MODELISATION DES PROCESSUS DE RELAXATION VIBRATIONNELLE.....	81
2.3.1 Introduction	81
2.3.2 Caractéristiques des processus de relaxation vibrationnelle.....	81
2.3.3 Modélisation paramétrique des signaux de relaxation vibrationnelle	83
2.3.4 Processus de relaxation vibrationnelle pure	84
2.3.5 Simulations de données spectrocinétiques non bilinéaires	85
2.3.6 Prise en compte de déviations au modèle bilinéaire	87
2.4 RESULTATS ET DISCUSSION.....	92
2.4.1 Analyse des données simulées	92
2.4.1.1 Etudes préliminaires	92
2.4.1.2 Modèles HS-MCR à contrainte partielle	94
2.4.2 Application aux cas du composé photochrome SAOMe.....	98
2.4.2.1 Introduction - Modèle réactionnel	98
2.4.2.2 Données expérimentales - spectres transitoires	99
2.4.2.3 Etudes préliminaires	100
2.4.2.4 Modèles HS-MCR à contrainte partielle	102
2.4.2.5 Conclusion.....	104
2.5 CONCLUSION.....	105
CHAPITRE 3	112
3.1 INTRODUCTION	112
3.2 ETUDE DES FORMES DIMERES ET BIRADICALAIRES	115
3.2.1 Spectre / structure du dimère	115
3.2.2 Biradical « stable »	118
3.2.2.1 Etude du spectre de la forme biradicalaire stable en solution	118
3.2.2.2 Caractérisation du temps de demi-vie du radical – effet du solvant	121
3.3 ETUDE DU MECANISME DE FORMATION DU BIRADICAL PAR SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION TRANSITOIRE FEMTOSECONDE	124
3.3.1 Cas du composé DPI.....	124
3.3.1.1 Mesures expérimentales dans le domaine UV - visible	124
3.3.1.2 Etude de la dynamique du biradical à l'échelle sub-picoseconde	126
3.3.1.3 Résolution des données spectrocinétiques dans le domaine UV - visible	127

3.3.1.4 Mesures expérimentales dans le domaine IR	131
3.3.1.5 Calculs de chimie théorique.....	133
3.3.1.6 Photodynamique de photodissociation de DPI	135
3.3.2 Cas du composé TMDPI	140
3.3.2.1 Mesures expérimentales.....	140
3.3.2.2 Etude de la photodynamique de photodissociation.....	143
3.3.3 Conclusion sur l'étude du mécanisme de photodissociation pour les HABIs pontés	146
CHAPITRE 4	152
4.1 SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE NANOPARTICULES PHOTOCHROMES A BASE D'HABIS PONTES	152
4.1.1 Introduction	152
4.1.2 Synthèse par photofragmentation laser – mise en œuvre expérimentale.....	153
4.1.3 Synthèse par réprécipitation – mise en œuvre expérimentale	156
4.1.4 Caractérisation des nanoparticules de TMDPI par spectroscopie UV - visible	156
4.1.5 Caractérisation structurale des nanoparticules de TMDPI : DLS / MEB	159
4.1.6 Effet de taille des nanoparticules sur les propriétés spectroscopiques.....	162
4.2 ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS PHOTOPHYSIQUES DES NANOPARTICULES PAR SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION TRANSITOIRE NANOSECONDE	164
4.2.1 Retour thermique des nanoparticules synthétisées par photofragmentation	164
4.2.2 Retour thermique des nanoparticules synthétisées par réprécipitation.....	170
4.2.3 Retour thermique de la poudre polycristalline	171
4.2.4 Estimation du rendement quantique de photo-conversion des nanoparticules....	175
4.2.5 Bilan	176
4.3 ÉTUDE DE LA DYNAMIQUE DE FORMATION DES BIRADICAUX DE NANOPARTICULES A BASES D'HABIS PONTES.....	179
4.3.1 Evolution des spectres d'absorption transitoire femtoseconde	179
4.3.2 Etude cinétique des signaux d'absorption transitoire femtoseconde	180
4.3.3 Conclusion sur la photodynamique de la formation des biradicaux de nanoparticules organiques de TMDPI	183
CONCLUSION GÉNÉRALE	189
ANNEXES	197

Abréviations et notations

Liste des abréviations

ACN : Acétonitrile

HABIs : *Hexaarylbiimidazoles*

DPI : *pseudogem-bisDPI[2.2]PC*

TMDPI : *pseudogem-bisTMDPI[2.2]PC*

SA : *Salicylidène aniline*

SAOMe : *N-(2-methoxybenzylidene)aniline*

PNA : *Para-nitroaniline*

CG : Chromatographie en phase gaz

MCR : *Multivariate Curve Resolution*

MCR-ALS : *Multivariate Curve Resolution – Alternating Least Square*

HS-MCR : *Hard – and Soft-Multivariate Curve Resolution*

ACP : Analyse en Composantes Principales

LOF : *Lack Of Fit*

SVD : *Singular Value Decomposition*

EFA : *Evolving Factor Analysis*

SIMPLISMA : *SIMPLe to use Interactive Self-Modeling Algorithm*

NGLM : Algorithme de Newton-Gauss / Levenberg-Marquardt

DFT : Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

TD-DFT : Théorie de la Fonctionnelle de la Densité Dépendante du Temps

UV : Ultraviolet

IR : Infrarouge

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire

DTW : *Dynamic Time Warping*

COW : *Correlation Optimized Warping*

COShift : *Correlation Optimized Shifting*

BPA : *Bilinear Peak Alignment*

SFA : *Shift Factor Analysis*

PARAFAC2 : *PARAllel FACtor analysis2*

DADS : *Decay Associated Difference Spectra*

GVD : *Group Velocity Dispersion*

IVR : *Intermolecular Vibrational Redistribution*

VR : *Vibrational Relaxation*

BI : Analyse par intégration

AN : *Acceptor Number*

CMC : Concentration Micellaire Critique

MEB : Microscopie Electronique à Balayage

DLS : Technique de la diffusion dynamique de la lumière

FROG : *Frequency-Resolved Optical Gating*

Liste des notations

ϕ : Rendement quantique de photochromisme

S_0 : Etat fondamental (électronique)

Δ : Retour thermique

k : Constante de réaction

$\tau_{1/2}$: Temps de demi-vie

τ : Temps caractéristique

ΔA : Variation d'absorbance

D : Matrice des données spectrocinétiques

C : Matrice des profils cinétiques

c_i : Élément de la matrice C

S^T : Matrice des profils spectraux

s_i^T : Élément de la matrice S

σ : Résistivité de l'eau millipore

$\Delta H^\ddagger$: Enthalpie d'activation

$\Delta S^\ddagger$: Entropie d'activation

$\Delta G^\ddagger$: Barrière d'énergie libre

T : Paramètre d'asymétrie

ΔT : Variation d'asymétrie

$\omega_{1/2}$: Largeur à mi hauteur du profil Gaussien (FWHM)

$\Delta\omega_{1/2}$: Variation de la largeur du profil Gaussien

A_0 : Amplitude du profil Gaussien

λ : Longueur d'onde

θ : Angle entre deux groupements chimiques

d : Distance entre deux groupements chimiques

A_i : Coefficient pré-exponentiel

χ^2 : *Chi-squared*

Introduction

La croissance toujours plus rapide des technologies de l'information et des communications repose sur la conception de nouveaux systèmes moléculaires à très haute performance. Le développement de tels systèmes est un enjeu majeur, notamment pour le traitement rapide et le stockage de données ou dans le domaine de l'imagerie haute résolution. Cela nécessite la mise en œuvre de matériaux aux propriétés modulables contrôlables répondant instantanément à un stimulus externe avec une résolution spatiale nanométrique.

Les systèmes photo-commutables, tels que les photochromes organiques de type T, possèdent les fonctionnalités requises pour la conception de systèmes moléculaires optiques de très haute performance en lunetterie et en imagerie vidéo haute fréquence. En effet, ces photochromes semblent très prometteurs du fait de leur réponse rapide à la lumière (contrôle à distance en quelques centaines de femtoseconde), de leur retour spontané modulable (en l'absence de stimulus) ainsi que de leur grande sensibilité à différents stimuli (lumière, électrique, pression...). Néanmoins, la gamme de molécules utilisables pour ce type d'applications reste restreinte. En effet, la mise en œuvre de ces molécules au sein de matériaux s'accompagne généralement d'une dégradation des propriétés photochromes, et donc d'une perte d'efficacité du système. L'intérêt se porte à l'heure actuelle sur la recherche de nouveaux photochromes de type T dont la structure permettrait de conserver les propriétés moléculaires de commutation ultra-rapide (femtoseconde) et de retour spontané rapide (milliseconde) à l'état solide.

Parmi les différentes molécules d'intérêt, les Hexaarylbiimidazoles (HABIs) offrent des perspectives intéressantes. Pour cette famille, les propriétés photochromes peuvent être réversiblement commutées par le biais de différents stimuli externes parmi lesquels la température, la pression ainsi que l'absorption d'un rayonnement lumineux. De même, l'existence d'un rendement quantique de photo-conversion proche de l'unité confère à ces systèmes une très haute efficacité à la fois en solution et en phase solide. Par ailleurs, la substitution de groupes

fonctionnels par ingénierie moléculaire permet une modulation efficace du temps de retour thermique qui peut prendre des valeurs allant de quelques centaines de microsecondes à quelques minutes. De cette manière, la synthèse de nouveaux matériaux aux propriétés moléculaires possédant un retour thermique rapide modulable peut être envisagée en utilisant les HABIs comme brique élémentaire. La synthèse et la modulation du retour thermique de plusieurs dérivés d'HABIs sont remarquablement documentées dans la littérature. L'intérêt de cette famille de photochromes a notamment été souligné pour des applications en imagerie de fluorescence haute résolution ou en holographie dynamique en utilisant des HABIs pontés qui permettent d'avoir un retour thermique rapide de quelques millisecondes. Cependant, la photodissociation (rupture d'une liaison C–N), sur laquelle repose le photochromisme des HABIs pontés, n'est encore que partiellement caractérisée. La connaissance de ce processus complexe associé à la génération de l'espèce colorée est un point clé vers le développement de nouveaux dérivés à base d'HABIs. Celle-ci pouvant conduire au développement de matériaux photochromes innovants en contrôlant et en optimisant les performances de ces systèmes par ingénierie moléculaire. A ce titre, l'étude et la caractérisation du mécanisme des HABIs pontés constitue un des objectifs de ce travail de thèse.

La conservation des propriétés photochromes à l'échelle du matériau solide est actuellement un axe de recherche privilégié. En effet, les systèmes polycristallins sont généralement peu efficaces du fait de la faible pénétration de la lumière et de la rigidité de l'environnement. Cela conduit souvent à la perte des propriétés de photo-commutation rapide (aller et retour). Dans ces conditions, d'autres approches doivent être explorées parmi lesquelles la réduction de la taille de ces microcristaux jusqu'à une échelle nanométrique en considérant des nanoparticules organiques. Plusieurs études ont notamment montré que cette approche s'avère tout à fait prometteuse pour la conservation, mais également pour la modulation, des propriétés moléculaires photochromes des nanoparticules (pénétration de la lumière et rigidité de surface plus faible). Néanmoins, les premiers résultats de la littérature sur les nanoparticules organiques de photochromes de type T conduisent, comme pour l'état solide massif (polymère ou cristaux), à une augmentation du temps de retour thermique ce qui empêche leur utilisation. De plus, bien que la photodynamique de ces « nano-objets » (ou nanoparticules) soit généralement connue pour des

systèmes métalliques ou inorganiques tels que les *quantum dots*, aucune étude n'a été rapportée à notre connaissance aux échelles femtosecondes dans le cas de nanoparticules organiques. Dans ce but, nous proposons dans cette thèse de synthétiser et de caractériser pour la première fois des nanoparticules organiques à base d'HABIs. Deux molécules représentatives de cette famille seront tout particulièrement étudiées.

La synthèse des nanoparticules sera réalisée par photofragmentation et par réprécipitation, des méthodes simples de préparation de nanoparticules organiques. La caractérisation des mécanismes photo-induits des molécules en solution ainsi que sous forme de nanoparticules en solution colloïdale sera notamment effectuée par spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde UV – visible - IR. Cette méthode, basée sur le principe de la stroboscopie, permet d'observer l'évolution spectrale et temporelle des espèces transitoires mises en jeu lorsque la molécule est portée à l'état excité. Une attention particulière sera portée à l'analyse des données résolues en temps obtenues par cette technique. Au-delà de la méthode d'analyse globale, généralement employée pour ce type de données, nous proposons dans cette thèse d'appliquer des méthodes d'analyse originales, dites de résolution de courbes multivariée. Dans ce but, des adaptations sont nécessaires afin de pouvoir prendre en considération la spécificité de certaines données des spectroscopies temps courts telles que la relaxation vibrationnelle. En effet, nous verrons que la photodissociation des HABIs pontés implique des relaxations vibrationnelles.

Ce manuscrit s'articule autour de quatre chapitres, complétés par 5 annexes. Le premier chapitre propose de s'intéresser à l'état de l'art des connaissances actuelles sur les molécules photochromes possédant un retour thermique rapide ainsi qu'à leur intégration au sein de matériaux fonctionnels. Les propriétés et les applications des nanoparticules organiques seront également passées en revue. Une étude bibliographique critique des travaux menés sur les HABIs sera proposée. Cette étude permettra notamment d'identifier les zones d'ombre concernant le mécanisme réactionnel en solution et au sein des nanoparticules.

Le second chapitre, plutôt méthodologique, sera dédié aux développements effectués pour permettre la modélisation multivariée des évolutions spectrales ultra-rapides continues, telles que celles liées à la relaxation vibrationnelle. Les bases de

cette méthode seront rappelées et la problématique des données transitoires femtoseconde sera expliquée. L'approche proposée sera mise en œuvre sur des données simulées de complexité croissante puis sera finalement appliquée à des données expérimentales.

Le troisième chapitre présente l'ensemble des expériences qui ont été réalisées pour la caractérisation du mécanisme réactionnel des HABIs pontés en solution. Les différentes études ont été menées par spectroscopie stationnaire ainsi que par diverses techniques résolues en temps dont la spectroscopie d'absorption transitoire aux échelles nanoseconde et femtoseconde. De même, les outils développés et présentés dans le chapitre précédent seront utilisés pour faciliter l'interprétation des espèces transitoires mises en jeu. A l'issue de ce chapitre, un mécanisme général décrivant la photodynamique des HABIs pontés en solution sera proposé.

Le dernier chapitre sera finalement consacré à la synthèse, à l'étude et à la caractérisation des propriétés des nanoparticules organiques à base d'HABIs pontés. Sur la base des résultats obtenus en solution, et en utilisant des techniques spectroscopiques analogues, nous montrerons que le retour thermique est conservé et significativement accéléré à l'échelle du nanomatériau. La singularité des spectres transitoires comparés à ceux mesurés en solution et à l'état polycristalin, nous conduira à proposer un mécanisme basé sur une conformation différente des molécules au sein de la nanoparticule et un effet coopératif. Nous verrons notamment que ce changement de géométrie du dimère dépend de la méthode de synthèse employée. Ces résultats prometteurs permettent de considérer une nouvelle approche dans la fabrication de nanomatériaux organiques fonctionnels possédant un retour thermique rapide.

Cette thèse s'inscrit dans le cadre d'un cofinancement région Nord-Pas-de-Calais / CNRS pour une durée de 3 ans. Ce projet de recherche fait partie intégrante d'un programme international SAKURA entre le ministère français des affaires étrangères et la société japonaise de la promotion de la science (*Japan Society for the Promotion of Science* - JSPS) et d'un programme de recherche conjoint de recherche (CNRS-JSPS). Ces programmes ont permis de financer plusieurs séjours de recherche (1 semaine à l'université de Tokyo et 5 semaines à l'université

d'Osaka). Cette thèse s'est également déroulée dans le cadre d'un projet international de coopération scientifique (PICS) entre le laboratoire et le Conseil Supérieur d'Investigation Scientifique de Barcelone (CSIS – *Consejo Superior de Investigaciones Cientificas*).

Les travaux exposés dans cette thèse ont donné lieu à une publication parue et deux articles sont actuellement en préparation. Les résultats ont été exposés lors de trois communications orales dans des congrès nationaux et par le biais de six posters dans des congrès internationaux.

Chapitre 1

Nanoparticules organiques de photochromes rapides

Chapitre 1

Nanoparticules organiques de photochromes rapides

Le développement de nouveaux nanomatériaux organiques photo-commutables est à la base de nombreuses technologies de pointe en optique et en photonique, ainsi qu'en imagerie optique telle qu'en microscopie de fluorescence haute résolution. Une photo-commutation rapide (aller et retour) permet même d'envisager des applications en imagerie rapide et en vidéo en temps réel. Malgré l'intérêt grandissant pour ces nanomatériaux organiques (bio-compatibles), la difficulté de conserver les propriétés moléculaires de photo-commutations, combinée à la méconnaissance de la dynamique des processus photo-induits, limite leurs applications. De nouvelles molécules photochromes à base d'Hexaarylbiimidazoles ont récemment attiré l'attention. Elles permettent de commuter rapidement la couleur et sont caractérisées par un retour thermique s'effectuant en une dizaine de millisecondes (photochrome rapide de type T). De plus, la photo-commutation rapide d'autres propriétés physico-chimiques telles que la fluorescence, l'état de spin ou encore la chiralité est possible. La synthèse et la caractérisation de nanoparticules de ces nouvelles molécules ont donc été entreprises au cours de cette thèse. Ce premier chapitre sera consacré à la présentation exhaustive des connaissances disponibles sur les photochromes de type T caractérisés par un retour thermique rapide, sur la synthèse de nanoparticules organiques photochromes et sur leurs propriétés.

1.1 Photochromisme : définition et généralités

1.1.1 Avant propos – rappel historique

Le phénomène de photochromisme (du grec *phos* signifiant lumière et *chroma* signifiant couleur) fut pour la première fois observé par Fritzsche en 1867 qui décrit la décoloration d'une solution orange de tétracène à la lumière du soleil, puis son retour à la forme colorée dans l'obscurité [1]. Plus tard (1876), Meer nota le changement de couleur du jaune vers le rouge d'un sel de potassium de dinitroéthane cristallin sous éclaircissement [2]. Il fallut cependant attendre 1899 avec les travaux de Markwald pour établir la première

véritable description des propriétés photochromes d'un composé organique (le 2,3,4,4-tétrachloronaphtalène-1(4H)-one).

Jusqu'à la moitié du 20^{ème} siècle, un nombre limité de travaux furent publiés dans ce domaine, l'intérêt de la communauté scientifique portant d'avantage sur l'étude de ces phénomènes d'un point de vue pratique et descriptif [3-9]. Au début des années 1950, l'avènement de nouvelles techniques spectroscopiques telles que la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN), l'infrarouge (IR) ou encore la cristallographie par diffraction à rayons X a entraîné un net essor de l'intérêt porté à l'étude mécanistique du photochromisme. De nouvelles molécules organiques (anils, fulgides, hydrazones, etc.) et inorganiques (oxydes, composés cuivrés, etc.) ont alors été synthétisées et leurs mécanismes caractérisés [10-14]. On notera notamment les travaux de Hirschberg *et al.* portant sur les premiers spiropyranes et bianthrone [15]. Au cours des années 1970 - 80, la maturité des systèmes photochromes inorganiques conduisit à leur commercialisation sous forme de verres à transmission variable principalement employés dans le domaine de la lunetterie [16]. Dans le même temps, le développement des photopolymères organiques permit l'émergence des premières applications en stockage de données, parmi lesquelles le processus de micro-image photochrome [17]. L'utilisation des photochromes organiques resta toutefois relativement limitée comparativement aux molécules inorganiques en raison de leur dégradation rapide à la lumière qui altère leurs propriétés [18].

De nos jours, l'ingénierie moléculaire permet de synthétiser des dérivés de composés organiques photochromes courants (spirooxazines, diaryléthènes, chromènes, etc.) qui présentent une photo-dégradation lente. L'intérêt suscité par ces systèmes est en constante augmentation du fait de leur faible coût de revient et de la possibilité de moduler leurs propriétés moléculaires par substitution de groupements fonctionnels. Outre la commutation réversible des propriétés intrinsèques au photochromisme, i.e. une variation de couleur et d'absorbance, d'autres propriétés physiques moléculaires et / ou macroscopiques peuvent également être modulées telles que l'indice de réfraction pour la génération de seconde harmonique [19-22], le magnétisme [23-28] ou encore la fluorescence [25, 29-37]. Récemment, le développement de photochromes organiques fluorescents a permis des avancées significatives dans le domaine de la microscopie de fluorescence haute résolution [38-48]. La photo-commutation répétée de ces systèmes permet d'accéder à des résolutions spatiales nanométriques et leur biocompatibilité rend possible leur utilisation dans des milieux d'intérêt biologique [49-53].

Le photochromisme est également observable à l'état naturel et intervient notamment dans le processus de la vision. Dans ce cas, l'absorption de photons par le chromophore de

la rhodopsine, le *11-cis-retinal*, induit un changement de conformation qui, via une succession de réactions, engendre une impulsion nerveuse responsable de la vision [54-56]. Un autre exemple est celui des protéines photochromes pour lesquelles la fluorescence peut être photo-commutée entre un état fluorescent et un état non fluorescent. C'est le cas par exemple de la Dronpa, de l'IrisFp ou d'autres protéines de la famille de la GFP (« *Green Fluorescent Protein* ») [57-61]. L'étude de ces protéines fluorescentes photo-commutables est très importante pour leur utilisation en microscopie de fluorescence haute résolution [41, 62, 63].

1.1.2 Généralités

1.1.2.1 Définition

Le photochromisme est défini comme la transformation réversible d'une espèce chimique entre deux formes A et B (voir **Figure 1-1**), induite dans au moins un sens par l'absorption d'un rayonnement électromagnétique, les deux formes possédant des spectres d'absorption différents [54, 64, 65]. Le rayonnement électromagnétique et les spectres d'absorption sont communément observés dans le domaine spectral allant de l'UV au proche infrarouge. Ainsi, le passage de la forme A à la forme B (réaction aller) s'effectue par l'absorption d'un rayonnement électromagnétique λ_A (généralement dans l'UV) et celui de B vers A (réaction retour) par irradiation à une longueur d'onde λ_B (habituellement dans le visible) et / ou par réaction thermique (notée Δ). Dans le cas où $\lambda_B > \lambda_A$, on parle alors de photochromisme positif (cas le plus fréquent). A l'inverse ($\lambda_B < \lambda_A$), le photochromisme est qualifié de négatif (ou inverse).

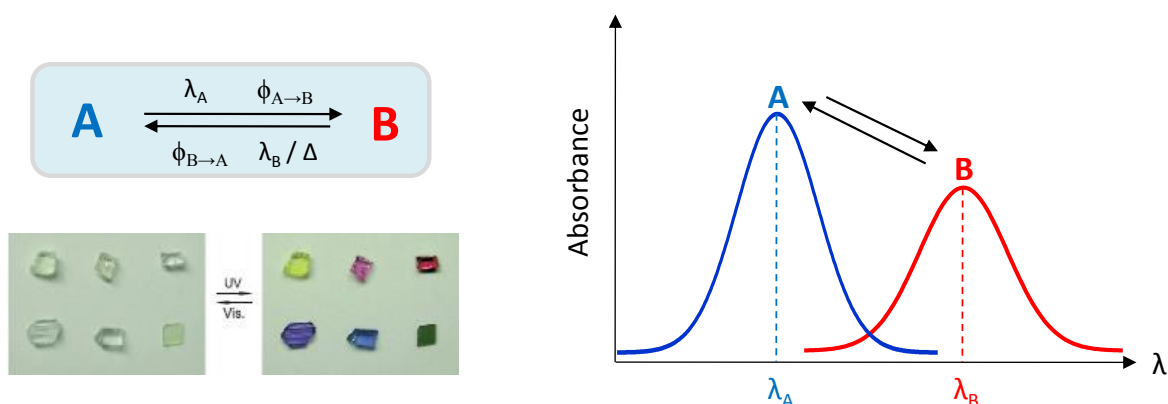


Figure 1-1 : Schéma de principe du photochromisme illustré pour des cristaux de diaryléthènes [66].

On distingue principalement deux grandes classes de photochromes. Ces dernières sont définies en fonction de la réaction retour de B vers A. Dans l'hypothèse où ce retour à

lieu uniquement par voie photochimique, on parle de photochrome de type P. Si par contre la réaction inverse s'effectue par voie thermique, on parle alors de photochrome de type T. Ces molécules sont utilisées pour des applications spécifiques telles que les mémoires optiques pour les photochromes de type P et la lunetterie pour les photochromes de type T.

1.1.2.2 Caractérisation du photochromisme

Les paramètres photophysiques qui guideront les applications des molécules photochromes (type T et P) sont l'efficacité de la réaction de photo-commutation (« aller et retour ») et leur résistance à une irradiation prolongée (perte des propriétés de photo-commutation). Dans le cas de systèmes de type T, le temps caractéristique (retour thermique dans l'obscurité) nécessaire pour revenir à la forme stable est également à prendre en considération pour les applications. A ce titre, les notions de rendement quantique, de fatigue et de temps de demi-vie sont introduites ci-dessous.

Rendement quantique :

Si l'on considère la réaction aller $A \rightarrow B$, le rendement quantique de photochromisme, noté $\phi_{A \rightarrow B}$, se définit comme la probabilité qu'un photon absorbé par A conduise à la formation de B. Il s'exprime mathématiquement par le rapport entre le nombre de molécules de B formées sur le nombre de photons absorbés par A :

$$(1) \phi_{A \rightarrow B} = \frac{\text{nombre de molécules de B formées}}{\text{nombre de photons absorbés par A}}$$

Notion de fatigue :

Une photo-commutation répétée et prolongée dans le temps peut induire une dégradation des performances. Cette dernière est qualifiée de fatigue. Les causes de ces dégradations peuvent être multiples mais sont généralement attribuées à une oxydation du composé [67]. En pratique, la fatigue correspond au nombre de cycles de photo-conversion qu'une molécule peut endurer sans dégradation de ces propriétés. Le cycle est ici défini comme étant la formation de B par voie photochimique à partir de A suivie de son retour vers la forme A initiale par voies photochimique et / ou thermique. A titre d'ordre de grandeur, les familles des anils (type T) et des diaryléthènes (type P) peuvent supporter jusqu'à 10^4 cycles [68, 69].

Temps de demi-vie :

Le temps de demi-vie permet de quantifier le retour thermique et est relatif à la durée nécessaire pour que la moitié de la concentration de la forme B instable revienne à la forme

A stable. On trouve aussi dans la littérature une constante de temps caractéristique du retour thermique, celle-ci correspond au temps caractéristique d'un déclin mono-exponentiel du premier ordre.

1.1.2.3 Exemples d'applications

On distingue principalement deux catégories d'applications pour les molécules photochromes : *i)* celles reposant directement sur la modulation du spectre d'absorption et *ii)* celles basées sur la modulation d'autres propriétés physiques ou chimiques du système. Dans le second cas, des propriétés moléculaires autres que la couleur peuvent être modulées parmi lesquelles la fluorescence [70-80], le magnétisme [81], le potentiel d'oxydoréduction [81-83], l'indice de réfraction [84-87] ou encore les propriétés électriques [88-94]. De même, un changement des propriétés structurales [95, 96] et de chiralité [97-100] peuvent également être induit par la réaction photochrome.

De par leur nature bistable, les photochromes de type P sont des candidats de choix pour le développement de systèmes de stockage de l'information [101, 102]. Plusieurs alternatives au stockage de données « bit par bit » sont envisageables telles que l'holographie [103, 104] ou la modulation réversible des propriétés d'anisotropie de cristaux liquides [105-107]. D'autres applications de ces systèmes photochromes permettant la réalisation de machines [95, 96, 108-111] ou d'interrupteurs moléculaires [112-115] ont également été rapportées dans la littérature. Finalement, on peut citer le développement récent de systèmes de type « hôte – invité » permettant le transport d'une molécule d'intérêt biologique (molécule thérapeutique, etc.) vers une zone d'action ciblée avant son relargage photo-contrôlé [116-119].

A l'inverse, les photochromes de type T, de par leur retour spontané, sont plus adaptés à des applications en imagerie rapide ou encore en lunetterie (verres ou lentilles ophtalmiques), ce qui reste aujourd'hui leur principale utilisation [16]. D'autres applications grand public basées sur cette technologie telles que les produits cosmétiques, les systèmes d'authentification (encres pour impression sécurisée), les jouets [120, 121], les vêtements ou encore les peintures sont également possibles. Par extension, le couplage de photochromes T avec des matériaux innovants permet de moduler des propriétés intrinsèques telles que la conductivité, la fluorescence, le magnétisme ou encore la structure [81, 96, 109, 122-125]. L'entité photochrome assure alors la sensibilisation du matériau à un stimulus externe d'une part et la commutation réversible et rapide des propriétés d'autre part. Ces matériaux dits « intelligents » sont à la base du développement de nouvelles technologies d'imagerie à cadence vidéo rapide (dizaine de milliseconde), de reconnaissance de forme ou encore d'holographie dynamique [126, 127] (voir **Figure 1-2**). Ces dernières nécessitent en

particulier la mise en œuvre de photochromes de type T autorisant des cadences de photo-commutation élevées, supérieures à 10 s^{-1} [128, 129].

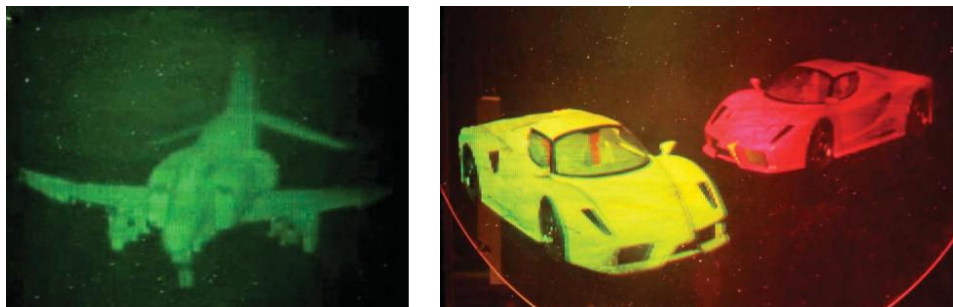


Figure 1-2 : Exemples d'hologrammes dynamiques d'après [126].

1.1.3 Différentes familles de molécules organiques photochromes

1.1.3.1 Principales familles

Les photochromes organiques peuvent être regroupés en fonction de la nature de la réaction induisant le photochromisme [54, 64, 65]. Les principales familles sont résumées dans le **Tableau 1-1**. On distingue notamment les réactions de photo-isomérisation *cis* - *trans* (E/Z) qui sont caractéristiques de nombreuses molécules telles que les stilbènes et les azobenzènes [130-133] ou encore de certaines protéines [60, 134-137]. Pour d'autres systèmes photochromes, l'isomérisation peut être réalisée soit par un transfert de proton intramoléculaire, ce qui est le cas des anils [11, 138-144], soit par une réaction d'ouverture de cycle. Ce dernier cas concerne un grand nombre de molécules photochromes parmi lesquelles les spiropyranes et les spirooxazines [145, 146] ainsi que les flugides et fulgimides [147-149]. Les diaryléthènes présentent quant à eux un photochromisme basé sur une cyclisation photo-induite [101, 150]. Finalement, la coupure homolytique d'une liaison chimique peut également induire le phénomène de photochromisme ; c'est le cas pour les molécules de la famille des Hexaarylbiimidazoles (HABIs) [151-154].

Réaction mise en jeu	Exemples de molécules photochromes
Photo-isomérisation <i>cis – trans</i> (E/Z)	Azobenzènes
Isomérisation par transfert de proton intramoléculaire	Anils
Isomérisation par ouverture de cycle	Spiropyranes
Cyclisation photoinduite	Diaryléthènes
Coupure homolytique	Hexaarylbimidazoles

Tableau 1-1 : Exemples de molécules issues des principales grandes familles de photochromes, classées en fonction des réactions photo-induites mises en jeu.

1.1.3.2 Cas particulier des photochromes de type T

De par leur retour spontané, les photochromes de type T sont des composés prometteurs à fort potentiel applicatif (voir section 1.1.2.3). Dans ce but, l'optimisation du coefficient d'absorption molaire, du rendement quantique et du temps de retour thermique sont des paramètres cruciaux. Pour obtenir une commutation quantitative « mesurable », il est en effet nécessaire d'accumuler un nombre suffisant de molécules dans l'état commuté. Par exemple, l'irradiation continue (état photo-stationnaire) d'une solution à base de salicylidène aniline dans l'UV n'induit pas nécessairement un changement de couleur. Ce résultat s'explique par un rendement quantique insuffisant ($\Phi < 10\%$), un coefficient d'absorption molaire faible pour les formes *énol* et *cétone* ($10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$) et un retour thermique de quelques millisecondes. Pour des applications en imagerie temps réel, des temps de retour thermique de quelques dizaines de millisecondes sont nécessaires [128, 129]. Cependant, des échelles de temps plus longues sont généralement constatées. Ainsi, l'étude de composés photochromes dérivés de dihydrobenzothiophène et dihydronaphtalène

a mis en avant des retours thermiques de quelques dizaines – centaines de minutes en solution [155]. Des résultats analogues ont également été rapportés pour d'autres composés à base de dihydroazulènes [156], de dihydroindoles [157] et d'organoboranes [158]. Plusieurs travaux portant sur des dérivés de type chromènes [159] et sur des diaryléthènes de forme colorée instable [160] ont montré que des temps de vie de quelques dizaines de secondes à quelques dizaines de millisecondes sont envisageables en solution. Toutefois, très peu de molécules photochromes possèdent à la fois un retour thermique rapide, un coefficient d'absorption molaire élevé pour les deux formes et un rendement quantique proche de l'unité. C'est le cas de la famille des HABIs pontés que nous détaillerons plus en détails dans le paragraphe 1.3 (voir **Figure 1-3**).



Figure 1-3 : Coloration instantanée d'une solution d'HABIs (*pseudogem-bisDPI[2.2]PC*) [151] dans le benzène sous irradiation continue à 365 nm

Source : phys.org/news159732927.html

1.2 Matériaux organiques photochromes

1.2.1 Problématique du passage à l'état solide – vers les nanomatériaux

Le développement de matériaux organiques photo-commutables à retour thermique rapide implique de conserver les propriétés de photochromisme à l'échelle du matériau solide. Ce dernier peut se présenter sous forme de poudre polycristalline ou sous forme de molécules dispersées au sein d'une matrice polymère. L'obtention de cristaux peut être vue comme le moyen le plus simple de mise en œuvre du matériau. Toutefois, la rigidité du milieu et les effets de compacité favorisent généralement l'émergence d'interactions intermoléculaires conduisant à une perte des propriétés photochromes ou à une dégradation des propriétés moléculaires avec un retour thermique plus lent [145, 161-164]. Ainsi, pour la famille des salicylidène anilines, pour laquelle la majorité des molécules sont photochromes en solution, les propriétés photochromes disparaissent généralement à l'état cristallin. Cette dégradation est causée par de fortes interactions entre les différentes molécules du cristal et par un volume libre faible qui empêche la rotation nécessaire à la formation de la forme *trans-cétone* colorée. Un autre inconvénient des formes cristallines est la présence de phénomènes de diffusion de la lumière. La faible pénétration de la lumière au sein du matériau conduit alors à une réduction de la vitesse de transformation globale. La dispersion des molécules au sein d'une matrice polymère permet toutefois d'étendre la gamme des molécules photochromes utilisables à l'état solide. La mobilité des molécules peut alors être contrôlée en choisissant la taille des chaînes du polymère, leur polydispersité, ou encore en utilisant un plastifiant. Par ailleurs, un film polymère fin contribue à diminuer le problème de diffusion et de pénétration de la lumière.

En pratique, cependant, un allongement du temps de retour thermique en matrice polymère comparativement à celui observé en solution est observé. Pour les réactions photochromes impliquant des changements de structures (ouverture, rotation, isomérisation...), ces dernières sont généralement ralenties en matrice solide (polymères ou cristaux). La difficulté d'obtenir une décoloration rapide en l'absence de rayonnement lumineux s'explique de par la forte viscosité et le faible volume libre du milieu environnant pour les principales familles de molécules photochromes [162, 165-168]. Chen *et al.* ont par exemple rapporté la diminution du rendement quantique de photo-isomérisation de dérivés à base d'azobenzènes de 0,9 à 0,28 après les avoir attachés à une chaîne polymère de type co-polyamide en solution [169, 170]. L'optimisation du temps de retour thermique à l'état solide constitue actuellement un axe de recherche privilégié. Ainsi, plusieurs travaux ont montré la possibilité de contrôler la vitesse du retour thermique en changeant les propriétés du polymère hôte [145, 163, 171]. Dans le cas de dérivés de spiropyranes, des temps

caractéristiques de 350 s (*polystyrène*) et 1428 s (*polyméthyle méthacrylate*) ont notamment été rapportés par opposition au retour d'une dizaine de secondes en solution [164]. Une autre approche pour obtenir des temps de retour thermique plus rapides consiste à diminuer la température de transition vitreuse du polymère. Une commutation plus rapide sera alors possible mais se fera au détriment des propriétés de fatigue du matériau [172, 173]. A l'inverse, les méthodes basées sur la création d'un environnement local protecteur autour du chromophore permettent de diminuer les effets de l'environnement. Ainsi, Evans *et al.* ont récemment rapporté l'efficacité du couplage entre une entité photochrome (spirooxazine / chromène) et un oligomère de type *poly(diméthylsiloxane - PDMS)* ou *poly(éthylène glycol - PEG)* [174-176]. Dans ces conditions, l'enroulement spontané de l'oligomère autour du photochrome auquel il est attaché permet de garantir un volume libre suffisant pour permettre la réaction photochrome (voir **Figure 1-4**). Un retour thermique de 3,8 s proche de celui mesuré en solution (3,7 s) a ainsi été rapporté. Néanmoins, cette stratégie ne permet pas de s'affranchir complètement de la viscosité du polymère ce qui se traduit par l'existence d'une composante longue de quelques minutes pour le retour thermique (**Figure 1-4**).

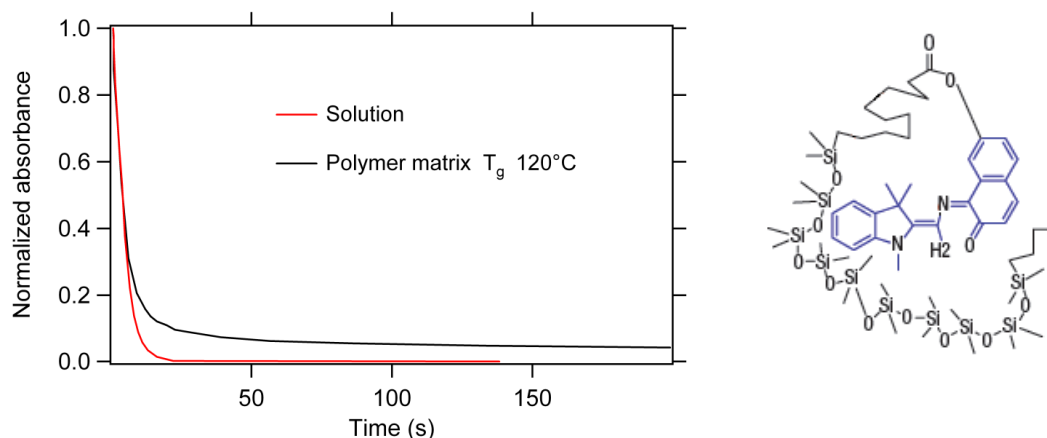


Figure 1-4 : Cinétiques de décoloration d'un dérivé de spirooxazine en solution et attachés à un oligomère de type PDMS (polymère), le schéma de droite illustre l'enroulement de l'oligomère autour du chromophore, adapté d'après [174].

L'utilisation de molécules dispersées dans une matrice polymère semble efficace pour conserver un retour thermique rapide. Cependant cette technique est assez complexe à mettre en œuvre, une optimisation du polymère par ingénierie moléculaire étant généralement requise pour ne pas altérer les propriétés photochromes. Par ailleurs, la fatigue et la photo-stabilité des molécules au sein de la matrice polymère restent faibles par rapport aux molécules à l'état cristallin.

A ce titre, les nanoparticules constituent un compromis intéressant entre le matériau massif et la molécule qui à ce jour n'autorise pas un nombre de cycles élevé. Les nanoparticules se définissent comme des particules solides, ayant au moins deux dimensions comprises entre 1 et 100 nm (IUPAC), quelles qu'en soient leur forme [177]. D'un point de vue scientifique, l'étude des nanoparticules est fondamentale afin d'approfondir notre compréhension de la matière. Elles offrent en effet l'avantage d'être situées au confluent des échelles macroscopiques (matériaux massifs) et moléculaires (ou atomistiques) et peuvent être vues comme un état « intermédiaire » entre la solution et l'état solide. Ces nano-objets constituent des « briques élémentaires » pour la construction de systèmes plus élaborés tels que des nanomatériaux dont l'enjeu repose sur la maîtrise des propriétés physiques, chimiques et mécaniques à l'échelle nanométrique [178-183]. Aux échelles de taille considérées, les phénomènes de diffusion de la lumière sont peu présents et la pénétration de la lumière peut être considérée comme totale. Une photo-conversion élevée du matériau peut ainsi être obtenue. Par ailleurs, le nombre de molécules à transformer s'avère moindre par rapport à l'état solide mais reste suffisamment important pour garantir une bonne résistance à la fatigue du matériau. En particulier, la dégradation de quelques molécules aura une faible incidence sur les propriétés optiques du système dans son ensemble. Ces différentes propriétés sont illustrées dans la **Figure 1-5** ci-dessous, dans le cas d'un dérivé d'anils [211].

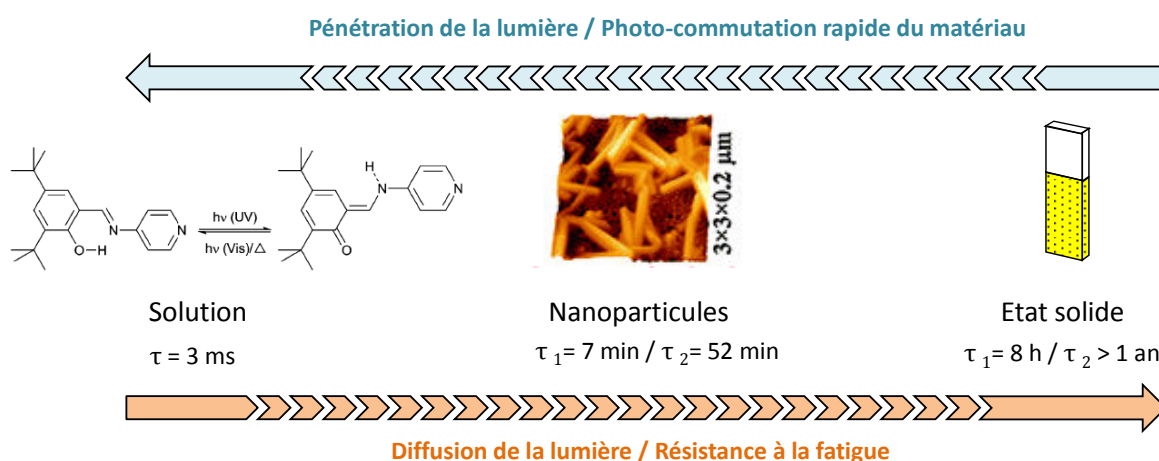


Figure 1-5 : Illustration du compromis offert par les nanomatériaux en termes de rapidité de photo-commutation et de résistance à la fatigue en comparaison de l'état solide et de la molécule [211].

Les nanoparticules présentent généralement des propriétés originales assimilables à des effets de taille [184-192] pouvant donner lieu à de nouvelles propriétés physico-chimiques par rapport au cristal et à la molécule [187, 193-195]. Dans le cas de nanoparticules inorganiques, dont les dimensions sont de l'ordre de quelques nanomètres de

diamètre, ces effets sont directement attribuables au confinement quantique des électrons dans un volume restreint [196, 197]. Par opposition, un confinement « structural » des molécules est plutôt observé dans le cas des nanoparticules organiques dont la taille est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. Ainsi, plusieurs études ont montré qu'une augmentation de la taille conduit à une élévation de l'énergie de cohérence du cristal ainsi qu'à un renforcement des interactions intermoléculaires [191, 192, 198]. La dépendance des propriétés des nanoparticules organiques en fonction de la taille est attribuable à différents facteurs parmi lesquels : *i*) une agrégation des molécules au sein de la particule [189, 190, 199], *ii*) un effet de surface [189] ou encore *iii*) une augmentation des interactions intramoléculaires en raison des changements de structure cristalline [191, 192]. Une modulation des propriétés photophysiques (spectre absorption / fluorescence de type excimère, agrégats J ou H, propriétés de génération de second harmonique, etc.) est alors observée [185-187, 200].

1.2.2 Nanoparticules organiques photochromes

1.2.2.1 Synthèse

Pour la synthèse de nanoparticules organiques, deux voies alternatives peuvent être considérées :

- Une approche de type « *bottom – up* » pour laquelle la polymérisation ou la croissance cristalline contrôlée de molécules dissoutes en solution permet l'obtention de nanoparticules de taille désirée ;
- Une approche de type « *top – down* » consistant à subdiviser successivement un solide organique macroscopique jusqu'à l'obtention de nanoparticules.

Concernant l'approche « *bottom – up* », la méthode la plus couramment employée est la synthèse par reprecipitation [201]. Elle repose sur l'utilisation d'un très faible volume d'une solution concentrée du composé organique que l'on injecte rapidement dans une solution de très grand volume dans laquelle le composé organique n'est pas soluble. Sous agitation vigoureuse, une suspension colloïdale est alors formée via un mécanisme de nucléation – croissance. Le contrôle de la formation des germes ainsi que de leur croissance cristalline permet alors d'obtenir des particules de taille désirée (**Figure 1-6**). Par cette technique, un grand nombre de familles de molécules ont pu être converties sous forme de nanoparticules organiques. Des composés de type pérylènes [202, 203], butadiènes [204] ou encore des polymères [205] ont été mentionnés dans la littérature.

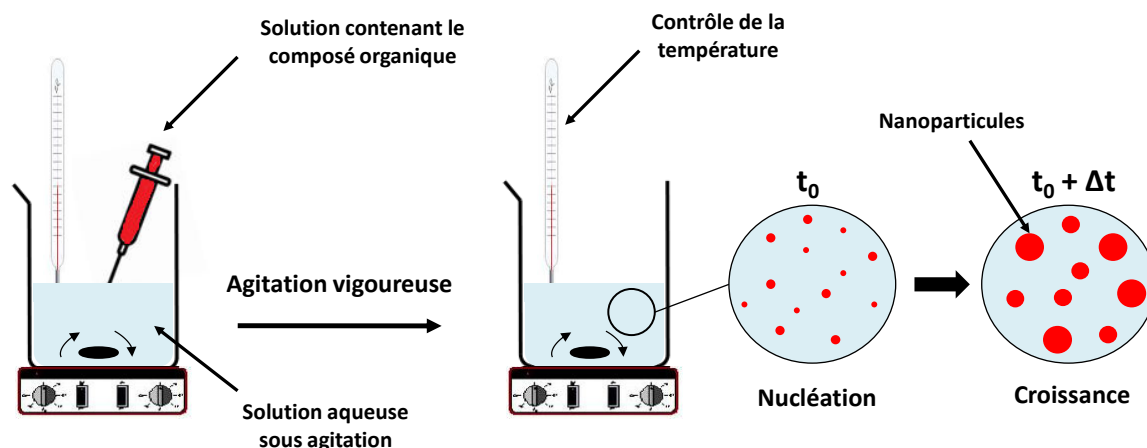


Figure 1-6 : Schéma de principe de la technique de reprécipitation.

Pour l'approche « *top – down* », la synthèse par photofragmentation laser est généralement privilégiée pour sa rapidité et sa simplicité de mise en œuvre [206]. Contrairement à la reprécipitation, l'utilisation d'une source lumineuse permet à la fois la fragmentation de la matière et la formation de la forme B photochrome, ce qui peut conduire à la formation de nanoparticules aux propriétés spécifiques. En pratique, une solution colloïdale turbide constituée de microcristaux organiques en suspension dans un liquide (généralement l'eau) est exposée à un faisceau laser pulsé dont la puissance surfacique est de l'ordre du MW.cm^{-2} . La fragmentation de la matière sous agitation conduit alors à la formation de nanoparticules et la suspension apparaît progressivement transparente (**Figure 1-7**). Bien que le mécanisme de formation de nanostructures par photofragmentation laser soit encore méconnu à ce jour, cette approche a été appliquée avec succès à un grand nombre de composés organiques parmi lesquels la quinacridone [207] ou encore le pentacène [208].

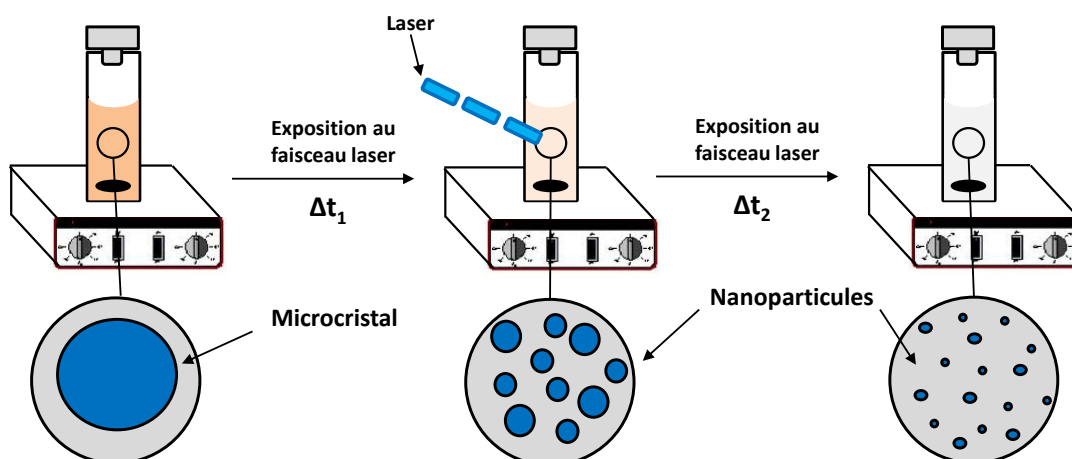


Figure 1-7 : Schéma de principe de la méthode de photofragmentation laser appliquée aux matériaux organiques.

1.2.2.2 Propriétés

Dans le cadre de cette thèse, nous nous intéressons plus particulièrement aux nanoparticules organiques composées uniquement d'un seul type de photochrome. A ce titre, nous allons développer par la suite les propriétés propres à ces systèmes.

A l'heure actuelle, la grande majorité des travaux portant sur les nanoparticules organiques ont été réalisés sur des composés bistables de type diaryléthène. Un premier exemple est l'étude conduite par Spangenberg *et al.* qui ont comparé les propriétés photochromes d'un diaryléthène en solution, au sein de nanoparticules et sous forme cristalline [209]. Le passage de la forme ouverte (FO) à la forme fermée (FF) prend quelques minutes en solution sous irradiation à 365 nm tandis que le retour photo-induit est réalisé en 10 minutes sous irradiation à 547 nm. Dans les mêmes conditions d'irradiation, un comportement analogue a été observé pour des cristaux. Pour la synthèse de nanoparticules organiques dans l'eau en présence d'un tensioactif de DTAB (*bromure de dodecyl triméthylammonium*), les auteurs ont étudié deux voies alternatives. La première consiste à photo-fragments la matière à 355 nm où la FO absorbe majoritairement (I) tandis que la seconde privilégie la photofragmentation de la forme FF à 532 nm, cette dernière étant préalablement convertie en FF par une irradiation continue à 365 nm (II). Par ces deux approches, des nanoparticules de tailles comprises entre 50 et 220 nm ont pu être obtenues. La synthèse des nanoparticules par la voie (I) n'est pas efficace car l'irradiation prolongée de la FO conduit à la formation de photoproduits de dégradation. Celles synthétisées par la voie (II) en revanche sont très intéressantes. Les spectres d'absorbance de la FF des nanoparticules présentent une structure de bande similaire par rapport à celle en solution avec un déplacement bathochrome du maximum d'absorption dans le visible. Ce dernier a été attribué à la structure cristalline des nanoparticules avec des molécules qui adoptent une conformation antiparallèle et sont alignées selon une même direction. Cette conformation conduit à une amélioration significative du rendement quantique de cyclisation $\phi_{FO \rightarrow FF}$ (0,60 contre 0,32 en solution). Ce résultat est lié au fait que les molécules existent seulement dans la conformation antiparallèle (réactive) au sein des nanoparticules contrairement à la solution où un équilibre entre les formes parallèles (non réactive) et antiparallèle est observé. En revanche, un faible rendement d'ouverture $\phi_{FF \rightarrow FO}$ ($5,4 \cdot 10^{-4}$ contre $1,3 \cdot 10^{-3}$ en solution) est obtenu, attribué aux fortes interactions intermoléculaires au sein des nanoparticules pour la FF plane. La photofragmentation peut donc conduire à des nanocristaux possédant des propriétés physiques spécifiques par rapport à la solution.

De la même manière, Tagawa *et al.* ont rapporté la fabrication de nanocristaux de diaryléthène par la méthode de réprécipitation [210]. Deux voies de synthèse ont été proposées par les auteurs : la réprécipitation de la FO dans un mélange eau / THF (tétrahydrofurane) immédiatement suivie d'une irradiation micro-ondes (I) et la réprécipitation d'un mélange de FO et de FF sous irradiation UV continue à 254 nm (II). Dans ces conditions, des nanoparticules de taille comprise entre 60 et 120 nm ont été obtenues, cette dernière augmentant avec la concentration de la solution injectée. Les études structurales par diffraction à rayons X montrent que la maille cristalline des nanocristaux (I) est amorphe avant d'être exposés au rayonnement micro-ondes. Après exposition, la maille devient identique à celle correspondant à la FO du solide cristallin, *ie.* les molécules sont agencées de manière ordonnée. Un comportement analogue a été observé pour les nanocristaux (II) en présence d'un faible ratio de FF (1,5%). Lorsque ce dernier est passé à 37% en revanche, un mélange de FO et de FF est observé et la structure cristalline diffère fortement de l'état cristallin. Pour expliquer ce phénomène, les auteurs ont proposé une interprétation basée sur l'évaporation rapide du solvant ainsi que sur une réorientation rapide des molécules dans la matrice en raison de l'échauffement induit par le rayonnement micro-onde. Sous éclairage à 254 nm, la solution (I) présente deux bandes d'absorption additionnelles à 373 et 572 nm caractéristiques de la FF qui disparaissent complètement sous irradiation visible (> 420 nm). Plusieurs cycles d'irradiation UV / Visible ont par ailleurs pu être réalisés sans observer de dégradation des propriétés photochromes. Ces études montrent qu'en fonction des conditions expérimentales, la synthèse de nanoparticules peut conduire à des nanocristaux ou à des nanoparticules amorphes.

En ce qui concerne les photochromes de type T, seules deux études ont été portées à notre connaissance. La première est celle de Patra *et al.* qui ont récemment rapporté la synthèse et l'étude des propriétés de nano-bâtonnets photochromes d'un dérivé d'anils ; le *N*-(3,5-di-*tert*butylsalicylidène)-4-aminopyridine (DBSAP) [211]. Les nano-bâtonnets ont été obtenus en solution aqueuse par photofragmentation à 355 nm en présence de tensioactif (TritonX-100) et sont caractérisés par une longueur moyenne de 0,3 – 0,8 μm (ablation durant 16 min à une fluence de 30 $\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$) et par une épaisseur comprise entre 70 et 200 nm. Alors que les anils en solution sont caractérisés par un retour thermique (*trans*-cétone – *énol*) mono-exponentiel de quelques millisecondes, un retour thermique bi-exponentiel (6,4 et 52 min) a été observé pour les nanoparticules, intermédiaire entre la solution et l'état de solide massique (> 1 an). Pour expliquer ce retour thermique bi-exponentiel, les auteurs ont avancé deux hypothèses. La première consiste à considérer la présence de deux espèces colorées au sein des nanocristaux, respectivement les formes *cis*-cétone (composante rapide) et *trans*-cétone (composante lente). La seconde est basée sur le rapport surface –

volume élevé favorisant une matrice cristalline plus souple que l'état massique et donc une réponse des molécules de surface différente de celles de cœur. Toutefois, une légère déviation du modèle ajusté aux données suggère l'existence d'une distribution de facteurs (cinétique, rendement) en raison de l'hétérogénéité des nanoparticules. Les rendements quantiques de photo-conversion ont été déterminés. On obtient respectivement 0,22 pour la transition *énol* → *cétone* (identique à la solution) et un rendement proche de l'unité pour la transition retour *cétone* → *énol*.

La seconde étude a été rapportée par Liu *et al.* qui ont synthétisé des nanoparticules de spirooxazines par reprecipitation sous irradiation continue afin d'obtenir des nanoparticules de mérocyanine (le photoproduit photochrome). Par cette approche, des particules de 150 à 200 nm ont été obtenues en fonction de la durée de synthèse (de 5 à 30 minutes, voir **Figure 1-8**). Le spectre d'absorbance est caractérisé par un déplacement bathochrome de son maximum par rapport à la molécule en solution. Enfin, le retour thermique de ces nanoparticules est 600 fois plus long que celui de la molécule en solution (passage de 30 secondes à 325 minutes). Par ailleurs, la cinétique associée est multi-exponentielle et dépend de la taille des particules. Les auteurs ont justifié cette évolution par l'existence d'agrégats et d'un volume libre plus faible.

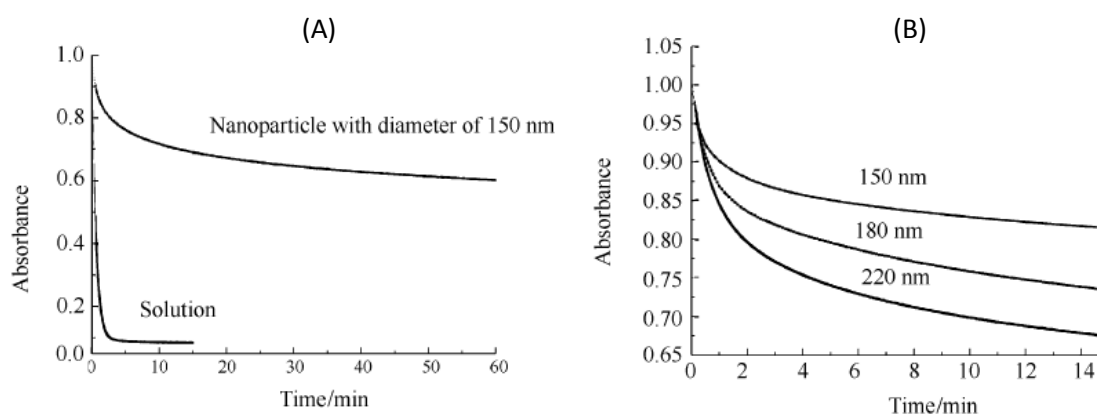


Figure 1-8 : (A) Cinétique de retour thermique de nanoparticules de spirooxazines par rapport à la molécule en solution, (B) variation du retour thermique en fonction de la taille des particules, d'après [212].

Les différents résultats présentés ci-dessous (résumés **Tableau 1-2**) montrent dans un premier temps que les propriétés des nanoparticules photochromes sont fortement conditionnées par la méthode de synthèse employée. Il semble donc intéressant d'entreprendre la fabrication de nanoparticules organiques par le biais de différentes approches afin de comparer les propriétés photochromes obtenues. Bien que d'autres méthodes de synthèse ont été rapportées dans la littérature, telles que les micro-

émulsions [213], nous utiliserons dans la suite de cette thèse les méthodes de reprecipitation et de photofragmentation laser. Ces dernières permettent en effet la formation « simple » de nanoparticules « pures », c'est à dire constituées seulement d'un seul type de molécules organiques photochromes. En complément, nous avons vu que le passage de la molécule aux nanoparticules pour des photochromes de type T conduit à une augmentation du retour thermique. Par ailleurs, seul un nombre limité de travaux scientifique portant sur l'étude du retour thermique de ces particules a été rapporté dans la littérature. Dans ce cadre, la synthèse et l'étude de nouveaux nanomatériaux à base d'HABIs constitue la principale motivation de ce travail de thèse sachant que la conservation d'un retour thermique rapide n'est pas triviale.

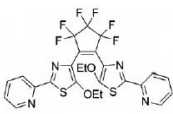
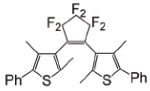
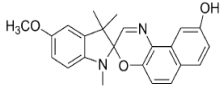
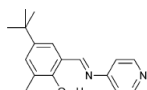
Molécules	Synthèse	Taille	Propriétés		
			Solution	Nanoparticules	Solide massique
 <i>Spangenberg (2009)</i>	Ablation laser FO 355 nm + DTAB Ablation laser FF 532 nm + DTAB	50 – 220 nm	$\tau_{FO \rightarrow FF} = \text{qq minutes}$ (365 nm) $\phi_{FO \rightarrow FF} = 0,32$ $\tau_{FF \rightarrow FO} = 10 \text{ min}$ (547 nm) $\phi_{FF \rightarrow FO} = 1,3 \cdot 10^{-3}$	$\phi_{FO \rightarrow FF} = 0,60$ $\phi_{FF \rightarrow FO} = 5,4 \cdot 10^{-4}$ Stabilité > 6 mois	-
 <i>Tagawa (2010)</i>	Reprecipitation assistée par micro-ondes FO + équilibre FO / FF (sans surfactant)	60 – 120 nm	-	Réorientation des molécules sous irradiation micro-ondes Structure cristalline identique à la poudre (FO uniquement)	Structure cristalline ordonnée
 <i>Liu (2007)</i>	Reprecipitation sous irradiation continue (5 - 30 min)	150 – 200 nm	Retour thermique mono-exponentiel $\tau = 30 \text{ s}$	Retour thermique multi-exponentiel $\tau = 325 \text{ min}$	-
 <i>Patra (2010)</i>	Ablation laser à 355 nm + Triton X	Bâtonnets 0,3 – 0,8 μm (long) 70 – 200 nm (large)	Retour thermique mono-exponentiel $\tau = 3 \text{ ms}$ $\phi_{\text{enol} - \text{cétone}} \approx 0,2$	Retour thermique bi-exponentiel $\tau_1 = 6,4 \text{ min}$ $\tau_2 = 52 \text{ min}$ $\phi_{\text{enol} - \text{cétone}} = 0,22$ $\phi_{\text{cétone} - \text{enol}} \approx 1$	Retour thermique bi-exponentiel $\tau_1 = 7,7 \text{ h}$ $\tau_2 > 1 \text{ an}$

Tableau 1-2 : Résumé des principales propriétés des nanoparticules organiques photochromes rapportées dans la littérature.

1.3 La famille des Hexaarylbiiimidazoles

1.3.1 Introduction

Les radicaux libres sont des espèces atomiques ou moléculaires possédant un ou plusieurs électrons non appariés. En raison de leur caractère hautement réactif, ces espèces sont généralement sensibles à la présence d'oxygène. Les radicaux libres interviennent dans de nombreux domaines scientifiques tels que la combustion, la chimie atmosphérique, la polymérisation ou encore la biochimie [214-217]. On les retrouve également dans le domaine de la santé où ils sont considérés comme une des causes du vieillissement de la peau. Récemment, plusieurs études ont même suggéré que les radicaux libres pourraient être impliqués dans des pathologies telles que certains cancers, des maladies cardiaques ou encore des maladies neurodégénératives [218, 219].

En 1960, Hayashi et Maeda rapportèrent l'observation d'un radical de *triphénylimidazoles* possédant des propriétés photochromes remarquables [220, 221]. Cette substance colorée générée via la rupture homolytique d'une liaison chimique C–N par absorption d'un rayonnement UV (photochrome positif) est à la base d'une nouvelle famille de molécules photochrome de type T appelée HABIs. Un exemple de dérivé représentatif de cette famille est représenté dans la **Figure 1-9** ci-dessous.

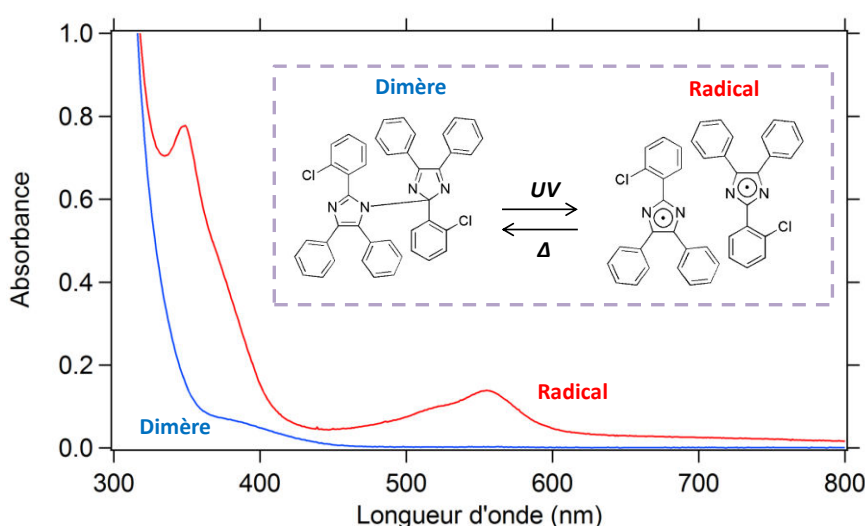


Figure 1-9 : Réaction photochrome d'un dérivé d'HABIs ainsi que les spectres des formes dimère et biradical associés.

L'intérêt de ces systèmes réside principalement dans leurs propriétés photophysiques inhabituelles à savoir : *i)* la possibilité d'induire la réaction photochrome par le biais de multiples stimuli externes (température, pression, rayonnement lumineux) [220-222] et *ii)* un photochromisme observé à l'état solide (cristaux, polymère) [223]. Ces molécules ont été

brevetées par Dupont Nemours ® qui les a ensuite utilisées pour des applications en impression et en temps qu'initiateur de polymérisation. Plusieurs études ont montré que la substitution de groupements fonctionnels [224-228] permet une modulation des propriétés photochromes. Plus particulièrement, la présence d'un pont moléculaire (HABIs pontés) inhibant la diffusion des radicaux permet la synthèse de dérivés photochromes possédant un retour thermique rapide d'une dizaine de millisecondes [151, 229].

L'optimisation des performances de systèmes moléculaires à base d'HABIs représente un domaine en constante évolution. Des résultats récents ont fait mention du développement de photochromes négatifs [230]. D'un point de vue fondamental, une connaissance approfondie des mécanismes de commutation tant à l'échelle moléculaire qu'à celle du matériau est donc nécessaire. Dans un premier temps, l'état de l'art des connaissances sur les HABIs et leurs dérivés sera introduit. En particulier, nous distinguerons les composés pour lesquels une diffusion des radicaux est possible de ceux dont la diffusion est inhibée. Nous verrons également comment contrôler la constante de temps de retour thermique pour obtenir des matériaux photochromes possédant un retour thermique rapide. Cette étude bibliographique nous permettra d'identifier les points clés du mécanisme sur lesquels la littérature est incomplète. Cela nous conduira à définir un plan d'expérience en fin de chapitre pour tenter de répondre aux questions posées.

1.3.2 Etude des Hexaarylbiimidazoles non pontés

1.3.2.1 Synthèse – structure et propriétés

La réaction d'oxydation de la lophine (**1**) en solution alcoolique d'hydroxyde de potassium et en présence d'un agent oxydant (*potassium ferricyanide*) conduit à la formation de deux dimères d'HABIs [220]. Le premier est un composé instable [231] n'existant qu'à l'état solide et présentant des propriétés piézochromiques (**2**). Il est caractérisé par un changement de couleur du jaune pâle vers le violet sous l'action d'une force de cisaillement [232]. Le second (**3**) est issu de la recristallisation de (**2**) et se matérialise par un précipité jaune pâle ayant des propriétés photochromes / thermochromes. Deux voies sont alors envisageables pour la formation du radical coloré du 2,4,5-triphénylimidazoles (**4**) : *i*) la dissolution de (**2**) dans un solvant organique ou *ii*) la photodissociation de (**3**) en solution sous irradiation UV [223]. Ces différents mécanismes sont détaillés **Figure 1-10** ci-dessous.

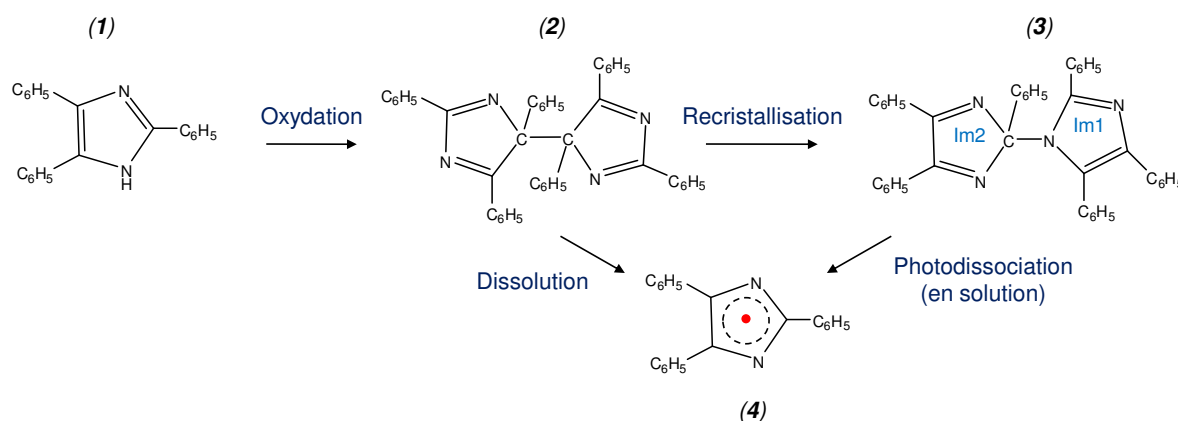


Figure 1-10 : Structures des produits formés lors de l'oxydation de la lophine (1) – formation du radical libre du triphénylimidazoles (4) à partir du dimère piézochrome (2) ou thermochrome / photochrome (3).

L'existence de différents isomères en solution ((2), (3),...), l'identification de leur structure moléculaire et les équilibres entre les différentes formes ont donné lieu ces dernières années à de nombreuses études controversées [220, 222, 223, 233-242]. Ce n'est que très récemment que Delbaere et *al.* ont déterminé les différentes structures présentées **Figure 1-10** par le biais de mesures RMN ^{13}C et de calculs théoriques [243]. Dans la suite de cette étude, nous allons nous intéresser tout particulièrement à l'étude du dimère photochrome (3). Ce dernier se compose de deux cycles imidazoles dénommés respectivement Im1 et Im2 (voir **Figure 1-10**) où Im1 est caractérisé par un système à 6 électrons π de type donneur d'électrons tandis qu'Im2 se distingue par un système à 4 électrons π de type accepteur d'électrons. Sous l'action d'un rayonnement UV, la rupture homolytique de la liaison C–N induit alors une redistribution électronique de sorte que les radicaux Im1 et Im2 sont en équilibre (5 électrons π). En l'absence de stimulus externe, le dimère initial se reforme après seulement quelques minutes via un retour thermique spontané de la molécule. La constante de retour thermique dépend alors de la diffusion des radicaux au sein de la solution et donc de la concentration en radical. Plusieurs études ont suggéré que ce mécanisme pourrait être gouverné par une cinétique d'ordre deux en solution [244, 245]. Néanmoins, du fait de l'existence de plusieurs dimères en équilibre, il n'est pas simple d'établir un mécanisme univoque.

La présence de plusieurs cycles aromatiques connectés sur les imidazoles favorise la substitution de groupements fonctionnels par ingénierie moléculaire. A ce titre, la structure moléculaire du dimère (3) peut être optimisée afin d'augmenter son domaine de sensibilité à la lumière, de lui conférer de nouvelles propriétés physico-chimiques ou encore de moduler son temps de retour thermique. Cescon *et al.* ont rapporté la modulation des temps de vie en solution en fonction de la nature des groupements substitués [246, 247]. En particulier, ils

ont montré qu'une diminution du temps de vie par substitution en position *ortho* s'explique par la déstabilisation du radical due à l'encombrement stérique ou à la coplanarité du cycle imidazole. Par exemple, la substitution d'un atome de chlore en position *ortho* permet un retour thermique en moins de 10 s contrairement à la substitution en position *para* où un temps inférieur à 3 minutes est observé dans le benzène (dégazage sous argon). Un autre exemple intéressant rapporté par Kikuchi *et al.* est le contrôle de l'équilibre entre l'état paramagnétique et l'état diamagnétique pour la réalisation d'aimants moléculaires [248]. On notera finalement la possibilité de réaliser des complexes métalliques photochromes pour des applications en chimie de coordination [249] ou encore d'optimiser la solubilité des HABIs en milieu aqueux [250].

1.3.2.2 Cas particulier du composé o-Cl-HABI

Parmi la multitude de dérivés possibles, le composé *bis[2-(o-chlorophenyl)-4,5-diphenylimidazole]* (*o-Cl-HABI* – voir **Figure 1-11**) proposé par Cescon a été très largement étudié en raison de son absorption vers 380 nm (par rapport à HABIs qui a son premier maximum d'absorbance à 310 nm) et du fait de l'existence d'un seul isomère à température ambiante [246]. La dissociation du dimère *o-Cl-HABI*, suivie par absorption transitoire femtoseconde, montre une génération quasi instantanée du radical (< 100 fs) attribuée à un processus à un photon [153, 251], suivie par une relaxation vibrationnelle et / ou conformationnelle en environ 2 ps. Des études par cristallographie à rayons X du dimère d'un monocristal ont indiqué que les plans formés par les deux groupements imidazoles présentent un angle de 180° et sont caractérisés par une géométrie non planaire (voir **Figure 1-11**). Les biradicaux générés après coupure homolytique présentent quant à eux une géométrie plane [242, 252]. Ce changement de géométrie est la raison évoquée pour la photo-stabilité des radicaux. Plusieurs études portant sur le retour thermique en solution ont fait part d'une vitesse de recombinaison lente de 2 à 6 minutes (selon le solvant) en raison de la diffusion des radicaux dans le milieu [253, 254]. A l'échelle du matériau (film amorphe), une recombinaison plus efficace de l'ordre de 6 à 10 s a été rapportée par Abe *et al.* en raison de la minimisation des effets diffusifs. A l'inverse, seule une recombinaison partielle (≈ 33 %) des radicaux en matrice *poly(méthyle méthacrylate)* (PMMA) a pu être observée [255, 256].

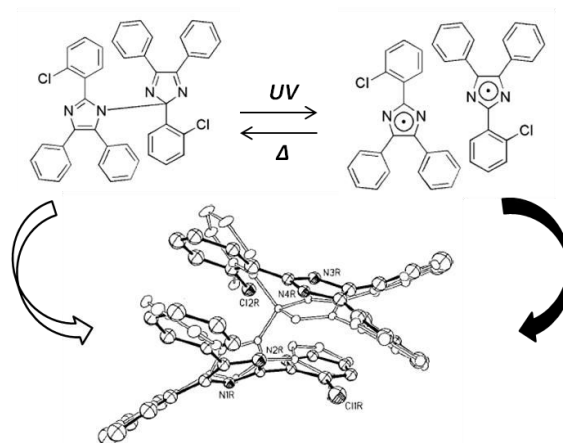


Figure 1-11 : Réaction photochrome du composé o-Cl-HABI et géométrie des formes dimère (lignes ouvertes) et biradicalaire (lignes pleines) déterminées par rayons X, d'après [242].

1.3.3 Etude des Hexaarylbiimidazoles pontés

Pour certaines applications (photo-initiateur pour la polymérisation), la stabilité du radical est un avantage non négligeable. Toutefois, comme nous l'avons évoqué précédemment, des temps de retour thermique beaucoup plus rapides sont souvent nécessaires [128, 129]. A ce titre, les HABIs non pontés apparaissent comme des candidats de choix. En revanche, la diffusion des radicaux après coupure homolytique constitue à ce jour la principale limitation de ces systèmes. Dans ces conditions, un confinement dans l'espace des espèces radicalaires permet de favoriser un retour thermique plus rapide.

Abe *et al.* ont synthétisé plusieurs dérivés à base d'HABIs pour lesquels la diffusion a pu être inhibée [151, 152, 154, 229, 257-268]. L'inhibition est réalisée via la substitution d'un pont rigide de type naphthalène [268] ou paracyclophane [151] entre les groupements Im1 et Im2 comme indiqué **Figure 1-12**. Ce type d'architecture autorise ainsi des temps de retour thermique inférieurs à quelques centaines de millisecondes en solution sans altérer les propriétés photochromes. En complément, un « design ad hoc » de la structure de la molécule est susceptible de moduler les propriétés photochromes. Au même titre que pour les HABIs non pontés, plusieurs approches sont envisageables parmi lesquelles la substitution de groupements spécifiques permettant *i)* de sensibiliser le dimère pour obtenir une absorbance à une longueur d'onde spécifique [262, 264] et, *ii)* de modifier la stabilité (constante de retour thermique) et le spectre d'absorbance du biradical (interaction radical-radical) [154, 265]. Ainsi, Mutoh *et al.* ont montré que la substitution de groupements donneurs d'électrons sur les cycles aromatiques de Im2 améliore considérablement la sensibilité à la lumière visible via un processus de transfert de charge intramoléculaire [262].

L'ajout de groupements donneurs d'électrons ou encore l'utilisation de groupements spécifiques sont également envisageables [258, 266].

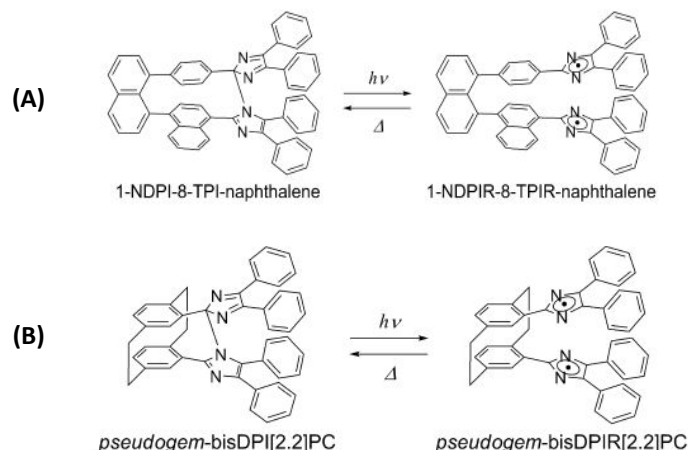


Figure 1-12 : Exemples de dimères à base d'HABIs dont la diffusion est inhibée par l'adjonction d'un pont rigide de type naphthalène (A) [229] ou paracyclophane (B) [151].

L'équipe du Professeur Abe a montré qu'il était possible de pouvoir prédire et de contrôler la réaction photochrome en choisissant judicieusement la nature des substituants utilisés. Ces derniers sont par exemple capables de modifier spécifiquement l'enthalpie d'activation $\Delta H^\ddagger$ ou encore l'entropie d'activation $\Delta S^\ddagger$ sachant que le retour du biradical vers le dimère nécessite un changement de géométrie important. En particulier, la substitution de groupements encombrants ou l'utilisation de groupements différents des phényles conduit à une augmentation de l'entropie d'activation $\Delta S^\ddagger$ et à un retour thermique plus rapide. Par exemple, l'ajout d'une entité fluorescente telle que la fluorescéine sur le composé *pseudogem-bisDPI[2.2]PC* permet d'augmenter l'entropie de -19 à -36 J.mol⁻¹.K⁻¹. Par cette méthode, un HABI rapide (voir **Figure 1-14**) avec un temps de retour thermique d'une milliseconde a pu être synthétisé [269]. Un autre exemple est la modification des substituants pour déstabiliser l'énergie potentielle du radical et ainsi augmenter la différence d'énergie de Gibbs ΔG^0 entre le réactif et les produits de réaction. Cela conduit à une diminution de l'énergie libre d'activation $\Delta G^\ddagger$ et entraîne l'accélération de la cinétique de retour thermique (voir **Figure 1-14**). Ainsi, l'ajout d'une liaison chimique entre les cycles aromatiques de Im2 pour le composé *pseudogem-DPI-PI[2.2]PC* ($\Delta G^\ddagger = 48,6$ kJ.mol⁻¹) permet d'accélérer le retour thermique d'un facteur mille ($\tau_{1/2} = 35$ μs) par rapport au composé *pseudogem-bisDPI[2.2]PC* où cette liaison n'est pas présente ($\Delta G^\ddagger = 65,5$ kJ.mol⁻¹ - $\tau_{1/2} = 33$ ms) [281]. La substitution peut également conférer de nouvelles propriétés aux HABIs. A ce titre, on peut citer les récents travaux de Mutoh *et al.* qui ont synthétisé un dimère photochrome soluble en milieu aqueux [263] ainsi qu'un dimère fluorescent [257] (**Figure 1-14**). Par ingénierie moléculaire, il est également envisageable de synthétiser des

polymères à base d'HABIs pontés. Kimoto *et al.* ont ainsi montré que des temps de retour thermique inférieurs à 120 ms, légèrement plus longs que ceux observés en solution, peuvent être obtenus (**Figure 1-13**) [266]. On notera cependant qu'un temps de relaxation long est toujours observé.

