



**HAL**  
open science

# Manipulation optique de molécules pour l'étude de la transition vitreuse

Paul Datin

► **To cite this version:**

Paul Datin. Manipulation optique de molécules pour l'étude de la transition vitreuse. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Paris Saclay (COMUE), 2019. Français. NNT : 2019SACLS498 . tel-03084257

**HAL Id: tel-03084257**

**<https://theses.hal.science/tel-03084257>**

Submitted on 21 Dec 2020

**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.

# Manipulation optique de molécules pour l'étude de la transition vitreuse

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay  
Établissement : Université Paris-Sud  
Préparée aux laboratoires SPEC et NIMBE du CEA Saclay.

École doctorale n°564 Physique en Île de France (EDPIF)  
Spécialité de doctorat : Physique

Thèse présentée et soutenue à Gif sur Yvette, le 18 décembre 2019, par

**Paul Datin**

Composition du Jury :

Jacques Peretti Directeur de Recherche, École Polytechnique (laboratoire de Physique de la Matière Condensée)	Président du jury
Luca Cipelletti Professeur, Université de Montpellier (laboratoire Charles Coulomb)	Rapporteur
Eric Dantras Enseignant-Chercheur (HDR), Université Toulouse 3 - Paul Sabatier (CIRIMAT-Physique des Polymères)	Rapporteur
Giulio Biroli Professeur, École Normale Supérieure (laboratoire de Physique Statistique)	Examineur
Caroline Crauste-Thibierge Chargée de recherche, École Normale Supérieure de Lyon (laboratoire de Physique)	Examinatrice
Allisson Saiter-Fourcin Professeur, Université de Rouen (Groupe de Physique des Matériaux)	Examinatrice
François Ladieu Directeur de Recherche, CEA Saclay (SPEC)	Directeur de thèse
David Carrière Chercheur CEA, CEA Saclay (NIMBE)	Directeur de thèse



# Remerciements

Mes deux directeurs de thèse, François Ladieu et David Carrière, ont su être toujours disponibles pendant ma thèse. Je vous remercie chaudement pour votre implication sans faille, votre soutien, et aussi pour votre contribution à ce travail, vos multiples idées et propositions. Ce fut un réel plaisir de travailler avec vous. Vous n'avez également pas compté votre temps pour me former : sur python, la méthode et la rédaction scientifique, la physique en général, la spectroscopie diélectrique, Gojira, le WAXS... Vous avez également pour cela toute ma reconnaissance, car vous avez permis que cette thèse soit une vraie formation, de laquelle je ressors armé pour la suite !

Je remercie également les stagiaires qui ont travaillé sur ce sujet de recherche avec moi : Houria Kezadri, Denitsa Nencheva et Léa Marichez. Merci pour votre implication et votre apport à ce projet de recherche. Christophe Fajolles et Alexandre Gonzalez ont effectué les synthèses organiques qui nous ont permis de travailler, je les en remercie, ainsi que Jean-Pierre Dognon pour son travail de chimie théorique, qui a guidé nos décisions concernant nos molécules. Je remercie également Walter Kob pour des discussions intéressantes qui ont éclairé certains de nos résultats.

Je remercie également Roland Tourbot dont l'implication expérimentale sur la spectroscopie diélectrique fut capitale. Je te souhaite une bonne retraite, bien méritée d'ailleurs !

Les discussions avec Jean-Philippe Renault sur l'optique expérimentale m'ont bien aidé au début de ma thèse. Sa connaissance du matériel du laboratoire, a été très importante, merci pour ton temps.

Je voudrais aussi remercier toutes les personnes grâce à qui mon séjour au SPHYNX et au LIONS a été très agréable. Tout d'abord tout le monde au LIONS, et notamment Serge Pin, Marine Le Goas, Marie-Claire Pignié, Clémentine Colas, Maxime Durrelle, Antonin Bouland, Lucie Huart, Gaël Giraudon, Lucas Henrique, Korydwen Fruit, Sophie Le Caër. Au SPHYNX également, notamment : Paul Debue, Alyzée Dubois, Michel Beaughon, Kakoli Bhattacharya, Hugues Faller, Houria Kezadri, Denitsa Nencheva, Daniel Bonamy, François Daviaud, Caroline Raepsaet.

Enfin je remercie évidemment ma famille, sans qui je ne serais jamais aussi loin dans mes études, et Aude, notamment pour sa patience dont j'essaie de m'inspirer chaque jour.



# Table des matières

<b>1</b>	<b>Introduction</b>	<b>1</b>
1.1	Introduction . . . . .	2
1.2	La transition vitreuse . . . . .	3
1.2.1	Spécificités de la transition vitreuse . . . . .	3
1.2.2	La thermodynamique est-elle utile? . . . . .	8
1.2.3	Clouage aléatoire (random pinning) . . . . .	15
1.2.4	Spectroscopie diélectrique . . . . .	18
1.2.5	Conclusion . . . . .	21
1.3	L'Azobenzène . . . . .	21
1.3.1	Photochimie . . . . .	21
1.3.2	Orientation . . . . .	28
1.3.3	Sondes de l'état vitreux . . . . .	33
1.3.4	Effet sur la dynamique vitreuse . . . . .	34
1.4	Verre moléculaire . . . . .	36
<b>2</b>	<b>Orientation dans un polymère modèle</b>	<b>39</b>
2.1	Introduction . . . . .	40
2.2	Orientation par lumière polarisée . . . . .	41
2.2.1	Montage expérimental . . . . .	41
2.2.2	Résultats . . . . .	42
2.3	Orientation par lumière non polarisée . . . . .	45
2.3.1	Démonstration . . . . .	45
2.3.2	Intensité seuil . . . . .	50
2.3.3	Effet de la température . . . . .	53
2.4	Quantification de l'orientation . . . . .	54
2.4.1	Lien absorption - orientation . . . . .	54
2.4.2	Traitement des données . . . . .	61
2.4.3	Comparaison au traitement utilisé dans la littérature . . . . .	68
2.4.4	Représentation de l'orientation . . . . .	71
2.4.5	Entropie d'orientation de type gaz parfait . . . . .	72
2.5	Diffusion rotationnelle dans le PMMA . . . . .	73
2.5.1	Fonction d'auto-corrélation de l'orientation . . . . .	73
2.5.2	Résultats expérimentaux . . . . .	75
2.6	Conclusion . . . . .	78
<b>3</b>	<b>Orientation et isomérisations dans un verre moléculaire</b>	<b>81</b>
3.1	Molécules et échantillons . . . . .	83
3.1.1	Synthèse . . . . .	83
3.1.2	Échantillons . . . . .	84

3.1.3	Caractérisations . . . . .	85
3.1.4	Montage expérimental . . . . .	90
3.2	Photochimie de l'azo-verre . . . . .	92
3.2.1	Absorption optique . . . . .	92
3.2.2	Retour thermique . . . . .	94
3.2.3	Retour accéléré chimiquement . . . . .	94
3.2.4	Retour accéléré optiquement . . . . .	96
3.3	Résultats . . . . .	96
3.3.1	Traitement . . . . .	96
3.3.2	Résultats . . . . .	98
3.3.3	Effets à l'état photostationnaire . . . . .	101
3.3.4	Le traitement est-il correct ? . . . . .	104
3.3.5	Temps caractéristiques d'isomérisation et de relaxation $\alpha$ . . . . .	105
3.4	L'azobenzène comme sonde de la dynamique de notre verre . . . . .	105
3.4.1	Relaxation en exponentielle étirée . . . . .	105
3.4.2	Dépendance en température . . . . .	107
3.5	Conclusion . . . . .	111
<b>4</b>	<b>Effet de l'illumination sur la dynamique vitreuse</b>	<b>113</b>
4.1	L'expérience de spectroscopie diélectrique . . . . .	115
4.1.1	Spectroscopie diélectrique linéaire . . . . .	115
4.1.2	Modifications pour l'illumination . . . . .	123
4.2	Des sauts diélectriques photo-induits . . . . .	126
4.2.1	Description . . . . .	126
4.2.2	Comparaison au bruit . . . . .	126
4.2.3	Causes possibles . . . . .	128
4.3	La dynamique vitreuse est accélérée . . . . .	130
4.3.1	La lumière ne chauffe pas l'échantillon . . . . .	130
4.3.2	Augmentation de la susceptibilité statique . . . . .	131
4.3.3	Mise en évidence de l'accélération de la dynamique à 382 K . . . . .	135
4.3.4	Vieillessement des sauts . . . . .	139
4.3.5	Relaxation $\beta$ . . . . .	140
4.4	Étude de l'accélération de la dynamique . . . . .	142
4.4.1	Introduction . . . . .	142
4.4.2	Résultats . . . . .	143
4.4.3	Interprétation . . . . .	148
4.4.4	Effet de l'orientation . . . . .	152
4.4.5	Lien avec le transfert de masse photo-induit . . . . .	157
	<b>Conclusion</b>	<b>161</b>
<b>A</b>	<b>Matériel et Méthodes</b>	<b>I</b>
A.1	La spectroscopie UV/Visible polarisée . . . . .	II
A.1.1	Échantillons . . . . .	II
A.1.2	Montage optique . . . . .	IV
A.1.3	Contrôle de la température . . . . .	VII
A.1.4	Méthodes et Traitements des données . . . . .	VIII
A.1.5	Normalisation de la ligne de base . . . . .	X
A.1.6	Autres vérifications expérimentales . . . . .	XII
A.2	La spectroscopie diélectrique . . . . .	XVI

A.2.1	Dispositif expérimental . . . . .	XVI
A.2.2	Les électrodes : des peignes capacitifs . . . . .	XVII
A.3	Mesure de spectres d'absorption d'isomères cis . . . . .	XVII
<b>B</b>	<b>Photochimie de dérivés de l'azobenzène</b>	<b>XIX</b>
B.1	Absorption de dérivés d'Azobenzènes commerciaux . . . . .	XIX
B.2	Calcul du taux d'isomérisations du DR1 sous illumination . . . . .	XX
B.2.1	Section efficace et coefficient d'absorption . . . . .	XX
B.2.2	Photons absorbés . . . . .	XXI
B.2.3	Moyenne dans l'échantillon . . . . .	XXI
B.2.4	Taux d'isomérisations . . . . .	XXI
<b>C</b>	<b>Harmoniques sphériques</b>	<b>XXIII</b>
C.1	Notations, conventions et propriétés utilisées . . . . .	XXIII
C.2	Calcul du terme de polarisation de l'équation 2.15 . . . . .	XXIV
C.2.1	Expression générale . . . . .	XXIV
C.2.2	Projection relative à l'état de polarisation du faisceau de lecture . . . . .	XXV
C.2.3	Terme matriciel . . . . .	XXVI
C.3	Fonctions de répartition des distributions d'orientation expérimentales . . . . .	XXVI
<b>D</b>	<b>Échauffement photo-induit du film</b>	<b>XXIX</b>
D.1	Méthode de calcul . . . . .	XXIX
D.2	Flux thermiques subis par l'échantillon . . . . .	XXX
D.3	Modélisations et résultats . . . . .	XXXI
D.4	Valeurs pour application numérique . . . . .	XXXII
D.5	Conclusion . . . . .	XXXIII
<b>E</b>	<b>Calcul de la concentration critique</b>	<b>XXXV</b>
E.1	Contexte . . . . .	XXXV
E.2	Méthode . . . . .	XXXV
E.2.1	Proportionnalité par rapport à $\phi_{cis}$ . . . . .	XXXV
E.2.2	Extrapolation pour obtenir $c_K(T)$ . . . . .	XXXVI
E.3	Application . . . . .	XXXVII
<b>F</b>	<b>Bibliographie</b>	<b>XXXIX</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>XXXIX</b>



# Chapitre 1

## Introduction

« *La vérité est au fond du verre* »

---

Proverbe français

### Sommaire

---

<b>1.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>2</b>
<b>1.2</b>	<b>La transition vitreuse</b>	<b>3</b>
1.2.1	Spécificités de la transition vitreuse	3
1.2.1.1	Transitions de phase usuelles	3
1.2.1.2	Augmentation de la viscosité	3
1.2.1.3	Structure	5
1.2.1.4	Relaxation en deux étapes	7
1.2.2	La thermodynamique est-elle utile?	8
1.2.2.1	Des indices dans la solidification	8
1.2.2.2	Structure et Dynamique : quel lien?	9
1.2.2.3	Paysage d'énergie libre	11
1.2.2.4	La théorie RFOT	12
1.2.2.5	Simulations par algorithme SWAP	14
1.2.3	Clouage aléatoire (random pinning)	15
1.2.4	Spectroscopie diélectrique	18
1.2.5	Conclusion	21
<b>1.3</b>	<b>L'Azobenzène</b>	<b>21</b>
1.3.1	Photochimie	21
1.3.1.1	Introduction	21
1.3.1.2	Anisotropie de l'absorption	23
1.3.1.3	Bandes d'absorption	23
1.3.2	Orientation	28
1.3.3	Sondes de l'état vitreux	33
1.3.4	Effet sur la dynamique vitreuse	34
1.3.4.1	Transfert de masse macroscopique	34
1.3.4.2	Fluidification par isomérisations	35
<b>1.4</b>	<b>Verre moléculaire</b>	<b>36</b>

---

## 1.1 Introduction

Les matériaux vitreux, comme les verres à base de silice de nos vitres, les polymères non cristallisés (matières plastiques), les verres métalliques ou les fibres optiques, sont présents partout dans notre vie quotidienne. La fabrication de ces matériaux est bien maîtrisée. Elle consiste en général à refroidir une matière première sous forme liquide en évitant toute cristallisation, jusqu'à ce que celle-ci se solidifie progressivement. Ce qu'ont en commun tous ces matériaux, c'est leur état solide, et leur structure qui paraît complètement désordonnée, à l'inverse des cristaux. De plus, ils ont tous subi le phénomène de la transition vitreuse au cours de leur refroidissement depuis l'état liquide. Plus précisément, lorsque leur température est descendue en-dessous de la température de cristallisation, celle-ci n'a pas pu se faire car le refroidissement était trop rapide. La température a continué à baisser, et ces liquides métastables qu'on appelle alors liquides surfondus se sont solidifiés progressivement, pour devenir vitreux. D'autres matériaux que les verres structuraux et les polymères subissent le même genre de transition, par exemple les matériaux granulaires ou les assemblées de colloïdes.

Comprendre la transition vitreuse est une des questions fondamentales de la physique de la matière condensée. La phénoménologie de cette transition est bien connue, mais on ne sait pas encore exactement pourquoi les liquides surfondus subissent, de manière universelle, cette transition. De nombreuses théories ont été proposées pour expliquer ce phénomène. Pour l'instant, aucune d'entre elles n'a pu être prouvée de manière certaine à partir d'expériences.

Récemment, une nouvelle méthode a été proposée pour sonder cet état vitreux. Cette méthode, le clouage aléatoire ou random pinning, consiste à clouer une petite partie des molécules dans un liquide surfondu, et à étudier l'effet de ce clouage sur la dynamique globale. Selon une théorie de la transition vitreuse prometteuse, la RFOT (pour Random First Order Transition ou transition de premier ordre aléatoire), cette procédure provoquerait une transition vitreuse d'un genre nouveau, avec l'obtention d'une phase vitreuse "idéale", à l'équilibre thermodynamique. Cette méthode a déjà été utilisée avec succès dans des simulations. Elle permettrait, si elle était appliquée à des verres structuraux réels, de mieux comprendre l'état vitreux et de pouvoir trancher entre les théories proposées pour expliquer la transition vitreuse.