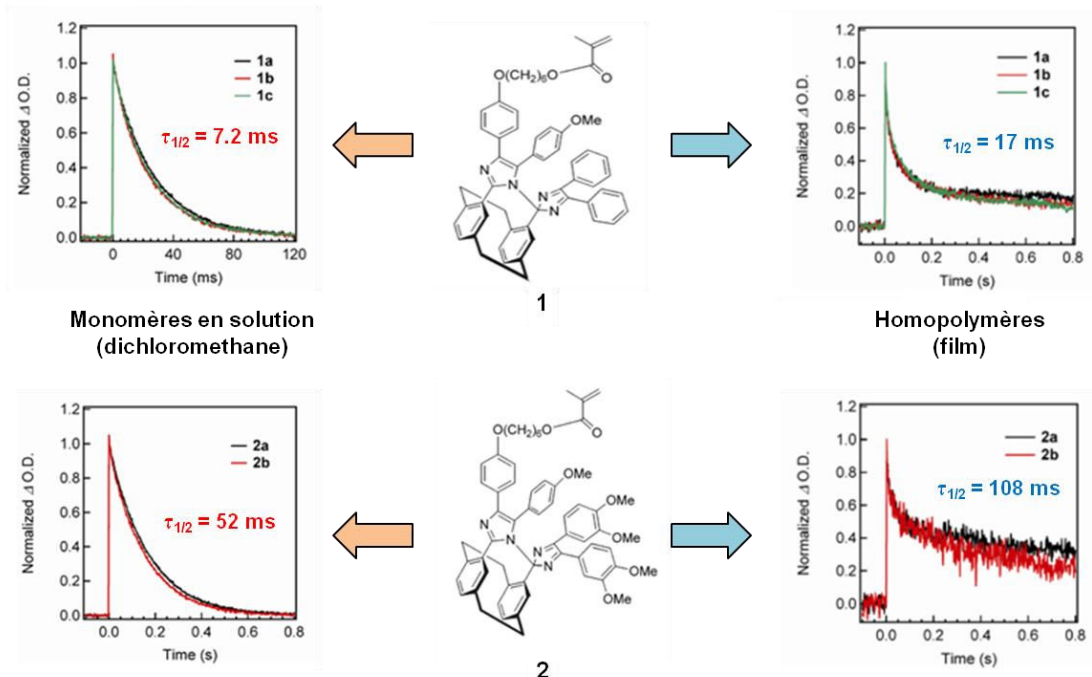


Figure 1-13 : Comparaison des cinétiques de retour thermique de deux monomères 1 et 2 à base d'HABIs en solution et sous forme de film polymère pour différents polymères (a, b et c), d'après [266].

L'optimisation du temps de retour thermique des HABIs en phase solide n'est donc pas triviale et apparaît comme nécessaire pour la réalisation de systèmes photochromes rapides. A ce jour, l'incorporation de dérivés d'HABIs au sein de matériaux polymères permet de conserver leurs propriétés moléculaires. Toutefois, le retour thermique est généralement affecté par une composante lente de quelques dizaines de secondes à plusieurs minutes (voir **Figure 1-13**) en raison de la viscosité et de la rigidité de l'environnement. Bien que l'obtention d'un temps de retour thermique rapide (< 100 ms) semble possible par ingénierie moléculaire, cette dernière reste cependant difficile à mettre en œuvre. Compte tenu de leurs propriétés remarquables, les nanoparticules apparaissent en revanche comme une voie prometteuse pour moduler efficacement les propriétés moléculaires de systèmes à base d'HABIs. A ce titre, la synthèse et la caractérisation de ces nano-objets photochromes constituera l'axe de recherche privilégié de cette thèse. Par ailleurs, la grande majorité des études menées jusqu'à maintenant sur les systèmes pontés se limite à la stricte caractérisation des propriétés photochromes (spectre, temps de vie du biradical, paramètres

thermodynamiques, voir **Figure 1-14**). Néanmoins, la compréhension des mécanismes de photodissociation et des processus transitoires mis en jeu durant la réaction photochrome n'ont encore que partielle. La caractérisation précise de la dynamique ultra-rapide des HABIs pontés constituera donc également un des objectifs de cette thèse.

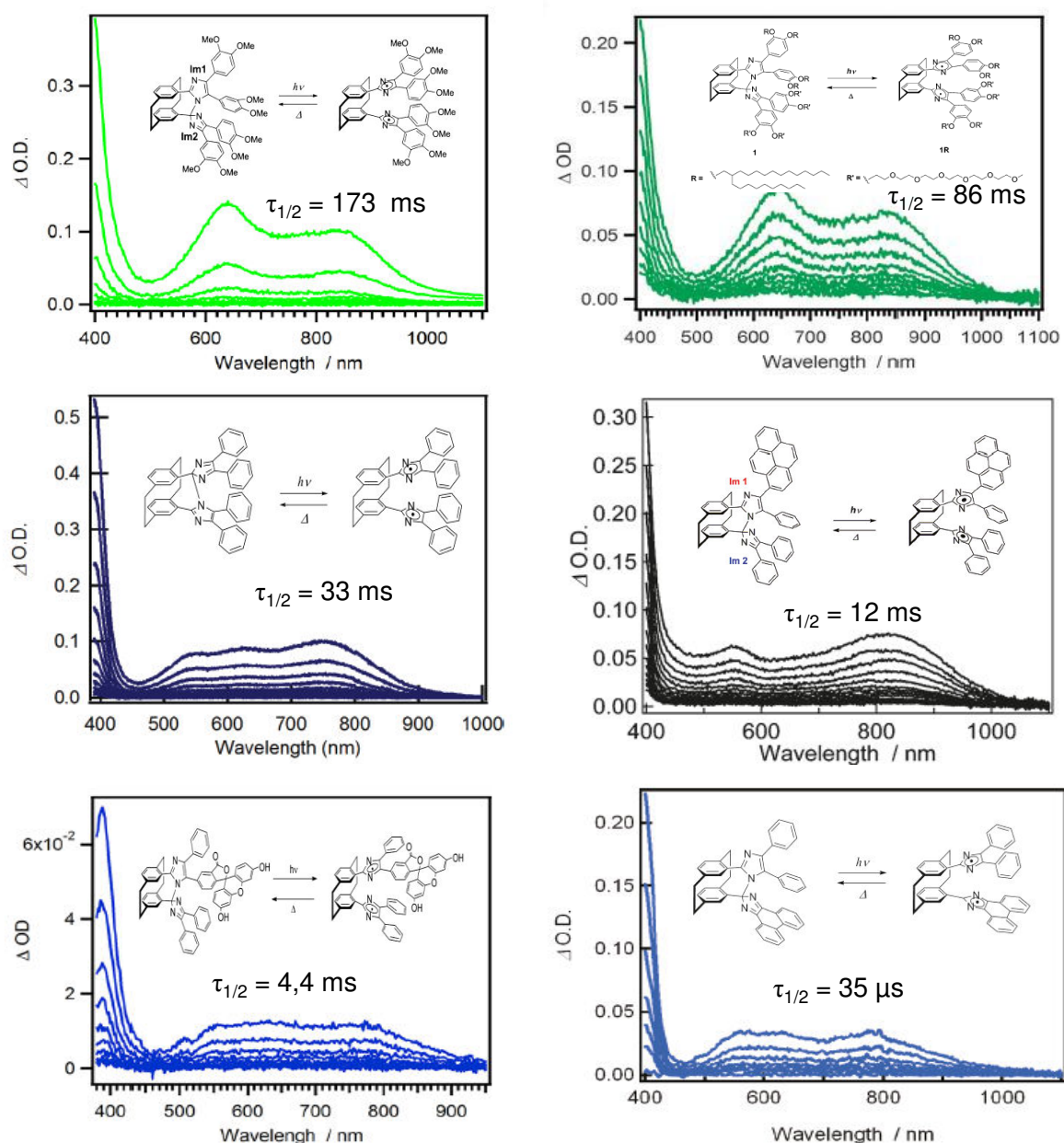


Figure 1-14 : Réaction photochrome de quelques dérivés à base d'HABIs ainsi que le spectre et le temps de demi-vie du biradical associé, d'après [151, 154, 257, 263, 264, 267].

1.4 Objectifs de la thèse et démarche scientifique

Nous avons pu constater que la famille de molécules photochromes à base d'HABIs est remarquable de part ses propriétés optiques, magnétiques et thermodynamiques, ajustables et réversiblement commutables. L'intérêt de ces systèmes pour la mise en œuvre de matériaux organiques (photo-)fonctionnels a d'ailleurs été plusieurs fois rapporté dans la littérature. Cependant, il subsiste une méconnaissance de la photodynamique ultra-rapide ainsi que des processus transitoires mis en jeu durant la réaction photochrome. A ce titre, aucune étude n'a été rapportée sur la caractérisation de la dynamique réactionnelle des HABIs pontés, ce qui n'est pas le cas pour les dérivés non pontés [153, 225]. L'élucidation du mécanisme complet de photo-commutation de ces molécules sera donc un objectif majeur de ce travail de thèse.

Si la spectroscopie d'absorption transitoire UV – visible femtoseconde est aujourd'hui un outil de choix pour la caractérisation de la dynamique des états excités, elle ne donne que peu d'informations quant la nature et la structure des espèces impliquées. La spectroscopie vibrationnelle résolue en temps sera donc utilisée en complément pour fournir une description précise du processus de photo-commutation des HABIs pontés. Cependant, l'extrême sensibilité de cette technique rend l'interprétation des données délicate. En particulier, la présence de signaux de relaxation vibrationnelle, pour lesquels la structure des données spectrocinétiques s'écarte du modèle bilinéaire idéal sous-entendu par la loi de Beer-Lambert généralisée, rend problématique l'application directe des méthodes de résolution de courbes multivariées. Le **Chapitre 2**, plus méthodologique, sera donc consacré à la mise en œuvre d'approches chimiométriques spécifiques pour le traitement des données spectrocinétiques issues des spectroscopies ultra-rapides.

Une étude complète des HABIs pontés couvrant les domaines spectraux, de l'UV à l'IR, et les domaines temporels de la femtoseconde à la seconde est présentée. Les principaux résultats obtenus par l'intermédiaire des différentes études spectroscopiques sont détaillés dans le **Chapitre 3**. L'analyse des données obtenues par les différentes spectroscopies ultra-rapides a été réalisée par des méthodes multivariées (**Chapitre 2**). Cette étude globale nous a permis de proposer un mécanisme complet : constantes cinétiques, intermédiaires réactionnels et rendement quantique. L'apport de la spectroscopie IR nous permettra pour la première fois de déterminer précisément le rendement quantique de formation du biradical pour les HABIs pontés. En complément, des calculs théoriques *ab-initio* permettront de faciliter l'interprétation structurale des spectres électroniques et vibrationnels observés expérimentalement. Ces calculs théoriques de chimie quantique,

effectués en collaboration au laboratoire, décriront pour la première fois l'interaction biradicalaire des HABIs pontés.

Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes intéressés à deux molécules que sont le *pseudogem-bisDPI*[2.2]PC (**DPI**) et le *pseudogem-bisTMDPI*[2.2]PC (**TMDPI**). Le choix de ces molécules a été motivé par leur structure moléculaire similaire. En effet, le composé **TMDPI** diffère simplement du composé **DPI** par la substitution de groupements encombrants de type *o-méthoxy* sur les cycles aromatiques des imidazoles (voir **Figure 1-15**). Cette simple différence conduit à des disparités au niveau de la réaction photochrome : une absorbance du dimère et du biradical spécifique de même que des temps de vie différents (**Figure 1-14**). Ces différentes propriétés sont en effet susceptibles de produire une signature spécifique en spectroscopie ultra-rapide au cours de l'étude de la dynamique du biradical.

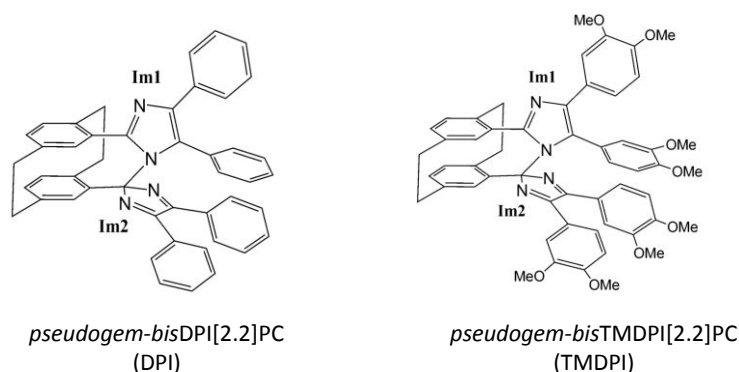


Figure 1-15 : Structure des dimères DPI et TMDPI retenus dans le cadre de l'étude du mécanisme photo-induit des HABIs pontés.

L'importance d'obtenir des matériaux photochromes à retour thermique rapide a été plusieurs fois soulignée au cours de ce chapitre. L'avantage des HABIs pontés a été montré et il nous est apparu très intéressant de nous focaliser sur l'obtention de nanoparticules pour les applications à forts potentiels telle que l'imagerie dynamique. A ce titre, la synthèse de nanoparticules organiques à base d'HABIs pontés a été réalisée par reprecipitation et photofragmentation. Cette synthèse et étude de nanoparticules est un nouveau domaine de recherche au sein du laboratoire. Notre intérêt dans l'étude de ces matériaux est multiple : *i)* une meilleure compréhension des phénomènes opérant à l'interface solide / liquide de la matière, *ii)* la possibilité de moduler et conserver un retour thermique rapide pour les nanoparticules et *iii)* la modulation efficace des propriétés photochromes pour des applications dans le domaine de l'imagerie à cadence vidéo. Des résultats très prometteurs seront détaillés dans le **Chapitre 4**. L'étude de ces matériaux a été conduite par le biais de techniques de spectroscopie analogues (femtoseconde à milliseconde) à celles employées

pour l'étude en solution. Un mécanisme réactionnel et dynamique sera proposé en se basant sur les études en solution. On peut aussi souligner l'aspect novateur des études ultra-rapides sachant qu'il n'existe pas encore d'études par spectroscopie femtoseconde de nanoparticules organiques photochromes. Ces premiers résultats permettent d'illustrer la complexité de la photodynamique au sein de nanoparticules organiques.

Références

- [1] J. Fritzsche, *Note sur les carbures d'hydrogène solides, tirés du goudron de houille*, Comptes Rendus Acad. Sci., Paris, 1867, 69, 1035-1037
- [2] E.t. Meer, *Über Dinitrverbindungen der Fettreihe*, Ann. Chem, 1876, 181, 1-22
- [3] H. Stobbe, Verhandl, 1922, Sachs Akademie: Leipzig.
- [4] H. Stobbe, Chemistry Abstract, 1923, 3020.
- [5] L. Chakley, Chemical Reviews, 1929, 6, 217.
- [6] S.S Bhatnagar, P.L Kapur, M.S. Hashmi, Journal of Indian Chemical Society, 1938, 573.
- [7] J.V. Overbeck, Botanical Reviews, 1939, 655.
- [8] G.H. Brown, Wright Air Development Center, 1959.
- [9] G.H. Brown, W.G. Shaw, *Phototropism*, Reviews of Pure and Applied Chemistry, 1961, 11, 1, 2.
- [10] R. Dessauer, J.P. Paris, Advances in Photochemistry, 1963, 1, 275 - 278.
- [11] S.D. Cohen, G.A. Newman, *Inorganic photochromism*, Journal of Photographic Science, 1967, 15, 6, 290.
- [12] O.I. Lee, *A new property of matter: Reversible photosensitivity in hackmanite from Bancroft, Ontario*, American Mineralogist, 1936, 21, 12, 764-776.
- [13] E.L. Rao, K. Varahalu, M.V. Narasimhaswami, *Phototropy in inorganic compounds*, Nature, 1929, 124, 303-303.
- [14] H. Stobbe, H. Mallison, *Phototropic occurrences with stilbene derivatives*, Berichte Der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 1913, 46, 1226-1238.
- [15] Y. Hirsberg, Comptes rendu, 1950, 116.
- [16] S. Higgins, *Photochromics - Colourful molecular athletes*, Chimica Oggi-Chemistry Today, 2003, 21, 1-2, 63-67.
- [17] G.H. Brown, *Photochromism*, (Ed.), Wiley-Intersciences, New York, 1971.
- [18] R.C. Bertelson, *Reminiscences about organic photochromics*, Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology, 1994, 246, 1-8.
- [19] B. Champagne, A. Plaquet, J.L. Pozzo, V. Rodriguez, F. Castet, *Nonlinear Optical Molecular Switches as Selective Cation Sensors*, Journal of the American Chemical Society, 2012, 134, 19, 8101-8103.
- [20] C.G. Liu, X.H. Guan, *Redox and photoisomerization switching of the second-order optical nonlinearity of a tetrathiafulvalene derivative of spiropyran across five states: a DFT study*, Physical Chemistry Chemical Physics, 2012, 14, 15, 5297-5306.
- [21] F. Mancois, J.L. Pozzo, J.F. Pan, F. Adamietz, V. Rodriguez, L. Ducasse, F. Castet, A. Plaquet, B. Champagne, *Two-Way Molecular Switches with Large Nonlinear Optical Contrast*, Chemistry-a European Journal, 2009, 15, 11, 2560-2571.
- [22] M. Sliwa, A. Spangenberg, R. Metivier, S. Letard, K. Nakatani, P. Yu, *Organic crystals for second harmonic generation switching based on anil photochromes*, Research on Chemical Intermediates, 2008, 34, 2-3, 181-190.
- [23] Y. Chen, M.L. Pang, K.G. Cheng, Y. Wang, J.B. Meng, *Molecular System Based on Novel Photochromic Biindenylidenedione Derivative Demonstrating Photomodulation of Magnetism*, Chinese Journal of Chemistry, 2012, 30, 8, 1759-1765.
- [24] Y. Chen, M.L. Pang, K.G. Cheng, Y. Wang, E. Han, J.B. Meng, *Synthesis and properties of novel photochromic biindenylidenedione derivative bearing TEMPO radical*, Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry, 2008, 194, 2-3, 122-128.
- [25] T. Gong, J.C. Feng, W. Wei, W. Huang, *Recent progress in diarylethene as a photoswitching unit*, Progress in Chemistry, 2006, 18, 6, 698-706.
- [26] K. Matsuda, *Photochromic diarylethene as an information processing unit: Magnetic and electric switching*, Pure and Applied Chemistry, 2008, 80, 3, 555-561.
- [27] K. Matsuda, M. Irie, *Diarylethene as a photo switching unit*, Journal of Photochemistry and Photobiology C-Photochemistry Reviews, 2004, 5, 2, 169-182.

- [28] K. Matsuda, M. Irie, *Photoswitching of magnetic properties by using diarylethene photochromic spin coupler*, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 2000, 345, 479-484.
- [29] A. Bianco, S. Perissinotto, M. Garbugli, G. Lanzani, C. Bertarelli, *Control of optical properties through photochromism: a promising approach to photonics*, Laser & Photonics Reviews, 2011, 5, 6, 711-736.
- [30] C.J. Cheng, Z.B. Liu, L. Shen, L. Li, C. Ma, S.Z. Pu, J.K. Xu, *Synthesis and spectral properties of triazine-based dendritic dithienylethenes*, Journal of Chemical Research, 2011, 5, 282-287.
- [31] E.J. Harbron, *Fluorescence Intensity Modulation in Photochromic Conjugated Polymer Systems*, Israel Journal of Chemistry, 2013, 53, 5, 256-266.
- [32] S.M. Polyakova, V.N. Belov, M.L. Bossi, S.W. Hell, *Synthesis of Photochromic Compounds for Aqueous Solutions and Focusable Light*, European Journal of Organic Chemistry, 2011, 18, 3301-3312.
- [33] F.M. Raymo, *Fluorescence Activation with Photochromic Auxochromes*, Israel Journal of Chemistry, 2013, 53, 5, 247-255.
- [34] F.M. Raymo, M. Tomasulo, *Fluorescence modulation with photochromic switches*, Journal of Physical Chemistry A, 2005, 109, 33, 7343-7352.
- [35] M. Tomasulo, E. Deniz, S. Sortino, F.M. Raymo, *Hydrophilic and photochromic switches based on the opening and closing of 1,3 oxazine rings*, Photochemical & Photobiological Sciences, 2010, 9, 2, 136-140.
- [36] H.K. Wang, W. Xu, D.B. Zhu, *Photochromism of diarylethenes containing dithieno 3,2-b:2',3'-d thiophene*, Dyes and Pigments, 2013, 97, 2, 303-310.
- [37] S.H. Yang, M.L. Pang, X.F. Guo, X.L. Huo, J. Han, J.B. Meng, *Synthesis, Structure and Properties of a Novel Photochromic Dyad Based on Spirooxazine and Ferrocene*, Chemical Journal of Chinese Universities-Chinese, 2009, 30, 6, 1135-1139.
- [38] M. Bossi, J. Folling, M. Dyba, V. Westphal, S.W. Hell, *Breaking the diffraction resolution barrier in far-field microscopy by molecular optical bistability*, New Journal of Physics, 2006, 8, 275.
- [39] E. Deniz, M. Tomasulo, J. Cusido, I. Yildiz, M. Petriella, M.L. Bossi, S. Sortino, F.M. Raymo, *Photoactivatable Fluorophores for Super-Resolution Imaging Based on Oxazine Auxochromes*, Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116, 10, 6058-6068.
- [40] T. Ha, P. Tinnefeld, *Photophysics of Fluorescent Probes for Single-Molecule Biophysics and Super-Resolution Imaging*, in: M.A. Johnson, T.J. Martinez (Eds.) Annual Review of Physical Chemistry, 63, 2012, 595-617.
- [41] M. Heilemann, P. Dedecker, J. Hofkens, M. Sauer, *Photoswitches: Key molecules for subdiffraction-resolution fluorescence imaging and molecular quantification*, Laser & Photonics Reviews, 2009, 3, 1-2, 180-202.
- [42] J. Cusido, S. Impellizzeri, F.M. Raymo, *Molecular strategies to read and write at the nanoscale with far-field optics*, Nanoscale, 2011, 3, 1, 59-70.
- [43] C. Flors, *DNA and Chromatin Imaging with Super-Resolution Fluorescence Microscopy Based on Single-Molecule Localization*, Biopolymers, 2011, 95, 5, 290-297.
- [44] S.T. Hess, *Red lights, camera, photoactivation!*, Nature Methods, 2009, 6, 2, 124-125.
- [45] D.R. Larson, *The economy of photons*, Nature Methods, 2010, 7, 5, 357-359.
- [46] M.A. Thompson, J.S. Biteen, S.J. Lord, N.R. Conley, W.E. Moerner, *Molecules and methods for super-resolution imaging*, in: N.G. Walter (Ed.) Methods in Enzymology, Vol 475: Single Molecule Tools, Pt B: Super-Resolution, Particle Tracking, Multiparameter, and Force Based Methods, 2010, 27-59.
- [47] J. Vogelsang, C. Steinhauer, C. Forthmann, I.H. Stein, B. Person-Skegro, T. Cordes, P. Tinnefeld, *Make them Blink: Probes for Super-Resolution Microscopy*, Chemphyschem, 2010, 11, 12, 2475-2490.
- [48] J.T. Wessels, K. Yamauchi, R.M. Hoffman, F.S. Wouters, *Advances in Cellular, Subcellular, and Nanoscale Imaging In Vitro and In Vivo*, Cytometry Part A, 2010, 77A, 7, 667-676.
- [49] O.S. Akbari, D. Oliver, K. Eyer, C.Y. Pai, *An Entry/Gateway (R) cloning system for general expression of genes with molecular tags in Drosophila melanogaster*, BMC Cell Biology, 2009, 10.

- [50] M.Y. Chen, D.J. Lee, Z. Yang, X.F. Peng, J.Y. Lai, *Fluorescent staining for study of extracellular polymeric substances in membrane biofouling layers*, Environmental Science & Technology, 2006, 40, 21, 6642-6646.
- [51] E. Niggli, M. Egger, *Applications of multi-photon microscopy in cell physiology*, Frontiers in Bioscience, 2004, 9, 1598-1610.
- [52] D. Vetvicka, O. Hovorka, L. Kovar, B. Rihova, *Establishment of Imageable Model of T-cell Lymphoma Growing in Syngenic Mice*, Anticancer Research, 2009, 29, 11, 4513-4517.
- [53] S.J. Zeng, M.K. Tsang, C.F. Chan, K.L. Wong, J.H. Hao, *PEG modified BaGdF₅:Yb/Er nanoprobes for multi-modal upconversion fluorescent, in vivo X-ray computed tomography and biomagnetic imaging*, Biomaterials, 2012, 33, 36, 9232-9238.
- [54] H. Bouas-Laurent, H. Durr, *Organic photochromism*, Pure and Applied Chemistry, 2001, 73, 4, 639-665.
- [55] B.L. Feringa, W.F. Jager, B. Delange, *Organic materials for reversible optical data storage*, Tetrahedron, 1993, 49, 37, 8267-8310.
- [56] B.L. Feringa, *Molecular Switches*, Wiley-VCH: Darmstadt, 2001.
- [57] S. Habuchi, R. Ando, P. Dedecker, W. Verheijen, H. Mizuno, A. Miyawaki, J. Hofkens, *Reversible single-molecule photoswitching in the GFP-like fluorescent protein Dronpa*, Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2005, 102, 27, 9511-9516.
- [58] A. Salih, J. Wiedenmann, M. Matz, A.W. Larkum, G. Cox, *Photoinduced activation of GFP-like proteins in tissues of reef corals - art. no. 60980B*, in: A.P. Savitsky, R.M. Wachter (Eds.) *Genetically Engineered Probes for Biomedical Applications*, 2006, B980-B980.
- [59] M. Andresen, A.C. Stiel, S. Trowitzsch, G. Weber, C. Eggeling, M.C. Wahl, S.W. Hell, S. Jakobs, *Structural basis for reversible photoswitching in Dronpa*, Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2007, 104, 32, 13005-13009.
- [60] E. Fron, C. Flors, G. Schweitzer, S. Habuchi, H. Mizuno, R. Ando, F.C. De Schryver, A. Miyawaki, J. Hofkens, *Ultrafast excited-state dynamics of the photoswitchable protein dronpa*, Journal of the American Chemical Society, 2007, 129, 16, 4870-4871.
- [61] V. Adam, M. Lelimosin, S. Boehme, G. Desfonds, K. Nienhaus, M.J. Field, J. Wiedenmann, S. McSweeney, G.U. Nienhaus, D. Bourgeois, *Structural characterization of IrisFP, an optical highlighter undergoing multiple photo-induced transformations*, Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2008, 105, 47, 18343-18348.
- [62] K.J. Oparka, A.G. Roberts, D.A.M. Prior, S. Chapman, D. Baulcombe, S. SantaCruz, *Imaging the green fluorescent protein in plants - Viruses carry the torch*, Protoplasma, 1995, 189, 3-4, 133-141.
- [63] K. Hatta, H. Tsujii, T. Omura, *Cell tracking using a photoconvertible fluorescent protein*, Nature Protocols, 2006, 1, 2, 960-967.
- [64] H. Dürr, H. Bouas-Laurent, *Photochromism: Molecules and Systems*, 2nd ed., Elsevier Science B.V., Amsterdam, The Netherlands, 2003.
- [65] J.C. Crano, R. Gulielmetti, *Organic photochromic and thermochromic compounds*, Main photochromic families, Plenum Press, New York, USA, 1999, Vol. 1.
- [66] S. Kobatake, S. Kuma, M. Irie, *Single-crystalline photochromism of a diarylethene dimer*, Bulletin of the Chemical Society of Japan, 2004, 77, 5, 945-951.
- [67] V. Malatesta, *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds*, J.C Crano, R.J Guglielmetti., Eds Plenum: New York, 1999, Vol. 2.
- [68] R.V. Andes, Manikows.Dm, *Photochromism of salicylidene aniline*, Applied Optics, 1968, 7, 6, 1179-1183.
- [69] S. Nakamura, M. Irie, *Thermally irreversible photochromic systems - a theoretical study*, Journal of Organic Chemistry, 1988, 53, 26, 6136-6138.
- [70] A.K. Chibisov, H. Gorner, *Photoprocesses in spiropyran-derived merocyanines*, Journal of Physical Chemistry A, 1997, 101, 24, 4305-4312.
- [71] Y.C. Liang, A.S. Dvornikov, P.M. Rentzepis, *Photochromic cross-linked copolymer containing thermally stable fluorescing 2-indolylfulgimide*, Chemical Communications, 2000, 17, 1641-1642.

- [72] Y.C. Liang, A.S. Dvornikov, P.M. Rentzepis, *Synthesis and photochemistry of photochromic fluorescing indol-2-ylfulgimides*, Journal of Materials Chemistry, 2000, 10, 11, 2477-2482.
- [73] Y.C. Liang, A.S. Dvornikov, P.M. Rentzepis, *Fluorescent photochromic fulgides*, Research on Chemical Intermediates, 1998, 24, 9, 905-914.
- [74] J.L. Bahr, G. Kodis, L. de la Garza, S. Lin, A.L. Moore, T.A. Moore, D. Gust, *Photoswitched singlet energy transfer in a porphyrin-spiropyran dyad*, Journal of the American Chemical Society, 2001, 123, 29, 7124-7133.
- [75] Y.C. Liang, A.S. Dvornikov, P.M. Rentzepis, *Synthesis and properties of photochromic fluorescing 2-indolyl fulgide and fulgimide copolymers*, Macromolecules, 2002, 35, 25, 9377-9382.
- [76] Y.C. Liang, A.S. Dvornikov, P.M. Rentzepis, *Photochemistry of photochromic 2-indolylfulgides with substituents at the 1'-position of the indolylmethylene moiety*, Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry, 2001, 146, 1-2, 83-93.
- [77] M.A.L. Sheepwash, R.H. Mitchell, C. Bohne, *Mechanistic insights into the photochromism of trans-10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydropyrene derivatives*, Journal of the American Chemical Society, 2002, 124, 17, 4693-4700.
- [78] Y.C. Liang, A.S. Dvornikov, P.M. Rentzepis, *New near infrared-sensitive photochromic fluorescing molecules*, Journal of Materials Chemistry, 2003, 13, 2, 286-290.
- [79] C.C. Ko, L.X. Wu, K.M.C. Wong, N.Y. Zhu, V.W.W. Yam, *Synthesis, characterization and photochromic studies of spirooxazine-containing 2,2'-bipyridine ligands and their rhenium(II) tricarbonyl complexes*, Chemistry-a European Journal, 2004, 10, 3, 766-776.
- [80] J.N. Moorthy, P. Venkatakrishnan, S. Sengupta, M. Baidya, *Facile synthesis, fluorescence, and photochromism of novel helical pyrones and chromenes*, Organic Letters, 2006, 8, 21, 4891-4894.
- [81] K. Matsuda, M. Irie, *A diarylethene with two nitronyl nitroxides: Photoswitching of intramolecular magnetic interaction*, Journal of the American Chemical Society, 2000, 122, 30, 7195-7201.
- [82] T. Kawai, T. Kunitake, M. Irie, *Novel photochromic conducting polymer having diarylethene derivative in the main chain*, Chemistry Letters, 1999, 9, 905-906.
- [83] C. Coudret, G. Guirado, C. Hortholary, J.P. Launay, N. Battaglini, H. Klein, P. Dumas, *"Electrical" behavior of photochromic compounds*, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 2005, 431, 501-508.
- [84] T. Kawai, N. Fukuda, D. Groschl, S. Kobatake, M. Irie, *Refractive index change of dithienylethene in bulk amorphous solid phase*, Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters, 1999, 38, 10B, L1194-L1196.
- [85] E. Kim, Y.K. Choi, M.H. Lee, *Photoinduced refractive index change of a photochromic diarylethene polymer*, Macromolecules, 1999, 32, 15, 4855-4860.
- [86] J. Chauvin, T. Kawai, M. Irie, *Refractive index change of an amorphous bisbenzothienylethene*, Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers, 2001, 40, 4A, 2518-2522.
- [87] M.S. Kim, H. Maruyama, T. Kawai, M. Irie, *Refractive index changes of amorphous diarylethenes containing 2,4-diphenylphenyl substituents*, Chemistry of Materials, 2003, 15, 24, 4539-4543.
- [88] J.P. Launay, C. Coudret, *Chemical approaches of molecular switches*, in: A. Aviram, M. Ratner (Eds.) Molecular Electronics: Science and Technology, 1998, 116-132.
- [89] S. Fraysse, C. Coudret, J.P. Launay, *Synthesis and properties of dinuclear complexes with a photochromic bridge: An intervalence electron transfer switching "on" and "off"*, European Journal of Inorganic Chemistry, 2000, 7, 1581-1590.
- [90] J.P. Launay, S. Fraysse, C. Coudret, *Incorporation of a photochromic moiety in a mixed-valent complex: Switching "On" and "Off" an intervalence electron transfer*, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 2000, 344, 125-132.
- [91] G. Guirado, C. Coudret, M. Hliwa, J.P. Launay, *Understanding electrochromic processes initiated by dithienylcyclopentene cation-radicals*, Journal of Physical Chemistry B, 2005, 109, 37, 17445-17459.
- [92] J.P. Launay, C. Coudret, G. Rapenne, *"Technomimetic" molecules with electrical control*, Actualite Chimique, 2005, 45-48.

- [93] A. Carella, C. Coudret, G. Guirado, G. Rapenne, G. Vives, J.P. Launay, *Electron-triggered motions in technomimetic molecules*, Dalton Transactions, 2007, 2, 177-186.
- [94] G. Guirado, C. Coudret, J.P. Launay, *Electrochemical remote control for dithienylethene-ferrocene switches*, Journal of Physical Chemistry C, 2007, 111, 6, 2770-2776.
- [95] M. Irie, S. Kobatake, M. Horichi, *Reversible surface morphology changes of a photochromic diarylethene single crystal by photoirradiation*, Science, 2001, 291, 5509, 1769-1772.
- [96] S. Kobatake, S. Takami, H. Muto, T. Ishikawa, M. Irie, *Rapid and reversible shape changes of molecular crystals on photoirradiation*, Nature, 2007, 446, 7137, 778-781.
- [97] T. Yamaguchi, K. Uchida, M. Irie, *Asymmetric photocyclization of diarylethene derivatives*, Journal of the American Chemical Society, 1997, 119, 26, 6066-6071.
- [98] T. Kodani, K. Matsuda, T. Yamada, S. Kobatake, M. Irie, *Reversible diastereoselective photocyclization of a diarylethene in a single-crystalline phase*, Journal of the American Chemical Society, 2000, 122, 40, 9631-9637.
- [99] S. Yamamoto, K. Matsuda, M. Irie, *Absolute asymmetric photocyclization of a photochromic diarylethene derivative in single crystals*, Angewandte Chemie-International Edition, 2003, 42, 14, 1636-1639.
- [100] R. Eelkema, M.M. Pollard, J. Vicario, N. Katsonis, B.S. Ramon, C.W.M. Bastiaansen, D.J. Broer, B.L. Feringa, *Nanomotor rotates microscale objects*, Nature, 2006, 440, 7081, 163-163.
- [101] M. Irie, *Photochromism: Memories and switches - Introduction*, Chemical Reviews, 2000, 100, 5, 1683-1683.
- [102] S. Kawata, Y. Kawata, *Three-dimensional optical data storage using photochromic materials*, Chemical Reviews, 2000, 100, 5, 1777-1788.
- [103] D.Y. Kim, S.K. Tripathy, L. Li, J. Kumar, *Laser-induced holographic surface relief gratings on nonlinear optical polymer films* Applied Physics Letters, 1995, 66, 10, 1166-1168.
- [104] P. Rochon, E. Batalla, A. Natansohn, *Optically induced surface gratings on azoaromatic polymer films*, Applied Physics Letters, 1995, 66, 2, 136-138.
- [105] T. Ikeda, T. Sasaki, K. Ichimura, *Photochemical switching of polarization in ferroelectric liquid-crystals films*, Nature, 1993, 361, 6411, 428-430.
- [106] T. Ikeda, O. Tsutsumi, *Optical switching and image storage by means of azobenzene liquid-crystals films*, Science, 1995, 268, 5219, 1873-1875.
- [107] K. Ichimura, *Photoalignment of liquid-crystal systems*, Chemical Reviews, 2000, 100, 5, 1847-1873.
- [108] Y. Zhao, T. Ikeda, *Smart Light-Responsive Materials: Azobenzene-Containing Polymers and Liquid Crystals*, Wiley-VCH: Hoboken, New Jersey, 2008.
- [109] Y.L. Yu, M. Nakano, T. Ikeda, *Directed bending of a polymer film by light - Miniaturizing a simple photomechanical system could expand its range of applications*, Nature, 2003, 425, 6954, 145-145.
- [110] Y. Liu, A.H. Flood, P.A. Bonvallett, S.A. Vignon, B.H. Northrop, H.R. Tseng, J.O. Jeppesen, T.J. Huang, B. Brough, M. Baller, S. Magonov, S.D. Solares, W.A. Goddard, C.M. Ho, J.F. Stoddart, *Linear artificial molecular muscles*, Journal of the American Chemical Society, 2005, 127, 27, 9745-9759.
- [111] M. Morimoto, M. Irie, *A Diarylethene Cocrystal that Converts Light into Mechanical Work*, Journal of the American Chemical Society, 2010, 132, 40, 14172-14178.
- [112] T. Yoshida, K. Arishima, F. Ebisawa, M. Hoshino, K. Sukegawa, A. Ishikawa, T. Kobayashi, M. Hanazawa, Y. Horikawa, *Refractive index changes in photochromic diarylethene derivatives in polymethylmethacrylate films*, Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry, 1996, 95, 3, 265-270.
- [113] T. Yoshida, K. Arishima, M. Hoshino, F. Ebisawa, K. Sukegawa, A. Ishikawa, T. Kobayashi, M. Hanazawa, Y. Horikawa, *Long alkyl chain effect on refractive index change in photochromic diarylethene derivatives polymethylmethacrylate films*, Abstracts of Papers of the American Chemical Society, 1996, 212, 239.
- [114] M. Hoshino, F. Ebisawa, T. Yoshida, K. Sukegawa, *Refractive index change in photochromic diarylethene derivatives and its application to optical switching devices*, Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry, 1997, 105, 1, 75-81.

- [115] J. Biteau, F. Chaput, K. Lahlil, J.P. Boilot, G.M. Tsivgoulis, J.M. Lehn, B. Darracq, C. Marois, Y. Levy, *Large and stable refractive index change in photochromic hybrid materials*, Chemistry of Materials, 1998, 10, 7, 1945-1950.
- [116] Y. Chao, G.R. Weisman, G.D.Y. Sogah, D.J. Cram, *Host guest complexation - catalysis and chiral recognition through designed complexation of transition-states in transacylations of amino ester salts*, Journal of the American Chemical Society, 1979, 101, 17, 4948-4958.
- [117] J.M. Lehn, *Dinuclear cryptates - Dimetallic macropolycyclic inclusion complexes - Concepts - Design - Prospects*, Pure and Applied Chemistry, 1980, 52, 11, 2441-2459.
- [118] J. Sunamoto, K. Iwamoto, Y. Mohri, T. Kominato, *Liposomal membranes - Transport of an amino-acid across liposomal bilayers as mediated by a photoresponsive carrier*, Journal of the American Chemical Society, 1982, 104, 20, 5502-5504.
- [119] V. Lemieux, S. Gauthier, N.R. Branda, *Selective and sequential photorelease using molecular switches*, Angewandte Chemie-International Edition, 2006, 45, 41, 6820-6824.
- [120] C. Schmidt, W. Hudson, W. Moothedah, D. Small, P. Rago, US patent, 2007.
- [121] C. Schmidt, W. Hudson, W. Moothedah, D. Small, P. Rago, US patent, 2009.
- [122] A. Fernandez-Acebes, J.M. Lehn, *Optical switching and fluorescence modulation in photochromic metal complexes*, Advanced Materials, 1998, 10, 18, 1519-1522.
- [123] M. Irie, T. Fukaminato, T. Sasaki, N. Tamai, T. Kawai, *Organic chemistry: A digital fluorescent molecular photoswitch*, Nature, 2002, 420, 6917, 759-760.
- [124] T. Kawai, Y. Nakashima, M. Irie, *A novel photoresponsive pi-conjugated polymer based on diarylethene and its photoswitching effect in electrical conductivity*, Advanced Materials, 2005, 17, 3, 309-314.
- [125] M. Yamada, M. Kondo, J.I. Mamiya, Y.L. Yu, M. Kinoshita, C.J. Barrett, T. Ikeda, *Photomobile polymer materials: Towards light-driven plastic motors*, Angewandte Chemie-International Edition, 2008, 47, 27, 4986-4988.
- [126] P.A. Blanche, A. Bablumian, R. Voorakaranam, C. Christenson, W. Lin, T. Gu, D. Flores, P. Wang, W.Y. Hsieh, M. Kathaperumal, B. Rachwal, O. Siddiqui, J. Thomas, R.A. Norwood, M. Yamamoto, N. Peyghambarian, *Holographic three-dimensional telepresence using large-area photorefractive polymer*, Nature, 2010, 468, 7320, 80-83.
- [127] S. Tay, P.A. Blanche, R. Voorakaranam, A.V. Tunc, W. Lin, S. Rokutanda, T. Gu, D. Flores, P. Wang, G. Li, P. St Hilaire, J. Thomas, R.A. Norwood, M. Yamamoto, N. Peyghambarian, *An updatable holographic three-dimensional display*, Nature, 2008, 451, 7179, 694-698.
- [128] B.L. Volodin, B. Kippelen, K. Meerholz, B. Javidi, N. Peyghambarian, *A polymeric optical pattern-recognition system for security verification*, Nature, 1996, 383, 6595, 58-60.
- [129] N. Hampp, *Bacteriorhodopsin as a photochromic retinal protein for optical memories*, Chemical Reviews, 2000, 100, 5, 1755-1776.
- [130] P. Hamm, S.M. Ohline, W. Zinth, *Vibrational cooling after ultrafast photoisomerization of azobenzene measured by femtosecond infrared spectroscopy*, Journal of Chemical Physics, 1997, 106, 2, 519-529.
- [131] S.A. Kovalenko, A.L. Dobryakov, I. Ioffe, N.P. Ernsting, *Evidence for the phantom state in photoinduced cis-trans isomerization of stilbene*, Chemical Physics Letters, 2010, 493, 4-6, 255-258.
- [132] M. Sumitani, K. Yoshihara, *Direct observation of the rate for cis-trans and trans-cis photoisomerization of stilbene with picosecond laser photolysis*, Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1982, 55, 1, 85-89.
- [133] N. Tamai, H. Miyasaka, *Ultrafast dynamics of photochromic systems*, Chemical Reviews, 2000, 100, 5, 1875-1890.
- [134] M. Chatteraj, B.A. King, G.U. Bublitz, S.G. Boxer, *Ultra-fast excited state dynamics in green fluorescent protein: Multiple states and proton transfer*, Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 1996, 93, 16, 8362-8367.
- [135] M. Cotlet, J. Hofkens, M. Maus, T. Gensch, M. Van der Auweraer, J. Michiels, G. Dirix, M. Van Guyse, J. Vanderleyden, A. Visser, F.C. De Schryver, *Excited-state dynamics in the enhanced green*

fluorescent protein mutant probed by picosecond time-resolved single photon counting spectroscopy, Journal of Physical Chemistry B, 2001, 105, 21, 4999-5006.

[136] J.J. van Thor, *Photoreactions and dynamics of the green fluorescent protein*, Chemical Society Reviews, 2009, 38, 10, 2935-2950.

[137] M. Vengris, I.H.M. van Stokkum, X. He, A.F. Bell, P.J. Tonge, R. van Grondelle, D.S. Larsen, *Ultrafast excited and ground-state dynamics of the green fluorescent protein chromophore in solution*, Journal of Physical Chemistry A, 2004, 108, 21, 4587-4598.

[138] M.D. Cohen, Y. Hirshberg, G.M.J. Schmidt, *Topochemistry .8. effect of solvent temperature + light on structure of anils of hydroxynaphthaldehydes*, Journal of the Chemical Society, 1964, JUN, 2060.

[139] N. Mouton, A. de Juan, M. Sliwa, C. Ruckebusch, *Hybrid hard- and soft-modeling approach for the resolution of convoluted femtosecond spectrokinetic data*, Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 2011, 105, 1, 74-82.

[140] M. Sliwa, P. Naumov, H.J. Choi, Q.T. Nguyen, B. Debus, S. Delbaere, C. Ruckebusch, *Effects of a Self-Assembled Molecular Capsule on the Ultrafast Photodynamics of a Photochromic Salicylideneaniline Guest*, Chemphyschem, 2011, 12, 9, 1669-1672.

[141] G. Wettermark, L. Dogliotti, *Transient species in photolysis of anils*, Journal of Chemical Physics, 1964, 40, 6, 1486.

[142] Anderso.Dg, Wetterma.G, *Photoinduced isomerizations in anils*, Journal of the American Chemical Society, 1965, 87, 7, 1433.

[143] M. Ziolek, J. Kubicki, A. Maciejewski, R. Naskrecki, A. Grabowska, *An ultrafast excited state intramolecular proton transfer (ESPT) and photochromism of salicylideneaniline (SA) and its "double" analogue salicylaldehyde azine (SAA). A controversial case*, Physical Chemistry Chemical Physics, 2004, 6, 19, 4682-4689.

[144] E. Hadjoudis, S.D. Chatziefthimiou, I.M. Mavridis, *Anils: Photochromism by H-transfer*, Current Organic Chemistry, 2009, 13, 3, 269-286.

[145] B. Schaudel, C. Guermeur, C. Sanchez, K. Nakatani, J.A. Delaire, *Spirooxazine- and spiropyran-doped hybrid organic-inorganic matrices with very fast photochromic responses*, Journal of Materials Chemistry, 1997, 7, 1, 61-65.

[146] G. Berkovic, V. Krongauz, V. Weiss, *Spiroyrans and spirooxazines for memories and switches*, Chemical Reviews, 2000, 100, 5, 1741-1753.

[147] H.G. Heller, S. Oliver, *Photochromic heterocyclic fulgides .1.rearrangement reactions of (E)-alpha-3-furylethylidene(isopropylidene)succinic anhydride* Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 1, 1981, 1, 197-202.

[148] H.G. Heller, J.R. Langan, *Photochromic heterocyclic fulgides .3. the use of (E)-alpha-(2,5-dimethyl-3-furylethylidene)(isopropylidene)succinic anhydride as a simple convenient chemical actinometer*, Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 2, 1981, 2, 341-343.

[149] Y. Yokoyama, *Fulgides for memories and switches*, Chemical Reviews, 2000, 100, 5, 1717-1739.

[150] M. Irie, *Diarylethenes for memories and switches*, Chemical Reviews, 2000, 100, 5, 1685-1716.

[151] Y. Kishimoto, J. Abe, *A Fast Photochromic Molecule That Colors Only under UV Light*, Journal of the American Chemical Society, 2009, 131, 12, 4227-4229.

[152] S. Hatano, J. Abe, *Activation parameters for the recombination reaction of intramolecular radical pairs generated from the radical diffusion-inhibited HABI derivative*, Journal of Physical Chemistry A, 2008, 112, 27, 6098-6103.

[153] Y. Satoh, Y. Ishibashi, S. Ito, Y. Nagasawa, H. Miyasaka, H. Chosrowian, S. Taniguchi, N. Mataga, D. Kato, A. Kikuchi, J. Abe, *Ultrafast laser photolysis study on photodissociation dynamics of a hexaarylbiimidazole derivative*, Chemical Physics Letters, 2007, 448, 4-6, 228-231.

[154] K. Mutoh, S. Hatano, J. Abe, *An Efficient Strategy for Enhancing the Photosensitivity of Photochromic 2,2 Paracyclophane-Bridged Imidazole Dimers*, Journal of Photopolymer Science and Technology, 2010, 23, 3, 301-306.

- [155] Y. Yokoyama, H. Nagashima, K. Takada, T. Moriguchi, S.M. Shrestha, Y. Yokoyama, *Novel thermally reversible photochromic compounds: Dihydrobenzothiophene and dihydronaphthalene*, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 2005, 430, 53-58.
- [156] L. Gobbi, P. Seiler, F. Diederich, V. Gramlich, C. Boudon, J.P. Gisselbrecht, M. Gross, *Photoswitchable tetraethynylethene-dihydroazulene chromophores*, Helvetica Chimica Acta, 2001, 84, 4, 743-777.
- [157] N. Eguchi, T. Ubukata, Y. Yokoyama, *Thermally reversible novel photochromic dihydroindoles*, Journal of Physical Organic Chemistry, 2007, 20, 11, 851-856.
- [158] H. Amarne, C. Baik, S.K. Murphy, S.N. Wang, *Steric and Electronic Influence on Photochromic Switching of N,C-Chelate Four-Coordinate Organoboron Compounds*, Chemistry-a European Journal, 2010, 16, 16, 4750-4761.
- [159] G. Favaro, A. Romani, F. Ortica, *The complex photochromic behaviour of 5,6-benzo(2H) dimethylchromene in 3-methylpentane solution*, Photochemical & Photobiological Sciences, 2003, 2, 10, 1032-1037.
- [160] K. Uchida, T. Matsuoka, K. Sayo, M. Iwamoto, S. Hayashi, M. Irie, *Thermally reversible photochromic systems. Photochromism of a dipyrrolylperfluorocyclopentene*, Chemistry Letters, 1999, 8, 835-836.
- [161] C.S. Paik, H. Morawetz, *Photochemical and thermal isomerization of azoaromatic residues in side chains and backbone of polymers in bulk*, Macromolecules, 1972, 5, 2, 171.
- [162] L. Lamarre, C.S.P. Sung, *Studies of physical aging and molecular-motion by azochromophoric labels attached to the main chains of amorphous polymers*, Macromolecules, 1983, 16, 11, 1729-1736.
- [163] V. Krongauz, *PHOTOCHROMIC POLYMERS*, Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology Section a-Molecular Crystals and Liquid Crystals, 1994, 246, 339-346.
- [164] G. Wirnsberger, B.J. Scott, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Fast response photochromic mesostructures*, Advanced Materials, 2000, 12, 19, 1450-1454.
- [165] C. Barrett, A. Natansohn, P. Rochon, *Cis-trans thermal-isomerization rates of bound and doped azobenzenes in a series of polymers*, Chemistry of Materials, 1995, 7, 5, 899-903.
- [166] J.S. Royal, J.G. Victor, J.M. Torkelson, *Photochromic and fluorescent probe studies in glassy polymer matrices .4. Effects of physical aging on poly(methyl methacrylate) as sensed by a side distribution of photochromic probes*, Analytical and Bioanalytical Chemistry, 1992, 25, 2, 729-734.
- [167] W.C. Yu, C.S.P. Sung, R.E. Robertson, *Site-specific labeling and the distribution of free volume in glassy polystyrene*, Macromolecules, 1988, 21, 2, 355-364.
- [168] G. Such, R.A. Evans, L.H. Yee, T.P. Davis, *Factors Influencing Photochromism of Spiro-Compounds Within Polymeric Matrices*, Journal of Macromolecular Science, Part C, 2003, 43, 4, 547-579.
- [169] D.T.L. Chen, H. Morawetz, *Photo-isomerization and fluorescence of chromophores built into backbones of flexible polymer chains*, Macromolecules, 1976, 9, 3, 463-468.
- [170] T. Kondo, K. Yoshii, K. Horie, M. Itoh, *Photoprobe study of siloxane polymers. 3. Local free volume of polymethylsilsesquioxane probed by photoisomerization of azobenzene*, Macromolecules, 2000, 33, 10, 3650-3658.
- [171] A.E. Ivanov, N.L. Ereemeev, P.O. Wahlund, I.Y. Galaev, B. Mattiasson, *Photosensitive copolymer of N-isopropylacrylamide and methacryloyl derivative of spirobenzopyran*, Polymer, 2002, 43, 13, 3819-3823.
- [172] G. Such, R.A. Evans, L.H. Yee, T.P. Davis, *Factors influencing photochromism of spiro-compounds within polymeric matrices*, Journal of Macromolecular Science-Polymer Reviews, 2003, C43, 4, 547-579.
- [173] i.s.e. V.A Krongauz, *Photochromism: Molecules and Systems* eds Dürr, H. & Bous-Laurent, H, Elsevier Science, Amsterdam, 1990, Vol. 40 793-820.
- [174] R.A. Evans, T.L. Hanley, M.A. Skidmore, T.P. Davis, G.K. Such, L.H. Yee, G.E. Ball, D.A. Lewis, *The generic enhancement of photochromic dye switching speeds in a rigid polymer matrix*, Nature Materials, 2005, 4, 3, 249-253.

- [175] G.K. Such, R.A. Evans, T.P. Davis, *Rapid photochromic switching in a rigid polymer matrix using living radical polymerization*, *Macromolecules*, 2006, 39, 4, 1391-1396.
- [176] N. Malic, J.A. Campbell, A.S. Ali, M. York, A. D'Souza, R.A. Evans, *Controlling Molecular Mobility in Polymer Matrices: Synchronizing Switching Speeds of Multiple Photochromic Dyes*, *Macromolecules*, 2010, 43, 20, 8488-8501.
- [177] M. Vert, Y. Doi, K.H. Hellwich, M. Hess, P. Hodge, P. Kubisa, M. Rinaudo, F. Schué, *Terminology for biorelated polymers and applications (IUPAC Recommendations 2012)*, *Pure Appl. Chem*, 2012, 84, No. 2, 377-410.
- [178] S.A. Edwards, *The Nanotech Pioneers*, Wiley-VCH, Weinheim 2006.
- [179] G.A. Ozin, A.C. Arsenault, *Nanochemistry: A Chemical Approach to Nanomaterials*, Royal Chemical Society, Cambridge 2005.
- [180] V.E. Borisenko, S. Ossicini, *What is What in the Nanoworld. A Handbook on Nanoscience and Nanotechnology*, Wiley-VCH, Weinheim 2004.
- [181] H.S. Nalwa, *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, American Scientific Publishers, Stevenson Ranch 2004.
- [182] C.N.R. Rao, A. Müller, A.K. Cheetham, *The Chemistry of Nanomaterials: Synthesis, Properties, and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, 2004.
- [183] C. Joachim, *To be nano or not to be nano?*, *Nature Materials*, 2005, 4, 2, 107-109.
- [184] S.J. Lim, B.K. An, S.D. Jung, M.A. Chung, S.Y. Park, *Photoswitchable organic nanoparticles and a polymer film employing multifunctional molecules with enhanced fluorescence emission and bistable photochromism*, *Angewandte Chemie-International Edition*, 2004, 43, 46, 6346-6350.
- [185] B.K. An, S.K. Kwon, S.D. Jung, S.Y. Park, *Enhanced emission and its switching in fluorescent organic nanoparticles*, *Journal of the American Chemical Society*, 2002, 124, 48, 14410-14415.
- [186] S.Y. Li, L.M. He, F. Xiong, Y. Li, G.Q. Yang, *Enhanced fluorescent emission of organic nanoparticles of an intramolecular proton transfer compound and spontaneous formation of one-dimensional nanostructures*, *Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108, 30, 10887-10892.
- [187] D.B. Xiao, X. Lu, W.S. Yang, H.B. Fu, Z.G. Shuai, Y. Fang, J.N. Yao, *Size-tunable emission from 1,3-diphenyl-5-(2-anthryl)-2-pyrazoline nanoparticles*, *Journal of the American Chemical Society*, 2003, 125, 22, 6740-6745.
- [188] S.R. Forrest, *Ultrathin organic films grown by organic molecular beam deposition and related techniques*, *Chemical Reviews*, 1997, 97, 6, 1793-1896.
- [189] H.B. Fu, B.H. Loo, D.B. Xiao, R.M. Xie, X.H. Ji, H.N. Yao, B.W. Zhang, L.Q. Zhang, *Multiple emissions from 1,3-diphenyl-5-pyrenyl-2-pyrazoline nanoparticles: Evolution from molecular to nanoscale to bulk materials*, *Angewandte Chemie-International Edition*, 2002, 41, 6, 962-965.
- [190] H.B. Fu, J.N. Yao, *Size effects on the optical properties of organic nanoparticles*, *Journal of the American Chemical Society*, 2001, 123, 7, 1434-1439.
- [191] H. Kasai, H. Kamatani, Y. Yoshikawa, S. Okada, H. Oikawa, A. Watanabe, O. Itoh, H. Nakanishi, *Crystal size dependence of emission from perylene microcrystals*, *Chemistry Letters*, 1997, 11, 1181-1182.
- [192] H. Kasai, H. Kamatani, S. Okada, H. Oikawa, H. Matsuda, H. Nakanishi, *Size-dependent colors and luminescences of organic microcrystals*, *Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters*, 1996, 35, 2B, L221-L223.
- [193] H. Auweter, H. Haberkorn, W. Heckmann, D. Horn, E. Luddecke, J. Rieger, H. Weiss, *Supramolecular structure of precipitated nanosize beta-carotene particles*, *Angewandte Chemie-International Edition*, 1999, 38, 15, 2188-2191.
- [194] C.J. Bhongale, C.W. Chang, C.S. Lee, E.W.G. Diau, C.S. Hsu, *Relaxation dynamics and structural characterization of organic nanoparticles with enhanced emission*, *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109, 28, 13472-13482.
- [195] M. Breton, G. Prevel, J.F. Audibert, R. Pansu, P. Tauc, B. Le Pioufle, O. Francais, J. Fresnais, J.F. Berret, E. Ishow, *Solvatochromic dissociation of non-covalent fluorescent organic nanoparticles upon cell internalization*, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, 13, 29, 13268-13276.

- [196] C. Burda, X.B. Chen, R. Narayanan, M.A. El-Sayed, *Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes*, Chemical Reviews, 2005, 105, 4, 1025-1102.
- [197] S.X. Xiao, M. Myers, Q. Miao, S. Sanaur, K.L. Pang, M.L. Steigerwald, C. Nuckolls, *Molecular wires from contorted aromatic compounds*, Angewandte Chemie-International Edition, 2005, 44, 45, 7390-7394.
- [198] T. Asahi, H. Matsune, K. Yamashita, H. Masuhara, H. Kasai, H. Nakanishi, *Size-dependent fluorescence spectra of individual perylene nanocrystals studied by far-field fluorescence microspectroscopy coupled with atomic force microscope observation*, Polish Journal of Chemistry, 2008, 82, 4, 687-699.
- [199] W. Gruszecki, *Structural characterization of the aggregated forms of violaxanthin*, Journal of Biological Physics, 1991, 18, 2, 99-109.
- [200] A. Patra, N. Hebalkar, B. Sreedhar, M. Sarkar, A. Samanta, T.R. Radhakrishnan, *Tuning the size and optical properties in molecular nano/microcrystals: Manifestation of hierarchical interactions*, Small, 2006, 2, 5, 650-659.
- [201] H. Kasai, H.S. Nalwa, H. Oikawa, S. Okada, H. Matsuda, N. Minami, A. Kakuta, K. Ono, A. Mukoh, H. Nakanishi, *A novel preparation method of organic microcrystals*, Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters, 1992, 31, 8A, L1132-L1134.
- [202] X.H. Ji, Y. Ma, Y.A. Cao, X.T. Zhang, R.M. Xie, H.B. Fu, D.B. Xiao, J.N. Yao, *A study of the formation and embedding of perylene nanocrystals*, Dyes and Pigments, 2001, 51, 2-3, 87-91.
- [203] T. Onodera, H. Kasai, S. Okada, H. Oikawa, K. Mizuno, M. Fujitsuka, O. Ito, H. Nakanishi, *Temperature- and size-effects on optical properties of perylene microcrystals*, Optical Materials, 2003, 21, 1-3, 595-598.
- [204] K. Baba, H. Kasai, S. Okada, H. Oikawa, H. Nakanishi, *Fabrication of organic nanocrystals using microwave irradiation and their optical properties*, Optical Materials, 2003, 21, 1-3, 591-594.
- [205] C.F. Wu, Y.L. Zheng, C. Szymanski, J. McNeill, *Energy transfer in a nanoscale multichromophoric system: Fluorescent dye-doped conjugated polymer nanoparticles*, Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112, 6, 1772-1781.
- [206] Y. Tamaki, T. Asahi, H. Masuhara, *Tailoring nanoparticles of aromatic and dye molecules by excimer laser irradiation*, Applied Surface Science, 2000, 168, 1-4, 85-88.
- [207] H.G. Jeon, T. Sugiyama, H. Masuhara, T. Asahi, *Study on electrophoretic deposition of size-controlled quinacridone nanoparticles*, Journal of Physical Chemistry C, 2007, 111, 40, 14658-14663.
- [208] T. Asahi, K. Yuyama, T. Sugiyama, H. Masuhara, *Review of Laser Engineering*, 2005, 33, 41-46.
- [209] A. Spangenberg, R. Metivier, J. Gonzalez, K. Nakatani, P. Yu, M. Giraud, A. Leautic, R. Guillot, T. Uwada, T. Asahi, *Multiscale Approach of Photochromism: Synthesis and Photochromic Properties of a Diarylethene in Solution, in Nanoparticles, and in Bulk Crystals*, Advanced Materials, 2009, 21, 3, 309-313.
- [210] N. Tagawa, A. Masuhara, H. Kasai, H. Nakanishi, H. Oikawa, *Nanocrystallization of Diarylethene and Photochromic Properties*, Crystal Growth & Design, 2010, 10, 7, 2857-2859.
- [211] A. Patra, R. Metivier, J. Piard, K. Nakatani, *SHG-active molecular nanorods with intermediate photochromic properties compared to solution and bulk solid states*, Chemical Communications, 2010, 46, 34, 6385-6387.
- [212] Y.Y. Liu, M.G. Fan, C.R. Zhang, X.H. Sheng, J.N. Yao, *Novel properties of photochromic spirooxazine nanoparticles*, Chinese Journal of Chemistry, 2007, 25, 11, 1612-1616.
- [213] J. Henle, S. Kaskel, *Preparation of photochromic transparent BiOX (X = Cl, I)/PLA nanocomposite materials via microemulsion polymerization*, Journal of Materials Chemistry, 2007, 17, 47, 4964-4971.
- [214] H.C. Su, F.M. Qiao, R.H. Duan, L.J. Chen, S.Y. Ai, *A novel label-free optical cysteine sensor based on the competitive oxidation reaction catalyzed by G-quadruplex halves*, Biosensors & Bioelectronics, 2013, 43, 268-273.
- [215] Y.B. Tang, Z.H. Li, Y.L. Yang, D.J. Ma, *Phosphorus and Manganese Effect on Oxygen-Consumption of Coal Spontaneous Combustion*, Asian Journal of Chemistry, 2013, 25, 6, 3384-3386.

- [216] Y. Saito, R. Saito, *Synthesis of syndiotactic poly(methacrylic acid) by free-radical polymerization of the pseudo-divinyl monomer formed with methacrylic acid and catechol*, Journal of Applied Polymer Science, 2013, 128, 6, 3528-3533.
- [217] D. Heine, C. Pietsch, U.S. Schubert, W. Weigand, *Controlled radical polymerization of styrene-based models of the active site of the FeFe -hydrogenase*, Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry, 2013, 51, 10, 2171-2180.
- [218] M.R. Abd Ellah, *Involvement of free radicals in parasitic infestations*, Journal of Applied Animal Research, 2013, 41, 1, 69-76.
- [219] M. Aslan, S. Dogan, E. Kucuksayan, *Oxidative stress and potential applications of free radical scavengers in glaucoma*, Redox Report, 2013, 18, 2, 76-87.
- [220] T. Hayashi, K. Maeda, *Preparation of a new phototropic substance*, Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1960, 33, 4, 565-566.
- [221] T. Hayashi, K. Maeda, S. Shida, K. Nakada, *A new phototropic substance and its ESR*, Journal of Chemical Physics, 1960, 32, 5, 1568-1568.
- [222] K. Maeda, T. Hayashi, *Mechanism of photochromism, thermochromism and piezochromism of dimers of triarylimidazolyl*, Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1970, 43, 2, 429-&.
- [223] D.M. White, Sonnenbe.J, *Oxidation of triarylimidazoles. Structures of photochromic and piezochromic dimers of triarylimidazolyl radicals*, Journal of the American Chemical Society, 1966, 88, 16, 3825-&.
- [224] R.H. Riem, Maclachl.A, G.R. Coraor, E.J. Urban, *Flash photolysis of a substituted hexaarylbiimidazole and reactions of imidazolyl radical*, Journal of Organic Chemistry, 1971, 36, 16, 2272-2275.
- [225] H. Miyasaka, Y. Satoh, Y. Ishibashi, S. Ito, Y. Nagasawa, S. Taniguchi, H. Chosrowjan, N. Mataga, D. Kato, A. Kikuchi, J. Abe, *Ultrafast Photodissociation Dynamics of a Hexaarylbiimidazole Derivative with Pyrenyl Groups: Dispersive Reaction from Femtosecond to 10 ns Time Regions*, Journal of the American Chemical Society, 2009, 131, 21, 7256-7263.
- [226] A. Kikuchi, T. Iyoda, J. Abe, *Electronic structure of light-induced lophyl radical derived from a novel hexaarylbiimidazole with pi-conjugated chromophore*, Chemical Communications, 2002, 14, 1484-1485.
- [227] I. Nakahara, A. Kikuchi, F. Iwahori, J. Abe, *Photochromism of a novel hexaarylbiimidazole derivative having azobenzene moieties*, Chemical Physics Letters, 2005, 402, 1-3, 107-110.
- [228] Y.T. Shi, B.H. Wang, X.S. Jiang, J. Yin, M. Kaji, H. Yori, *Photoinitiation properties of heterocyclic hexaarylbiimidazoles with high UV-vis absorbance*, Journal of Applied Polymer Science, 2007, 105, 4, 2027-2035.
- [229] F. Iwahori, S. Hatano, J. Abe, *Rational design of a new class of diffusion-inhibited HABI with fast back-reaction*, Journal of Physical Organic Chemistry, 2007, 20, 11, 857-863.
- [230] S. Hatano, T. Horino, A. Tokita, T. Oshima, J. Abe, *Unusual Negative Photochromism via a Short-Lived Imidazolyl Radical of 1,1'-Binaphthyl-Bridged Imidazole Dimer*, Journal of the American Chemical Society, 2013, 135, 8, 3164-3172.
- [231] M. Kawano, T. Sano, J. Abe, Y. Ohashi, *In situ observation of molecular swapping in a crystal by X-ray analysis*, Chemistry Letters, 2000, 12, 1372-1373.
- [232] T. Hayashi, K. Maeda, *Mechanism of piezochromism of hexaphenyl-biimidazolyl*, Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1965, 38, 4, 685-686.
- [233] T. Goto, H. Tanino, T. Kondo, *Photochemical and thermal interconversions of 3 dimers of 2,4,5-triphenylimidazolyl (lophyl)*, Chemistry Letters, 1980, 4, 431-434.
- [234] T. Hayashi, K. Maeda, M. Takeuchi, *A kinetic study of the photochromism of 2,2',4,4',5,5'-hexaphenyl-1,1'-biimidazolyl with electron spin resonance*, Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1964, 37, 11, 1717-1718.
- [235] T. Hayashi, K. Maeda, *A new phenomenon of storage light energy by solution of photochromatic 1,1'-Bi(2,4,5-triphenylimidazolyl) at low temperatures*, Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1963, 36, 8, 1052-1053.

- [236] T. Hayashi, K. Maeda, *Mechanism of chemiluminescence of 2,4,5 triphenylimidazole*, Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1962, 35, 12, 2057-2058.
- [237] H. Zimmermann, H. Baumgärtel, F. Bakke, *1,1'-Bis-pyrrole, 1,1'-Bis-imidazole und ihre Dissoziation in Radikale*, Angewandte Chemie, 1961, 73, 24, 808-808.
- [238] H. Tanino, T. Kondo, K. Okada, T. Goto, *Structures of 3 isomeric dimers of 2,4,5-triphenylimidazolyl*, Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1972, 45, 5, 1474-1480.
- [239] D.M. White, J. Sonnenberg, *Infrared spectra of arylimidazoles + arylisimidazoles*, Journal of Organic Chemistry, 1964, 29, 7, 1926-1930.
- [240] T. Hayashi, K. Maeda, *Infrared absorption spectra of photochromic and piezochromic systems of dimers or triarylimidazolyls*, Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1965, 38, 12, 2202-2203.
- [241] J. Abe, T. Sano, M. Kawano, Y. Ohashi, M.M. Matsushita, T. Iyoda, *EPR and density functional studies of light-induced radical pairs in a single crystal of a hexaarylbiimidazolyl derivative*, Angewandte Chemie-International Edition, 2001, 40, 3, 580-582.
- [242] M. Kawano, T. Sano, J. Abe, Y. Ohashi, *The first in situ direct observation of the light-induced radical pair from a hexaarylbiimidazolyl derivative by X-ray crystallography*, Journal of the American Chemical Society, 1999, 121, 35, 8106-8107.
- [243] S. Delbaere, M. Orio, J. Berthet, M. Sliwa, S. Hatano, J. Abe, *Insights into the recombination of radical pairs in hexaarylbiimidazoles*, Chemical Communications, 2013, 49, 52, 5841-5843.
- [244] M.A.J. Wilks, M.R. Willis, *Kinetics of photochromic decay reaction of solution of 2,2',4,4',5,5'-hexaphenyl bi-imidazolyl*, Nature, 1966, 212, 5061, 501.
- [245] M.A.J. Wilks, M.R. Willis, *Kinetics of the Photochromic Decay Reaction of Solutions of 2,2[prime],4,4[prime],5,5[prime]-Hexaphenyl bi-imidazolyl*, Nature, 1966, 212, 5061, 500-502.
- [246] L.A. Cescon, G.R. Coraor, R. Dessauer, Silversm.Ef, E.J. Urban, *Some properties of triarylimidazolyl radicals and their dimers*, Journal of Organic Chemistry, 1971, 36, 16, 2262-2267.
- [247] L.A. Cescon, G.R. Coraor, R. Dessauer, A.S. Deutsch, H.L. Jackson, MacLachl.A, K. Marcali, E.M. Potrafke, R.E. Read, Silversm.Ef, E.J. Urban, *Some reactions of triarylimidazolyl free radicals*, Journal of Organic Chemistry, 1971, 36, 16, 2267-2272.
- [248] A. Kikuchi, H. Ito, J. Abe, *New family of pi-conjugated delocalized biradicals: Electronic structures of 1,4-bis(2,5-diphenylimidazol-4-ylidene)cyclohexa-2,5-diene*, Journal of Physical Chemistry B, 2005, 109, 41, 19448-19453.
- [249] Y. Miyamoto, A. Kikuchi, F. Iwahori, J. Abe, *Synthesis and photochemical properties of a photochromic iron(II) complex of hexaarylbiimidazole*, Journal of Physical Chemistry A, 2005, 109, 45, 10183-10188.
- [250] H. Igarashi, T. Igarashi, M. Sagawa, T. Mori, Y. Kotani, Y. Muroya, Y. Katsumura, T. Yamashita, *Preparation and photoreactivity of a novel lophine dimer containing a hydrophilic group*, Journal of Photopolymer Science and Technology, 2007, 20, 5, 757-762.
- [251] E.W. Oliver, D.H. Evans, *Determination of formal potentials and anion radical lifetimes for hexaarylbiimidazole derivatives*, Journal of Electroanalytical Chemistry, 1997, 432, 1-2, 145-151.
- [252] M. Kawano, Y. Ozawa, K. Matsubara, H. Imabayashi, M. Mitsumi, K. Toriumi, Y. Ohashi, *Synchrotron Radiation Structure Analyses of the Light-induced Radical Pair of a Hexaarylbiimidazolyl Derivative. Origin of the Spin-Multiplicity Change*, Chemistry Letters, 2002, 31, 11, 1130-1131.
- [253] X.Z. Qin, A. Liu, A.D. Trifunac, V.V. Krongauz, *Photodissociation of hexaarylbiimidazole .1. Triplet state formation*, Journal of Physical Chemistry, 1991, 95, 15, 5822-5826.
- [254] A.D. Liu, A.D. Trifunac, V.V. Krongauz, *Photodissociation of hexaarylbiimidazole .2. Direct and sensitized dissociation*, Journal of Physical Chemistry, 1992, 96, 1, 207-211.
- [255] H. Morita, S. Minagawa, *Photochemical behavior of hexaarylbiimidazoles in solid polymer matrices*, Journal of Photopolymer Science and Technology, 1992, 5, 3, 551-556.
- [256] H. Morita, K. Kanazawa, K. Hashimoto, T. Tsubame, *Magnetic field and polymer matrix effects on photochemical reactions of hexaarylbiimidazole in solid polymer matrices*, Journal of Photopolymer Science and Technology, 1996, 9, 1, 65-71.
- [257] K. Mutoh, M. Sliwa, J. Abe, *Rapid Fluorescence Switching by Using a Fast Photochromic 2,2 Paracyclophane-Bridged Imidazole Dimer*, Journal of Physical Chemistry C, 2013, 117, 9, 4808-4814.

- [258] K. Mutoh, K. Shima, T. Yamaguchi, M. Kobayashi, J. Abe, *Photochromism of a Naphthalene-Bridged Imidazole Dimer Constrained to the "Anti" Conformation*, *Organic Letters*, 2013, 15, 12, 2938-2941.
- [259] K. Mutoh, E. Nakano, J. Abe, *Spectroelectrochemistry of a Photochromic 2.2 Paracyclophane-Bridged Imidazole Dimer: Clarification of the Electrochemical Behavior of HABI*, *Journal of Physical Chemistry A*, 2012, 116, 25, 6792-6797.
- [260] S. Hatano, J. Abe, *A peroxide-bridged imidazole dimer formed from a photochromic naphthalene-bridged imidazole dimer*, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, 14, 16, 5855-5860.
- [261] M. Takizawa, A. Kimoto, J. Abe, *Photochromic organogel based on 2.2 paracyclophane-bridged imidazole dimer with tetrapodal urea moieties*, *Dyes and Pigments*, 2011, 89, 3, 254-259.
- [262] K. Mutoh, J. Abe, *Comprehensive Understanding of Structure- Photosensitivity Relationships of Photochromic 2.2 Paracyclophane-Bridged Imidazole Dimers*, *Journal of Physical Chemistry A*, 2011, 115, 18, 4650-4656.
- [263] K. Mutoh, J. Abe, *Photochromism of a water-soluble vesicular 2.2 paracyclophane-bridged imidazole dimer*, *Chemical Communications*, 2011, 47, 31, 8868-8870.
- [264] H. Yamashita, J. Abe, *Photochromic Properties of 2.2 Paracyclophane-Bridged Imidazole Dimer with Increased Photosensitivity by Introducing Pyrenyl Moiety*, *Journal of Physical Chemistry A*, 2011, 115, 46, 13332-13337.
- [265] S. Hatano, K. Sakai, J. Abe, *Unprecedented Radical-Radical Reaction of a 2.2 Paracyclophane Derivative Containing an Imidazolyl Radical Moiety*, *Organic Letters*, 2010, 12, 18, 4152-4155.
- [266] A. Kimoto, A. Tokita, T. Horino, T. Oshima, J. Abe, *Fast Photochromic Polymers Carrying 2.2 Paracyclophane-Bridged Imidazole Dimer*, *Macromolecules*, 2010, 43, 8, 3764-3769.
- [267] Y. Harada, S. Hatano, A. Kimoto, J. Abe, *Remarkable Acceleration for Back-Reaction of a Fast Photochromic Molecule*, *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2010, 1, 7, 1112-1115.
- [268] K. Fujita, S. Hatano, D. Kato, J. Abe, *Photochromism of a radical diffusion-inhibited hexaarylbiimidazole derivative with intense coloration and fast decoloration performance*, *Organic Letters*, 2008, 10, 14, 3105-3108.
- [269] S. Kawai, T. Yamaguchi, T. Kato, S. Hatano, J. Abe, *Entropy-controlled thermal back-reaction of photochromic 2.2 paracyclophane-bridged imidazole dinner*, *Dyes and Pigments*, 2012, 92, 2, 872-876.

Chapitre 2

Analyse multivariée des données spectrocinétiques
femtoseconde

Chapitre 2

Analyse multivariée des données spectrocinétiques femtoseconde

L'application de méthodes de résolution de courbes multivariées repose sur l'hypothèse d'une décomposition bilinéaire des données spectrocinétiques. Cette hypothèse qui traduit le fait que la loi de Beer-Lambert s'applique peut être questionnée en présence de déplacements spectraux continus et / ou de modifications de structure de bandes. En spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde, la gestion de ces signaux est particulièrement critique puisqu'elle doit se faire en lien étroit avec l'origine physique de ces phénomènes. Ce chapitre a pour but d'introduire les principales sources de déviation au modèle bilinéaire ainsi que de répertorier les méthodes qui permettent de les prendre en compte. Nous serons amenés à proposer une approche alternative pour la construction et l'interprétation de modèles de résolution de courbes multivariées dédiés aux données des spectroscopies ultrarapides. Cette approche fera tout d'abord l'objet d'une étude de faisabilité sur des données simulées puis sera illustrée sur un jeu de données spectrocinétiques du composé *N*-(2-méthoxybenzylidène)aniline (SAOMe).

2.1 Résolution MCR-ALS en spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde

2.1.1 Introduction

Les méthodes d'analyse factorielle permettent, en complément des méthodes classiques telles que l'analyse globale de déclins [1-3], la description des données d'absorption transitoire femtoseconde. Ces méthodes reposent sur une décomposition des données expérimentales sur un ensemble de facteurs (ou composantes) définis comme des combinaisons linéaires des variables observables, c'est-à-dire des longueurs d'onde en spectroscopie [4, 5]. Parmi les différentes méthodes, l'Analyse en Composantes Principales (ACP) [6, 7] est la plus couramment employée dans de nombreuses communautés scientifiques. Les composantes de l'ACP sont choisies de telle sorte que le maximum de

variance soit expliqué, sous contrainte d'orthogonalité. Cela garantit l'unicité de la décomposition.

Parmi les approches factorielles, les méthodes chimiométriques dédiées à la résolution de données de mélanges évolutifs, dites de résolution de courbes multivariées, sont des alternatives intéressantes notamment en spectroscopie où la contrainte d'orthogonalité doit être levée si on prétend pouvoir extraire les espèces pures. La méthode MCR-ALS [6] pour « *Multivariate Curve Resolution – Alternating Least Square* » est la plus connue et a fait l'objet de nombreux développements méthodologiques [8-19]. Certains de ces développement ont eu pour objectif de permettre la résolution de données spectrocinétiques temps-court [9, 20-22]. Toutefois, l'application de l'analyse MCR-ALS aux données des spectroscopies ultra-rapides se limite en toute rigueur aux situations où les variations du signal dans chacune des dimensions temporelles et spectrales peuvent être décomposées linéairement par une somme de composantes factorielles. Cette condition, dite de bilinéarité, est généralement admise pour de nombreuses techniques spectroscopiques, notamment pour les spectroscopies stationnaires pour lesquelles le modèle factoriel correspond à une généralisation de la loi de Beer-Lambert à plusieurs longueurs d'onde [4]. Cependant, certains phénomènes physico-chimiques génèrent intrinsèquement des signaux présentant des déviations au modèle bilinéaire idéal, tels que des déplacements spectraux continus ou des élargissements / rétrécissements de bandes, qui rendent délicate l'interprétation des composantes factorielles. Dans le cadre de cette thèse, nous nous intéresserons tout particulièrement aux situations pour lesquelles l'application de l'analyse MCR-ALS doit être adaptée.