Nous cherchons dans cette thèse à réaliser expérimentalement une telle procédure de clouage aléatoire. Nous étudions pour cela un liquide surfondu, constitué d'une molécule organique. Nous illuminons des molécules photochromes à base d'azobenzène dissoutes dans ce verre, en mesurant en direct les effets sur la dynamique. On s'attend à obtenir un fort effet de ralentissement de la dynamique, si les prédictions de la RFOT sont correctes. Nous nous attendons également, à partir de la lecture de la littérature sur l'azobenzène, à ce que cela soit accompagné d'autres effets intéressants sur la matrice vitreuse induits par l'illumination.

## 1.2 La transition vitreuse

### 1.2.1 Spécificités de la transition vitreuse

#### 1.2.1.1 Transitions de phase usuelles

La physique statistique assure qu'un système à l'équilibre se trouve dans un état macroscopique pour lequel l'énergie libre  $F$  du système (telle que  $F = U - TS$ ) est minimale, thermodynamiquement stable. La transition entre deux états macroscopiques différents se fait au cours d'un phénomène appelé critique. Proche d'une transition de phase, alors qu'une autre phase que celle dans laquelle se trouve le système possède une énergie libre très proche, les fluctuations du paramètre d'ordre (polarisation magnétique dans un métal ferromagnétique, différence de densité liquide-gaz pour une transition liquide-gaz) sont grandes et les théories champ moyen, c'est à dire où on remplace les interactions d'une particule avec son environnement par une interaction effective moyennée sur le système entier, ne sont plus valables [1]. Ces fluctuations vont permettre à la nouvelle phase d'apparaître. Pour une transition de phase du second ordre, la longueur de corrélation des fluctuations diverge à l'approche du point critique, et une petite variation du paramètre de contrôle, par exemple la température  $T$ , entraîne une grande modification du paramètre d'ordre du système. Ce régime est observé lorsque la différence  $T - T_C$  tend vers 0 avec  $T_C$  la température critique dans notre exemple. Si on note  $\xi = \frac{|T - T_C|}{T_C}$ , on trouve que la longueur de corrélation des fluctuations diverge alors en  $\xi^{-\nu}$ , et le temps de relaxation au sein du système diverge en  $\xi^{-z}$ , avec  $z$  et  $\nu$  deux exposants critiques.

On verra dans la suite que cette phénoménologie n'est pas celle observée au cours de la transition vitreuse. Cela pousse une partie des physiciens à penser que la thermodynamique ne joue pas de rôle dans cette transition.

#### 1.2.1.2 Augmentation de la viscosité

On s'intéresse dans cette thèse à des liquides de molécules qui peuvent être surfondus et subissent le phénomène de transition vitreuse, tels que le glycérol par exemple. La phénoménologie de ces liquides surfondus est très riche, et la liste des caractéristiques intrigantes est longue. La suite de cette introduction ne constitue pas une revue complète, on se concentrera plutôt sur certaines propriétés qui ont été observées pendant cette thèse et qui ont été utiles pour comprendre nos résultats.

Lorsque la température des liquides vitrifiables est diminuée autour de leur température de fusion  $T_f$  théorique, ces liquides ne cristallisent pas et entrent dans l'état dit "surfondu". Ces liquides surfondus ont beaucoup de propriétés surprenantes. L'une d'elle concerne leur viscosité qui augmente de manière très rapide lorsque la température est encore diminuée sous  $T_f$ , jusqu'à ce que ces liquides soient bloqués dans un état macroscopiquement solide (pour un observateur qui n'est pas disposé à attendre un temps astronomique que ceux-ci coulent) [2].

Ce phénomène macroscopique très marqué peut faire penser à une transition de phase puisque la viscosité augmente typiquement de 15 ordres de grandeur pour une variation de température absolue de 40%. Plus précisément, lorsqu'on abaisse la température, on observe une solidification plus rapide qu'une augmentation arrhénienne (c'est à dire en  $e^{\frac{E_a}{k_B T}}$  lorsque la température diminue), mais bien plus lente que celle si-

gnant les phénomènes critiques usuels, comme la transition liquide-cristal, pour lesquels tout se passe très proche de la température critique.

Une partie de la communauté est convaincue de l'existence d'un point critique dans la transition vitreuse, qui ne serait jamais atteint dans les faits, mais qui est la cause de cette transition (voir chapitre 2 de [3]). Si on se place selon ce point de vue, la conséquence de la lenteur de l'évolution de la viscosité lorsque  $T$  diminue est que, à distance égale de la température de transition critique éventuelle (de cristallisation ou de transition vitreuse), la viscosité du liquide est très importante à l'approche de la transition vitreuse. Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre augmente donc, si bien que le liquide vitrifiable sort de l'équilibre très tôt, à des températures nettement supérieures à l'éventuelle température critique. On finit fatalement par refroidir le liquide trop vite pour qu'il puisse suivre tout en s'équilibrant. C'est le fait que le liquide sorte de l'équilibre thermodynamique avant de subir son éventuelle transition critique qui rend la résolution de ce problème si difficile. En effet, pour un système fortement hors équilibre, on ne peut pas utiliser les outils de la physique statistique habituelle, et mesurer les exposants critiques de la transition comme pour un phénomène critique usuel. De plus, le fait que la sortie de l'équilibre ait lieu aussi loin de la transition critique fait que les symptômes habituels d'une transition de phase ne sont pas visibles. Ces derniers ne se sont pas encore assez développés pendant que le système était à l'équilibre loin de la transition.

La viscosité, quantité mesurable macroscopiquement, est directement liée au temps de relaxation structurale moléculaire  $\tau_\alpha$ . Ce temps désigne le temps caractéristique au bout duquel une molécule s'échappe de la cage formée par les molécules voisines. C'est aussi le temps au bout duquel la structure à l'échelle microscopique du liquide est réorganisée suite aux mouvements des molécules. La relation est la suivante :  $\eta = G\tau_\alpha$  avec  $G$  le module de cisaillement dynamique à fréquence infinie [4]. Ce temps de relaxation  $\tau_\alpha$  peut être mesuré par diffraction de neutrons en observant la fonction de corrélation à deux points, ou par spectroscopie diélectrique par exemple [5, 6]. On définit par convention la température de transition vitreuse  $T_g$  par  $\tau_\alpha = 100$ s. Le caractère empirique de cette définition reflète le fait qu'on ne sait pas comment définir avec certitude une température critique associée à la transition vitreuse.

On trouve expérimentalement pour certains verres, appelés verres forts, que le temps de relaxation structural varie suivant une loi d'Arrhénius :

$$\tau_\alpha(T) = \tau_0 e^{\frac{E_a}{k_B T}} .$$

Dans ce cas, l'interprétation de la transition vitreuse peut se faire simplement en considérant que les mouvements de chaque molécule impliquent des barrières énergétiques *fixes* de l'ordre de  $E_a$  imposées par les molécules voisines. Cette barrière devient de plus en plus insurmontable lorsque l'agitation thermique diminue dans le liquide. Chaque mouvement élémentaire devient difficile, ce qui explique la solidification apparente. Pour ces verres, il n'y a pas ou presque pas de phénomènes collectifs.

Une autre classe de verres, appelés verres faibles, subit une augmentation super-arrhénienne du temps de relaxation (voir figure 1.1). Cette augmentation peut-être ajustée avec une fonction de la forme (équation de Vogel-Fulcher-Tamman (VFT)) :

$$\tau_\alpha(T) = \tau_0 e^{\frac{A}{T - T_{VFT}}} . \tag{1.1}$$

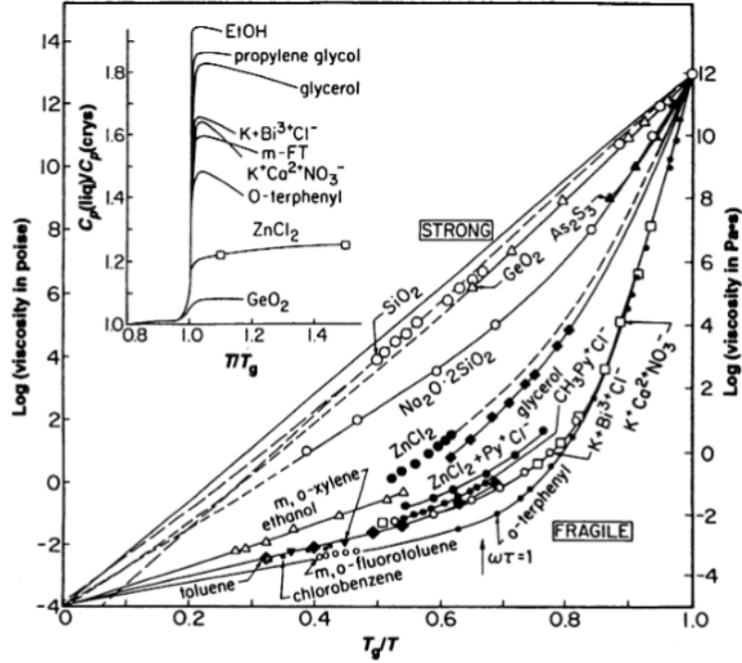


FIGURE 1.1 – Viscosité de différents verres normalisées par la valeur de leur température de transition vitreuse ( $T_g$ ), montrant la différence entre verres forts et faibles. Un graphe montrant le saut de capacité thermique des verres faibles au moment de leur transition vitreuse  $y$  est inséré. D'après Angell [2]

Cela permet de considérer les verres forts comme des cas particuliers où  $T_{VFT} \rightarrow 0$ .

La fragilité d'un verre permet de mesurer la déviation par rapport à la loi d'Arrhénius à partir de la mesure expérimentale de  $\tau_\alpha(T)$  en fonction de la température. Elle est définie par :

$$m = \left. \frac{\partial \log_{10} \tau_\alpha}{\partial T_g/T} \right|_{T_g}$$

On observe en pratique que les verres forts ont une fragilité entre 10 et 30, tandis que les verres faibles ont une fragilité supérieure à 40. Ces verres faibles sont encore une énigme aujourd'hui. La loi VFT implique en effet que les barrières d'activation augmentent lorsque la température diminue. On cherche encore à expliquer ce fait, mais il est souvent pensé que cela est dû à des phénomènes collectifs qui émergent à basse température dans ces verres. Cela signifierait que les molécules du verres deviennent corrélées, elles ne peuvent plus se déplacer que si d'autres molécules se déplacent également. Le nombre moyen de molécules corrélées dans chaque "paquet" augmente lorsque la température diminue, donc le nombre de contraintes qui s'opposent au mouvement de ces paquets de molécules augmente également. Cela expliquerait le fait que la barrière énergétique au mouvement augmente lorsque la température diminue.

### 1.2.1.3 Structure

Un des éléments qui intrigue le plus au premier abord lorsqu'on étudie de près la transition vitreuse est le fait que la structure du liquide n'est quasiment pas modifiée pendant la transition, alors que celui-ci subit une transformation radicale à l'échelle macroscopique. Pour de nombreuses autres transitions bien comprises, comme la cris-

tallisation par exemple, la transition de phase s'accompagne d'une rupture de symétrie radicale par rapport à l'état isotrope liquide. Cette quasi-absence de symptômes au niveau de sa structure pendant la transition est visible en mesurant par exemple le facteur de structure statique à deux points par diffusion inélastique de neutrons [7], qui mesure la corrélation des positions des molécules dans le verre (figure 1.2). Ce facteur est la transformée de Fourier de la fonction de distribution radiale :

$$S(q) = 1 + 4\pi\rho \int_0^\infty dr r^2 \frac{\sin(qr)}{qr} (g(r) - 1) \quad (1.2)$$

avec :

$$g(r) = \frac{1}{N} \frac{1}{4\pi r^2 \rho} \left\langle \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \delta(r - r_{ij}) \right\rangle \quad (1.3)$$

Ce facteur de structure ne change pas particulièrement lorsque le liquide subit sa transition vitreuse.

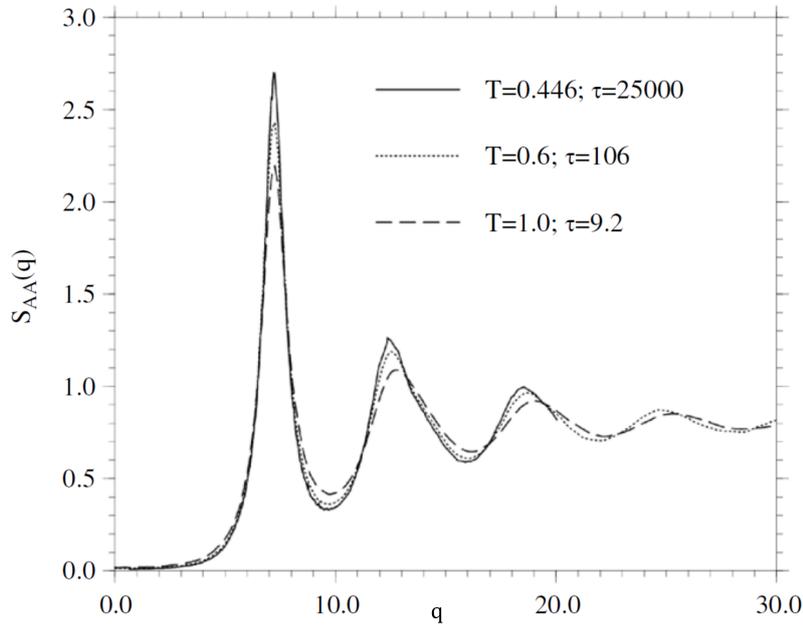


FIGURE 1.2 – Facteur de structure statique dans un liquide de type Lennard-Jones à trois températures différentes, correspondant à trois temps de relaxation  $\tau_\alpha$  qui diffèrent de 4 ordres de grandeurs. Tiré de [8].

Aucune fonction de corrélation des positions des molécules à deux points ne permet de repérer une différence significative entre l'état vitreux et l'état liquide. Mais le liquide devient bien solide, comme en témoigne sa viscosité qui augmente très fortement, ainsi que le facteur de Debye-Waller, qui mesure l'atténuation de la diffusion de rayons X ou de neutrons du fait de l'agitation thermique [9]. Le mouvement des molécules dans le verre est réduit à sa partie vibratoire au sein des cages formées par les molécules voisines lorsque la température est très basse. Cela signifie que le liquide se solidifie à peu près dans le même état que celui dans lequel il était, et donc qu'il existe un nombre énorme d'états vitreux très différents au niveau de leur structure (il y a une entropie en excès du verre par rapport au cristal de plusieurs  $k_B$  par molécule). Cela est visible au moment de la transition vitreuse, puisqu'il n'y a pas de chaleur latente de transition qui serait due à une baisse d'entropie au moment de la solidification. Ce n'est par exemple pas du tout le cas pour les solides ordonnés.

### 1.2.1.4 Relaxation en deux étapes

Contrairement au cas des liquides aux températures au-dessus de la température de fusion, il apparaît dans l'état surfondu une séparation de la relaxation en deux mécanismes différents : la relaxation  $\beta$  des molécules au sein de la cage formée par leurs voisines, et la relaxation  $\alpha$ , structurale, au bout de laquelle une molécule s'échappe de son environnement. En-dessous de  $T_g$ , la relaxation  $\alpha$  devient trop longue pour qu'on en voie les effets : le liquide devient solide. Cela est illustré en figure 1.3, avec la trajectoire d'une particule dans un verre de colloïdes.

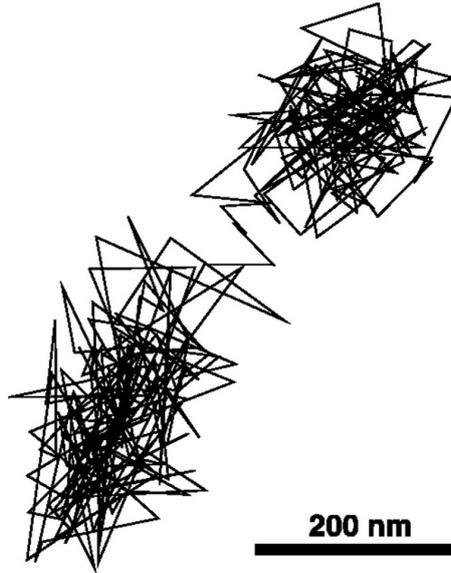


FIGURE 1.3 – Trajectoire d'une particule colloïdale de  $1 \mu\text{ m}$  dans un verre de colloïdes près de la transition vitreuse, pendant 100 minutes. La particule est soumise à l'agitation thermique. Elle est s'agite dans la cage formée par sa voisins (relaxation  $\beta$ ), jusqu'à ce qu'elle s'en échappe (relaxation  $\alpha$ ). D'après [10].

Ces deux étapes de relaxation dans des verres structuraux sont visibles par diffusion de neutrons, en mesurant le facteur de structure dynamique du verre (voir figure 1.4) [4]. Ce facteur mesure la corrélation de position d'un molécule entre le temps  $t = 0$  et  $t$ , il est calculé par :

$$S(k, t) = \frac{1}{N} \langle \tilde{\rho}(-\mathbf{k}, 0) \tilde{\rho}(\mathbf{k}, 0) \rangle \quad (1.4)$$

avec

$$\rho(\mathbf{x}, t) = \sum_i \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i(t)). \quad (1.5)$$

On observe que le facteur de structure tend vers 0 au cours du temps, du fait de la diffusion, mais que cette diffusion est fortement ralentie à mesure que la température diminue.

La spectroscopie diélectrique est une technique expérimentale qui permet de mesurer précisément le temps de relaxation  $\alpha$  (voir section 1.2.4).

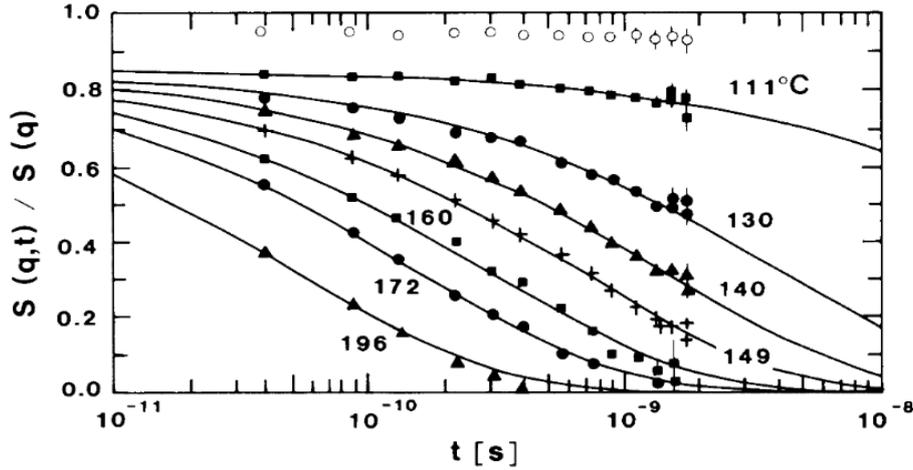


FIGURE 1.4 – Le facteur de structure dynamique d’un système formateur de verre  $Ca_{0,4}/K_{0,6}(NO_3)_{1,4}$  à  $q = 1,7 \text{ \AA}^{-1}$ , normalisé par le facteur de structure statique, en fonction du temps. La relaxation  $\beta$  a lieu en moins de  $10^{-11} \text{ s}$  alors que la relaxation  $\alpha$  peut durer plus de 10ns à  $111^\circ\text{C}$  dans cet exemple. D’après [11].

## 1.2.2 La thermodynamique est-elle utile ?

### 1.2.2.1 Des indices dans la solidification

L’étude de la transition vitreuse est un domaine de recherche très dynamique, et de nombreuses théories ont été proposées pour l’expliquer. Ces théories doivent expliquer les tendances observées expérimentalement en ce qui concerne l’augmentation de la viscosité lorsque la température diminue dans le régime surfondu. Si l’on s’intéresse de plus près à l’équation VFT, on observe que la barrière d’énergie locale qu’il est nécessaire de franchir pour l’activation thermique augmente à mesure que la température diminue :  $E_{VFT} = \frac{k_B T A}{T - T_{VFT}}$ . Il y aurait donc présence d’une longueur de corrélation qui augmente lorsqu’on refroidit un liquide surfondu, mais qui ne dépasse pas quelques nanomètres si elle existe (5 à 10 longueurs moléculaires au maximum, bien loin des valeurs atteintes dans le cas de phénomènes critiques classiques avant que le système ne sorte de l’équilibre, voir le chapitre 2 de Gilles Tarjus dans [3]).

Cette loi implique une divergence en une température non nulle,  $T_{VFT}$ , ce qui fait penser à une transition de phase thermodynamique, avec une phase inconnue en dessous de  $T_{VFT}$ . Cette divergence (propre aux phénomènes critiques) n’apparaît pas dans la réalité lorsqu’on refroidit le liquide sous  $T_{VFT}$ , et l’apparition d’une autre phase vitreuse n’a jamais été observée expérimentalement. Si elle existe en théorie, ce qui ne fait déjà pas consensus, alors son absence à basse température est expliquée par la sortie de l’équilibre du liquide lorsque la température diminue.

En effet, l’existence de cette transition thermodynamique à température finie aurait donc pour principale conséquence l’augmentation de  $\tau_\alpha$ , qui commence très loin de la température critique  $T_{VFT}$ . Rappelons qu’à  $T_g$ , on a déjà  $\tau_\alpha = 100 \text{ s}$ , alors qu’on est encore loin de  $T_{VFT}$  ( $T_g = 1,3 T_{VFT}$  pour le verre utilisé dans les chapitres 3 et 4 par exemple). Cette augmentation a pour effet de mettre fin à l’ergodicité dans le liquide très loin de la température critique, car le temps que prend le système pour s’équilibrer est de l’ordre de  $\tau_\alpha$ . Le système finit par sortir de l’équilibre, alors que l’éventuel ordre vitreux "idéal", thermodynamique, ne s’est pas assez développé pour

qu'il soit visible, bien qu'il soit à l'origine de toute la transition. Par contraste, pour une transition critique telle que celle des verres de spins, l'augmentation de  $\tau$  suit une loi très différente :  $\tau \propto (T - T_c)^{-z}$ , et  $\tau = 100$  s très proche de la température critique, à  $T = 1,01T_c$  [12]. On peut donc dans ce dernier cas faire des expériences où le paramètre d'ordre de la transition est grand, et observer directement cet ordre.

L'influence de cette phase vitreuse "idéale" cachée est suggérée par d'autres indices expérimentaux que la corrélation VFT. Un autre indice est par exemple donné par la mesure de l'entropie configurationnelle dans les verres comparée à celle des cristaux correspondant à la même température [13, 14]. L'entropie de la phase liquide surfondu est supérieure à celle de la phase cristalline. Cette entropie diminue avec la température de manière différente dans les deux phases : la dérivée de l'entropie par rapport à la température est égale à la capacité calorifique du système divisée par la température. Comme la capacité calorifique du liquide surfondu est presque toujours supérieure à celle du solide cristallisé, on trouve systématiquement que l'entropie d'excès de la phase liquide par rapport à la phase solide cristallisée devrait tomber à zéro à l'équilibre à une température  $T_K$  appelée température de Kauzmann. En dessous de cette température, l'entropie de la phase liquide surfondu serait inférieure à celle du solide cristallisé, si le liquide reste à l'équilibre. Cette situation est contraire au 3ème principe de la thermodynamique, qui postule que le point le plus bas de l'entropie d'un corps pur est atteint sous sa phase cristalline à température nulle. Le paradoxe est évité si le liquide subit une transition de phase thermodynamique à la température de Kauzmann, vers un état de "verre idéal".

Ces deux indices qui mènent à l'hypothèse de l'existence d'une phase de verre idéale, la loi VFT et l'argument de l'entropie des phases vitreuses et cristallines, peuvent être liés l'un à l'autre par une autre loi, dite de Adam-Gibbs, qui permet de lier la divergence du temps de relaxation selon l'équation VFT en  $T_{VFT}$  avec l'annulation de l'entropie d'excès de la phase liquide surfondu en  $T_K$  [9] :

$$\tau_\alpha(T) = \tau_0 e^{\frac{C}{T s_c(T)}} \quad (1.6)$$

Si on pose qu'à l'approche de  $T_K$  l'entropie configurationnelle peut être linéarisée selon  $s_c(T) \propto 1 - \frac{T}{T_K}$ , on retombe sur la loi VFT. On trouve expérimentalement que les températures de Kauzmann extrapolées à partir des capacités calorifiques et les températures VFT sont très proches. Elles seraient effectivement égales si le liquide y subissait une transition de phase thermodynamique.

### 1.2.2.2 Structure et Dynamique : quel lien ?

Un élément de phénoménologie des verres qui fait désormais consensus est le fait que la relaxation dans un liquide surfondu au moment de sa transition vitreuse est très hétérogène (voir figure 1.5) [15].

On retrouve cette hétérogénéité par de nombreux moyens expérimentaux différents : par résonance magnétique nucléaire [17], ou par photo-blanchiment profond par exemple [18–20]. L'hétérogénéité devient plus forte quand la température diminue. Dans le même temps on observe que la relaxation passe d'une exponentielle simple à haute température à une exponentielle étirée. Cela est visible lorsqu'on fait subir au liquide une perturbation (par une variation d'un paramètre thermodynamique ou un champ par exemple), et qu'on observe la relaxation du paramètre physique affecté.

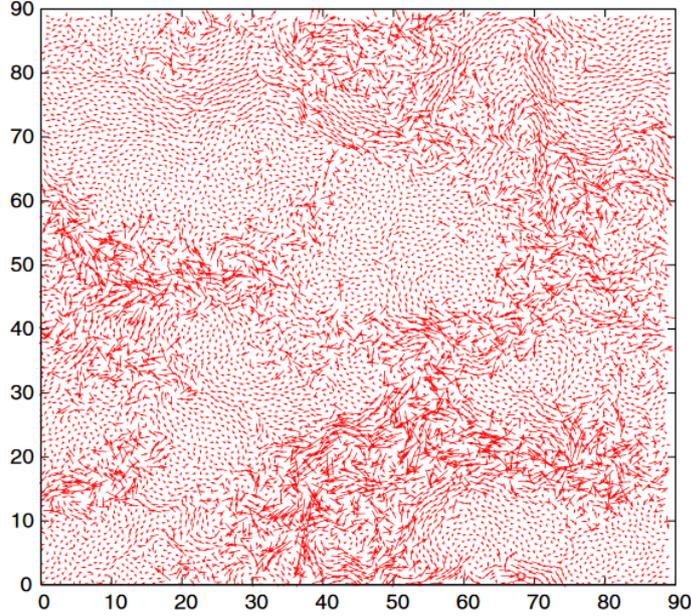


FIGURE 1.5 – Simulation d’un mélange binaire de Lennard-Jones en deux dimensions, où les flèches montrent le déplacement des molécules au cours d’un temps du même ordre de grandeur que le temps de relaxation structural  $\tau_\alpha$ . D’après [16].

Le lien entre l’hétérogénéité et la relaxation en exponentielle étirée peut être compris de la manière suivante : les temps de relaxations sont hétérogènes dans le liquide, si bien qu’il existe une distribution de  $\tau$ . On peut montrer que certaines distributions de temps de relaxation locaux ont pour conséquence une relaxation en exponentielle étirée à l’échelle macroscopique [21] :

$$\exp\left(-\left(\frac{t}{\tau_{macro}}\right)^\beta\right) = \int_0^\infty P(s, \beta) \exp\left(-s\frac{t}{\tau_{macro}}\right) ds \quad (1.7)$$

La distribution des temps de relaxation locaux doit être de la forme [22] :

$$P(s, \beta) = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty \exp\left(-u^\beta \cos(\pi\beta/2)\right) \cos\left(su - u^\beta \sin(\pi\beta/2)\right) du, \quad (1.8)$$

elle est présentée pour différentes valeurs de  $\beta$  en fonction de  $\tau$  en figure 1.6.

La présence d’hétérogénéités dynamiques dans les verres est prise en compte dans toutes les théories actuelles de la transition vitreuse, et mise en évidence à la fois expérimentalement et par simulations [3].

Ces hétérogénéités dynamiques sont visibles lorsque l’on calcule une corrélation cinétique à 4 points de la densité du liquide du type :

$$G_4(\mathbf{r}, t) = \langle \delta\rho(\mathbf{0}, t=0)\delta\rho(\mathbf{0}, t)\delta\rho(\mathbf{r}, t=0)\delta\rho(\mathbf{r}, t) \rangle \quad (1.9)$$

L’état vitreux se caractérise donc par une absence de corrélations statiques à 2 points, mais par la présence de corrélations dynamiques. A partir de ce constat, se dégage une opposition entre deux écoles de pensées.

Tout d’abord certains spécialistes pensent que ces corrélations dynamiques sont le signe que la transition vitreuse est due uniquement à des phénomènes dynamiques,

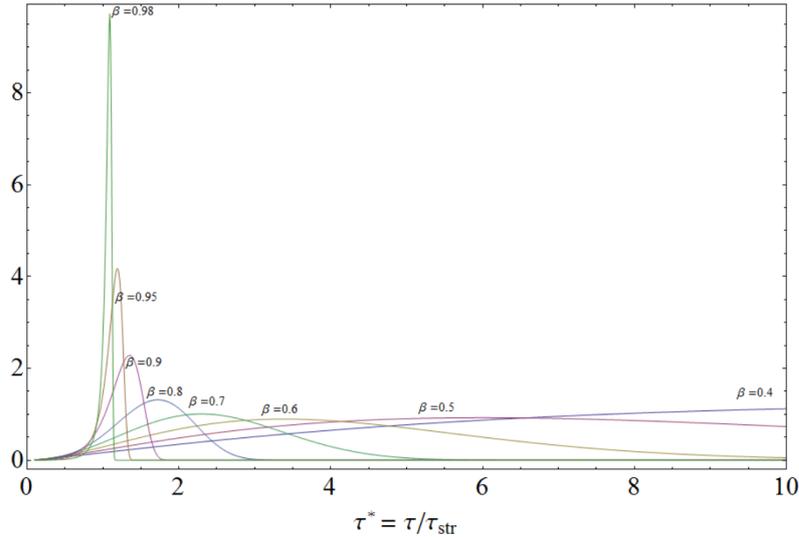


FIGURE 1.6 – Distribution des temps de relaxation locaux correspondant à des paramètres d'étirement  $\beta$  différents.  $\tau_{\text{str}}$  est le temps caractéristique de relaxation à l'échelle macroscopique. On remarque que pour un paramètre d'étirement proche de 1, la distribution a un pic centré en  $\tau_{\text{str}}$ , tandis que pour des  $\beta$  plus petits la distribution est beaucoup plus large. Tiré de [21].

sans qu'il n'y ait besoin de parler de thermodynamique ou d'énergie libre. C'est le cas notamment de la théorie de la facilitation dynamique. Dans cette théorie, dans un liquide surfondu à basse température, seules quelques molécules se déplacent. Ces mouvements permettent le déplacement de certaines molécules voisines. Une molécule est plus susceptible de bouger lorsque qu'une molécule voisine vient de se déplacer. On assiste donc naturellement à une séparation entre zones immobiles et zones où le mouvement est possible [7]. Aucune structure statique ou ordre spécifique de la phase vitreuse par rapport à la phase liquide n'est dans ce cas nécessaire pour expliquer la transition.