2.1.2 Description bilinéaire des données

Les variations du signal d'absorbance au cours du temps, notées $\Delta A_\lambda(t)$, mesurées aux différentes longueurs d'onde vérifient l'Eq. (1) ci-dessous.

$$(1) \quad \Delta A_\lambda(t) = \sum_{i=1}^k \varepsilon_i(\lambda) l c_i(t)$$

Dans cette équation, $\Delta A_\lambda(t)$ s'exprime comme la somme des coefficients d'extinction molaire $\varepsilon_i(\lambda)$ des k espèces transitoires absorbant dans la fenêtre d'observation, pondérés par leurs concentrations respectives $c_i(t)$. La variable l représente quant à elle le trajet optique de la lumière au sein de l'échantillon [23-26], considérée constante. Ainsi, la contribution totale du signal s'exprime comme la somme des k composantes linéaires indicées $c_i \cdot s_i^T$. Cette formulation permet, d'une part, de mettre en avant la séparabilité des variables temporelles c_i

et spectrales s_i^T , et, d'autre part, d'illustrer la propriété d'additivité des espèces pures pour un mélange évolutif. La notion de décomposition bilinéaire des données spectrocinétiques est illustrée **Figure 2-1**.

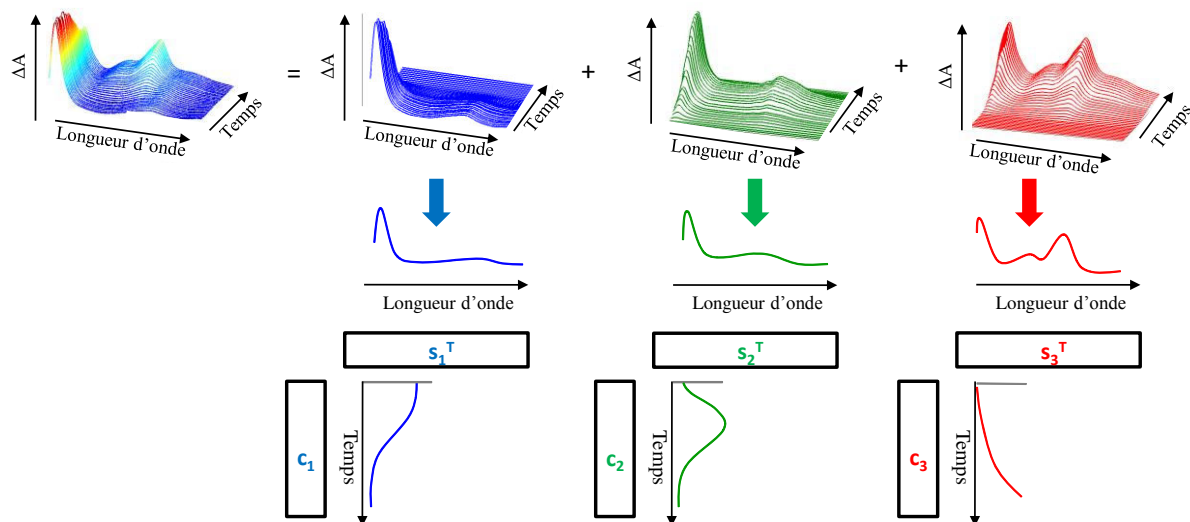


Figure 2-1 : Séparabilité des réponses spectrales et cinétiques c_i et s_i^T pour des données descriptives d'un mélange réactionnel composé de trois espèces.

L'Eq. (1) peut être réécrite sous forme matricielle. Ainsi, la matrice **D** de dimension ($m \times n$) contient pour chaque ligne i ($i = 1, \dots, m$) le spectre transitoire mesuré à un délai pompe-sonde donné et pour chaque colonne j ($j = 1, \dots, n$) les variations temporelles du signal à toutes les longueurs d'onde. L'équation précédente peut donc être reformulée conduisant au modèle bilinéaire défini Eq. (2) :

$$(2) \quad \mathbf{D} = \mathbf{C} \mathbf{S}^T + \mathbf{E}$$

Cette décomposition fait intervenir deux sous-matrices notées **C** ($m \times k$) et **S^T** ($k \times n$), respectivement. Chaque colonne de **C**, indexée c_i , contient les variations cinétiques des k espèces transitoires du mélange pour les m délais pompe-sonde mesurés. De même, chaque ligne de **S^T** notée s_i^T portent les k spectres transitoires mesurés aux n longueurs d'onde (voir **Figure 2-2**). Les données expérimentales étant par nature bruitées, une matrice **E** correspondant à la différence entre les données mesurées **D** et les données reconstruites par le produit **CS^T** est introduite. D'un point de vue numérique, l'objectif des méthodes de résolutions de courbes multivariées est la minimisation de cette matrice de résidus, comme nous le verrons par la suite.

Il faut noter que nous utiliserons le terme d'analyse multivariée pour désigner l'étude des données spectrocinétiques décomposées sur la base du modèle bilinéaire défini Eq. (2).

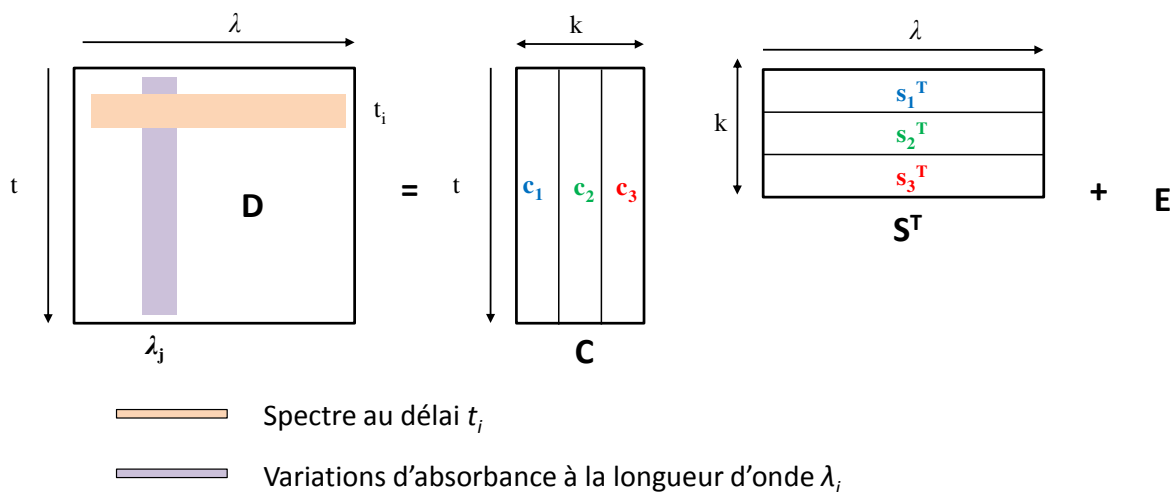


Figure 2-2 : Ecriture matricielle du modèle bilinéaire d'une matrice de données spectrocinétiques $\mathbf{D}$ en un produit de deux sous matrices contenant les évolutions cinétiques ($\mathbf{C}$) et spectrales ($\mathbf{S}^T$) des k espèces transitoires du mélange (ici trois).

2.1.3 MCR-ALS : approche méthodologique

Le principal intérêt de l'analyse multivariée MCR-ALS est que sa mise en œuvre n'implique pas nécessairement une connaissance préalable complète du système étudié. A ce titre, cette approche est particulièrement bien adaptée au cas des données des spectroscopies ultra-rapides de systèmes photochromes pour lesquelles une connaissance limitée des mécanismes photo-induits étudiés est généralement la raison d'être de l'étude expérimentale.

L'analyse multivariée MCR-ALS repose sur le calcul itératif des deux sous-matrices $\mathbf{C}$ et $\mathbf{S}^T$ par moindres carrés alternés (ALS - « *Alternating Least Square* ») en vue de minimiser la différence quadratique entre les données mesurées $\mathbf{D}$ et les données reconstruites par le produit $\mathbf{CS}^T$. Pour évaluer le degré de reproduction des résultats expérimentaux par le modèle bilinéaire, on introduit le paramètre d'ajustement LOF (pour « *Lack Of Fit* ») défini par l'Eq. (3) :

$$(3) \quad LOF (\%) = 100 \times \sqrt{\frac{\sum (d_{ij}^* - d_{ij})^2}{\sum d_{ij}^2}}$$

où d_{ij} est un élément de la matrice expérimentale **D** et d_{ij}^* l'élément correspondant de la matrice reconstruite par le modèle.

2.1.3.1 Rang chimique / mathématique – estimations initiales

La détermination du nombre de composantes factorielles à retenir pour la décomposition des données est déterminante en analyse multivariée. Dans ce but, une analyse du rang de la matrice de données est nécessaire en amont de l'application de la méthode MCR-ALS. Le rang correspond mathématiquement au nombre de valeurs singulières significatives identifiées dans la matrice des données expérimentales **D**. Par analogie, le rang chimique peut être défini comme le nombre d'espèces transitoires contenues dans le mélange. Dans le cas idéal, les rangs mathématique et chimique sont égaux et le rang chimique d'une espèce pure est égal à l'unité. Parmi les difficultés liées à l'estimation du rang d'une matrice de données expérimentales en spectroscopie, une surestimation du rang chimique peut être constatée en présence de déplacements continus du signal et / ou de variations de largeur de bande. Dans ces conditions le rang d'une espèce peut devenir supérieur à l'unité et l'application directe d'un modèle bilinéaire peut être questionnée.

D'une manière générale, le rang chimique peut être estimé par l'application de l'algorithme de décomposition en valeur singulière (SVD – « *Singular Value Decomposition* ») [4, 27-31]. Pour de nombreuses situations analytiques ou expérimentales, la complexité des données peut rendre cette estimation délicate. C'est le cas par exemple lors de l'identification d'espèces minoritaires en présence d'un faible rapport signal sur bruit ou encore dans des situations où les profils cinétiques ou spectraux des espèces impliquées sont quasi-identiques [32-34].

L'algorithme des moindres carrés alternés requiert une estimation initiale des profils de concentration **C** ou des spectres **S^T**. Dans l'hypothèse où l'on cherche une estimation initiale des profils de concentration, la méthode d'analyse des facteurs évolutifs (EFA – « *Evolving Factor Analysis* ») [35-37] est couramment employée. Cette méthode suppose que les mécanismes réactionnels impliqués soient séquentiels. L'estimation des profils de concentration est alors réalisée à partir de l'évolution du rang de sous-ensembles de la matrice **D**. A l'inverse, la méthode SIMPLISMA (« *SIMPLE to use Iterative Self-Modeling Algorithm* ») [38, 39] permet d'estimer les spectres transitoires les plus purs constituant la matrice **D**, la « pureté » d'une variable étant définie comme le rapport entre la variance et la moyenne des absorbances à une longueur d'onde donnée.

2.1.3.2 Contraintes

L'implémentation de contraintes lors de l'optimisation des profils de concentration et des spectres par moindres carrés alternés est une des spécificités de la méthode MCR-ALS. Les contraintes permettent d'une part de conférer un sens physique et / ou chimique aux profils optimisés et d'autre part de réduire le problème d'ambiguïté propre aux méthodes de résolutions MCR [40-44]. En effet, contrairement à l'analyse en composantes principales, l'orthogonalité des facteurs n'est pas imposée au cours de l'analyse MCR-ALS. La conséquence directe est que les solutions obtenues ne sont généralement pas uniques, on parle alors d'ambiguïté d'intensité ou de rotation. Cela signifie que différentes combinaisons $\mathbf{CS}^T$ existent pour décrire les données avec un paramètre d'ajustement (*LOF*) analogue [40, 45, 46]. L'application de contraintes, ainsi que l'analyse de données multi-expériences, permettent de réduire significativement l'espace des solutions permises, voire de garantir l'unicité dans certains cas [11, 40, 45-47]. Parmi les différentes contraintes envisageables, on distingue les contraintes dites « douces » ou de *soft-modelling* (voir ci-dessous), les contraintes de correspondances (voir paragraphe 2.1.4) ainsi que les contraintes de *hard-modelling* résultant de l'application d'un modèle cinétique (paragraphe 2.1.5).

Les contraintes douces les plus couramment employées sont résumées ci-dessous :

- Non négativité : les profils soumis à cette contrainte ne peuvent présenter de valeurs négatives. Cette contrainte est généralement appliquée par le biais de l'algorithme des moindres carrés non-négatifs [48, 49].
- Unimodalité : les profils soumis à cette contrainte ne peuvent présenter qu'un seul maximum [48].
- Système fermé : cette contrainte permet de retranscrire la loi d'action de masse selon laquelle la concentration en matière est constante au cours de la réaction étudiée. Elle permet notamment de supprimer les ambiguïtés d'intensité et de normaliser les profils de concentration. En l'absence de cette contrainte, une normalisation de l'aire sous les spectres est appliquée.
- Sélectivité et rang local : lorsque la contribution locale d'une ou plusieurs espèces du signal étudié est connue, cette information sur le rang peut être utilisée pour faciliter la résolution. La contrainte de sélectivité permet alors d'identifier plus facilement la ou les espèces en question parmi l'ensemble des espèces impliquées dans la réaction.

- Matrices d'égalité : cette contrainte est utilisée dans le cas d'une connaissance expérimentale *a priori* de certains profils spectraux et / ou cinétiques du système chimique étudié. Les profils concernés sont alors considérés invariants au cours de l'optimisation par moindres carrés alternés [50-52].

Ces contraintes peuvent être appliquées à l'ensemble des profils de concentration et / ou de spectres et sont définies par la nature de la composante concernée (espèce chimique, interférent, dérive de ligne de base, etc.). Ces contraintes peuvent également n'être appliquées qu'à un nombre limité de profils, ce qui permet une grande flexibilité dans l'application de la méthode.

On notera enfin qu'en l'absence d'une modélisation rigide des données (*hard-modelling*), l'application des contraintes ci-dessus ne permet toutefois pas d'extraire directement des informations « quantitatives » sur le système étudié (temps de vie, coefficient d'extinction molaire, etc.).

2.1.4 Modélisation multi-expériences

L'analyse multivariée MCR-ALS peut être étendue à l'analyse simultanée de plusieurs matrices de données complémentaires, c'est-à-dire partageant des informations physico-chimiques telles que les spectres et / ou les profils de concentration d'une ou plusieurs espèces. Les différentes matrices sont concaténées le long de la dimension commune (spectrale et / ou temporelle) afin de former une structure multi-expériences. Le modèle bilinéaire peut alors être appliqué à l'ensemble des matrices de la structure, ce qui permet de mutualiser l'information analysée. Il en résulte une meilleure séparation des espèces contenues dans le mélange évolutif. L'ambiguïté de rotation des solutions obtenues s'en trouve également considérablement réduite voir dans certains cas supprimée [11, 40, 45-47]. Cette stratégie permet aussi de résoudre des situations plus complexes tels que les problèmes liés à la déficience de rang couramment observés lorsque deux espèces sont covariantes dans au moins une dimension de l'expérience [32].

Plusieurs types de concaténations sont envisageables et le choix dépend de la structure des données. L'exemple le plus parlant est le cas d'un suivi de procédé effectué simultanément par plusieurs techniques spectroscopiques, les profils cinétiques des différents espèces étant les mêmes pour chaque matrice de données. L'augmentation est alors réalisée dans la direction des lignes (voir **Figure 2-3_A**). Une autre possibilité consiste à envisager l'augmentation dans la direction des colonnes (voir **Figure 2-3_B**). Cette structure correspondrait par exemple au suivi d'un procédé reproduit à différentes températures par une même technique spectroscopique. Les composantes spectrales des différentes espèces

seraient alors partagées. Finalement, la dernière possibilité consiste à combiner les deux approches à la fois (**Figure 2-3c**).

Il faut noter que lors de modélisations multi-expériences, les composantes considérées sont par défaut partagées par l'ensemble des matrices de la structure. Dans l'hypothèse où certaines composantes sont spécifiques à une voire plusieurs matrices de la structure, une contrainte de correspondance peut être appliquée [53, 54]. Cette dernière permet de sélectionner les composantes présentes ou non dans les différentes sous-matrices.

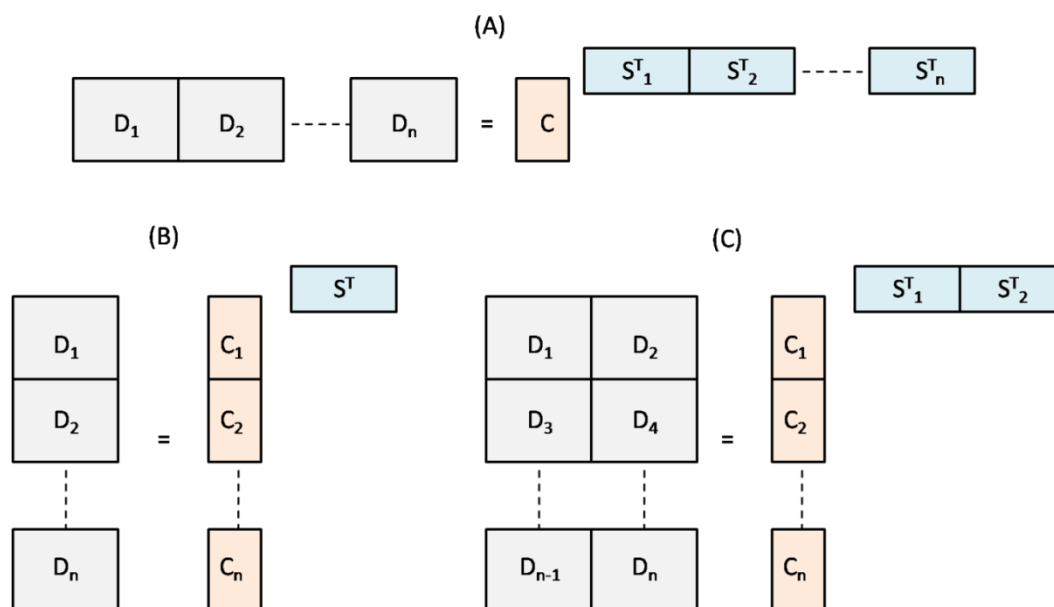


Figure 2-3 : Différents types de concaténations de matrices en modélisation multi-expériences – (A) augmentation en ligne, (B) en colonne et (C) en colonne et en ligne.

2.1.5 Contraintes cinétiques

Initialement développée pour la séparation d'espèces chimiques en chromatographie [8, 12, 55], l'analyse multivariée MCR-ALS a été ensuite très largement utilisée en spectroscopie mais n'a que récemment été appliquée aux données des spectroscopies ultra-rapides [9, 20-22]. Pour les données spectrocinétiques, l'implémentation de contraintes cinétiques sur les profils de concentration permet d'ajuster des mécanismes réactionnels au sein d'un modèle MCR-ALS et d'obtenir des informations mécanistiques sur le système étudié. Cette approche est identifiée dans la littérature par l'acronyme HS-MCR [13, 16, 56] (pour « *Hard – and – Soft –Multivariate Curve Resolution*»). Le schéma général de cette méthode est détaillé **Figure 2-4**.

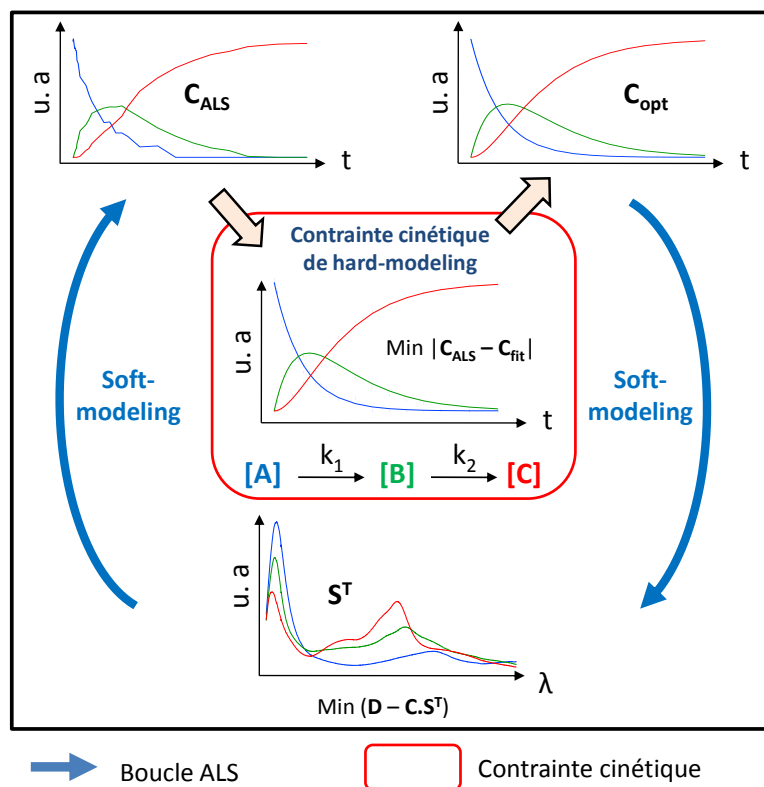


Figure 2-4 : Illustration de la méthode hybride HS-MCR dans le cas d'une molécule présentant trois espèces transitoires [A], [B] et [C] liées par une cinétique du premier ordre avec k_1 et k_2 les constantes cinétiques associées. Les flèches bleues matérialisent le calcul itératif des profils $\mathbf{C}$ et $\mathbf{S}^T$ sous contraintes.

L'application de contraintes cinétiques repose sur l'ajustement des profils de concentration $\mathbf{C}_{\text{ALS}}$ obtenus pour chaque itération de la boucle ALS par les profils cinétiques $\mathbf{C}_{\text{Fit}}$ calculés pour un modèle réactionnel donné. Ce dernier peut être construit directement à partir des équations bilan du système chimique, lorsqu'elles sont connues. Le modèle peut également être déduit des résultats de l'analyse exploratoire des données par MCR-ALS. L'adéquation du modèle choisi aux données expérimentales conditionne ensuite l'interprétation des résultats.

L'ajustement du modèle est réalisé par le biais de l'algorithme de Newton-Gauss / Levenberg-Marquardt (**NGLM**). Ce dernier est couramment employé pour résoudre des problèmes d'optimisation non linéaire [57, 58]. Cet algorithme repose sur la minimisation des résidus quadratiques issus de la différence entre les profils contraints $\mathbf{C}_{\text{ALS}}$ et les profils cinétiques tirés du modèle $\mathbf{C}_{\text{Fit}}$. Les profils ajustés par le modèle (notés $\mathbf{C}_{\text{opt}}$ par la suite) sont ensuite réinjectés dans la boucle ALS en vue du calcul des spectres $\mathbf{S}^T$ et des itérations suivantes. Après convergence, les profils $\mathbf{C}$ et $\mathbf{S}^T$ ainsi que les constantes cinétiques k_i optimisées peuvent être obtenus et interprétés. Il est important de noter que le modèle

cinétique peut bien sûr décrire l'ensemble des composantes chimiques du mélange mais qu'il peut également ne considérer que certaines d'entre-elles. Dans cette hypothèse, les composantes laissées libres de toute contrainte cinétique sont malgré tout optimisées sous contraintes « souples » (unimodalité, non-négativité, etc.).

Le fait de pouvoir distinguer au sein d'un modèle HS-MCR les contributions cinétiques (espèces identifiées participant au mécanisme réactionnel) des contributions ou des espèces dont l'implication dans le processus réactionnel n'est pas établie d'un point de vue cinétique ou phénoménologique (on peut parler d'espèces interférentes, au sens large du terme) est le principal intérêt de cette approche. De ce fait, l'application des modèles HS-MCR autorise l'étude de mécanismes complexes ou inconnus, permettant une flexibilité accrue comparativement aux méthodes paramétriques classiques telle que l'analyse globale de déclins.

2.2 Déviations au modèle bilinéaire

2.2.1 Introduction

Comme nous l'avons vu précédemment, l'analyse MCR-ALS suppose une décomposition bilinéaire des données. Bien que généralement admise, il peut être nécessaire de reconsidérer cette hypothèse en présence de perturbations (externes ou intrinsèques) au système étudié. Ces perturbations induisent notamment un biais lors de l'évaluation du rang chimique de la matrice des données pouvant conduire à une interprétation erronée des résultats. Un exemple tiré de la littérature illustrant la problématique des déviations au modèle bilinéaire est proposé **Figure 2-5**.

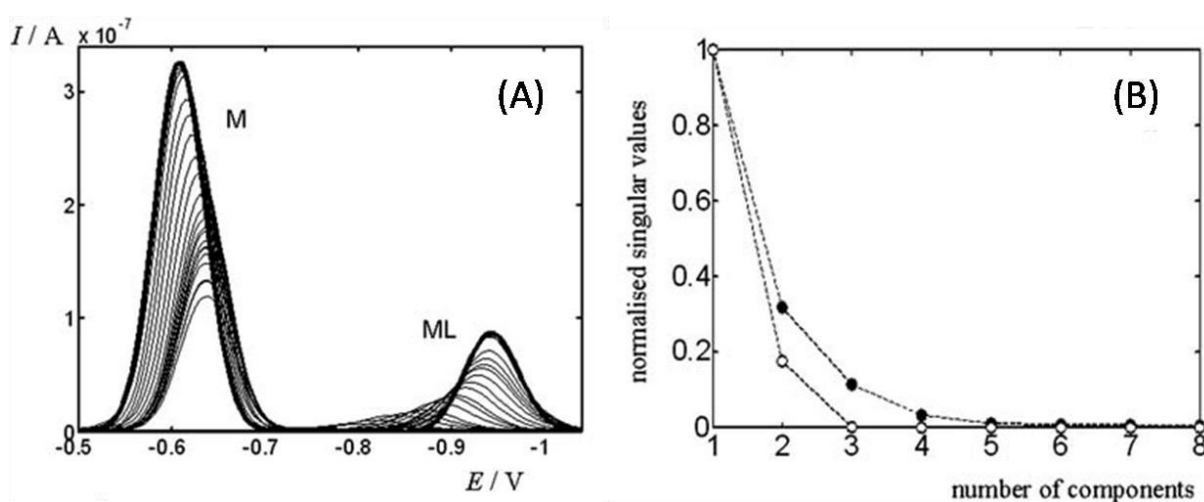


Figure 2-5 : Suivi d'un dosage pHmétrique par voltamétrie d'un complexe métallique d'après [59] – (A) Matrice de données expérimentales déviant du modèle bilinéaire et (B) le rang associé déterminé par SVD en présence (●) et en absence (○) de déviations au modèle bilinéaire respectivement.

Dans l'exemple proposé ci-dessus, il est intéressant de noter que le rang (voir ● **Figure 2-5_B**) est clairement surévalué compte tenu du fait que le système ne contient que deux espèces pures que sont le métal (M) et le complexe métal – ligand (ML) respectivement. A l'inverse, une décomposition en valeurs singulières en accord avec le nombre d'espèces attendu est observée en l'absence de déviations (voir ○ **Figure 2-5_B**). Cette dernière situation correspond au cas idéal où la condition de bilinéarité est satisfaite.

Lorsque l'évaluation du nombre d'espèces chimiques devient critique, la détermination des critères de convergence pour l'analyse multivariée MCR-ALS ainsi que l'interprétation des résultats se trouvent problématiques. Sous certaines conditions, un prétraitement des données peut être appliqué afin de corriger ces déviations en amont de l'analyse MCR-ALS.

Ce type de correction dépend cependant de la structure des données ainsi que de la nature de la source occasionnant ces déviations qu'il convient de pouvoir identifier clairement.

L'identification des sources de déviations au modèle bilinéaire est à la base de la problématique liée au traitement des données spectrocinétiques résolues en temps. A ce stade, une étude bibliographique est donc nécessaire afin de comprendre l'origine de ces déviations en chimie analytique ainsi que les traitements envisagés pour rétablir la bilinéarité des données. Nous allons tout d'abord nous intéresser aux domaines analytiques concernés par ces phénomènes non linéaires (paragraphe 2.2.2) puis nous aborderons le cas spécifique des données d'absorption transitoires femtosecondes (paragraphe 2.2.3). L'état de l'art des différentes approches proposées dans la littérature pour gérer ces déviations sera par la suite introduit (paragraphe 2.2.4). Finalement, les caractéristiques propres aux données femtosecondes nous conduiront à adapter l'analyse MCR-ALS à l'étude de données présentant des déviations significatives au modèle bilinéaire.

2.2.2 Déviations au modèle bilinéaire en chimie analytique

La présence de déplacements continus des maxima du signal ainsi que par des variations de forme tels que des élargissements ou des rétrécissements de bandes caractérisent l'existence de déviations au modèle bilinéaire idéal. Ces effets sont tout particulièrement marqués lorsqu'une ou plusieurs espèces évoluent continuellement en fonction de l'avancement de la réaction ou de l'évolution du procédé [60] ou encore en présence d'interactions fortes entre différentes espèces [61]. La difficulté d'estimer le rang chimique en présence de variations non-linéaires d'une ou plusieurs espèces dans une des dimensions de l'expérience (potentiel, temps, longueur d'onde, etc.) rend difficile l'interprétation des résultats obtenus par analyses factorielles. Ainsi, la principale erreur consiste à considérer ces signaux comme l'apparition ou la disparition d'une ou plusieurs espèces chimiques supplémentaires. Ce type de déviations est observé dans différents domaines analytiques, très fréquemment en voltamétrie [59, 60, 62], en chromatographie phase gaz [61, 63, 64] ainsi qu'en spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) [10]. D'une manière générale, ces déviations peuvent être soit d'origine instrumentale, soit externes au système chimique étudié. Différents cas de figures sont détaillés ci-dessous.

Lors du suivi de processus d'oxydation / réduction, ou encore pour l'étude de réactions de complexation, la voltamétrie est une technique de choix reposant sur l'évolution de l'intensité ou du courant en fonction du potentiel appliqué. De par leur nature, les données voltamétriques sont généralement complexes à interpréter puisqu'elles dépendent de la vitesse d'établissement d'équilibres de dissociation et de changements électrochimiques réversibles au sein de l'échantillon. Des signaux « labiles » correspondant à une vitesse de

dissociation plus rapide que la durée de la mesure sont généralement observés et se traduisent par un déplacement du potentiel au cours de l'expérience couplé à des variations de structure de bande. Un effet similaire est également rencontré en spectroscopie RMN [10].

La chromatographie en phase gaz (CG) présente quant à elle des sources de déviations qui dépendent presque exclusivement des conditions expérimentales. En particulier, l'injection manuelle répétée de l'échantillon, un changement de longueur de colonne ou encore un défaut d'étanchéité du septum et / ou de l'injecteur sont les principales sources de non-linéarités [65]. Ces dernières se traduisent sur les chromatogrammes par des décalages des temps de rétention obtenus pour différentes éluions d'un même échantillon. Les couplages de méthodes telles que les couplages CG / CG produisent des données (« *hyphenated data* ») qui sont très sensibles aux conditions opératoires. Des décalages de temps de rétention sont généralement observés entre deux mesures successives d'un même échantillon voire durant la mesure d'un seul et même échantillon. Dans le premier cas, ces déviations sont attribuées à une modification des conditions opératoires (température, pression) ou une dégradation de la phase stationnaire. Dans le second cas, les déviations sont majoritairement induites par le changement de température entre la première et la seconde colonne.

Enfin, plusieurs travaux se sont intéressés aux signaux de fluorescence. Les déviations observées peuvent être attribuées à la compétition avec d'autres modes de désactivation ou encore à des effets de structures des systèmes étudiés. Ainsi, Rinnan et *al.* ont montré dans le cas d'échantillons d'origine biologique que la présence d'effets diffusifs contribue à biaiser la décomposition des spectres de fluorescence (**Figure 2-6_A**) [66]. De même, Leitao et *al.* ont rapporté le déplacement du spectre d'émission de quantum dots en fonction du pH de la solution [67]. Haaland et *al.* ont finalement observé des déviations au modèle bilinéaire en imagerie de fluorescence hyperspectrale [68]. Dans ce cas, les déviations ont été associées à la polydispersité en tailles des quantum dots étudiés (**Figure 2-6_B**).

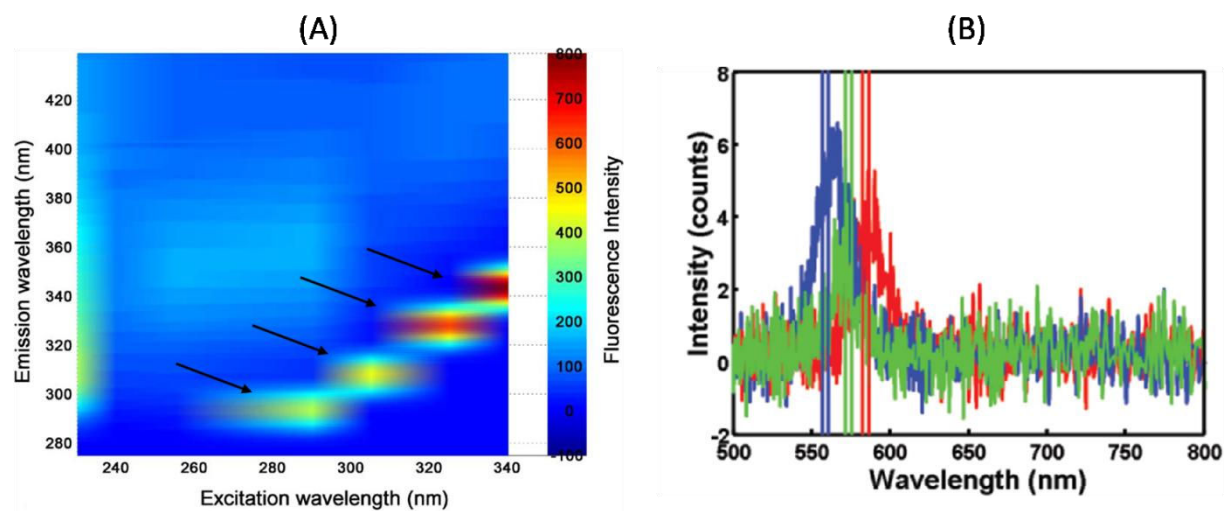


Figure 2-6 : (A) Exemple de perturbations (voir flèches) liées à la diffusion Rayleigh et Raman obtenues en matrice d'excitation – d'émission de fluorescence selon [66], (B) spectres d'émission de trois différents quantum dots d'après [68].

2.2.3 Spécificités des données spectrocinétiques femtosecondes

En spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde, les signaux non linéaires correspondent à des déplacements spectraux importants, à des variations de largeur de bande et à des évolutions spectrales continues. Un exemple typique de déviations est présenté **Figure 2-7** dans le cadre de l'étude du composé salicylidène aniline (SAOH) [69] par absorption transitoire infrarouge femtoseconde (voir *zone 1*, **Figure 2-7_A**). D'un point de vue phénomologique, ces variations sont dues à des processus de relaxation vibrationnelle. Ces derniers résultent de la délocalisation de l'énergie sur les niveaux vibrationnels à l'issue d'une transition électronique. Cela induit une augmentation de l'agitation thermique de la molécule. Ces phénomènes sont généralement observés sur des échelles de temps de quelques dizaines de femtosecondes à quelques dizaines de picosecondes. Ils entrent donc en compétition avec d'autres processus photo-induits (conversion interne, croisement intersystème, modifications chimiques, etc.).

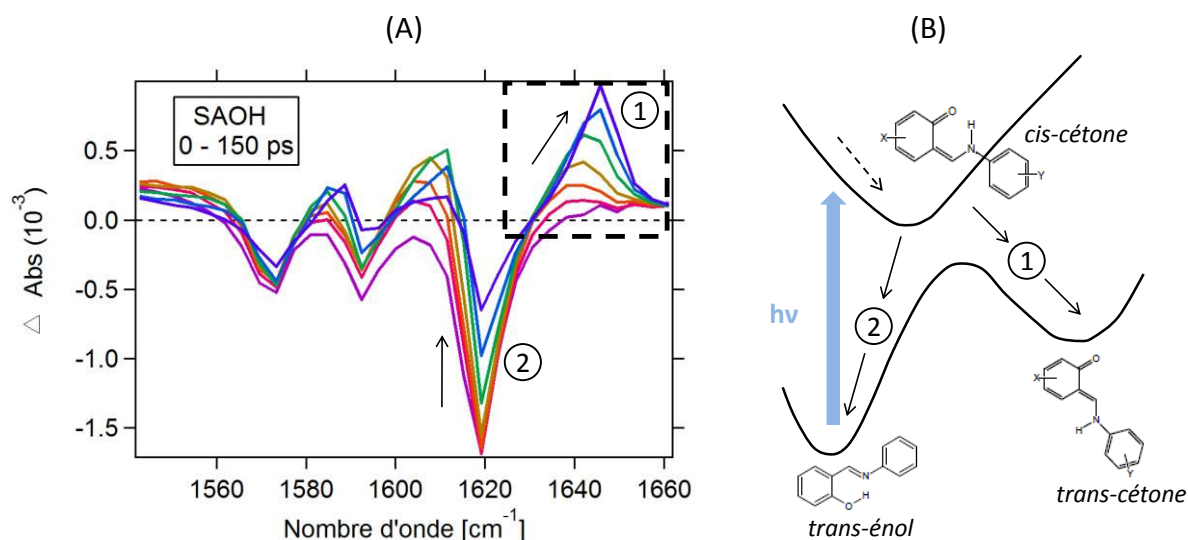


Figure 2-7 : (A) Spectres d'absorption transitoire IR femtoseconde du composé salicylidène aniline mesurés dans l'acétonitrile deutéré sous excitation à 392 nm et (B) schéma réactionnel associé pour des temps supérieurs à 1 ps après excitation.

Dans l'exemple présenté **Figure 2-7**, la bande d'absorption à 1645 cm⁻¹, caractéristique de l'isomérisation *cis* – *trans* de la forme *cétone*, présente un déplacement continu vers les hautes énergies associée à un rétrécissement. Cette signature spectrale typique de la présence de signaux de relaxation vibrationnelle perturbe significativement la structure bilinéaire des données. Ainsi, la décomposition en valeurs singulières (non rapportée ici) laisserait dans ce cas entendre qu'un nombre de facteurs supérieur au rang chimique (trois) doit être considéré pour décrire l'ensemble des variations observées.

Les processus de relaxation vibrationnelle de molécules polyatomiques en phase condensée ont fait l'objet d'études expérimentales et théoriques [70-72]. L'avènement des techniques de spectroscopie résolues en temps a notamment permis de caractériser précisément ces mécanismes et un processus en deux étapes successives a été proposé:

- (i) L'énergie fournie par l'impulsion laser est rapidement redistribuée sur les niveaux vibrationnels de la molécule créant ainsi une distribution de population de molécule dites « chaudes » dans un état de quasi-équilibre. Pour cet état, tous les modes vibrationnels sont excités en suivant un facteur de Boltzmann et une température initiale de la molécule peut être définie. Cette redistribution vibrationnelle intramoléculaire (IVR - « *Intermolecular Vibrational Redistribution* ») est généralement comprise entre 25 fs et quelques picosecondes [73-75]. L'existence d'une composante temporelle courte est due

au fort recouvrement entre les niveaux vibrationnels et leur densité d'état ainsi qu'à leur caractère anharmonique.

- (ii) Un refroidissement des molécules « chaudes » par transfert d'énergie intermoléculaire (VR - « *Vibrational Relaxation* ») avec les molécules de solvant. La durée d'établissement de cet équilibre thermodynamique est généralement comprise entre 5 et 50 ps. Elle dépend principalement de la quantité d'énergie en excès et des propriétés spécifiques du solvant considéré.

Sur la base d'études théoriques, ces variations non linéaires d'intensité spectrale ont pu être attribuées à l'anharmonicité des modes de vibration mis en jeu (voir **Figure 2-8**). En particulier, chaque relaxation le long d'un mode de vibration spécifique (pour différentes coordonnées réactionnelles) traduit un état chaud « intermédiaire » durant le refroidissement par le solvant. Dans le cas de la spectroscopie d'absorption transitoire infrarouge, naturellement très sensible aux variations d'énergie vibrationnelle, on comprend à quel point le risque de surestimer le nombre d'espèces transitoires est important. Un exemple de processus de relaxation vibrationnelle d'une molécule simple est donné **Figure 2-8** dans le cas du composé formaldéhyde.

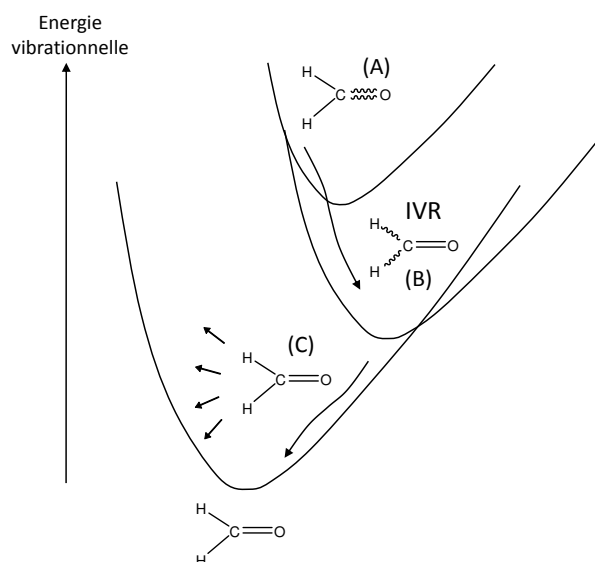


Figure 2-8 : Mécanisme de dissipation d'énergie vibrationnelle de la molécule formaldéhyde [76] avec (A) délocalisation de l'énergie sur le mode C = O, (B) transfert intramoléculaire vers les liaisons C – H (IVR) et (C) refroidissement par le solvant (VR).

Les processus de relaxation vibrationnelle sont donc clairement identifiés comme étant la source principale de déviations au modèle bilinéaire en spectroscopie ultra-rapide. Dans une moindre mesure, la présence d'artéfacts ou le phénomène de dispersion de vitesse de

groupe (GVD - « *Group Velocity Dispersion* ») [77] doivent être également considérés. Ces phénomènes peuvent toutefois être corrigés par l'intermédiaire de prétraitements adaptés [22].

2.2.4 Gestion des déviations au modèle bilinéaire

En présence de déviations modérées, l'application directe de méthodes multivariées telle que MCR-ALS reste envisageable. En revanche, des déviations plus prononcées impliquent de considérer un nombre important de facteurs au risque de biaiser l'interprétation des résultats lors de l'étude de systèmes inconnus. A l'heure actuelle, deux approches permettent de gérer ce type de situations :

- **L'application de prétraitements des données** : la bilinéarité est rétablie par le biais d'une correction adaptée en amont de l'application de l'analyse multivariée ;
- **La prise en compte de facteurs supplémentaires dans les modèles** : le défaut de linéarité est pris en compte en augmentant le nombre de facteurs considérés lors de la description des données.

Les méthodes de prétraitement :

Les méthodes de prétraitement permettent de réaligner les signaux présentant des décalages au cours d'une même l'expérience, voire d'une expérience à l'autre pour un même échantillon. Parmi les méthodes les plus couramment employées, notamment en chromatographie, on peut citer la déformation temporelle dynamique (DTW – « *Dynamic Time Warping* ») [78] et la déformation optimisée corrélée (COW – « *Correlation Optimized Warping* ») [55, 78] qui consistent à aligner les signaux expérimentaux par rapport à un signal de référence. Ces techniques de correction sont particulièrement utiles dans le cas de signaux bien résolus et se recouvrant faiblement. Alberich *et al.* et Cavanillas *et al.* ont également proposé de généraliser cette approche aux cas où plusieurs références doivent être prise en compte lors de l'alignement [60, 79].

Dans le cas de données générées par des techniques de chromatographie couplées, une méthode basée sur l'alignement de rang en concaténant le signal à corriger à un signal de référence au sein d'une structure multi-expérience a été proposée [80, 81]. Le profil du signal est alors progressivement déplacé afin de correspondre au signal de référence selon les deux dimensions. Une approche alternative reposant sur la corrélation de déplacements optimaux (COShift – « *Correlation Optimized Shifting* ») [82] a été proposée par Van Mispelaar *et al.* Cette dernière consiste à analyser localement les corrélations du produit

interne entre les différents pics après déplacement de ces derniers par rapport au pic de référence. En déplaçant progressivement la fenêtre d'étude et en calculant simultanément les corrélations, la position optimale peut être définie dans les deux dimensions y compris pour des décalages importants des temps de rétention.

Les méthodes sans prétraitement :

En l'absence de prétraitement, le défaut de linéarité peut dans certaines situations être géré par l'application de méthodes spécifiques. Ainsi, Parastar *et al* ont proposés une approche basée sur l'alignement de pics bilinéaires (BPA – « *Bilinear Peak Alignment* ») [61]. Dans un premier temps, une décomposition MCR-ALS permet de décrire la matrice des données expérimentales comme une somme de composantes d'ordre un, optimisées sous contraintes. La matrice initiale est ensuite reconstruite à partir des profils obtenus ce qui permet d'éliminer les effets non-linéaires liés aux signaux présentant un défaut d'alignement. Ces techniques donnent des résultats satisfaisants en présence de désalignements modérés mais se révèlent inappropriés pour des désalignements plus prononcés. En 2003, Harshman *et al.* ont proposé une approche factorielle (SFA – « *Shift Factor Analysis* ») permettant d'inclure une représentation mathématique explicite des déviations au modèle bilinéaire [83]. Bien que cette méthode permette de gérer n'importe quel niveau de désalignement, elle requiert de définir explicitement un modèle mathématique ce qui est rarement possible en pratique.

En 2009, Haaland *et al.* ont montré que la prise en compte d'un nombre de facteurs supérieur au nombre d'espèces chimiques attendues peut conduire, sous l'application de contraintes spécifiques, à une description appropriée de l'ensemble de la variabilité des données expérimentales. Dans la mesure où les déviations sont observées sur la dimension spectrale, les facteurs associés aux contributions non linéaires peuvent être éventuellement identifiables par leurs formes caractéristiques. Ainsi, les décalages de bande se présentent sous la forme de profils aux allures de dérivées premières tandis que les rétrécissements / élargissements de bande correspondent à des profils en dérivées seconde [68].

Dans le cas de données trois-voies, un problème similaire peut se poser en ce qui concerne la structure trilinéaire des données. La prise en compte de déviations au modèle trilinéaire, si elle ne peut être gérée par l'application de prétraitement ad hoc, peut être réalisée par l'intermédiaire de deux approches : MCR-ALS d'une part et PARAFAC2 (« *PARAllelFACTORanalysis 2* ») [84, 85] d'autre part. L'approche MCR-ALS repose sur la construction d'une matrice augmentée, obtenue en dépliant le cube de données dans la dimension où les déviations du signal sont observées. De cette manière les modes invariants sont mutualisés, préservant ainsi le comportement bilinéaire des données. Cette structure

autorise alors chaque composante à varier indépendamment dans chacune des sous-matrices le long de la dimension dépliée. A l'inverse, la méthode PARAFAC2 conserve la structure trilinéaire des données tout en autorisant des variations indépendantes du signal dans une dimension du cube de données. Le nombre de contraintes disponibles lors de l'optimisation étant cependant limité, le domaine d'application de cette méthode semble néanmoins plus restreint.

2.2.5 Problématique des données des spectroscopies ultra-rapides

En spectroscopie d'absorption transitoire UV-Visible / IR femtoseconde, les signaux observés ont la particularité d'être propres à la dynamique des états excités de la molécule d'intérêt. L'analyse multivariée des données doit donc permettre d'accéder à des informations relatives aux mécanismes photo-induits étudiés (constante de temps τ associée à un processus photochimique, etc.). Dans ce cadre, l'application de méthodes correctives ne peut être envisagée pour plusieurs raisons :

- Les déviations au modèle bilinéaire sont localisées uniquement sur certaines plages spectrales (cas de la bande à $1640 - 1660 \text{ cm}^{-1}$ pour SAOH – voir **Figure 2-7**), ce qui requiert de devoir mettre en œuvre des procédures de correction locales des données ;
- Le signal de référence n'est généralement pas défini puisque les données mesurées contiennent par défaut des espèces transitoires inconnues ;
- Les processus de relaxation vibrationnelle à l'origine des déviations contiennent des informations photophysiques propres au système étudié qui sont nécessaires à la compréhension du mécanisme réactionnel dans son ensemble.

Compte tenu de la spécificité des signaux considérés, une correction *a priori* des données reviendrait à s'affranchir de la signature thermique propre à la molécule ce qui n'est pas envisageable. Le recours à des approches ne nécessitant pas de prétraitement semble donc plus raisonnable. Les déplacements constatés étant de forte amplitude (10 cm^{-1} pour SAOH), les approches mentionnées précédemment ne sont pas applicables. Il est donc nécessaire de proposer une approche originale pour prendre en considération les spécificités des données des spectroscopies temps court, notamment en spectroscopie infrarouge femtoseconde. Pour cela, il convient tout d'abord de s'intéresser en détail aux processus de relaxation vibrationnel afin d'en identifier les paramètres clés.

2.3 Caractéristiques et modélisation des processus de relaxation vibrationnelle

2.3.1 Introduction

La mise en place d'une méthode de traitement des données spectrocinétiques nécessite de travailler sur des données simulées afin de pouvoir évaluer la robustesse des solutions proposées. Pour cela, une compréhension approfondie des mécanismes de relaxation vibrationnelle est requise afin de reproduire les principales caractéristiques spectrales et temporelles de ces données. L'objectif de cette modélisation n'est pas de décrire parfaitement ces signaux mais de simuler des données spectrocinétiques fonctionnelles permettant une description phénoménologique des processus étudiés en pratique.

2.3.2 Caractéristiques des processus de relaxation vibrationnelle

La modélisation théorique des processus de relaxation vibrationnelle est par nature complexe. Elle implique notamment la quantification exacte des modes de vibration ainsi que la connaissance de la constante d'anharmonicité pour chacun des modes concernés. Or, ces grandeurs ne sont définies que pour un nombre limité de molécules relativement simples telles que les azobenzènes [71]. Même si elles peuvent dans certains cas être approximées à partir de systèmes moléculaires analogues non substitués [86], ces grandeurs sont généralement inconnues.

D'autres approches théoriques moins sophistiquées tels que le modèle de Sulzer-Wieland [87] permettent de modéliser la dépendance du coefficient d'absorption molaire en fonction de la température. Néanmoins, elles ont été développées spécifiquement pour des applications en phase gaz et ne peuvent être appliquées dans notre cas.

La description théorique des processus de relaxation vibrationnelle est très délicate et sort clairement du cadre de cette thèse. On vise ici plutôt la description phénoménologique de l'évolution des signaux de relaxation vibrationnelle et de leur structure. Dans ce but on considérera plutôt l'allure et la dynamique des variations spectrales associées aux processus de relaxation vibrationnelle. Kovalenko *et al.* ont étudié par spectroscopie d'absorption transitoire UV- visible la relaxation du *para-nitroaniline* (PNA) [88]. Pour ce composé, une relaxation vibrationnelle pure est observée pour des temps supérieurs à 1 ps après excitation. Les spectres transitoires associés (voir **Figure 2-9** ci-dessous) présentent les signatures spectrales caractéristiques de ces signaux.

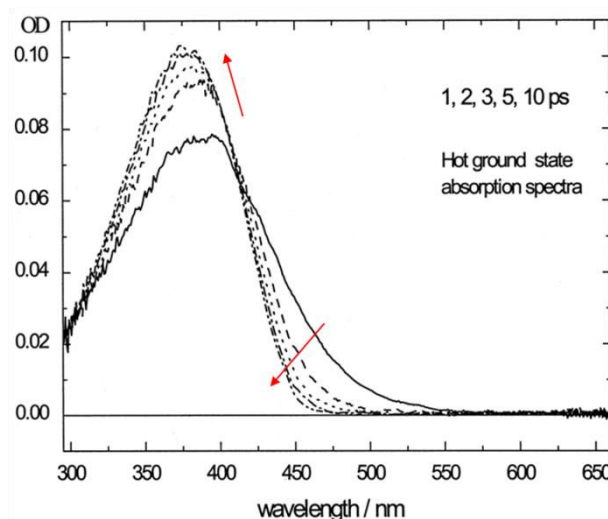


Figure 2-9 : Spectres d'absorption transitoire UV – visible de la relaxation de l'état fondamental chaud du PNA mesurés dans l'eau pour différents délais pompe-sonde (voir figure) obtenus après soustraction de la bande de dépopulation, d'après [88].

Sur la base de cette étude, les caractéristiques spectrocinétiques suivantes ont été considérées pour les simulations :

- (i) Les bandes associées aux relaxations vibrationnelles possèdent un profil gaussien asymétrique présentant un élargissement prononcé à la base vers les faibles énergies (asymétrie vers 450 nm dans le cas présenté). L'évolution progressive de ces bandes au cours du temps se traduit par un décalage des maxima d'absorption vers les hautes énergies, par une augmentation de l'intensité du signal et par un rétrécissement de la largeur de bande.
- (ii) Les variations spectrales suivent une loi non-linéaire en raison de la géométrie des modes de vibration sollicités. En particulier, une perte progressive du caractère asymétrique de la bande est constatée au cours du temps, le spectre pouvant être considéré symétrique à l'issue du processus de relaxation vibrationnelle.
- (iii) Le processus de relaxation vibrationnelle étant associé à des transitions non-radiatives, la population de molécules dans l'état excité reste invariante au cours du temps. Cette propriété se traduit par une invariabilité de l'aire mesurée sous chaque spectre transitoire.

Sur la base de ces considérations, une description approchée des signaux de relaxation vibrationnelle a pu être proposée.

2.3.3 Modélisation paramétrique des signaux de relaxation vibrationnelle

Afin de simuler des données dont la structure décrit les variations spectrocinétiques présentées **Figure 2-9**, une fonction paramétrique asymétrique $f(\lambda)$ définie Eq. (4) a été proposée sur la base de travaux publiés [57]. Cette fonction permet de pouvoir modéliser différents degrés d'asymétrie et fournit une description approchée des variations spectrales caractéristiques des processus de relaxation vibrationnelle.

$$(4) \quad f(\lambda) = A_0 \cdot e^{-\ln(2) \left(\frac{1}{T} \ln \frac{1+2T(\lambda-\lambda_{\max})}{\omega_{1/2}} \right)^2}$$

Dans cette équation, les paramètres A_0 et $\omega_{1/2}$ correspondent respectivement à l'amplitude et à la largeur à mi-hauteur du profil gaussien. Le degré d'asymétrie est quant à lui défini par le paramètre T ($-1 \leq T \leq 1$). Afin de satisfaire la condition (ii), des incréments non-linéaires calculés sur la base d'une fonction exponentielle décroissante sont définis pour chaque paramètre. Ces incréments sont ajustés de sorte que la somme des éléments de la fonction pour un paramètre donné (par exemple $\omega_{1/2}$) corresponde à la variation globale attendue pour ce dernier ($\Delta\omega_{1/2}$). Enfin, la condition (iii) d'aire constante est satisfaite en ajustant le facteur pré-exponentiel A_0 (augmentation) pour chaque profil de sorte que l'aire sous la courbe reste identique pour chaque spectre.

Il est intéressant de considérer différentes amplitudes de déviation afin de proposer un éventail de données spectrocinétiques de complexité croissante, c'est-à-dire s'écartant progressivement du modèle bilinéaire. Quatre situations notées **D₁₋₄** sont rapportées dans ce manuscrit et seront détaillées dans le paragraphe 2.3.5. Les valeurs initiales et les variations attendues pour chaque paramètre de la fonction $f(\lambda)$ sont résumées dans le **Tableau 2-1**. Pour ces simulations, un niveau de bruit gaussien correspondant à 1 % de l'amplitude maximale des données a été considéré.

Matrices simulées	λ_{max} (nm)	$\omega_{1/2}$ (nm)	T (u.a)	$\Delta\lambda_{max}$ (nm)	$\Delta\omega_{1/2}$ (nm)	ΔT (u.a)
D_1	500	80	0,1	5	21	0,02
D_2	500	80	0,2	15	40	0,12
D_3	500	80	0,3	35	45	0,22
D_4	540	50	0,1	5	21	0,02

Tableau 2-1 : Paramètres de la fonction $f(\lambda)$ pour la simulation des matrices de données D_{1-4} .

2.3.4 Processus de relaxation vibrationnelle pure

Dans un premier temps, les signaux associés aux processus de relaxation vibrationnelle ont été simulés sur la base de la fonction $f(\lambda)$ précédente, en l'absence d'autres contributions spectrales. La **Figure 2-10_A** présente à titre d'exemple les données obtenues dans des conditions particulières (voir légende).

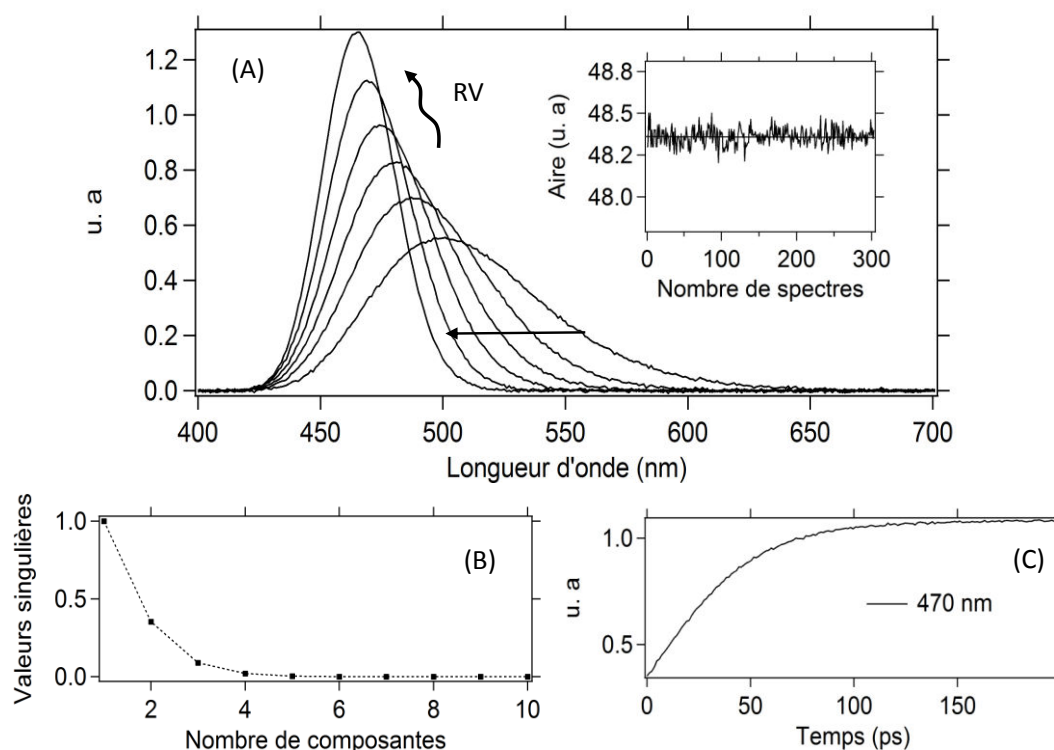


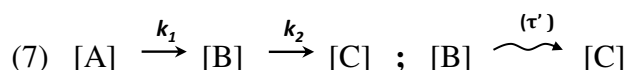
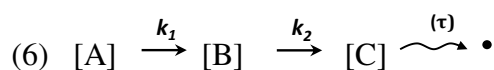
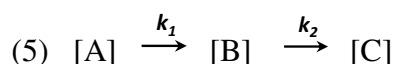
Figure 2-10 : Simulation correspondant aux paramètres $\Delta\lambda_{max}= 35$ nm, $\Delta\omega_{1/2}= 45$ nm et $\Delta T = 0.22$ u. a – (A) spectres obtenus (6 spectres parmi 301) et évolution de l'aire sous les spectres, (B) valeurs singulières normalisées et (C) évolution du signal à 470 nm.

Les données simulées sont en accord avec les observations expérimentales et reproduisent qualitativement les évolutions spectrocinétiques attendues. Les différentes caractéristiques de ce signal confèrent aux données leur caractère dit de « haut rang » comme le suggère le résultat de la décomposition en valeurs singulières (**Figure 2-10_B**). Par ailleurs, l'aire sous chacun des profils est constante au cours du temps (**Figure 2-10_A**), conformément à (iii). Finalement, l'évolution temporelle du signal (voir **Figure 2-10_C**) peut être caractérisée par une variation mono-exponentielle de constante de temps $\tau = 30$ ps (pour notre simulation), caractéristique de l'établissement d'un équilibre thermodynamique avec le solvant.

Dans un second temps, nous allons chercher à coupler ces signaux caractéristiques à des processus chimiques photo-induits simulés. Dans ce but, nous définirons un ensemble de simulations spectrocinétiques réalistes en vue d'expérimenter l'approche proposée pour le traitement multivarié des données.

2.3.5 Simulations de données spectrocinétiques non bilinéaires

Les matrices de données simulées **D**₁₋₄ introduites au paragraphe 2.3.3 ont été construites en se basant sur un modèle cinétique du premier ordre (voir Eq. (5)) faisant intervenir trois espèces chimiques notées respectivement [A], [B] et [C]. Les données générées par ce modèle sont affectées des caractéristiques spectrocinétiques des signaux de relaxation vibrationnelle décrits dans le paragraphe précédent. Deux situations sont considérées. La première est celle où la relaxation vibrationnelle concerne l'espèce finale du modèle, en l'occurrence [C], tel que défini Eq. (6). Pour cette équation, la flèche oscillante indique la relaxation vibrationnelle de l'espèce [C] « chaude » vers une espèce [C] « froide » symbolisée par un point. A l'inverse, les flèches droites représentent les transitions non affectées pour lesquelles une constante cinétique k peut être définie. Cette situation a été développée pour différents degrés de déviations au modèle bilinéaire et correspond aux matrices **D**₁₋₃ (voir **Tableau 2-1**). La seconde situation s'intéresse aux cas où la relaxation vibrationnelle affecte l'espèce transitoire intermédiaire [B] (voir Eq. (7)) ce qui correspond à la matrice **D**₄.



Le modèle cinétique considéré fait intervenir deux constantes de réaction k_1 et k_2 , respectivement 10 ps^{-1} (0,1 ps) et $0,33 \text{ ps}^{-1}$ (3 ps) ainsi qu'un temps caractéristiques τ (ou τ') pour modéliser l'évolution temporelle des signaux de relaxation vibrationnelle (respectivement 30 et 0,5 ps). Ces paramètres ont été déterminés pour s'affranchir des problèmes de déficience de rang lors de la résolution par la méthode MCR-ALS. Les caractéristiques de bruit sont identiques à celles mentionnées précédemment. Les différentes matrices simulées partagent les mêmes dimensions temporelles (303 valeurs de retard / lignes) et spectrales (302 longueurs d'onde / colonnes).

Afin de faciliter la détection des processus de relaxation vibrationnelle, nous introduisons le concept d'analyse par intégration (notée BI pour « *Band Integral* ») [88] utilisé relativement couramment en spectrochimie. Ce critère défini Eq. (8) peut être directement calculé à partir des spectres résolus en temps :

$$(8) \quad BI(t, \Delta\lambda) = \int_{\Delta\lambda} f(t, \lambda) \frac{d\lambda}{\lambda}$$

où $\Delta\lambda$ correspond à la largeur de la fenêtre spectrale sur laquelle l'intégrale est calculée pour le signal transitoire $f(t, \lambda)$. Ce critère est assimilable à la variation d'énergie du système au cours de la réaction et caractérise la dynamique de la population des états excités [89]. Les transitions mettant en jeu des espèces transitoires sont indiquées par une variation importante du signal intégré au cours du temps tandis que les processus de relaxation vibrationnelle donnent lieu à un signal constant lorsqu'ils peuvent être isolés. Dans ce cas, la gamme temporelle correspondant à une relaxation vibrationnelle pure peut être détectée. L'analyse par intégration s'avère donc particulièrement intéressante pour caractériser certains processus photochimiques et obtenir des informations *a priori* sur la nature des signaux observés.

L'intérêt de l'analyse par intégration est illustré **Figure 2-11** sur les données spectrocinétiques de la matrice **D₃** (voir également Eq. (7)). Sur la base du profil du signal intégré correspondant (**Figure 2-11_B**), plusieurs informations peuvent être extraites :

- L'absence d'évolution significative au-delà de 10 ps permet de détecter la présence aux temps longs des processus de relaxation vibrationnelle ;
- Deux temps caractéristiques, $\tau_1 = 0,11 \text{ ps}$ et $\tau_2 = 3,03 \text{ ps}$, peuvent être déduits de l'ajustement numérique de la courbe par une somme de deux fonctions exponentielles, ce qui suggère un processus séquentiel à deux étapes.

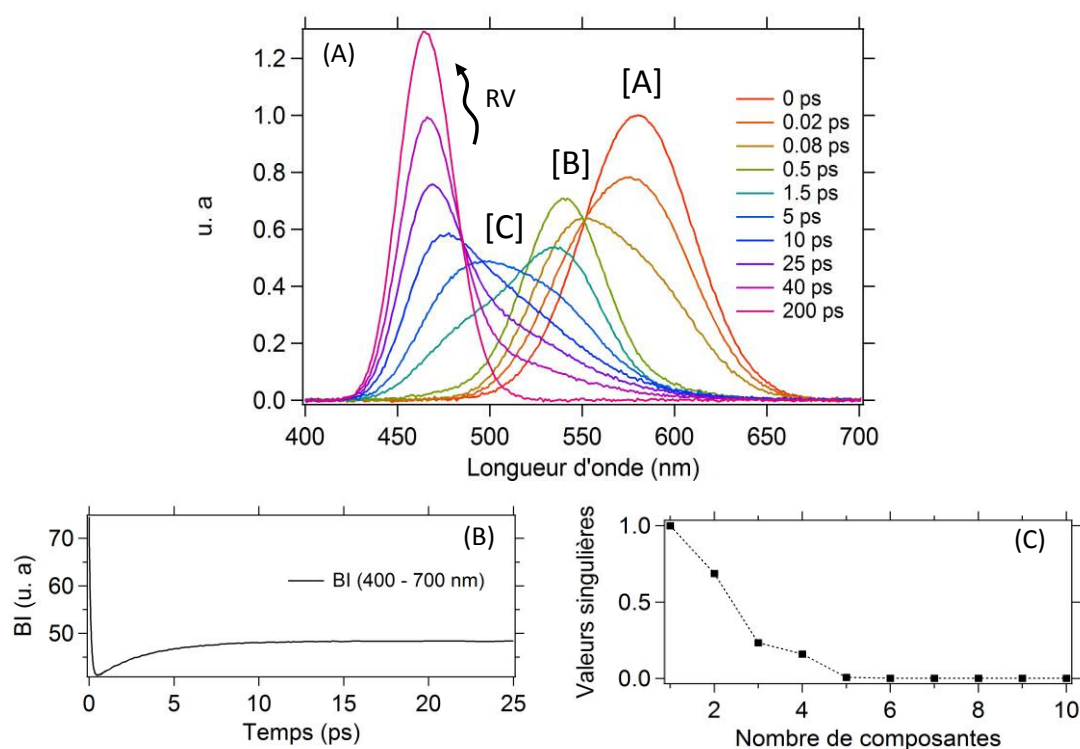


Figure 2-11 : (A) Spectres transitoires simulés de la matrice D_3 , (B) analyse par intégration du signal entre 400 et 700 nm (dans la gamme 0 – 25 ps) et (C) décomposition en valeurs singulières (normalisées).

De l'observation des résultats obtenus par l'intégration de bande, il semble raisonnable de considérer la formation de trois espèces transitoires. Néanmoins, la décomposition en valeurs singulières suggère qu'au moins quatre facteurs significatifs doivent être pris en compte (**Figure 2-11c**). Le constat est donc le même pour les données simulées et pour les données expérimentales en ce qui concerne l'estimation du rang en présence de phénomènes de relaxation vibrationnelle.

2.3.6 Prise en compte de déviations au modèle bilinéaire

Les résultats obtenus en analyse multivariée MCR-ALS sont conditionnés par le choix du jeu de contraintes à appliquer, qui doit être en adéquation avec les propriétés mathématiques et chimiques des données. Ainsi, en présence d'une matrice de données strictement positives, il semble naturel de considérer que l'ensemble des contributions correspondant à des espèces chimiques vérifient la contrainte de non-négativité. Néanmoins, dans certaines situations, la substitution d'un modèle MCR alternatif basé sur l'application sélective de contraintes est préférable au modèle classique [68]. Dans ces conditions, le jeu de contraintes n'est appliqué qu'à un nombre limité d'espèces, celles pour lesquelles la décomposition par le modèle bilinéaire est valide. Ces modèles seront appelés modèles à « contrainte partielle » ou « partiellement contraints ».

Modèles MCR-ALS à contrainte partielle

Dans des situations où les contributions non (strictement) bilinéaires peuvent être identifiées, l'application de contraintes doit être reconsidérée. L'idée à la base des modèles MCR à contrainte partielle consiste à restreindre l'application des contraintes telles que la non-négativité ou l'unimodalité aux composantes décrivant des processus réactionnels. Les composantes identifiées comme décrivant des déviations au modèle bilinéaire sont quant à elles laissées libres de contraintes. Ces dernières prennent alors la forme de dérivées premières (i) ou secondes (ii) en présence de décalages spectraux (i) et / ou d'élargissements / rétrécissements de bande (ii) [90]. Cette approche a été appliquée à l'étude d'auto fluorescence de cellules humaines par imagerie hyperspectrale [68]. Les composantes non contraintes étaient initialisées par des dérivées premières ou secondes des profils des espèces pures.

La **Figure 2-12** illustre les résultats obtenus et met en évidence l'intérêt de l'approche en termes d'interprétation des résultats (**Figure 2-12** – bas). En particulier, la carte de concentration de la seconde composante d'auto-fluorescence permet d'identifier deux zones où l'échantillon étudié est réduit (signal positif) ce qui n'était pas possible sur la base des résultats obtenus avec le modèle classique (**Figure 2-12** – haut). La forme du spectre correspondant, en dérivée première, peut s'interpréter comme un décalage (« *shift* ») du maximum d'émission autour du spectre de fluorescence moyen. Bien que les deux modèles MCR-ALS considérés soient équivalents (nombre de composantes, résidus, erreur d'ajustement), l'application partielle des contraintes permet une interprétation plus pertinente des données en présence de déviations au modèle bilinéaire.

D'un point de vue méthodologique, ces modèles reposent sur la considération d'un nombre suffisant de facteurs, en accord avec la décomposition en valeurs singulières, et sur l'application d'un jeu de contraintes spécifiques aux facteurs pour lesquels le modèle bilinéaire est valide.

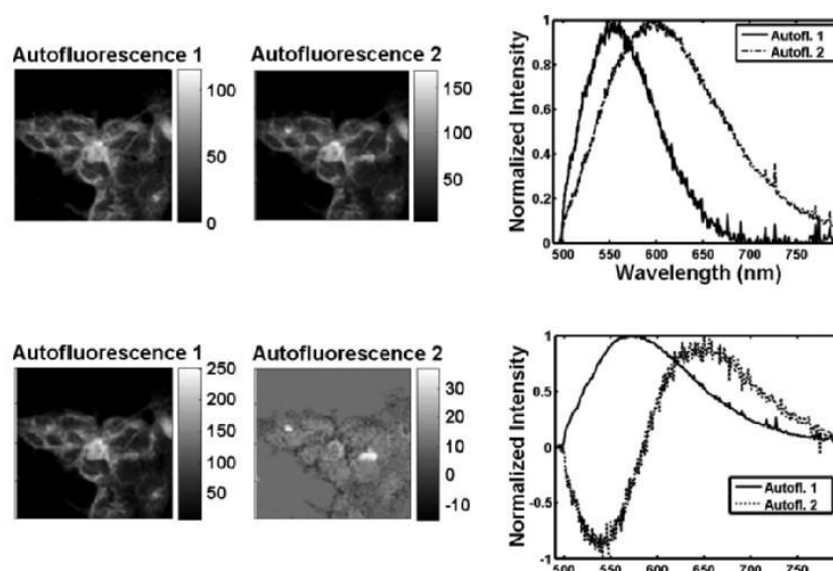


Figure 2-12 : Comparaison des modèles MCR-ALS à contraintes totales (haut) et partielles (bas) tirée de [68] avec de gauche à droite les cartes de concentration de chacune des composantes ainsi que les spectres associés.

Cependant, l'application de ces modèles au cas des données spectrocinétiques comporte plusieurs limitations :

- L'absence de contrainte cinétique ne permet pas d'extraire des informations mécanistiques concernant la dynamique des états excités des systèmes étudiés (spectres, constantes cinétiques, etc.) ;
- L'ambiguïté de rotation des solutions pour lesquelles les contraintes sont relâchées peut prendre des valeurs importantes.

Il faut donc envisager de généraliser ces approches MCR-ALS à contrainte partielle aux modèles hybrides de type HS-MCR introduits précédemment.

Modèles HS-MCR à contrainte partielle

L'approche utilisée pour la construction de ces modèles hybrides repose en premier lieu sur la considération préalable d'une résolution MCR-ALS « classique » pour laquelle un nombre de composantes en accord avec la décomposition en valeurs singulières a été pris en compte (i). Il est important de souligner ici que le rang mathématique associé à cette solution est par définition surévalué. Toutefois, ce choix se justifie par la nécessité de définir une ou plusieurs composantes additionnelles pour décrire spécifiquement les variations non

linéaires du signal. Dans le cas contraire, une distorsion des spectres optimisés sera observée et peut conduire à une mauvaise interprétation des données expérimentales.

La construction de ces modèles hybrides repose également sur les informations tirées de l'analyse par intégration (ii) qui sont utilisées pour détecter et localiser les signaux de relaxation vibrationnelle et / ou obtenir des estimations initiales des constantes réactionnelles. Ces informations peuvent également être utilisées pour l'implémentation de contraintes locales. Par exemple, un signal constant aux temps longs suggère la présence de phénomènes de relaxation vibrationnelle pure ce qui se traduit par le fait que les profils cinétiques des espèces chimiques sont constants dans l'intervalle considéré (ce qui peut être encodé par une contrainte d'égalité).

Enfin, une contrainte cinétique issue d'un modèle (connu *a priori* ou suggéré par l'analyse par intégration) peut être appliquée aux profils de concentration des espèces impliquées au sein de mécanismes réactionnels (iii). Les composantes additionnelles sont quant à elles optimisées en dehors du modèle cinétique. Pour ces dernières, le relâchement des contraintes sur les profils de concentration et / ou les spectres permet d'accommoder les variations non bilinéaires du signal. Chaque composante étant traitée spécifiquement en fonction de sa nature, la solution obtenue est plus donc facilement interprétable que dans le cas de modèles MCR classiques.

Le schéma global proposé pour l'identification, la localisation et la prise en compte des déviations au modèle bilinéaire au sein des modèles HS-MCR à contrainte partielle est détaillé **Figure 2-13**. Le plateau décrit par le signal intégré au-delà de 50 ps permet d'identifier la présence de signaux attribuables à des phénomènes de relaxation vibrationnelle. Cela se traduit par la présence de quatre contributions dans la décomposition par SVD, une contribution supplémentaire [X] devant être considérée pour décrire complètement les variations du signal. Le spectre associé à cette dernière se présente sous la forme d'un spectre en dérivée première, attribué à la relaxation de l'espèce [C] chaude. Les profils de concentration soumis à la contrainte cinétique donnent des résultats en accord avec l'analyse par intégration, ie aucune évolution cinétique n'est observée après 50 ps.

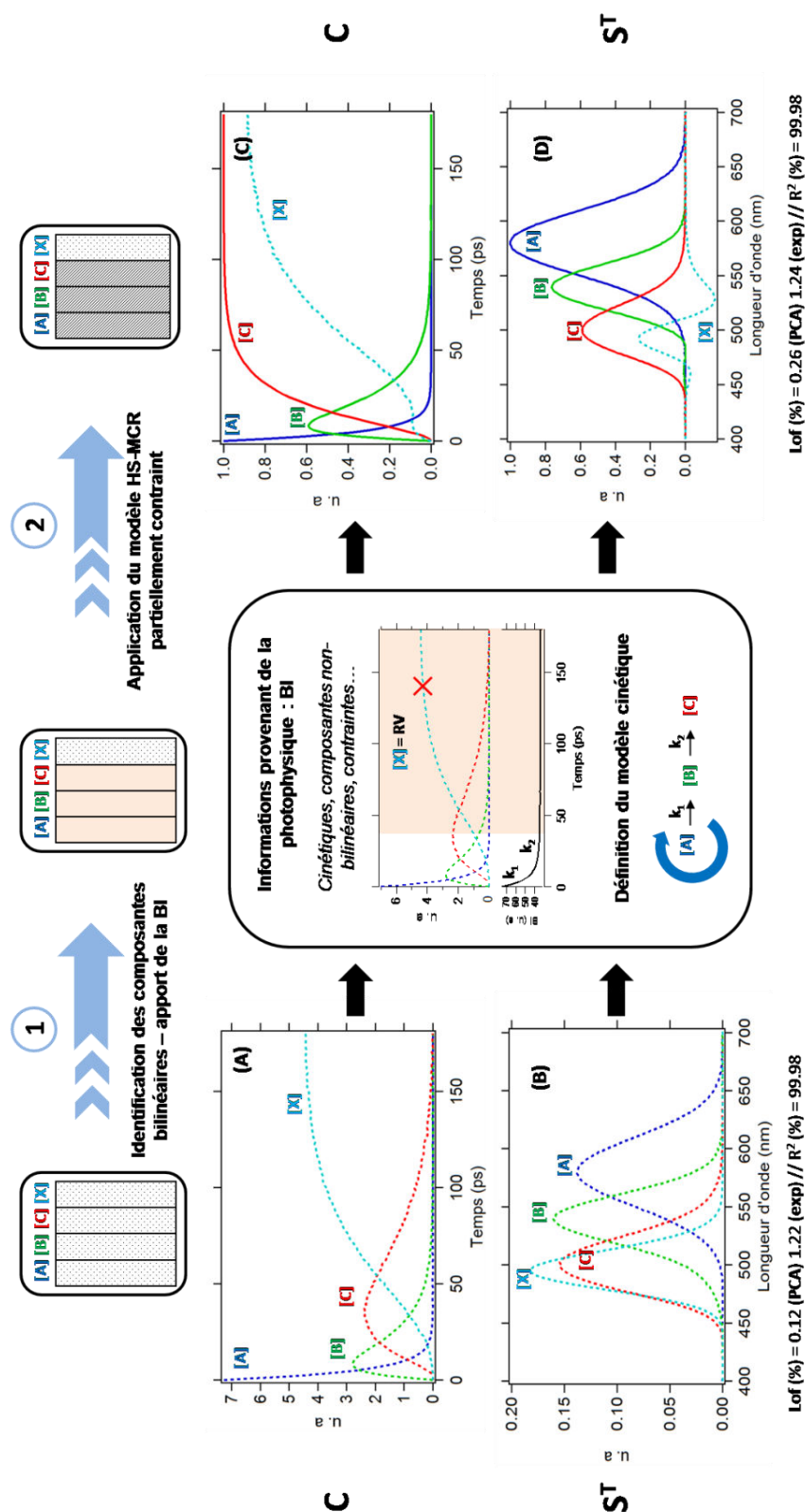


Figure 2-13 : Schéma de principe avec les profils de concentration (A) et spectres (B) issus d'un modèle MCR classique comparés aux profils de concentration (C) et aux spectres (D) obtenus après application d'un modèle HS-MCR à contrainte partielle.