Une autre école de pensée suggère que malgré l'absence de symptômes de la transition dans les corrélations statiques à 2 points, il existe bel et bien un "ordre vitreux" qui commence à se former lorsque la température diminue. La nature de cet ordre diffère selon les théories. Il est par exemple dérivé de la théorie des verres de spin dans le cas de la RFOT (Random First Order Transition). Le problème est qu'il n'a jamais été observé directement expérimentalement. Sa signature serait subtile, et dans le cas de la RFOT, ne serait visible que dans des fonctions de corrélations statiques à N-points appelées corrélations point-to-set en anglais (voir section 1.2.2.4).

Le problème réside à la fois dans le fait que cet ordre est trop subtil pour être repéré avec les techniques expérimentales usuelles, et également que cet ordre ne peut jamais se développer complètement. En effet, du fait de la sortie de l'équilibre du liquide surfondu, le nombre de molécules corrélées est toujours très faible par rapport à d'autres transitions.

### 1.2.2.3 Paysage d'énergie libre

Une représentation utile de la transition vitreuse, compatible avec les théories thermodynamiques de cette transition, est celle du paysage d'énergie libre des liquides

surfondus. On représente ainsi l'énergie libre du système en fonction de sa position dans son espace des phases, c'est à dire les positions et vitesses de tous ses constituants. Le paysage est alors une surface dans un espace qui possède un nombre énorme de dimensions. Il possède des puits locaux d'énergie libre, des cols, des maxima et un minimum global qui correspond à la configuration cristalline, si elle existe (voir figure 1.7). Le système évolue dans ce paysage du fait de l'agitation thermique, qui, si elle est suffisamment forte, peut lui permettre de sonder tout le paysage pour atteindre l'ergodicité. Mais lorsque les fluctuations thermiques ne lui permettent plus de sortir facilement des minima locaux, on entre dans un régime où ce qu'on appelle l'activation thermique entre en jeu, et modifie considérablement la dynamique par rapport aux modèles théoriques de type champ moyen. Dans ces derniers, les grandeurs physiques sont moyennées, ce qui revient à ce que toutes les molécules interagissent avec toutes les autres, la dimension est infinie, et les fluctuations sont nulles. C'est lorsque que l'activation entre en jeu que la théorie MCT (de mode coupling, de type champ moyen), qui prédit de manière précise les premiers ralentissements de la dynamique d'un liquide surfondu à haute température, devient fausse. La façon dont le système sonde son paysage d'énergie libre conditionne sa dynamique [13]. Le paysage d'énergie libre est profondément modifié à mesure que la température est abaissée ou que la densité est augmentée. Si le liquide se fige complètement, c'est que le système reste bloqué dans un minimum local à basse température.

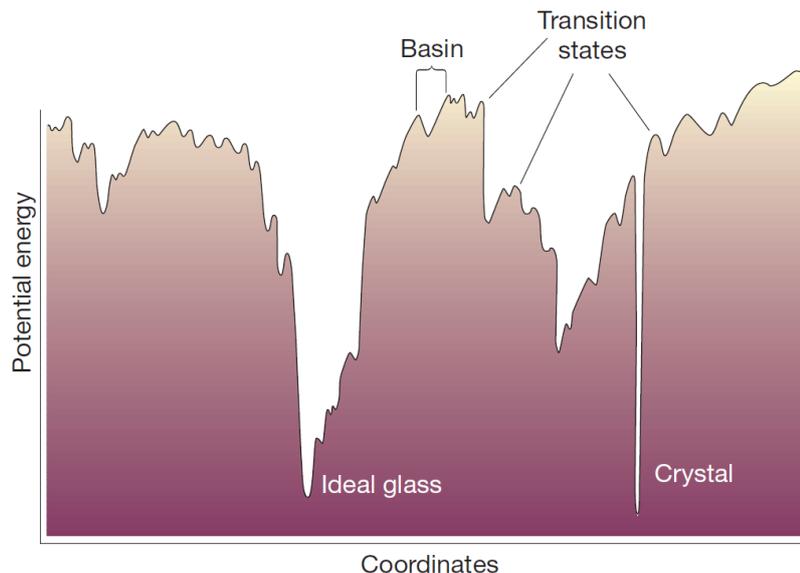


FIGURE 1.7 – Illustration d'un paysage d'énergie libre. L'énergie potentielle du système est représentée schématiquement en fonction de sa configuration en abscisse. Tiré de [13].

L'existence d'un état vitreux idéal se traduirait dans cette représentation par l'existence de puits d'énergie libre presque aussi profonds que le puits correspondant à l'état cristallin. Le vieillissement des verres correspondrait dans cette représentation à la descente lente vers un de ces puits très profonds, ralentie par les très nombreux minima locaux.

#### 1.2.2.4 La théorie RFOT

La théorie RFOT (pour random first order transition) est une théorie de la transition vitreuse qui intègre l'existence d'états de verres idéaux, qui ne sont pas atteints

à l'échelle macroscopique dans la réalité mais dont l'existence est la cause de cette transition. Ces états sont dérivés de la théorie des verres de spin [9]. Le scénario de la transition vitreuse dans le cadre de cette théorie est le suivant.

Lorsque la température est plus grande que la température  $T_{MCT}$  dite "de Mode Coupling", c'est à dire nettement au dessus de  $T_g$  et au dessous de  $T_{crist}$ , le liquide est surfondu mais son comportement est encore celui d'un liquide standard. Lorsque la température descend en-dessous de la température  $T_{MCT}$ , le liquide commence à subir une transition décrite par la théorie de couplage de modes (MCT). Cette théorie prédit une transition dynamique uniquement, vers un état amorphe figé. Mais la température de transition est beaucoup plus haute que la température de transition vitreuse, et elle prévoit une divergence en loi de puissance qu'on ne retrouve expérimentalement que quand la température est encore haute [4]. Lorsque la température diminue encore, cette transition est en fait évitée, du fait de l'activation thermique qui entre en jeu. Lorsque le temps de relaxation dans le liquide surfondu est comparable au temps d'activation thermique, ce phénomène invalide des arguments de la théorie MCT qui est une théorie champ moyen [4].

D'après la théorie RFOT, il se forme alors progressivement dans le liquide des petits domaines qu'on peut appeler "glassites", dans lesquels les molécules sont figées dans une configuration de verre idéal ou entre plusieurs configurations très proches. Cette configuration est sélectionnée par les conditions aux limites amorphes imposées par les interactions avec les molécules situées juste à l'extérieur du glassite. La taille de ces domaines augmente lorsque la température diminue. Elle ne dépasse cependant pas une taille critique. La théorie calcule en effet avec des outils de physique statistique qu'au-dessus de cette taille, les glassites deviennent instables. Cette instabilité est due à un terme entropique dans la fonction de partition du système. Ce terme correspond au fait qu'il existe un nombre extrêmement grand d'états de verre idéal stables. Au-delà d'une certaine taille, la contrainte énergétique due aux conditions aux limites du glassite devient trop faible par rapport au terme entropique. L'état dans la cavité se met à "fondre" lorsque sa taille devient supérieure à la taille critique. Le liquide surfondu est donc dans le cadre de cette théorie une "mosaïque" de petits domaines figés, qui peuvent bouger les uns par rapport aux autres, mais à l'intérieur desquels les molécules sont fortement corrélées, et les mouvements des unes par rapport aux autres sont très difficiles. Lorsque la température diminue, l'entropie configurationnelle, qui compte le nombre d'états de verre idéaux possibles, diminue. Cela implique donc que la taille moyenne de chacun des domaines de verre idéal augmente.

La question est alors de savoir quelle est la taille de ces micro-domaines, et de savoir s'il est possible de détecter cet ordre. La longueur de corrélation idoine est appelée longueur "point-to-set", et peut être mesurée dans certaines simulations [23, 24]. Pour la mesurer, la méthode consiste à choisir un point dans le liquide, puis figer toutes les molécules à une distance  $r$  donnée de ce point. On procède ensuite à la simulation de la dynamique dans la cavité. La longueur de corrélation correspond à la valeur de  $r$  pour laquelle l'intérieur passe d'un comportement figé à une situation où les molécules peuvent de nouveau bouger. Cette longueur caractéristique correspond à la taille des glassites dans l'état mosaïque RFOT. La plus grande taille de glassite obtenue en utilisant l'algorithme Monte-Carlo SWAP est telle que 200 molécules sont fortement corrélées, à haute pression/basse température [24].

Dans le cadre de cette théorie, on retrouve la loi de Adam-Gibbs et la loi VFT. En

effet, on peut considérer que pour permettre une relaxation structurale dans cet état mosaïque, ce ne sont plus les molécules seules qui doivent bouger mais les domaines figés entiers. La barrière énergétique d'activation dépend du nombre de molécules corrélées moyen dans les domaines figés. Cette quantité augmente lorsque la température diminue. On obtient dans le cadre de la théorie RFOT l'équation suivante pour la dépendance du temps de relaxation structural  $\tau_\alpha$  [16] :

$$\log \left( \frac{\tau_\alpha}{\tau_0} \right) \propto \frac{\mathcal{Y}}{k_B T} \left( \frac{\mathcal{Y}}{T s_C(T)} \right)^{\psi/(3-\theta)} \quad (1.10)$$

où on a noté  $\mathcal{Y}$  l'énergie de surface entre l'état de verre idéal et le liquide, et  $s_C(T)$  l'entropie configurationnelle des états de verre idéaux. Des arguments phénoménologiques donnent une valeur  $3/2$  pour les exposants  $\theta$  et  $\psi$  (contrairement à des calculs qui donnent plutôt une valeur de 2 pour  $\theta$ ). Avec cette valeur on retombe sur la loi d'Adam-Gibbs, c'est à dire :

$$\log \left( \frac{\tau_\alpha}{\tau_0} \right) \propto \frac{1}{T s_C(T)} \quad (1.11)$$

La théorie RFOT réunit donc au sein d'un même scénario la théorie MCT, la théorie d'Adam-Gibbs, la théorie des verres de spin et ses méthodes de calcul à base de répliques. Son succès majeur est de prédire la loi de divergence de la viscosité en fonction de la température, en résolvant le paradoxe de Kauzmann.

Pour conclure sur cette partie, rappelons qu'une question centrale concernant la transition vitreuse est de savoir si la transition trouve son origine dans l'existence d'un point critique thermodynamique à une température finie ou non. La théorie RFOT intègre un tel point critique. La réponse à cette question est très difficile car de manière universelle, les liquides surfondus tombent hors équilibre en s'approchant de la température supposée  $T_K$ . Il n'est dès lors pas possible de visualiser et caractériser la phase de verre idéale présumée.

Comment peut-on alors tester une théorie thermodynamique de la transition vitreuse telle que la RFOT ? Nous allons décrire dans les deux sections suivantes deux outils récents, les simulations par algorithme Swap Monte-Carlo, et le random pinning, qui permettent d'obtenir, de manière théorique ou par simulations, une phase de verre idéale qui ressemble à celle décrite par cette théorie. La nouveauté est qu'ils permettent d'éviter le problème des gigantesques temps d'équilibrations. Grâce à ces outils, on peut caractériser cette phase de verre idéale, et avancer vers la résolution de la question évoquée précédemment.

### 1.2.2.5 Simulations par algorithme SWAP

L'étude expérimentale de la dynamique des systèmes vitreux est rendue impossible à basse température, lorsque la dynamique est tellement lente que son étude nécessiterait d'attendre pendant un temps vertigineux. Les simulations de systèmes vitreux, par exemple d'assemblées de particules en interaction avec un potentiel de type Lennard-Jones, sont bloquées à des températures encore plus hautes, du fait de l'augmentation extrêmement rapide du temps de calcul nécessaire. Les systèmes vitreux simulés sont donc très rapidement bloqués dans un état, sans qu'on ne puisse accéder à leur état

d'équilibre. Le blocage des simulations intervient à des températures plus hautes que les plus basses températures accessibles expérimentalement.

L'algorithme SWAP est un algorithme Monte-Carlo qui a permis récemment à plusieurs théoriciens de simuler la dynamique de systèmes vitreux jusqu'à des températures très basses (ou des densités très hautes) jusque là hors de portée des simulations [23]. Cet algorithme permet de réduire considérablement le temps de calcul nécessaire pour équilibrer le système. Il permet donc d'obtenir des liquides surfondus vieillis artificiellement, et équilibrés à des températures où un calcul normal serait beaucoup trop long du fait du temps caractéristique de relaxation qui est énorme. La méthode consiste à échanger ("swap" en anglais) des particules entre elles au cours de la simulation. Comme le système est polydisperse, cela revient à changer leur taille. C'est cet échange de taille entre particules, sans changer le volume total, qui permet d'accélérer considérablement le temps de calcul vers l'équilibre.

A partir de ces états équilibrés, on peut alors faire des mesures que les physiciens ne peuvent pas faire expérimentalement dans des verres moléculaires. On peut par exemple calculer l'entropie configurationnelle du verre par plusieurs méthodes différentes, ou mesurer la longueur de corrélation point-to-set. On trouve par exemple que la décroissance de l'entropie configurationnelle du liquide surfondu à l'équilibre (à l'origine du paradoxe de Kauzmann) se poursuit à basse température, en suivant la même tendance qu'aux températures cartographiées précédemment avec d'autres méthodes.

### 1.2.3 Clouage aléatoire (random pinning)

#### La procédure

La procédure du clouage aléatoire (random pinning en anglais) a été introduite pour la première fois pour des simulations de liquides surfondus, pour l'étude de longueurs caractéristiques dans la phase vitreuse [25, 26]. Elle consiste à sélectionner au hasard une fraction de particules dans un système formateur de verre à l'équilibre, et à figer leurs positions. Cette procédure permet de sonder l'état vitreux d'une manière nouvelle, par exemple de l'ordre amorphe à moyenne portée [27, 28]. Elle permet de révéler la présence d'un ordre amorphe dans les liquides surfondus à partir de mesures de longueur de corrélations statiques. Les simulations montrent que le random pinning a systématiquement pour effet de ralentir la dynamique dans le liquide surfondu.  $\tau_\alpha$  augmente de manière très forte lorsque la concentration clouée augmente [26, 28, 29].

#### Prédictions de la RFOT

Dans le cadre de la théorie RFOT, les calculs montrent que le random pinning a un effet extrêmement fort sur le liquide surfondu, à des concentrations faibles [30, 31]. Celui-ci subit en effet une transition de phase vers un état de verre idéal à partir d'une fraction critique assez faible (bien avant la percolation des molécules clouées), même lorsque sa température est encore proche de sa température  $T_{MCT}$  (voir diagramme de phase de la figure 1.8).

La concentration critique  $c_k$  dépend de la température. A cette concentration, la distance moyenne entre particules clouées est de l'ordre de la longueur de corrélation point-to-set dans le liquide surfondu à l'équilibre sans clouage :

$$l_K(T) = \frac{1}{c_K(T)^{1/3}}.$$

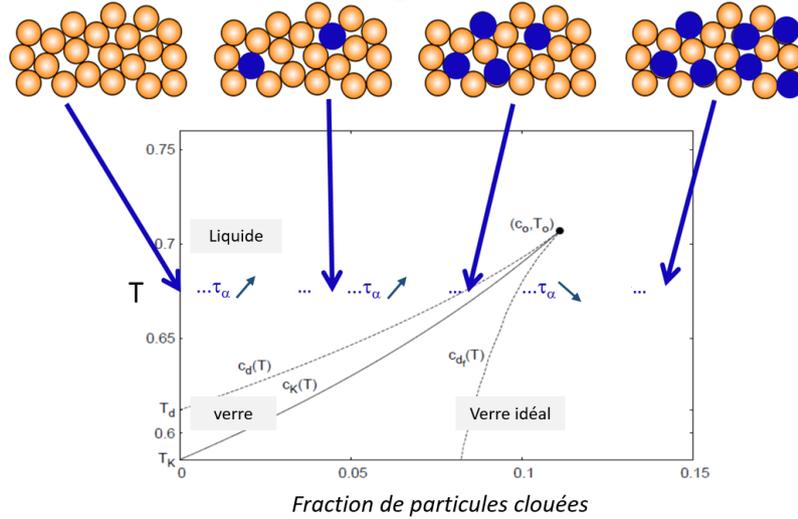


FIGURE 1.8 – Diagramme de phase d’un système de particules en fonction de la température et de la fraction en particules clouées, dans le cadre de la théorie RFOT.  $T_d$  est la température de couplage de mode du liquide, et  $T_K$  est sa température de Kauzmann. Les courbes  $c_d$  et  $c_K$  sont les extensions de ces températures lorsque l’on commence à clouer les particules. Au-dessus de ces courbes, le système est dans l’état liquide. A plus basse température, on entre dans la phase vitreuse classique. Il apparaît cependant une phase de verre idéal lorsque la concentration en particules clouées dépasse  $c_{df}$ . Adapté de [31].

Un ralentissement de la dynamique, accompagné d’une augmentation de  $\tau_\alpha$  très rapide, est prévu lorsqu’on augmente la concentration en particules clouées, en se déplaçant sur le diagramme de phase vers le point critique à  $c_K(T)$ . L’existence de ce nouveau point critique dû au clouage n’est prévu que par la théorie RFOT. Cette découverte constitue donc un élément de choix permettant de tester la validité de la théorie RFOT expérimentalement ou par simulations. Les autres théories de la transition vitreuse prévoient aussi que la dynamique doit être ralentie, mais sans que cet effet ne soit aussi rapide lorsque la concentration augmente, et sans point critique.

Une caractéristique importante de la prédiction de la RFOT est que la phase de verre idéal peut être atteinte en évitant les temps d’équilibrations énormes associés [30]. En effet, cette phase est atteinte dès qu’on cloue les molécules, étant donné que le liquide était à l’équilibre avant clouage. On peut dès lors caractériser la phase dans des simulations [29, 32, 33]. De plus, la ligne de transition vitreuse s’arrête en un point de transition du second ordre à  $c = c_h$ . On pourrait donc en théorie contourner la transition vitreuse classique pour arriver continûment vers la phase de verre idéal depuis la phase liquide.

Les caractéristiques critiques de la transition à  $c = c_K > 0$  trouvées par RFOT sont les mêmes que celles prévues par cette même théorie à  $T = T_K$  et  $c = 0$ . Cela permet donc d’étudier la transition thermodynamique de près. Mesurer la ligne  $c_K(T)$  permettrait extrapoler des caractéristiques de la transition idéale présumée à  $T = T_K$ .

Les prédictions de la RFOT concernant le random pinning sont pour l’instant réalisées dans les simulations [28, 29, 34, 35]. On trouve que les effets d’une divergence à concentration clouée finie se font ressentir même à de très faibles concentrations [36]. Le temps de relaxation  $\tau_\alpha$  dans le liquide augmente exponentiellement avec la concentration clouée, comme montré en figure 1.9.

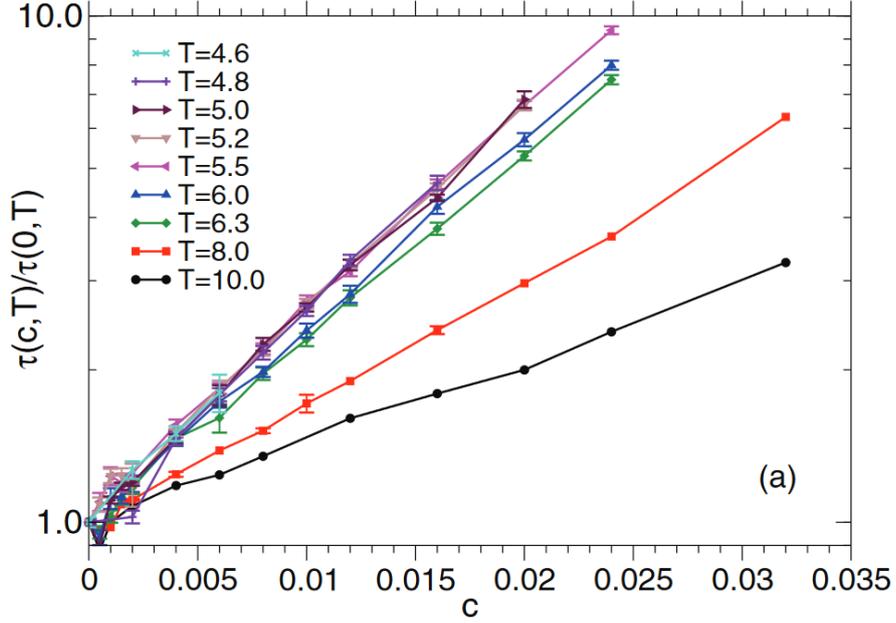


FIGURE 1.9 – Temps de relaxation  $\alpha$  normalisé d'un liquide surfondu lorsqu'on cloue une fraction  $c$  choisie de manière aléatoire. L'augmentation est exponentielle en  $c$ . Tiré de [36].

Physiquement, l'effet du random pinning dans le cadre de la théorie RFOT peut se comprendre de la manière suivante. S'il existe une phase de verre idéale en théorie à  $T < T_K$ , pour  $T > T_K$ , le liquide surfondu établirait cette phase à l'intérieur de glassites de taille caractéristique  $l^*$ . L'accès à la phase de verre idéale étendue sur tout l'échantillon serait empêchée du fait de l'impossibilité pour les glassites d'augmenter leur taille au-delà de  $l^*$ . Du fait de cet empilement de glassites stables, dont la taille augmente peu à peu lorsque la température diminue, le temps de relaxation  $\alpha$  dans le verre augmente exponentiellement. Le liquide sort de l'équilibre, les glassites ne peuvent alors plus grandir dans un temps accessible expérimentalement. Le random pinning permet de réduire l'entropie configurationnelle correspondant aux états de verre idéal possibles, alors que le liquide est encore à l'équilibre. Cela entraîne l'augmentation de la taille des glassites. On obtient un temps de relaxation  $\alpha$  d'autant plus important que l'entropie configurationnelle est diminuée (équation 1.11). Le random pinning favorise dans la cavité un état par rapport aux autres.

La fraction clouée critique  $c_K(T)$  est une donnée très intéressante pour l'étude de la transition vitreuse. En effet, elle fournit une longueur caractéristique statique de l'ordre amorphe pour le liquide surfondu sans clouage, dans le cadre de la RFOT.

### Réalisation expérimentale

Pour tester cette prédiction expérimentalement, il faut trouver un moyen de contraindre les degrés de liberté de particules dans un système vitreux. L'entropie configurationnelle peut être diminuée par exemple en supprimant des degrés de liberté de rotation pour les molécules composant un verre moléculaire. La translation de ces molécules peut même être empêchée par cette voie, avec un effet d'autant plus grand sur l'entropie. En effet, il a été observé dans certains liquides moléculaires que les degrés de liberté de rotation et de translation sont étroitement liés dans un liquide surfondu au cours de la transition vitreuse. La viscosité du glycérol (produit des translations des molécules) et son temps de relaxation  $\alpha$  mesuré par spectroscopie diélectrique (dû aux rotations des

molécules) exhibent par exemple la même variation temporelle sur 7 ordres de grandeur [37]. Pour des molécules qui ne sont pas sphériques et dont la forme géométrique est complexe, se translater nécessite de pouvoir se tourner pour avancer entre les molécules voisines [38, 39].

Une première réalisation du random pinning avec une suspension colloïdale en 2 dimensions a été publiée récemment [40]. Il est trouvé un changement de régime dû au clouage aléatoire, qui fait passer la suspension d'un régime mobile à un régime plus figé lorsque la concentration en colloïdes cloués augmente. La transition est nettement moins marquée que celle prédite par la RFOT, ce qui pourrait être dû au fait que la suspension est à 2 dimensions et non en 3 dimensions comme dans les calculs précédemment cités. Une autre expérience de random pinning dans des colloïdes a été réalisée par [41].

Dans cette thèse, on tente de réaliser une version expérimentale de la procédure de random pinning. Les objectifs sont multiples : tester si possible des prédictions de la théorie RFOT dans le cadre de ce random pinning, obtenir expérimentalement une phase de verre idéal sous clouage (ou s'approcher de cette phase en mesurant la divergence de  $\tau_\alpha$  quand la concentration clouée augmente), caractériser cette phase et en tirer des enseignements sur l'éventuelle phase de verre idéale sans clouage.

## 1.2.4 Spectroscopie diélectrique

### Principe

La spectroscopie diélectrique est une technique expérimentale très utilisée dans le cadre de l'étude de la transition vitreuse, et plus globalement en physique des matériaux. Elle permet de mesurer de manière très précise la constante diélectrique d'un échantillon en mesurant sa polarisation en réponse à un champ électrique extérieur oscillant. On s'intéresse plus précisément à la réponse à des fréquences basses, où la polarisation oscillante est due à la rotation des dipôles électriques permanents des molécules, qui suivent le champ électrique. C'est cette technique que nous avons utilisée afin de mesurer les effets sur la dynamique vitreuse de l'illumination de molécules comportant des fragments d'azobenzène.

On fabrique un condensateur à partir du matériau qu'on souhaite étudier. Deux électrodes sont en contact avec le matériau sous forme de film mince. Ces deux électrodes peuvent être des plans, ou dans le cas de cette thèse un peigne capacitif inter-digité. On applique un champ électrique sinusoïdal au condensateur grâce aux deux électrodes. On mesure la capacité de ce condensateur, qui est proportionnelle à la polarisation du matériau en réponse au champ électrique, à différentes fréquences du champ exciteur. La polarisation qu'on mesure est due à la rotation des molécules constituant le matériau. En effet, ces molécules sont polaires, et, soumises au champ, il va se produire une très légère orientation statistique, qui concerne une fraction  $\mu E / (k_B T) \ll 1$  des molécules -ici  $\mu$  est leur moment dipolaire électrique. Cette fraction est de l'ordre de 0,1% pour des molécules de dipôle permanent 2 Debye dans un champ électrique typique de notre expérience, à température ambiante. Les molécules se réorientent partiellement en suivant le champ électrique dont le sens alterne à une fréquence choisie, mais avec une amplitude qui est fonction de la facilité à laquelle elle peuvent bouger dans le milieu, et de la fréquence du champ électrique. Dans un milieu vitreux, donc désordonné, et avec des molécules non sphériques, la rotation des molécules nécessite de pouvoir

se traduire. Cette translation est justement ce qui caractérise la relaxation  $\alpha$  dans le milieu vitreux. L'étude de la réponse du film au champ permet donc de caractériser cette relaxation  $\alpha$ .

Plus précisément, on extrait des mesures de polarisation dans le condensateur la constante diélectrique  $\epsilon$  du matériau en fonction de la fréquence. La constante diélectrique est définie par :  $\epsilon(\omega) = 1 + \chi(\omega)$  avec  $\omega$  la pulsation du champ électrique et  $\chi$  la susceptibilité diélectrique linéaire du matériau. La susceptibilité diélectrique linéaire est elle-même définie par  $\vec{P} = \epsilon_0 \chi(\omega) \vec{E}$  avec  $\vec{E}$  le champ électrique excitateur,  $\vec{P}$  la polarisation du milieu en réponse au champ et  $\epsilon_0$  la permittivité du vide. Un exemple de mesures expérimentales de cette grandeur par spectroscopie diélectrique est présenté en figure 1.10

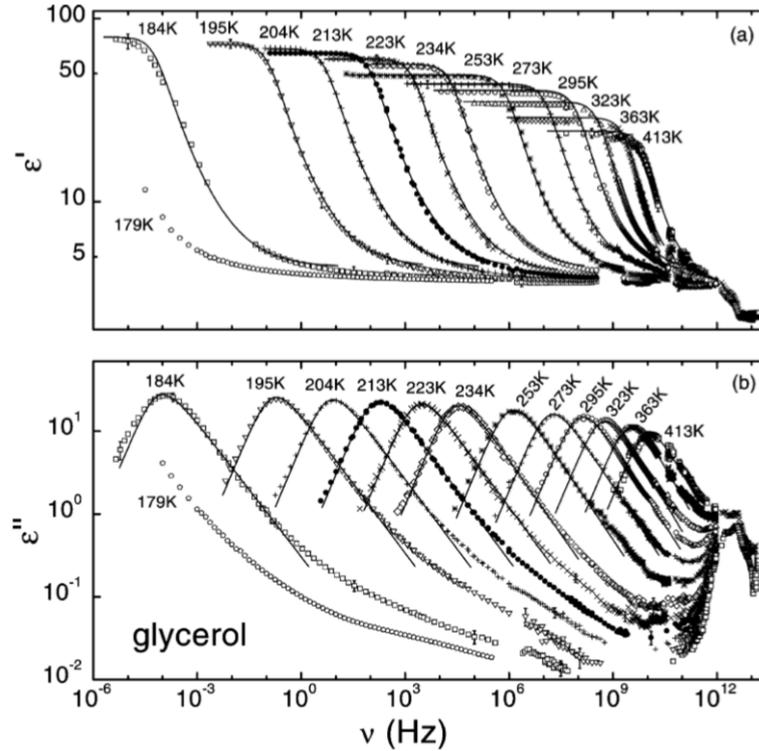


FIGURE 1.10 – Dépendance en fréquence de la partie imaginaire et réelle de la constante diélectrique du glycérol à plusieurs températures. Tiré de [42].

Ces spectres de la réponse diélectrique ont été mesurés à des températures inférieures et supérieures à la température de transition vitreuse.

La constante diélectrique linéaire mesurée expérimentalement renseigne donc quantitativement sur l'amplitude de la réorientation des molécules dans l'échantillon en réponse au champ électrique oscillant. La dépendance en fréquence de cette quantité renseigne elle sur la dynamique de la relaxation structurale  $\alpha$  dans le verre, à la température de l'échantillon.

### Relaxation $\alpha$

Par spectroscopie diélectrique, on sonde la rotation moyenne des molécules dans l'échantillon. Ce processus est directement relié à la relaxation  $\alpha$  et à la viscosité du matériau [37, 43]. Il faut pour cela mesurer cette grandeur aux fréquences proches de  $f_\alpha = 1/2\pi\tau_\alpha$ . Pour le liquide surfondu qui est utilisé dans cette thèse, les fréquences

$f_\alpha$  sont comprises entre 1,6 mHz et 100 kHz si la température est comprise entre  $T_g = 370\text{ K}$  ( $\tau_\alpha = 100\text{ s}$ ) et  $T_g + 70\text{ K}$ . Ces fréquences correspondent à celles qui peuvent être mesurées avec notre montage de spectroscopie diélectrique.

Sur la partie imaginaire de la constante diélectrique (partie hors phase de la polarisation) est visible un maximum local, appelé dans la suite pic  $\alpha$ , caractéristique de la relaxation  $\alpha$  et centré en  $f_\alpha = \frac{1}{2\pi\tau_\alpha}$ . Aux fréquences plus grandes que  $f_\alpha$ , on observe la présence d'une aile due à la relaxation  $\beta$ , dont la dépendance en température est différente de celle de la relaxation  $\alpha$  [42, 44, 45]. La relaxation  $\alpha$  est également visible sur la partie réelle (en phase) : la descente du plateau à basse fréquence vers la valeur à haute fréquence est centrée en  $f_\alpha$  également. On observe que le pic  $\alpha$  est translaté vers les basses fréquences lorsque la température diminue.