2.4 Résultats et discussion

2.4.1 Analyse des données simulées

2.4.1.1 Etudes préliminaires

Dans un premier temps, le rang de chacune des matrices simulées $\mathbf{D}_{1-4}$ a été évalué par SVD. En présence de déviations d'amplitude faible à modérée (matrices $\mathbf{D}_{1-2,4}$), quatre contributions peuvent être identifiées tandis que pour des déviations plus importantes ($\mathbf{D}_3$) une contribution supplémentaire est nécessaire pour la description des données. Les résolutions issues de l'approche MCR-ALS classique sont présentées **Figure 2-14** (traits colorés). Les spectres simulés pour les espèces [A], [B] et [C] (traits grisés) sont indiqués à titre de comparaison.

Les solutions obtenues sont caractérisées par une erreur d'ajustement inférieure à 0,44 %, un pourcentage de variance exprimé (R^2) supérieur à 99,98 % et par l'absence de structure de résidus. La qualité de la décomposition confirme qu'un nombre de composantes supérieur au rang chimique est nécessaire pour décrire le maximum de la variance des données en présence de déviations. Les spectres obtenus suggèrent qu'au moins deux composantes doivent être prises en compte pour la description des espèces chimiques affectées par des processus de relaxation vibrationnelle. Pour la détection et la localisation de ces signaux, l'analyse par intégration a été appliquée. Le profil intégré correspondant, déterminé pour chaque matrice, est représenté **Figure 2-14** conjointement avec les profils de concentration optimisés. Pour les besoins de la figure, une échelle logarithmique a été utilisée afin de faciliter la lecture des profils de concentration. L'ajustement numérique du signal intégré par une somme de deux fonctions exponentielles permet d'estimer deux constantes de réaction pour chacune des matrices $\mathbf{D}_{1-4}$ de valeurs respectives 9,09 et 0,29 ps⁻¹. Ce résultat est en accord avec la présence de phénomènes de relaxation vibrationnelle affectant un processus cinétique séquentiel du premier ordre à trois espèces.

En lien avec l'analyse par intégration, des processus de relaxation vibrationnelle ont été détectés entre 10 et 150 ps pour les matrices $\mathbf{D}_{1,3}$ et sur la gamme 0,4 – 1 ps dans le cas de la matrice $\mathbf{D}_4$. Les zones concernées sont identifiées sur la **Figure 2-14** par un cadre coloré. Ces observations sont en accord avec les simulations numériques pour lesquelles la relaxation vibrationnelle concerne le produit final [C] ou l'intermédiaire [B]. Pour les matrices $\mathbf{D}_{1-2}$, l'apparition du profil cyan dans la gamme temporelle où le signal intégré est constant est une indication claire de la nature (non cinétique) de la composante associée. Une conclusion analogue peut être formulée pour $\mathbf{D}_3$ (profil magenta). Pour cette matrice, une seconde composante doit cependant être considérée dont l'interprétation est plus délicate

(profil rouge). Concernant la matrice D_4 , la déviation au modèle bilinéaire est prise en compte par le profil rouge comme l'indique l'analyse par intégration. Le rétrécissement de bande entre les spectres vert et rouge ainsi que le déplacement vers les hautes énergies sont par ailleurs en accord avec ce choix.

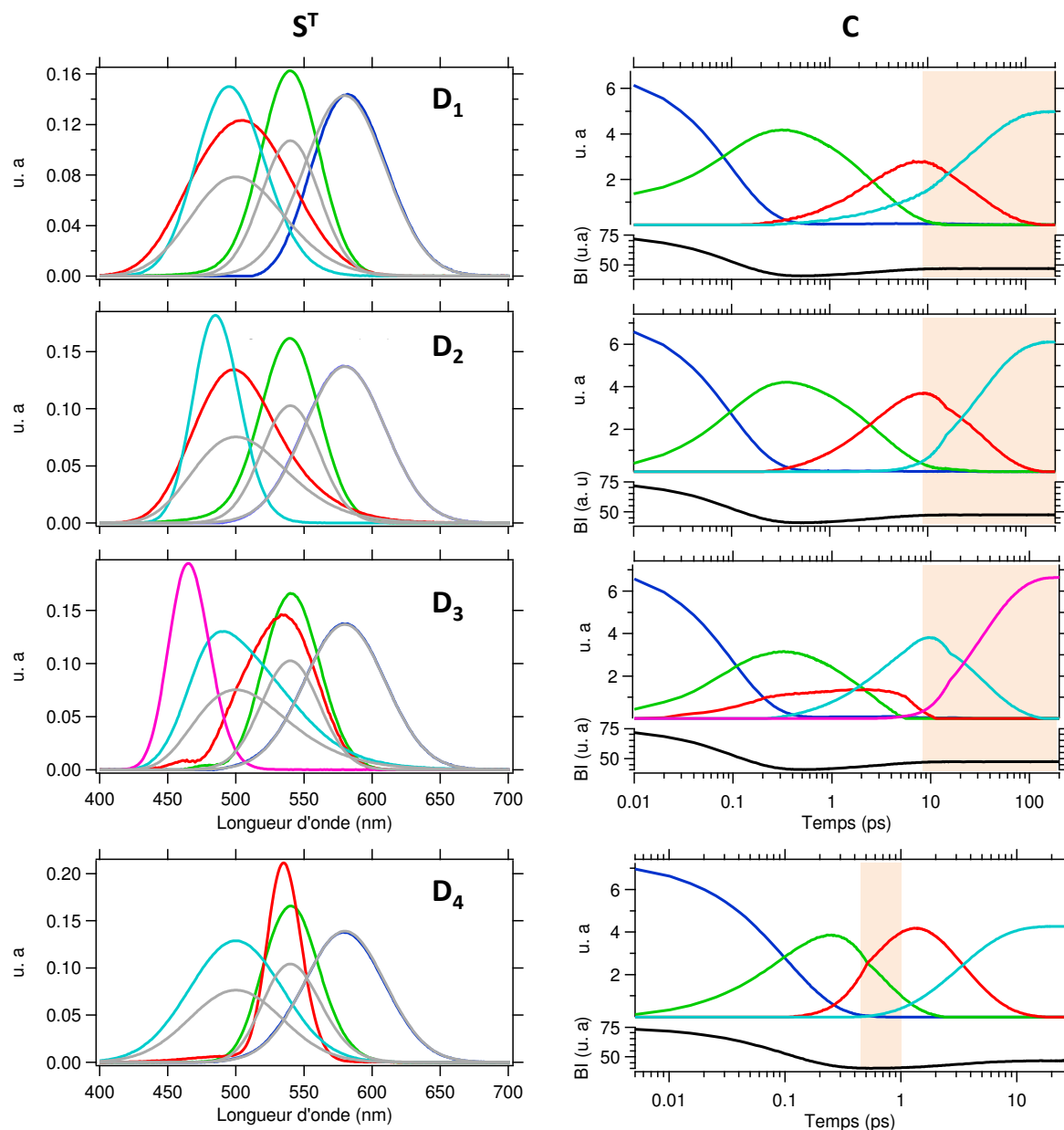


Figure 2-14 : Spectres et profils de concentration obtenus par MCR-ALS pour les matrices D_{1-4} couplés à l'analyse par intégration (BI).

Bien qu'incorrectes, ces solutions constituent néanmoins des estimations initiales raisonnables pour l'application de modèles HS-MCR à contrainte partielle.

2.4.1.2 Modèles HS-MCR à contrainte partielle

Sur la base des résultats obtenus précédemment, les modèles HS-MCR à contrainte partielle ont été appliqués aux données simulées (D_{1-4}). Les résultats obtenus sont équivalents à ceux des modèles MCR classiques en ce qui concerne l'erreur d'ajustement ($LOF = 0,55 \%$, $R^2 > 99,99 \%$). Les spectres transitoires sont présentés **Figure 2-15**.

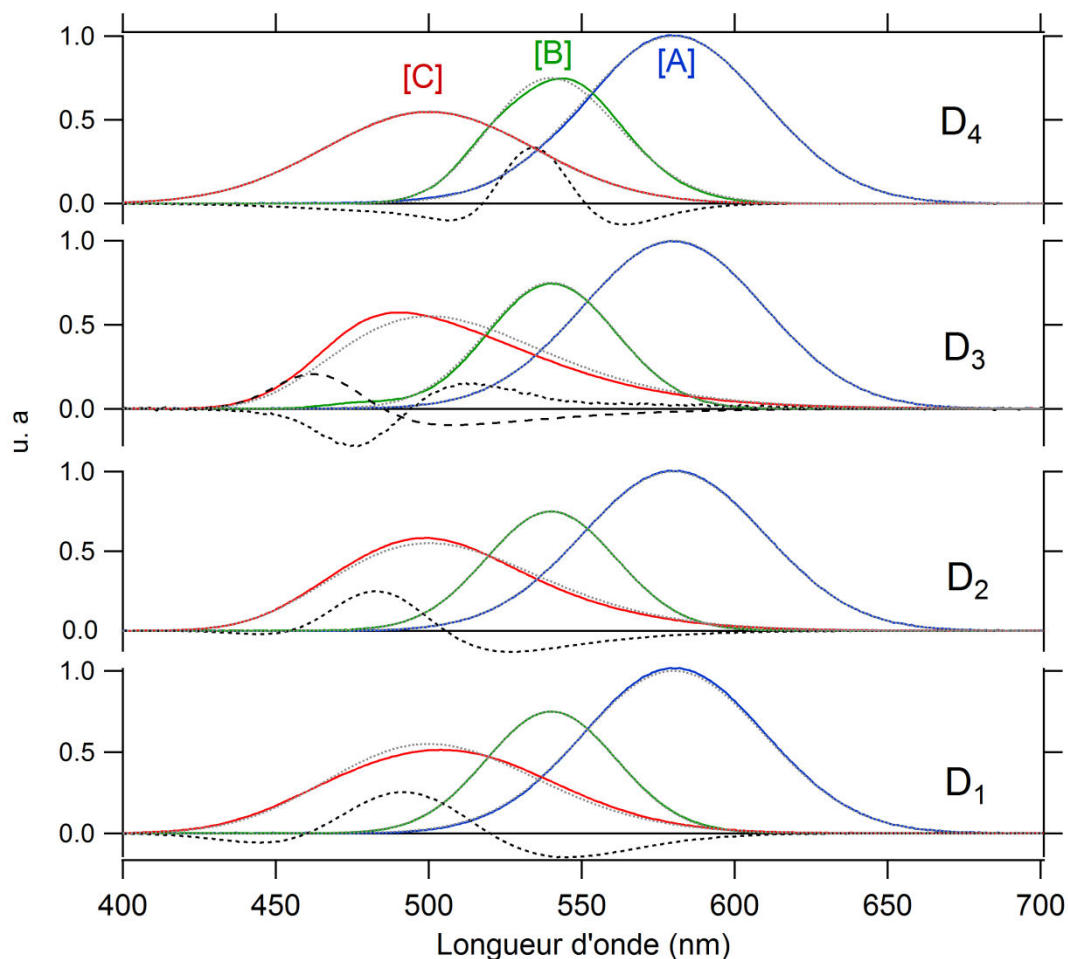


Figure 2-15 : Spectres des espèces [A], [B] et [C] (lignes colorées) issues de la modélisation HS-MCR à contrainte partielle pour D_{1-4} , les lignes discontinues noires correspondent aux contributions non contraintes tandis que les lignes grisées représentent les spectres simulés.

Afin de pouvoir évaluer la qualité de la décomposition, les coefficients de corrélation (r^2) ainsi que l'angle formé entre les solutions ont été calculées. Ces estimateurs sont introduits Eqs. (9 -10) :

$$(9) \quad r^2 = \frac{x y^T}{\|x\| \|y\|}$$

$$(10) \quad \text{Angle} = \frac{180}{\pi} \times \arccos \left[\frac{x y^T}{\|x\| \|y\|} \right]$$

où x et y représentent respectivement les spectres simulés et calculés. Les résultats obtenus sont regroupés **Tableau 2-2**. Les constantes cinétiques théoriques et expérimentales y sont également reportées.

Dans leur ensemble, les solutions obtenues sont en accord avec les données simulées comme l'indiquent les différents estimateurs. Les différences sont attribuées aux espèces pures affectées par les processus de relaxation vibrationnelle, les autres contributions restant faiblement impactées. Dans le cas de **D₃**, pour laquelle le produit final [C] est affecté par des déviations importantes, une dégradation des estimateurs est observée (voir **Tableau 2-2**). Toutefois, l'existence de coefficients de corrélation proches de l'unité et d'angles de faible amplitude entre les solutions suggèrent que les spectres des espèces [A], [B] et [C] obtenus sont relativement similaires aux profils simulés. Ce résultat peut être considéré satisfaisant compte tenu du fort recouvrement spectral ainsi que de l'amplitude de déviation au modèle bilinéaire ($\Delta\lambda_{\text{Max}} = 35 \text{ nm}$). De façon analogue, les constantes cinétiques optimisées par le modèle HS-MCR sont en adéquation avec les valeurs simulées. En particulier, les résultats obtenus sont consistants avec ceux déterminés par d'autres méthodes d'analyses telles que l'analyse globale. Une étude comparative entre les deux approches est disponible **Annexe 2**.

Les spectres des composantes non contraintes prennent une forme qui s'apparente globalement à des dérivées premières ou secondes. Les spectres simulés ici étant asymétriques, des structures plus complexes peuvent néanmoins être observées (voir **Figure 2-15 – D₄**). L'alternance des variations positives et négatives de ces signaux indiquent ici un glissement vers les hautes énergies ce qui est conforme aux simulations.

			Spectres			
			D ₁	D ₂	D ₃	D ₄
Estimateurs de qualité	r ²	[A]	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
		[B]	1,0000	1,0000	0,9992	0,9991
		[C]	0,9974	0,9988	0,9918	1,0000
	Angle	[A]	0	0	0	0,81
		[B]	0	0	2,29	2,43
		[C]	4,13	2,80	7,43	0
	Lof (%)	-	0,19	0,28	0,31	0,55
	R ² (%)	-	99,99	99,99	99,99	99,99
			Cinétiques			
			D ₁	D ₂	D ₃	D ₄
Valeurs simulées	-					
	k ₁ = 10 ps ⁻¹		10,15	10,23	9,89	9,73
	k ₂ = 0.33 ps ⁻¹		0,33	0,31	0,32	0,34

Tableau 2-2 : Estimateurs obtenus pour une décomposition HS-MCR à contrainte partielle pour D₁₋₄, constantes cinétiques simulées et optimisées par le modèle.

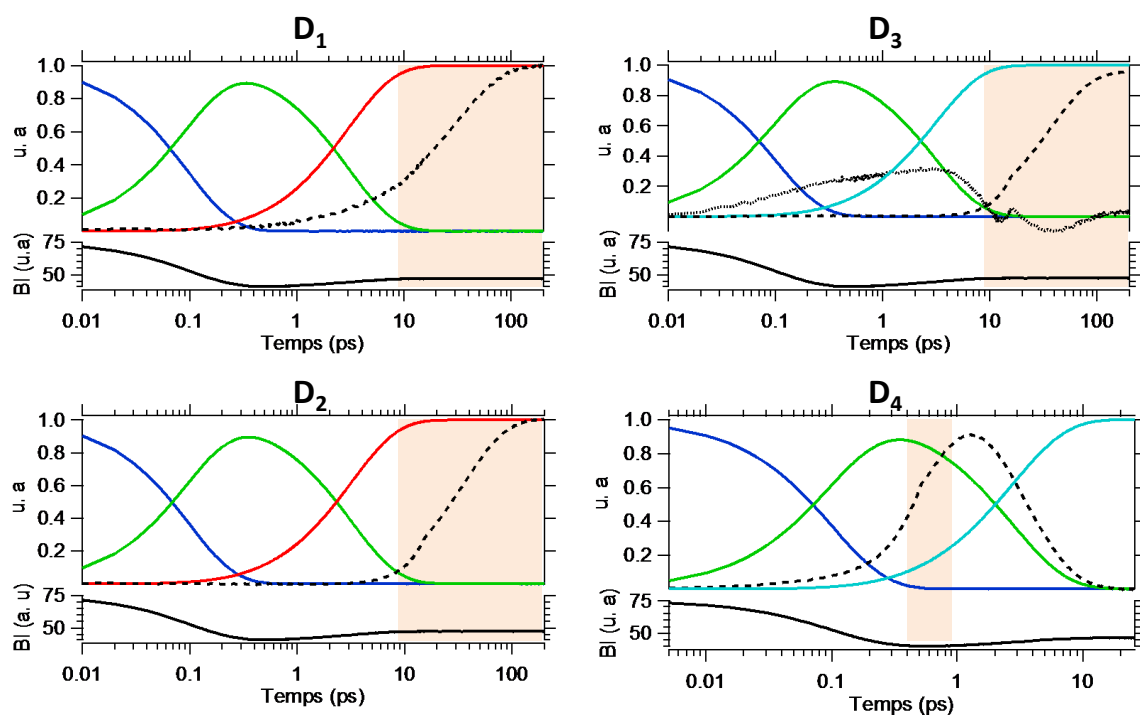


Figure 2-16 : Profils de concentration des matrices D₁₋₄ obtenus par application d'un modèle HS-MCR à contrainte partielle.

Concernant les profils temporels des espèces [A], [B] et [C] (voir **Figure 2-16**), on notera l'absence de variation dans l'intervalle où le signal intégré est constant ce qui est en accord avec l'analyse par intégration. Dans le cas de la matrice **D₄**, cette observation n'est cependant pas vérifiée. Pour interpréter le profil non contraint obtenu, il convient de considérer que le processus de relaxation vibrationnelle n'est ici pas vu individuellement, contrairement à **D₁₋₃**, mais est concomitant avec la transition électronique entre les espèces [B] et [C]. Par ailleurs, on remarque que ce profil non contraint décrit parfaitement l'apparition (augmentation du signal) puis la disparition (baisse du signal) successive du profil temporel de l'espèce chimique [B]. Cette observation confirme que la composante supplémentaire considérée ici permet d'accommoder des déviations spécifiques à une espèce chimique sans perturber la description des autres espèces du mélange réactionnel.

Bien que les composantes supplémentaires non contraintes permettent de décrire les structures spectrales complexes du signal, l'interprétation cinétique des profils associés (voir matrice **D₃**) est toutefois plus délicate. Dans une moindre mesure, certaines informations telles que la durée d'établissement des mécanismes de relaxation vibrationnelle peuvent être estimées ultérieurement à partir de ces profils. Dans les zones où l'ajustement numérique d'une, voire de plusieurs fonctions exponentielles est possible (signal positif), des temps caractéristiques proches de ceux simulés peuvent être obtenus malgré un biais significatif (voir **Tableau 2-3**). Cette différence s'explique par la liberté laissée à l'ajustement de ces signaux en l'absence de contraintes souples telles que la non-négativité ou l'unimodalité. Néanmoins, les valeurs obtenues peuvent être considérées comme des estimations raisonnables des temps de relaxation vibrationnelle.

	D₁^a	D₂^a	D₃^a	D₄^b
χ^2	$4,8 \times 10^{-3}$	$6,5 \times 10^{-4}$	$8,0 \times 10^{-4}$	$1,1 \times 10^{-2}$
A ₁	$-0,878 \pm 0,001$	$-0,709 \pm 0,001$	$-0,672 \pm 0,001$	$-1,356 \pm 0,008$
τ_1 (ps)	$29,8 \pm 0,1$	$32,3 \pm 0,1$	$32,9 \pm 0,1$	$0,524 \pm 0,004$
A ₂	-	-	-	$1,556 \pm 0,008$
τ_2 (ps)	-	-	-	$2,97 \pm 0,02$

^a valeur simulée : 30 ps

^b valeur simulée : 0,5 ps

Tableau 2-3 : Ajustements numériques des profils cinétiques non contraints par des fonctions exponentielles.

2.4.2 Application aux cas du composé photochrome SAOMe

2.4.2.1 Introduction - Modèle réactionnel

Dans la suite de ce travail, nous proposons d'appliquer les modèles HS-MCR à contrainte partielle à l'étude d'un composé photochrome dérivé de la famille des salicylidènes anilines (SA) [91, 92] : le *N*-(2-méthoxybenzylidène)aniline (SAOMe). Pour cette famille de molécules, la réaction photochrome repose en partie sur un mécanisme d'isomérisation *cis* – *trans* autour d'une double liaison C – N. Récemment, une étude photochimique complète réalisée au laboratoire a permis de caractériser les différents modes de désexcitation compétitifs de cette réaction photochrome [69]. Trois espèces transitoires ont notamment pu être identifiées : *i*) la forme *trans* excitée, *ii*) la forme *trans* chaude et *iii*) la forme *twistée*. Afin de simplifier les notations, ces dernières seront nommées respectivement [H₁], [H₂] et [H₃]. Sur la base d'études par spectroscopie d'absorption transitoire UV – visible femtoseconde, le mécanisme réactionnel présenté **Figure 2-17** a pu être établi.

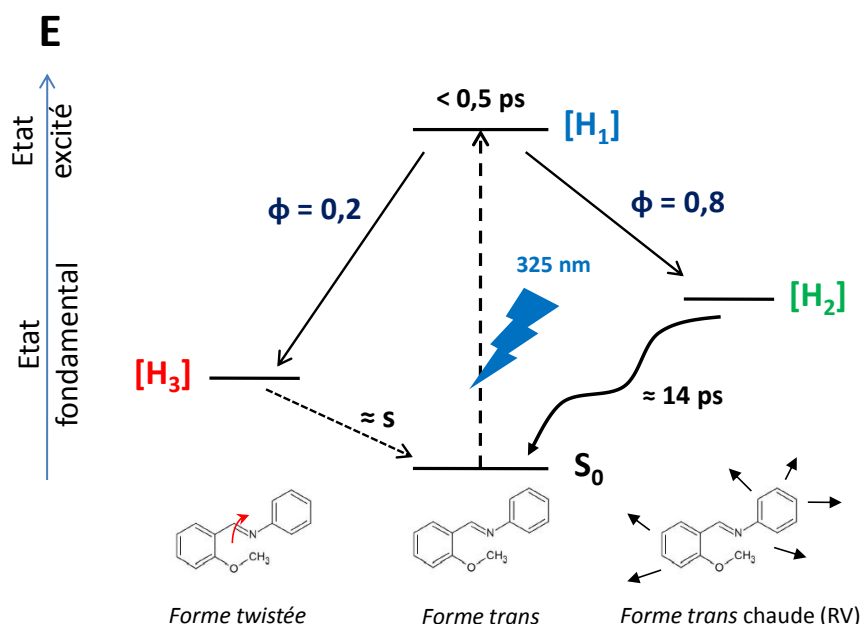


Figure 2-17 : Processus d'isomérisation du composé SAOMe après irradiation à 325 nm pour des délais pompe – sonde supérieurs à 0,5 ps [69] – la flèche oscillante indique la transition électronique affectée par un mécanisme de relaxation vibrationnelle.

L'excitation à 325 nm induit une transition électronique instantanée vers la forme *trans* excitée [H₁] caractérisée par une durée de vie de l'ordre de quelques centaines de femtosecondes. Le retour vers l'état fondamental peut s'effectuer selon deux mécanismes

parallèles et compétitifs :i) une forme *trans* chaude [H_2] ou ii) une forme *twistée* [H_3]. Ces deux branches correspondent respectivement à des rendements quantiques estimés à 0,8 et 0,2. Le retour de l'espèce [H_3] vers la forme *trans* froide étant un processus long nécessitant plusieurs secondes, il ne peut être observé sur l'échelle de temps considérée (signal constant). A l'inverse, la relaxation de l'espèce [H_2] chaude s'effectue avec un temps caractéristique d'environ 14 ps. La caractérisation de ce mécanisme par des méthodes d'analyses multivariées est délicate en raison de la présence d'un processus de relaxation vibrationnelle de l'espèce [H_2]. L'application d'un modèle HS-MCR à contrainte partielle va permettre d'une part de modéliser ce mécanisme et d'autre part de rationaliser l'interprétation des résultats obtenus dans les travaux préliminaires.

2.4.2.2 Données expérimentales - spectres transitoires

Les spectres d'absorption transitoire UV- visible femtoseconde du composé SAOMe mesurés dans l'acétonitrile après une excitation à 325 nm sont présentés **Figure 2-18**. Les données se composent d'une série de 35 spectres obtenus pour des délais pompe-sonde allant de 0,6 à 50 ps sur la plage spectrale 324 – 714 nm. Les dimensions de la matrice de données spectrocinétiques D_{SAOMe} sont (35 x 1326).

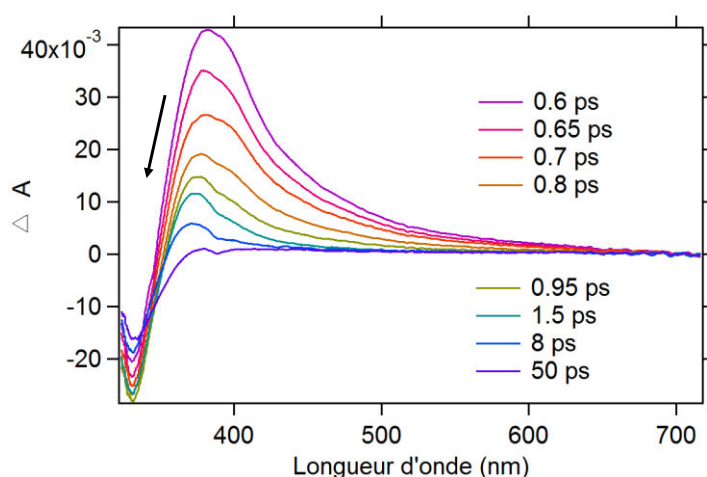


Figure 2-18 : Spectres d'absorption transitoire UV – visible de la matrice D_{SAOMe} mesurés dans l'acétonitrile après une excitation à 325 nm pour différents délais pompe – sonde (8 spectres parmi 35 sont représentés), la flèche indique le sens de variation.

On rappelle ici que les spectres déterminés par spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde sont des spectres de différence s'exprimant en variation d'absorbance (ΔA). La différence rapporte le spectre de la molécule non-excitée (sans pompe) à celui de la molécule excitée (avec pompe) pour chaque délai pompe-sonde (voir **Annexe 1**). Dans ces

conditions, le signal négatif observé en dessous de 400 nm peut être attribué à la dépopulation de l'état fondamental. On notera également l'existence d'un recouvrement spectral important des données du à la présence de bandes d'absorption larges, typiques des signaux couramment observés dans le domaine UV – visible. De ce fait, la résolution des espèces transitoires impliquées dans le modèle cinétique ainsi que l'identification des déviations au modèle bilinéaire peuvent être plus complexes à mettre en œuvre que pour les données simulées considérées jusqu'ici.

2.4.2.3 Etudes préliminaires

Le nombre d'espèces transitoires impliquées dans le mécanisme réactionnel est ici connu *a priori*. Néanmoins, les différentes tentatives de description par un modèle MCR-ALS classique à trois espèces n'ont pas donné de résultats satisfaisants (voir **Figure 2-19**). La critique principale des résultats obtenus porte sur l'absence d'une bande de dépopulation commune (à 330 nm) pour les trois espèces transitoires. La présence de résidus structurés d'une part et d'une erreur d'ajustement importante (voir **Tableau 2-4**) d'autre part confirme cette observation. Ces difficultés, liées aux recouvrements spectraux importants et à la présence de phénomènes non bilinéaires, peuvent être gérées par la prise en compte de composantes supplémentaires.

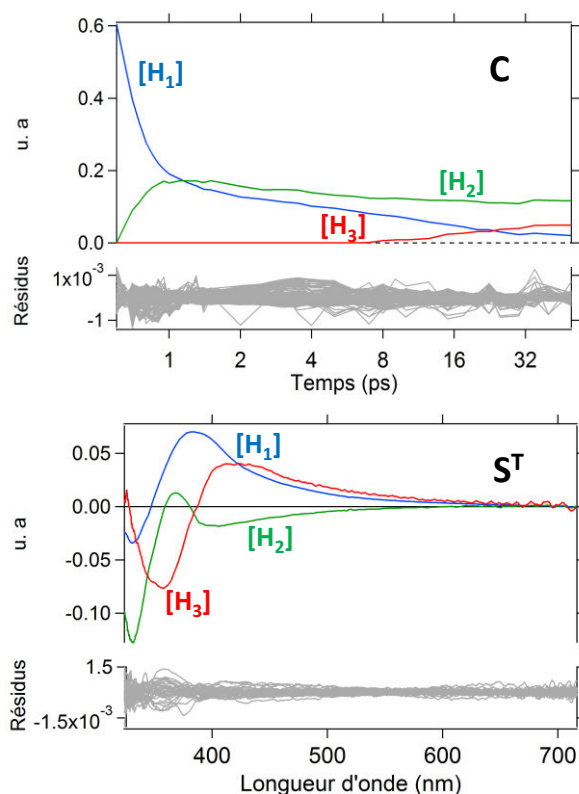


Figure 2-19 : Profils de concentration et spectres transitoires issus de l'analyse par un modèle MCR-ALS classique à trois composantes de la matrice D_{SAOMe} .

La décomposition en valeurs singulières suggère qu'au moins cinq contributions doivent être prises en compte pour la décomposition MCR-ALS. Les résultats obtenus sont représentés **Figure 2-20** et l'erreur d'ajustement est rapportée **Tableau 2-4**. Pour cette résolution, les profils de concentration des espèces $[H_1]$, $[H_2]$ et $[H_3]$ ont été optimisés sous contraintes de non négativité et d'unimodalité. Les contributions supplémentaires n'ont pas fait l'objet de contraintes spécifiques étant donné qu'il s'agit de facteurs abstraits. Outre l'amélioration notable de l'erreur d'ajustement, le modèle MCR-ALS à contrainte partielle ainsi défini restitue fidèlement la position de la bande de dépopulation des trois espèces transitoires conformément aux données expérimentales. Cette résolution constitue donc une estimation initiale solide pour la modélisation HS-MCR.

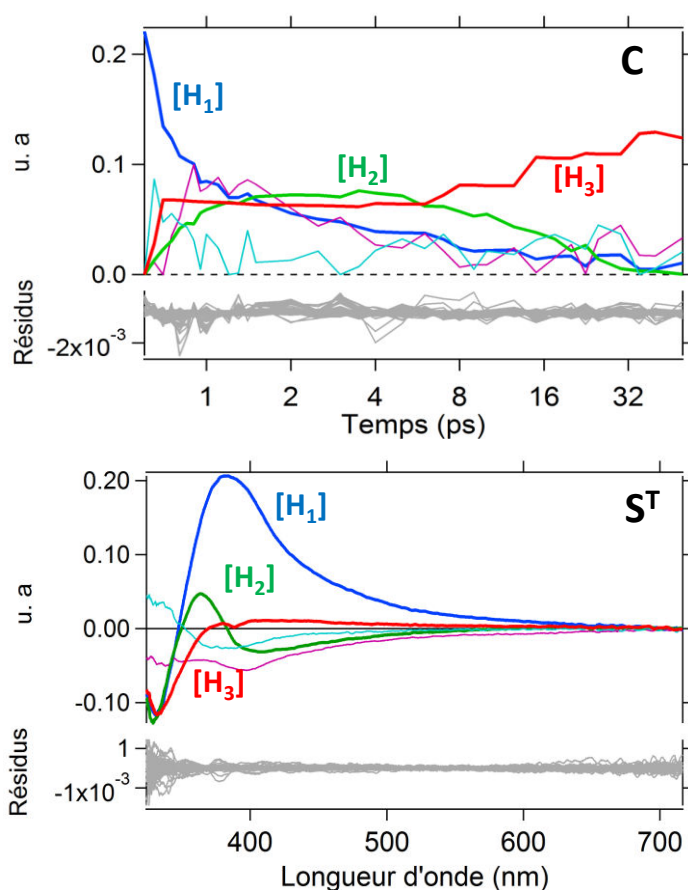


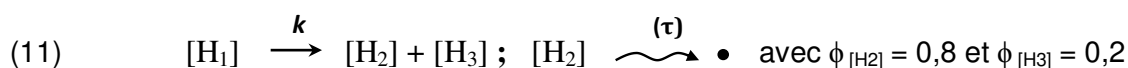
Figure 2-20 : Profils de concentration et spectres transitoires issus d'un modèle MCR-ALS à contrainte partielle à cinq composantes de la matrice D_{SAOMe} .

	LOF (%)	R ² (%)
Modèle MCR classique - 3 composantes -	2,22	99,69
Modèle MCR à contrainte partielle - 5 composantes -	1,56	99,93

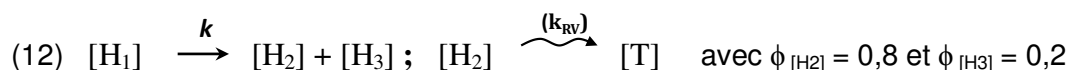
Tableau 2-4 : Comparaison des facteurs de qualité des différents modèles MCR-ALS appliqués à la matrice D_{SAOMe}.

2.4.2.4 Modèles HS-MCR à contrainte partielle

Une résolution HS-MCR a été construite sur la base du modèle réactionnel défini Eq. (11) où les paramètres k et τ correspondent respectivement à la constante cinétique apparente et au temps caractéristique du processus de relaxation vibrationnelle. Les rendements quantiques de formation des espèces $[H_2]$ et $[H_3]$ étant connus, ces derniers peuvent être utilisés en guise de contraintes supplémentaires dans le modèle cinétique [19].



L'analyse par intégration confirme la présence de déviations au modèle bilinéaire puisqu'une seule constante cinétique ($k = 6,5 \text{ ps}^{-1}$) peut être extraite. Le signal intégré indique par ailleurs que le retour thermique de $[H_2]$ ne correspond pas à une transition électronique mais à des phénomènes de relaxation vibrationnelle observés au-delà de 1,4 ps (voir **Figure 2-21**). La modélisation cinétique de ce mécanisme nécessite alors de considérer une espèce « transparente » de contribution spectrale nulle notée $[T]$ [14, 15]. Dans ces conditions, l'équation précédente peut être reformulée selon l'Eq. (12) :



Cette dernière revient toutefois à optimiser indirectement une constante cinétique de relaxation vibrationnelle k_{RV} , ce qui peut sembler aller à l'encontre de la méthodologie introduit dans ce chapitre. Compte tenu du fait qu'en spectroscopie de différence le spectre de l'état fondamental est inconnu (spectre nul), la modélisation cinétique du retour thermique de $[H_2]$ nécessite la prise en compte d'une composante décrivant le rétablissement de l'état fondamental. Cette situation, propre aux données de différence, nécessite donc d'adapter la méthodologie mise en œuvre pour la modélisation HS-MCR à contraintes partielle en prenant en considération la constante k_{RV} au sein du modèle cinétique.

La **Figure 2-21** compare les résultats des modèles MCR-ALS et HS-MCR à contrainte partielle. Les deux contributions additionnelles non contraintes sont représentées en traits discontinus noirs. Le profil cinétique de l'espèce transparente [T] (trait noir plein) est donné pour information. Les différents facteurs de qualité ainsi que les constantes cinétiques obtenues sont regroupés **Tableau 2-5**.

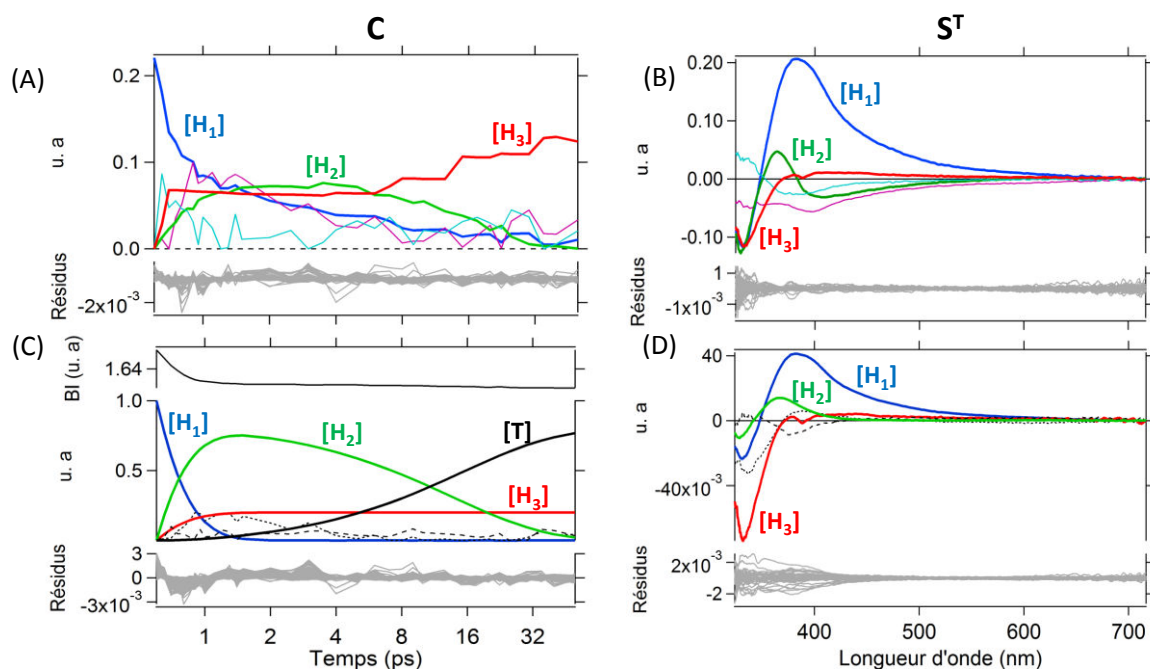


Figure 2-21 : Comparaison des profils de concentration (A et C) et des spectres (B et D) issus respectivement des modèles MCR-ALS et HS-MCR à contrainte partielle à cinq composantes – le signal intégré est représenté pour information pour (C).

(A)			(B)	
	LOF (%)	R ² (%)	HS-MCR	
Modèle MCR classique - 3 composantes -	2,22	99,69	Estimation initiales	Valeurs optimisées
Modèle MCR à contrainte partielle - 5 composantes -	1,56	99,93	$k = 6,5 \text{ ps}^{-1}$	$5,03 \pm 0,06 \text{ ps}^{-1}$
			$k_{RV} = 0,062 \text{ ps}^{-1}$ (16,1 ps)	$0,073 \pm 0,001 \text{ ps}^{-1}$ (13,7 ps)

Tableau 2-5 : (A) Comparaison des facteurs de qualité obtenus pour un modèle MCR-ALS et HS-MCR à contrainte partielle à cinq espèces et (B) résumé des constantes cinétiques k et k_{RV} estimées et optimisée par le modèle HS-MCR.

2.4.2.5 Conclusion

Les spectres extraits pour les formes *trans* excitée [H_1], *trans* chaude [H_2] et *twistée* [H_3] (voir **Figure 2-21**) sont en accord avec ceux reportés dans la littérature (position et forme des bandes). En l'absence de contraintes cinétiques, la distinction entre espèces chimiques et composantes non linéaires est rendue complexe en raison du manque de spécificité des contraintes souples. Ainsi, le signal négatif au-delà de 400 nm pour l'espèce [H_2] présente des variations attribuables au processus de relaxation vibrationnelle. A l'inverse, le modèle HS-MCR conduit à une amélioration significative de la qualité de la solution proposée en accommodant ces variations par des espèces supplémentaires non contraintes (**Figure 2-21_D**). Le spectre de l'espèce [H_2] obtenu par cette dernière approche est par ailleurs conforme aux données expérimentales. L'étude des profils de concentration optimisés sous contrainte cinétique (**Figure 2-21_C**) montre que la dynamique des espèces transitoires est reproduite. En particulier, la transition ultra-rapide de la forme *trans* excitée vers les formes *trans* chaude et *twistée* est caractérisée par une constante cinétique $k = 5,03 \text{ ps}^{-1}$ ($\approx 0,2 \text{ ps}$). De même, un temps caractéristique de 13,4 ps ($k_{RV} = 0,073 \text{ ps}^{-1}$) a pu être déterminé pour le retour vers la forme *trans* froide à partir de la forme *trans* chaude. Ces valeurs sont en accord avec celles rapportées dans la littérature ($< 0,5 \text{ ps}$ et 14 ps respectivement).

Les cinétiques des espèces *trans* excitée et *twistée* ne présentent aucune variation significative au delà de 1,4 ps, en accord avec l'analyse par intégration. En revanche, l'évolution stationnaire de l'espèce [H_2] au cours du temps peut dans un premier temps paraître contradictoire. Néanmoins, il faut remarquer qu'en présence de contributions spectrales négatives, la perte de molécules dans l'état excité (bande positive) est exactement compensée par un gain de molécules dans l'état fondamental (bande négative) ce qui globalement laisse l'aire totale sous le spectre inchangée. Dans ces conditions, l'accord avec l'analyse par intégration implique de considérer constante la somme du profil de concentration de l'espèce [H_2] et de l'espèce transparente [T] ce qui est effectivement le cas ici (**Figure 2-21_C**).

2.5 Conclusion

Les résultats obtenus au cours de ce chapitre dans le cadre du développement et de l'application des modèles HS-MCR à contrainte partielle sont dans l'ensemble très convaincants. Les différents travaux montrent que ces modèles sont bien adaptés à la spécificité des données d'absorption transitoire femtoseconde. En particulier, le diagnostic externe fourni par l'analyse par intégration pour la détection *a priori* des déviations au modèle bilinéaire permet de traiter spécifiquement chaque composante du modèle en fonction de sa nature (cinétique ou « physique ») et d'éviter ainsi les erreurs d'interprétation.

L'étude préalable sur différents jeux de données simulées nous a permis d'évaluer précisément la rationalité et la robustesse de la méthode proposée en présence de déviations au modèle bilinéaire de complexité croissante. Les quelques différences observées se justifient par le fait que les modèles HS-MCR à contrainte partielle fournissent une contribution spectrale moyenne autour de laquelle des déviations au modèle bilinéaire coexistent.

L'application des modèles HS-MCR à contrainte partielle au cas du composé SAOMe a permis de fournir une description appropriée de la dynamique photo-induite. En dépit de la complexité des données présentant des déviations au modèle bilinéaire et d'un rapport signal sur bruit faible, des constantes cinétiques cohérentes avec la littérature ont été obtenues. En particulier, le recours aux modèles HS-MCR à contrainte partielle a permis de mieux préciser la constante de disparition de $[H_1]$.

Dans la suite de ce manuscrit, ces modèles seront appliqués spécifiquement au cas des données d'absorption transitoire des composés **DPI** et **TMPDI** caractérisés par un processus de relaxation vibrationnelle aux temps longs.

Références

- [1] J.M. Beechem, *Global and target analysis of complex decay phenomena*, Methods Enzymol., 1992, 210, 37-54.
- [2] J.M. Beechem, *A 2nd generation global analysis program for the recovery of complex inhomogeneous fluorescence decay kinetics*, Chem. Phys. Lipids, 1989, 50, 3-4, 237-251.
- [3] J.M. Beechem, M. Ameloot, L. Brand, *Global and target analysis of complex decay phenomena*, Analytical Instrumentation, 1985, 14, 3-4, 379-402.
- [4] E.R. Malinowski, *Factor Analysis in chemistry*, Wiley-Interscience, New-York, USA, 2002.
- [5] R.G. Brereton, *Chemometrics: Data analysis for the Laboratory and Chemical Plant*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, UK, 2003.
- [6] D.L. Massart, B.G.M. Vandeginste, L.M.C. Buydens, S.d. Jong, P.J. Lewy, J. Smeyers-Verbeke, *Handbook of Chemometrics and Qualimetrics*, Elsevier Science B.V., Amsterdam, The Netherlands, 1998.
- [7] I.T. Jolliffe, *Principal Component Analysis*, 2nd ed., Springer Verlag, New-York, USA, 2002.
- [8] R. Tauler, *Multivariate curve resolution applied to second order data*, Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 1995, 30, 1, 133-146.
- [9] N. Mouton, A. de Juan, M. Sliwa, C. Ruckebusch, *Hybrid hard- and soft-modeling approach for the resolution of convoluted femtosecond spectrokinetic data*, Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 2011, 105, 1, 74-82.
- [10] J. Jaumot, M. Vives, R. Gargallo, R. Tauler, *Multivariate resolution of NMR labile signals by means of hard- and soft-modelling methods*, Analytica Chimica Acta, 2003, 490, 1-2, 253-264.
- [11] A. Golshan, H. Abdollahi, M. Maeder, *The reduction of rotational ambiguity in soft-modeling by introducing hard models*, Analytica Chimica Acta, 2012, 709, 32-40.
- [12] A. de Juan, R. Tauler, *Multivariate curve resolution (MCR) from 2000: Progress in concepts and applications*, Critical Reviews in Analytical Chemistry, 2006, 36, 3-4, 163-176.
- [13] A. de Juan, M. Maeder, M. Martinez, R. Tauler, *Combining hard- and soft-modelling to solve kinetic problems*, Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 2000, 54, 2, 123-141.
- [14] L. Blanchet, C. Ruckebusch, J.P. Huvenne, A. de Juan, *Focus on the potential of hybrid hard- and soft-MCR-ALS in time resolved spectroscopy*, Journal of Chemometrics, 2008, 22, 11-12, 666-673.
- [15] L. Blanchet, C. Ruckebusch, J.P. Huvenne, A. de Juan, *Hybrid hard- and soft-modeling applied to difference spectra*, Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 2007, 89, 1, 26-35.
- [16] E. Bezemer, S.C. Rutan, *Multivariate curve resolution with non-linear fitting of kinetic profiles*, Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 2001, 59, 1-2, 19-31.
- [17] J.M. Amigo, A. de Juan, J. Coello, S. Maspocho, *A mixed hard- and soft-modelling approach to study and monitor enzymatic systems in biological fluids*, Analytica Chimica Acta, 2006, 567, 2, 245-254.
- [18] B. Debus, M. Sliwa, H. Miyasaka, J. Abe, C. Ruckebusch, *Multivariate curve resolution — alternating least squares to cope with deviations from data bilinearity in ultrafast time-resolved spectroscopy*, Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 2013, 128, 0, 101-110.
- [19] N. Mouton, O. Devos, M. Sliwa, A. de Juan, C. Ruckebusch, *Multivariate curve resolution — Alternating least squares applied to the investigation of ultrafast competitive photoreactions*, Analytica Chimica Acta, 2013, 788, 0, 8-16.
- [20] S. Aloise, C. Ruckebusch, L. Blanchet, J. Rehault, G. Buntinx, J.P. Huvenne, *The benzophenone S-1(n,pi*) -> T-1(n,pi*) states intersystem crossing reinvestigated by ultrafast absorption spectroscopy and multivariate curve resolution*, Journal of Physical Chemistry A, 2008, 112, 2, 224-231.
- [21] N. Mouton, M. Sliwa, G. Buntinx, C. Ruckebusch, *Deconvolution of femtosecond time-resolved spectroscopy data in multivariate curve resolution. Application to the characterization of ultrafast photo-induced intramolecular proton transfer*, Journal of Chemometrics, 2010, 24, 7-8, 424-433.
- [22] C. Ruckebusch, M. Sliwa, P. Pernot, A. de Juan, R. Tauler, *Comprehensive data analysis of femtosecond transient absorption spectra: A review*, Journal of Photochemistry and Photobiology C-Photochemistry Reviews, 2012, 13, 1, 1-27.

- [23] A.R. Holzwarth, *Data analysis of time-resolved measurements*, Biophysical techniques in Photosynthesis, Kluwer Academic, Dordrecht, The Netherlands, 2004, 75-92.
- [24] I.H.M. van Stokkum, T. Scherer, A.M. Brouwer, J.W. Verhoeven, *Conformational dynamics of flexibly and semirigidly bridged electron donor-acceptor systems as revealed by spectrotemporal parametrization of fluorescence*, The Journal of Physical Chemistry, 1994, 98, 3, 852-866.
- [25] I.H.M. van Stokkum, D.S. Larsen, R. van Grondelle, *Global and target analysis of time-resolved spectra*, Biochimica Et Biophysica Acta-Bioenergetics, 2004, 1657, 2-3, 82-104.
- [26] M. Vengris, I.H.M. van Stokkum, X. He, A.F. Bell, P.J. Tonge, R. van Grondelle, D.S. Larsen, *Ultrafast excited and ground-state dynamics of the green fluorescent protein chromophore in solution*, Journal of Physical Chemistry A, 2004, 108, 21, 4587-4598.
- [27] G.H. Golub, C.F.V. Loan, *Matrix Computations*, 3rd edn. ed. John Hopkins University Press, Baltimore, US ed., 1996.
- [28] E.R. Henry, *The use of matrix methods in the modeling of spectroscopic data sets*, Biophys. J., 1997, 72, 2, 652-673.
- [29] H. Chen, S. VanHuffel, D. VanOrmondt, R. DeBeer, *Parameter estimation with prior knowledge of known signal poles for the quantification of NMR spectroscopy data in the time domain*, J. Magn. Reson., Ser A, 1996, 119, 2, 225-234.
- [30] R.I. Shrager, *Chemical transitions measured by spectra and resolved using singular value decomposition*, Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 1986, 1, 1, 59-70.
- [31] S. Bijlsma, D.J. Louwerse, A.K. Smilde, *Rapid estimation of rate constants of batch processes using on-line SW-NIR*, AIChE J., 1998, 44, 12, 2713-2723.
- [32] C. Ruckebusch, A. De Juan, L. Duponchel, J.P. Huvenne, *Matrix augmentation for breaking rank-deficiency: A case study*, Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 2006, 80, 2, 209-214.
- [33] H. Abdollahi, H. Babamoradi, *Rank deficiency in spectrophotometric study of acid dissociation equilibria in mixed solvent media*, Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 2009, 98, 1, 58-64.
- [34] C. Tistaert, H.P. Bailey, R.C. Allen, Y. Vander Heyden, S.C. Rutan, *Resolution of spectrally rank-deficient multivariate curve resolution: alternating least squares components in comprehensive two-dimensional liquid chromatographic analysis*, Journal of Chemometrics, 2012, 26, 8-9, 474-486.
- [35] M. Maeder, *Evolving factor analysis for the resolution of overlapping chromatographic peaks*, Anal. Chem., 1987, 59, 3, 527-530.
- [36] A. de Juan, S. Navea, J. Diewok, R. Tauler, *Local rank exploratory analysis of evolving rank-deficient systems*, Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 2004, 70, 1, 11-21.
- [37] H.R. Keller, D.L. Massart, *Evolving factor analysis*, Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 1992, 12, 3, 209-224.
- [38] W. Windig, D.A. Stephenson, *Self-modeling mixture analysis of 2nd derivative near-infrared spectral data using the simplisma approach*, Anal. Chem., 1992, 64, 22, 2735-2742.
- [39] W. Windig, J. Guilment, *Interactive self-modeling mixture analysis*, Anal. Chem., 1991, 63, 14, 1425-1432.
- [40] R. Tauler, A. Smilde, B. Kowalski, *Selectivity, local rank, 3-way data analysis and ambiguity in multivariate curve resolution*, Journal of Chemometrics, 1995, 9, 1, 31-58.
- [41] R. Tauler, A. Izquierdoridorsa, E. Casassas, *Simultaneous analysis of several spectroscopic titrations with self-modeling curve resolution*, Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 1993, 18, 3, 293-300.
- [42] R. Tauler, E. Casassas, *Application of factor analysis to speciation in multi-equilibria systems*, Analisis, 1992, 20, 5, 255-268.
- [43] R. Tauler, E. Casassas, A. Izquierdoridorsa, *Self-modeling curve resolution in studies of spectrometric titrations of multi-equilibria systems by factor analysis* Analytica Chimica Acta, 1991, 248, 2, 447-458.
- [44] R. Tauler, E. Casassas, *Application of principal component analysis to the study of multiple equilibria systems : Study of copper(II)/salicylate/mono-, di- and triethanolamine systems*, Analytica Chimica Acta, 1989, 223, 0, 257-268.

- [45] R. Tauler, *Calculation of maximum and minimum band boundaries of feasible solutions for species profiles obtained by multivariate curve resolution*, Journal of Chemometrics, 2001, 15, 8, 627-646.
- [46] R. Tauler, M. Maeder, *Comprehensive Chemometrics*, in: S.D. Brown, R. Tauler, B. Walczak (Eds.), Elsevier, Amsterdam, 2009, pp. 345–364.
- [47] R. Tauler, M. Maeder, A.D. Juan, *Comprehensive Chemometrics*, in: S.D. Brown, R. Tauler, B. Walczak (Eds.), Elsevier, Amsterdam, 2009, pp. 473-501.
- [48] R. Bro, N.D. Sidiropoulos, *Least squares algorithms under unimodality and non-negativity constraints*, Journal of Chemometrics, 1998, 12, 4, 223-247.
- [49] R. Bro, S. DeJong, *A fast non-negativity-constrained least squares algorithm*, Journal of Chemometrics, 1997, 11, 5, 393-401.
- [50] C.L. Lawson, R.J. Hanson, *Solving least squares problems*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1974.
- [51] P.J. Gemperline, E. Cash, *Advantages of soft versus hard constraints in self-modeling curve resolution problems. Alternating least squares with penalty functions*, Anal. Chem., 2003, 75, 16, 4236-4243.
- [52] M.H. Van Benthem, M.R. Keenan, D.M. Haaland, *Application of equality constraints on variables during alternating least squares procedures*, Journal of Chemometrics, 2002, 16, 12, 613-622.
- [53] R. Tauler, M. Maeder, 2.20 - Two-Way Data Analysis: Multivariate Curve Resolution – Error in Curve Resolution, in: D.B. Editors-in-Chief: Stephen, T. Romà, W. Beata (Eds.) *Comprehensive Chemometrics*, Elsevier, Oxford, 2009, pp. 345-363.
- [54] R. Tauler, M. Maeder, A.d. Juan, *Multiset data analysis: extended multivariate curve resolution*, in: S.D. Brown, R. Tauler, B. Walczak (Eds.), *Comprehensive Chemometrics*, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 2009.
- [55] R. Tauler, D. Barcelo, *Multivariate curve resolution applied to liquid chromatography diode-array detection*, Trac-Trends in Analytical Chemistry, 1993, 12, 8, 319-327.
- [56] A. de Juan, M. Maeder, M. Martinez, R. Tauler, *Application of a novel resolution approach combining soft- and hard-modelling features to investigate temperature-dependent kinetic processes*, Analytica Chimica Acta, 2001, 442, 2, 337-350.
- [57] M. Maeder, Y. Neuhold, *Practical Data Analysis in Chemistry*, Elsevier Science B.V Amsterdam, The Netherlands, 2007.
- [58] M. Maeder, A.D. Zuberbuhler, *Non-linear least-squares fitting of multivariate absorption data*, Anal. Chem., 1990, 62, 20, 2220-2224.
- [59] J.M.D. Cruz, J. Sanchis, E. Chekmeneva, C. Arino, M. Esteban, *Non-linear multivariate curve resolution analysis of voltammetric pH titrations*, Analyst, 2010, 135, 7, 1653-1662.
- [60] A. Alberich, J.M. Diaz-Cruz, C. Arino, M. Esteban, *Potential shift correction in multivariate curve resolution of voltammetric data. General formulation and application to some experimental systems*, Analyst, 2008, 133, 1, 112-125.
- [61] H. Parastar, M. Jalali-Heravi, R. Tauler, *Comprehensive two-dimensional gas chromatography (GC x GC) retention time shift correction and modeling using bilinear peak alignment, correlation optimized shifting and multivariate curve resolution*, Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 2012, 117, 80-91.
- [62] M. Kooshki, J.M. Diaz-Cruz, H. Abdollahi, C. Arino, M. Esteban, *Asymmetric logistic peak as a suitable function for the resolution of highly asymmetric voltammograms in non-bilinear systems*, Analyst, 2011, 136, 22, 4696-4703.
- [63] L.W. Hantao, H.G. Aleme, M.P. Pedroso, G.P. Sabin, R.J. Poppi, F. Augusto, *Multivariate curve resolution combined with gas chromatography to enhance analytical separation in complex samples: A review*, Analytica Chimica Acta, 2012, 731, 11-23.
- [64] E. Comas, R.A. Gimeno, J. Ferre, R.M. Marce, F. Borrull, F.X. Rius, *Quantification from highly drifted and overlapped chromatographic peaks using second-order calibration methods*, J. Chromatogr. A, 2004, 1035, 2, 195-202.
- [65] D. Rood, *The Troubleshooting and Maintenance Guide for Gas Chromatographers*, 4th ed., Wiley-VHC, Weinheim, 2007, p. 254.

- [66] A. Rinnan, K.S. Booksh, R. Bro, *First order Rayleigh scatter as a separate component in the decomposition of fluorescence landscapes*, *Analytica Chimica Acta*, 2005, 537, 1-2, 349-358.
- [67] J.M.M. Leitaó, H. Goncalves, C. Mendonca, J. da Silva, *Multiway chemometric decomposition of EEM of fluorescence of CdTe quantum dots obtained as function of pH*, *Analytica Chimica Acta*, 2008, 628, 2, 143-154.
- [68] D.M. Haaland, H.D.T. Jones, M.H. Van Benthem, M.B. Sinclair, D.K. Melgaard, C.L. Stork, M.C. Pedroso, P. Liu, A.R. Brasier, N.L. Andrews, D.S. Lidke, *Hyperspectral Confocal Fluorescence Imaging: Exploring Alternative Multivariate Curve Resolution Approaches*, *Applied Spectroscopy*, 2009, 63, 3, 271-279.
- [69] M. Sliwa, N. Mouton, C. Ruckebusch, L. Poisson, A. Idrissi, S. Aloise, L. Potier, J. Dubois, O. Poizat, G. Buntinx, *Investigation of ultrafast photoinduced processes for salicylidene aniline in solution and gas phase: toward a general photo-dynamical scheme*, *Photochemical & Photobiological Sciences*, 2010, 9, 5, 661-669.
- [70] S.A. Kovalenko, R. Schanz, H. Hennig, N.P. Ernsting, *Cooling dynamics of an optically excited molecular probe in solution from femtosecond broadband transient absorption spectroscopy*, *Journal of Chemical Physics*, 2001, 115, 7, 3256-3273.
- [71] P. Hamm, S.M. Ohline, W. Zinth, *Vibrational cooling after ultrafast photoisomerization of azobenzene measured by femtosecond infrared spectroscopy*, *Journal of Chemical Physics*, 1997, 106, 2, 519-529.
- [72] H. Miyasaka, M. Hagihara, T. Okada, N. Mataga, *Femtosecond laser photolysis studies on the cooling process of chrysene in the vibrationally hot S1 state in solution*, *Chemical Physics Letters*, 1992, 188, 3-4, 259-264.
- [73] F. Laermer, T. Elsaesser, W. Kaiser, *Ultrashort vibronic and thermal relaxation of dye molecules after femtosecond ultraviolet excitation*, *Chemical Physics Letters*, 1989, 156, 4, 381-386.
- [74] G. Angel, R. Gagel, A. Laubereau, *Femtosecond relaxation dynamics in the electronic ground-state of dye molecules studies by polarization-dependent amplification spectroscopy*, *Chemical Physics Letters*, 1989, 156, 2-3, 169-174.
- [75] A.M. Weiner, E.P. Ippen, *Femtosecond excited-state relaxation of dye molecules in solution*, *Chemical Physics Letters*, 1985, 114, 5-6, 456-460.
- [76] N.J. Turro, *Modern Molecular Photochemistry*, University Science Books, Mill Valley, 1991.
- [77] J.D. Kafka, M.L. Watts, J.W.J. Pieterse, *Picosecond and femtosecond pulse generation in a regeneratively mode-locked Ti:Sapphire laser*, *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 1992, 28, 10, 2151-2162.
- [78] V. Pravdova, B. Walczak, D.L. Massart, *A comparison of two algorithms for warping of analytical signals*, *Analytica Chimica Acta*, 2002, 456, 1, 77-92.
- [79] A. Alberich, J.M. Diaz-Cruz, C. Arino, M. Esteban, *Combined use of the potential shift correction and the simultaneous treatment of spectroscopic and electrochemical data by multivariate curve resolution: analysis of a Pb(II)-phytochelatin system*, *Analyst*, 2008, 133, 4, 470-477.
- [80] K.M. Pierce, L.F. Wood, B.W. Wright, R.E. Synovec, *A comprehensive two-dimensional retention time alignment algorithm to enhance chemometric analysis of comprehensive two-dimensional separation data*, *Anal. Chem.*, 2005, 77, 23, 7735-7743.
- [81] C.G. Fraga, B.J. Prazen, R.E. Synovec, *Objective data alignment and chemometric analysis of comprehensive two-dimensional separations with run-to-run peak shifting on both dimensions*, *Anal. Chem.*, 2001, 73, 24, 5833-5840.
- [82] V.G. van Mispelaar, A.C. Tas, A.K. Smilde, P.J. Schoenmakers, A.C. van Asten, *Quantitative analysis of target components by comprehensive two-dimensional gas chromatography*, *J. Chromatogr. A*, 2003, 1019, 1-2, 15-29.
- [83] R.A. Harshman, S.J. Hong, M.E. Lundy, *Shifted factor analysis - Part I: Models and properties*, *Journal of Chemometrics*, 2003, 17, 7, 363-378.
- [84] R. Bro, C.A. Andersson, H.A.L. Kiers, *PARAFAC2 - Part II. Modeling chromatographic data with retention time shifts*, *Journal of Chemometrics*, 1999, 13, 3-4, 295-309.

- [85] R. Bro, *PARAFAC. Tutorial and applications*, Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 1997, 38, 2, 149-171.
- [86] P.E. Maslen, N.C. Handy, R.D. Amos, D. Jayatilaka, *Higher analytic derivatives .4. anharmonic effects in the benzene spectrum*, Journal of Chemical Physics, 1992, 97, 6, 4233-4254.
- [87] N. Ikeda, N. Nakashima, K. Yoshihara, *Formation and relaxation of hot benzyl radicals in the gas phase*, J. Phys. Chem., 1984, 88, 24, 5803-5806.
- [88] S.A. Kovalenko, R. Schanz, V.M. Farztdinov, H. Hennig, N.P. Ernsting, *Femtosecond relaxation of photoexcited para-nitroaniline: solvation, charge transfer, internal conversion and cooling*, Chemical Physics Letters, 2000, 323, 3-4, 312-322.
- [89] N. Mataga, T. Kubota, *Molecular Interactions and Electronic Spectra*, New York, 1970.
- [90] A. Kohler, M.Z.a.V. Segtnan, H. Martens, *Standard Normal Variate, Multiplicative Signal Correction and Extended Multiplicative Signal Correction Preprocessing in Biospectroscopy*, in: Elsevier (Ed.) *Comprehensive Chemometrics*, 2009, pp. 139-160.
- [91] A. Senier, F.G. Shephard, *Salicylidene-m-toluidine, - A new phototropic compound, salicylideneamines Salicylamides*, J. Chem. Soc., 1909, 95, 441-445.
- [92] A. Senier, F.G. Shephard, *Studies in phototropy and thermotropy. Part I. Arylidene- and naphthylidene-amines*, J. Chem. Soc., 1909, 95, 1943-1955.

Chapitre 3

Etude de la photodynamique de formation des
biradicaux d'Hexaarylbiimidazoles pontés

Chapitre 3

Etude de la photodynamique de formation des biradicaux d'Hexaarylbiimidazoles pontés

Les HABIs et leurs dérivés ont été beaucoup étudiés en vertu de leurs propriétés d'initiateurs de radicaux pour des applications en milieu industriel. Ces dernières années, l'étude de leurs propriétés moléculaires a donné lieu à de nombreux travaux portant sur la caractérisation de la cinétique de recombinaison des radicaux formés (retour thermique). Par contre, très peu de travaux de recherche se sont intéressés à la photodissociation et du suivi de la formation des radicaux, phénomènes dont les temps caractéristiques sont l'ordre de quelques dizaines de femtosecondes. La compréhension des mécanismes mis en jeu doit permettre de mieux rationaliser les propriétés photochromes pour le développement de nouvelles applications. Ce chapitre a donc pour but de déterminer précisément la dynamique de formation des biradicaux dans les HABIs pontés par spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde couplée à des méthodes de résolution multivariée, en s'appuyant sur des calculs DFT.

3.1 Introduction

La photodissociation d'une molécule en espèces radicalaires est une étape clé en photochimie. S'il existe de nombreuses études sur la photodissociation de molécules diatomiques, très rares sont les travaux s'intéressant aux molécules organiques polyatomiques. On peut citer l'étude des molécules de *tétraphénylhydrazine* et des dérivés de *diphénylsulfide* [1]. Pour ces derniers, la photodissociation se caractérise par des temps de 40 à 100 fs, selon le solvant. Une diminution de la concentration en radicaux est ensuite observée au cours des premières picosecondes due à une recombinaison géminée [2].

Concernant la photodissociation des HABIs, seules trois études ont été rapportées à l'heure actuelle et elles concernent des dérivés non pontés. La première est celle de l'équipe du Professeur Trifunac qui a étudié la photodissociation du *2,2'-di(ortho-chlorophényl)-4,4',5,5'-tétraphénylbiimidazole* (*o-Cl-HABI*) dans le dichlorométhane en utilisant la spectroscopie d'absorption transitoire nanoseconde [3]. Il a été observé que la formation du biradical augmente instantanément (20 - 40 ns) avec la réponse instrumentale et que le

signal reste stable pendant 800 ns. Les auteurs ont conclu que la photodissociation à partir de l'état singulet est ultra-rapide. Les deux études suivantes ont été publiées récemment par l'équipe du Professeur Miyasaka [4, 5]. Pour l'étude de la dynamique de photodissociation du composé *o*-Cl-HABI dans le benzène par spectroscopie d'absorption transitoire, deux constantes de temps de photodissociation ont été déterminées, de valeurs 80 fs et 1,9 ps (**Figure 3-1**). La première a été attribuée à la réaction de coupure homolytique juste après excitation (temps de montée de la bande à 555 nm propre au radical, observée par absorption transitoire nanoseconde) et la deuxième à une relaxation vibrationnelle et / ou conformationnelle des radicaux formés. Cette deuxième étape est la raison pour laquelle aucune recombinaison géminée n'a été détectée contrairement aux études précédentes. Ceci s'explique de par la structure spécifique des HABIs dans leur forme dimère. Dans ce cas, les deux imidazoles liés par une liaison C—N avec un carbone sp^3 ont une géométrie non plane ainsi qu'une configuration électronique différente (un imidazole a 6 électrons π et l'autre a 4 électrons π). En revanche, la photodissociation conduit à la formation de radicaux plans (5 électrons π) ce qui engendre un changement de structure important. Enfin, l'équipe du Professeur Miyasaka a étudié la photodissociation d'un HABI avec deux groupements pyrènes. Pour ce dernier, la photodynamique de formation du radical se déroule sur des échelles de temps allant de la centaine de femtosecondes, comme pour l'*ortho*-Cl-HABI, jusqu'à 10 ns, du fait de l'interaction du groupement pyrène excité avec le reste de la molécule.

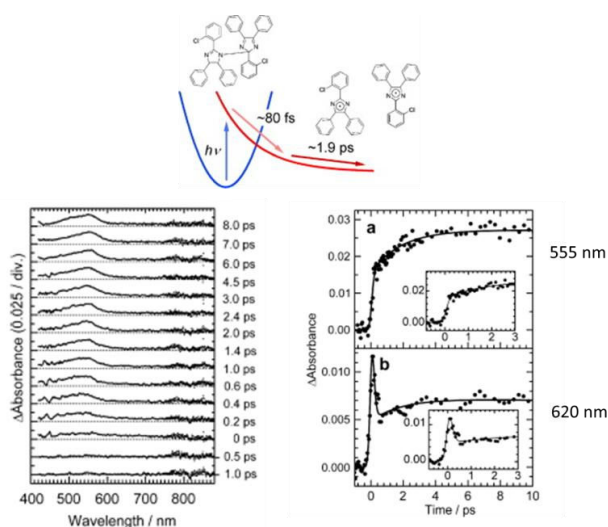


Figure 3-1 : Photodynamique de photodissociation pour l'*ortho*-Cl-HABI excité à 400 nm dans le benzène. Spectre d'absorption transitoire femtoseconde et profils temporels à 555 et 620 nm, d'après [4].

Les travaux mentionnés suggèrent que la photodissociation des HABIs est relativement complexe. Dans le cas des HABIs pontés, la présence d'un pont moléculaire permettant d'inhiber la diffusion des radicaux est susceptible de donner lieu à une photodynamique différente. La compréhension de celle-ci est fondamentale. Elle permet également d'envisager des développements pour des applications émergentes telles que l'imagerie en temps réelle. Dans le cadre de cette thèse, nous avons donc entrepris une étude de la photodissociation des HABIs pontés en collaboration avec l'équipe du Professeur Miyasaka. Ce chapitre présente les résultats obtenus par spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde UV-visible et dans différents solvants. L'analyse multivariée des données s'appuie sur les méthodes décrites dans le chapitre précédent. En complément, la spectroscopie infrarouge a été utilisée pour obtenir plus d'informations sur les changements de géométrie observés après la photodissociation. Pour rationaliser ces mesures, une étude en DFT a été effectuée au laboratoire en collaboration avec la Dr. M. Orio.

On rappelle que les molécules d'HABIs considérées ici sont des dérivés commerciaux, le **DPI** et le **TMDPI**, qui sont pontés avec un groupement paracyclophane. Le choix de **DPI** est lié au fait que ce composé soit le moins substitué de sa famille. L'étude de **TMDPI** permettra ensuite d'apprécier l'effet de la substitution sur la photodissociation. De plus, cette étude servira de base pour la compréhension des propriétés photochromes des nanoparticules à base de **TMDPI**, ce qui représente l'objectif principal de la thèse (**Chapitre 4**).

Dans un premier temps, l'étude des formes dimère et biradicalaire stable sera présentée pour ces deux molécules. Dans un second temps, l'étude de la photodissociation de **DPI** par absorption transitoire femtoseconde UV – visible et IR, dans différents solvants et pour différentes longueurs d'onde d'excitation, sera détaillée. Un mécanisme cinétique sera proposé. Ce dernier sera confirmé par l'étude de la photodissociation de **TMDPI**. Enfin, nous proposerons un schéma général pour la photodissociation et la formation des biradicaux pour les HABIs pontés.

3.2 Etude des formes dimères et biradicalaires

3.2.1 Spectre / structure du dimère

Les spectres d'absorption stationnaire des composés **DPI** et **TMDPI** mesurés dans l'acétonitrile et le benzène sont représentés **Figure 3-2**.

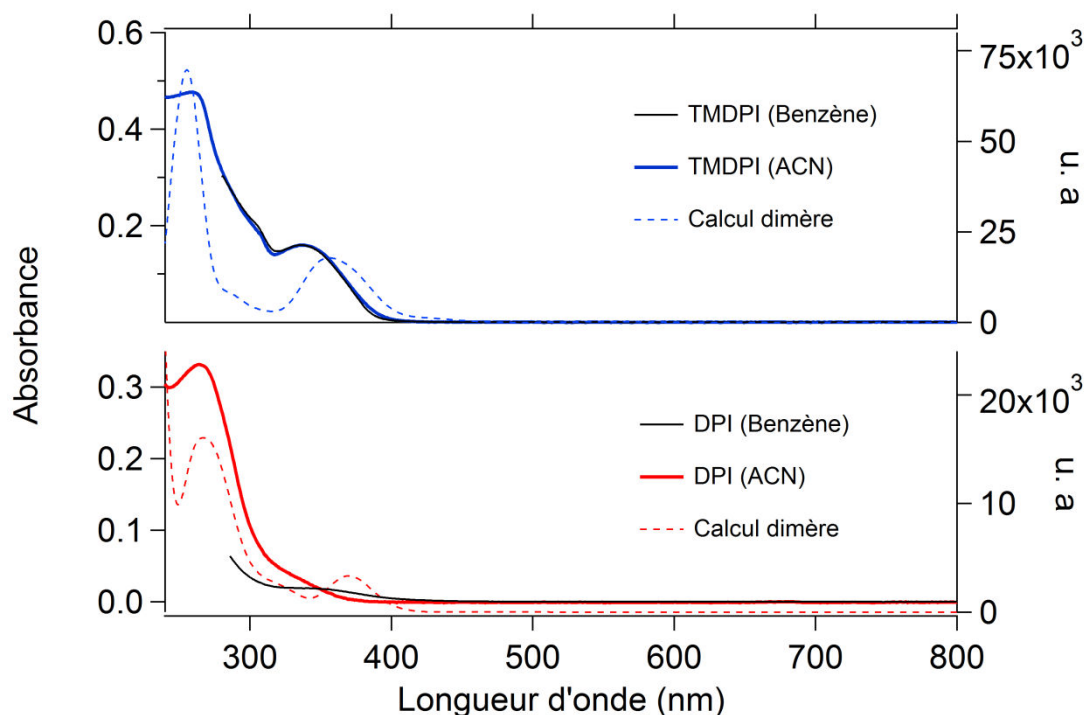


Figure 3-2 : Spectres d'absorption stationnaires normalisés de la forme dimère pour DPI et TMDPI mesurés dans l'acétonitrile et le benzène et spectres calculés par TD-DFT.

Le solvant n'a pas d'influence sur les spectres d'absorption stationnaires de **DPI** et **TMDPI** qui sont caractérisés par: *i*) une bande d'absorption fine à 266 nm, et *ii*) une bande d'absorption large comprise entre 300 et 400 nm avec un maximum à 350 nm pour **TMPDI** et un épaulement pour **DPI**. Les résultats sont conformes à ceux reportés dans la littérature [8]. L'attribution de ces bandes a été réalisée en s'appuyant sur des calculs de chimie théorique DFT et TD-DFT (**Annexe 4** et **Figure 3-4**). Les spectres prédits par calculs TD-DFT reproduisent correctement les spectres expérimentaux ce qui justifie le choix de la combinaison base-fonctionnelle utilisée pour effectuer les modélisations théoriques. Les caractéristiques importantes sont reprises dans le **Tableau 3-1** et **Figure 3-3**. Au niveau de la géométrie, on remarque que la forme dimère des HABIs pontés est caractérisée par une distance entre les 2 groupements imidazole (C2-C2') de 2,6 Å et des angles d'environ 80° et 60° entre les cycles du paracyclophane et les groupements imidazoles pour Im1 (PC1 – Im1) et Im2 (PC2 – Im2) respectivement. Dans ces conditions, les deux groupements imidazoles

sont quasi perpendiculaires l'un par rapport à l'autre et les angles entre les imidazoles et les groupes phényles s'étalent de 15° à 87°.

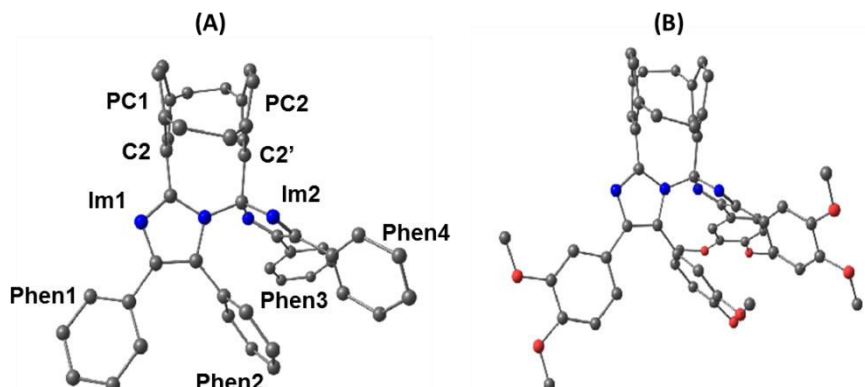


Figure 3-3 : Géométries optimisées des formes thermodynamiquement stables de (A) DPI et (B) TMDPI obtenues par calculs DFT sur le dimère – les protons ne sont pas représentés ici.

	DPI	TMDPI
d(C2 - C2')	2,587	2,600
d(Im1 - Im2)	3,485	3,521
θ (Im1 - Im2)	89,78	86,74
θ (Im1 - PC1)	85,29	76,42
θ (Im1 - Phen1)	15,59	7,32
θ (Im1 - Phen2)	81,54	87,68
θ (Im2 - PC2)	63,81	61,45
θ (Im2 - Phen3)	35,52	29,72
θ (Im2 - Phen4)	41,34	39,14

Tableau 3-1 : Principaux paramètres des structures optimisées par calculs DFT des dimères de DPI et TMDPI. Les distances sont en angstrœm et les angles en degré.

Les différences observées pour les spectres d'absorbance du dimère pour **DPI** et **TMDPI** peuvent être discutées grâce aux calculs TD-DFT et en étudiant les contributions orbitales impliquées dans chaque transition (**Tableau 3-2** et **Figure 3-4**). Pour **DPI**, la transition majoritaire (248 nm) est localisée sur les groupements imidazoles avec un transfert de densité électronique de Im1 vers Im2. Pour **TMDPI**, la forte augmentation de la force d'oscillateur à 358 nm s'explique par la présence des groupements *ortho-méthoxy* qui

conduisent à l'apparition d'une bande à transfert de densité électronique des groupements *ortho*-méthoxy-phényles (substitués sur Im2) vers Im 2.

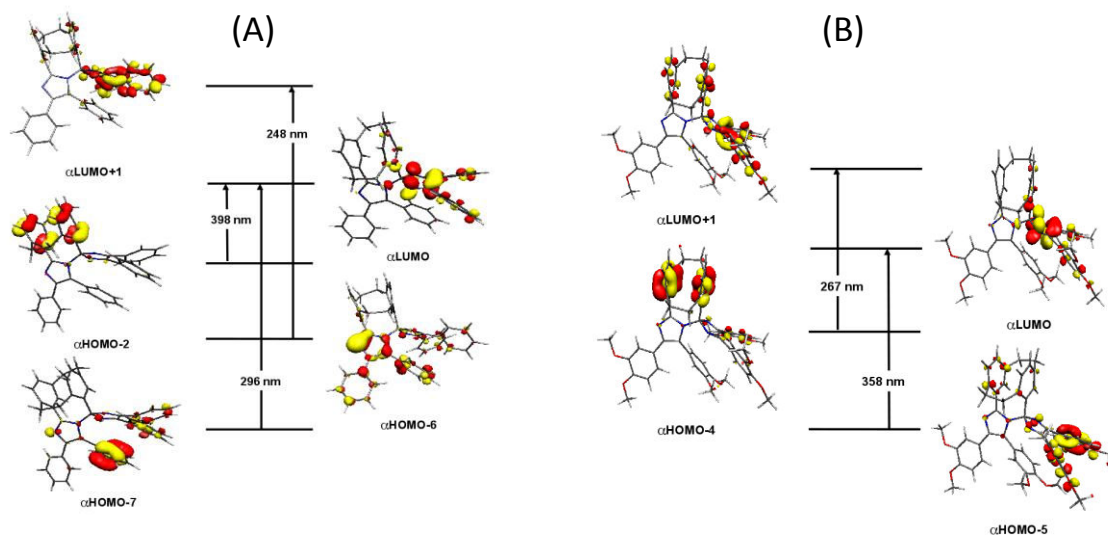


Figure 3-4 : Diagramme d'orbitales moléculaires contribuant aux transitions électroniques verticales calculées par TD-DFT pour la forme dimère de (A) DPI et (B) TMDPI.

TMDPI			
Etat	Transitions	λ (nm)	f_{osc} (au**2)
8	HOMO-5 $\rightarrow$ LUMO	358	0,102
32	HOMO-4 $\rightarrow$ LUMO+1	267	0,267
DPI			
Etat	Transitions	λ (nm)	f_{osc} (au**2)
3	HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO	398	0,028
13	HOMO-7 $\rightarrow$ LUMO	296	0,062
40	HOMO-6 $\rightarrow$ LUMO+1	248	0,466

Tableau 3-2 : Longueurs d'onde et forces d'oscillateur des principales transitions calculées par TD-DFT pour la forme dimère de DPI et TMDPI.

3.2.2 Biradical « stable »

3.2.2.1 Etude du spectre de la forme biradicalaire stable en solution

Les spectres du biradical et la constante de retour thermique pour **TMDPI** et **DPI** dans le benzène sont connus. Nous avons répété ces résultats puis étudié l'influence du solvant. La **Figure 3-5** présente les spectres d'absorption transitoire nanoseconde obtenus juste après excitation dans le benzène et l'acétonitrile pour **DPI** excité à 266 nm. La figure présente également les résultats obtenus par spectroscopie stationnaire pour **TMDPI** avec une irradiation *in-situ* (350 nm, lampe Xe/Hg 200 W fibrée à l'intérieur du spectrophotomètre, 1 W.cm²). Nous avons utilisé cette technique pour **TMPDI** car l'expérience d'absorption transitoire nanoseconde ne permet pas de mesurer au-delà de 800 nm où **TMPDI** présente un maximum. Les spectres modélisés par calculs TD-DFT sont également présentés **Figure 3-5**.