Les courbes montrées en figure 1.10 vérifient avec une bonne précision la propriété de superposition temps-température proche de la transition vitreuse [46]. En effet, en première approximation, si on trace les données en fonction de  $f/f_\alpha$  à toutes les températures toutes ces données suivent la même courbe maîtresse. Lorsque la température est diminuée, on observe donc un décalage de la bosse alpha vers les basses fréquences (temps  $\tau_\alpha$  qui augmente), tout en gardant la même forme.

La spectroscopie diélectrique permet donc uniquement d'étudier des verres dont les constituants sont polaires. Plus le moment dipolaire des molécules constituants le matériau est grand, plus on a de signal et plus la précision est grande. La relaxation  $\alpha$  est la principale caractéristique dynamique qui peut être sondée avec cette technique, aux fréquences 1 mHz - 100 kHz.

### Utilisation pour l'étude de la thermodynamique dans la transition vitreuse

Lorsque l'on applique un champ électrique à une fréquence donnée  $f$  dans un liquide surfondu constitué de molécules dont le moment dipolaire est non nul, les molécules s'orientent donc en suivant la direction du champ oscillant. La majorité du signal mesuré est la réponse linéaire, c'est à dire à la même fréquence que celle du champ électrique. Mais une petite partie de la réponse du milieu est non linéaire, à une fréquence de 3 fois voire même 5 fois la fréquence excitatrice.

Il a été montré théoriquement que l'étude approfondie des caractéristiques de ce signal pouvait donner une preuve de la présence d'un ordre thermodynamique dans les verres [47, 48]. En effet, proche d'un éventuel point critique, les fonctions de corrélations à 4 points ont un effet sur les susceptibilités d'ordre 3 et 5. Les thèses de Caroline Crauste-Thibierge, Coralie Brun et de Samuel Albert [5, 47, 49, 50] ont montré que les susceptibilités d'ordre 3 et 5 augmentent fortement lorsque la température diminue, ce qui s'interprète comme le signe de la croissance du volume de corrélation dynamique. Cependant, le lien avec un éventuel ordre amorphe thermodynamique (i.e. un volume de corrélation statique) reste discutable (et discuté), en l'absence de théorèmes généraux reliant les réponses non linéaires d'ordre  $2k + 1 > 1$  aux fonctions de corrélations d'ordre  $2k + 2$ . Par ailleurs, s'il existe un ordre amorphe thermodynamique, non seulement sa nature reste inconnue, mais de plus sa contribution au ralentissement de la dynamique est débattue [24, 51]. En effet, deux groupes de théoriciens s'opposent depuis ces résultats de Albert et al. Les premiers (Wyart et Cates) pensant que l'ordre thermodynamique n'est responsable que d'une petite partie de l'augmentation de la viscosité pendant la transition vitreuse. Ce serait l'augmentation du plateau du module de cisaillement qui serait responsable de la majeure partie de cette transition.

Les seconds (Berthier, Biroli, Bouchaud, Tarjus) pensent qu'il est bien possible que la longueur de corrélation joue bien un rôle majeur dans la transition.

### 1.2.5 Conclusion

Les résultats de Albert et al. [50] ont montré qu'il existait, lorsqu'on abaisse la température, une croissance du volume de corrélation dynamique. Il a été proposé une argumentation pour en déduire la croissance du volume de corrélation statique (i.e. thermodynamique). Cette argumentation étant fragile pour des raisons théoriques, cette thèse explore un chemin tout à fait différent pour dévoiler l'existence de l'ordre amorphe. Il s'agit de tester expérimentalement l'effet du clouage aléatoire de molécules, c'est à dire d'appliquer un "champ perturbateur" très inhomogène dans l'espace, contrairement aux mesures non linéaires où le champ est homogène spatialement. La première des questions sera donc de savoir si l'on peut détecter ou pas un effet du clouage sur la dynamique du système. Si tel est le cas on pourra aussi explorer si l'ordre amorphe est celui de la théorie RFOT, en testant les prédictions de cette théorie. Expérimentalement, nous avons choisi l'azobenzène et sa propriété d'orientation photo-induite pour réaliser un clouage imparfait dans un verre moléculaire. L'azobenzène et ses propriétés sont décrites en section suivante. La caractérisation de l'effet de ce clouage imparfait sur la matrice vitreuse hôte sera faite par spectroscopie diélectrique.

## 1.3 L'Azobenzène

### 1.3.1 Photochimie

#### 1.3.1.1 Introduction

L'azobenzène est une molécule organique comportant deux cycles aromatiques liés à une liaison double entre deux atomes d'azote (figure 1.11).

Cette molécule est un photochromophore, c'est à dire qu'elle est capable de se transformer de manière réversible entre deux formes par absorption de lumière, chaque forme ayant des propriétés différentes. Ces deux formes sont ses deux diastéréoisomères cis et trans, qui diffèrent selon si les cycles aromatiques sont disposés du même côté ou des deux côtés de la liaison double N-N, respectivement. Chaque isomère possède sa structure électronique, avec des états électroniques qui se ressemblent mais n'ont pas la même énergie. L'énergie électronique de l'isomère cis est légèrement supérieure à celle de l'isomère trans (de 0,51 eV, 50kJ/mol). Une isomérisation depuis un isomère vers l'autre peut être induite par absorption d'un photon par un électron de la molécule puis relaxation de l'état excité produit, qui est accompagnée d'une rotation de la liaison double entre atomes d'azote [52]. Plusieurs transitions électroniques différentes permettent d'aboutir à une photo-isomérisation. Le rendement d'isomérisation, correspondant à la probabilité d'isomérisation lorsque la molécule a absorbé un photon, dépend de l'isomère et de la bande d'absorption. Ce rendement peut-être calculé à partir de mesures photochimiques. Pour le Disperse Orange 3 (DO3) par exemple (un dérivé de l'azobenzène), ce rendement vaut 0,12 pour l'isomérisation trans vers cis, et 0,77 pour l'isomérisation cis vers trans [53]. Ces valeurs sont très proche pour le Disperse Red 1 (DR1), un autre dérivé de l'azobenzène très utilisé dans la littérature [54].

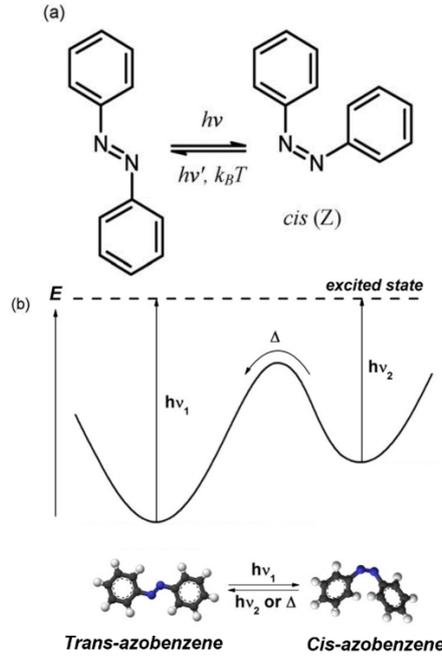


FIGURE 1.11 – a) Molécule d’azobenzène et ses deux isomères. b) Schéma énergétique des deux isomères de la molécule. Tiré de [52]

L’isomérisation depuis l’isomère cis vers l’isomère trans peut également se faire spontanément du fait de l’agitation thermique. A l’équilibre thermodynamique à température ambiante, la population d’azobenzène se trouve quasiment uniquement sous forme trans. L’énergie électronique de l’isomère cis est plus élevée de  $20k_B T$  à température ambiante [52]. Le temps de vie des isomères cis dépend de la substitution de la molécule par des groupes fonctionnels chimiques. Pour l’azobenzène simple, il est de l’ordre de quelques heures, tandis qu’il vaut plutôt quelques minutes pour les amino-azobenzènes et de quelques secondes pour les pseudo-stilbènes, c’est à dire substitués par un groupement amino d’un côté et nitro de l’autre (tels que le DR1 et le DO3, voir figure 1.17 page 27) [52]. Le temps de vie caractéristique du DO3 est par exemple de 18s dans du PMMA [53].

La première propriété très intéressante de l’azobenzène que nous avons présenté est donc son photochromisme, sa capacité à subir des isomérisations entre ses formes cis et trans déclenchées par de la lumière. Ces isomérisations sont très efficaces énergétiquement, complètement réversibles avec aucune dégradation des molécules au cours du processus, et quasi instantanées par rapport aux temps des applications. De plus, les isomérisations sont possibles même dans une matrice très rigide, comme dans un verre à basse température par exemple [55, 56]. Cette propriété est exploitée pour toutes sortes d’applications. Ainsi, on peut modifier des propriétés physiques ou chimiques dans un échantillon de dérivés d’azobenzène simplement en l’illuminant. La longueur d’onde doit être choisie de manière à induire les transitions électroniques qui déclenchent les isomérisations. On réalise ainsi des cristaux liquides commandables, des changements de forme commandés ou des moteurs moléculaires. On peut également induire des mouvements macroscopiques grâce aux isomérisations et utiliser cette propriété pour former des réseaux ou des formes géométriques utiles en nanosciences.

La deuxième propriété originale de cette molécule est sa capacité à s’orienter sous illumination dans les directions perpendiculaires à la polarisation de la lumière inci-

dente. Ceci sera décrit plus précisément en section 1.3.2. Mais d'abord, nous allons introduire l'anisotropie d'absorption de ces molécules, qui rend possible ce phénomène.

### 1.3.1.2 Anisotropie de l'absorption

Les molécules d'azobenzène peuvent absorber de la lumière lorsque la longueur d'onde de celle-ci correspond à une des fréquences de résonance de ses électrons. L'électron excité par le champ électromagnétique peut alors passer d'un état électronique à un autre et un photon est absorbé. La probabilité de transition d'un électron d'un état  $\phi$  à un autre état  $\psi$  par unité de temps du fait de l'interaction avec un champ électromagnétique sinusoïdal extérieur est donnée par la règle d'or de Fermi :

$$\Gamma_{\phi \rightarrow \psi} = \frac{2\pi}{\hbar} | \langle \psi | \hat{H}_i | \phi \rangle |^2 \delta(E_\psi - E_\phi - \hbar\omega) \quad (1.12)$$

avec  $\hat{H}_i$  l'hamiltonien de l'interaction entre l'électron et le champ électrique incident,  $E_\psi$  et  $E_\phi$  les énergies électroniques dans les états  $\psi$  et  $\phi$ , et  $\omega$  la pulsation de la lumière incidente. Dans l'approximation dipolaire électrique on a :

$$\hat{H}_i = -\hat{\vec{E}} \cdot \hat{\vec{d}} = e\hat{\vec{E}} \cdot \hat{\vec{r}} = e\hat{E}\vec{p} \cdot \hat{\vec{r}} \quad (1.13)$$

avec  $\hat{\vec{d}}$  l'opérateur moment dipolaire de l'électron,  $\hat{\vec{r}}$  son opérateur position,  $\hat{\vec{E}}$  l'opérateur champ électrique de la lumière incidente, et  $\vec{p}$  la polarisation du champ électrique.

On obtient donc :

$$\Gamma_{\phi \rightarrow \psi} = \frac{2\pi}{\hbar} | \langle \psi | e\hat{E}\hat{\vec{r}} | \phi \rangle \cdot \vec{p} |^2 \delta(E_\psi - E_\phi - \hbar\omega) = \frac{2\pi}{\hbar} E^2 | \vec{\kappa} \cdot \vec{p} |^2 \delta(E_\psi - E_\phi - \hbar\omega) \quad (1.14)$$

où on a défini  $\vec{\kappa}$ , le moment dipolaire de la transition électronique à  $\omega$ , comme étant l'élément de la matrice de transition de l'électron par interaction dipolaire électrique avec le champ électrique :

$$\vec{\kappa} = \langle \psi | e \frac{\hat{E}}{E} \hat{\vec{r}} | \phi \rangle \quad (1.15)$$

et on a noté  $E^2$  l'intensité de la lumière incidente.

Étant donné la matrice de transition de l'électron par interaction dipolaire électrique avec le champ électrique, la polarisation du champ incident va faire varier l'efficacité de l'absorption de photons. Dans le cas de l'azobenzène et des transitions électroniques induisant l'isomérisation, le vecteur de transition dipolaire est dirigé dans le sens de la longueur de la molécule d'azobenzène, depuis un des cycles aromatiques jusqu'à l'autre. Si une molécule d'azobenzène est orientée perpendiculairement à la polarisation de la lumière incidente, elle ne peut donc pas s'isomériser.

### 1.3.1.3 Bandes d'absorption

On peut attribuer les bandes d'absorption optique de la molécule d'azobenzène (de ses deux isomères) à des transitions entre des états électroniques moléculaires bien

précis. Cela permet de repérer les modifications induites par un greffage de groupes organiques sur la molécule, ou de la molécule d'azobenzène elle-même sur une autre grosse molécule. On peut ensuite contrôler le spectre d'absorption de la molécule par greffage, afin que ses propriétés optiques soient adaptées à l'application visée.

### Bandes d'absorption de l'isomère trans

Les transitions électroniques de la molécule d'azobenzène non substituée ont été étudiées de manière complète dans la littérature. Les mesures expérimentales du spectre d'absorption optique complètent les calculs *ab initio* de la configuration électronique de ces molécules [57, 58]. Les états électroniques concernés par les transitions dans le visible et le proche ultraviolet sont les états nommés  $n$ ,  $\pi_1$  et  $\pi_1^*$  (et dans une moindre mesure les états  $\phi$  et  $\phi^*$ ). L'état électronique  $n$  est l'état des électrons des doublets non liants des deux atomes d'azote au centre du groupe fonctionnel azobenzène (voir figure 1.13 et figure 1.14 pour les états  $\pi$  et  $\phi$ ).

Les états  $\phi$  et  $\phi^*$  sont des états électroniques largement localisés au niveau des groupements benzène, et qui sont respectivement non excités et excités. Les états  $\pi_1$  et  $\pi_1^*$  sont des états délocalisés sur la molécule, avec une localisation plus forte sur le pont entre les groupements phényle. Un diagramme d'énergie schématisé est présenté en figure 1.12.

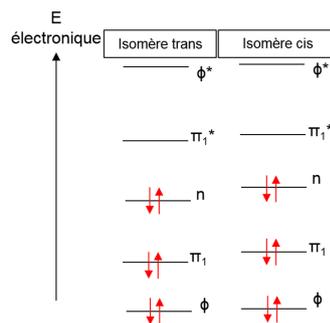


FIGURE 1.12 – Diagramme d'énergie électronique schématisé pour une molécule d'azobenzène

Une fois qu'un électron passe dans un état excité, il a une certaine probabilité de provoquer une isomérisation de la molécule au moment de sa désexcitation. Cette probabilité est appelée rendement d'isomérisation. Il varie selon la transition électronique concernée par l'absorption du photon. Il a été calculé à partir de données expérimentales dans la littérature pour certaines molécules. Par exemple pour le Disperse Red 1 le rendement vaut  $0,11 \pm 0,03$  pour l'isomérisation du trans vers le cis à 490 nm et  $0,7 \pm 0,1$  pour l'isomérisation du cis vers le trans [59]. Cette longueur d'onde correspond à la transition de  $\pi_1$  vers  $\pi_1^*$  du trans et la transition de l'état  $n$  vers  $\pi_1^*$  du cis. A 458 nm ces rendements sont de  $0,12 \pm 0,01$  et  $0,77 \pm 0,06$  pour le Disperse Orange 3, une molécule proche du Disperse Red 1 [53].

Le spectre d'absorption de l'azobenzène en solution à température ambiante exhibe trois pics d'absorption entre 220 et 800 nm (voir figure 1.14). Ce spectre d'absorption est celui du trans-azobenzène presque exclusivement, celui-ci étant largement majoritaire à l'équilibre thermodynamique. Toutes les transitions décrites dans la suite sont celles du trans-azobenzène.