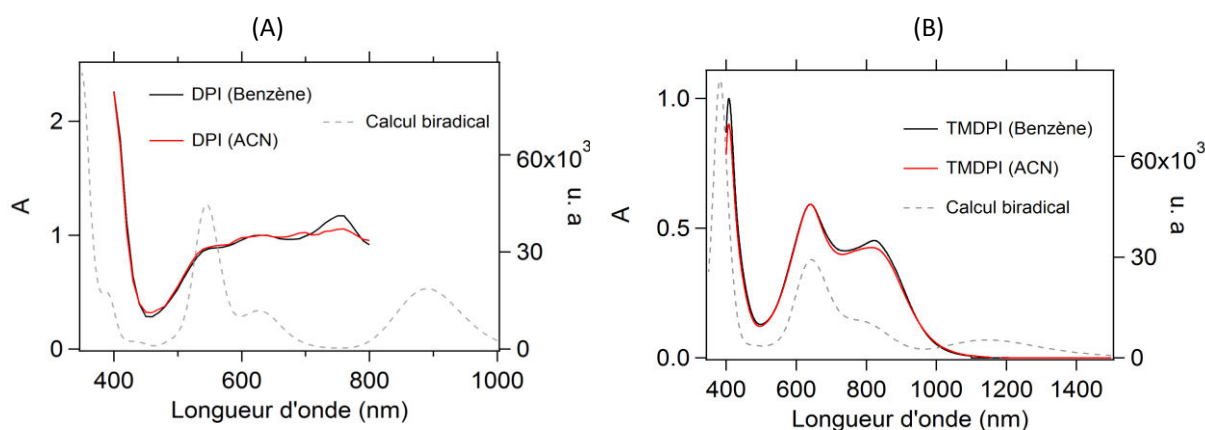


Figure 3-5 : Spectres d'absorption transitoire nanoseconde de DPI (excité à 266 nm) et TMDPI (excité à 350 nm) mesurés dans le benzène a différents intervalles de temps (voir figure) après excitation.

Les composés **DPI** et **TMDPI** présentent un spectre similaire avec deux bandes d'absorbance caractéristiques du radical : la bande entre 350 et 500 nm avec un maximum à 400 nm et la bande large entre 500 et 1000 nm qui possède plusieurs maxima. Pour **DPI** on peut observer trois maxima. Pour **TMDPI**, deux maxima sont visibles. La comparaison des résultats obtenus pour différents solvants, polaire (acétonitrile) et apolaire (benzène) montre que le spectre du biradical stable n'est pas influencé par la nature du solvant. Des mesures dans un solvant polaire protique tel que le méthanol (non représentée ici) confirment par ailleurs cette observation. Les principaux paramètres structuraux relatifs à la géométrie calculée par DFT pour la forme biradicalaire stable sont présentés dans le **Tableau 3-3**. Pour ce qui est de la géométrie optimisée, on remarque que la distance entre les 2 groupements

imidazoles (C2 – C2') a augmenté jusqu'à 3,4 Å pour la forme biradicalaire. De plus, les angles entre les cycles du paracyclophane et les groupements imidazoles sont d'environ 10° et 5° pour **DPI** et **TMDPI** respectivement. Les calculs indiquent également que le biradical est maintenant caractérisé par des groupements imidazoles qui sont quasi-parallèles entre eux (angle de 8°). Cela indique qu'une rotation de presque 90° des groupements imidazoles a lieu lors du passage de la forme dimère à la forme biradicalaire. Compte tenu de l'augmentation de la distance Im1 – Im2 pour la forme biradicalaire, il n'existe plus de gêne stérique entre les groupements phényles et ils présentent désormais tous un angle d'environ 25° avec les groupements imidazoles.

	DPI	TMDPI
d(C2-C2')	3,336	3,392
d(Im1-Im2)	3,501	3,564
θ (Im1-Im2)	8,97	7,37
θ (Im1-PC1)	13,11	5,59
θ (Im1-Phen1)	28,27	19,43
θ (Im1-Phen2)	31,66	29,81
θ (Im2-PC2)	12,85	2,31
θ (Im2-Phen3)	26,45	25,01
θ (Im2-Phen4)	34,72	24,83

Tableau 3-3 : Principaux paramètres des structures optimisées par calculs DFT des formes biradicalaires stables de DPI et TMDPI. Les distances sont en angstrœm et les angles en degré.

Les spectres issus des calculs TD-DFT sont globalement en bon accord avec les spectres expérimentaux, sauf pour le maximum de plus faible énergie. De plus, pour **TMDPI** deux maxima sont observés dans la bande entre 450 et 1000 nm alors que les calculs prévoient trois maxima. Ceci peut s'expliquer par la délocalisation de la densité électronique vers les groupements *ortho-méthoxy* ce qui diminue la force d'oscillateur des deux dernières transitions de plus faible énergie (767 et 1091 nm) pour **TMDPI** et justifie qu'une seule bande soit observée expérimentalement. Les transitions à l'origine de la bande large au-dessus de 450 nm sont caractérisées par des transferts de densité électronique entre Im1 et Im2 et un changement faible de géométrie explique les différences spectrales observées entre **DPI** et **TMDPI**. Ces résultats sont résumés **Tableau 3-4** et **Figure 3-6**.

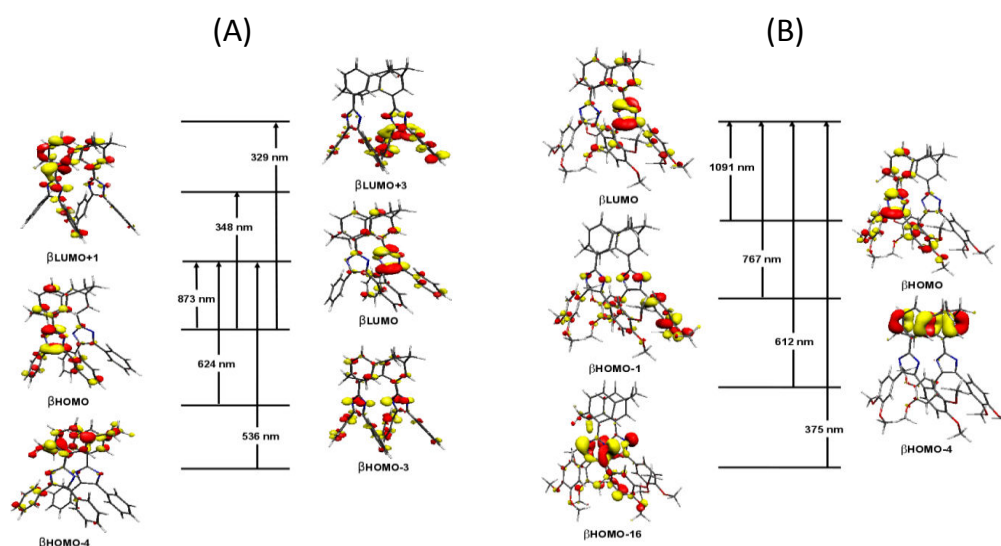


Figure 3-6 : Diagramme d'orbitales moléculaires contribuant aux transitions électroniques verticales calculées par TD-DFT de la forme biradicalaire stable pour (A) DPI et (B) TMDPI.

TMDPI			
Etat	Transitions	λ (nm)	$f_{osc}(au^{**2})$
2	HOMO $\rightarrow$ LUMO	1091	0,061
4	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO	767	0,096
10	HOMO-4 $\rightarrow$ LUMO	612	0,186
35	HOMO-16 $\rightarrow$ LUMO	375	0,285
DPI			
Etat	Transitions	λ (nm)	f_{osc} (au**2)
2	HOMO $\rightarrow$ LUMO	872,5	0,129
7	HOMO-3 $\rightarrow$ LUMO	623,5	0,060
11	HOMO-4 $\rightarrow$ LUMO	536,4	0,182
37	HOMO $\rightarrow$ LUMO+1	347,6	0,201
42	HOMO $\rightarrow$ LUMO+3	328,9	0,375

Tableau 3-4 : Longueurs d'onde et forces d'oscillateur des principales transitions calculées par TD-DFT pour la forme biradicalaire stable de DPI et TMDPI.

3.2.2.2 Caractérisation du temps de demi-vie du radical – effet du solvant

Nous avons vu que les spectres du dimère et du biradical ne sont pas influencés par la nature du solvant. Dans cette partie, nous allons nous intéresser tout particulièrement au retour thermique en solution afin de juger d'un éventuel effet de solvant. La **Figure 3-7** présente la cinétique normalisée à 630 nm pour **DPI** et **TMDPI** mesurée dans un solvant polaire (acétonitrile), apolaire (benzène) et polaire protique (méthanol).

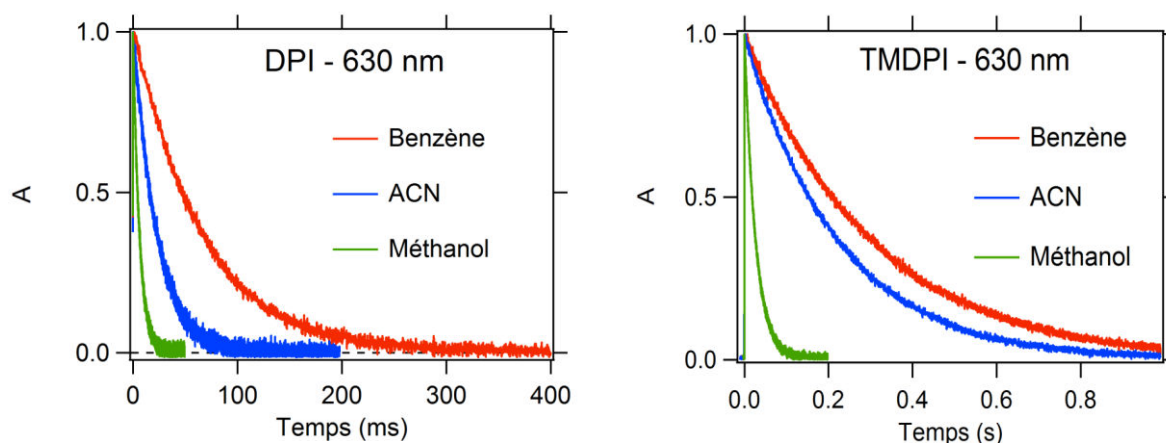


Figure 3-7 : Cinétiques de retour thermique à 630 nm normalisées pour DPI et TMDPI dans différents solvants.

Pour **DPI**, on observe une accélération de la cinétique de retour thermique de $\tau_{1/2} = 44,4$ ms (benzène) à $\tau_{1/2} = 4,3$ ms (méthanol). Un constat similaire peut être fait pour **TMDPI** où le temps de demi-vie passe de 210 ms dans le benzène à 18,2 ms dans le méthanol. L'ajout d'une faible proportion d'eau (10 %) dans une solution diluée de **TMDPI** dans l'acétonitrile conduit à un temps de demi-vie analogue à celui déterminé dans le méthanol (24,6 ms). Pour une fraction plus importante (50%), un plateau est observé avec un temps de demi-vie de 17,5 ms. Compte tenu de l'amplitude de variation du temps de retour cinétique en fonction du solvant, il apparaît que le composé **TMDPI** est plus sensible à la nature du solvant que le composé **DPI**. Cette sensibilité accrue peut s'expliquer de par la présence des groupements *ortho-méthoxy*. En outre, les temps déterminés (benzène) sont en accord avec ceux donnés dans la littérature à savoir 33 ms pour **DPI** et 173 ms pour **TMDPI**.

Les temps de demi-vie ainsi que les coefficients pré-exponentiels obtenus par l'ajustement numérique des différentes cinétiques par une mono-exponentielle sont résumés dans le **Tableau 3-5** ci-dessous.

Solvant	DPI		χ^2
	A_1	$\tau_{1/2}$	
Benzène	$0,2702 \pm 0,0004$	$44,4 \pm 0,1$ ms	0,84
ACN	$0,1947 \pm 0,0004$	$15,50 \pm 0,05$ ms	2,13
ACN + eau (90 - 10 %)	-	-	-
ACN + eau (50 - 50 %)	-	-	-
Méthanol	$0,2144 \pm 0,0004$	$4,30 \pm 0,01$ ms	1,25

Solvant	TMDPI		χ^2
	A_1	$\tau_{1/2}$	
Benzène	$0,9624 \pm 0,0006$	$210,2 \pm 0,4$ ms	0,42
ACN	$0,9779 \pm 0,0006$	$154,3 \pm 0,2$ ms	0,30
ACN + eau (90 - 10 %)	$0,8880 \pm 0,0009$	$24,68 \pm 0,05$ ms	0,56
ACN + eau (50 - 50 %)	$0,9297 \pm 0,0009$	$17,50 \pm 0,03$ ms	0,38
Méthanol	$0,9831 \pm 0,0008$	$18,20 \pm 0,03$ ms	0,37

Tableau 3-5 : Temps de demi-vie ($\tau_{1/2}$) et coefficients pré-exponentiels ajustés par une exponentielle discrète pour DPI et TMDPI en solution dans différents solvants.

Pour interpréter l'influence du solvant sur la cinétique de retour thermique, nous avons essayé de corréler les temps de demi-vie mesurés expérimentalement à la propriété spécifique du solvant à interagir avec la molécule d'intérêt pour former un complexe. Cette propriété est quantifiée par la grandeur AN (pour « *Acceptor Number* ») [6]. Sur la base de valeurs théoriques (AN) trouvées dans la littérature pour les trois solvants considérés ici [6] et des temps de demi-vie présentés **Tableau 3-5**, nous avons pu évaluer la relation entre ces deux grandeurs. La **Figure 3-8** présente les résultats obtenus pour **DPI** et **TMDPI**.

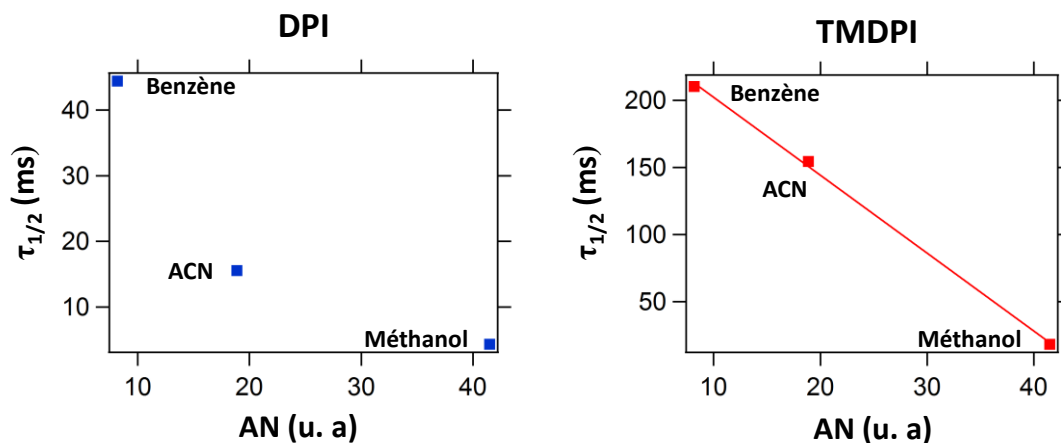


Figure 3-8 : Corrélation du temps de demi-vie pour DPI et TMDPI en fonction des propriétés donneur (AN) de trois solvants.

Les résultats suggèrent dans un premier temps que la cinétique de retour thermique pour **TMDPI** est corrélée linéairement à la grandeur AN. En particulier, plus la capacité d'interaction du solvant augmente, plus la cinétique de retour thermique est accélérée. Cette relation est liée à la délocalisation du radical d'un groupement imidazole. Les substituants *ortho-méthoxy* étant des groupements mésomères donneurs, la délocalisation du radical sera donc facilitée sur les groupements *ortho-méthoxy-phényles*. Celle-ci a pour effet de diminuer la densité du radical au niveau des imidazoles ce qui ralentit la recombinaison. Un solvant caractérisé par un fort AN a donc pour effet d'interagir avec le groupement *ortho-méthoxy* (formation de liaisons hydrogène par exemple), de diminuer l'effet mésomère donneur et d'augmenter la densité du radical au niveau des imidazoles. Pour **DPI**, cette interprétation est toutefois plus nuancée en l'absence de groupements *ortho-méthoxy*.

Ces résultats seront particulièrement importants pour la comparaison des temps caractéristiques des espèces transitoires obtenus dans différents solvants.

3.3 Etude du mécanisme de formation du biradical par spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde

3.3.1 Cas du composé DPI

3.3.1.1 Mesures expérimentales dans le domaine UV - visible

Les mesures de spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde ont été réalisées pour **DPI** dans les conditions suivantes :

- (i) Dans l'acétonitrile (noté ACN) après une excitation à 266 nm ($\approx 3 \mu\text{J}$), le domaine spectral sondé est la gamme entre 300 et 700 nm, la réponse instrumentale est de 300 fs ;
- (ii) Dans le benzène après une excitation à 350 nm ($\approx 0,4 \mu\text{J}$), le domaine spectral sondé est la gamme 380 – 900 nm, pour une réponse instrumentale de 180 fs.

Le choix de ces deux expériences se justifie de par la faible solubilité de **DPI** dans l'ACN, qui ne permet pas d'envisager une étude à 350 nm, longueur d'onde où le composé absorbe faiblement. En outre, le benzène absorbant en dessous de 266 nm, une étude à 350 nm semble plus appropriée pour ce solvant. L'ensemble des données spectrocinétiques acquises ont été corrigées de la dispersion de vitesse de groupe (GVD) et sont représentées **Figure 3-9** et **Figure 3-10**. Par la suite, les matrices de données correspondant à ces séries de spectres transitoires seront notées $\mathbf{D}_{266}^{\text{DPI}}$ et $\mathbf{D}_{350}^{\text{DPI}}$.

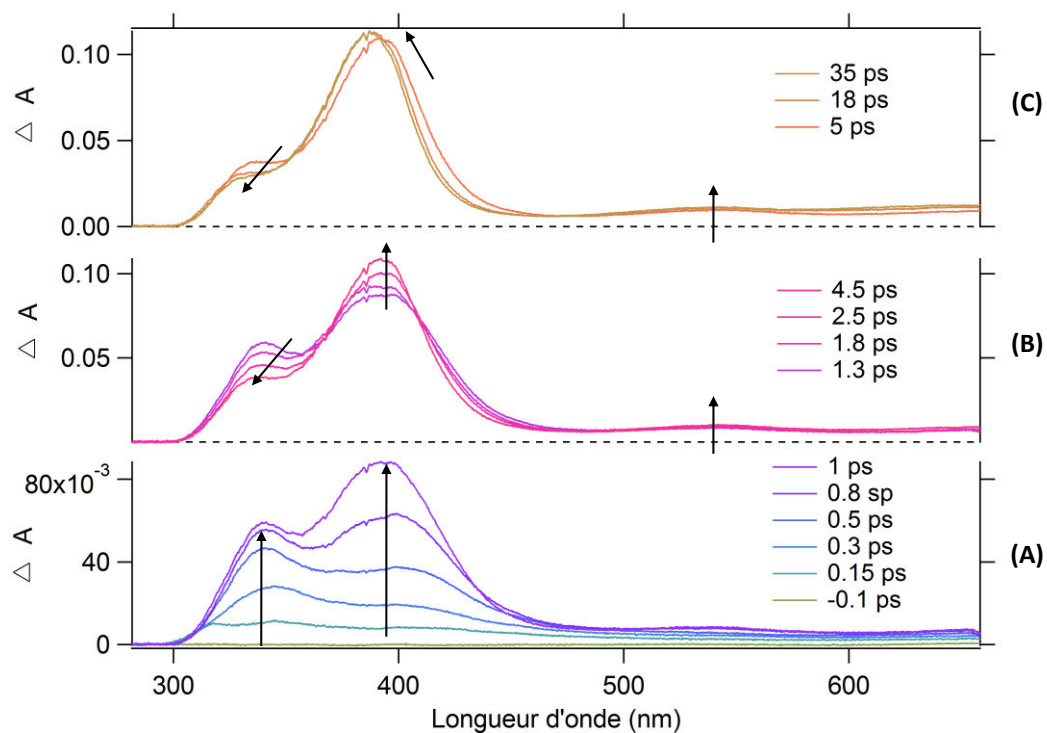


Figure 3-9 : Evolution des spectres transitoires de DPI obtenus après une excitation à 266 nm dans l'acétonitrile pour différents délais pompe – sonde compris entre (A) 0 et 1 ps, (B) 1,3 et 4,5 ps et (C) 5 à 35 ps.

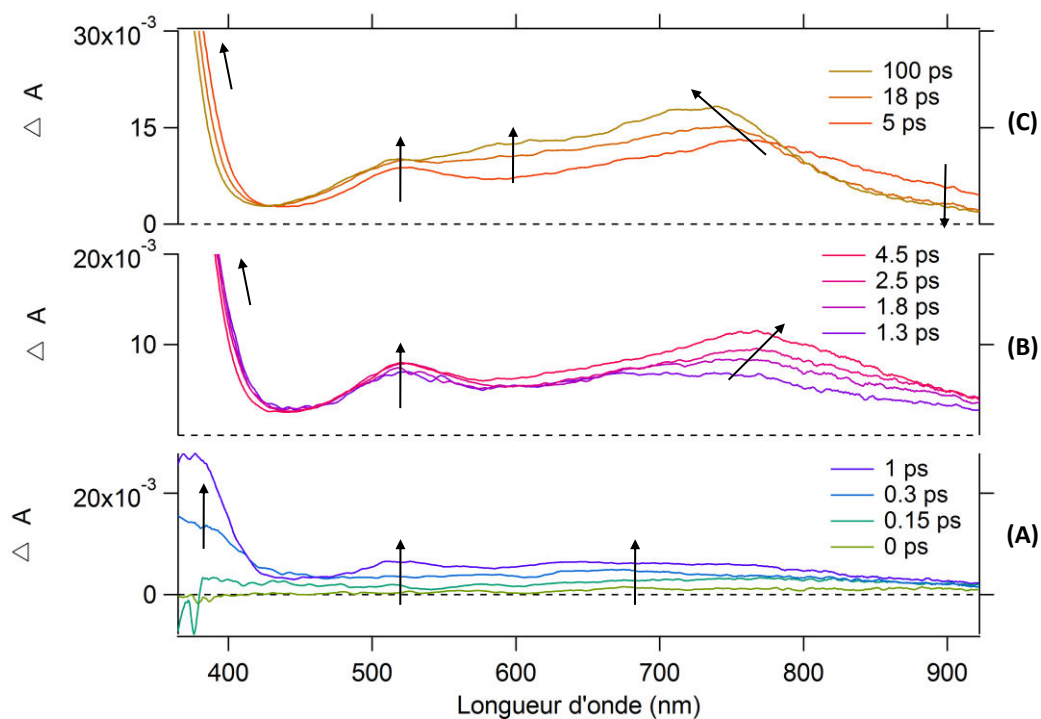


Figure 3-10 : Evolution des spectres transitoires de DPI obtenus après une excitation à 350 nm dans le benzène pour différents délais pompe – sonde compris entre (A) 0 et 1 ps, (B) 1,3 et 4,5 ps et (C) 5 à 100 ps.

Ces deux expériences montrent des évolutions temporelles similaires qui peuvent être décrites comme suit. Dans l'impulsion, une large bande d'absorption positive attribuée au biradical apparaît (maximum à 340 nm et à 700 nm pour D_{266}^{DPI} et D_{350}^{DPI} respectivement). Cette bande évolue ensuite vers un deuxième maximum à 390 et 520 nm en moins d'une picoseconde. Le spectre transitoire à 1 ps est composé de deux bandes d'absorption positives, une bande entre 300 et 500 nm avec deux maxima (340 et 390 nm) pour D_{266}^{DPI} et une bande entre 500 et 900 nm (maxima à 520 et 765 nm) pour D_{350}^{DPI} . En quelques picosecondes, on observe d'une part la diminution de la contribution à 340 nm et d'autre part l'augmentation et le rétrécissement de la bande à 390 nm. Par ailleurs, les spectres transitoires présentent un point isobestique à 365 et 410 nm. Dans le même temps, une augmentation de la contribution au-delà de 550 nm est observée ainsi qu'un déplacement bathochrome du maximum à 765 nm.

Les spectres continuent d'évoluer en quelques dizaines de picosecondes avec l'apparition d'un maximum à 600 nm. Dans le même temps, un déplacement hypsochrome du maximum d'absorbance de 390 à 384 nm et de 760 à 724 nm est observé. Pour ce dernier, un point isobestique à 785 nm ainsi qu'une perte du signal au-delà de 800 nm peuvent être identifiés. Comme nous l'avons vu au cours du **Chapitre 2**, ce type de variation est caractéristique d'une relaxation vibrationnelle. Enfin il est à noter que le dernier spectre correspond au spectre du biradical stable mesuré par absorption transitoire nanoseconde.

A première vue, il semble donc que ni la longueur d'onde d'excitation, ni la nature du solvant n'ont d'influence sur les cinétiques. Compte tenu des plages spectrales couvertes par les deux expériences, D_{266}^{DPI} sera utilisée spécifiquement pour analyser l'évolution spectrale en dessous de 500 nm tandis que D_{350}^{DPI} sera plus approprié à une caractérisation des phénomènes observés aux longueurs d'onde supérieures à 500 nm.

3.3.1.2 Etude de la dynamique du biradical à l'échelle sub-picoseconde

Pour tenter de distinguer les deux contributions observées en dessous de 1 ps, une analyse des données par la méthode de corrélation 2D [7] a été réalisée pour D_{266}^{DPI} . Les résultats sont représentés **Figure 3-11** sous formes de matrices synchrones et asynchrones. La matrice synchrone (**Figure 3-11_A**) montre les corrélations, notamment pour les bandes à 340 et 390 nm qui sont positivement corrélées, c'est à dire qu'elles évoluent simultanément au cours du temps. A l'inverse, la matrice asynchrone (**Figure 3-11_B**) produit deux pics croisés de signes opposés indiquant que les variations spectrales ont lieu séquentiellement à 390 puis à 340 nm. Deux « cinétiques » d'évolution différentes peuvent ainsi être détectées dans cette bande. Cette analyse n'a pas donné de résultats exploitables dans le cas de

D_{350}^{DPI} en raison du faible rapport signal sur bruit des données obtenues pour les premières centaines de femtosecondes.

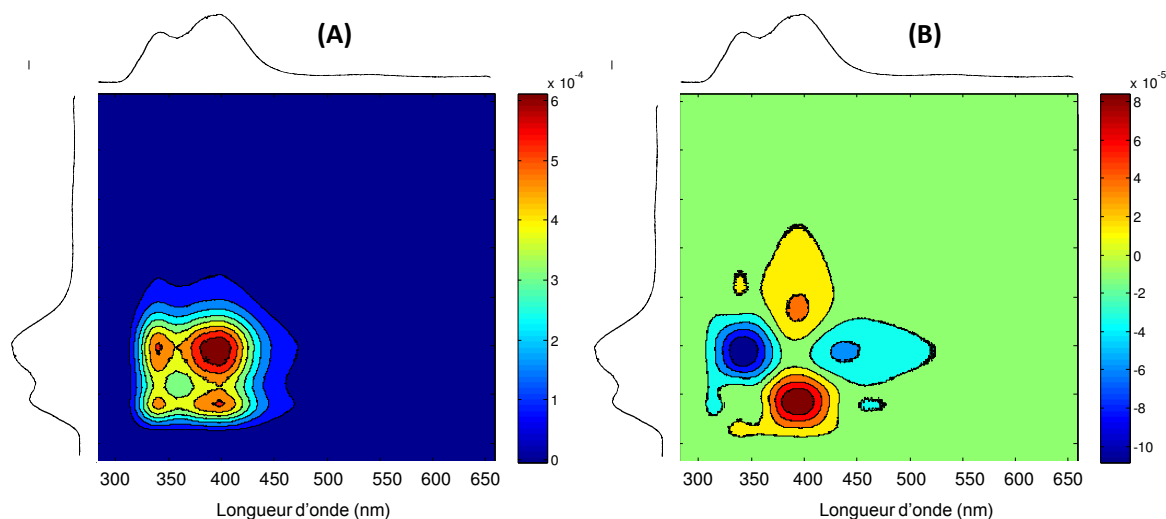


Figure 3-11 : Présentation des matrices de corrélation 2D (A) synchrone et (B) asynchrone, l'échelle de couleur indique l'intensité et le signe de la corrélation – le spectre noir correspond au spectre 1 ps après excitation.

3.3.1.3 Résolution des données spectrocinétiques dans le domaine UV - visible

L'analyse multivariée MCR-ALS a été réalisée par augmentation en subdivisant la matrice D_{266}^{DPI} en deux sous-matrices correspondant aux gammes temporelles -0.1 – 1 ps (noté D_1 par la suite) et 1 – 35 ps (D_2). Cette structure multi-expériences a été privilégiée afin de différencier le nombre de contributions présentes pour la matrice D_1 (soit 2) de celui de la matrice D_2 , pour laquelle au moins 3 composantes sont attendues compte tenu des données présentées **Figure 3-9**. Une analyse préalable des valeurs singulières pour D_1 et D_2 suggère néanmoins que 3 composantes sont requises pour décrire chacune des sous-matrices de données spectrocinétiques avec une composante commune à D_1 et D_2 . Une composante additionnelle (représentée en noir par la suite) pour D_1 a été nécessaire pour tenir compte de la réponse du solvant durant les premières centaines de femtoseconde après excitation. Les résultats finalement obtenus sont présentés dans la **Figure 3-12**.

L'optimisation des profils **C** et **S** conduit à un *LOF* de 0,50 et 0,75% et les résidus présentent une structure relativement homogène. La composante spectrale noire observée pour D_1 disparaît en quelques 0,6 ps et peut ici être attribuée au signal du solvant compte tenu de la forme du spectre associé. Sachant que le biradical absorbe à 520 nm, le spectre pur de l'espèce formée dans l'impulsion juste après la coupure homolytique (ligne bleue)

ainsi que son évolution vers une nouvelle espèce (ligne verte) peuvent être identifiés. En outre, ces spectres partagent les mêmes maxima d'absorption que ceux identifiés par analyse de corrélation 2D. Dans le même temps, les spectres obtenus pour **D₂** reproduisent fidèlement le déplacement hypsochrome de la bande à 390 nm ainsi que son rétrécissement de même que la formation de la bande à 520 nm.

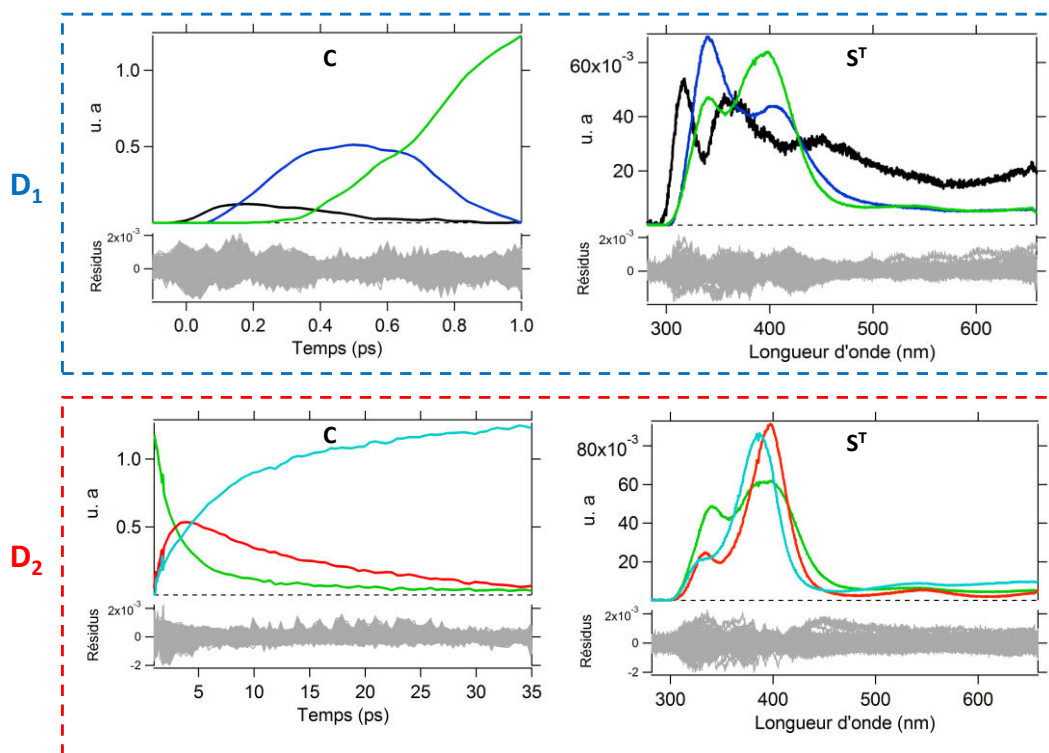


Figure 3-12 : Présentation des profils cinétiques (C) et des spectres (S^T) obtenus par MCR-ALS pour **D₁ et **D₂** – les résidus sont représentés en traits pleins grisés.**

Pour **D₃₅₀^{DPI}**, les données ont été étudiées pour des délais pompe – sonde supérieurs à 0,7 ps afin de s'affranchir de la réponse du solvant et du faible rapport signal sur bruit durant les premières centaines de femtoseconde. Dans ces conditions, les composantes du solvant (ligne noire **D₂₆₆^{DPI}**) et de l'espèce formée dans l'impulsion (ligne bleue, **D₂₆₆^{DPI}**) ne seront pas observées pour **D₃₅₀^{DPI}**. Les résultats obtenus sont présentés **Figure 3-13** pour une résolution à 3 espèces. Pour cette résolution, un *LOF* de 1,6 % a été obtenu. Les résidus présentent une distribution relativement homogène malgré une amplitude en dessous de 400 nm plus importante que sur le reste de la plage spectrale. Néanmoins, la considération d'une composante supplémentaire lors de la résolution ne contribue pas à améliorer les résidus.

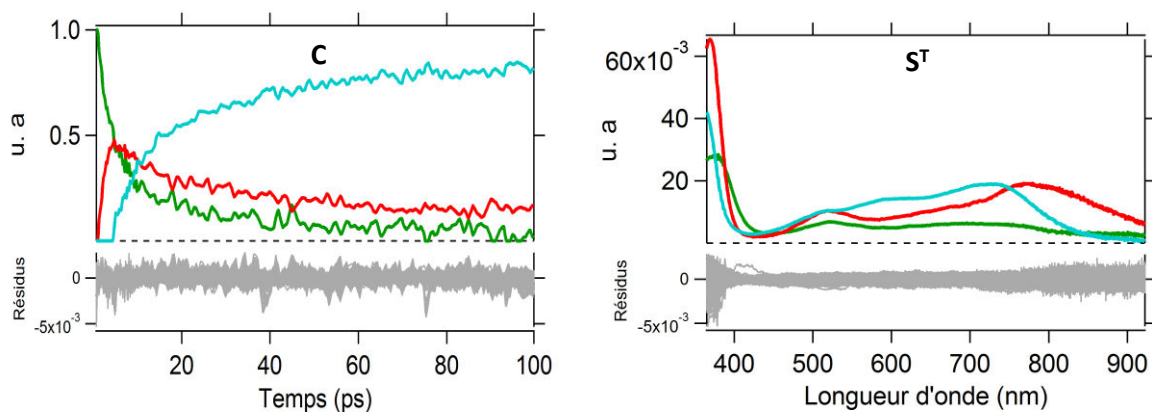


Figure 3-13 : Profils cinétiques (C) et spectraux (S^T) obtenus par MCR-ALS pour la matrice D_{350}^{DPI} - les résidus sont représentés en traits pleins grisés.

Les spectres transitoires obtenus sont en accord avec les données expérimentales. Les déplacements spectraux détaillés précédemment sont reproduits. Les résultats sont regroupés **Figure 3-14**.

La contribution observée dans la partie visible du spectre peut être attribuée à l'existence de différents biradicaux sachant que la forme biradicalaire est caractérisée par une bande à 520 nm. En particulier, la dernière espèce (profil cyan) correspond au spectre du biradical stable mesuré par absorption transitoire nanoseconde. L'ajustement des différents profils cinétiques par une fonction exponentielle indique que l'on est en présence d'un mécanisme séquentiel d'ordre un impliquant la photodissociation et la formation instantanée du biradical dans l'impulsion (espèce bleue), suivie par un mécanisme en cascade à trois étapes :

- (1) Formation d'une nouvelle forme biradicalaire en moins de 200 fs (formation de l'espèce verte) ;
- (2) Evolution vers une nouvelle espèce biradicalaire en quelques 2 ps (espèce rouge) ;
- (3) Formation du biradical stable en environ 10 ps (espèce cyan).

Les calculs de chimie théorique ont montré que le passage de la forme dimère à la forme biradicalaire nécessite une distance plus importante entre les groupements imidazoles ainsi qu'une rotation de ces derniers. Pour mettre en évidence, identifier et déterminer la nature de ces différentes espèces, une étude par spectroscopie infrarouge a été réalisée. Des calculs de chimie théoriques complémentaires ont également été requis afin de rationaliser les différentes espèces obtenues par MCR-ALS.

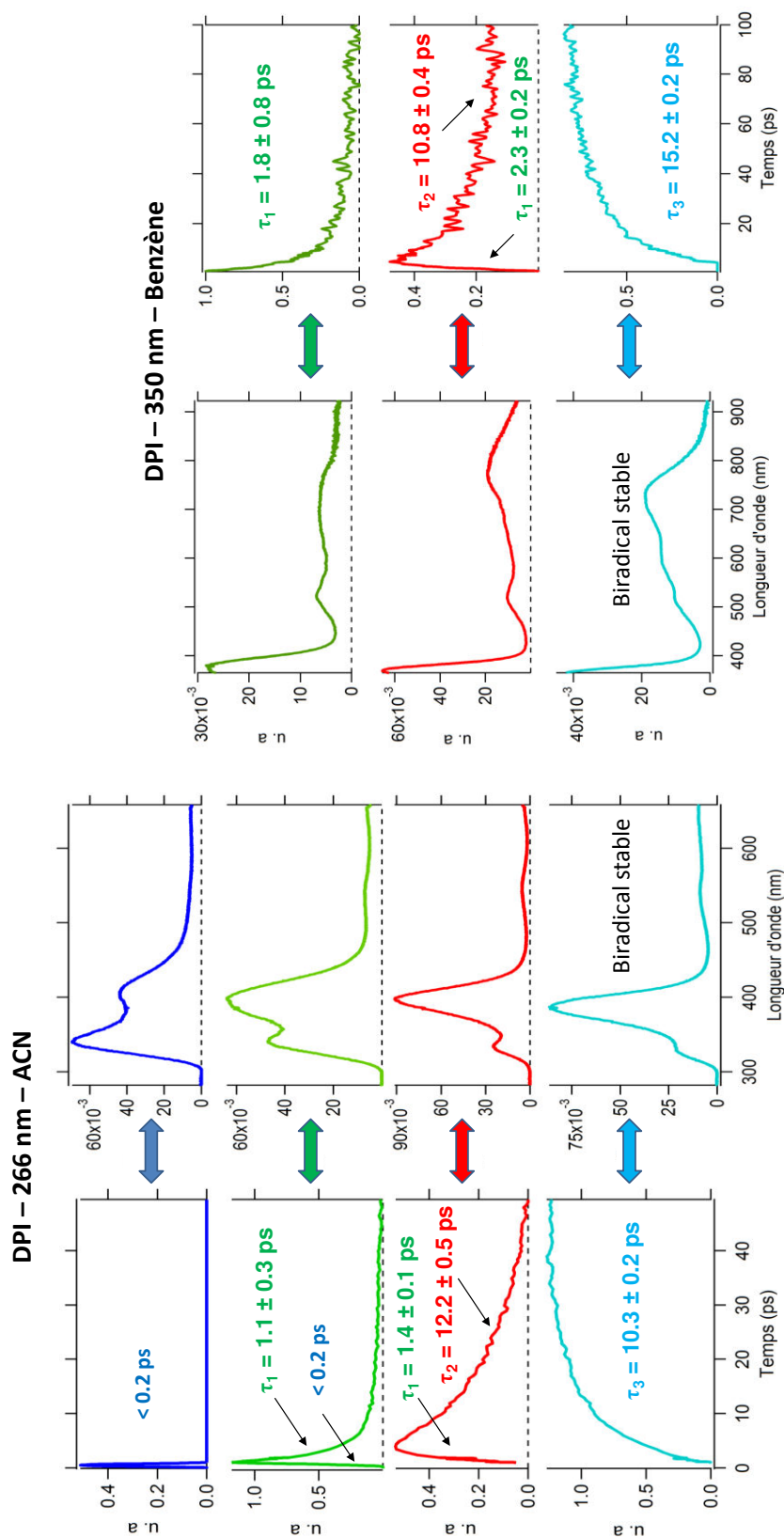


Figure 3-14 : Cinétiques et spectres déterminés par MCR-ALS pour les matrices D_{266}^{DPI} et D_{350}^{DPI} , les temps ont été ajustés par une mono-exponentielle sur les profils cinétiques.

3.3.1.4 Mesures expérimentales dans le domaine IR

Les spectres d'absorption transitoire femtoseconde infrarouge ont été mesurés pour **DPI** dans l'acétonitrile deutéré après une excitation à 266 nm (matrice $^{IR}D_{266}^{DPI}$) sur une fenêtre spectrale entre 1300 et 1444 cm^{-1} avec une réponse instrumentale d'environ 300 fs. Les spectres transitoires sont représentés **Figure 3-15**. Les spectres obtenus pour des retards inférieurs à 0,5 ps affectés par des effets de modulation de phase croisée et de variations de ligne de base importants, ne sont pas considérés pour cette étude. Les spectres des formes dimère et biradicalaire stable (mesuré sous irradiation continue à 266 nm, voir **Annexe 1**) de **DPI** obtenus en spectroscopie d'absorption infrarouge stationnaire sont donnés pour comparaison.

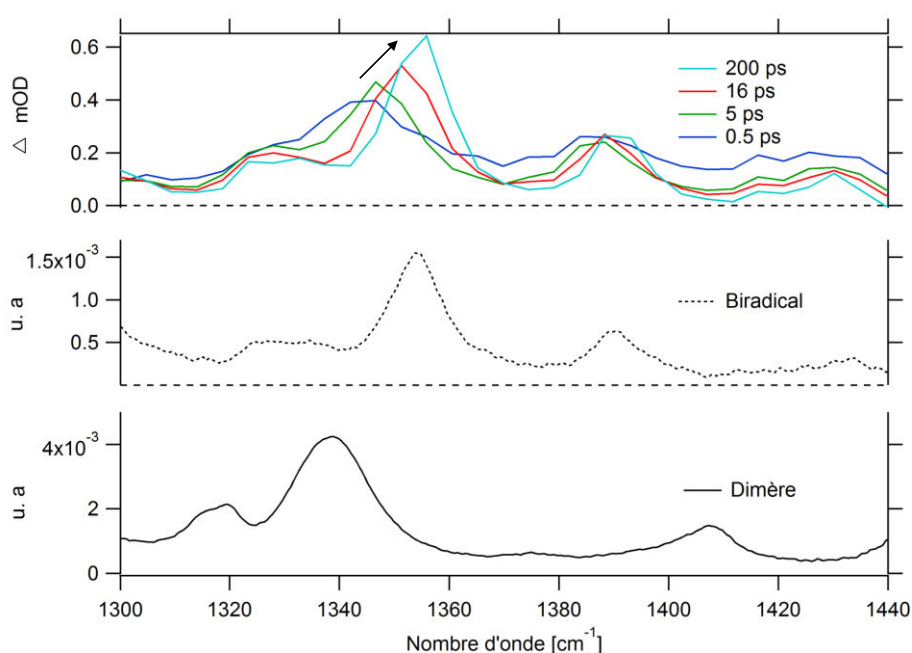


Figure 3-15 : Spectres infrarouge transitoires de DPI et spectres infrarouge stationnaires du dimère et du biradical, pour comparaison.

Les spectres transitoires sont caractérisés par l'apparition instantanée de bandes d'absorption positives juste après excitation. Celles-ci peuvent être attribuées à l'absorption des différentes espèces radicalaires par comparaison avec les maxima à 1354 et 1390 cm^{-1} du biradical (spectre de différence mesuré sous irradiation continue à 266 nm). Les spectres compris dans le domaine spectral 1300 – 1370 cm^{-1} sont caractérisés par un rétrécissement de bande et par un décalage d'environ 10 cm^{-1} du maximum d'absorption vers les hautes fréquences. Par ailleurs, la bande à 1388 cm^{-1} reste globalement constante au cours du temps et présente un rétrécissement de sa largeur de bande.

Afin de tenter d'identifier la nature des transitions mises en jeu, une étude cinétique a été réalisée en mono-longueur d'onde. La **Figure 3-16** ci-dessous présente les résultats obtenus lors de l'ajustement de la cinétique à 1346 cm^{-1} par une somme de trois exponentielles. Des temps caractéristiques de 1,3 ps, 3,9 et 20,4 ps ont été obtenus. Compte tenu du faible nombre de points disponibles durant les premières centaines de femtosecondes, le suivi de la photodissociation juste après excitation ne peut pas être observé. Ainsi le premier temps caractéristique à 1,3 ps ne sera pas discuté ici. Les deux autres temps sont globalement en accord avec ceux déterminés en spectroscopie d'absorption UV-visible avec un temps long légèrement plus important (20 ps contre 10 ps précédemment). Les variations spectrales constatées ainsi que l'allongement de la cinétique de retour vers le biradical stable suggèrent la contribution d'une relaxation vibrationnelle de l'état électronique excité. Pour confirmer cette hypothèse, l'analyse par intégration (**Chapitre 2**) a été utilisée. Le signal a été intégré sur l'ensemble de la plage spectrale comprise entre 1314 et 1340 cm^{-1} puis a été ajusté par une somme d'exponentielles (**Figure 3-16**). Deux temps caractéristiques de 0,4 et 6,5 ps, respectivement, ont pu être obtenus ce qui nous permet d'assigner le dernier temps à une relaxation vibrationnelle sans changement important de géométrie. L'ensemble des temps déterminés sont résumés dans le tableau présentés **Figure 3-16**. Sur la base de ces observations, la cinétique de temps caractéristique $\approx 2\text{ ps}$ peut être associée au changement de conformation, c'est-à-dire à la rotation des groupements imidazoles. Pour confirmer ces attributions et établir un mécanisme pour la photodissociation de **DPI**, des calculs de chimie théorique ont été réalisés.

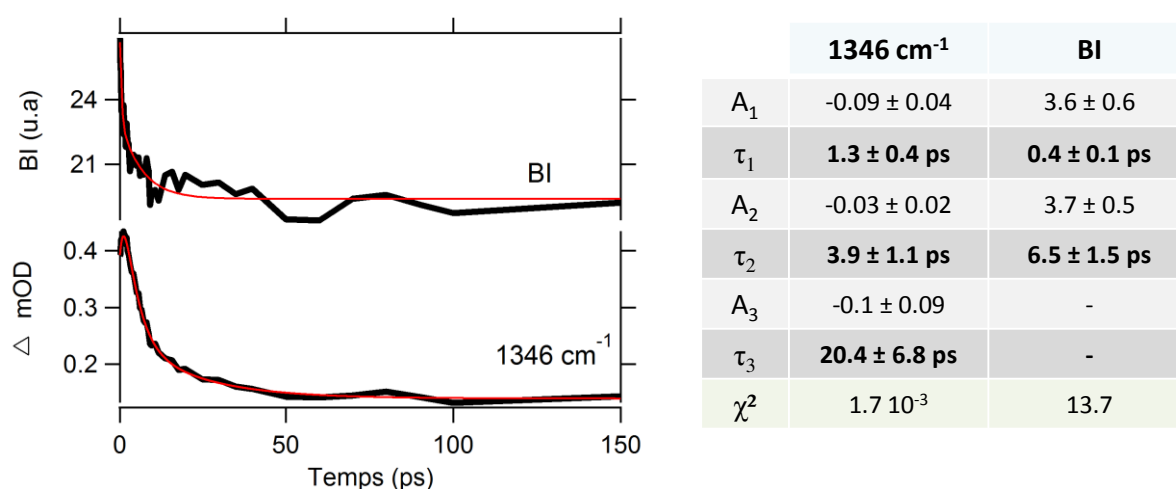


Figure 3-16 : Ajustement numérique de la cinétique à 1346 cm^{-1} et de la BI (voir texte) sur la gamme 0.5 – 150 ps par une somme d'exponentielles, les paramètres d'ajustements déterminés sont résumés dans le tableau.

Enfin, on notera que cette étude n'a pu être généralisée à d'autres fenêtres spectrales en raison d'un problème de solubilité de **DPI** dans l'acétonitrile deutéré, du faible rapport signal sur bruit ainsi que de la contribution de la bande de l'eau à 1632 cm^{-1} .

3.3.1.5 Calculs de chimie théorique

Pour tenter de retranscrire le mécanisme de photodissociation des HABIs pontés, nous avons déterminé par TD-DFT le spectre de différents biradicaux avec des géométries contraintes. La comparaison des géométries du dimère et du biradical stable nous conduit à considérer deux paramètres : la distance et la géométrie entre les 2 groupements imidazoles Im1 et Im2. Nous avons imposé des contraintes sur ces 2 paramètres afin d'essayer de comprendre les spectres des différentes espèces observées par spectroscopie d'absorption transitoire UV – visible femtoseconde. En particulier, deux structures ont été calculées. D'une part, celle correspondant au biradical ouvert-perpendiculaire présentant un angle de même valeur que celui obtenu pour la forme dimère. D'autre part, celle correspondant à un biradical ouvert avec une distance entre les groupements imidazoles imposée à 4 Å , les autres paramètres structuraux ayant été laissés libres de toute contrainte. La géométrie a d'abord été optimisée par DFT puis le spectre a été calculé par TD-DFT. Les résultats sont présentés **Figure 3-17**, l'analyse approfondie des différentes géométries est donnée **Annexe 4**.

En termes de stabilité énergétique, les différentes géométries optimisées peuvent être classées comme suit : dimère < radical stable < biradical ouvert < biradical ouvert-perpendiculaire. La géométrie du biradical ouvert est proche de celle du biradical stable où Im1 et Im2 sont en conformation quasi parallèle. Dans le cas du biradical ouvert perpendiculaire, la distance entre les deux imidazoles (C2-C2') augmente et passe de $2,58\text{ Å}$ à $3,30\text{ Å}$. Cette observation nous amène à supposer qu'un écartement des groupements imidazoles se produit juste après excitation pour conduire au biradical ouvert-perpendiculaire.

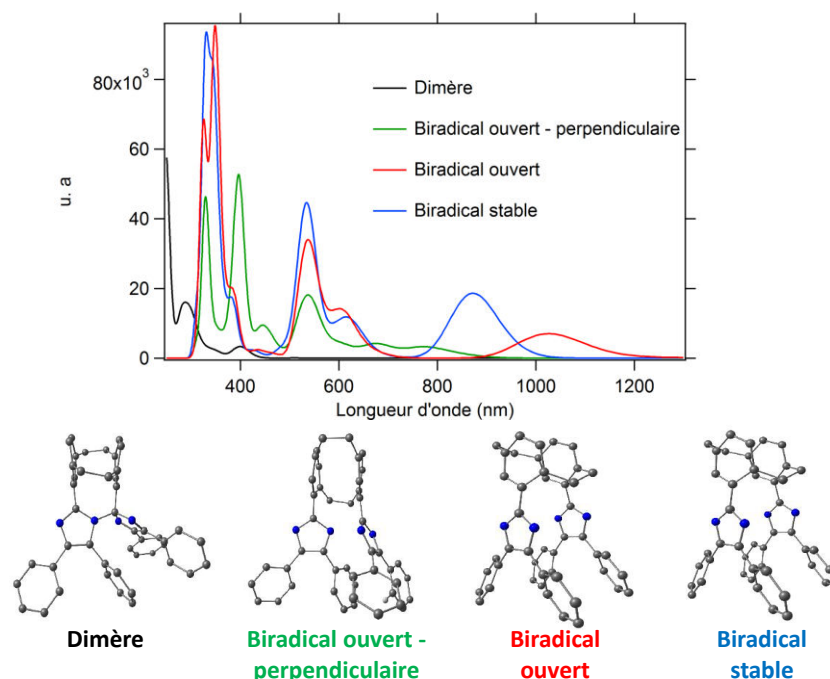


Figure 3-17 : Structures optimisées des différentes formes du composé DPI et spectres UV – visible théoriques obtenus par modélisation DFT et TD-DFT.

Même si en première approximation les calculs semblent trop contraints pour décrire les évolutions observées, les résultats obtenus sont toutefois remarquables. En particulier, les deux maxima obtenus entre 350 et 450 nm pour le biradical ouvert-perpendiculaire sont en accord avec les deux espèces identifiées pour la matrice D_{266}^{DPI} au temps inférieurs à 1 ps. Un constat similaire peut être fait concernant l'évolution de la bande vers 520 nm (pas de changement de maximum) ainsi que le déplacement bathochrome puis hypsochrome (due à la relaxation de la distance entre les deux imidazoles) de la bande dans le PIR. Finalement, l'apparition de la bande à 600 nm pour la dernière étape du processus montre que les calculs reproduisent fidèlement les données expérimentales. La nature des différentes transitions électroniques calculées est donnée **Figure 3-18**.

La double bande entre 350 nm et 450 nm est attribuable à un transfert de densité électronique entre Im1 et le paracyclophane (328 nm) et à une transition localisée au niveau des imidazoles (396 nm). La bande à 540 nm est caractérisée par un transfert de densité électronique du groupement paracyclophane vers Im2 pour le biradical ouvert-perpendiculaire et le biradical ouvert. Enfin la bande au-dessus de 800 nm est caractérisée par une transition entre les 2 imidazoles. Son intensité varie en fonction de la distance entre les groupements imidazoles (plus forte pour le biradical stable que pour le biradical ouvert) et de l'angle entre ces groupements (plus faible pour le biradical ouvert-perpendiculaire que pour le biradical ouvert et le biradical stable).

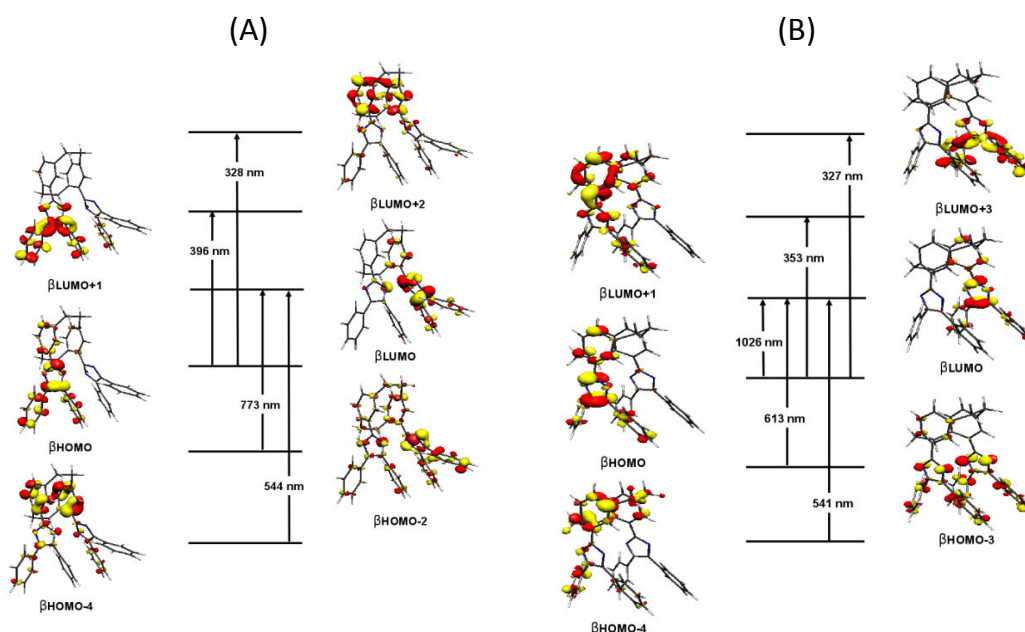


Figure 3-18 : Diagramme d'orbitales moléculaires contribuant aux transitions électroniques verticales calculées par TD-DFT pour les formes (A) biradical ouvert-perpendiculaire et (B) ouvert de DPI.

3.3.1.6 Photodynamique de photodissociation de DPI

Les différents résultats obtenus jusqu'à maintenant nous permettent de mieux comprendre la photodissociation des HABIs pontés. Avant de proposer un modèle permettant de décrire cette photodynamique, nous proposons de déterminer les constantes cinétiques mises en jeu dans les matrices $\mathbf{D}_{266}^{\text{DPI}}$ et $\mathbf{D}_{350}^{\text{DPI}}$ par analyse multivariée en appliquant les modèles HS-MCR à contrainte partielle. En effet, nous avons montré que la dernière étape du processus de photodissociation consiste en une relaxation vibrationnelle (variation de distance entre les 2 imidazoles sans changement de géométrie).

La matrice $\mathbf{D}_{266}^{\text{DPI}}$ a été analysée au sein d'une structure en matrice augmentée contenant les sous-matrices $\mathbf{D}_1$ et $\mathbf{D}_2$. Dans le même temps, une contrainte de correspondance a été implémentée afin de restreindre la présence des deux premières composantes (solvant / biradical formé dans l'impulsion) à la première sous-matrice. La méthodologie employée est résumée **Figure 3-19**. La dernière composante identifiée ici comme étant associée à un processus de relaxation vibrationnelle n'a pas été contrainte. De façon analogue, la dernière espèce de la matrice $\mathbf{D}_{350}^{\text{DPI}}$ a été laissée libre de contrainte. Les résolutions obtenues sont présentées **Figure 3-20** et **Figure 3-21** pour $\mathbf{D}_{266}^{\text{DPI}}$ et $\mathbf{D}_{350}^{\text{DPI}}$, respectivement.

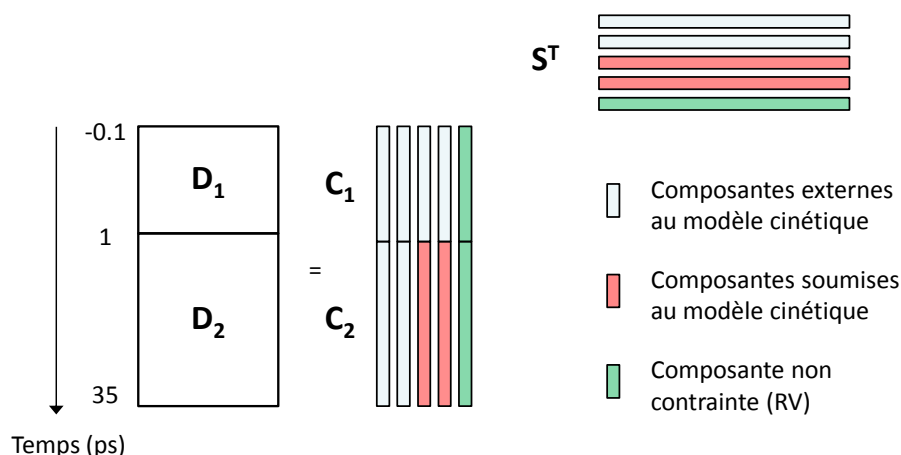


Figure 3-19 : Modélisation cinétique des données spectrocinétiques de la matrice D_{266}^{DPI} par un modèle HS-MCR à contrainte partielle.

Les résolutions obtenues pour les matrices D_{266}^{DPI} et D_{350}^{DPI} sont caractérisées par un *LOF* de 2,20 % et de 1,77 % respectivement. Les profils obtenus donnent des résultats en accord avec les calculs TD-DFT ainsi qu'avec les solutions déterminées par l'approche MCR-ALS classique (paragraphe 3.3.1.3). Pour D_{266}^{DPI} , compte tenu du faible nombre de points disponible pour décrire l'évolution du signal durant la première picoseconde et de la présence du signal du solvant, l'ajustement de la cinétique de photodissociation n'a pu être réalisé. Ainsi, seule une constante de réaction pour le processus de rotation (noté k_{Rot}) de $0,616 \pm 0,007 \text{ ps}^{-1}$, soit un temps caractéristique de 1,62 ps, a pu être déterminée. Pour la matrice D_{350}^{DPI} , le temps de montée instantané du signal a pu être ajusté par le biais d'une espèce transparente (non représentée ici afin de ne pas surcharger la figure). Des constantes de $7,75 \pm 0,03 \text{ ps}^{-1}$ (soit 0.13 ps) et $0,406 \pm 0,003 \text{ ps}^{-1}$ (soit 2,46 ps) ont été obtenues par le biais du modèle HS-MCR. Enfin, la présence d'un spectre à l'allure de dérivée première pour la composante non contrainte, centré à 400 nm pour D_{266}^{DPI} (profil cyan – **Figure 3-20**) et dans la gamme 600-900 nm pour D_{350}^{DPI} (profil rouge – **Figure 3-21**), peut être attribuée à la relaxation vibrationnelle du biradical après rotation, conduisant au biradical stable. Finalement, l'étude cinétique de la composante non contrainte nous permet d'estimer un temps de relaxation vibrationnel de l'ordre de $10,9 \pm 0,3 \text{ ps}$ pour D_{266}^{DPI} et $12,5 \pm 0,3 \text{ ps}$ pour D_{350}^{DPI} respectivement. Ces derniers sont cohérents avec les valeurs déterminées par l'analyse des profils de concentration obtenus par MCR-ALS (paragraphe 3.3.1.3).

Pour D_{266}^{DPI} , les résidus apparaissent relativement structurés entre 350 et 430 nm ainsi qu'aux délais pompe – sonde inférieurs à 1 ps. Cette dégradation est principalement due à la présence d'une composante de solvant et d'un fort recouvrement spectral entre les deux

espèces identifiées durant la première picoseconde. Néanmoins, ces résidus représentent moins de 5% de l'amplitude maximale des données ce qui est acceptable.

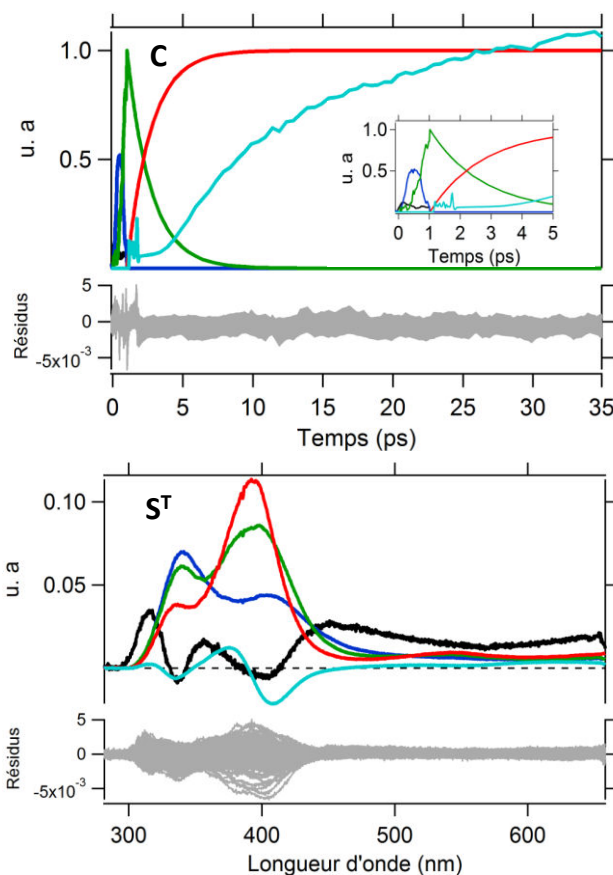


Figure 3-20 : Profils de concentration et spectre obtenus par la méthode HS-MCR à contrainte partielle pour D_{266}^{DPI} - les résidus sont représentés en traits pleins grisés.

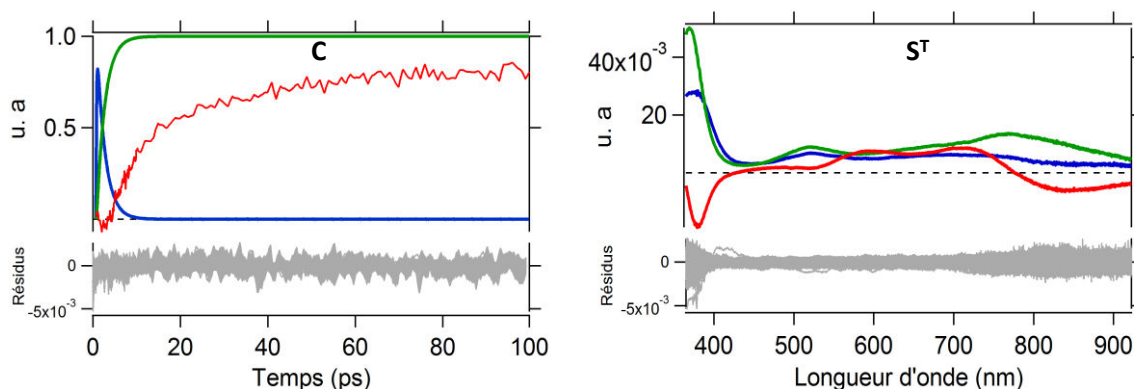


Figure 3-21 : Profils de concentration et spectre obtenus par la méthode HS-MCR à contrainte partielle pour D_{350}^{DPI} - les résidus sont représentés en traits pleins grisés.

Les résultats obtenus jusqu'à présent (voir **Tableau 3-6**) nous ont conduit à déterminer trois espèces transitoires liées par un mécanisme séquentiel d'ordre un. Ces espèces sont

respectivement associées à : *i*) la rupture homolytique de la liaison C – N dans l'impulsion et à une l'augmentation de la distance entre les imidazoles en quelques centaines de femtosecondes, *ii*) un changement de conformation du biradical par rotation en quelques picosecondes et *iii*) à une relaxation vibrationnelle par diminution de la distance entre les imidazoles pour atteindre le biradical stable. Le tableau fait le bilan sur les différents temps caractéristiques déterminés. On rappelle que les temps de relaxation vibrationnelle pour D_{266}^{DPI} et D_{350}^{DPI} et de photodissociation / formation du biradical pour D_{266}^{DPI} ont été ajustés sur les profils non contraints. On observe une dynamique légèrement plus rapide pour la rotation et la relaxation vibrationnelle dans le cas de l'ACN (excitation à 266 nm) par rapport au benzène (excitation à 350 nm). Comme nous l'avons vu pour le retour thermique, l'ACN a pour effet de limiter la délocalisation du radical sur les groupements phényles ce qui peut expliquer cette évolution.

Processus transitoires	HS-MCR	
	D_{266}^{DPI} ACN	D_{350}^{DPI} Benzène
Photodissociation + formation biradical	$0,13 \pm 0,04$ ps	$\approx 0,2$ ps
Rotation	$1,62 \pm 0,02$ ps	$2,46 \pm 0,02$ ps
Relaxation vibrationnelle	$10,9 \pm 0,3$ ps	$12,5 \pm 0,3$ ps

Tableau 3-6 : Résumé des temps caractéristiques obtenus par les modèles HS-MCR à contrainte partielle pour D_{266}^{DPI} et D_{350}^{DPI} .

L'ensemble des résultats obtenus peut être synthétisé sous la forme du mécanisme réactionnel proposé **Figure 3-22**.

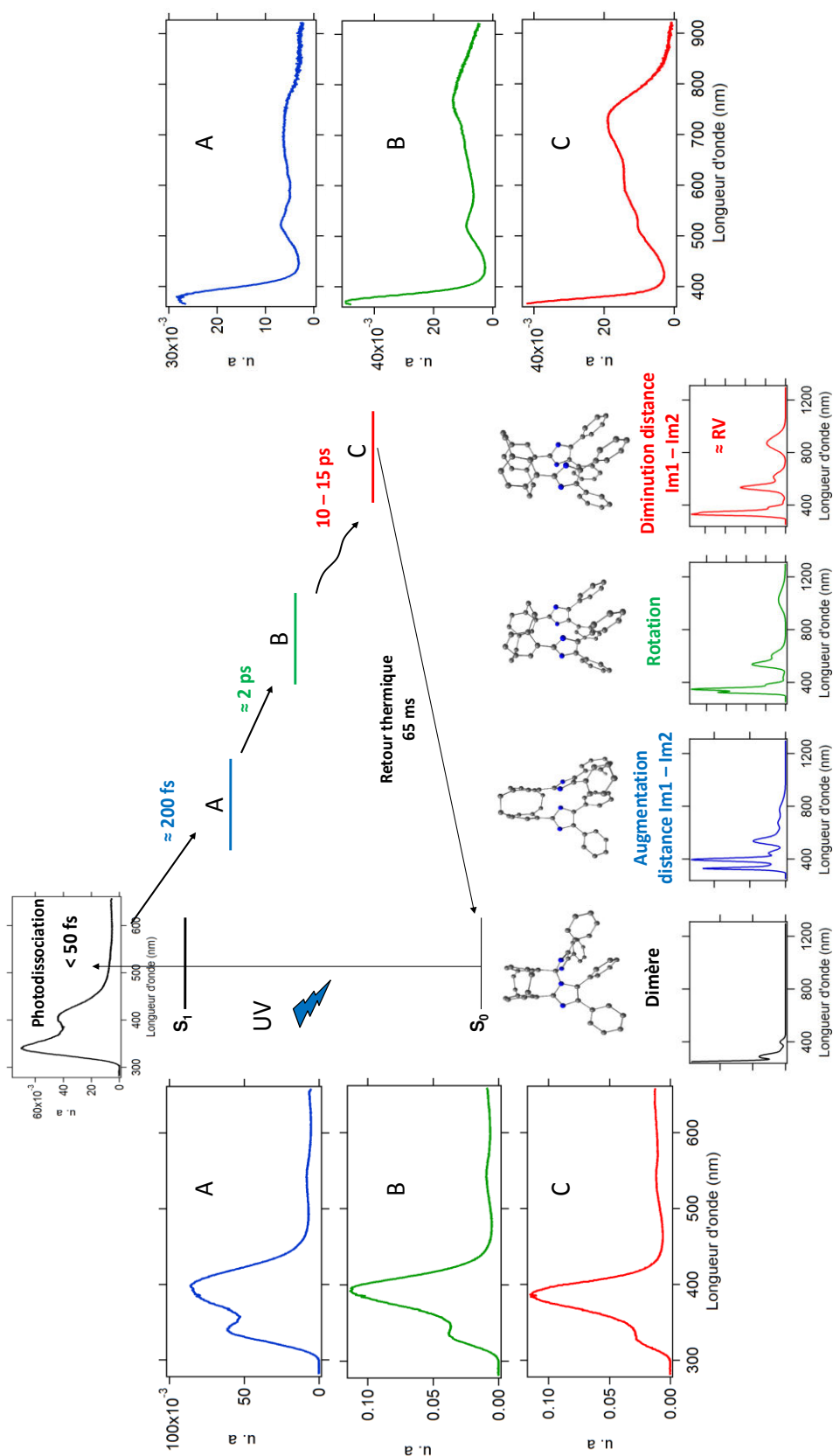


Figure 3-22 : Mécanisme réactionnel proposé pour décrire la photodynamique complète de DPI après une excitation dans l'UV.

3.3.2 Cas du composé TMDPI

3.3.2.1 Mesures expérimentales

Le composé **TMDPI** a été étudié dans l'ACN par absorption transitoire femtoseconde UV – visible après une excitation à 392 nm. Les données ont été enregistrées sur une fenêtre spectrale allant de 380 et 980 nm pour des délais pompe – sonde compris entre -1 et 145 ps avec une réponse instrumentale de 40 fs (voir **Annexe 1**). La matrice des données spectrocinétiques corrigées de la dispersion de la GVD, notée D_{392}^{TMDPI} , est représentée **Figure 3-23**. Comme pour **DPI**, quatre étapes peuvent être identifiées avec des évolutions spectrales et temporelles analogues :

- (1) Dans un premier temps, on observe la formation instantanée dans l'impulsion d'une bande d'absorption étroite à 400 nm et d'une bande d'absorption large centrée à 700 nm (**Figure 3-23_A**).
- (2) Pour des délais pompe – sonde compris entre 0,1 et 0,35 ps, les bandes centrées à 400 nm et à 700 nm continuent d'augmenter en s'affinant avec une diminution de l'absorption positive à 500 nm et au-dessus de 750 nm qui se visualise par trois points isobestique à 420 nm, 610 nm et 760 nm (voir **Figure 3-23_B**).
- (3) Jusqu'à 15 ps, les deux bandes continuent d'augmenter avec pour la première un déplacement hypsochrome d'environ 5 nm du maximum d'absorption et pour la seconde l'apparition d'une bande structurée avec deux nouveaux maxima localisés respectivement à 636 et 820 nm (**Figure 3-23_C**).
- (4) Finalement, les spectres transitoires obtenus pour des retards supérieurs à 20 ps montrent une diminution de l'intensité du signal avec un déplacement hypsochrome de la bande à 400 nm. La bande à 636 et 820 nm continue d'augmenter sans changement de maximum, et une diminution du signal au-dessus de 898 nm (point isobestique) est observée (**Figure 3-23_D**). Le spectre au-dessus de 145 ps reste constant et est identique à celui mesuré par spectroscopie d'absorption transitoire nanoseconde.

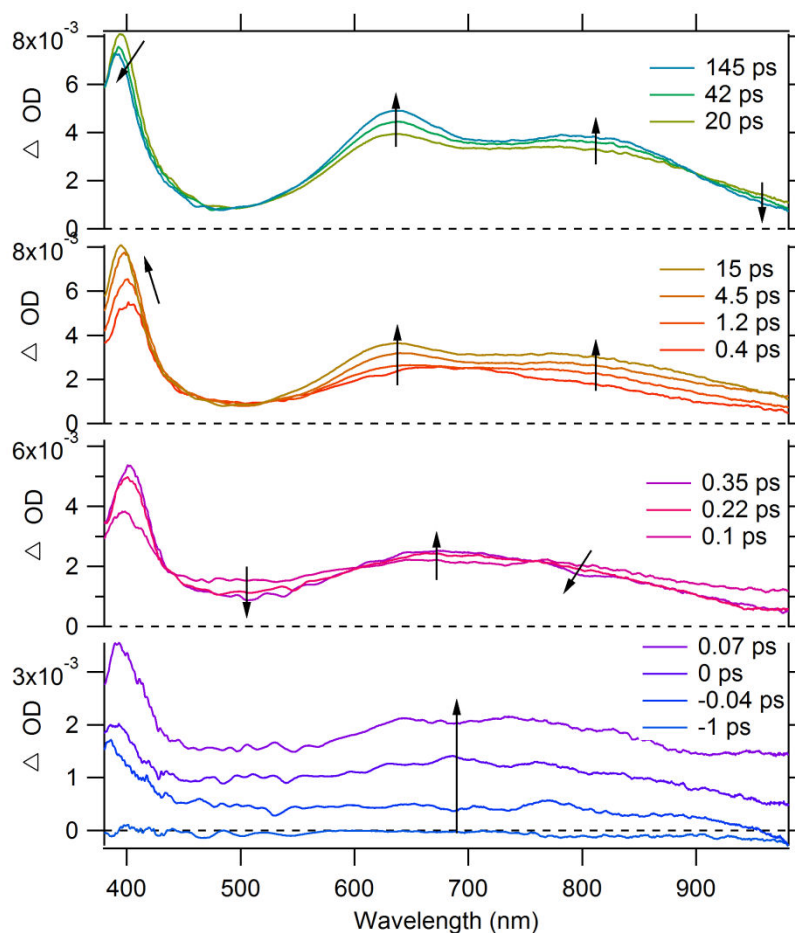


Figure 3-23 : Evolution des spectres transitoires de TMDPI obtenus après une excitation à 392 nm dans l'ACN pour différents délais pompe – sonde compris entre (A) -1 et 0,07 ps, (B) 0,1 et 0,35 ps, (C) 0,4 à 15 ps et (D) 20 et 145 ps.

Les observations spectrocinétiques suggèrent pour D_{392}^{TMDPI} un mécanisme de photodissociation similaire à celui trouvé pour **DPI**. Afin de confirmer l'existence d'une relaxation vibrationnelle en fin de processus, le composé **TMPDI** a été étudié par spectroscopie d'absorption transitoire infrarouge femtoseconde. Les données ont été mesurées dans l'acétonitrile deutéré après une excitation à 392 nm avec une résolution instrumentale de 200 fs. La bonne solubilité de **TMPDI** dans l'acétonitrile ainsi que la possibilité de concentrer l'échantillon (contrairement à **DPI**) a permis d'analyser la dynamique de photodissociation sur une large gamme spectrale entre 1300 et 1600 cm^{-1} . La matrice de données spectrocinétiques est notée ${}^{\text{IR}}D_{392}^{TMDPI}$.

Les spectres transitoires obtenus sont représentés **Figure 3-24** ainsi que les spectres des formes dimère et biradicalaire stable mesurés par spectroscopie infrarouge stationnaire.

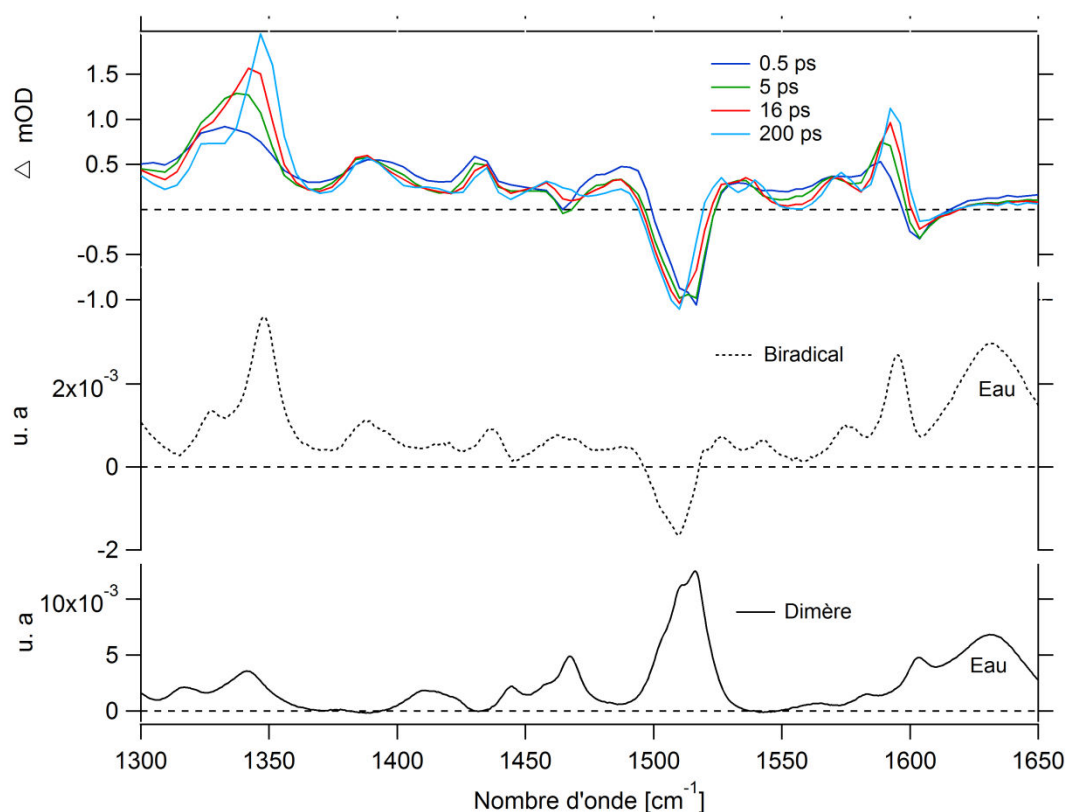


Figure 3-24 : Comparaison des spectres infrarouge stationnaires du dimère et du biradical stable de TMDPI par rapport aux spectres infrarouge transitoires.