La première bande d'absorption entre 400 et 480 nm, d'intensité faible, est due à

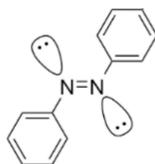


FIGURE 1.13 – Schéma d'une orbitale électronique moléculaire n sur une molécule d'azobenzène.

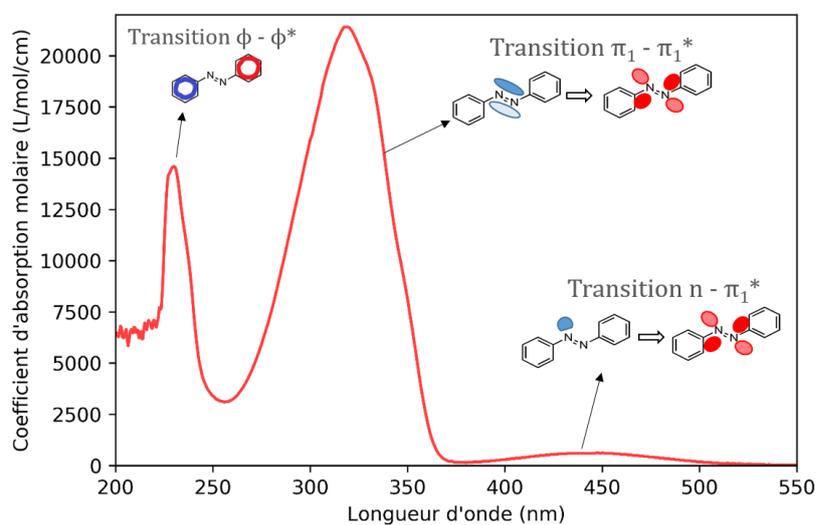


FIGURE 1.14 – Spectre d'absorption de l'azobenzène en solution dans du dichlorométhane. Les densités électroniques des états sont schématisées en bleu pour les états initiaux et en rouge pour les états finaux.

la transition électronique entre les états  $n$  des deux atomes d'azote vers l'état  $\pi_1^*$  [60]. Les deux états  $n$  sont presque dégénérés en énergie [61] dans le cas de l'azobenzène qui est symétrique, les deux transitions se font presque à la même longueur d'onde.

La deuxième bande d'absorption centrée à 320 nm, la plus intense, est due à la transition  $\pi_1$  vers  $\pi_1^*$  [58]. Cette bande d'absorption est asymétrique, car une absorption qui pourrait être due à la transition  $\phi$  vers  $\pi_1^*$  est enfouie à gauche autour de 290 nm [61]. La troisième bande d'absorption centrée à 231 nm serait due à la transition  $\phi$  vers  $\phi^*$  [61]. En effet, elle est proche de la bande correspondante dans le spectre d'absorption de l'aniline, centrée à 233 nm [62].

### Bandes d'absorption de l'isomère cis

Ce spectre d'absorption n'est pas accessible à partir du spectre d'absorption mesuré en solution à l'équilibre. Des spectres d'absorption du cis-azobenzène produits par de la lumière ont été mesurés expérimentalement en séparant les deux espèces par chromatographie sur couche mince préparative et comparés aux résultats de modélisations [63]. Le spectre d'absorption de l'isomère cis présente la même bande d'absorption due aux deux transitions  $n$  vers l'état  $\pi^*$ , à 454 nm. La section efficace d'absorption de ces deux transitions  $n$  vers  $\pi^*$  est trois fois plus grande pour le cis-azobenzène que pour le trans-azobenzène. Une bande d'absorption due à deux transitions  $\pi_1$  vers  $\pi_1^*$  comprenant un coude entre 270 et 285 nm (coefficient d'extinction 5000 L/mol/cm) et un maximum à 247 nm (coefficient d'extinction 11500 L/mol/cm) a également été identifiée [63]. Les spectres d'absorption des deux isomères de l'azobenzène ont été calculés par Jean-Pierre Dognon par TD-DFT (théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps), dans le cadre d'une collaboration qui sort du cadre de cette thèse. Les résultats sont comparables avec la littérature, ils sont présentés en figure 1.15.

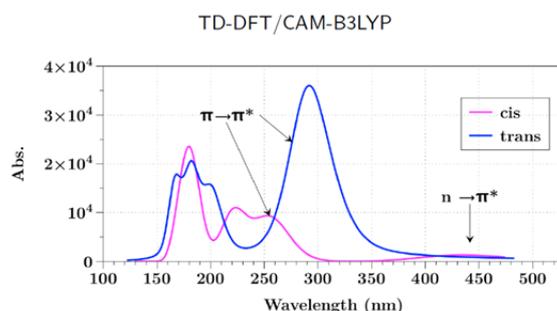


FIGURE 1.15 – Spectre d'absorption calculés par TD-DFT pour l'azobenzène

### Effets des substitutions

Les spectres d'absorption de composés d'azobenzène substitués sont présentés en figure 1.16. Les formules de ces dérivés d'azobenzène sont présentés en figure 1.17. Ces spectres présentent des différences notables avec celui de l'azobenzène.

Tout d'abord, l'énergie du niveau électronique  $\pi_1$  est modifiée par substitution de la molécule sur les groupements phényle, car les électrons de ce niveau sont en partie localisés sur les carbones 1 et 4 des deux cycles aromatiques. Cela a un effet direct sur la transition  $\pi_1$  vers  $\pi_1^*$ , visible à 320 nm pour l'azobenzène, mais qui est décalée vers le rouge pour les composés substitués. La substitution par des groupements amino

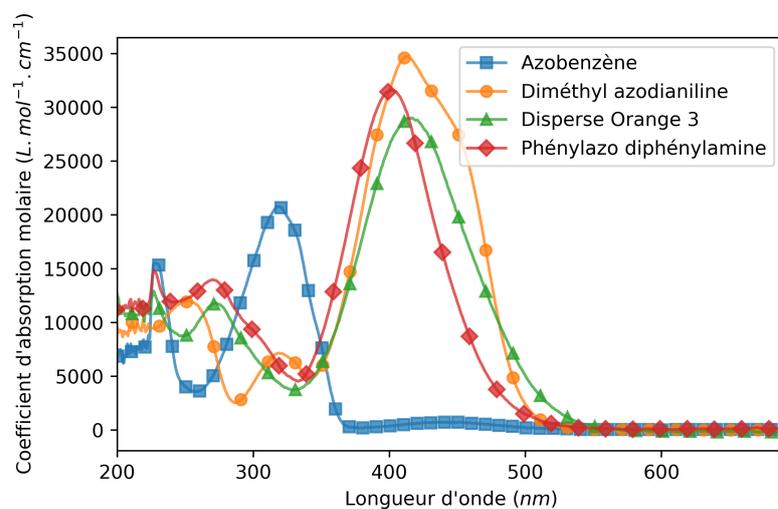


FIGURE 1.16 – Spectres d’absorption de dérivés de l’azobenzène en solution dans du dichlorométhane.

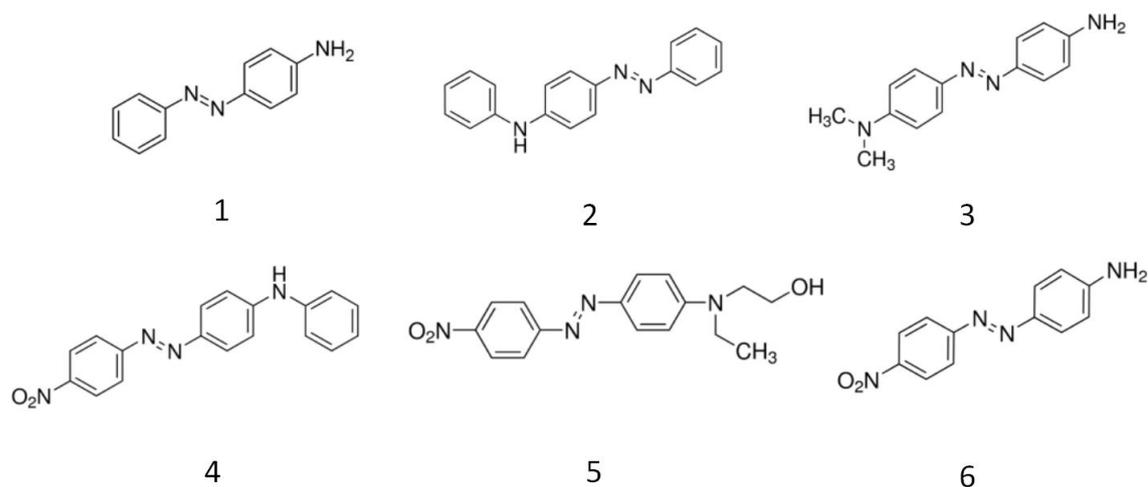


FIGURE 1.17 – Formules de dérivés de l’azobenzène utilisés dans cette thèse. 1 : Aminoazobenzène, 2 : Phénylazo diphénylamine, 3 : Diméthyl azodianiline, 4 : Disperse Orange 1, 5 : Disperse Red 1, 6 : Disperse Orange 3

(phénylazo diphénylamine et diméthyl azodianiline par exemple) modifie la polarisabilité de la molécule. La substitution par un groupement nitro (disperse orange, disperse red 1 aussi) a un effet encore plus fort sur l'énergie de cette transition électronique (effet push-pull). La bande d'absorption est encore plus décalée vers le rouge, jusqu'à se superposer avec la transition  $n$  vers  $\pi_1^*$  [58]. Ainsi, pour le disperse orange, la transition est déplacée de 100 nm vers le rouge. ce décalage vers le rouge est très utile pour permettre d'induire des isomérisations dans le proche UV/visible.

Les transitions  $n$  vers  $\pi_1^*$  ne sont désormais plus visibles sous la bande d'absorption  $\pi_1$  vers  $\pi_1^*$ . L'asymétrie du groupe fonctionnel azobenzène induite par sa substitution sur les groupements phényle ne sépare presque pas les deux transitions  $n$  vers  $\pi_1^*$  en énergie. Ces deux états sont en effet très localisés sur l'azote et ne subissent pas beaucoup de modifications. Le niveau électronique excité  $\pi_1^*$  n'est également pas modifié car localisé sur la liaison double diazote. Par conséquent, la transition  $n$  vers  $\pi_1^*$  est seulement faiblement déplacée vers le rouge par substitution par des groupements donneurs d'électrons, et inversement pour des groupements accepteurs [61]. Cette modification n'est pas visible sur la figure 1.16 du fait de la transition  $\pi_1$  vers  $\pi_1^*$  qui la cache. Les deux transitions  $\pi_1$  vers  $\pi_1^*$  des deux isomères peuvent aussi se superposer sous l'effet des substitutions. Cette superposition est utile en pratique pour induire des isomérisations dans les deux sens avec une seule longueur d'onde.

Un autre facteur jouant sur les transitions électroniques de l'azobenzène est la substitution des cycles aromatiques par des groupements alkyle en position ortho par rapport à la liaison azote. Cette substitution engendre un décalage vers le bleu de la transition  $\pi_1$  vers  $\pi_1^*$  (jusqu'à 20 nm de décalage pour la substitution 2,2',6,6'-i-Pr<sub>4</sub>, qui est cependant une substitution très lourde) et vers le rouge pour la transition  $n$  vers  $\pi_1^*$  [63].

La connaissance des transitions électroniques à l'origine des bandes d'absorption observées pour les molécules utilisées dans la suite permettra d'optimiser le choix de la longueur d'onde que l'on choisira dans les expériences d'optique. En effet, l'objectif sera d'induire le maximum d'isomérisations possibles par voie optique. On voudra donc viser dans les bandes d'absorption correspondant aux transitions  $\pi_1$  vers  $\pi_1^*$  préférentiellement ainsi que  $n$  vers  $\pi_1^*$  pour l'isomère cis. On pourra compter sur l'effet du greffage de fonctions organiques pour déplacer les transitions. L'idéal serait de pouvoir induire des isomérisations dans les deux sens avec une seule longueur d'onde. Il faut pour cela que les transitions électroniques qui sont efficaces pour l'isomérisations soient très proches en énergie pour les deux isomères. C'est notamment le cas pour le Disperse Red 1, un dérivé de l'azobenzène de type pseudo-stilbène, que l'on utilisera pour calibrer l'expérience (chapitre 2).

### 1.3.2 Orientation

Les effets Kerr et Pockels permettent d'induire une biréfringence commandable dans un matériau à l'aide d'un champ électrique statique. Les molécules d'azobenzène sont concernées par un autre effet, l'effet Weigert. Elles sont en effet capables de s'orienter dans des directions spécifiques sous l'effet uniquement d'une lumière bien choisie sans l'aide d'un champ statique, et ainsi de créer une biréfringence et un dichroïsme dans le matériau dans lequel elles sont diluées/greffées.

### Mécanisme de formation de l'orientation

Chaque isomérisation de l'azobenzène est accompagnée d'un mouvement de rotation de la molécule [52]. Ce mouvement et les interactions avec les autres molécules du milieu (solvant ou milieu solide) entraînent la réorientation aléatoire de la molécule complète juste après l'isomérisation. Cela peut être vu comme la conversion de l'énergie du photon absorbé en énergie mécanique de rotation, qui se dissipe ensuite rapidement. L'angle moyen de cette réorientation dans des polymères a été évalué comme étant compris entre  $20^\circ$  et  $60^\circ$  [64].

Cette réorientation aléatoire entraîne, au bout d'un grand nombre d'isomérisations, l'orientation statistique des molécules d'azobenzène dans les directions perpendiculaires au champ électrique incident [52]. Dans ces directions, elles cessent d'absorber, n'y subissent plus de réorientations et y sont stables tant que l'agitation thermique et sa diffusion rotationnelle associée sont faibles. Un champ incident polarisé linéairement entraîne donc l'orientation forcée des molécules d'azobenzène dans le plan perpendiculaire au champ (figure 1.18).

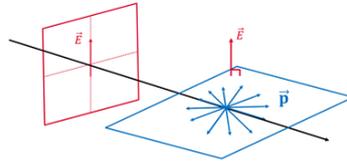


FIGURE 1.18 – Orientation polarisée schématique,  $\vec{p}$  représente le moment dipolaire de transition de la molécule.

L'orientation peut être réalisée avec une lumière polarisée linéairement, sur des films minces vitreux. On insère dans ces films l'azobenzène, soit en le greffant sur la molécule vitreuse ou sur la chaîne de polymère, soit en le diluant dans le verre comme dopant. Le film doit être fin afin d'éviter que l'intensité de la lumière ne devienne négligeable au cours de sa traversée. On souhaite ainsi s'assurer que chaque molécule est bien soumise à une illumination suffisamment intense. La polarisation de la lumière est située dans le plan du film lorsque le faisceau arrive selon la normale du film, les fragments d'azobenzène s'orientent donc dans un plan perpendiculaire au plan du film.