L'excitation à 392 nm conduit à l'apparition quasi-instantanée de bandes d'absorption positives et négatives qui peuvent être respectivement attribuées à l'absorption d'espèces biradicalaires et à la dépopulation du dimère par comparaison des spectres stationnaires d'absorbance (dimère et biradical). Ces mesures permettent de déterminer que le rendement quantique de formation du biradical est proche de 100%. En effet, les bandes de dépopulation restent constantes entre 0,1 et 200 ps et on n'observe aucune repopulation de l'état fondamental du dimère. Comme pour **DPI**, on retrouve les bandes positives intenses entre 1300 – 1450 cm^{-1} caractérisées par un rétrécissement de bande et par un décalage du maximum d'absorption vers les hautes fréquences.

La **Figure 3-25** représente l'évolution temporelle de la bande à 1337 cm^{-1} entre 0,1 et 150 ps. Cette cinétique peut être ajustée par une somme de trois fonctions exponentielles caractérisées par deux temps de montée de respectivement 0,22 et 3,5 ps ainsi que par un temps de décroissance de 40 ps. Comme pour **DPI**, l'analyse par intégration (1310 – 1370 cm^{-1}) montre seulement deux temps caractéristiques de 0,19 et 5 ps. L'absence de la composante longue permet ainsi de justifier que le dernier temps est associé à la relaxation vibrationnelle du biradical après rotation afin de former le biradical stable.

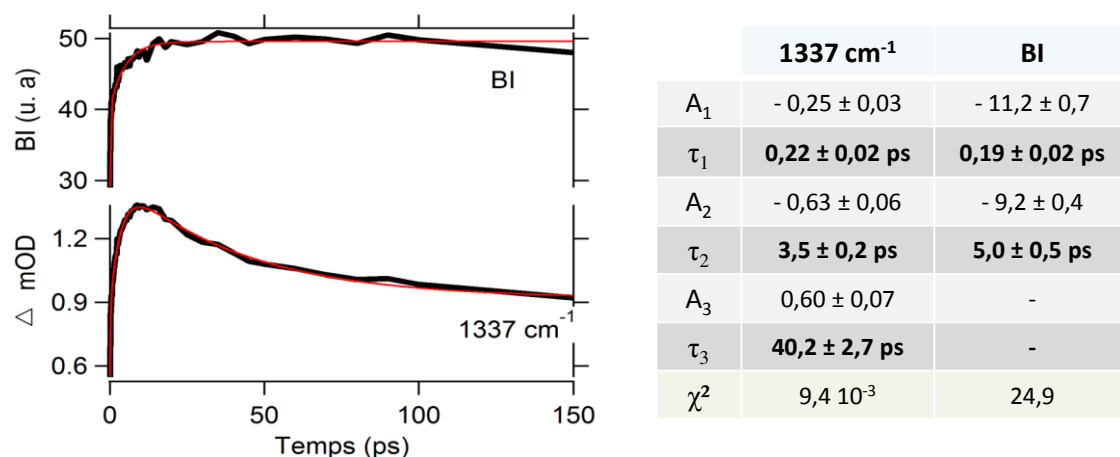


Figure 3-25 : Ajustement numérique de la cinétique à 1337 cm⁻¹ et de la BI (voir texte) sur la gamme 0,1 – 150 ps par une somme d'exponentielles, les paramètres d'ajustements déterminés sont résumés dans le tableau.

3.3.2.2 Etude de la photodynamique de photodissociation

Afin de pouvoir identifier les espèces transitoires mises en jeu durant la photodissociation de **TMDPI**, une étude par analyse multivariée MCR-ALS a été effectuée (**Figure 3-26**). Les résultats obtenus pour une décomposition à 4 espèces en accord avec l'analyse de rang sont présentés. Pour cette résolution, un *LOF* de 2,35 % avec des résidus homogènes et de faibles amplitudes ont pu être obtenus.

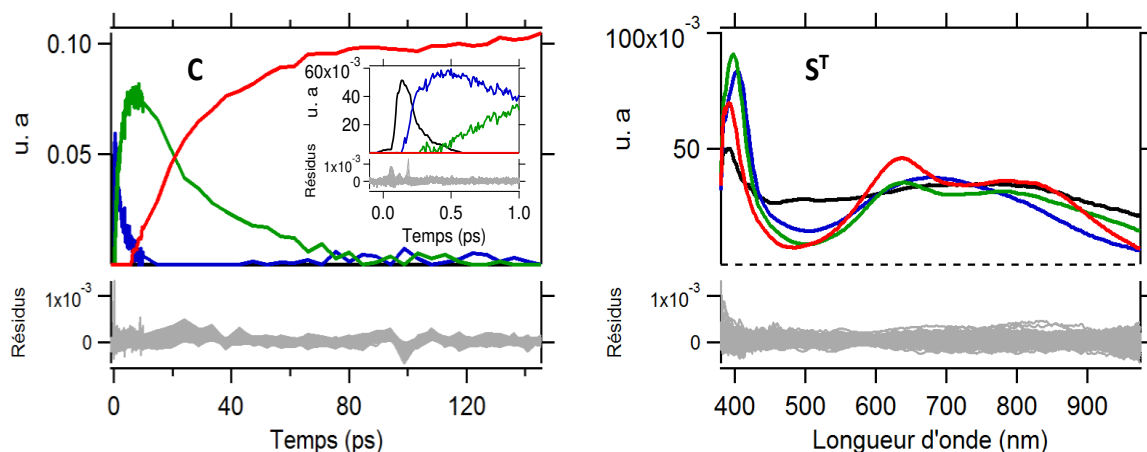


Figure 3-26 : Profils de concentration et spectres obtenus par MCR-ALS pour D_{392}^{TMDPI} - les résidus sont représentés en traits pleins grisés.

La description des données spectrocinétiques pour D_{392}^{TMDPI} pour cette résolution peut être considérée satisfaisante. En particulier, les principales évolutions spectrales observées expérimentalement reproduisent les quatre étapes successives que nous avons identifiées. Sur la base de ces résultats, l'attribution des spectres à des espèces chimiques peut être

envisagée par comparaison avec **DPI**. On retrouve ainsi : *i*) le biradical formé juste après la coupure de la liaison C—N (espèce noire), *ii*) le biradical ouvert-perpendiculaire avec une distance entre les 2 imidazoles plus importantes (espèce bleue), *iii*) le biradical ouvert après la rotation des groupements imidazoles (espèce verte) et enfin, *iv*) le biradical stable (espèce rouge). Une analyse fine des spectres permet toutefois d'observer certaines différences entre les spectres transitoires de **DPI** et **TMPDI**. Comme mentionné précédemment, le biradical stable est caractérisé par trois maxima pour **DPI** alors que seulement deux sont observables pour **TMPDI**. Ceci s'explique par la délocalisation de la densité électronique vers les groupements *ortho-méthoxy* ce qui affaiblit les deux dernières transitions et un seul maximum est observé. On notera également le fort changement spectral au-dessus de 450 nm lors de l'étape de rotation (passage biradical ouvert-perpendiculaire, en bleu, vers le biradical ouvert, en vert) par opposition à **DPI**. Finalement, la diminution de la contribution au-dessus de 900 nm, propre à la relaxation vibrationnelle, semble être moins prononcée pour **TMDPI**.

De la même façon que pour **DPI**, nous avons essayé de corrélérer ces observations à des calculs de chimie théorique et des spectres TD-DFT afin de pouvoir attribuer les spectres extraits à des processus photochimiques. Les calculs ont été réalisés dans les mêmes conditions que ceux détaillés au paragraphe 3.3.1.5. Les résultats obtenus sont représentés **Figure 3-27** et **Figure 3-28**, les paramètres structuraux relatifs aux géométries optimisées sont quant à eux disponibles **Annexe 4**. Les spectres calculés par TD-DFT sont globalement en bon accord avec les données expérimentales et reproduisent les évolutions observées. Les calculs montrent que le changement spectral important entre 500 et 900 nm durant le processus de rotation est attribuable à des transitions de natures différentes. Ainsi, la transition à 583 nm pour le biradical ouvert-perpendiculaire correspond à un transfert de densité électronique d'un groupement *ortho-méthoxy-phényle* vers Im2. Pour le biradical ouvert, une transition à 612 nm est observée et correspond à un transfert de densité électronique entre le pont paracyclophane et le groupement imidazole Im2, cette même transition étant absente après rotation du biradical. Finalement, les calculs reproduisent fidèlement la faible variation d'intensité pour les bandes situées au-dessus de 800 nm.

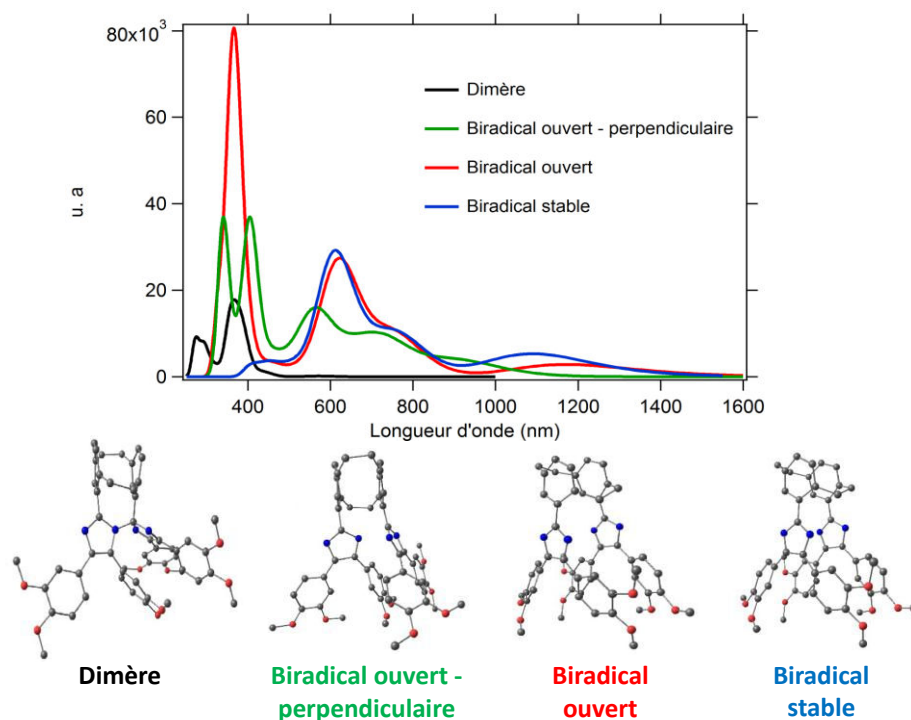


Figure 3-27 : Structures optimisées des différentes formes du composé TMDPI et spectres UV – visible théoriques obtenus par modélisation DFT et TD-DFT.

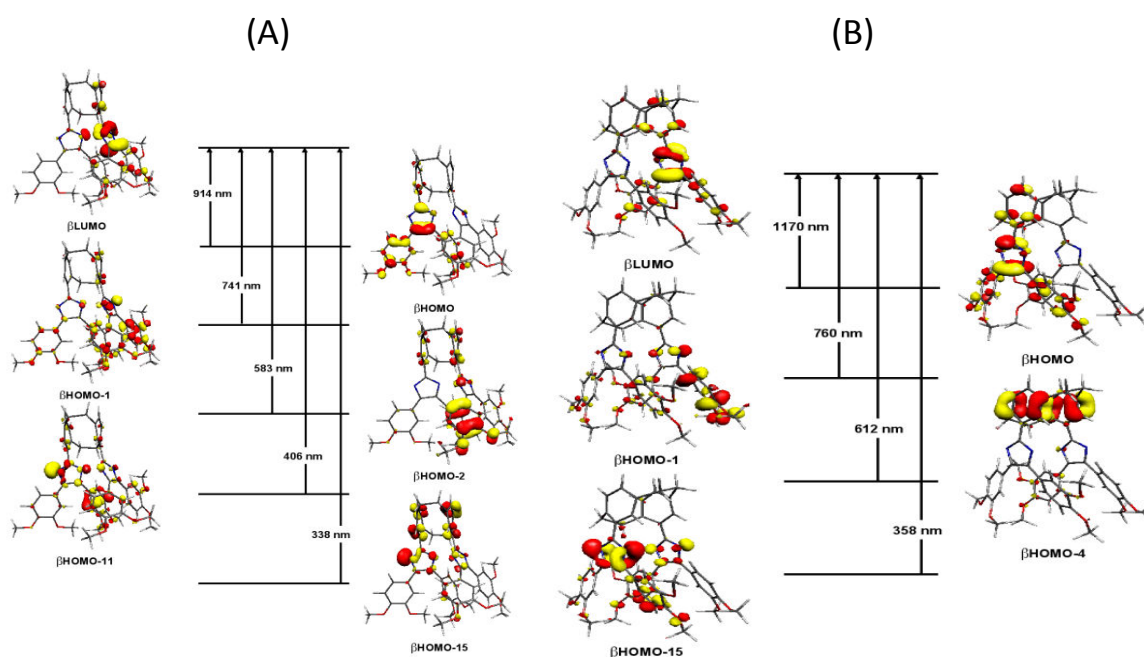


Figure 3-28 : Diagramme d'orbitales moléculaires contribuant aux transitions électroniques verticales calculées par TD-DFT pour les formes (A) biradical ouvert-perpendiculaire et (B) ouvert de TMDPI.

Avant de proposer une description cinétique prenant en compte la présence de signaux de relaxation vibrationnelle, un modèle HS-MCR à contrainte partielle a été construit pour D_{392}^{TMDPI} . Les données ont été analysées pour des délais pompe sonde supérieurs à 0,15 ps. Les résultats sont présentés **Figure 3-29** (LOF de 1,25 %).

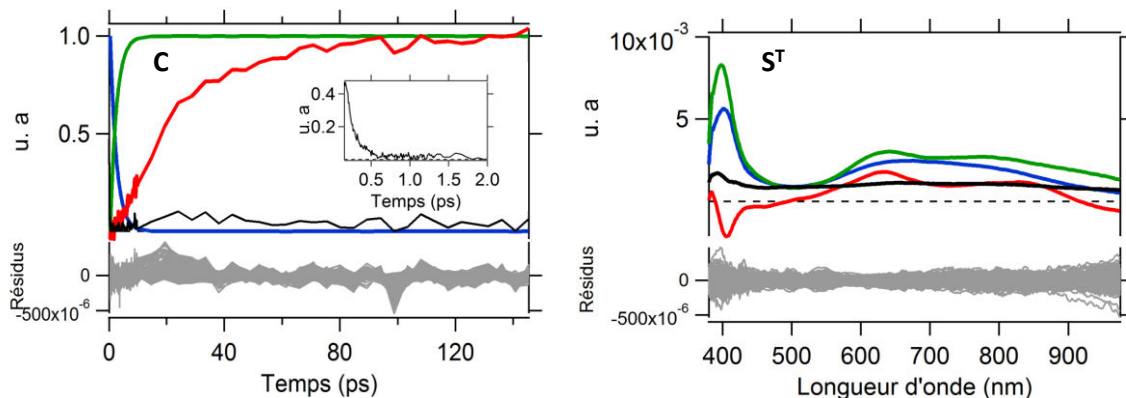


Figure 3-29 : Profils de concentration et spectres obtenus par un modèle HS-MCR à contrainte partielle pour D_{392}^{TMDPI} - les résidus sont représentés en traits pleins grisés.

Après modélisation, deux constantes cinétiques de $15,95 \text{ ps}^{-1}$ (62 fs) et $0,46 \text{ ps}^{-1}$ (2,18 ps) ont pu être déterminées. La composante courte peut être assignée à l'appariation instantanée du biradical juste après coupure ainsi qu'à l'augmentation de la distance entre les imidazoles Im1 et Im2. De même, la seconde constante peut être attribuée au processus de rotation qui semble légèrement plus long que pour **DPI**. Ce résultat s'explique du fait que l'ajout des groupements *ortho-méthoxy* augmente le volume à déplacer pour l'ensemble des groupements *imidazoles-ortho-méthoxy-phényles*. Dans le même temps, les spectres transitoires des espèces radicalaires après coupure et après rotation sont semblables à ceux déterminés précédemment (**Figure 3-26**). En raison de la complexité des données, les résultats obtenus pour la contribution non contrainte sont difficilement interprétables. L'alternance d'un signal positif – négatif au-delà de 800 nm correspond au déplacement hypsochrome observé expérimentalement. L'ajustement du profil de concentration associé permet d'obtenir un ordre de grandeur pour la relaxation vibrationnelle de l'ordre de 20,6 ps.

3.3.3 Conclusion sur l'étude du mécanisme de photodissociation pour les HABIs pontés

L'ensemble des interprétations issues des données d'absorption transitoire femtoseconde UV – visible semble en faveur de l'existence d'un seul et même mécanisme réactionnel pour les composés **DPI** et **TMDPI** schématisé **Figure 3-30**. Contrairement aux études transitoires sur *l'ortho-CI-HABI* (80 fs et 1,9 ps), nos mesures indiquent un temps supplémentaire aux échelles de la centaine de femtoseconde et de quelques dizaines de

picoseconde. La présence d'un pont moléculaire permet de contrôler la distance entre les deux groupements imidazoles ainsi que leur orientation. Ceci conduit au passage d'un biradical formé juste après la coupure vers un biradical pour lequel la distance entre les groupements imidazoles est plus importante. La dynamique de ces deux processus étant continue et ultra-rapide, typiquement comprise dans la réponse instrumentale, il n'a pas été possible d'extraire sélectivement leur réponse cinétique par HS-MCR. Ainsi, seule une constante de temps globale incluant ces deux étapes successive a pu être définie. Enfin la dernière étape de relaxation vibrationnelle pendant laquelle la distance entre les groupements imidazoles diminue n'a pas lieu d'être pour l'*ortho-CI-HABI*. Les mesures par spectroscopie d'absorption transitoire infrarouge femtoseconde et les calculs de chimie théorique nous ont permis de déterminer le rendement quantique de la formation du biradical et d'attribuer la dernière étape essentiellement à une relaxation vibrationnelle caractérisée par une diminution de la distance entre les deux groupements imidazoles.

Le temps à 2 ps observé pour les HABIs pontés peut être attribué, comme pour le composé *ortho-CI-HABI* (1,9 ps), au processus de réarrangement conformationnel des groupements imidazoles (rotation dans le cas des HABIs pontés). Lors de cette étape, un réarrangement des groupements phényles a aussi lieu afin obtenir une géométrie quasi plane (Annexe 4).

Nous avons observé que la nature du solvant et la longueur d'onde d'excitation n'ont pas une influence notable sur les constantes cinétiques. En revanche, le groupement donneur *ortho-méthoxy* dans **TMDPI** implique des changements spectraux importants (rationalisés par les calculs) sur les différents biradicaux. Cette caractéristique peut servir à sonder les changements de géométrie dans son environnement proche et sera utilisé dans le chapitre suivant dans le cas des nanoparticules.

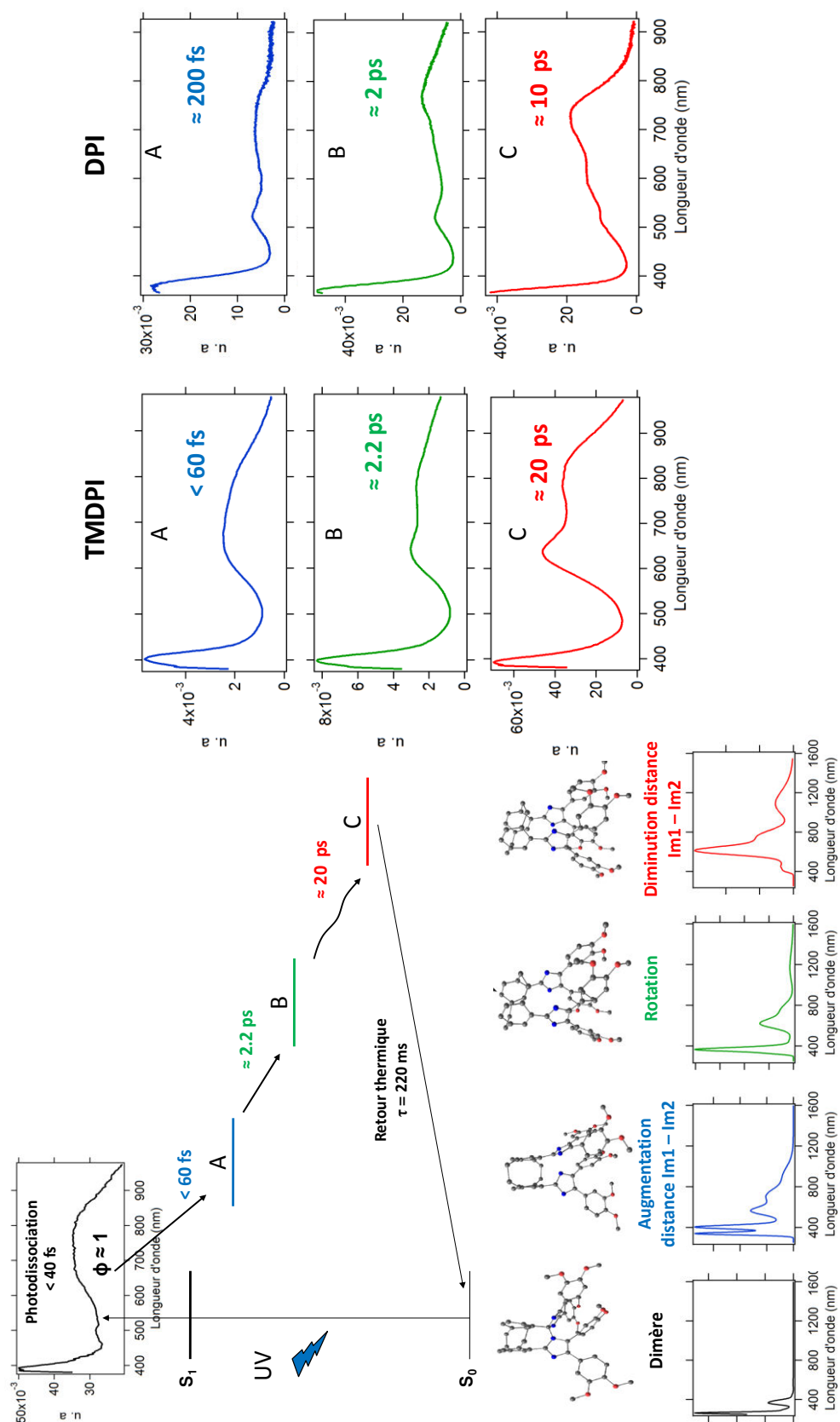


Figure 3-30 : Schéma récapitulatif de la photodynamique de dissociation et de recombinaison d'HABIs pontés pour TMDPI et DPI.

Références

- [1] Y. Hirata, Y. Niga, M. Ohta, M. Takizawa, T. Okada, *Photodissociation and geminate dynamics in solution phase - Picosecond transient absorption studies of tetraphenylhydrazines and diphenyl disulfides*, Research on Chemical Intermediates, 1995, 21, 8-9, 823-836.
- [2] T. Bultmann, N.P. Ernsting, *Competition between Geminate Recombination and Solvation of Polar Radicals following Ultrafast Photodissociation of Bis(p-aminophenyl) Disulfide*, The Journal of Physical Chemistry, 1996, 100, 50, 19417-19424.
- [3] X.Z. Qin, A. Liu, A.D. Trifunac, V.V. Krongauz, *Photodissociation of hexaarylbiimidazole .1. Triplet state formation*, Journal of Physical Chemistry, 1991, 95, 15, 5822-5826.
- [4] Y. Satoh, Y. Ishibashi, S. Ito, Y. Nagasawa, H. Miyasaka, H. Chosrowian, S. Taniguchi, N. Mataga, D. Kato, A. Kikuchi, J. Abe, *Ultrafast laser photolysis study on photodissociation dynamics of a hexaarylbiimidazole derivative*, Chemical Physics Letters, 2007, 448, 4-6, 228-231.
- [5] H. Miyasaka, Y. Satoh, Y. Ishibashi, S. Ito, Y. Nagasawa, S. Taniguchi, H. Chosrowjan, N. Mataga, D. Kato, A. Kikuchi, J. Abe, *Ultrafast Photodissociation Dynamics of a Hexaarylbiimidazole Derivative with Pyrenyl Groups: Dispersive Reaction from Femtosecond to 10 ns Time Regions*, Journal of the American Chemical Society, 2009, 131, 21, 7256-7263.
- [6] C. Reichardt, *Solvents and Solvents effects in Organic Chemistry, Third Edition*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, Weinheim, 2003.
- [7] I. Noda, A.E. Dowrey, C. Marcott, G.M. Story, Y. Ozaki, *Generalized two-dimensional correlation spectroscopy*, Applied Spectroscopy, 2000, 54, 7, 236A-248A.
- [8] K. Mutoh, S. Hatano, J. Abe, *An Efficient Strategy for Enhancing the Photosensitivity of Photochromic 2.2 Paracyclophane-Bridged Imidazole Dimers*, Journal of Photopolymer Science and Technology, 2010, 23, 3, 301-306.

Chapitre 4

Etude des propriétés photochromes de nanoparticules organiques à base d'Hexaarylbiimidazoles pontés

Chapitre 4

Etude des propriétés photochromes de nanoparticules organiques à base d'Hexaarylbiimidazoles

Dans ce chapitre, les principaux résultats concernant les propriétés photochromes de nanoparticules à base d'HABIs pontés seront introduits. Dans une première partie, on s'intéresse à l'étude des propriétés de retour thermique de nanoparticules synthétisées par photofragmentation et par reprecipitation. Les résultats obtenus nous ont conduits à faire une étude approfondie des propriétés de retour thermique à l'état solide (poudre polycristalline). Une structure et une géométrie des molécules au sein des nanoparticules contrôlées par la réaction photochrome au cours de la photofragmentation a ainsi été proposé. Une modélisation théorique de la diffusion a permis de juger d'une éventuelle dépendance des propriétés spectroscopiques en fonction de la taille des particules. Finalement, l'étude de la dynamique de formation des biradicaux au sein des nanoparticules synthétisées par photofragmentation a été menée par absorption transitoire UV – visible femtoseconde. Un modèle cinétique décrivant la dynamique réactionnelle complète des nanoparticules à base d'HABIs est proposé par comparaison avec le mécanisme moléculaire discuté au Chapitre 3.

4.1 Synthèse et caractérisation de nanoparticules photochromes à base d'HABIs pontés

4.1.1 Introduction

Comme nous l'avons évoqué, les propriétés photochromes des HABIs à l'état polycristalin ou en matrice polymère sont décrites par un retour thermique caractérisé par au moins deux composantes cinétiques. L'une est identique ou légèrement plus courte qu'en solution tandis que l'autre est significativement plus longue, ce qui n'est pas satisfaisant d'un point de vue applicatif. D'autres voies de modulation des propriétés photochromes doivent donc être explorées. A ce titre, la mise en œuvre de nanoparticules organiques s'avère prometteuse puisque les nanoparticules correspondent à des états intermédiaires entre l'état solide et la molécule. Par ailleurs, le couplage des propriétés moléculaires avec un effet de taille des particules est susceptible de donner de nouvelles propriétés intéressantes. Dans ce dernier chapitre, nous allons faire état de la fabrication de nanoparticules organiques

pures d'un HABI ponté (**TMDPI**) par le biais de deux méthodes différentes : la photofragmentation et la reprécipitation. Le choix de **TMDPI** est lié au fait que cette molécule, contrairement à **DPI**, possède une absorption molaire importante à 355 nm permettant la synthèse par photofragmentation. Dans ce cadre, plusieurs résultats originaux ont été obtenus et seront détaillés par la suite.

4.1.2 Synthèse par photofragmentation laser – mise en œuvre expérimentale

Le protocole expérimental utilisé pour la photofragmentation laser a été défini en collaboration avec l'équipe du Professeur K. Nakatani [1]. Il repose sur la réalisation d'une solution aqueuse contenant un tensioactif en excès. Ce dernier est susceptible de former une structure micellaire permettant de stabiliser les particules au cours de leur éjection et d'éviter leur aggrégation. Nous avons essayé de synthétiser des nanoparticules en l'absence de tensioactif mais sans résultat. Il a été montré dans le cas de diaryléthènes que la concentration en tensioactif doit être supérieure à la CMC (« Concentration Micellaire Critique ») pour que la photofragmentation laser soit efficace. Pour des concentrations en tensioactif supérieures, aucune influence n'a été observée sur les propriétés optiques ou sur la taille des particules. Par défaut, la concentration en tensioactif a été fixée à 6 CMC pour notre étude.

La première étape de la synthèse consiste à préparer une solution colloïdale de microparticules en suspension dans un mélange eau – tensioactif. La **Figure 4-1** détaille la mise en œuvre expérimentale de cette solution avant son exposition au faisceau laser.

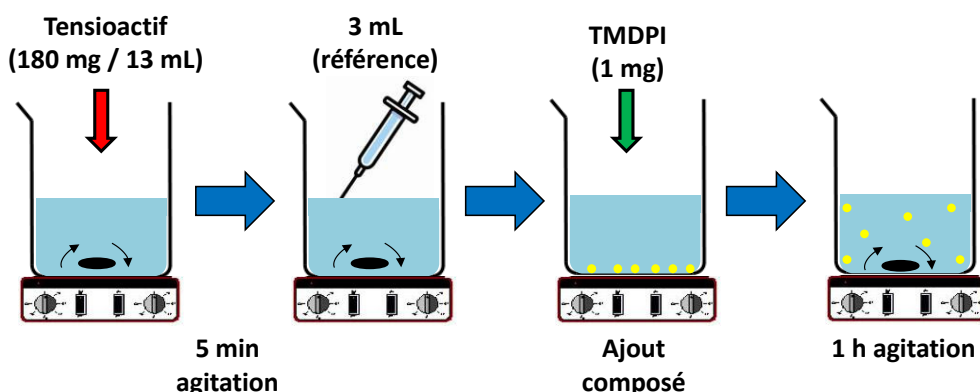


Figure 4-1 : Protocole expérimental pour la fabrication d'une solution colloïdale de particules de taille micrométrique en suspension dans un mélange eau – tensioactif.

Le tensioactif retenu pour cette étude est le *dodécylsulfate de sodium* ($\text{CMC} = 8,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) qui se compose d'une chaîne aliphatique chargée négativement. Afin de saturer la solution ($4,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$), 180 mg de tensioactif sous forme solide sont mélangés à 13 mL

d'eau millipore ($\sigma > 18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$). L'ensemble est placé 5 minutes sous agitation vigoureuse afin d'assurer une dissolution optimale du tensioactif. Un volume de 3 mL de solution aqueuse saturée en tensioactif est ensuite prélevé en guise d'échantillon référence pour la caractérisation des spectres UV-Visible stationnaires au cours de la photofragmentation (voir ci-après). Une masse de 1 mg du chromophore d'intérêt (poudre de synthèse d'aspect amorphe ou polycristaline après recristallisation), mesurée par une balance de précision (Sartorius, $\pm 0,01 \text{ mg}$), est ensuite ajoutée à la solution aqueuse initiale. A ce stade, la formation d'un précipité au fond du récipient confirme le caractère hydrophobe des chromophores employés (voir **Figure 4-1**). La solution est par ailleurs parfaitement translucide. Après 1 heure sous agitation à l'abri de la lumière, une suspension colloïdale homogène caractérisée par un aspect laiteux est obtenue. Cette solution est placée dans une cuve spectroscopique en quartz de 1 cm de chemin optique et de volume 3 mL dans laquelle la photofragmentation sera effectuée.

La concentration en chromophores dans la suspension colloïdale avant photofragmentation ainsi que le nombre estimé de molécules contenues dans le volume de la cuve sont repris dans le **Tableau 4-1** ci-dessous.

	[c] - mol.l ⁻¹	Nbre de molécules
TMDPI	$3,8 \cdot 10^{-4}$	$6,8 \cdot 10^{17}$

Tableau 4-1 : Concentration en chromophore dans la solution colloïdale formée avant photofragmentation, estimation du nombre de molécules en suspension dans le volume.

Compte tenu des maxima d'absorption de **TMDPI**, la photofragmentation laser a été réalisée à 355 nm. Cette longueur d'onde est générée par la 3^{ème} harmonique d'un laser Nd : YAG nanoseconde (Continuum – Surelite II, 10 Hz, 4 ns FWHM). Une fluence laser importante étant nécessaire pour obtenir la photofragmentation, celle-ci a été fixée à $54 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour garantir l'efficacité du mécanisme de formation de nanoparticules (voir paragraphe 4.1.4). L'ensemble des conditions opératoires est résumé **Figure 4-2**.

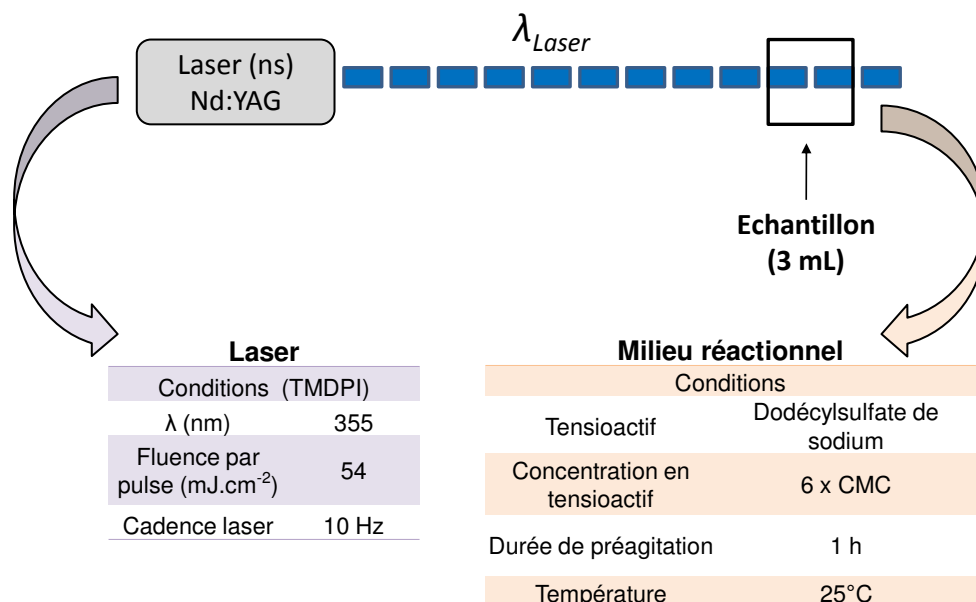


Figure 4-2 : Conditions opératoires pour la photofragmentation laser.

Un porte échantillon fixé sur le marbre a été spécifiquement conçu garantissant ainsi un positionnement précis et reproductible de l'échantillon. Cette précaution est d'autant plus importante que l'échantillon sera retiré de son support à différents instants durant le processus de photofragmentation laser pour suivre la formation des nanoparticules par spectroscopie UV – visible stationnaire. Le support se compose d'une ossature autorisant le maintien d'une cuve spectroscopique en quartz de 1 cm de chemin optique sans obstruer les faces de cette dernière durant les phases d'irradiation. Après avoir traversé la cuve, le faisceau est bloqué par un « *beam dump* » encastré dans le bâti du porte échantillon. Cette architecture permet également de placer un agitateur magnétique fixé sous la cuve. La **Figure 4-3** présente une vue globale du dispositif expérimental mis en œuvre.

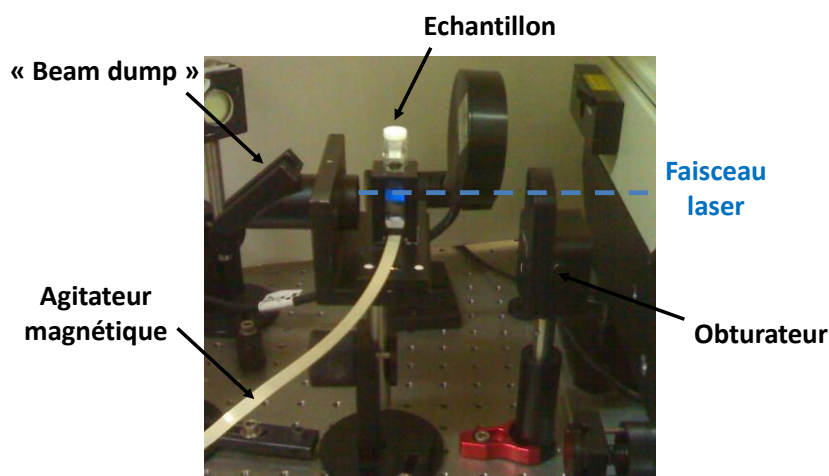


Figure 4-3 : Vue d'ensemble du dispositif expérimental de photofragmentation laser.

4.1.3 Synthèse par réprécipitation – mise en œuvre expérimentale

Contrairement à la photofragmentation laser, le protocole expérimental de la méthode de réprécipitation a été défini par une approche de type « essai – erreur ». Les conditions expérimentales (volume injecté, choix des solvants, concentration en chromophore) ont fait l'objet d'une optimisation de sorte à obtenir des particules de tailles analogues à celles synthétisées par photofragmentation laser. L'acétone, miscible dans l'eau, a été choisi pour solubiliser la molécule TMDPI. Dans un premier temps, 1 mL de solution saturée en chromophore dans l'acétone est préparé puis filtré sur une membrane pour éliminer les particules non dissoutes. Un volume de 100 μ L de solution filtrée est ensuite injecté dans 5 mL d'eau millipore sous agitation. A l'issue de l'injection, l'agitation est rapidement stoppée afin de ne pas modifier la taille des nanoparticules organiques formées. Ces dernières sont stables pendant plusieurs semaines. La fabrication des nanoparticules reposant sur un mécanisme de nucléation – croissance, l'utilisation d'un tensioactif est moins critique. Nous avons néanmoins étudié l'influence de la présence de tensioactif (*dodécylsulfate de sodium* dans notre cas) sur la synthèse et les propriétés photochromes des nanoparticules.

4.1.4 Caractérisation des nanoparticules de TMDPI par spectroscopie UV - visible

Le suivi de l'évolution des spectres d'absorption stationnaire de nanoparticules à différents instants au cours de la photofragmentation laser permet d'évaluer l'efficacité du processus. Dans le cas de suspensions colloïdales, les spectres obtenus par cette technique sont des spectres dits d'extinction. Le spectre mesuré est alors la somme d'une contribution liée à la diffusion de la lumière par les particules et d'une contribution liée à leur absorption (voir **Annexe 3**). La **Figure 4-4** présente l'évolution des spectres d'extinction durant le processus de photofragmentation laser.

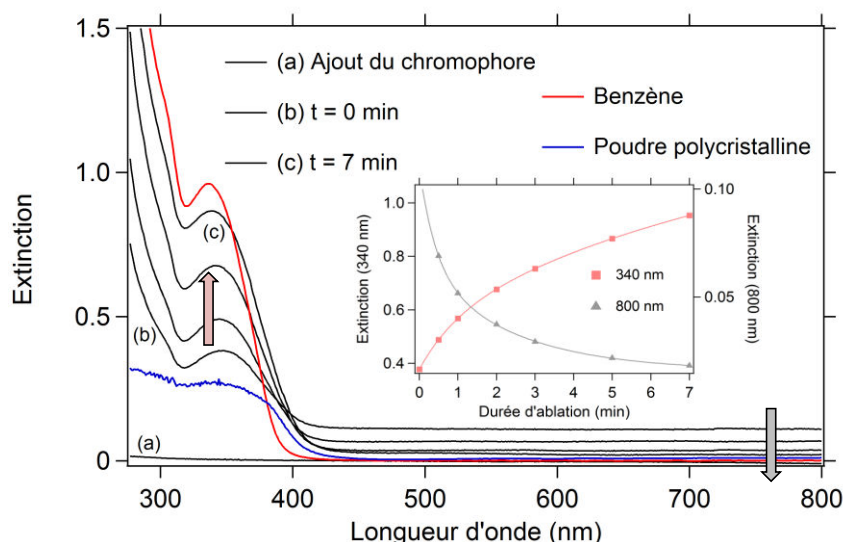


Figure 4-4 : Suivi des spectres d'extinction au cours du processus de photofragmentation laser en comparaison avec l'état polycristalin et les mesures en solution dans le benzène – les variations de la diffusion et de l'extinction du signal en fonction de la durée d'ablation sont représentées en encart.

Lors de l'ajout de la poudre polycristalline dans le mélange réactionnel tensioactif / eau, les microcristaux précipitent au fond de la cuve en raison de leur caractère hydrophobe. Le spectre d'extinction associé est alors proche de zéro **(a)**. Après un temps de pré-agitation d'une heure permettant la dispersion des microcristaux en suspension, le spectre d'extinction avant photofragmentation (correspondant à $t = 0$ min) **(b)** est mesuré. Ce spectre est caractérisé par une bande d'absorbance large entre 300 et 400 nm avec un maximum à 340 nm similaire à celui observé pour la poudre. Le maximum d'absorbance présente un déplacement bathochrome de 4 nm ainsi qu'une largeur de bande plus prononcée par rapport au spectre en solution. Cette dernière peut s'interpréter par une plus grande inhomogénéité au sein des microparticules et par l'existence de plusieurs conformères de dimères (plusieurs géométries, angles différents entre Im1 et Im2, etc.). L'existence d'une contribution positive au-dessus de 800 nm pour les spectres à $t = 0$ min est caractéristique de l'existence de microparticules qui diffusent la lumière, en lien avec la nature turbide de l'échantillon.

Lorsque la suspension est exposée au faisceau laser nanoseconde, deux phénomènes concomitants sont observés : *i)* une augmentation progressive du signal d'extinction dans l'UV (en lien avec la fragmentation de la matière) ainsi qu'un déplacement hypsochrome du maximum à 350 nm, et *ii)* une diminution de la composante de diffusion dans le visible due à la réduction de la taille des particules [2]. Ces résultats illustrent la relation étroite entre la surface des particules, leur volume et le spectre d'extinction mesuré (voir **Annexe 3**). Ainsi,

au début de la photofragmentation, la diffusion est importante en raison de la taille micrométrique des particules. Dans ces conditions, les molécules de surface contribuent majoritairement au signal d'extinction. Durant la fragmentation de la matière, la diffusion diminue progressivement du fait d'une meilleure pénétration de la lumière au sein de particules plus petites. L'augmentation de l'extinction est alors attribuée à l'absorption d'un nombre croissant de chromophores susceptibles d'interagir avec le faisceau laser. La photofragmentation a été stoppée lorsque la contribution de la diffusion atteignait un plateau. Le spectre d'extinction des solutions colloïdales de nanoparticules synthétisées par cette méthode n'évolue pas pendant un an, ce qui suggère une bonne stabilité des nanoparticules et de leur distribution en taille.

Les spectres d'extinction des nanoparticules synthétisées par photofragmentation et par reprécipitation présentent tous deux un déplacement bathochrome du maximum d'extinction à 340 nm par rapport au spectre dans le benzène (voir **Figure 4-5_A**). En première approximation les spectres obtenus semblent donc dépendre de la taille des particules formées. Le spectre associé aux nanoparticules synthétisées par reprécipitation étant de faible intensité ($A < 0,2$ à 340 nm), ce dernier a été normalisé à 340 nm par rapport au spectre obtenu par photofragmentation. Par comparaison avec la poudre polycristalline, l'existence d'une bande mieux définie à 340 nm suggère que la géométrie au sein des nanoparticules synthétisées par photofragmentation et reprécipitation est ordonnée. Après normalisation, les spectres des nanoparticules issues des deux méthodes de synthèse sont globalement identiques ce qui suggère que la taille de particule est la même dans les deux cas. Néanmoins, l'existence d'un front de diffusion vers 800 nm plus prononcé dans le cas de la photofragmentation (voir **Figure 4-5_B**) signifie que les particules formées sont plus grosses que par reprécipitation. Ce résultat montre la nécessité de connaître précisément la taille des particules afin de pouvoir interpréter les propriétés observées. Cela implique de mettre en œuvre des techniques de caractérisation plus spécifiques que la spectroscopie UV-visible.

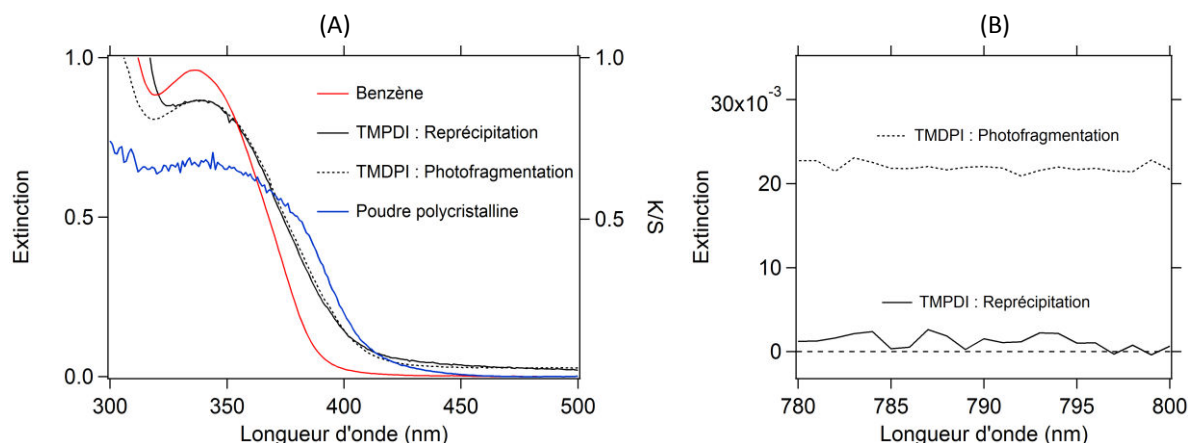


Figure 4-5 : (A) Comparaison des spectres d'absorbance normalisés des nanoparticules de TMDPI en solution (reprécipitation et photofragmentation) par rapport aux spectres de réflexion diffuse (K/S) de la poudre polycristalline et en solution dans le benzène, (B) évolution de la diffusion pour les échantillons en solution.

Il s'avère nécessaire en premier lieu de caractériser précisément la taille des nanoparticules. A ce titre, deux approches différentes ont été considérées : *i*) la microscopie électronique à balayage (MEB) pour la caractérisation de taille et de la forme des particules et *ii*) la diffusion dynamique de la lumière (DLS – « *Dynamic Light Scattering* ») pour l'évaluation de la largeur de distribution ainsi que de leur taille médiane. La technique MEB donne de meilleurs résultats mais la DLS permet d'obtenir une statistique rapide de la taille des nanoparticules. Ces techniques ainsi que les modes opératoires sont détaillés **Annexe 1**.

4.1.5 Caractérisation structurale des nanoparticules de TMDPI : DLS / MEB

La DLS est une méthode non destructive permettant d'accéder rapidement à la distribution en taille des particules. Cette dernière peut s'exprimer en termes d'intensité, de volume ou encore en nombre de particules. Pour cette étude, seules les distributions en intensité (mesurées expérimentalement) seront considérées afin de s'affranchir d'éventuelles erreurs liées à la conversion d'un mode de distribution à l'autre (voir **Annexe 1**). Les distributions obtenues pour les nanoparticules synthétisées par photofragmentation et par reprécipitation sont présentées **Figure 4-6**. La taille médiane des particules ainsi que leur polydispersité (largeur de la distribution) sont résumées **Tableau 4-2** pour chaque échantillon.

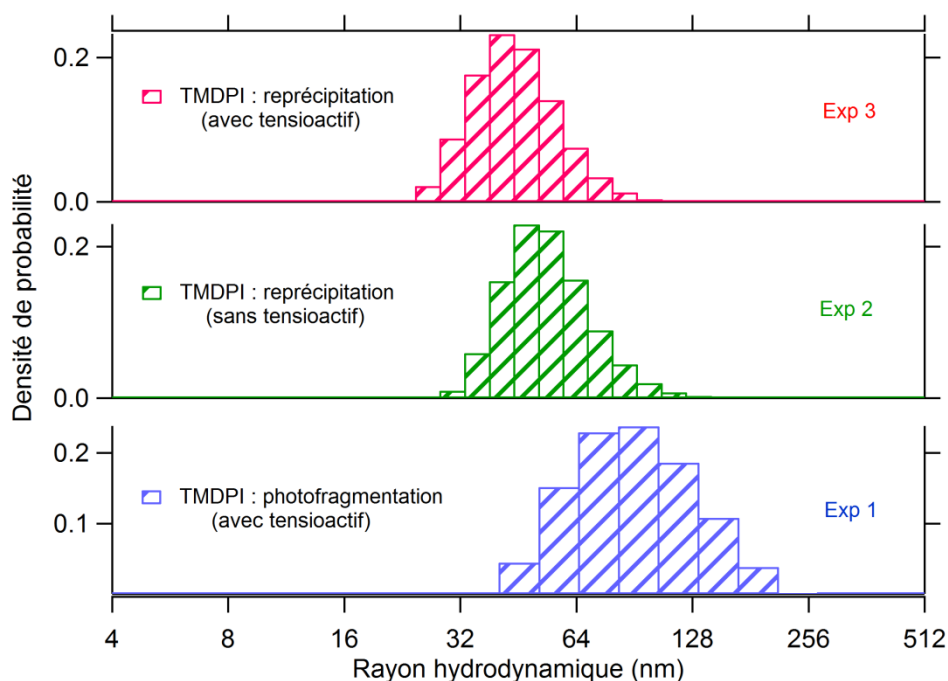


Figure 4-6 : Comparaison des distributions en taille des nanoparticules de TMDPI synthétisées par photofragmentation et par réprécipitation.

	Rayon médian (nm)	Polydispersité (nm)
Exp 1	80	30
Exp 2	50	18
Exp 3	40	15

Tableau 4-2 : Résultats obtenus par DLS pour les différentes expériences considérées Figure 4-6.

Un résultat général est tout d'abord la confirmation de la synthèse de nanoparticules par photofragmentation ou par réprécipitation avec un diamètre hydrodynamique inférieure à 100 nm. On retrouve des résultats observés dans la littérature pour d'autres composés : le diamètre et la polydispersité pour les nanoparticules obtenues par photofragmentation sont plus importants que pour celles formées par réprécipitation. On remarque aussi que l'ajout de tensioactif permet d'obtenir des nanoparticules plus petites et de polydispersité plus faible. Les distributions obtenues par les deux voies de synthèse sont homogènes. La taille maximale des particules observées n'excède pas un rayon de 200 nm. Ce résultat illustre l'efficacité des processus de synthèse employés. On peut donc considérer que la majorité des particules micrométriques a été convertie sous forme de nanoparticules pour la technique de photofragmentation.

Bien qu'utile pour évaluer rapidement la taille moyenne des particules contenues dans une suspension colloïdale, la DLS présente certaines limitations. En particulier, les distributions en taille obtenues par cette méthode ont pour ordonnée l'intensité de diffusion. Les résultats dépendent donc fortement de la forme des particules. Par exemple, en présence de bâtonnets, la définition du rayon hydrodynamique étant assez complexe, l'interprétation de ces résultats doit être effectuée avec prudence. Dans ce cas, la microscopie électronique à balayage (MEB) est un outil intéressant puisqu'il permet de caractériser à la fois la forme et la taille des particules. Les images obtenues pour les particules formées par photofragmentation sont présentées **Figure 4-7**. Le protocole expérimental pour la préparation des échantillons est détaillé **Annexe 1**.

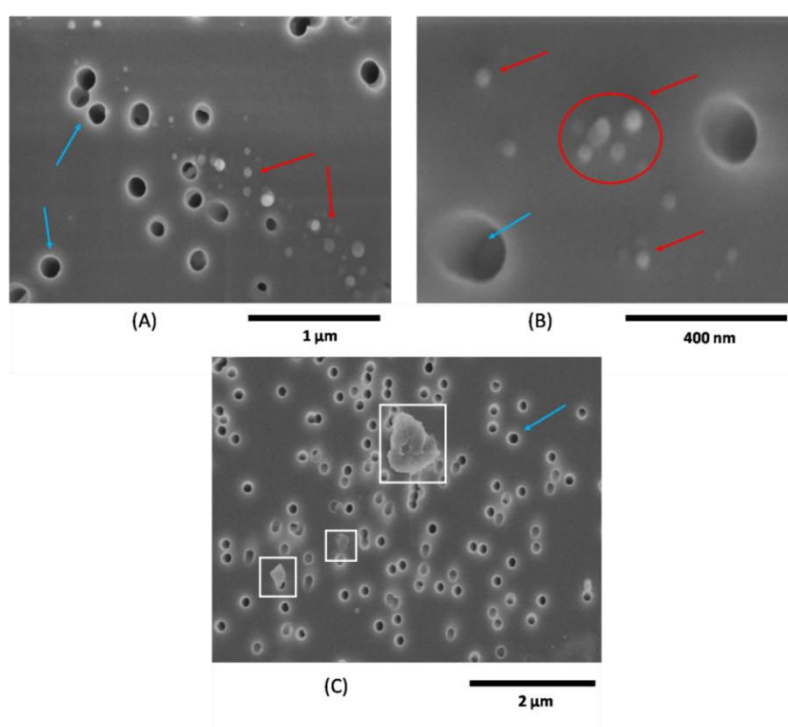


Figure 4-7 : Images MEB (A-B) de nanoparticules de TMDPI obtenues par photofragmentation et (C) du mélange eau – tensioactif, pour comparaison. Les pores et les nanoparticules sont indiqués par des flèches bleue et rouge respectivement et le tensioactif par des carrés blancs.

L'analyse de ces images montre la présence de particules assimilables à des sphères dont la taille est nettement inférieure à celle des pores du filtre (100 nm). Ces particules ont un diamètre de l'ordre de 50 nm, ce qui est plus faible que le diamètre médian déterminé par DLS (80 nm). Une explication plausible de cette différence de dimension est l'augmentation artificielle de la taille des nanoparticules par le tensioactif lors de la mesure par DLS, sachant que lors de la préparation des échantillons pour l'imagerie MEB, le tensioactif a été majoritairement dissous par rinçages successifs des membranes à l'eau millipore. Ces

particules ont été associées au composé **TMDPI** puisqu'aucune structure analogue n'a été observée dans le mélange brut eau / tensioactif (**Figure 4-7_C**). Ces images traduisent également une polydispersité importante (**Figure 4-7_A**) des particules ce qui est cohérent avec les résultats en DLS. Nous n'avons pas réalisé d'étude de distribution en taille par analyse MEB en raison de la taille trop importante des pores du filtre pouvant introduire un biais sur la représentativité des particules retenues sur la membrane. De même, la forme et la taille des nanoparticules synthétisées par reprecipitation n'a pour l'instant pas pu être étudiée.

4.1.6 Effet de taille des nanoparticules sur les propriétés spectroscopiques

L'effet de taille mentionné précédemment, associé au déplacement du maximum des spectres d'extinction au cours du processus de photofragmentation, peut-il être mis en évidence ? Pour tenter de répondre à cette question, une approche théorique permettant de prédire les contributions respectives de la lumière absorbée (Q_{abs}) et de la lumière diffusée (Q_{dif}) du spectre d'extinction (Q_{ext}), en fonction de la taille des nanoparticules, a été mise en œuvre (voir **Annexe 3**). Les principaux résultats sont regroupés **Figure 4-8**.

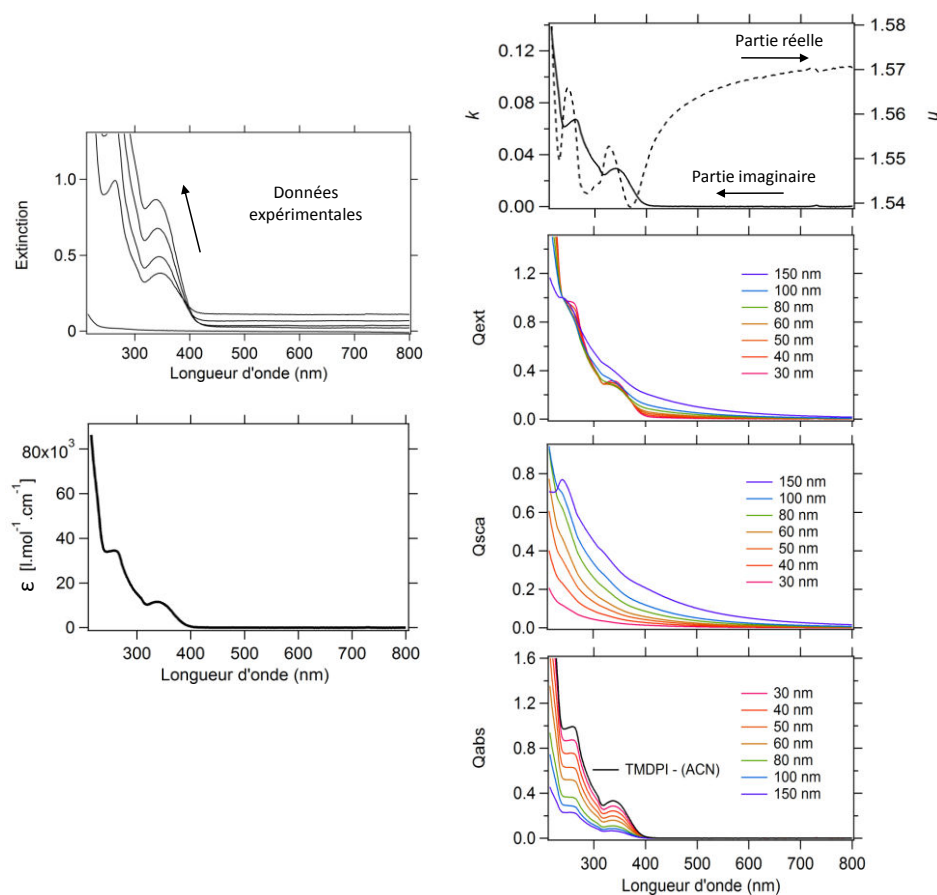


Figure 4-8 : Simulations des contributions d'extinction, de diffusion et d'absorption de nanoparticules de TMDPI pour différentes tailles de particules.

L'étude des spectres Q_{ext} simulés indique que le déplacement hypsochrome du maximum du spectre d'extinction des nanoparticules et le déplacement bathochrome observé par rapport au spectre d'absorption dans l'acétonitrile, sont liés à la contribution de la diffusion, plutôt qu'à un effet de taille. Après correction de la diffusion, les spectres d'absorption Q_{abs} sont caractérisés par une bande d'absorption commune à 340 nm identique à celle rapportée en solution quelque soit la taille des particules considérée. Ceci semble logique si on considère que les molécules occupent un volume important empêchant l'existence d'interactions intermoléculaires fortes. En l'absence d'effet de taille, l'interprétation des propriétés moléculaires qui sera rapportée par la suite nécessitera donc de considérer la structure (interne) des particules plutôt que leur taille.

4.2 Etude des propriétés photophysiques des nanoparticules par spectroscopie d'absorption transitoire nanoseconde

4.2.1 Retour thermique des nanoparticules synthétisées par photofragmentation

Les spectres transitoires nanoseconde des nanoparticules de **TMDPI** synthétisées par photofragmentation sont présentés **Figure 4-9**. La longueur d'onde d'excitation a été ajustée à 355 nm avec une énergie de 1,5 mJ. Il est à noter ici que les propriétés photochromes sont stables pendant plus d'un 1 an (variation d'absorbance des spectres transitoires) et inchangées après 10000 impulsions laser.

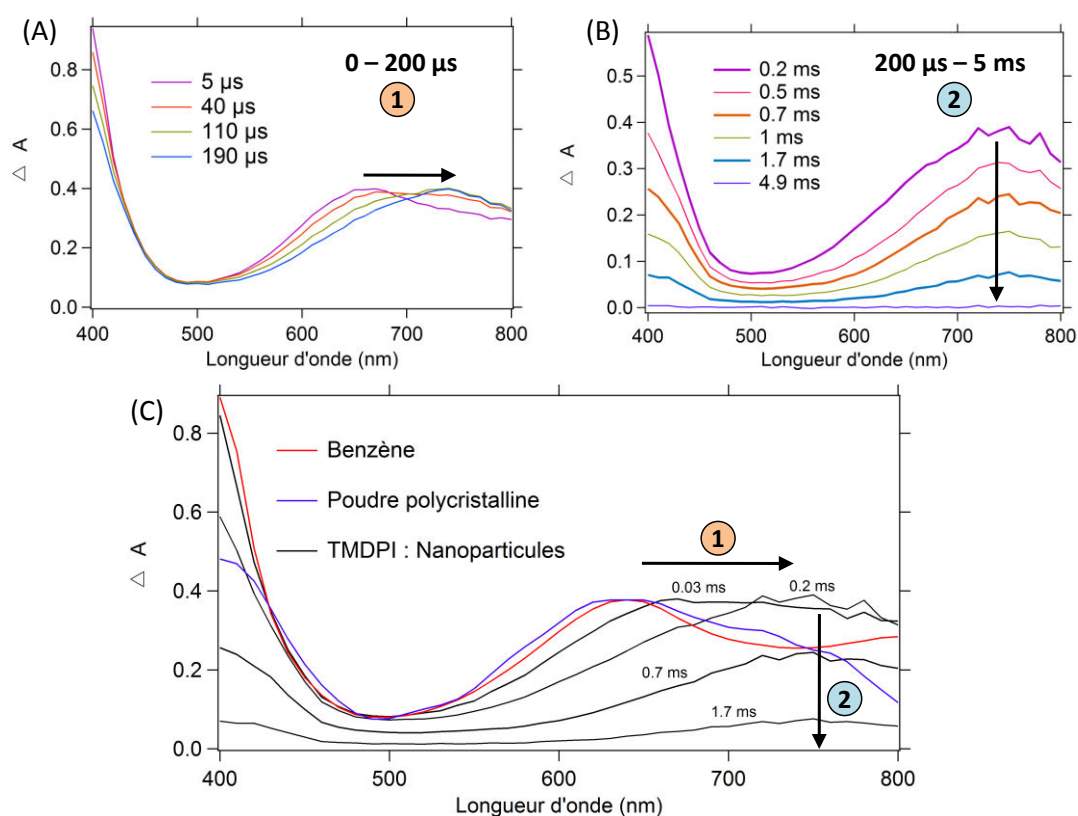


Figure 4-9 : (A – B) Spectres d’absorption transitoires nanoseconde de nanoparticules de TMDPI obtenus par photofragmentation à différent temps après une excitation à 355 nm, (C) spectres transitoires de la poudre et de la molécule en solution dans le benzène.

Après excitation à 355 nm, le spectre de l’espèce radicalaire colorée est caractérisé par un maximum d’absorption à 400 nm ainsi que par une bande d’absorption large comprise entre 500 et 800 nm présentant un maximum à 640 nm. Contrairement aux propriétés moléculaires en solution diluée (voir **Chapitre 3**) qui étaient caractérisées par un déclin mono-exponentiel du biradical avec un temps caractéristique de 210 ms, on observe ici un

processus de relaxation en deux étapes : *i)* le glissement progressif durant les 200 premières microsecondes du maximum de la bande d'absorption de 640 à 740 nm avec l'existence d'un point « quasi- » isobestique à 700 nm caractéristique de la formation d'une nouvelle espèce (740 nm) à partir d'un précurseur absorbant à 640 et *ii)* le retour à zéro de la bande à 740 nm sans changement de maximum en quelques millisecondes. Sachant que la bande d'absorbance du biradical dans le visible et le proche infrarouge est fortement sensible à la géométrie et à la distance entre les 2 groupements imidazoles pour les HABIs pontés (**Chapitre 3**), l'existence d'une bande d'absorbance à 740 nm pour la forme biradicalaire finale, avant recombinaison, s'explique par une géométrie spécifique au sein des nanoparticules synthétisées par photofragmentation.

L'étude de la cinétique à 740 nm montre la présence de deux évolutions temporelles significatives. Le temps de montée τ_1 est inférieur à 200 μs et est suivi d'un temps de retour (τ_2) vers zéro de quelques millisecondes (voir **Figure 4-10**). L'étude de ces cinétiques a été menée de la façon suivante : *i)* le temps τ_1 a été déterminé en utilisant une lampe Xénon pulsée sur la plage 0 – 200 μs afin d'obtenir un rapport signal sur bruit élevé ainsi qu'un nombre de points suffisant pour l'ajustement de la cinétique, *ii)* le temps τ_2 a quant à lui été déterminé sur une plage temporelle de 5 ms sans flasher la lampe. Les cinétiques associées sont représentées respectivement **Figure 4-10_{A-B}** et ont chacune fait l'objet d'un ajustement numérique via une fonction mono-exponentielle. Dans une première approche, nous avons cherché à étudier l'influence de la fluence laser sur la cinétique des deux populations de chromophores que nous avons pu identifier. Pour cette étude, la fluence a été modulée entre 1,8 mJ.cm^{-2} et 36 mJ.cm^{-2} et les résultats sont résumés dans le **Tableau 4-3**.

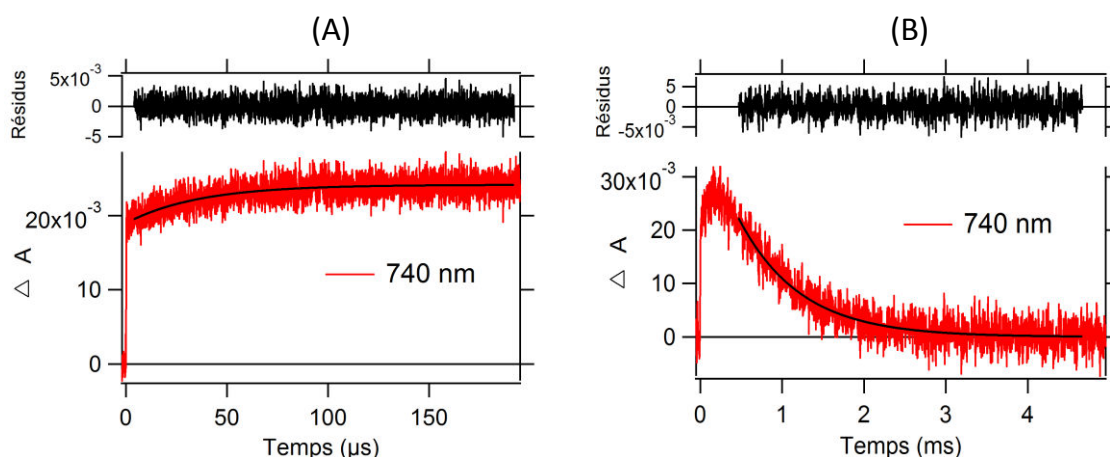


Figure 4-10 : Ajustement de la cinétique à 740 nm entre 0 et 200 μs (A) et entre 0,5 et 5 ms (B) des nanoparticules de TMDPI excitées à 355 nm avec une fluence de 3,6 mJ.cm^{-2} .

Fluence (mJ.cm ⁻²)	Paramètres cinétiques d'ajustement			
	A ₁	τ_1 (μs)	A ₂	τ_2 (μs)
1.8	-0,00267 ± 0,00003	43,04 ± 1,08	0,00893 ± 0,00008	797,7 ± 17,8
3.6	-0,00462 ± 0,00006	36,1 ± 0,9	0,0222 ± 0,0001	757,1 ± 9,3
7	-0,00592 ± 0,00005	34,8 ± 0,7	0,0293 ± 0,0002	796,2 ± 13,3
10.7	-0,0344 ± 0,0003	20,3 ± 0,3	0,1238 ± 0,0004	764,1 ± 5,7
14.2	-0,0063 ± 0,0001	21,7 ± 1,1	0,0485 ± 0,0003	723,6 ± 7,8
18	-0,0236 ± 0,0006	20,8 ± 1,3	0,176 ± 0,001	775,3 ± 11,4
21.4	-0,0052 ± 0,0002	25,6 ± 3,2	0,0267 ± 0,0002	726,4 ± 13,4
28.5	-0,0243 ± 0,0006	21,7 ± 1,8	0,132 ± 0,001	751,1 ± 11,2
35.7	-0,0245 ± 0,0009	21,9 ± 1,8	0,173 ± 0,001	749,2 ± 13,1

Tableau 4-3 : Ajustement numérique des temps τ_1 et τ_2 de la cinétique à 740 nm des nanoparticules de TMDPI pour différentes fluences du laser d'excitation à température ambiante.

Les résultats rapportés **Tableau 4-3** indiquent que le temps de décroissance τ_2 (compris entre 723,6 et 797,7 μs) est indépendant de la fluence du laser. A l'inverse, τ_1 diminue avec l'augmentation de la fluence laser pour des valeurs inférieures à 10,7 mJ.cm⁻². Au-delà de cette fluence seuil, le plateau observé pour τ_1 peut être corrélé à la variation d'absorbance à 400 nm (**Figure 4-11**), cette dernière varie linéairement pour des faibles fluences puis forme un plateau au-delà de 10,7 mJ.cm⁻².

Nous avons cherché à corréler la variation d'absorbance à 400 nm en fonction de la fluence avec une estimation théorique du nombre de molécules excités dans une nanoparticule. Cette approximation a été obtenue en tenant compte de la section efficace σ d'une molécule de **TMDPI** assimilée à une sphère de rayon 7,5 Å (géométrie du dimère déterminée par DFT, et distance prise entre le carbone du pont paracyclophane et le carbone d'un groupement *o*-méthoxy - **Chapitre 3**) contenue dans une nanoparticule sphérique de 50 nm de diamètre. En raison des faibles interactions entre les groupements imidazoles, grâce notamment aux groupements encombrants *o*-méthoxy, on considère que les coefficients d'extinction molaires à l'état polycristalin et en solution sont identiques ($\approx 20\,000\text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ à 355 nm). Par cette approche, nous avons estimé à 36 361 le nombre de chromophores présents dans une nanoparticule. D'autre part, l'ensemble de ces chromophores sont excités au delà d'une fluence seuil de 27 mJ.cm⁻². Cela correspond à l'apparition du plateau pour la variation d'absorbance, comme le montre la **Figure 4-11**. En conclusion, la diminution de τ_1 avec l'augmentation de la fluence s'explique par une augmentation du nombre de molécules excitées au sein des nanoparticules. La recombinaison du biradical se fait en deux étapes dans les nanoparticules synthétisées par photofragmentation avec un effet coopératif qui permet d'accélérer la première étape.

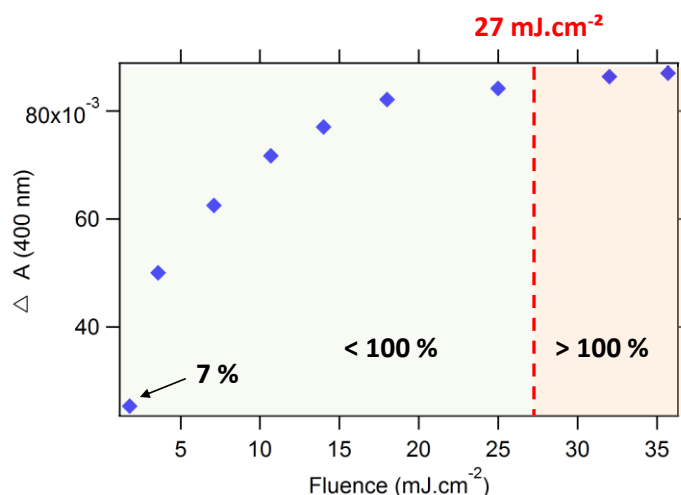


Figure 4-11 : Evolution de la variation d'absorbance à 400 nm en fonction de la fluence du laser d'excitation (pourcentage de chromophores excité dans une nanoparticule sphérique de TMDPI de 50 nm de diamètre).

Nous avons aussi déterminé les principales grandeurs thermodynamiques des deux équilibres cinétiques en vue de les comparer aux valeurs rapportées dans la littérature pour **TMDPI** diluée en solution. Nous nous intéressons à l'énergie d'activation E_a , l'enthalpie et l'entropie d'activation, notées respectivement $\Delta H^\ddagger$ et $\Delta S^\ddagger$ ainsi qu'à la barrière d'énergie libre $\Delta G^\ddagger$ (où $\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T_k \Delta S^\ddagger$). Dans ce but, les lois d'Arrhenius et d'Eyring (Eq. (1-2)) ont été appliquées.

$$(1) \quad k = A e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

$$(2) \quad \ln\left(\frac{k}{T}\right) = \frac{-\Delta H^\ddagger}{RT} + \ln\left(\frac{k_B}{h}\right) + \frac{\Delta S^\ddagger}{R}$$

Dans ces formules, k représente la constante de vitesse, A le coefficient pré-exponentiel, R la constante des gaz parfaits, T la température en degré Kelvin tandis que k_B et h correspondent aux constantes de Boltzmann et de Planck respectivement. On notera que pour permettre un contrôle en température, le système expérimental d'absorption transitoire nanoseconde a été adapté afin de pouvoir accueillir une cellule thermostatée (spectrofluorimètre Fluoromax3 - Jobin Yvon) couplée à un bain à circulation (Thermo NESLAB RTE7). Ce dernier est équipé d'un contrôleur digital (Digital Plus) permettant de travailler dans une large gamme de température allant de 5 à 40°C ± 0.01°C. Pour cette étude, la fluence du laser d'excitation a été fixée à 7 mJ.cm⁻² et le protocole expérimental pour la détermination des temps caractéristiques τ_1 et τ_2 est le même que précédemment. Les résultats sont repris dans le **Tableau 4-4**.

Température (K)	Paramètres cinétiques d'ajustement			
	A ₁	τ_1 (μ s)	A ₂	τ_2 (μ s)
278	-0,0457 $\pm$ 0,0003	66,8 $\pm$ 1,1	0,2130 $\pm$ 0,0005	3781,5 $\pm$ 19,2
283	-0,0513 $\pm$ 0,0004	58,7 $\pm$ 1,4	0,2128 $\pm$ 0,0006	2238,9 $\pm$ 12,1
288	-0,0487 $\pm$ 0,0003	45,4 $\pm$ 0,8	0,2240 $\pm$ 0,0008	1472,3 $\pm$ 8,6
293	-0,0420 $\pm$ 0,0002	30,4 $\pm$ 0,5	0,1925 $\pm$ 0,0005	920,6 $\pm$ 5,1
298	-0,0376 $\pm$ 0,0002	23,8 $\pm$ 0,3	0,2008 $\pm$ 0,0006	595,2 $\pm$ 3,2
303	-0,0317 $\pm$ 0,0003	19,4 $\pm$ 0,5	0,2078 $\pm$ 0,0007	434,5 $\pm$ 2,6
308	-0,0260 $\pm$ 0,0003	13,7 $\pm$ 0,1	0,2149 $\pm$ 0,0008	303,7 $\pm$ 2,1
313	-0,0184 $\pm$ 0,0003	11,9 $\pm$ 0,6	0,1958 $\pm$ 0,0009	221,8 $\pm$ 1,9

Tableau 4-4 : Ajustement numérique des temps τ_1 et τ_2 de la cinétique à 740 nm mesurée avec une fluence du laser d'excitation de 7 mJ.cm⁻² à différentes températures.

La **Figure 4-12** montre les variations de $\ln(k)$ et de $\ln(k/T)$ en fonction de T^{-1} , calculées pour les temps caractéristiques τ_1 et τ_2 respectivement. A partir de ces résultats, les paramètres d'activation $\Delta H^\ddagger$ et $\Delta S^\ddagger$ peuvent être déterminés par régression linéaire. Ainsi, la barrière d'énergie libre d'activation $\Delta G^\ddagger$ des nanoparticules à 25 °C vaut 46,6 kJ.mol⁻¹ pour τ_1 alors que, pour τ_2 , elle est évaluée à 54,8 kJ.mol⁻¹. Les valeurs obtenues sont nettement inférieures à celles rapportées en solution dans le benzène (69,6 kJ.mol⁻¹). Conformément à la théorie de Marcus, ce résultat suggère une augmentation de l'énergie de Gibbs ΔG^0 , c'est à dire une déstabilisation de l'énergie potentielle des biradicaux au sein des nanoparticules par rapport à la solution.

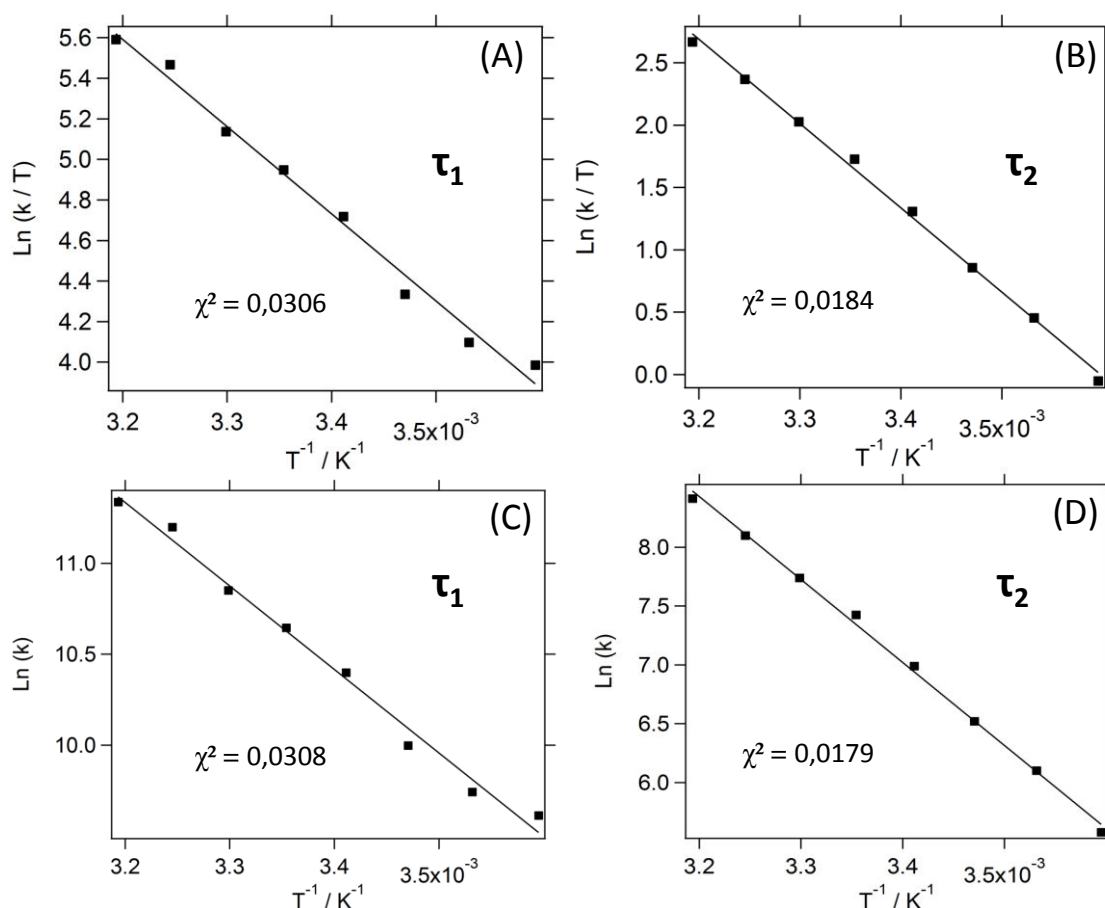


Figure 4-12 : Courbes $\ln(k/T)$ et $\ln(k)$ en fonction de T^{-1} pour les temps τ_1 et τ_2 dans la gamme de température 278 - 313 K – le χ^2 est donné à pour évaluer la qualité de l'ajustement.

L'étude des valeurs des résultats obtenus pour les grandeurs thermodynamiques indique que la première étape du retour thermique (τ_1) est thermodynamiquement instable en raison d'une entropie d'activation fortement négative ($\Delta S^\ddagger = -36,75 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) et d'une enthalpie positive ($\Delta H^\ddagger = 35,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Une situation analogue a été constatée en solution ($\Delta H^\ddagger = 52,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $\Delta S^\ddagger = -25,2 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) et s'explique par un changement de géométrie des biradicaux (augmentation de la distance entre les 2 imidazoles et rotation) pour permettre la formation de la liaison. A l'inverse, la seconde étape du retour thermique présente des paramètres d'activation caractérisés par une enthalpie d'activation similaire à celle observée en solution ($\Delta H^\ddagger = 56,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$) et par une entropie d'activation positive proche de zéro ($\Delta S^\ddagger = 4,67 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$). Celle-ci peut s'interpréter par un changement faible de géométrie lors de cette deuxième étape. Les paramètres thermodynamiques sont regroupés dans le **Tableau 4-5**.

	Solution	Nanoparticules	
		τ_1	τ_2
$\Delta H^\ddagger$ (kJ.mol ⁻¹)	62,1	35,7	56,2
$\Delta S^\ddagger$ (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	-25,2	-36,75	4,67
$\Delta G_{298K}^\ddagger$ (kJ.mol ⁻¹)	69,6	46,6	54,8
E_a (kJ.mol ⁻¹)	-	38,2	58,6

Tableau 4-5 : Grandeurs thermodynamiques déterminées pour les nanoparticules de TMDPI synthétisées par photofragmentation comparées aux valeurs en solution rapportées dans la littérature pour le benzène.

4.2.2 Retour thermique des nanoparticules synthétisées par reprécipitation

La solution colloïdale issue de la reprécipitation absorbant peu à la longueur d'onde d'excitation ($A < 0,1$), il n'a pas été possible de mesurer le spectre du biradical sur l'ensemble de la plage spectrale. Par la suite, seule l'étude de la cinétique à 400 nm sera donc considérée. La **Figure 4-13** représente les résultats obtenus pour les nanoparticules synthétisées par photofragmentation et par reprécipitation. Ces derniers ont été ajustés par des fonctions exponentielles.

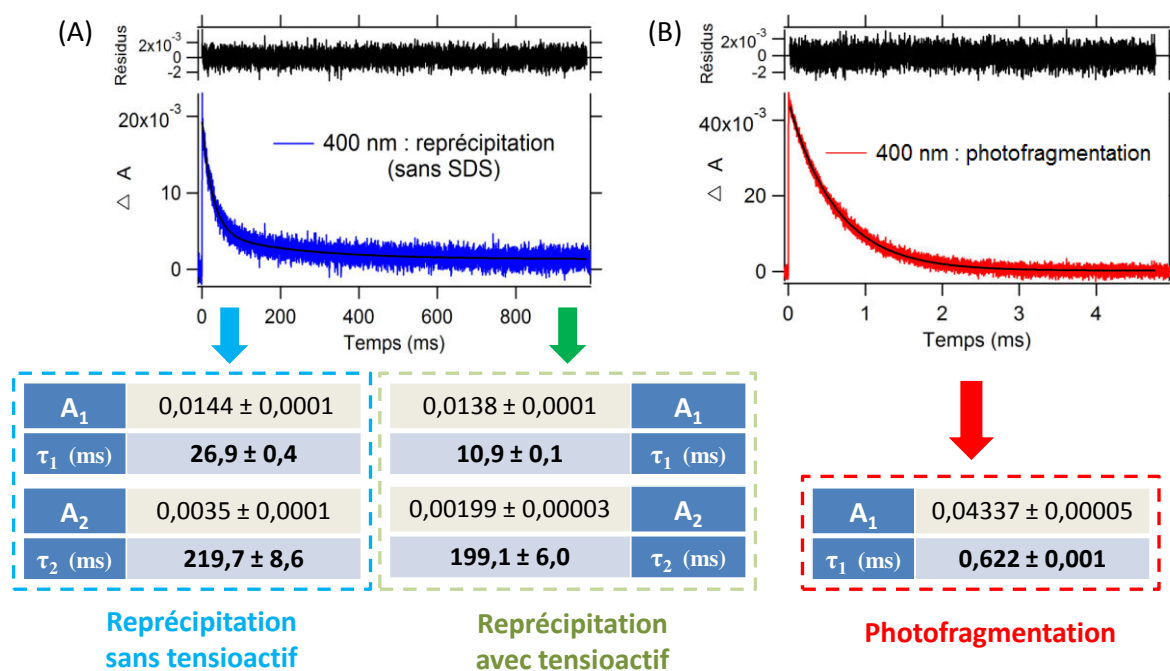


Figure 4-13 : Etude de la cinétique à 400 nm des nanoparticules de TMDPI issues de la reprécipitation (A) et par photofragmentation (B), les tableaux présentent les ajustements réalisés par une somme de fonctions exponentielles.

Le premier constat est que la cinétique de retour thermique des particules synthétisées par photofragmentation est plus rapide que pour la méthode par reprecipitation. Un facteur mille est observé. Par ailleurs, un seul temps caractéristique est nécessaire pour ajuster cette cinétique (**Figure 4-13_B**) tandis que deux temps sont requis pour décrire la variation temporelle des nanoparticules fabriquées par reprecipitation (**Figure 4-13_A**). On note également une accélération de la cinétique de retour en présence de tensioactif.

Il apparaît donc que les particules synthétisées par photofragmentation présentent un retour thermique plus rapide à l'état solide, ce qui est tout à fait remarquable pour les photochromes organiques de type T. Pour mieux comprendre ce phénomène, la caractérisation de la cinétique de retour thermique observée pour la poudre polycristalline a été réalisée.

4.2.3 Retour thermique de la poudre polycristalline

Les échantillons solides ont été préparés dans une matrice de NaCl puis dégazés sous argon selon la procédure détaillée en **Annexe 1**. Deux échantillons solides ont été étudiés, la poudre de synthèse et la poudre polycristalline obtenue après recristallisation. Les spectres obtenus par spectroscopie de réflexion diffuse stationnaire pour les deux échantillons considérés sont présentés **Figure 4-14** en unités Kubelka-Munk (voir Eq. (3) pour rappel).

$$(3) \quad \frac{K}{S} = \frac{\left(1 - \frac{R}{R_0}\right)^2}{\left(\frac{2R}{R_0}\right)}$$

Les facteurs K et S correspondent aux coefficients d'absorption et de diffusion. Les paramètres R_0 et R sont quant à eux associés aux spectres de référence (matrice seule) et de l'échantillon.

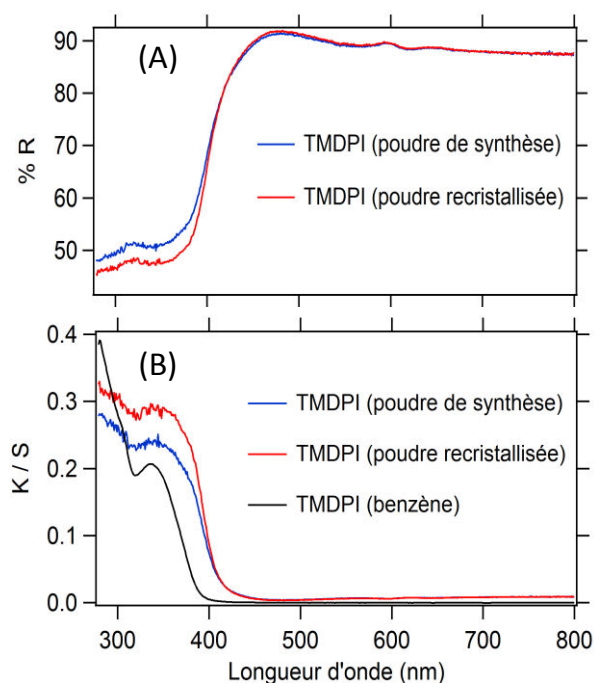


Figure 4-14 : Spectres de réflexion diffuse des différentes poudres de TMDPI obtenus respectivement avant (A – B) et après (C – D) correction de Kubelka-Munk (K/S) – les spectres en solution sont représentés à titre indicatif.

En comparaison avec les études en solution (benzène), les spectres de la poudre présentent un léger déplacement bathochrome du maximum et un élargissement de bande que l'on interprète par l'existence de plusieurs géométries pour le dimère. On notera que les spectres obtenus pour la poudre de synthèse et pour la poudre recristallisée donnent le même résultat. Dans ces conditions, seul le cas de la poudre de synthèse sera considéré par la suite.

L'étude de la cinétique de retour thermique pour la poudre a nécessité d'utiliser un montage de réflexion diffuse transitoire nanoseconde (**Annexe 1**). La **Figure 4-15** présente le spectre transitoire (normalisés à 640 nm) de la molécule **TMDPI** sous forme de poudre de synthèse 45 μ s après excitation à 355 nm. Pour comparaison, le spectre correspondant à la molécule diluée dans le benzène est également représenté.

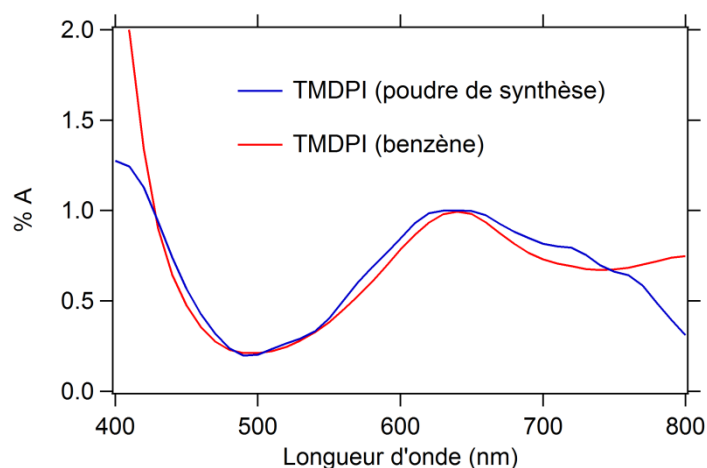


Figure 4-15 : Spectres d'absorption et de réflexion diffuse transitoire nanoseconde (normalisés à 640 nm) de la molécule TMDPI diluée dans le benzène et sous forme de poudre de synthèse juste après excitation ($t = 45 \mu s$).

Le spectre du biradical est identique pour la poudre et dans le benzène. La bande d'absorption observée à 640 nm est commune aux deux spectres et ne présente pas de changement de maximum au cours du déclin. En ce qui concerne la cinétique de retour thermique (voir **Figure 4-16**), un déclin mono-exponentiel avec un temps caractéristique de 300 ms a été trouvé en solution. A l'inverse, un déclin multi-exponentiel est observé pour le biradical à l'état solide ce qui est souvent le cas dû à l'inhomogénéité de l'échantillon.

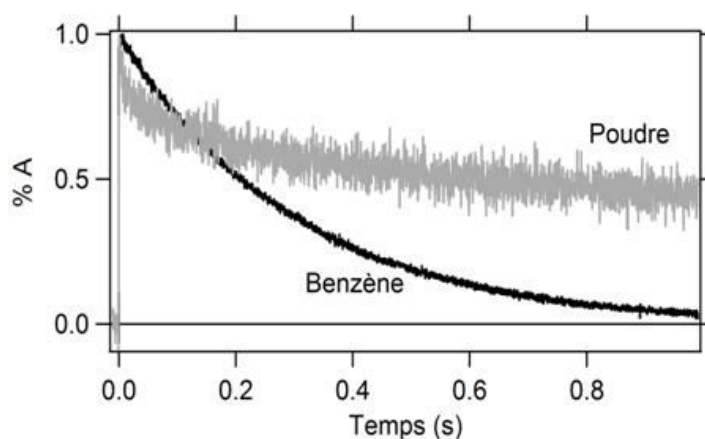


Figure 4-16 : Comparaison des profils temporels normalisés pour TMDPI dans le benzène (trait noir) et à l'état de poudre de synthèse (trait grisé)

Comme dans le cas des nanoparticules obtenues par reprecipitation, deux constantes de temps sont extraites pour le retour thermique du biradical pour la poudre : *i*) une composante courte de quelques dizaines de millisecondes et *ii*) une composante longue de quelques centaines de millisecondes. A $t = 1$ s, on remarque que le retour thermique n'est

pas total mais présente un décalage (« *offset* ») que l'on assigne à des mono-radicaux qui sont piégés dans la matrice cristalline (le retour de ces radicaux peut prendre quelques dizaines de minutes). Compte tenu des profils temporels, un ajustement numérique par une somme de deux fonctions exponentielles de temps caractéristiques τ_1 et τ_2 est requis. L'influence de la fluence du laser de pompe sur les profils temporels et sur la variation d'absorbance a été étudiée pour vérifier que l'on était bien dans un régime linéaire. La **Figure 4-17_A** présente les résultats obtenus dans une situation particulière. L'évolution de l'intensité (à $t = 0$ et $t = 1$ s) en fonction de l'énergie laser est représentée **Figure 4-17_B**. Les résultats de l'ensemble des ajustements réalisés aux différentes fluences (à température ambiante) sont résumés **Tableau 4-6**.

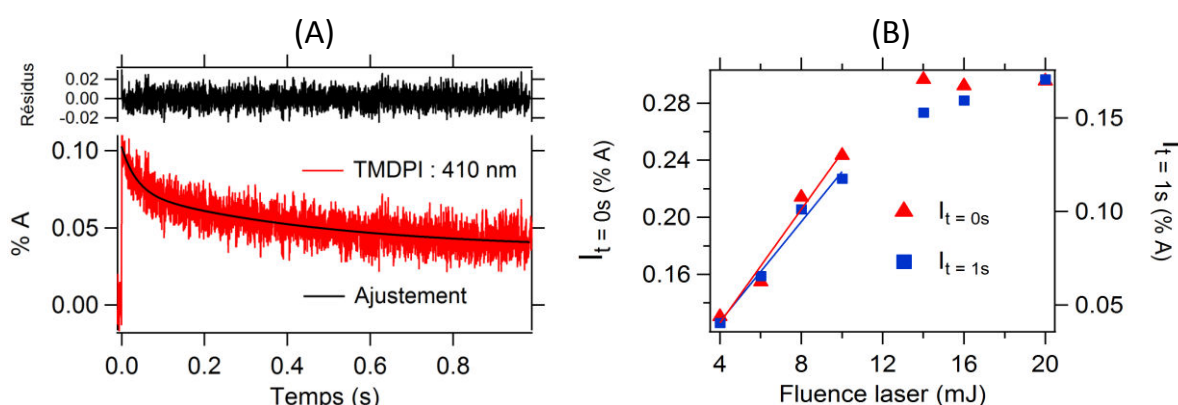


Figure 4-17 : (A) Exemple d'ajustement de cinétique par une somme de deux exponentielles et (B) variation d'intensités maximale ($I_{t=0s}$) et minimales ($I_{t=1s}$) de la cinétique à 410 nm en fonction de l'énergie de l'impulsion laser, le régime linéaire est représenté par les lignes continues

Energie du laser de pompe				
	4 mJ	6 mJ	8 mJ	10 mJ
A_1	0,029 ± 0,001	0,030 ± 0,001	0,033 ± 0,001	0,037 ± 0,002
τ_1 (ms)	35,9 ± 2,6	41,8 ± 3,3	33,3 ± 2,3	39,6 ± 3,2
A_2	0,0375 ± 0,0005	0,0500 ± 0,0006	0,0666 ± 0,0006	0,0685 ± 0,0008
τ_2 (ms)	486,2 ± 31,4	467,2 ± 27,1	480,1 ± 19,1	500,0 ± 28,5
	14 mJ	16 mJ	20 mJ	Benzène
A_1	0,031 ± 0,002	0,034 ± 0,002	0,037 ± 0,001	
τ_1 (ms)	35,6 ± 4,9	32,7 ± 4,4	32,7 ± 2,1	
A_2	0,091 ± 0,001	0,089 ± 0,001	0,0874 ± 0,0008	
τ_2 (ms)	559,5 ± 36,8	513,0 ± 25,2	538,7 ± 20,3	
				$A_1 = 0,9624 \pm 0,0006$
				$\tau_{(ms)} = 303,2 \pm 0,6$

Tableau 4-6 : Ajustements numériques des cinétiques de TMDPI mesurées pour différentes fluences du laser de pompe en comparaison avec le temps de vie mesuré en solution dans le benzène.

Ces résultats montrent que les nanoparticules synthétisées par reprécipitation et la poudre se comportent de façon similaire. Un temps caractéristique τ_1 est plus rapide qu'en solution, tandis que le temps τ_2 est similaire ou légèrement plus long qu'en solution dans le benzène. Ces deux temps ne changent pas lorsque l'intensité du laser de pompe varie et on n'observe aucun phénomène coopératif. Si l'on considère que τ_1 et τ_2 caractérisent la présence de deux populations de biradicaux au sein de la poudre, l'augmentation du facteur pré-exponentiel de la contribution τ_2 aux fortes fluences suggère une augmentation de la quantité de biradicaux possédant un retour thermique lent (60% pour une fluence de 6 mJ.cm²). Dans le cas des nanoparticules synthétisées par reprécipitation, c'est la contribution possédant un retour thermique rapide (facteur pré-exponentiel de la contribution τ_1) qui est prédominante (80 % pour les nanoparticules sans tensioactif). Cela nous amène à assigner les deux populations à des molécules en surface d'une part (temps plus court, molécules flexibles et influencées par l'environnement sachant qu'un milieu polaire accélère le retour thermique, **Chapitre 3**) et à des molécules contenues au cœur des polycristaux, d'autre part. En effet, pour la poudre polycristalline le nombre de chromophores excités au cœur de l'échantillon varie en fonction de l'énergie laser en raison d'une pénétration accrue de la lumière tandis que les nanoparticules ont essentiellement une réponse de surface. Enfin, le spectre du biradical étant similaire en solution et pour la poudre polycristalline, cela tend à supposer que les molécules interagissent faiblement et ont un volume libre assez grand. Ce dernier est susceptible de permettre la formation d'un biradical de géométrie identique (angle entre les 2 imidazoles) avec un retour thermique similaire à celui observé en solution.

4.2.4 Estimation du rendement quantique de photo-conversion des nanoparticules

Lors du chapitre précédent, nous avons montré par des mesures d'absorption transitoire femtoseconde infrarouge qu'un rendement quantique proche de l'unité pouvait être considéré pour les HABIs pontés. Bien que plus complexe à déterminer pour les nanoparticules synthétisées par photofragmentation, le rendement quantique peut toutefois être estimé moyennant quelques approximations. Dans ce but, nous avons ajusté l'absorbance d'une solution de **TMDPI** dans l'acétonitrile (cuve de 1 cm de chemin optique) afin d'obtenir une valeur semblable à celle mesurée à 355 nm pour les nanoparticules. Dans ces conditions, le rendement quantique peut être directement déterminé par le rapport entre la variation d'absorbance mesurée juste après excitation pour les nanoparticules en solution colloïdale et celle obtenue dans l'acétonitrile. Pour cette étude, le rendement a été évalué à 400 et 640 nm afin d'obtenir un rendement quantique moyen. Les déclinés mesurés aux deux longueurs d'onde sont présentés **Figure 4-18**.

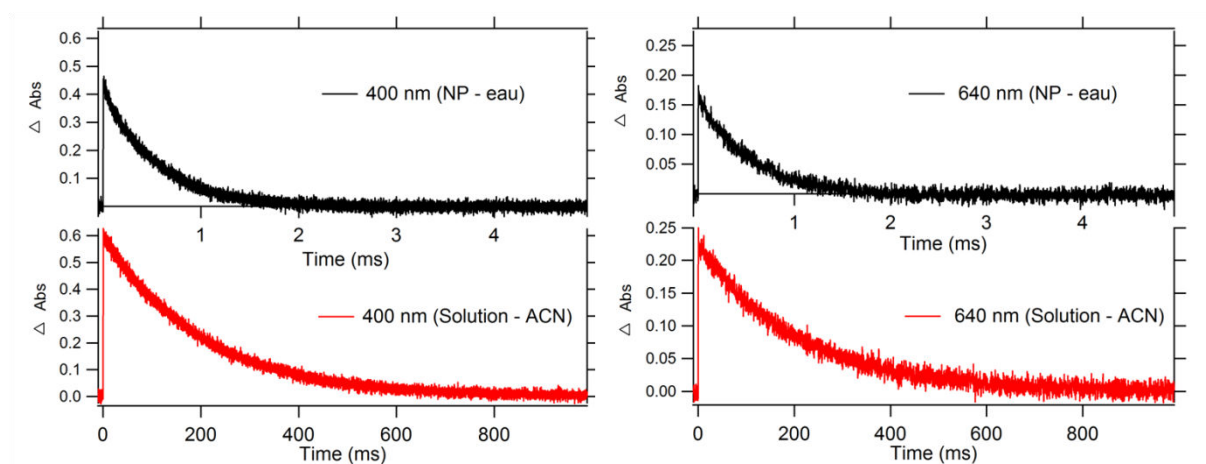


Figure 4-18 : Cinétiques de TMDPI à 400 et 640 nm obtenues après une excitation à 355 nm (4.6 mJ.cm^{-2}) dans les nanoparticules synthétisées par photofragmentation et en solution dans l'acétonitrile.

Sur la base des cinétiques mesurées, le rendement quantique de photo-conversion peut être estimé autour de 74 % ce qui reste particulièrement intéressant d'un point de vue applicatif. Cette valeur indique toutefois la présence d'autres voies de désexcitation possibles avant la formation du biradical relaxé.

4.2.5 Bilan

Pour interpréter les résultats obtenus, il est nécessaire de rappeler que la recombinaison du biradical en solution repose sur un changement de géométrie. Celui-ci impose l'augmentation de la distance $\text{Im1} - \text{Im2}$ et est suivi par une rotation pour reformer le dimère initial. Nous rappelons également que le spectre d'absorption dans le domaine visible et proche infrarouge est sensible d'une part à la distance et d'autre part à l'angle formé entre ces deux imidazoles.

Ainsi, pour les nanoparticules synthétisées par reprecipitation, nous avons pu observer des propriétés similaires (surface / volume, absence d'interactions intermoléculaires et d'effets coopératifs) à celles observées pour la poudre. A ce titre, le retour thermique est plus rapide pour les molécules en surface (dizaine de millisecondes), et plus lent pour les molécules de cœur (centaine de millisecondes, identique à la solution) ce qui s'explique par un volume libre important. Ceci est cohérent avec les spectres des biradicaux, identiques en solution et pour la poudre polycristalline, ce qui tend à dire que le volume libre est similaire dans les deux cas. Celui-ci permet la rotation des deux groupements imidazoles (**Chapitre 3**) et l'obtention d'une géométrie similaire (distance et orientation entre les radicaux Im1 et Im2 d'une même molécule de **TMDPI**).

En comparaison, des propriétés plus spécifiques ont été obtenues pour les nanoparticules synthétisées par photofragmentation. Un temps de retour thermique en deux étapes, accéléré par rapport à la solution (passage d'une centaine de millisecondes à une centaine de microseconde) a permis de mettre en évidence deux biradicaux possédant des géométries différentes (absorbance à 640 nm et 740 nm). La première étape est réalisée en quelque dizaines de microseconde et dépend notamment de la quantité de molécules photo-converties en biradical (effet coopératif). En effet, un retour thermique plus rapide peut être obtenu lorsque la totalité des molécules au sein des nanoparticules a été convertie. Dans une seconde étape, le dimère initial est reformé en quelques centaines de microseconde. Cette transition est caractérisée par une entropie d'activation quasi nulle que nous interprétons par le fait que le biradical a déjà une géométrie adéquate pour la formation de la liaison C—N (la distance et l'angle entre les 2 groupement imidazoles).

La principale différence par rapport à l'approche par reprecipitation est que la réaction photochrome peut avoir lieu conjointement à la formation des nanoparticules lors de la photofragmentation. Ainsi, l'absorption de l'impulsion laser conduit à des nanoparticules de biradicaux qui s'agencent avec une géométrie bien spécifique. Celle-ci est caractérisée par un volume libre plus faible (les molécules étant en conformation quasi-parallèle) que pour le dimère ce qui favorise un confinement des molécules comme dans un mono-cristal. A l'inverse, le mécanisme de nucléation – croissance de la reprecipitation ne permet pas d'induire une géométrie préférentielle du dimère et présente un volume libre important similaire à celui observé pour la poudre polycristalline et la solution.

Du fait d'un volume libre plus faible et d'interactions intermoléculaires plus fortes (structure de type monocristal), les propriétés spécifiques des nanoparticules synthétisées par photofragmentation peuvent être attribuées à une rotation partielle (limitée) des groupements imidazoles lors de la formation du biradical. Cette interprétation est en accord avec une entropie d'activation négative, proche de zéro, car le changement de géométrie demandé est plus faible qu'en solution. Quant à l'effet coopératif, il peut s'expliquer par le fait que la formation des biradicaux sous éclaircissement permet d'augmenter légèrement le volume libre autour d'une molécule et d'accélérer le passage à une géométrie optimale pour le retour thermique.

Sur la base des remarques précédentes, nous proposons le modèle photochimique présenté **Figure 4-19** pour décrire la dynamique réactionnelle du retour thermique de nanoparticules de **TMDPI** en milieu aqueux.

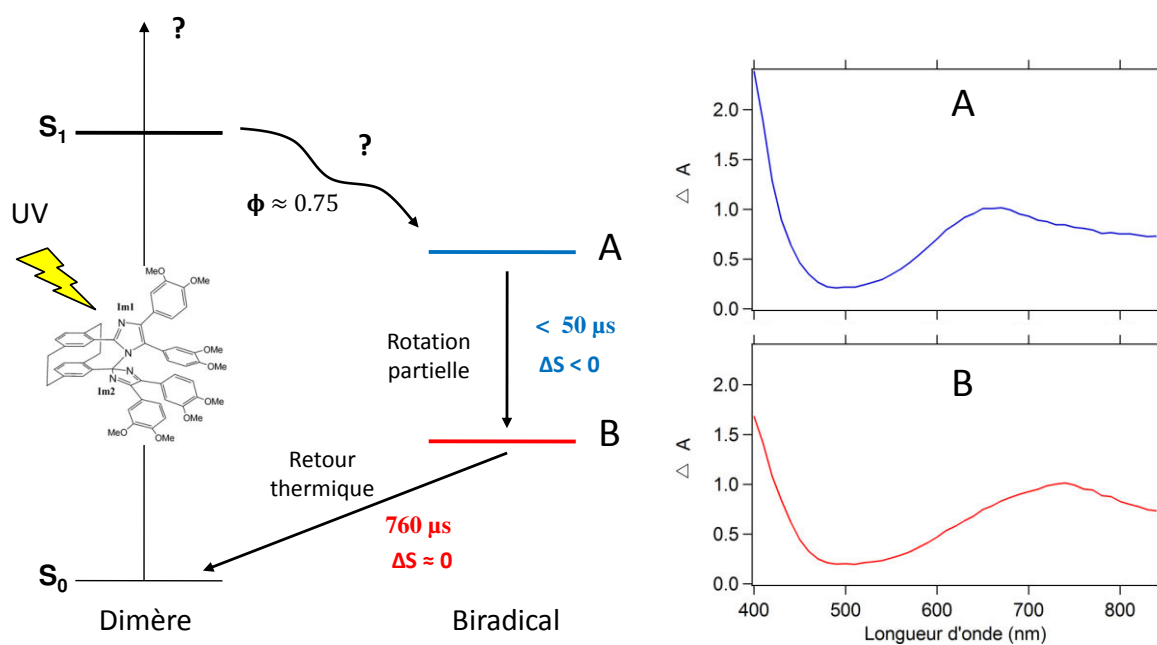


Figure 4-19 : Mécanisme réactionnel décrivant le processus de retour thermique pour les nanoparticules de TMDPI synthétisées par photofragmentation.

4.3 Etude de la dynamique de formation des biradicaux de nanoparticules à bases d'HABIs pontés

4.3.1 Evolution des spectres d'absorption transitoire femtoseconde

La concentration des nanoparticules de **TMDPI** synthétisées par reprécipitation étant trop faible, seul l'échantillon obtenu par photofragmentation a été étudié par spectroscopie d'absorption transitoire UV – Visible – PIR femtoseconde après une excitation à 355 nm (300 nJ / impulsion). Les données ont été enregistrées sur une fenêtre spectrale allant de 380 à 900 nm pour une gamme temporelle comprise entre -5 ps et 1 ns avec une réponse instrumentale de 40 fs. Les données spectrocinétiques obtenues sont présentées **Figure 4-20**. Les spectres pour les temps inférieurs à 0,2 ps sont perturbés par la réponse du solvant (Raman stimulé avec des bandes fines négatives en dessous de 450 nm et absorption bi-photonique avec la bande d'absorption positive au-dessus de 800 nm).

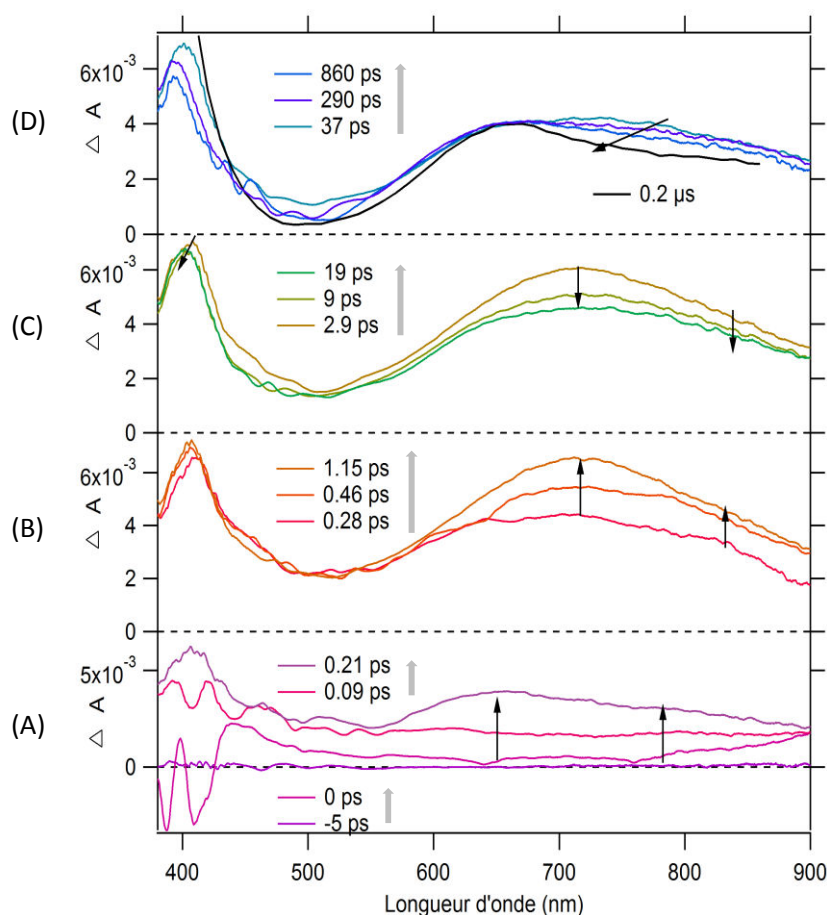


Figure 4-20 : Evolution des spectres d'absorption transitoires femtoseconde des nanoparticules de TMDPI synthétisées par photofragmentation excitées à 355 nm entre (A) -5 et 0.19 ps, (B) 0.21 et 1.15 ps, (C) 2.9 et 19 ps et (D) 39 ps et 1.6 ns – le signal à 0.2 μ s correspondant au spectre déterminé par absorption transitoire nanoseconde.

L'évolution des variations d'absorbance observées après excitation peut être décomposée en quatre étapes :

(1) Tout d'abord, entre 0 et 200 fs, on observe la formation instantanée de deux larges bandes d'absorption positives. La première est observable entre 380 et 500 nm avec un maximum à 400 nm, la seconde entre 500 et 900 nm avec un maximum à 650 nm (**Figure 4-20_A**).

(2) Puis entre 200 fs et 1 ps, la première bande entre 380 et 500 nm diminue légèrement, s'affine et un déplacement bathochrome de son maximum est observé tandis que la deuxième bande entre 500 et 900 nm continue d'augmenter avec un maximum à 650 nm évoluant vers une bande centrée à 720 nm (**Figure 4-20_B**).

(3) Une diminution de l'ensemble des bandes d'absorption positives est observée entre 1 et 20 ps ; elle s'accompagne d'un léger déplacement hypsochrome du maximum de la bande entre 380 et 500 nm (**Figure 4-20_C**).

(4) Enfin une diminution très lente (1 ns) du signal au delà de 700 nm est observé. Cette évolution est similaire à celles typiquement observées pour des phénomènes de relaxation vibrationnelle (voir **Chapitre 2**). Le spectre transitoire à 1 ns présente un maximum à 640 nm et correspond au spectre obtenu par spectroscopie d'absorption transitoire nanoseconde juste après excitation (**Figure 4-20_D**).

4.3.2 Etude cinétique des signaux d'absorption transitoire femtoseconde

Pour déterminer précisément les constantes cinétiques des quatre différentes étapes, nous avons tout d'abord étudié la dépendance temporelle des signaux d'absorption transitoire à deux longueurs d'onde (410 et 750nm) où les principales variations d'intensités spectrales sont observées. Les cinétiques ont été ajustées par une somme de trois fonctions exponentielles prenant en compte la réponse instrumentale de 40 fs. En effet, la première étape d'apparition des deux bandes larges d'absorption positive (0-200 fs) n'a pu être ajustée car elle possède une constante cinétique de même ordre de grandeur ou inférieure à la réponse instrumentale. De plus, la contribution du solvant perturbe fortement le signal. Nous avons vérifié que l'ajout d'une fonction exponentielle à ce modèle ne contribue pas à l'amélioration de la résolution.

La **Figure 4-21** présente les ajustements obtenus pour ces deux cinétiques. Les résultats numériques sont reportés dans le **Tableau 4-7**.

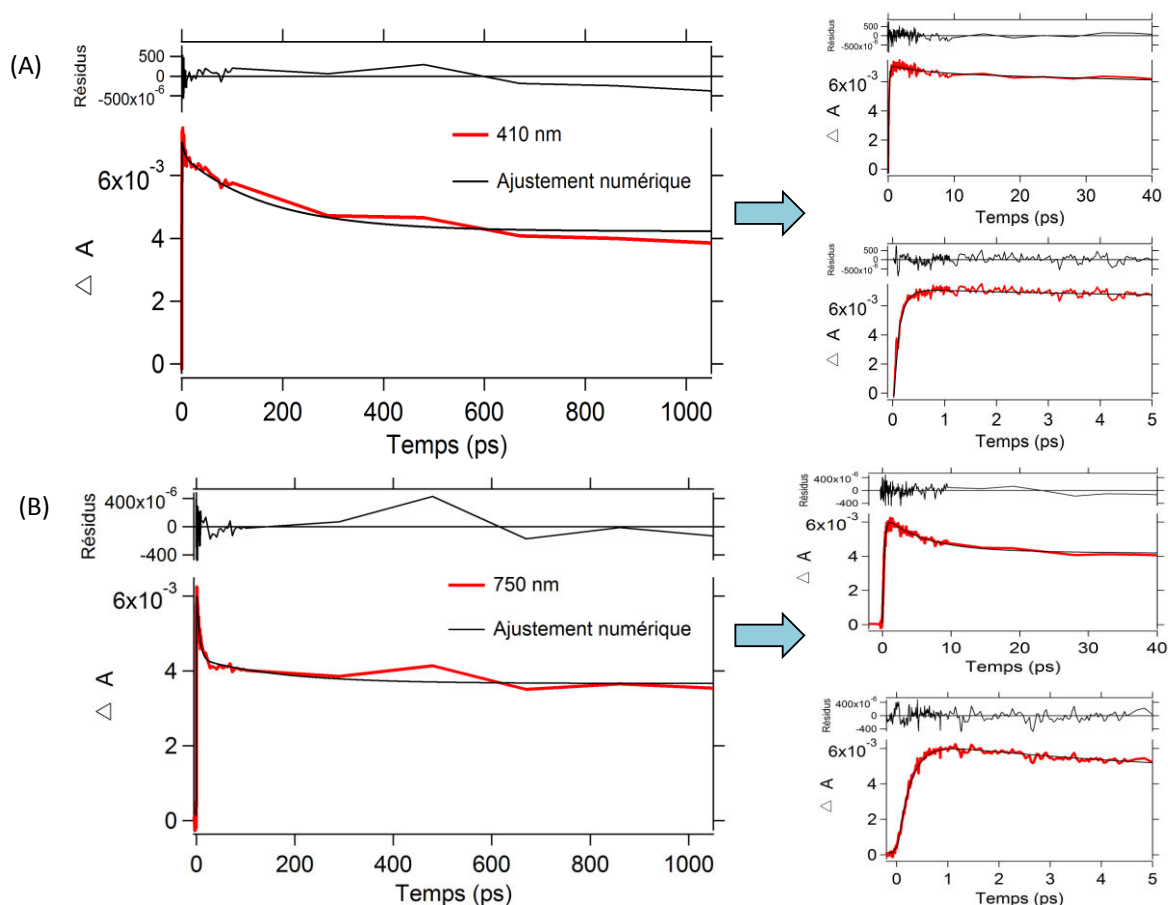


Figure 4-21 : Ajustements des cinétiques à 410 (A) et 750nm (B) par une somme de trois exponentielles convoluées par une gaussienne (40 fs – FWHM) et visualisation de l'ajustement pour différentes fenêtres temporelles.

	650 nm	750 nm
TMDPI ACN	$A_1 = -0,003 \pm 0,002$	$A_1 = -0,003 \pm 0,001$
	$\tau_1 = 0,056 \pm 0,005$ ps	$\tau_1 = 0,026 \pm 0,006$ ps
	$A_2 = -0,00078 \pm 0,00008$	$A_2 = -0,00005 \pm 0,00004$
	$\tau_2 = 2,7 \pm 0,5$ ps	$\tau_2 = 1,2 \pm 2,2$ ps
	$A_3 = -0,00248 \pm 0,00008$	$A_3 = -0,0023 \pm 0,0002$
	$\tau_3 = 44,2 \pm 5,8$ ps	$\tau_3 = 43,9 \pm 9,2$ ps
TMDPI Nanoparticules	$A_1 = -0,0056 \pm 0,0004$	$A_1 = -0,006 \pm 0,004$
	$\tau_1 = 0,130 \pm 0,005$ ps	$\tau_1 = 0,254 \pm 0,005$ ps
	$A_2 = 0,00053 \pm 0,00007$	$A_2 = 0,00210 \pm 0,00008$
	$\tau_2 = 4,9 \pm 1,5$ ps	$\tau_2 = 5,8 \pm 0,3$ ps
	$A_3 = 0,0024 \pm 0,0001$	$A_3 = 0,0007 \pm 0,0001$
	$\tau_3 = 170$ ps (fixé)	$\tau_3 = 170$ ps (fixé)
χ^2	$1,70 \cdot 10^{-5}$	$8,86 \cdot 10^{-5}$

Tableau 4-7 : Comparaison des temps caractéristiques obtenus pour l'ajustement de la cinétique de TMDPI à 650 et 750nm dans le benzène et dans les nanoparticules.

Ainsi, trois temps caractéristiques peuvent être dégagés : *i)* une composante sub-picoseconde d'environ 250 fs associée à un temps de montée, *ii)* une composante d'environ 5 ps caractéristique d'un temps de décroissance du signal, et *iii)* une deuxième composante de décroissance d'environ 200 ps. La composante longue n'a pu être déterminée précisément en raison du faible signal sur bruit et de la non linéarité du processus (relaxation vibrationnelle). Une valeur supérieure de 170 ps a toutefois pu être estimée pour cette constante en essayant différentes valeurs. Compte tenu de la complexité des données (faible rapport signal sur bruit et nombre de points limité pour décrire la relaxation vibrationnelle au temps long), l'analyse des données spectrocinétiques par les modèles HS-MCR à contrainte partielle n'a pu être mise en œuvre. Dans ce cadre, l'étude des cinétiques par analyse globale a donc été privilégiée. Les cinétiques ont été ajustées tous les 10 nm sur l'intervalle 380 – 900 nm. Chaque cinétique a été moyennée sur ± 3 nm. L'ensemble des profils obtenus ont été modélisés par une somme de trois fonctions exponentielles prenant en compte la réponse instrumentale. La

Figure 4-22 représente quelques cinétiques qui ont été modélisées ainsi que les coefficients pré-exponentiels associés. Afin de simplifier la représentation, seul l'ajustement sur les 50 premières picosecondes après excitation sont représentées. L'ajustement réalisé est caractérisé par un χ^2 de 4.10^{-4} pour lesquels des résidus homogènes (non présentés ici) ont été obtenus.

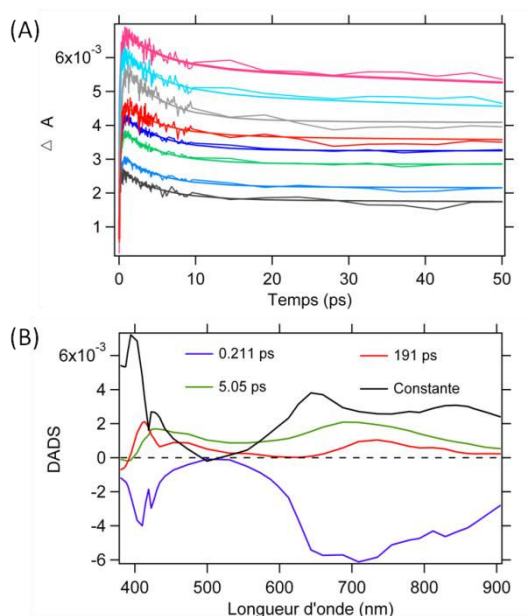


Figure 4-22 : Analyse globale des cinétiques des nanoparticules de TMDPI dans l'intervalle 380–900nm. (A) Ajustement (trais continus) aux données expérimentales (trais discontinus) et (B) coefficients pré-exponentiels (DADS) associés aux trois temps caractéristiques.

La composante sub-picoseconde déterminée à $0,211 \pm 0,002$ ps est associée à un temps de montée du signal pour l'ensemble de la gamme spectrale compte tenu des valeurs négatives prises par les coefficients pré-exponentiels (DADS). Ce temps court est caractérisé par deux bandes, une bande entre 380 et 500 nm et une deuxième large bande entre 500 et 900 nm centrée à 700 nm. Cette contribution contient à la fois la montée instantanée du signal avec une bande large entre 500 et 900 nm (maximum à 650 nm) et la contribution du solvant (**Figure 4-20_A**), ainsi que la deuxième étape (**Figure 4-20_B**) avec la structuration de la bande et un maximum qui se déplace à 720 nm. Le DADS pour la composante à $5,05 \pm 0,09$ ps représente une décroissance du maximum à 700 nm et finalement le dernier DADS est associé à un temps de 191 ± 10 ps et correspond au déclin du signal au-dessus de 700 nm.

4.3.3 Conclusion sur la photodynamique de la formation des biradicaux de nanoparticules organiques de TMDPI

Dans le cas de la molécule **TMDPI** dissoute dans l'acétonitrile, nous avons rapporté un processus photodynamique en trois étapes (**Chapitre 3**). Nous avons vu qu'après excitation à 355 nm une bande large centrée à 680 nm se structure en une bande avec deux maxima à 640 et 810 nm en 60 fs. Ce processus a été attribué à la formation du biradical après la rupture homolytique. Il s'accompagne d'une réorganisation électronique (passage de deux imidazoles à 4 et 6 électrons π à deux imidazoles à 5 électrons π) et d'une augmentation de la distance entre les deux imidazoles. Ce processus est suivi d'une rotation des groupements imidazoles (qui sont quasi-perpendiculaires dans la forme dimère) en 2,5 ps avec un déplacement du maximum à 640 nm. Finalement, on observe une relaxation vibrationnelle et une diminution de la distance entre les deux groupements imidazoles caractérisée par un déplacement du maximum à 810 nm, en quelques 20 ps.

Pour les nanoparticules, on observe aussi 3 étapes (211 fs, 5,05 ps et 190 ps) même si les maxima des bandes pour chaque étape sont différents. Cela peut être interprété comme étant lié à une géométrie et à des distances différentes entre les deux imidazoles pour les nanoparticules. On rappelle ici que la bande à 600 nm est sensible à l'angle de rotation entre les 2 imidazoles et le cycle paracyclophane et que la bande à 850 nm est sensible à la distance entre les 2 imidazoles (**Chapitre 3**).

Les principales variations spectrocinétiques observées en solution dans l'acétonitrile et dans les nanoparticules sous excitation à 355 nm pour des délais de pompe-sonde représentatifs des 3 étapes sont résumées dans la **Figure 4-23** ci-dessous.

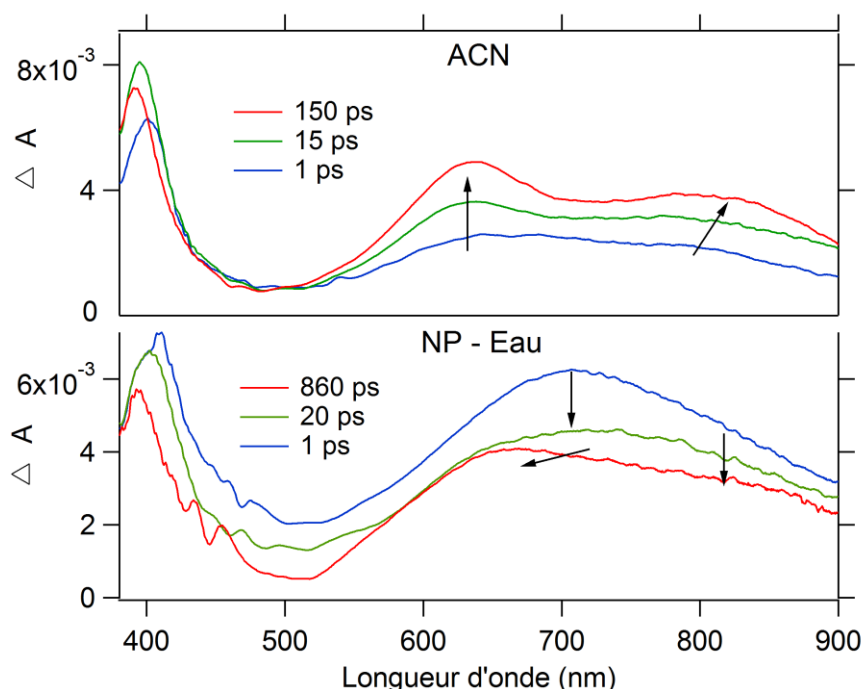


Figure 4-23 : Spectres d'absorption transitoire femtoseconde du composé TMDPI excité à 355 nm en solution dans l'acétonitrile et dans les nanoparticules en solution aqueuse.

La première étape est légèrement plus lente pour les nanoparticules. Cela peut être attribué à la rigidité de la structure ainsi qu'à la réduction du volume libre. On peut également mentionner les interactions intermoléculaires entre les molécules au sein des nanoparticules synthétisées par photofragmentation. Après la rupture homolytique, le temps mis pour que la distance entre les deux imidazoles augmente est donc plus important. Cette étape se traduit par le passage d'une bande large avec un maximum à 640 nm juste après excitation à une bande large centrée à 720 nm, transition observée avec un temps caractéristique de 210 fs. On peut alors comprendre pourquoi le rendement quantique de formation du biradical finale est plus faible dans les nanoparticules (75% au lieu de 100% en solution), un temps plus long favorisant une recombinaison très rapide vers le dimère.

La deuxième étape (rotation) caractérisée par un temps de 5,05 ps au lieu de 2,7 ps est également plus lente dans les nanoparticules qu'en solution. Cette augmentation faible s'explique par la rigidité de l'environnement et une rotation des groupements imidazoles plus faible au sein des nanoparticules par rapport à la solution. Cette faible rotation explique aussi l'absence de déplacement spectral pour la bande à 720 nm (observée en solution) pour laquelle seule une diminution d'intensité est observée.

Enfin, la troisième étape est une relaxation vibrationnelle lente au sein des nanoparticules. On retrouve ce type d'évolution dans les matériaux solides associées à une délocalisation de l'énergie sur tout le cristal.

Sur la base de ces différents résultats, le mécanisme suivant, présenté **Figure 4-24**, peut être proposé pour la description de la dynamique réactionnelle des nanoparticules de **TMDPI** après une excitation à 355 nm. Le schéma déterminé en solution dans le **Chapitre 3** est indiqué pour comparaison.

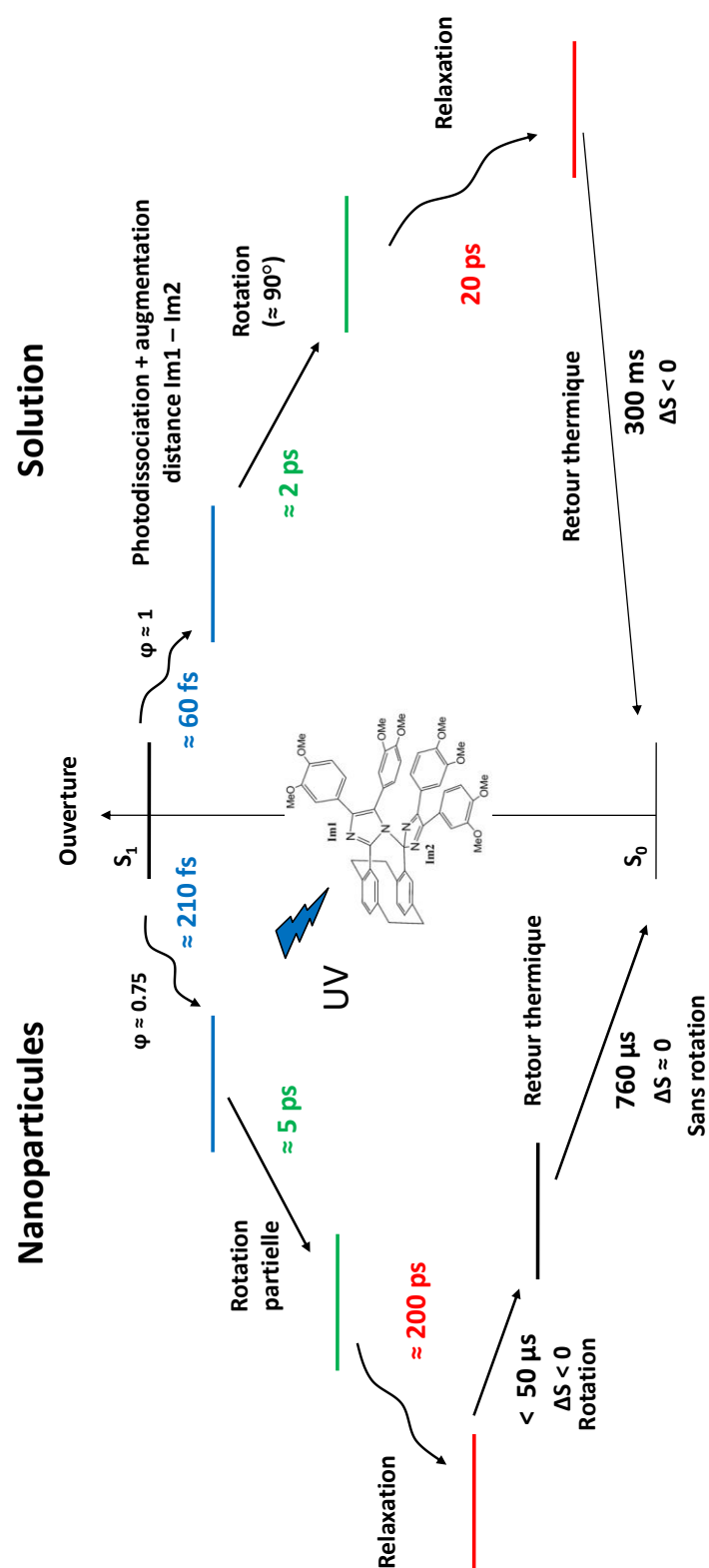


Figure 4-24 : Mécanisme réactionnel décrivant la photodynamique complète des nanoparticules de TMDPI synthétisées par photofragmentation après une excitation à 355 nm. Le mécanisme de TMDPI diluée en solution est donné pour comparaison.

Références

- [1] J. Piard, R. Metivier, M. Giraud, A. Leautic, P. Yu, K. Nakatani, *Photoswitching in diarylethene nanoparticles, a trade-off between bulk solid and solution: towards balanced photochromic and fluorescent properties*, New Journal of Chemistry, 2009, 33, 6, 1420-1426.
- [2] T. Asahi, T. Sugiyama, H. Masuhara, *Laser Fabrication and Spectroscopy of Organic Nanoparticles*, Accounts of Chemical Research, 2008, 41, 12, 1790-1798.

Conclusion générale

L'objectif de ce travail de thèse était dans un premier temps la compréhension du mécanisme photochrome des HABIs pontés en solution. L'approche spectroscopique a été privilégiée, couplée aux méthodes multivariées d'analyse pour la résolution des données spectrocinétiques et aux calculs théoriques pour l'interprétation. Les résultats obtenus ont permis ensuite d'envisager la synthèse et la caractérisation de nanoparticules organiques d'HABIs pontés, nouveau matériau photochrome de type T possédant un retour thermique rapide de quelques dizaines de milliseconde pour des applications en imagerie dynamique.

Pour répondre au premier objectif, nous nous sommes intéressés à l'étude de la photodynamique de deux dérivés d'HABIs pontés (**DPI** / **TMDPI**). L'objectif principal consistait à caractériser la dynamique ultrarapide du biradical en solution, de sa génération instantanée jusqu'à l'apparition de sa forme stable après formation d'un équilibre thermodynamique avec le solvant, et, enfin, son retour vers la forme dimère par recombinaison activée thermiquement. Nous nous sommes plus particulièrement penchés sur l'étude de la photodissociation et de l'interaction radical – radical à l'échelle femtoseconde – picoseconde, ce phénomène étant très peu décrit dans la littérature pour les molécules organiques. Dans ce but, nous avons mené plusieurs études par spectroscopie d'absorption stationnaire et d'absorption transitoire (nano et femtoseconde) dans les domaines UV – visible – IR. Les données spectrocinétiques issues des études femtosecondes ont fait l'objet d'une analyse multivariée en s'appuyant sur des approches ad hoc développés au **Chapitre 2**. Les principaux résultats obtenus ont été interprétés en s'appuyant sur des calculs de chimie théorique. Nous avons ainsi pu identifier plusieurs processus :

- 1) Une photodissociation instantanée du dimère sous éclaircissement suivie par une augmentation de la distance $l_{m1} - l_{m2}$ en moins de 200 fs. Un rendement quantique de photo-conversion proche de l'unité a pu être déterminé pour cette première étape ;

- 2) Une rotation des groupements imidazoles (conformation quasi parallèle) en environ 2 ps;
- 3) Une relaxation vibrationnelle caractérisé par une diminution de la distance Im1 – Im2 et comprise entre 10 et 20 ps pour former le biradical stable.

Sur la base de ces observations, un modèle cinétique séquentiel d'ordre un, globalement similaire pour **DPI** et **TMPDI**, a pu être proposé pour décrire la dynamique réactionnelle des HABIs pontés sous irradiation UV.

La synthèse de nanoparticules organiques d'environ 50 nm en solution colloïdale par reprécipitation ou par ablation laser du composé **TMDPI** a permis d'obtenir des résultats prometteurs. En particulier, un retour thermique bi-exponentiel a été observé pour les nanoparticules synthétisées par reprécipitation, avec des temps caractéristiques d'une dizaine et d'une centaine de millisecondes. La comparaison aux résultats obtenus pour la poudre polycristalline, et la considération de solvants de polarités différentes ont amené à associer ces deux temps aux molécules de surface, d'une part, et à celles de cœur, d'autre part. Pour ces dernières, l'agencement des molécules au sein des nanoparticules s'effectue sans ordre préférentiel comme dans le cas de la poudre polycristalline.

Pour les nanoparticules synthétisées par photofragmentation, un retour thermique accéléré d'un facteur mille par rapport à la molécule diluée en solution, une très bonne tenue au flux lumineux, une stabilité dans le temps, ainsi qu'un rendement quantique de photo-conversion proche de 75 %, ont pu être identifiés. A notre connaissance, la conservation des propriétés de retour thermique rapide à l'état solide et au sein de nanoparticules n'a jamais été observé jusqu'ici pour un photochrome de type T. Les temps caractéristiques mesurés pour le retour thermique pour les nanoparticules d'HABIS pontés sont même significativement plus courts. Ces propriétés photochromes remarquables ont été attribuées au processus de photofragmentation, induisant à la fois l'ablation de la matière et la formation de l'espèce radicalaire colorée. Dans ces conditions, un réarrangement préférentiel des molécules au sein des nanoparticules pour atteindre une structure de type monocristal a été supposé. Les mesures de la dynamique du biradical à l'échelle

femtoseconde – picoseconde suggèrent un modèle cinétique proche de celui déterminé en solution. En particulier, une photodissociation rapide en moins de 250 fs et un changement de conformation plus long d'environ 5 ps ont pu être obtenus. Ce dernier a été attribué à une rotation partielle des groupements imidazoles en raison de la géométrie contrainte de l'espèce biradicalaire - contrainte par les interactions intermoléculaires et l'agencement des molécules dans une orientation préférentielle au sein des nanoparticules. Comme en solution, un temps de relaxation long (200 ps contre 20 ps en solution) a été observé, correspondant à la formation du biradical stable. Concernant le retour thermique, un retour en deux étapes successives avec deux populations de biradicaux de géométries différentes a pu être identifié :

- 1) La première étape est caractérisée par un retour thermique rapide, en moins de 100 μ s, associé à un changement de géométrie ($\Delta S^\ddagger < 0$) et à l'existence d'un effet coopératif. Celui-ci est caractérisé par une accélération du retour thermique lorsque la quantité de molécules sous forme biradicalaire augmente. Nous avons interprété ce résultat par une augmentation du volume libre ce qui conduit à une rotation plus facile et donc plus rapide.
- 2) La seconde étape est caractérisée par un retour thermique en moins de 800 μ s, sans changement de géométrie ($\Delta S^\ddagger \approx 0$), la molécule ayant déjà une géométrie adéquate pour la recombinaison (distance $l_{m1} - l_{m2}$ et un angle entre les groupements imidazoles adéquats pour la recombinaison).

Les différents résultats indiquent donc que la synthèse de nanoparticules organiques par photofragmentation permet de conserver les propriétés photochromes des dérivés d'HABIs pontés à l'état solide tout en raccourcissant le temps de retour thermique. De plus, la connaissance du mécanisme de formation et de recombinaison du biradical devrait permettre le développement de nouveaux nanomatériaux à base de dérivés d'HABIs pontés pour des applications émergentes en imagerie de fluorescence haute résolution en biologie. Dans cet objectif, compte tenu de ces propriétés de fluorescence remarquables, le couplage HABI – fluorescéine (Mutoh *et al.*) apparaît comme un candidat de choix. Ces travaux ouvrent également une voie alternative au design par ingénierie moléculaire pour le contrôle du retour thermique de matériaux à base d'HABIs. En effet, les

nanoparticules organiques à base de **TMDPI** présentent des propriétés photochromes remarquables en solution aqueuse, et il serait intéressant d'envisager leur étude au sein d'une matrice polymère.

Il reste néanmoins quelques points qui nécessiteront d'être approfondis, en particulier en ce qui concerne la géométrie du biradical au sein des nanoparticules. Les propriétés photochromes ont été principalement attribuées à l'existence d'une géométrie et d'un ordre préférentiel spécifique de type monocristal des molécules de **TMDPI** dans les nanoparticules synthétisées par photofragmentation. Cette dernière hypothèse a été supposée par comparaison des propriétés obtenues pour la poudre polycristalline et les nanoparticules synthétisées par reprecipitation. Bien que cette hypothèse semble correspondre aux observations expérimentales, des mesures complémentaires pourraient être envisagées pour caractériser la structure cristalline des nanoparticules synthétisées par photofragmentation. Finalement, même si nous avons rencontré des difficultés lors de la synthèse des nanoparticules de **DPI** par photofragmentation laser à 266 nm, nous avons pu montrer lors d'expériences préliminaires que le temps de retour thermique était également accéléré. Cependant, il n'a pas été possible de comparer directement l'effet de la substitution sur les propriétés des nanoparticules et il semblerait intéressant d'étudier un autre HABI ponté que **TMPDI**, ainsi que des nanoparticules à base d'HABIs non pontés, pour généraliser les résultats obtenus.

Les travaux réalisés au cours de cette thèse ont été valorisés par un article scientifique de même que par de nombreuses communications orales ou par affiche dont la liste est donnée en **Annexe 5**. A ce jour, les publications décrivant les résultats obtenus pour la molécule diluée en solution (**Chapitre 3**) et sous forme de nanoparticules (**Chapitre 4**) sont en cours de rédaction.

Annexes

Annexe 1

Instrumentation et protocoles expérimentaux

Cette première annexe est dédiée à la présentation de l'ensemble des instruments et des méthodes expérimentales qui ont été mises en œuvre au cours de cette thèse. Nous détaillerons en particulier les techniques d'absorption transitoires UV – visible et infrarouge. A ce titre, un bref résumé des méthodes de corrections d'artefacts inhérents à ces différentes méthodes sera effectué. Finalement, les outils d'aide à la caractérisation des nanoparticules seront présentés de même que les protocoles liés à la préparation des échantillons.

5.1 Généralités

5.1.1 Solvants - réactifs

L'ensemble des solvants organiques utilisés dans le cadre des mesures spectroscopiques sont de qualité spectroscopique ou HPLC et ont été achetés chez Sigma – Aldrich. Pour les études en solution aqueuse, l'eau de résistivité 18.2 M Ω .cm à 25°C a été obtenue par le biais d'un appareil Purelab classic (ELGA). Le *dodécylsulfate de sodium* (pureté ≥ 98.5 %, Sigma - Aldrich) a été utilisé sans purification préalable.

5.1.2 Irradiation continue

Les études stationnaires de la forme biradicalaire en solution ont été réalisées sous irradiation continue *in-situ* dans un spectromètre UV-visible Cary 1 (VARIAN) et un spectromètre IR de type Magna-1R 860 (Nicolet). Ces appareils ont été adaptés de sorte à pouvoir insérer une fibre optique en quartz reliée à une lampe UV- visible (ampoule 200 W, mercure – xénon) Hamamatsu « Lightningcure » LC8. Des filtres passe bande (200 – 400 nm, 365 nm et 400 – 900 nm) permettent de sélectionner la gamme spectrale désirée. En sortie de fibre, une lentille a été utilisée pour collimater le faisceau lumineux sur l'échantillon (diamètre de 0,8 et 2 cm pour les mesures UV – visible et IR respectivement). Pour l'obtention d'une longueur d'onde plus spécifique, des filtres interférentiels supplémentaires peuvent être intercalés en sortie de fibre.

5.2 Spectroscopies électroniques

5.2.1 Spectroscopie d'absorption UV – visible stationnaire

Les spectres stationnaires des molécules **DPI** et **TMDPI** en solution et sous forme de suspension colloïdale ont été collectés par un spectromètre UV – visible Cary 1 (VARIAN) possédant une gamme spectrale comprise entre 200 et 800 nm. La résolution spectrale utilisée a été fixée à 1 nm mais peut descendre jusqu'à 0,1 nm. La sensibilité du détecteur autorise la mesure d'absorbance de l'ordre de 10^{-3} . Les mesures à l'état cristallin ont été réalisées sur un spectromètre Cary 6000 (VARIAN) équipé d'une sphère d'intégration. Afin de pouvoir comparer avec les mesures en solution, les échantillons solides ont été mesurés dans une gamme de longueurs d'onde similaire. L'ensemble des mesures stationnaires ont été réalisées en mode double faisceau à température ambiante.

Afin d'éviter la saturation du signal, les échantillons solides ont été préalablement dilués en matrice cristalline. Environ 3 mg de poudre microcristalline du composé à analyser ainsi que 1 g de sel de table (NaCl) ont été broyés dans un mortier pour obtenir une taille de grain homogène de quelque micromètres, puis séchés à l'étuve pendant une journée à 60°C. Après mélange des deux poudres, le contenu a été placé dans une cellule spectroscopique en quartz de 5 mm de chemin optique. L'échantillon ainsi obtenu a été dégazé plusieurs fois sous argon afin de s'affranchir de l'effet de l'oxygène et de l'humidité de l'air.

5.2.2 Spectroscopie d'absorption et de réflexion transitoire nanoseconde UV - visible

Pour l'étude du retour thermique des HABIs, la spectroscopie d'absorption et de réflexion transitoire nanoseconde UV – visible a été mise en œuvre. Le montage, disponible au laboratoire, se compose d'une impulsion laser nanoseconde monochromatique permettant l'excitation de l'échantillon (pompe) et d'un faisceau continu de lumière blanche (sonde) à spectre large (lampe Xenon) pour la mesure du signal transitoire [1, 2]. Ce système peut être adapté à la nature de l'échantillon et permet notamment de travailler en transmission (solution) ou en réflexion diffuse (état solide). La **Figure A1- 1** ci-dessous illustre le montage utilisé dans le cadre d'une configuration en transmission. La principale modification à apporter dans le cas de mesures en réflexion diffuse consiste à orienter l'échantillon à 63° par rapport au détecteur tout en garantissant un éclairage normal du plan de l'échantillon par le faisceau de sonde.

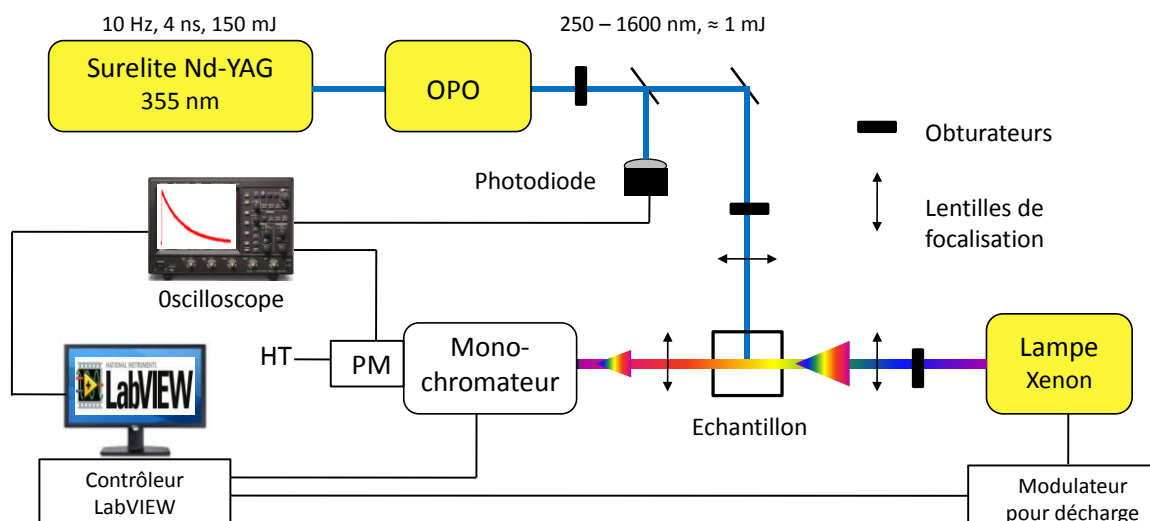


Figure A1- 1 : Montage utilisé pour l'absorption transitoire nanoseconde UV – visible, PM et HT correspondent respectivement au photomultiplicateur et à la haute tension.

Le faisceau de pompe est généré par un laser Nd – YAG triplé en fréquence (*Continuum*, Surelite II) délivrant des impulsions de 150 mJ d'une largeur temporelle de 4 ns (10 Hz – 355 nm). Dans le cas de systèmes absorbants à des longueurs d'onde spécifiques, l'accordabilité est obtenue par le biais d'un oscillateur paramétrique optique (OPO – *Continuum*, Panther EX OPO). Ce dernier délivre des longueurs d'onde comprises entre 250 et 1600 nm en optimisant les plages spectrales des faisceaux *idler* et *signal* ainsi que leur doublage / quadruplage en fréquence. Le faisceau laser ainsi généré est ensuite dirigé vers l'échantillon par un jeu de miroirs. Pour une mesure de routine (cinétique de retour thermique), les paramètres expérimentaux sont ajustés de sorte à obtenir une énergie de pompe d'environ 1,5 mJ au niveau de l'échantillon. La cadence obtenue en sortie d'OPO étant trop rapide, un obturateur rapide est utilisé afin de réduire la fréquence à 0,5 Hz. Cette diminution permet d'une part de mesurer des variations d'absorbance jusqu'à 1 s après excitation et d'autre part de laisser le temps à l'échantillon de revenir à son état d'équilibre.

Le faisceau de lumière blanche utilisé pour la mesure provient d'une lampe Xénon (*OSRAM*, XBO, 150W/CR OFR). Sa luminance moyenne est de l'ordre de $180 \text{ cd} \cdot \text{mm}^{-2}$ mais le recours à une décharge électrique contrôlée par un module externe (*Applied Photophysics Ltd*, Arc Lamp Pulsing Unit 410) permet d'augmenter ponctuellement cette dernière. Lors de la décharge, la réponse en intensité de la lampe présente un palier d'environ 400 μs durant lequel l'intensité est quasi-constante (voir **Figure A1- 2**) ce qui permet l'enregistrement de signaux avec un meilleur rapport signal sur bruit. Toutefois, ce procédé n'est envisageable que pour des signaux transitoires évoluant en moins de 400 μs .

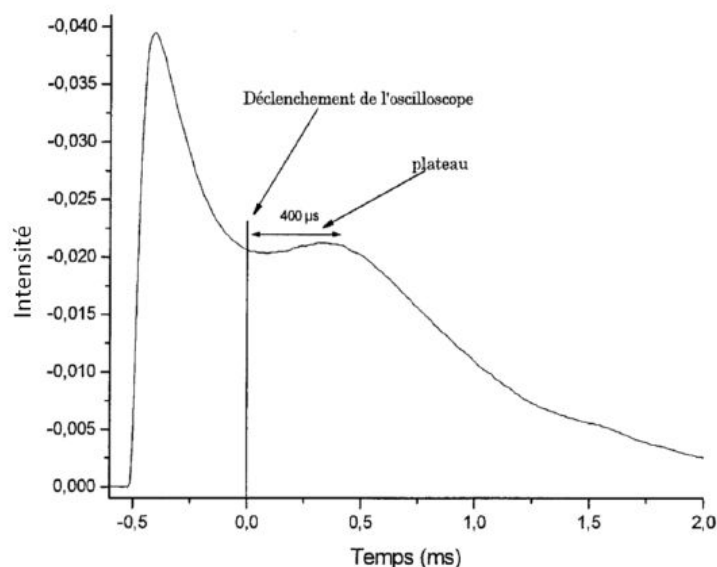


Figure A1- 2 : Réponse en intensité de la lampe Xénon lors de la décharge

Les faisceaux orthogonaux de pompe et de sonde sont alignés de sorte à se recouvrir dans une cellule spectroscopique en quartz de 1 cm x 1 cm x 4 cm contenant l'échantillon. Dans ce but, la géométrie du faisceau de pompe est modifiée en amont de l'échantillon par l'intermédiaire d'une lentille cylindrique de sorte à étirer spatialement l'impulsion. Cette dernière correspond alors au trajet optique parcouru par la sonde dans la cuve offrant ainsi un recouvrement optimum entre les deux faisceaux. Finalement, deux obturateurs sont placés sur le trajet de la pompe et de la sonde de façon à effectuer l'acquisition séquentielle du signal excité et non excité. Le processus d'acquisition se décompose en deux étapes :

- Acquisition du signal de référence $I_{\text{Ref}}(t)$: le faisceau de pompe est bloqué par l'obturateur tandis que l'échantillon est éclairé par le faisceau de sonde ;
- Acquisition du signal transitoire $I_{\text{Signal}}(t)$: les faisceaux de pompe et de sonde se recouvrent au sein de l'échantillon ;

Après traversée de l'échantillon, le signal transmis est collecté par un monochromateur (*Horiba Jobin – Yvon*, iHR320, réseau 1200 traits/mm, résolution spectrale de 5 nm). Compte tenu des échelles de temps considérées ici, une détection électronique par le biais d'un photomultiplicateur (*Hamamatsu*, R1477-06, résolution temporelle de 2 ns, rendement quantique > 50% entre 250 et 750 nm) est utilisée. La chaîne de détection est complétée par un oscilloscope (*LeCroy*, 454, 500 MHz) pour mesurer les variations d'intensité au cours du temps. Pour la fenêtre temporelle considérée, les cinétiques ainsi mesurées sont échantillonnées sur 10 000 points et sont caractérisées par une sensibilité inférieure à 10^{-3} unité d'absorbance après accumulation du signal sur un grand nombre de cycles.

Sur la base des signaux $I_{\text{Ref}}(t)$ et $I_{\text{Signal}}(t)$ déterminés à une longueur d'onde donnée du monochromateur, la variation d'absorbance $\Delta A_{\lambda}(t)$ peut être définie par la relation (1) ci-dessous. La généralisation de cette relation à un grand nombre de longueurs d'onde permet de définir une matrice de données spectrocinétiques. Dans ce but, une routine IGOR développée en interne permet de reconstruire les spectres transitoires à partir des cinétiques enregistrées aux différentes longueurs d'onde d'intérêt. Compte tenu du faible rendement quantique du photomultiplicateur au-delà de 750 nm, l'étude spectrale a été réduite à la gamme 300 – 800 nm. Ce système sera prochainement équipé d'un second photomultiplicateur permettant l'acquisition du signal dans le proche infrarouge.

$$(1) \Delta A_{\lambda}(t) = \log \frac{I_{\text{Ref}}(t)}{I_{\text{Signal}}(t)}$$

La relation (1) permet de s'affranchir des variations d'intensité de la lampe au cours du temps ainsi que de certains bruits réductibles tels que les interférences électromagnétiques induites par la cellule Pockel's du laser. Pour des intensités faibles (échantillon absorbant fortement ou faible intensité de la lumière de sonde), le signal du photomultiplicateur peut être artificiellement amplifié par adaptation d'impédance. Une photodiode située en sortie d'OPO permet de synchroniser les différents éléments entre eux. L'ensemble du dispositif est piloté par un programme interfacé sous LabVIEW (*National Instrument*), réalisé au laboratoire.

5.2.3 Spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde UV - visible

Cette thèse s'inscrivant dans le cadre d'un projet international entre la France et le Japon (SAKURA), deux montages différents d'absorption transitoire UV – visible – PIR ont été utilisés. Dans ce paragraphe, nous allons distinguer dans un premier temps le système pompe – sonde disponible au laboratoire caractérisé par une réponse instrumentale de quelques centaines de femtosecondes. Puis, les spécificités du montage expérimental utilisé dans le laboratoire du professeur Hiroshi Miyasaka à l'université d'Osaka, caractérisé par une réponse instrumentale d'une dizaine de femtosecondes, seront détaillées.

5.2.3.1 Montage utilisé au laboratoire (LASIR – France)

Les différents étages successifs conduisant à la génération des faisceaux de pompe et de sonde sont résumés dans la **Figure A1- 3**. Dans un premier temps, les impulsions femtosecondes sont générées par un oscillateur Ti : Saphir (*Coherent*, Mira 900 D), pompé à 532 nm par un laser Nd – YVO₄ (*SpectraPhysics*, Millennia VS) délivrant une puissance continue de 5 W. L'oscillateur étant accordable en fréquence, les impulsions femtosecondes peuvent être délivrées sur une large gamme de longueurs d'onde comprises entre 650 et

1050 nm. Des impulsions de résolution temporelle d'environ 100 fs (FWHM pour « *Full Width Half-Maximum* ») sont ainsi générées à un taux de répétition de 75 MHz. Ces dernières étant faiblement énergétiques (≈ 10 nJ), un étage d'amplification composé d'un amplificateur régénératif à dérive de fréquence (*B.M.Industries*, Alpha 1000) est utilisé. Il se compose d'un milieu actif de Ti : Saphir pompé par un laser nanoseconde de type Nd – YLF à 1 kHz (*B.B.industries*, 621.D) délivrant 12 W à 523 nm, d'un étireur et d'un compresseur de faisceau. En sortie de la chaîne d'amplification, les impulsions cadencées à 1 kHz sont caractérisées par une résolution temporelle d'environ 120 fs mesurées par autocorrélation. De même, la puissance moyenne est portée à 800 mW pour une accordabilité comprise entre 750 et 850 nm. Le faisceau ainsi généré est finalement scindé en deux pour former le faisceau de pompe (95 %) et celui de sonde (5 %).

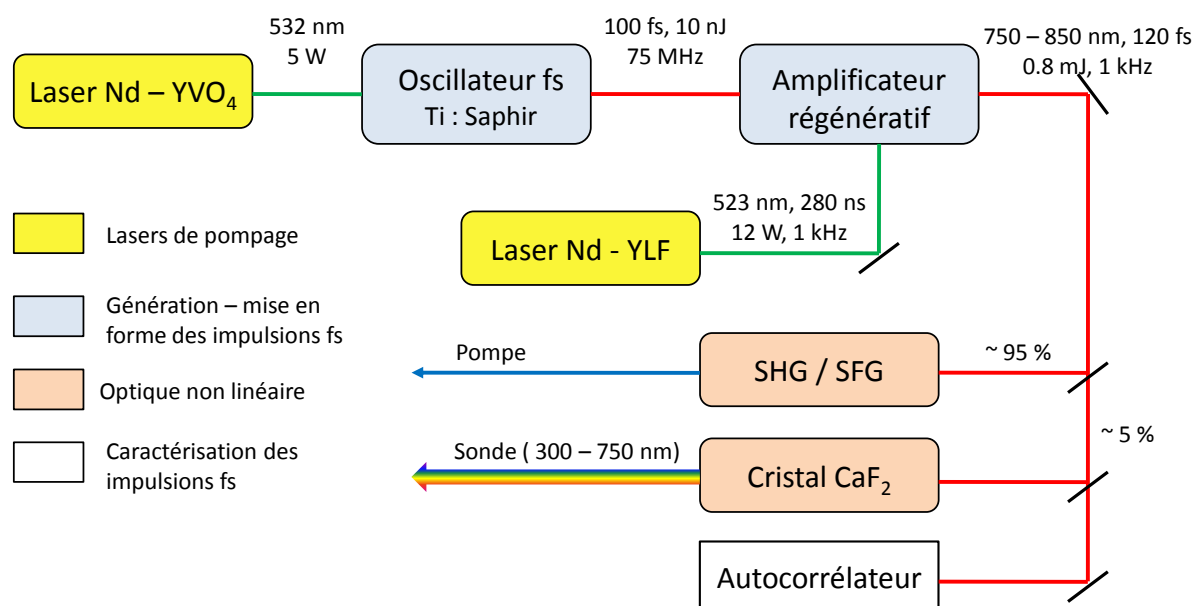


Figure A1- 3 : Schématisation des différents étages conduisant à la génération des faisceaux de pompe et de sonde.

En pratique, la longueur d'onde de pompe est ajustée par somme de fréquences (SFG pour « *Sum Frequency Generation* ») et / ou par génération de seconde harmonique (SHG pour « *Second Harmonic Generation* ») dans un cristal de BBO de 0,5 mm. Le faisceau de sonde est quant à lui focalisé dans un cristal de CaF₂ d'épaisseur 1 mm pour la génération d'un continuum de lumière blanche par auto-modulation de phase [3]. L'impulsion est alors étirée spatialement et se caractérise par un spectre large compris en 300 et 750 nm. Compte tenu de la présence de nombreux éléments dispersifs sur le trajet du faisceau, un élargissement temporel de l'impulsion est également observé ce qui porte la résolution entre 200 et 300 fs pour la SHG et la SFG (266 nm, 800 nm + 400 nm respectivement).

Outre la génération et la mise en forme des impulsions femtosecondes, le système se compose d'une ligne à retard (*Microcontrol*, MT160-250PP + contrôleur ITL09, précision $\pm 0,1 \mu\text{m}$) permettant un contrôle précis du délai t entre la pompe et la sonde. Le chemin optique pour l'impulsion de sonde par rapport à l'impulsion de pompe peut ainsi être contrôlé entre 0 et 1,5 ns sachant qu'un déplacement de $1 \mu\text{m}$ correspond à un retard de 13 fs environ. En amont de l'échantillon, la sonde est divisée en deux faisceaux (50 – 50 %) correspondant respectivement au signal de référence I^{Ref} et de mesure I^{Sonde} . Le recouvrement pompe – sonde est optimisé de sorte à maximiser l'interaction entre les deux faisceaux sur la totalité de l'épaisseur de l'échantillon. La polarisation entre ces deux faisceaux est ajustée à « l'angle magique » ($54,7^\circ$) à l'aide d'une lame demi-onde afin de s'affranchir du signal dû à la photo-sélection et à la diffusion rotationnelle des molécules étudiées. L'échantillon est placé dans une cellule à circulation de 2 mm de chemin optique équipée de fenêtres en CaF_2 de 1 mm d'épaisseur. La circulation, entraînée par une micro-pompe, permet d'éviter la destruction de l'échantillon mais également de garantir que la fraction du volume pompée soit toujours dans l'état fondamental.

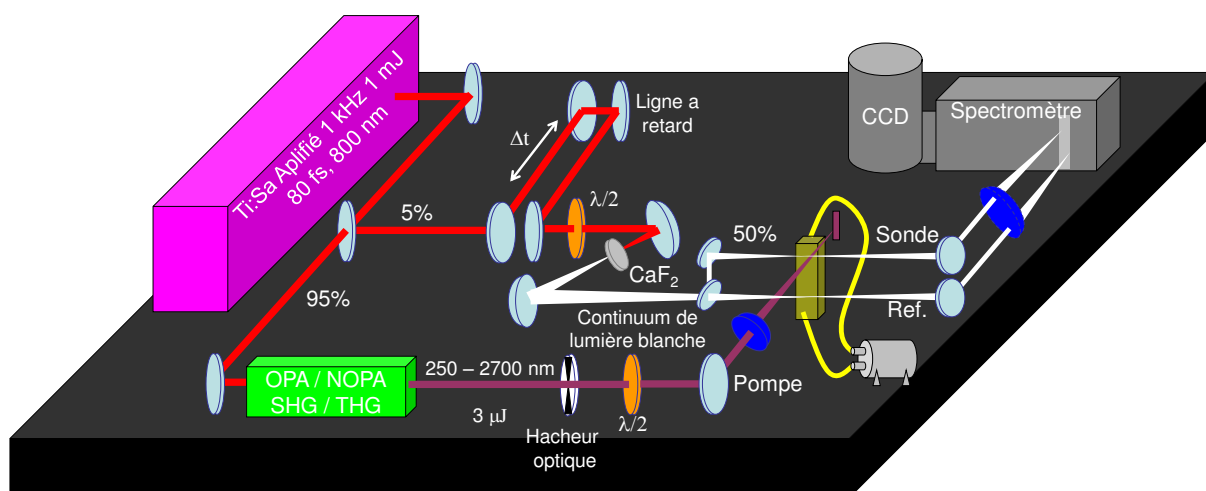


Figure A1- 4 : Montage pompe – sonde et chaîne de détection multicanal utilisés.

La chaîne de détection se compose d'un spectromètre, permettant l'enregistrement des signaux I^{Ref} et I^{Sonde} , couplé à un détecteur multicanal de type CCD refroidi à l'azote liquide (*Princeton Instrument*, LN/CCD 1340/400 EB/1). Le capteur CCD possède une matrice de 1340×400 pixels sensible dans une large gamme spectrale allant de 200 à 1075 nm (16 bits soit 65635 coups, rendement $> 50 \%$ entre 350 et 750 nm). Dans le cas présent, la matrice est divisée en deux sous matrices de 1340×200 pixels dédiées à la lecture des signaux I^{Ref} et I^{Sonde} respectivement.

Acquisition du signal transitoire :

La détermination de la variation d'absorbance observée au cours du temps s'exprime selon la relation (2) suivante :

$$(2) \quad \Delta A(\lambda, t) = A^{\text{Avec pompe}}(\lambda, t) - A^{\text{Sans pompe}}(\lambda, t)$$

En utilisant les notations I^{Ref} et I^{Sonde} , la relation précédente peut être reformulée suivant la relation (3) ci-dessous. Dans cette notation, l'indice *sp* indique que l'intensité a été mesurée en l'absence du signal de pompe (*sp* = « sans pompe »).

$$(3) \quad \Delta A(\lambda, t) = \log \left(\frac{I_{sp}^{\text{Sonde}}(\lambda) - I_{\text{noir}}(\lambda)}{I_{sp}^{\text{Ref}}(\lambda) - I_{\text{noir}}(\lambda)} \times \frac{I^{\text{Ref}}(\lambda) - I_F(\lambda)}{I^{\text{Sonde}}(\lambda, t) - I_F(\lambda)} \right)$$

Cette formulation fait intervenir les différents signaux enregistrés au cours de la mesure parmi lesquels :

- I_{sp}^{Sonde} et I_{sp}^{Ref} associés respectivement aux intensités de sonde et de référence en l'absence du faisceau de pompe ;
- I^{Sonde} et I^{Ref} associés respectivement aux intensités de sonde et de référence en présence du faisceau de pompe ;
- I_{Noir} correspondant au bruit recueilli par le détecteur en l'absence des faisceaux de pompe et de sonde – minimisé par refroidissement du détecteur à l'azote liquide ;
- I_F contenant le signal d'émission spontanée (fluorescence) de l'échantillon ainsi que la diffusion – ce signal est mesuré en début et en fin de mesure (faisceau de pompe en l'absence du faisceau de sonde).

Afin de permettre l'acquisition par la caméra CCD, une intégration préalable des signaux I^{Ref} et I^{Sonde} est requise. Dans ce but, un hacheur optique (« *chopper* ») est placé sur le trajet de la sonde afin de cadencer ces derniers à une fréquence de 66 Hz correspondant à la vitesse de lecture de la caméra CCD. Compte tenu du taux de répétition des impulsions femtosecondes, 8 impulsions sont accumulées pour l'enregistrement d'un spectre. Un second hacheur optique, situé quant à lui sur le trajet de la pompe (cadencé à 33 Hz) permet l'enregistrement successif des signaux avec et sans excitation. Pour améliorer le rapport signal sur bruit, plusieurs cycles de mesures sont ainsi réalisés, un cycle correspondant à un

balayage de la ligne à retard des temps courts vers les temps longs puis inversement. A chaque délai pompe-sonde, environ 750 séquences sont ainsi accumulées (avec et sans pompe). Les spectres obtenus sont finalement enregistrés par le logiciel Winspec 32 (*Princeton Instrument*).

Résolution temporelle et artefacts de mesure :

La détermination de la réponse instrumentale du système (IRF - « *Instrumental Response Function* ») est réalisée par l'acquisition du signal de corrélation croisée entre les faisceaux de pompe et de sonde. Ce dernier est obtenu en mesurant l'absorption à deux photons dans une lame de BK7 de fine épaisseur (150 μm) pour plusieurs délais pompe – sonde. L'observation des cinétiques à différentes longueurs d'onde permet de visualiser la trace de l'impulsion femtoseconde caractérisée par un profil gaussien tel qu'illustré **Figure A1- 5**. L'ajustement des différents profils obtenus est consistant avec une largeur à mi-hauteur d'environ 300 fs ce qui correspond à la résolution temporelle du système. A noter que l'IRF est considérée constante en fonction de la longueur d'onde.

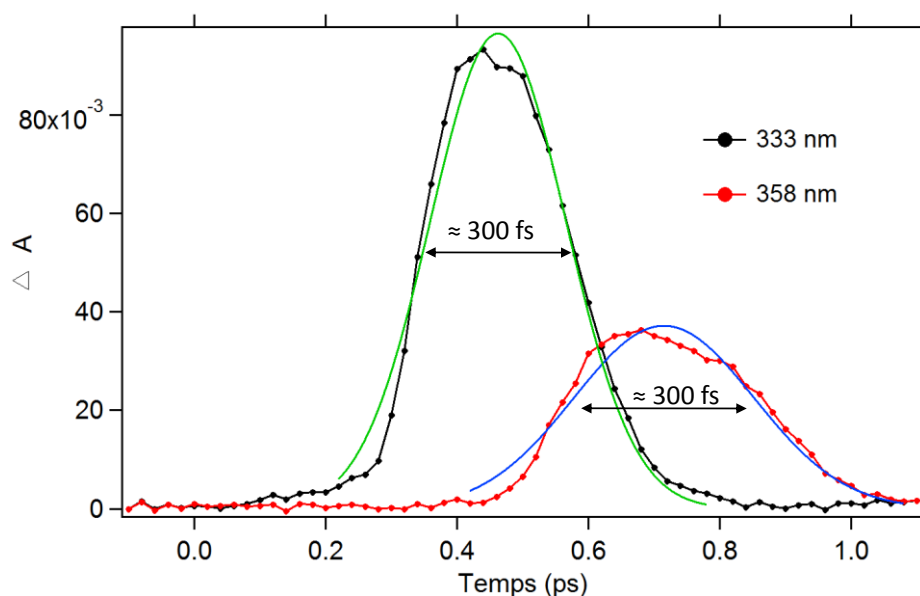


Figure A1- 5 : Profils temporels du signal de corrélation croisée à deux longueurs d'onde mesurés dans une lame de BK7 de 150 μm d'épaisseur.

La dépendance de la position du maximum du pic de corrélation croisée en fonction de la longueur d'onde s'explique par le phénomène bien connu de dispersion de vitesse de groupe (GVD - « *Group Velocity Dispersion* ») [4, 5]. Cette dispersion est à la base de l'élargissement temporel des impulsions gaussiennes (voir précédemment) ainsi que du décalage du temps t_0 de photo-initiation ($t_{\text{sonde}} - t_{\text{pompe}}$). Deux voies sont envisageables pour la correction de cette dispersion. La première consiste à estimer expérimentalement la courbe

de dispersion en se basant sur la variation de la position du maximum temporel du signal de corrélation croisée pour chaque longueur d'onde. Cette description ne donne toutefois pas entière satisfaction puisque la GVD est généralement plus importante dans l'échantillon que dans la lame en raison de la présence d'éléments dispersants tels que le solvant où l'épaisseur des fenêtres de la cellule contenant l'échantillon. Ces paramètres étant complexes à évaluer (dépendant notamment de la position de point de focalisation dans l'échantillon) une correction sans a priori est donc généralement préférable. Cette dernière repose sur l'ajustement puis sur la correction des données expérimentales par une courbe de dispersion théorique (exponentielle, polynôme de degré deux, etc.). Ce traitement a été mis en œuvre par l'intermédiaire d'un logiciel développé en interne sous interface LabVIEW.

5.2.3.2 Montage utilisé à Osaka dans le groupe du professeur Miyasaka

Le montage disponible au laboratoire « *Division of Frontier Materials Science* » à l'université d'Osaka diffère du système précédent par une résolution temporelle plus courte (< 50 fs) et par un continuum de lumière blanche étendu dans le domaine proche infrarouge (350 – 1200 nm). Ces caractéristiques permettent une caractérisation plus fine de l'interaction radical – radical des HABIs (> 650 nm) ainsi qu'une détection des processus photo-induits quasi instantanés tels que la rupture homolytique. Les détails concernant le montage expérimental sont fournis ci-dessous (**Figure A1-6**).

Un oscillateur paramétrique optique Ti : Saphir (*SpectraPhysics*, Tsunami) pompé par un laser continu de type Nd : YVO₄ (*SpectraPhysics*, Millennia) délivre des impulsions à 802 nm. Ces dernières possèdent une résolution temporelle de 90 fs (FWHM) pour une énergie de 8 nJ et sont générées à un taux de répétition de 80 MHz. Les impulsions sont ensuite amplifiées via un amplificateur régénératif à dérive de fréquence (Ti : Saphir - *SpectraPhysics*, Spitfire) pompé par un laser déclenché Nd³⁺ : YLF (*SpectraPhysics*, Empower) délivrant 940 mW à 1 kHz. En sortie d'amplification, l'impulsion est caractérisée par une énergie de 0,94 mJ et par une résolution temporelle de 85 fs (FWHM) à 802 nm.

Par l'intermédiaire d'une lame séparatrice, le faisceau incident est scindé en deux parties de même énergie. La première est dirigée vers un amplificateur paramétrique optique non colinéaire (*Light-Conversion*, NOPA). Une impulsion comprise entre 20 et 40 fs (FWHM) de puissance 1 - 40 mW (1 - 40 μJ / impulsion) ajustable entre 500 et 780 nm peut ainsi être générée. Dans notre cas, la longueur d'onde de travail a été fixée à 710 nm puis doublée en fréquence par un cristal de BBO de 50 μm d'épaisseur pour générer le faisceau de pompe à 355 nm. L'autre partie du faisceau prélevée en sortie de l'amplificateur (802 nm) est quant à elle dirigée vers un amplificateur paramétrique optique (*SpectraPhysics*, OPA-800). Par optique non linéaire (doublage, triplage puis mixage en fréquence), une impulsion de 120 fs

(FWHM) à 1300 nm de puissance comprise entre 1 et 10 mW est finalement obtenue. Ce faisceau de sonde est ensuite focalisé dans une lame rotative de CaF_2 de 3 mm d'épaisseur afin de générer un supercontinuum de lumière blanche dans la gamme 350 – 1200 nm.

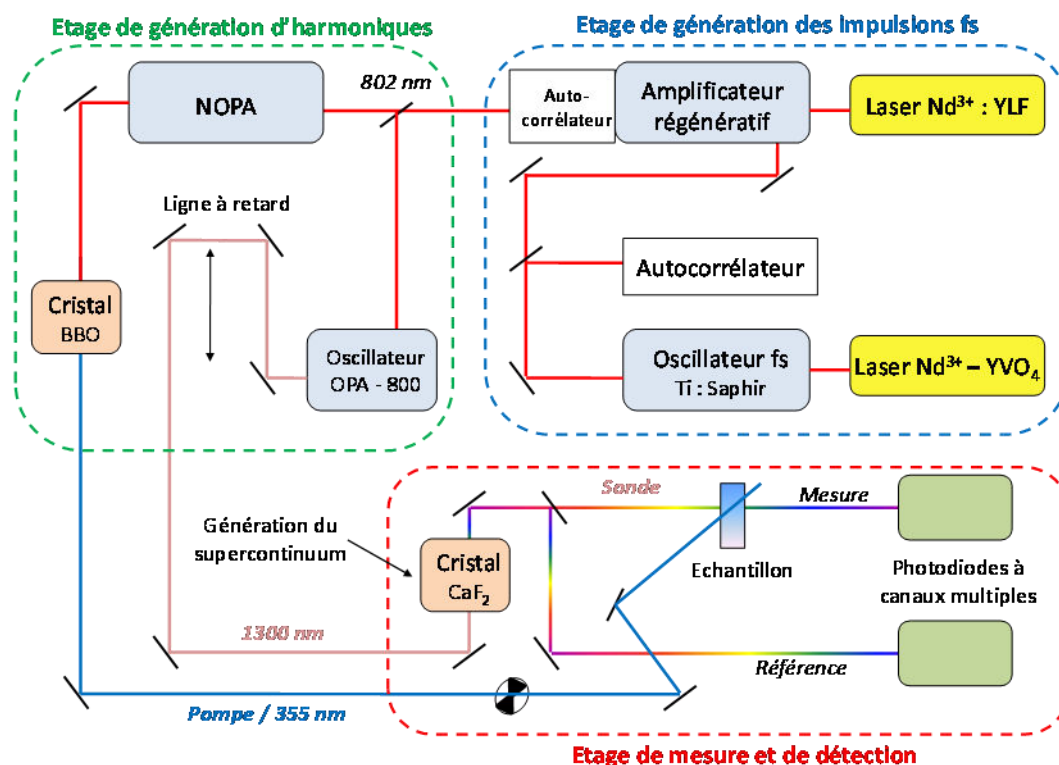


Figure A1- 6 : Montage d'absorption transitoire UV – visible - PIR femtoseconde utilisé dans le groupe du professeur Miyasaka.

L'impulsion de sonde est retardée par une ligne à retard optique utilisant une unité de translation (*CHUO SEIKI co*, PS-500EA) équipée d'un moteur pas à pas et d'un contrôleur sur lequel est monté un miroir d'argent (*New Focus*, 5108-UV). Cette installation autorise des retards compris entre – 50 ps et 3 ns. Après génération, une partie du supercontinuum est prélevée pour constituer le signal de référence, l'autre partie étant dirigée vers l'échantillon. La chaîne de détection se comporte de deux photodiodes à canaux multiples (*Hamamatsu*, PMA-10) connectées à un ordinateur interfacé sous LabVIEW. Les faisceaux de pompe et de sonde sont ajustés de sorte à présenter un recouvrement optimum au sein de l'échantillon. Un hacheur optique permet de réduire la fréquence des impulsions de pompe à 20 Hz afin de correspondre à la cadence de la photodiode (temps d'exposition $\approx$ 50 ms). Dans un premier temps, 50 impulsions sont intégrées par le détecteur en l'absence du faisceau de pompe puis 50 impulsions en présence de la pompe. Cette procédure est répétée plusieurs fois afin de moyenniser le signal. Comme dans le système précédent, la

ligne à retard balaye successivement des temps les plus courts vers les temps les plus long, puis inversement.

L'échantillon est placé dans une cellule circulaire dont le chemin optique peut être varié de quelques dizaines de micromètres à 2 mm par l'intermédiaire d'intercalaires en téflon. La cellule se compose de deux fenêtres circulaires en CaF_2 de 1 mm et est fixée sur un système à roulement à billes équipé d'un moteur à vitesse variable pour assurer la rotation de l'échantillon.

Caractérisation de l'impulsion :

La largeur temporelle de l'impulsion a été caractérisée par mesure d'un signal d'autocorrélation de type FROG (« *Frequency-Resolved Optical Gating* ») dans une solution de CCl_4 de 100 μm de chemin optique. Une résolution temporelle de 45 fs a ainsi pu être déterminée (voir **Figure A1-7**).

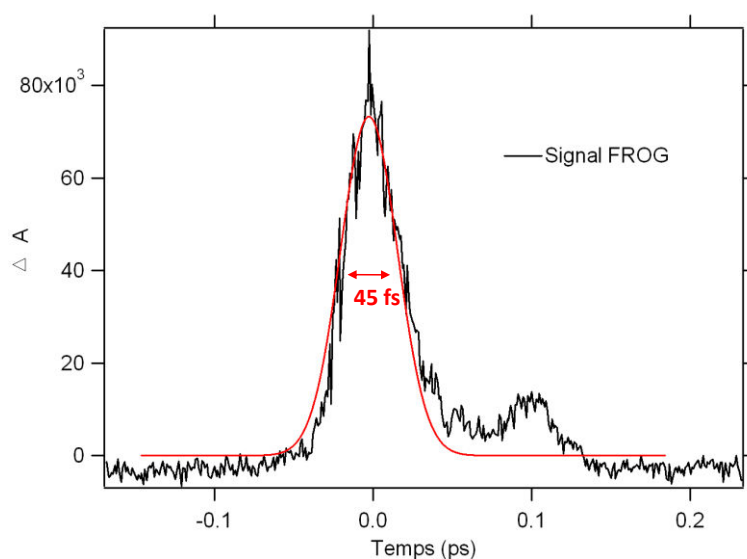


Figure A1- 7 : Signal FROG obtenu dans une solution de CCl_4 de 100 μm de chemin optique.

5.3 Spectroscopies de vibration

5.3.1 Spectroscopie d'absorption IR stationnaire

Les études stationnaires infrarouge ont été réalisées sur un spectromètre *Nicolet* (Magna 860) à transformée de Fourier. Ce dernier permet l'acquisition des spectres de 400 à 4000 cm^{-1} avec une résolution spectrale ajustable. Dans notre cas, une résolution comprise entre 1 et 4 cm^{-1} a été retenue et le signal a été moyenné sur 32 scans afin d'augmenter le rapport signal sur bruit. L'échantillon a été placé dans une cellule à circulation équipée d'une micro-pompe (*Mikrosysteme*) et se compose de deux fenêtres circulaires en CaF_2 de 2 mm d'épaisseur. Afin de maximiser l'intensité du signal, un chemin optique de 500 μm a été ajusté par des intercalaires en téflon et les solutions étudiées ont été préalablement saturées puis filtrées. Pour minimiser la contribution de la vapeur d'eau, la cellule est placée dans un compartiment sous air sec. La pompe ainsi que le récipient contenant l'échantillon sont quant à eux maintenus à l'extérieur du dispositif. Pour la mesure du spectre du biradical, ce dispositif a été modifié de sorte à permettre une irradiation continue de l'échantillon au cours de la mesure. Un miroir ainsi qu'une fibre optique ont ainsi été introduits dans le compartiment sous air sec. La source d'irradiation utilisée est la même que celle décrite paragraphe 5.1.2.

Les spectres en transmission mesurés en simples faisceaux ont été enregistrés successivement sur le solvant seul (I_0) puis sur le solvant en présence de la molécule d'intérêt (I). Les spectres d'absorbance ont ensuite été reconstruits par le calcul de la quantité $-\log(I / I_0)$. Dans le cas spécifique de l'étude du biradical, I_0 est défini comme le signal transmis en l'absence d'irradiation (forme dimère) tandis que I correspond au signal mesuré sous irradiation. L'ensemble des expériences présentées dans cette thèse en spectroscopie de vibration ont été réalisées dans l'acétonitrile deutéré (*Sigma Aldrich*) afin de minimiser la contribution de l'eau.

5.3.2 Spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde IR

Les mesures relatives à la caractérisation de la dynamique des états vibrationnels excités ont été réalisées au LASIR et à l'institut de chimie - physique de l'université de Zurich dans le groupe du docteur Jan Helbing. Dans les deux cas, le montage utilisé est similaire et est détaillé **Figure A1- 8**.

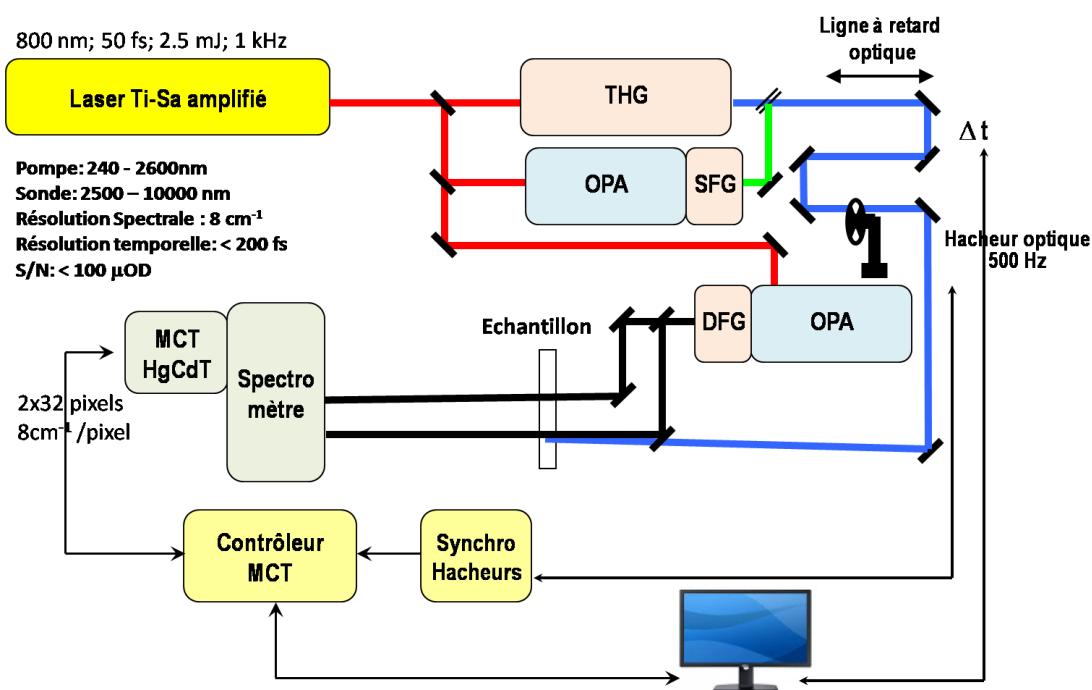


Figure A1- 8 : Dispositif d'absorption transitoire femtoseconde infrarouge utilisé.

Ce système pompe – sonde infrarouge est constitué d'un oscillateur Ti : Saphir femtoseconde (Coherent, Vitesse, 50 fs) et d'un amplificateur régénératif Ti : Saphir (Coherent, Positive Light, Legend HE USP). En sortie d'amplification, des impulsions de 40 fs (FWHM – 2,5 mJ) à 800 nm sont générées à une cadence de 1 kHz. 1 mJ sert à la génération du signal IR. Un amplificateur paramétrique optique couplé à une Génération de Différence de Fréquence (DFG) permet d'obtenir une impulsion IR entre 2 et 10 μm (quelques μJ) et une largeur de 150 cm^{-1} . Un filtre passe haut permet l'élimination des signaux de *signal* et d'*idler* permettant de générer le signal IR par DFG. Le faisceau de sonde est divisé en deux grâce à une lame diviseuse de faisceau en Germanium. Contrairement à l'absorption transitoire UV – visible, le faisceau de pompe est ici retardé par rapport à la sonde. Il est en effet nécessaire à ce stade de limiter le trajet du faisceau de sonde infrarouge afin d'éviter une absorbance par l'humidité de l'air. La pompe est générée par un autre OPA (pompé à 800 nm, 1 mJ) et est ensuite focalisée sur l'échantillon (cellule à circulation, épaisseur entre 50 μm et 1 mm) avec une taille de spot d'environ 100 μm . Un hacheur (500 Hz) et une lame demi-onde sont placés sur le chemin de la pompe afin de pouvoir faire les mesures avec et sans pompe ainsi que pour ajuster l'angle magique ($54,7^\circ$).

La chaîne de détection se compose d'un détecteur multicanal infrarouge de type MCT (*Grase by Infrared*) possédant 32 pixels, chaque pixel mesurant 1 mm de haut pour 0,5 mm de large. Ce détecteur est éclairé par un spectrographe multicanal (270 mm, 120 traits / mm) permettant une résolution spectrale de $6,5 \text{ cm}^{-1}$ / pixel (à 2000 cm^{-1}). Le signal est ensuite

amplifié puis digitalisé. La grande sensibilité de cette installation permet finalement la détection de signaux d'une absorbance minimale d'environ 0,01 mA.

Prétraitements mis en œuvre :

Dans un premier temps, le rapport signal sur bruit a été amélioré en moyennant les spectres transitoires mesurés pour des retards négatifs (retards de - 30 à - 29 ps) puis en soustrayant le spectre obtenu à l'ensemble des spectres mesurés. En complément, une correction de ligne de base a été effectuée pour les spectres mesurés juste après excitation (< 0,5 ps).

5.4 Outils pour la caractérisation des nanoparticules

5.4.1 Diffusion dynamique de la lumière (DLS)

La taille des nanoparticules organiques synthétisées dans cette thèse a été estimée par diffusion dynamique de la lumière (DLS) sur un appareil DynaPro Nanostar (*Wyatt Technology*). Le principe de la mesure est résumé **Figure A1- 9**. Un volume de 20 μL de solution à analyser est éclairé par une diode laser à 658 nm (15 mW) et la lumière diffusée par l'échantillon est collectée à 90°. Les fluctuations de l'intensité de la lumière diffusée au cours du temps sont alors associées au mouvement Brownien des particules (voir **Figure A1- 9**). En particulier, une amplitude de diffusion faible est associée à des particules de petite taille tandis que les fortes amplitudes reflètent l'existence de particules de taille plus importante.

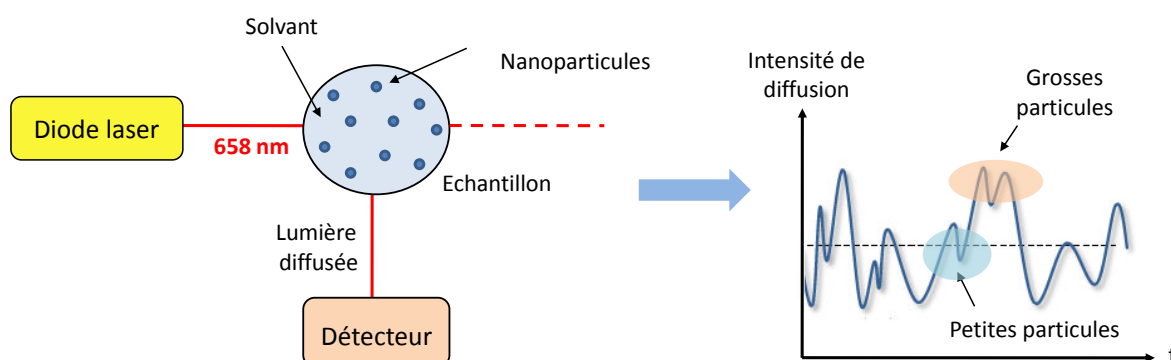


Figure A1- 9 : Principe de la diffusion dynamique de la lumière.

Compte tenu des fluctuations observées, un coefficient de diffusion D peut être estimé à partir de la courbe obtenue ci-dessus. Pour cela, on définit la fonction d'autocorrélation de l'intensité de diffusion noté $g(\tau)$ d'après la relation (4) ci-dessous :

$$(4) \quad g(\tau) = \langle I(t) \cdot I(t + \tau) \rangle$$

En pratique, $g(\tau)$ est déterminée en découpant l'intensité de diffusion en intervalles de temps Δt , suffisamment petits pour que $I(t)$ varie peu. Dans ces conditions, les fluctuations rapides peuvent être attribuables à des petites particules se déplaçant rapidement dans le volume tandis que les fluctuations plus lentes correspondent au déplacement des grosses particules. Les deux cas de figure sont illustrés **Figure A1- 10**.

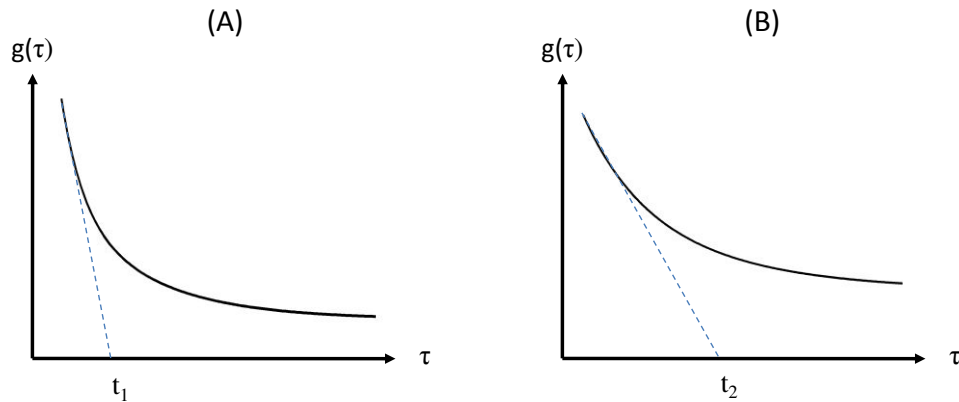


Figure A1- 10 : Fonction d'autocorrélation $g(\tau)$ dans le cas (A) de déplacements rapides attribuables à des particules de petite taille et (B) de taille plus importante.

La fonction d'autocorrélation peut ensuite être ajustée par un algorithme mathématique du type Padé – Laplace suivant la relation (5) suivante :

$$(5) \sum_i A_i \exp(-2D_i q^2 \tau) \quad \text{avec} \quad q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$$

Dans cette expression, A_i réfère au facteur pré-exponentiel, D_i au coefficient de diffusion et q au vecteur de diffusion de lumière. Le modèle de diffusion considéré pour le mouvement Brownien assimile les particules à des sphères pour en déduire la taille des particules d'après l'équation de Stokes – Einstein suivante :

$$(6) D = \frac{kT}{6\pi\eta R}$$

avec k la constante de Boltzmann, T la température, η la viscosité dynamique et R le rayon hydrodynamique. Ce dernier correspond au rayon d'une sphère théorique qui aurait le même coefficient de diffusion de la particule considérée. Compte tenu du système employé, des tailles de particules comprises entre 2 nm et quelques micromètres peuvent être détectées. A l'issue de la mesure, les tailles détectées sont représentées sous forme d'un Dirac dont la hauteur est proportionnelle à l'intensité de diffusion. La détermination de la courbe

d'autocorrélation est alors répétée plusieurs fois afin d'obtenir la dispersion en taille des particules.

Traitement des données :

L'inconvénient majeur de cette technique est que les distributions en taille ont pour ordonnée l'intensité de diffusion et ne sont donc pas représentatives de la réelle distribution des particules. En effet, les particules de grosse taille sont caractérisées par une diffusion plus importante que les plus petites ce qui conduit à une sous-évaluation de ces dernières. Dans ces conditions, le recours à des distributions en volume ou en nombre de particules s'avère plus approprié. Cette conversion nécessite cependant un traitement mathématique adapté et la complexité de ce dernier nous a conduits à utiliser les distributions en intensité. Les distributions obtenues ont alors été normalisées afin que l'aire sous la courbe soit égale à l'unité. La taille médiane correspond alors à la valeur partageant la distribution en deux parties de même densité de probabilité.

5.4.2 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La technique de diffusion dynamique de la lumière souffre de certains inconvénients comme la sous-évaluation du nombre de particules de petite taille. De plus, aucune information relative à la forme des particules ne peut être obtenue par cette technique. Dans ces conditions, la microscopie électronique à balayage apparaît comme une technique de choix pour la caractérisation précise de la morphologie des nanoparticules. Elle repose sur le principe des interactions électrons – matière afin de former des images en haute résolution de la surface d'un échantillon. En pratique, un canon à électron produit un faisceau d'électrons monocinétique qui est projeté sur l'échantillon à analyser. Lors de la collision entre un électron primaire du faisceau et un atome de l'échantillon, l'électron primaire peut céder une partie de son énergie à un électron externe de l'atome provoquant une ionisation par éjection de ce dernier. L'électron éjecté est appelé électron secondaire. Ces électrons de faible énergie (environ 50 eV) provenant des couches superficielles de l'échantillon (< 10 nm) sont amplifiés puis accélérés vers un détecteur. L'intensité du signal électrique qui en résulte est proportionnelle au nombre d'électrons secondaires collectés au point d'impact considéré. Comme le nombre d'électrons secondaires produits est sensible aux moindres variations de la topographie de l'échantillon, le balayage point par point et ligne par ligne de la surface de l'échantillon par le faisceau d'électrons primaires permet de reconstruire une image en électrons secondaires caractéristique de la surface de la zone balayée. Les échantillons ont été examinés sous un microscope électronique à balayage de type HITACHI S-4700 équipé d'un canon à émission de champ (FEG) situé au centre commun de microscopie de Lille.

Préparation des échantillons – conditions expérimentales

La solution colloïdale a été filtrée par pression au travers d'une membrane en polycarbonate constituée de pores de taille normalisée à 100 nm (Millipore) en utilisant un support de filtre de marque Advantec. Les échantillons ont ensuite été séchés 5 minutes à l'étuve (60°C) puis métallisés par dépôt de chrome (50 Å) pour l'observation par MEB. Pour obtenir des images de haute résolution (< 1 nm), les échantillons ont été bombardés par un faisceau d'électrons de basse énergie (< 3 keV).

Annexe 2 :

Etude comparative : analyse globale / modèles HS-MCR à contrainte partielle

L'analyse globale de déclins est la méthode généralement utilisée pour l'étude de données spectrocinétiques femtosecondes. Nous avons montré dans cette thèse que les modèles HS-MCR à contraintes partielles sont également envisageables notamment pour la description cinétique de données complexes en présence de déviations au modèle bilinéaire. Dans ce but, il nous a semblé intéressant de comparer les résultats fournis par les deux approches.

6.1 Résultats

6.1.1 Temps caractéristiques

On compare ici les résultats de l'approche globale et des modèles HS-MCR à contraintes partielles pour les jeux de données simulées $\mathbf{D}_{1-4}$. Dans ce but, une vingtaine de déclins ont été sélectionnés sur l'ensemble de la gamme spectrale pour chacune des matrices $\mathbf{D}_{1-4}$ et ont été ajustés par une somme de trois fonctions exponentielles. Les temps caractéristiques ont été estimés préalablement par l'ajustement d'une unique cinétique correspondant au maximum d'intensité du signal à 480 nm. Les temps caractéristiques optimisés sur l'ensemble des profils considérés sont résumés **Tableau A2 - 1**. Les temps obtenus dans le **Chapitre 2** pour les modèles HS-MCR sont rappelés à titre de comparaison ainsi que les valeurs théoriques simulées.

Dans un premier temps, on remarque que les temps caractéristiques optimisés par les deux approches sont en bon accord avec les valeurs simulées. Dans le cas où la transition considérée n'est pas affectée par des déviations au modèle bilinéaire (voir $\tau_1 - \tau_2$ pour $\mathbf{D}_{1-3}$), des résultats sensiblement identiques peuvent être obtenus par analyse globale des déclins et par l'approche HS-MCR. En présence de déviations de faible amplitude (voir τ_3 pour $\mathbf{D}_1 / \tau_2$ pour $\mathbf{D}_4$), l'ajustement de la cinétique de la composante non contrainte reproduit fidèlement la constante simulée de relaxation vibrationnelle. Pour des déviations plus importantes en revanche, l'analyse globale fournit des résultats plus précis en comparaison des modèles HS-MCR pour la / les composantes non contraintes. En effet, les modèles HS-MCR à

contraintes partielles fournissent des résultats qui doivent être interprétés comme des déviations au modèle bilinéaire auquel correspondrait une contribution spectrale moyenne.

		Temps simulés	Analyse globale de déclins	Modèle HS-MCR à contrainte partielle
D₁	τ_1	0,1 ps	0,09993 $\pm$ 0,00008 ps	0,09855 $\pm$ 0,0008ps
	τ_2	3 ps	2,960 $\pm$ 0,003 ps	3,0211 $\pm$ 0,0001 ps
	-	-	$\chi^2 = 0,0244$	ssq = 0,0017
D₂	τ_1	0,1 ps	0,0990 $\pm$ 0,0002 ps	0,099 $\pm$ 0,002 ps
	τ_2	3 ps	3,011 $\pm$ 0,004 ps	3,2146 $\pm$ 0,0002 ps
	-	-	$\chi^2 = 0,0765$	ssq = 0,0046
D₃	τ_1	0,1 ps	0,1002 $\pm$ 0,0003 ps	0,1010 $\pm$ 0,0002 ps
	τ_2	3 ps	3,422 $\pm$ 0,006 ps	3,1131 $\pm$ 0,0002 ps
	-	-	$\chi^2 = 0,2452$	ssq = 0,0072
D₄	τ_1	0,1 ps	0,1004 $\pm$ 0,0002 ps	0,103 $\pm$ 0,009 ps
	τ_2	3 ps	2,920 $\pm$ 0,004 ps	2,8838 $\pm$ 0,0002 ps
	-	-	$\chi^2 = 0,0987$	ssq = 0,0126

Cinétiques chimiques

Cinétiques de RV

ssq = 'sum of squares'

Tableau A2 - 1 : Comparaison des temps caractéristiques des matrices D_{1-4} déterminés par analyse globale et par les modèles HS-MCR– les paramètres de qualité des ajustements (χ^2 et ssq) et les valeurs simulées sont donnés à titre indicatif.

En complément de l'analyse cinétique des données expérimentales, des informations concernant la dynamique des spectres transitoires peuvent être dérivés par ces deux méthodes. Dans le cadre de l'analyse globale, cette information prend la forme de DADS correspondant à l'évolution des coefficients pré-exponentiels de chaque temps caractéristique en fonction de la longueur d'onde. Un exemple de DADS obtenu pour les matrices **D₃** et **D₄** est présenté **Figure A2 - 1**. Dans ces conditions, les variations positives et négatives du signal s'interprètent respectivement comme la disparition et l'apparition d'une contribution spectrale à un temps caractéristique τ donné. Bien que ces profils nous renseignent sur le sens de variations des composantes du mélange, ils ne peuvent en aucun cas être considérés comme des spectres d'absorbance purs ce qui peut rendre leur interprétation délicate dans le cas de systèmes complexes tels que l'étude de réactions compétitives. De même, le ratio d'intensité entre les bandes de DADS ne peut être interprété compte tenu du fait que le modèle paramétrique utilisé pour ajuster les données n'impose pas que le système étudié soit fermé.

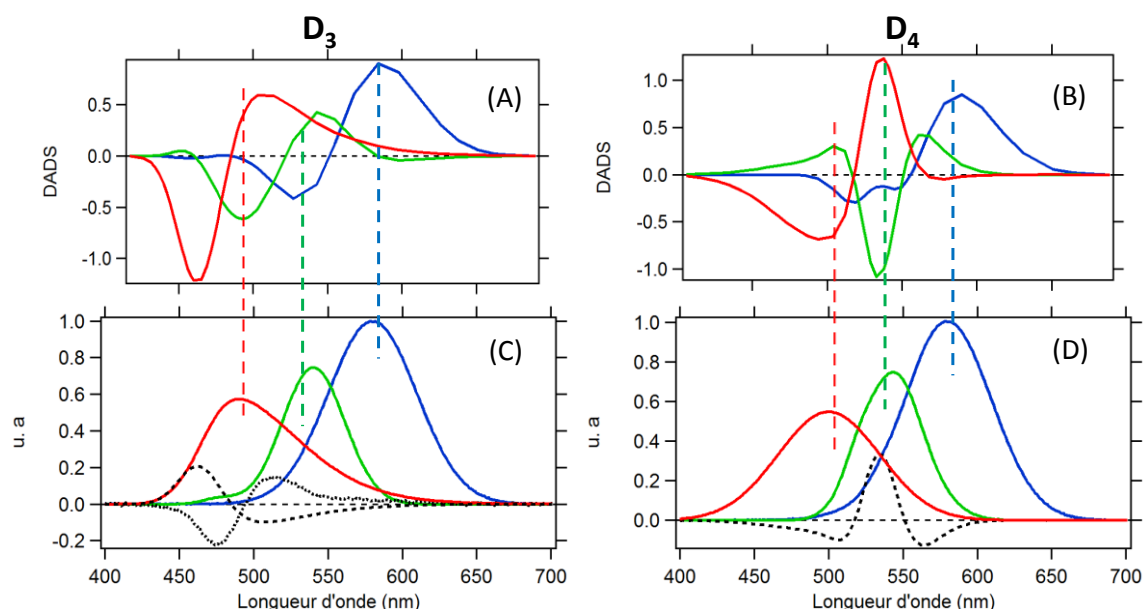


Figure A2 - 1 : (A - B) DADS dérivés de l'analyse globale de déclin des matrices D_{3-4} , (C - D) spectres correspondant déterminés par un modèle HS-MCR à contraintes partielles – les pointillés noirs représentent les profils non contraints.

Par opposition aux DADS, les spectres issus des modèles HS-MCR à contrainte partielle (**Figure X_C et X_D**) peuvent directement être attribués aux spectres des espèces chimiques purs du mélange. De même, l'implémentation d'une contrainte de système fermé permet une interprétation accrue des spectres résolus en termes de ratio d'intensité. Finalement, la méthodologie HS-MCR proposée ne se limite pas strictement au cas des réactions séquentielles mais peut être généralisée à des modèles plus complexes comme nous l'avons vu dans le **Chapitre 2** pour le composé SAOMe. Cette flexibilité offre aux modèles HS-MCR un atout non négligeable pour l'étude de systèmes spectrocinétiques complexes.

Annexe 3 :

Modélisation de la diffusion de nanoparticules organiques – théorie de Mie

Au cours du Chapitre 4, la modélisation théorique des spectres d'extinction des nanoparticules de **TMDPI** synthétisées par photofragmentation a permis d'attribuer le déplacement hypsochrome du spectre à la diffusion. Dans cette annexe, la méthodologie employée, reposant sur la théorie de la diffusion Mie, va être détaillée. Dans un premier temps, les principales grandeurs caractérisant la diffusion seront introduites. Par la suite, un programme intitulé *NP_Mie*, réalisé sous Matlab durant cette thèse, sera présenté. La validation de ce dernier par le biais de données publiées sera finalement explicitée.

7.1 Diffusion de la lumière – modèle de Mie

7.1.1 Généralités

La diffusion correspond au changement de direction de la lumière incidente observé lorsqu'une onde électromagnétique passe à travers un milieu non transparent (particule en suspension) ou « rebondi » sur une surface semi-réfléchissante. Cette interaction entre l'onde et la particule discrète induit une perturbation périodique des orbitales électroniques des constituants de la particule, de même fréquence ν_0 que l'onde incidente. Cette perturbation du nuage électronique se traduit par une séparation périodique des charges à travers la molécule créant ainsi un moment dipolaire induit oscillant. Ce dipôle se comporte comme une source ponctuelle de lumière et va émettre une onde à la même fréquence ν_0 correspondant à la lumière diffusée (voir **Figure A3 - 1**).

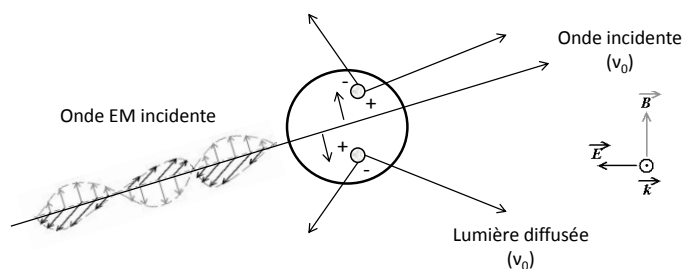


Figure A3 - 1 : Lumière diffusée par un moment dipolaire d'une particule induit par l'onde électromagnétique incidente.

Pour décrire ce phénomène, deux approches théoriques sont envisageables [6, 7] et dépendent principalement de la taille des particules par rapport à celle de la longueur d'onde incidente (voir **Figure A3 - 2**). On distingue notamment les modèles suivants :

- La diffusion Rayleigh qui dans sa formulation originelle n'est applicable qu'à des particules sphériques diélectriques (non-absorbantes) de petite taille. Cette dernière permet notamment d'expliquer la couleur bleue du ciel par la diffusion des particules atmosphériques.
- La diffusion de Mie qui permet une description plus large du processus de diffusion et est applicable à tous type de particules (absorbantes ou non absorbantes) sans contrainte particulière de taille. En particulier, la théorie de diffusion Rayleigh constitue un cas particulier de la diffusion Mie.

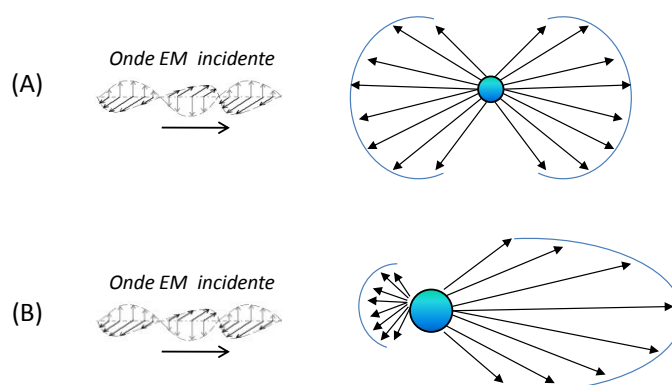


Figure A3 - 2 : Exemples de directions et de distribution d'intensité de la diffusion dans le cas (A) de la théorie Rayleigh et (B) de la théorie de Mie.

En pratique, l'étude par spectroscopie stationnaire UV – visible d'une solution colloïdale produit un spectre dit d'extinction qui correspond à la somme des contributions d'absorption et de diffusion des particules considérées. Ces dernières sont liées par la relation (1) ci-dessous :

$$(1) \quad \sigma_{\text{ext}} = \sigma_{\text{abs}} + \sigma_{\text{diff}}$$

où σ_{ext} , σ_{abs} et σ_{diff} correspondent respectivement aux sections efficaces d'extinction, d'absorption et de diffusion. Le calcul de ces différentes quantités dépend principalement de la taille des particules. Dans ce but, on introduit le facteur de taille α défini par la relation (2) suivante :

$$(2) \quad \alpha = \frac{2\pi r}{\lambda}$$

avec r le rayon de la particule et λ la longueur d'onde de la lumière diffusée.

On introduit également la notation complexe de l'indice de réfraction m de la particule diffusante qui s'exprime d'après la relation (3) ci-dessous :

$$(3) \quad m = n - ik$$

Dans cette notation, la partie réelle n représente la réfraction de la lumière tandis que la partie imaginaire k correspond directement à l'absorbance de la particule. Les critères généralement associés au régime de diffusion Rayleigh sont $\alpha \ll 1$ et $|m|\alpha \ll 1$. Sur la base de ses considérations, il apparaît que l'approximation $\alpha \ll 1$ revient à négliger la contribution de la diffusion dans le cadre d'une particule absorbante ($k \neq 0$) ce qui conduit à $\epsilon_{\text{Ext}} = \sigma_{\text{Abs}}$. A l'inverse, une particule diélectrique ($k \approx 0$) revient à négliger la contribution de l'absorption et donc $\epsilon_{\text{Ext}} = \sigma_{\text{Diff}}$.

L'approximation réalisée dans le cadre de la diffusion Rayleigh permet donc de s'affranchir du calcul de la quantité σ_{Diff} et donc d'alléger significativement les calculs. Cette dernière n'est toutefois pas valide dans le cas de la diffusion Mie ce qui nécessite le calcul des quantités σ_{Diff} et σ_{Ext} .

7.1.2 Théorie de Mie – aspects calculatoires

La théorie de Mie fait intervenir un grand nombre de paramètres complexes tels que le facteur d'asymétrie g ou encore les amplitudes de diffusion notées $S_1(\mu)$ et $S_2(\mu)$ dont la dépendance angulaire nous permet d'obtenir les directions de réémission présentés précédemment. Dans le cadre de notre étude nous avons restreint notre champ d'intérêt au calcul des sections efficaces σ_{Ext} et σ_{Diff} . Ces quantités étant dépendantes de l'indice de réfraction complexe m de la particule, les parties réelles $n(\lambda)$ et imaginaires $k(\lambda)$ doivent dans un premier temps être calculées d'après les équations (4) et (5) ci-dessous :

$$(4) \quad n(\lambda) = \int_0^\infty \frac{k(\lambda')}{\lambda'[1 - (\lambda/\lambda')^2]} d\lambda' + n_0$$

$$(5) \quad k(\lambda) = \frac{\lambda}{4\pi} \varepsilon c$$

La relation (4) est basée sur la relation de Kramers – Kronig et décrit le lien existant entre la partie réelle et imaginaire d'une fonction complexe. Dans ce cas, les variables λ et λ' se réfèrent respectivement à la gamme spectrale sur laquelle l'intégrale est définie ainsi qu'à la longueur d'onde spécifique où cette dernière est calculée. A l'inverse, le facteur n_0 est défini comme la valeur de l'indice de réfraction mesuré dans la gamme spectrale où la molécule ne présente pas de bande d'absorption. Pour les molécules organiques, une valeur de 1,6 est généralement considérée [8]. La partie imaginaire, reliée à l'absorbance de la particule, dépend quant à elle du coefficient d'extinction molaire ε de la molécule en solution ainsi que de la concentration c en molécules dans une nanoparticule (exprimée en mol.dm⁻³) en considérant les interactions intermoléculaires faibles.

Dans le cas d'une sphère homogène et isotrope éclairée par une onde plane polarisée linéairement dans une direction donnée, les sections efficaces σ_{Ext} et σ_{Diff} s'expriment également par l'intermédiaire des coefficients de Lorenz – Mie définis ci-dessous :

$$(6) \quad a_n = \frac{\left[\frac{A_n(z)}{m} + \frac{n}{x} \right] \Psi_n(x) - \Psi_{n-1}(x)}{\left[\frac{A_n(z)}{m} + \frac{n}{x} \right] \zeta_n(x) - \zeta_{n-1}(x)} \quad \text{avec } z = m.x$$

$$(7) \quad b_n = \frac{\left[mA_n(z) + \frac{n}{x} \right] \Psi_n(x) - \Psi_{n-1}(x)}{\left[mA_n(z) + \frac{n}{x} \right] \zeta_n(x) - \zeta_{n-1}(x)} \quad \text{avec } A_n(z) \equiv \frac{\Psi'_n(z)}{\Psi_n(z)}$$

Ces derniers font intervenir le calcul des fonctions de Ricatti – Bessel Ψ_n et ζ_n ainsi que de la fonction $A_n(z)$ définie d'après l'équation (7) comme la dérivée logarithmique de Ψ_n . Ces trois fonctions sont déterminées par récurrence sur un nombre n de termes dépendant du facteur de taille α .

Les sections efficaces σ_{Ext} et σ_{Diff} peuvent finalement s'écrire sous la forme d'une somme d'harmoniques sphériques complexes définies par les équations (8) et (9) ci-dessous. Dans ces conditions, la section efficace d'absorption, libre de toute contribution de la diffusion, peut être déterminée par la relation (10).

$$(8) \quad \sigma_{\text{Ext}} = \frac{2}{X^2} \sum_{n=1}^N (2n+1) \operatorname{Re}(a_n + b_n)$$

$$(9) \quad \sigma_{\text{Diff}} = \frac{2}{X^2} \sum_{n=1}^N (2n+1) \left\{ |a_n|^2 + |b_n|^2 \right\}$$

$$(10) \quad \sigma_{\text{Abs}} = \sigma_{\text{Ext}} - \sigma_{\text{Diff}}$$

La possibilité de pouvoir s'affranchir de la composante de diffusion permet de pouvoir comparer directement les spectres UV – visible de la suspension colloïdale avec les spectres de la molécule diluée en solution. Ainsi, les changements éventuels de structure de bande observés entre les deux systèmes, comme c'est le cas pour les nanoparticules de **TMDPI**, pourront être plus rationnellement interprétés. Dans ce but, un programme nommé « *NP_Mie* » permettant le calcul ainsi que la visualisation des spectres σ_{Ext} , σ_{Abs} et σ_{Diff} pour différentes tailles de particule a été réalisé au cours de cette thèse. Les détails concernant ce programme sont donnés dans le paragraphe suivant.

7.1.3 Mise en œuvre et validation du programme *NP_Mie*

Ce programme, initialement développé sous Fortran par Warren et Wiscombe [9], a été adapté sous Matlab pour les besoins de cette thèse. Ce dernier est initialisé par le biais de la commande suivante :

```
[Qext, Qsca, Qabs] = NP_Mie (Lam, esp, c, R) ;
```

où Q_{ext} , Q_{sca} et Q_{abs} correspondent aux variables de sortie et sont respectivement associées aux quantités σ_{Ext} , σ_{Diff} et σ_{Abs} . Les variables d'entrée devant être spécifiées par l'utilisateur sont : le vecteur de longueur d'onde L_{am} , le coefficient d'extinction molaire eps (à chaque longueur d'onde L_{am}) de la molécule diluée en solution, la concentration c en molécules dans une nanoparticule (exprimée en mol.dm^{-3}) ainsi que le vecteur R contenant les différents rayons des nanoparticules à simuler. Après exécution de la ligne de commande, le programme compile les différentes informations et détermine rapidement les variables de sortie. Pour information, la simulation de 10 rayons de particules différents entre 350 et 750 nm prend moins de 1 minute. Les résultats sont finalement présentés sous forme de graphique indicés de la légende correspondant à la taille des particules désirées.

Compte tenu de la complexité du programme, il nous a semblé nécessaire de procéder à une validation de ce dernier sur un jeu de données test. En 2009, Yasukuni *et al.* ont rapporté une étude analogue sur des nanoparticules de pérylène synthétisées par photofragmentation laser [8]. Par des simulations appropriées (sous Fortran), ils ont pu

attribuer le déplacement bathochrome des spectres d'extinction lorsque la taille augmente à des effets propres à la diffusion. Ces travaux étant largement documentés (spectres simulés des quantités σ_{Ext} , σ_{Diff} et σ_{Abs}), ils ont donc été utilisés pour valider l'implémentation du programme *NP_Mie*.

En accord avec cet article, nous avons dans un premier temps déterminé le coefficient d'extinction molaire d'une solution de pérylène diluée dans l'acétone et la concentration de molécules dans une nanoparticule a été fixée à $0,58 \text{ mol.dm}^{-3}$. Le programme a ensuite été compilé pour une gamme de rayons comprise entre 50 et 300 nm. Les résultats obtenus pour le programme, en comparaison de ceux publiés par Yasukuni sont résumés **Figure A3 - 3**.

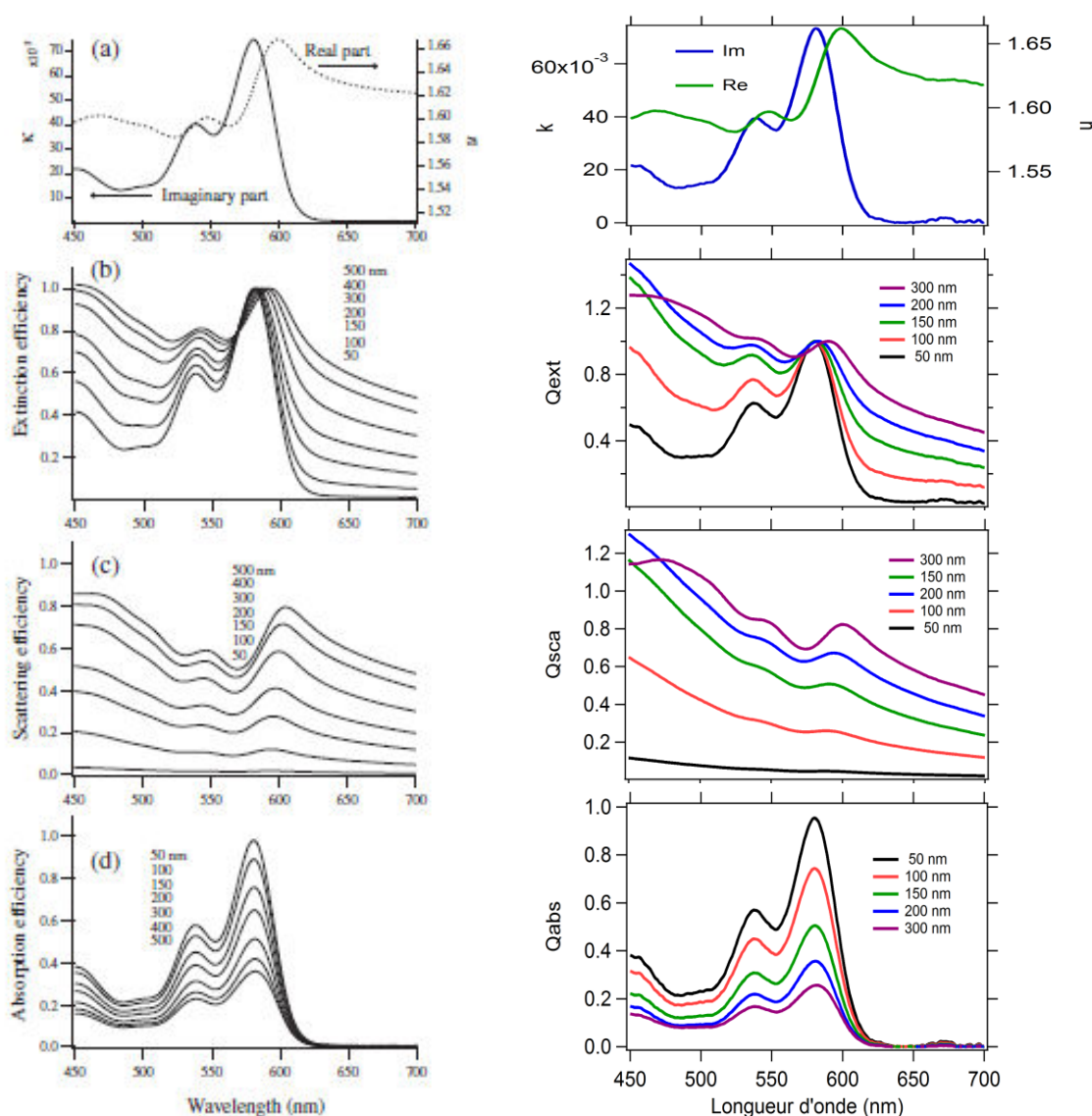


Figure A3 - 3: Comparaison des simulations des contributions d'extinction, de diffusion et d'absorption de nanoparticules de pérylène pour différentes tailles de particules obtenus par Yasukuni (à gauche) et par le programme *NP_Mie* (à droite).

Les résultats présentés **Figure A3 - 3** sont globalement en bon accord avec la publication de Yasukuni à l'exception des simulations réalisées pour des tailles de particules supérieures à 300 nm (non représentées ici). Dans ce cas, le programme *NP_Mie* donne des résultats inappropriés. Les causes de ce dysfonctionnement n'étant pas clairement identifiées à ce jour, nous nous limiterons dans un premier temps aux rayons inférieurs à 300 nm. L'algorithme utilisé étant sensiblement différent de celui de Yasukuni *et al*, certaines disparités existent entre les spectres d'extinction et de diffusion. Ces dernières se matérialisent principalement par l'existence d'un front de diffusion important en dessous de 550 nm. Néanmoins, les spectres d'absorbance sont identiques et montrent qu'en l'absence de diffusion, la taille des particules n'influence pas sur la position du maximum d'absorption. Le décalage bathochrome observé sur les spectres d'extinction peut donc être attribué à la diffusion et non à un effet de taille. La correspondance des différents résultats obtenus par le programme *NP_Mie* avec les travaux publiés sont donc significatifs.

Annexe 4 :

Modélisation par DFT et TD-DFT des propriétés spectroscopiques de HABIs pontés

Au cours du Chapitre 3, la modélisation théorique des spectres d'absorbance de **TMDPI** et **DPI** par TD-DFT a permis de rationaliser les spectres transitoires observés par spectroscopie UV - visible femtoseconde, et de proposer un mécanisme de photodissociation des HABI pontés. Dans cette annexe, la méthodologie employée va être détaillée. Les géométries ainsi que les détails des transitions obtenus par TD-DFT seront donnés pour **DPI** et **TMDPI** pour le biradical ouvert-perpendiculaire et le biradical ouvert.

8.1 Méthodologie des calculs d'optimisation de géométries et de spectres d'absorbance

L'ensemble des calculs théoriques sont basés sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) et ont été réalisés avec le logiciel de chimie quantique ORCA. Les procédures d'optimisation de géométrie ont été effectuées en utilisant la fonctionnelle hybride B3LYP [10, 11] combinée à la base TZV/P [12] pour l'ensemble des atomes en tirant avantage de l'approximation de l'identité dans sa version Split-RI-J et en utilisant les bases d'ajustement de Colomb appropriées [13]. Ces calculs ont été réalisés avec des grilles d'intégration élevées (convention Grid4 dans ORCA) et des critères de convergence SCF affinés (convention de 1.10^{-8} Eh dans ORCA). Des calculs de fréquences numériques ont été systématiquement entrepris pour vérifier que les différentes procédures d'optimisation de géométrie avaient convergé vers un minimum réel. Les propriétés optiques des systèmes étudiés ont été modélisées grâce à de nouveaux calculs DFT employant la combinaison base TZV/P - fonctionnelle hybride B3LYP. Les transitions électroniques verticales et les moments dipolaires ont été calculés en employant la version Dépendante du Temps de Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (TD-DFT) [14, 15] dans le cadre de l'approximation Tamm-Dancoff [16]. Afin de pouvoir augmenter l'efficacité calculatoire, l'approximation RI [17] a été utilisée pour calculer le terme de Coulomb et au moins 30 états excités ont été calculés pour chacun des systèmes étudiés. Pour des raisons de clarté, seules les

transitions calculées avec une force d'oscillateur non négligeable ($f \geq 0,01$) sont reportées dans ce manuscrit. La procédure de lissage des spectres UV issus de nos calculs TD-DFT a été réalisée grâce au module *orca_mapspc* inclus dans le logiciel ORCA.

8.2 Paramètres structuraux importants pour le biradical ouvert-perpendiculaire et le biradical ouvert pour DPI et TMDPI

	DPI		TMDPI	
	Ouvert	Ouvert-perpendiculaire	Ouvert	Ouvert-perpendiculaire
d(C2-C2')	4,000	3,300	4,000	3,300
d(lm1-lm2)	4,087	3,815	4,090	3,760
θ (lm1-lm2)	3,93	69,77	2,62	67,09
θ (lm1-PC1)	9,44	33,67	5,50	32,01
θ (lm1-Phen1)	27,73	17,81	17,73	11,42
θ (lm1-Phen2)	34,95	47,31	35,13	46,59
θ (lm2-PC2)	10,94	79,38	5,93	78,71
θ (lm2-Phen3)	26,75	59,32	25,71	63,93
θ (lm2-Phen4)	38,43	53,10	27,85	16,09

Tableau A4-1 : Paramètres structuraux importants des biradicaux ouvert et ouvert-perpendiculaire pour DPI et TMDPI obtenus par DFT. Les distances sont en angstrœm et les angles en degré.

8.3 Transitions majoritaires déterminées par TD-DFT pour le biradical ouvert et ouvert-perpendiculaire pour DPI et TMDPI

Etat	Transitions(OMs)	$\lambda(\text{nm})$	$f_{\text{osc}}(\text{au}^{**2})$
	TMDPI biradical ouvert		
2	HOMO $\rightarrow$ LUMO(232 $\beta \rightarrow$ 233 β)	1170	0,032
4	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO(231 $\beta \rightarrow$ 233 β)	760	0,102
10	HOMO-4 $\rightarrow$ LUMO(228 $\beta \rightarrow$ 233 β)	612	0,158
38	HOMO-15 $\rightarrow$ LUMO(217 $\beta \rightarrow$ 233 β)	358	0,316
	TMDPI biradical ouvert-perpendiculaire		
2	HOMO $\rightarrow$ LUMO(232 $\beta \rightarrow$ 233 β)	914	0,024
5	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO(231 $\beta \rightarrow$ 233 β)	741	0,048
11	HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO(230 $\beta \rightarrow$ 233 β)	583	0,084
29	HOMO-11 $\rightarrow$ LUMO(221 $\beta \rightarrow$ 233 β)	406	0,273
44	HOMO-15 $\rightarrow$ LUMO (217 $\beta \rightarrow$ 233 β)	338	0,135
	DPI biradical ouvert		
2	HOMO $\rightarrow$ LUMO (168 $\beta \rightarrow$ 169 β)	1026,3	0,049
7	HOMO-3 $\rightarrow$ LUMO (165 $\beta \rightarrow$ 169 β)	612,8	0,059
11	HOMO-4 $\rightarrow$ LUMO (164 $\beta \rightarrow$ 169 β)	540,5	0,126
36	HOMO $\rightarrow$ LUMO+1 (168 $\beta \rightarrow$ 170 β)	352,7	0,263
42	HOMO $\rightarrow$ LUMO+3 (168 $\beta \rightarrow$ 172 β)	326,8	0,170
	DPI biradical ouvert-perpendiculaire		
3	HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO (166 $\beta \rightarrow$ 169 β)	772,7	0,020
12	HOMO-4 $\rightarrow$ LUMO (164 $\beta \rightarrow$ 169 β)	543,6	0,055
28	HOMO $\rightarrow$ LUMO+1 (168 $\beta \rightarrow$ 170 β)	395,8	0,162
45	HOMO $\rightarrow$ LUMO+2 (168 $\beta \rightarrow$ 171 β)	327,9	0,196

Tableau A4-2 : Longueur d'onde et force d'oscillateur des principales transitions calculées par TD-DFT pour les spectres théoriques des biradicaux ouvert et ouvert-perpendiculaire pour DPI et TMDPI.

Annexe 5 :

Liste des publications et des communications

Publications : 3 publiées, 2 en cours de soumission

- 1) B. Debus, M. Sliwa, H. Miyasaka, J. Abe, C. Ruckebusch, “*Multivariate curve resolution – Alternating least squares to cope with deviations from data bilinearity in ultrafast time – resolved spectroscopy*”, Chemom. Intell. Lab. Syst., **128**, 2013, p 101-110
- 2) M. Sliwa, P. Naumov, H.J. Choi, Q.T. Nguyen, B. Debus, S. Delbaere, C. Ruckebusch, “*Effects of a self-assembled molecular capsule on the ultrafast photodynamics of a photochromic salicylideneaniline guest*”, ChemPhysChem., **12**, 2011, p 1669 – 1672
- 3) A. Idrissi, C. Ruckebusch, B. Debus, L.Boussekey, P. Damay, “*Probing local structure of sub and supercritical CO₂ by using two-dimensional Raman correlation spectroscopy*”, J. Mol. Liq, **164**, 2011, p 11 – 16
- 4) B. Debus, S. Hatano, R. Vitale, J. Piard, R. Métivier, K. Nakatani, J. Abe, H. Miyasaka, C. Ruckebusch, M. Sliwa, “*Confinement of Radical Interaction to Tailor Fast Switching Photochromic Materials*”, en cours de soumission
- 5) B. Debus, T. Katayama, M. Orio, J. Helbing, J. Rehault, J. Abe, M. Sliwa, H. Miyasaka, “*Photodissociation in bridged hexaarylbiimidazole: a way to scrutinize the ultrafast biradical interaction*”, en cours de soumission

Communications orales : 2 congrès nationaux (France)

- 1) **VIII Colloquium Chemiometricum Mediterraneum**, Bevagna, 30 juin – 4 juillet 2013 : “*Partially constrained MCR-ALS to cope with deviations from data bilinearity*”, C. Ruckebusch, B. Debus, M. Sliwa.
- 2) **Workshop del Gruppo Divisionale di Chemiometria della Societa Chimica Italiana**, Pavia, 21 – 23 mai 2012 : “*Spectroscopic techniques and chemometrics for characterization of photochromic nanoparticles*”, B. Debus, R. Vitale, F. Marini, C. Ruckebusch, M. Sliwa, A. De Juan.

- 3) **13th Chemometrics in Analytical Chemistry**, Budapest, 25 – 29 juin 2012 : *“How to deal with non-bilinear high-rank features in the resolution of femtosecond time-resolved spectroscopy data”*, C. Ruckebusch, B. Debus, N. Mouton, O. Devos, M. Sliwa, A. De Juan.
- 4) **Journées Nord-Ouest Européennes des Jeunes Chercheurs (JNOEJC)**, Villeneuve d’Ascq, 7 – 8 juin 2012 : *“Synthèse et spectroscopie ultra-rapide de nouvelles nanoparticules organiques photochromes à base d’Hexaarylbiimidazoles”*, B. Debus, R. Vitale, C. Ruckebusch, M. Sliwa.
- 5) **Journées de Printemps du Groupe Français de Photochimie**, Bordeaux, juin 2012 : *“Synthèse et études spectroscopiques de nanoparticules photochromes à base de fast hexaarylbiimidazole”*, M. Sliwa, B. Debus, R. Vittale, C. Ruckebusch, M. Orio, H. Vezin, S. Delbaere, K. Nakatani, J. Helbing, H. Miyasaka, J. Abe.
- 6) **7th Asian Photochemistry Conference**, Osaka, 12 – 15 novembre 2012 : *“Synthesis and ultrafast spectroscopy of fast hexaarylbiimidazole nanoparticles: radical interaction as a sensitive probe of structural environment”*, B. Debus, S. Hatano, T. Katayama, M. Orio, C. Ruckebusch, R. Métivier, K. Nakatani, J. Abe, H. Miyasaka, M. Sliwa.
- 7) **7th Phenics International Network Sympoisum**, Nantes, 28 novembre – 1 décembre 2012 : *“Synthesis and ultrafast spectroscopy of fast hexaarylbiimidazole nanoparticles: radical interaction as a sensitive probe of structural change”*, B. Debus, S. Hatano, T. Katayama, C. Ruckebusch, M. Orio, R. Métivier, K. Nakatani, T. Katayama, H. Miyasaka, J. Abe, M. Sliwa.
- 8) **Russian –French Joint Symposium on Organic Photochromes “Phenics in Russia”**, Chernogolovka, 2011 : *“Chemometric analysis of photochromic molecules: from stationary to ultrafast spectroscopy data analysis”*, M. Sliwa, C. Ruckebusch, N. Mouton, B. Debus, O. Devos, S. Aloïse, S. Delbaere, O. Poizat, G. Buntinx.
- 9) **International Conference on Photochemistry**, Pékin, 7 – 12 août 2011 : *“Chemometric analysis of photo-switchable molecules: from stationary to ultrafast spectroscopy data analysis”*, M. Sliwa, O. Devos, N. Mouton, B. Debus, S. Delbaere, G. Burdzinski, P. Naumov, R. Métivier, K. Nakatani, A. De Juan, C. Ruckebusch.

- 10) **12èmes Journées Francophone des Jeunes Physico-Chimistes**, Saint Nectaire, 17 – 21 octobre 2011 : *“Spectroscopie ultra-rapide de nouvelles molécules organiques photochromes à base d'Hexaarylbiimidazole”*, B. Debus, S. Hatano, Y. Ishibashi, T. Katayama, J. Abe, H. Miyasaka, R. Metivier, K. Nakatani, C. Ruckebusch, M. Sliwa.
- 11) **12th Scandinavian Symposium on Chemometrics**, Billund, 7 – 10 juin 2011 : *“Analysis of ultrafast spectroscopy data: a chemometric perspective”*, C. Ruckebusch, N. Mouton, B. Debus, O. Devos, M. Sliwa, A. De Juan, H. Miyasaka, J. Abe.
- 12) **3rd PICS Meeting**, Barcelone, 2011 : *“Issues dealing with non-linear signal contributions in femtosecond transient absorption spectroscopy. Ways to handle them”*, C. Ruckebusch, M. Sliwa, O. Devos, B. Debus.
- 13) **VII Colloquium Chemiometricum Mediterraneum**, Grenade, 21 – 24 juin 2010 : *“Chemometrics to investigate and resolve spectrokinetic data of ultrafast photoinduced processes”*, C. Ruckebusch, N. Mouton, B. Debus, M. Sliwa, A. De Juan.
- 14) **Journées d'Automne du Groupe Français de Photochimie**, Palaiseau, 26 – 28 novembre 2010 : *“Etude détaillée du photochromisme des salicylidene anilines : caractérisation d'un nouveau chemin de désactivation”*, M. Sliwa, C. Ruckebusch, B. Debus, N. Mouton, S. Delbaere, S. Aloïse, O. Poizat, G. Buntinx, P. Naumov, G. Burdzinski.

Communications par affiche : 6 posters présentés dont 3 dans des congrès internationaux

- 1) **International Photochemistry Conference (ICP)**, Leuven, 21 – 26 Juillet 2013 :
“Synthesis and ultrafast photodynamics of photochromic fast Hexaarylbiimidazoles nanoparticles”, B. Debus, R. Vitale, S. Hatano, M. Orio, C. Ruckebusch, K. Nakatani, J. Abe, H. Miyasaka, M. Sliwa.
- 2) **13th Scandinavian Symposium on Chemometrics**, Stockholm, 17 – 20 juin 2013 : *“Handling deviations from data bilinearity in MCR-ALS”*, C. Ruckebusch, B. Debus, M. Sliwa.
- 3) **VIII Colloquium Chemiometricum Mediterraneum**, Bevagna, 30 juin – 4 juillet 2013 : *“Tentative deconvolution of scattering and absorption spectroscopic contributions using MCR-ALS”*, B. Debus, M. Sliwa, C. Ruckebusch, R. Vitale.
- 4) **Ecole thématique FEMTO - 2012**, St Valéry-sur-Somme, 25 – 29 juin 2012 :
“Chemometric analysis of ultrafast transient absorption spectroscopy data: strategies to help to elucidate the fast HABI photochromic reaction”, B. Debus, M. Sliwa, C. Ruckebusch, Y. Ishibashi, T. Katayama, H. Miyasaka, J. Abe.
- 5) **XXIVth IUPAC Symposium on Photochemistry**, Coimbra, 15 – 20 juillet 2012 :
“Synthesis and ultrafast spectroscopy of fast Hexaarylbiimidazole nanoparticles: radical interaction as a sensitive probe of structural change?”, B. Debus, S. Hatano, R. Vitale, C. Ruckebusch, R. Metivier, K. Nakatani, J. Rehault, J. Helbing, H. Miyasaka, J. Abe, M. Sliwa
- 6) **Chimométrie**, Villeneuve d'Ascq, 3 – 4 décembre 2012 : *“MCR-ALS of non bilinear time-resolved spectroscopy data”*, B. Debus, M. Sliwa, C. Ruckebusch.
- 7) **12th Conference on Methods and Applications of Fluorescence Spectroscopy, Imaging and Probes**, Strasbourg, 11 – 14 septembre 2011 :
“Investigation of the photodynamics of fluorescent dendronized perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic diimide nanoparticles combining single particle and ultrafast spectroscopy”, M. Sliwa, R. Yasukuni, B. Debus, C. Ruckebusch, T. Vosch, J. Hofkens, T. Asahi.

- 8) **Third Japanese-French Joint Seminar on Organic Photochromism– Innovations in Photochromism**, Yokohama, 21 – 22 octobre 2010 : *“Chemometric analysis of ultrafast transient absorption spectroscopy data: strategies to help elucidate the ultrafast photodynamics of photoswitchable compounds”*, M. Sliwa, S. Aloïse, Z. Pawlowska, N. Mouton, B. Debus, C. Ruckebusch, A. De Juan, J. Abe.
- 9) **Third Japanese-French Joint Seminar on Organic Photochromism– Innovations in Photochromism**, Yokohama, 21 – 22 octobre 2010 : *“Ultrafast photodissociation dynamics of the HABI derivative in femtosecond - picoseconds time region”*, T. Katayama, Y. Ishibashi, M. Sliwa, C. Ruckebusch, B. Debus, H. Miyasaka, J. Abe.
- 10) **Third Japanese-French Joint Seminar on Organic Photochromism– Innovations in Photochromism**, Yokohama, 2010 : *“Chemometric analysis of ultrafast transient absorption spectroscopy data: strategies to help to elucidate the fast HABI photochromic reaction”*, B. Debus, M. Sliwa, C. Ruckebusch, Y. Ishibashi, T. Katayama, H. Miyasaka, J. Abe

Références

- [1] G. Porter, M.R. Topp, Nanosecond Flash photolysis and absorption spectra of excited singlet states, *Nature*, 1968, 220, 5173, 1228-&.
- [2] G. Buntinx, R. Naskrecki, O. Poizat, Subpicosecond transient absorption analysis of the photophysics of 2,2'-bipyridine and 4,4'-bipyridine in solution, *Journal of Physical Chemistry*, 1996, 100, 50, 19380-19388.
- [3] R.R. Alfano, The supercontinuum laser source: fundamentals with updated references, 2nd ed., Springer Science + Business Media, Inc., New-York, USA, 2006.
- [4] J.A.C. Humphrey, Effect of turbulence on precision of velocity and velocity fluctuation data obtained by photochromic visualization, *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 1977, 55, 2, 126-130.
- [5] J.D. Kafka, M.L. Watts, J.W.J. Pieterse, Picosecond and femtosecond pulse generation in a regeneratively mode-locked Ti-Sapphire laser, *Ieee Journal of Quantum Electronics*, 1992, 28, 10, 2151-2162.
- [6] H.C.v.d. Hulst, Light scattering by small particles John Wiley & Sons, New-York, 1957.
- [7] C.F. Bohren, D.R. Huffman, Absorption and scattering of light by small particules, John Wiley & Sons, New-York, 1983.
- [8] R. Yasukuni, M. Sliwa, J. Hofkens, F.C. De Schryver, A. Herrmann, K. Mullen, T. Asahi, Size-Dependent Optical Properties of Dendronized Perylenediimide Nanoparticle Prepared by Laser Ablation in Water, *Japanese Journal of Applied Physics*, 2009, 48, 6.
- [9] W.J. Wiscombe, Mie Scattering Calculations-advances in technique and fast vector speed computer codes, National center for atmospheric research, 1988.
- [10] A.D. Becke, Density functional thermochemistry .3. The role of exact exchange, *Journal of Chemical Physics*, 1993, 98, 7, 5648-5652.
- [11] C.T. Lee, W.T. Yang, R.G. Parr, Development of the Colle-Salvetti correlation energy formula into a functional of the electron density, *Physical Review B*, 1988, 37, 2, 785-789.
- [12] A. Schafer, C. Huber, R. Ahlrichs, Fully optimized contracted Gaussian basis sets of triple zeta valence quality for atoms Li to Kr, *Journal of Chemical Physics*, 1994, 100, 8, 5829-5835.
- [13] F. Neese, An improvement of the resolution of the identity approximation for the formation of the Coulomb matrix, *Journal of Computational Chemistry*, 2003, 24, 14, 1740-1747.
- [14] R. Bauernschmitt, R. Ahlrichs, Treatment of electronic excitations within the adiabatic approximation of time dependent density functional theory, *Chemical Physics Letters*, 1996, 256, 4-5, 454-464.
- [15] M.E. Casida, In *Recent Advances in Density Functional Methods*, Chong, D.P. Ed. World Scientific: Singapore, 1995.
- [16] S. Hirata, M. Head-Gordon, Time-dependent density functional theory for radicals - An improved description of excited states with substantial double excitation character, *Chemical Physics Letters*, 1999, 302, 5-6, 375-382.
- [17] F. Neese, G. Olbrich, Efficient use of the resolution of the identity approximation in time-dependent density functional calculations with hybrid density functionals, *Chemical Physics Letters*, 2002, 362, 1-2, 170-178.