### Méthodes de caractérisation de l'orientation

Plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour mesurer l'orientation induite par cette lumière polarisée. Une première méthode est la spectroscopie d'absorption polarisée, en utilisant un faisceau de lumière sonde parallèle au faisceau de lumière pompe qui induit l'orientation. L'absorption du faisceau sonde par l'échantillon est quantifiée par l'absorbance (ou densité optique)  $A = -\log\left(\frac{I_t}{I_0}\right)$  avec  $I_t$  l'intensité de la sonde transmise par l'échantillon et  $I_0$  l'intensité incidente de la sonde. Dans le cas de fragments d'azobenzène orientés, l'absorption est plus forte lorsque la polarisation de la sonde est incluse dans le plan d'orientation, et plus faible en dehors. Un exemple de résultats expérimentaux est présenté en figure 1.19. L'intensité de la lumière sonde doit être suffisamment faible afin d'éviter qu'elle ne perturbe l'échantillon en provoquant des isomérisations par exemple. Cette intensité peut-être de l'ordre de quelques  $\mu W/cm^2$  [65]. Nous avons également trouvé expérimentalement que cette valeur est bien non perturbative (voir annexe A.1.2). La spectroscopie d'absorption polarisée introduit une difficulté, qui est que deux phénomènes très différents modifient l'absorption du film. L'orientation donc, mais également la présence d'isomères cis, qui absorbent la lumière différemment des isomères trans du fait d'une configuration électronique différente héritée de leur struc-

ture géométrique. Pour différencier ces deux effets, on peut mesurer l'absorption du film pour deux polarisations différentes de la lumière sonde, pour mettre en évidence le dichroïsme dans le film caractéristique de l'orientation. La sonde peut être dans le visible, ou dans l'infrarouge.

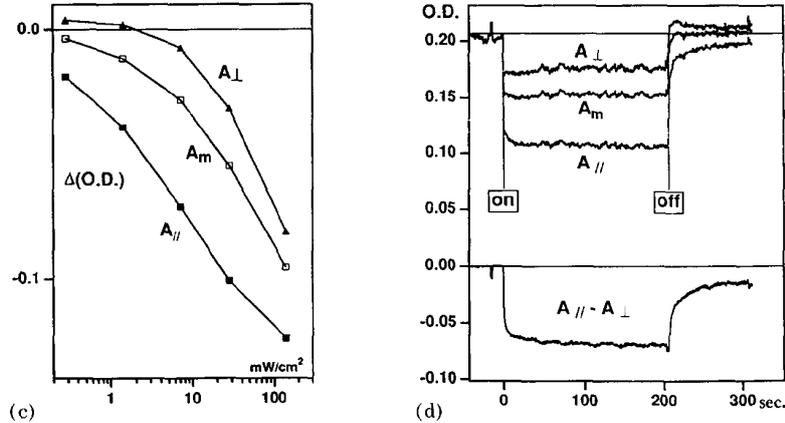


FIGURE 1.19 – Orientation avec une lumière laser à 488 nm polarisée linéairement sur un film de DR1/PMMA, observée par spectroscopie UV/Visible polarisée. A droite est présentée la densité optique (ou absorbance) de l'échantillon (O.D. en anglais) pour les deux polarisations possibles de la sonde : parallèle ou perpendiculaire à la polarisation de la lumière pompe.  $A_m$  est la quantité  $(A_{||} + 2A_{\perp})/3$  qui est proportionnelle à la fraction de trans, quelle que soit l'orientation. A gauche est présentée la baisse d'absorbance de l'échantillon en fonction de l'intensité de la lumière pompe. Tiré de [54]

L'orientation peut également être diagnostiquée en mesurant la génération de seconde harmonique par le film (SHG en anglais). On illumine pour cela le film avec une lumière laser, et celui-ci émet une lumière qui correspond à la seconde harmonique de la lumière incidente. Ce signal est directement dû à l'orientation dans le film et à la rupture de symétrie d'orientation que cela implique. Un exemple est présenté en figure 1.20, pour lequel l'orientation n'a pas été réalisée avec de la lumière mais avec le procédé du "Corona Poling", où une décharge électrique est réalisée dans le film alors que celui-ci est soumis à un champ statique. On remarque que même après 20 minutes sous 8 kV l'orientation reste assez faible. L'absorbance du film pendant le procédé ne tend pas vers 0 comme ce serait le cas si les molécules étaient orientées parfaitement perpendiculairement au champ électrique sonde (voir figure 1.20). L'orientation peut également être directement mesurée par diffusion de rayons X [66].

### Conditions expérimentales

le Disperse Red 1 (DR1) est un des dérivés de l'azobenzène les plus utilisés pour les applications d'anisotropie photo-induite. Son utilisation aussi répandue pourrait être due au recouvrement des bandes d'absorption principales  $\pi$ - $\pi^*$  des deux isomères trans et cis [59]. Cette caractéristique ne semble pas être très répandue parmi les dérivés de l'azobenzène [68–71]. Ce recouvrement permettrait de pouvoir induire des isomérisations dans les deux sens avec une seule longueur d'onde. Les molécules d'azobenzène peuvent être greffées sur un grand nombre de molécules différentes, des polymères par exemple ou des molécules d'intérêt comme des formeurs de verres notamment. Le nombre de molécules différentes utilisées dans la littérature est donc grand. Dans le cas de l'orientation induite par une lumière polarisée linéairement sur des films de PMMA dopés ou greffés avec du DR1 ou du Disperse Orange 3 (DO3), la lumière est la plupart

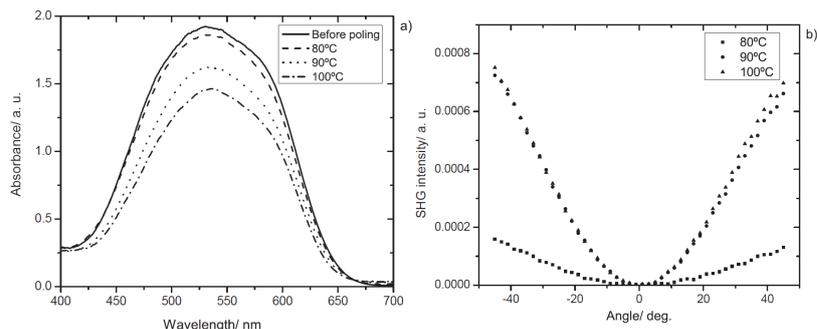


FIGURE 1.20 – Orientation en utilisant le procédé du Corona Poling (décharge électrique et champ électrique statique) sur un film de verre moléculaire, observée par génération de seconde harmonique. A gauche est présenté le spectre d’absorption de la molécule avant et pendant l’orientation à différentes températures. A droite est présentée l’intensité SHG émise par l’échantillon en fonction de l’angle d’incidence du laser de lecture de l’orientation par rapport au plan du film. Tiré de [67]

du temps émise par un laser (Argon à 488 nm souvent), avec une puissance entre 10 et  $50 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$  [72–75]. On illumine donc dans la bande d’absorption la plus intense du DR1. Le temps d’illumination varie entre 1 et 15 minutes généralement, voire 100 minutes [76]. On peut aussi utiliser une lampe Xénon à des puissances comparables [77]. Les films sont généralement préparés par enduction centrifuge (spin coating) en dissolvant le PMMA et le dérivé d’azobenzène dans un solvant (du dichlorométhane par exemple) [65, 78–80]. Les échantillons obtenus ont une épaisseur d’environ 1 à 5  $\mu\text{m}$ .

### Autres caractéristiques

Le phénomène d’orientation photo-induit est dû aux multiples isomérisations entre les deux isomères de l’azobenzène. Les isomérisations dans les deux sens, trans vers cis mais aussi cis vers trans, doivent être favorisées afin de s’assurer un taux d’isomérisation élevé à l’état photo-stationnaire, quand les flux d’isomérisations dans les deux sens sont égaux. Pour le retour cis vers trans, on peut compter sur la relaxation thermique cis vers trans due à l’énergie électronique plus élevée de l’isomère cis. Cependant, pour certains dérivés d’azobenzène, ce taux de relaxation est trop lent par rapport à ce qui est nécessaire pour l’orientation. L’isomère cis peut en effet être très stable dans le temps, avec des temps de vie de l’ordre de plusieurs heures pour certains composés choisis pour d’autres propriétés intéressantes [81]. La lumière peut dans ce cas débloquent la situation. En effet, pour enchaîner les isomérisations, accélérer et maximiser la formation de l’orientation, on peut forcer les isomérisations dans les deux sens trans vers cis et cis vers trans grâce à de la lumière choisie pour être absorbée efficacement par les deux isomères en même temps.

L’orientation est plus efficace dans des films vitreux dont la concentration en azobenzène est plus importante, à densité optique du film égale [65]. Cependant, augmenter la concentration dans la matrice n’est possible que jusqu’à une certaine limite. En effet, on souhaite limiter les interactions entre molécules d’azobenzène au maximum car celles-ci peuvent induire des phases de type cristaux liquide [77]. De plus, il faut maintenir la densité optique du film à des niveaux acceptables pour que chaque molécule dans le film puisse absorber une quantité de lumière suffisante pour s’orienter.

L’orientation s’efface après extinction de la lumière pompe du fait de la diffusion dans le matériau à température ambiante. A l’équilibre, on aura retrouvé une configura-

tion isotrope. On remarque que la relaxation se fait de manière non mono-exponentielle [54].

L'orientation des fragments d'azobenzène est plus difficile aux hautes températures. Lorsque la température de la matrice augmente, l'amplitude de l'orientation diminue [82, 83]. En effet, la diffusion devient prépondérante par rapport au mécanisme d'orientation et efface l'orientation plus vite qu'elle ne se crée.

## Applications

L'orientation dans un film s'accompagne donc d'un dichroïsme, et d'une biréfringence. Ces propriétés peuvent être utilisées pour des applications d'optique non-linéaire, pour réaliser des composants utiles dans le domaine des télécommunications par exemple [84, 85].

En effet on a besoin dans ce contexte de composants tels que des modulateurs, amplificateurs, convertisseurs, connecteurs, pour les insérer dans les réseaux de fibres optiques constitués de guides d'onde. Ces composants sont fabriqués sous forme de structure 2D multicouches dans lesquelles les circuits optiques sont dessinés par photolithographie. Le dichroïsme et la biréfringence dues à l'orientation de fragments d'azobenzène dans des substrats de polymères vitreux permettent d'imaginer des composants optoélectroniques utilisant cette propriété. D'autres types de matériaux sont utilisés actuellement, le plus souvent des semi-conducteurs ou des matériaux ferroélectriques. Cependant la possibilité de réaliser ces circuits optiques à partir de matériaux organiques comme des polymères greffés avec des molécules photochromes permettrait d'abaisser les coûts de production, leur fabrication est très facile. On peut ainsi fabriquer des composants, par exemple des modulateurs [85] sont envisageables. Du fait de la faible constante diélectrique dans ces polymères, on peut travailler à des fréquences supérieures à celles des composants semi-conducteurs, par exemple des modulateurs à des fréquences de plus de 100GHz. L'idéal serait de pouvoir marier le meilleur des deux mondes en déposant des couches de polymère sur des substrats semi-conducteurs, afin de pouvoir combiner des composants organiques et des circuits électroniques sur semi-conducteurs [84]. Pour ces applications, il est cependant nécessaire d'optimiser la stabilité dans le temps de l'orientation photo-induite .

## Orientation par une lumière non polarisée

On sait donc que les molécules d'azobenzène peuvent s'orienter dans les directions perpendiculaires à la polarisation de la lumière incidente, donnant lieu à une orientation dans un plan lorsque la lumière est polarisée linéairement. On pourrait anticiper que l'illumination par une lumière non polarisée incohérente (lampe à arc, ou LED) induit une orientation dans la direction de propagation de la lumière. C'est ce qu'ont tenté de faire Yaroschuk et al. [77]. Le système utilisé est un polymère, mais les dérivés d'azobenzène utilisés forment des cristaux liquides dans cette matrice qui empêchent de visualiser clairement une orientation dans la direction de propagation de la lumière incohérente choisie.

Dans beaucoup d'articles, il est au contraire considéré que la lumière non polarisée efface l'orientation [81, 86]. La lumière polarisée circulairement est considérée comme ayant le même effet [52]. Wu et al. utilisent de la lumière polarisée circulairement afin d'étudier les isomérisations du DO3 dans le PMMA par spectroscopie d'absorption UV/Visible sans avoir à se soucier de l'orientation, en considérant qu'elle ne peut pas avoir d'autre effet sur l'absorption que celui lié à la simple présence d'isomères cis

[53]. Cependant dans l'article de Sekkat et al. par exemple [81], on peut interpréter l'effet de la lumière non polarisée différemment, comme étant une orientation dans sa direction de propagation, qui aurait le même effet sur l'absorption qu'une destruction de l'orientation.

### 1.3.3 Sondes de l'état vitreux

Les molécules d'azobenzène peuvent être utilisées comme sondes de la dynamique dans l'état vitreux. Pour cela on utilise leurs propriétés d'isomérisation ou d'orientation. La relaxation spontanée cis vers trans se fait avec un temps caractéristique qui dépend de la matrice dans laquelle est plongée la molécule. Si la matrice est vitreuse, sa température va influencer la relaxation [56]. Lorsque la température est plus basse que la température de transition vitreuse de la matrice par exemple, la relaxation est plus lente. Ce ralentissement est dû à la rigidité de la matrice qui rend difficile le réarrangement géométrique nécessaire pour l'isomérisation. Cela est valable pour l'azobenzène mais aussi pour d'autres composés photochromes comme le couple merocyanine-spiropyrane [87]. Il faut noter que cela ne semble concerner que les isomérisations thermiques cis vers trans. Les isomérisations photo-induites ne semblent pas être beaucoup affectées par la matrice. Par exemple, les expériences d'orientation dans des films de polymères sont faites à température ambiante (environ 100°C sous la température de transition vitreuse du polymère), sans que cela n'empêche les isomérisations de se faire, et de finir par induire une orientation dans les échantillons. En effet, l'énergie mise en jeu pendant une isomérisation est de l'ordre de quelques  $h\nu$ , l'énergie du photon incident. C'est plusieurs centaines de fois supérieur à  $k_B T$  aux températures des expériences d'orientation (autour de l'ambiante).

Si on mesure cette relaxation cis vers trans après avoir créé une fraction d'isomères cis par illumination intense, on peut donc suivre l'effet de la matrice sur ce processus, en fonction de la température. Plus particulièrement, la relaxation suit une loi exponentielle simple dans un solvant liquide ou dans une matrice liquide à haute température [88], puis une loi exponentielle étirée lorsque la température diminue autour de la température de transition vitreuse de la matrice [59, 87] :

$$\phi_{cis}(t) = \phi_{cis}(t=0) \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta\right) \quad (1.16)$$

avec  $\tau$  et  $\beta$  qui dépendent de la température.

L'étirement  $\beta$  de l'exponentielle est caractéristique de l'état vitreux et est la conséquence de l'hétérogénéité de la dynamique (voir 1.2.2.2 page 9). Si on répertorie les temps de relaxations et les paramètres d'étirement dans la matrice en fonction de la température, on peut caractériser l'évolution d'un des aspects de la dynamique vitreuse dans la matrice vitreuse.

Un autre moyen de sonder la dynamique vitreuse consiste à mesurer la mobilité rotationnelle des molécules d'azobenzène dans leur matrice. Pour cela, on peut induire une orientation des molécules d'azobenzène soit en utilisant de la lumière, tel que décrit précédemment, soit en appliquant un champ électrique statique. On peut ensuite mesurer la relaxation de l'orientation des molécules d'azobenzène [89–92]. On trouve que la relaxation de l'orientation suit également une loi en exponentielle étirée. Quand la température est grande, la relaxation est accélérée, cela s'explique par une mobilité rotationnelle des molécules accrue. Le temps caractéristique de relaxation donne une

indication du temps caractéristique de rotation des molécules d'azobenzène dans la matrice vitreuse. Ce temps permet de caractériser la diffusion rotationnelle dans la matrice vitreuse, en fonction de la température, et peut être comparé au temps de relaxation  $\alpha$  de la matrice vitreuse. On constate que ces deux temps sont corrélés [91, 92].

### 1.3.4 Effet sur la dynamique vitreuse

Les molécules d'azobenzènes peuvent donc être utilisées pour sonder les propriétés de leur hôte vitreux, grâce à l'influence qu'a la matrice sur certains de leurs processus photo-chimiques. Mais les sondes peuvent également avoir un effet macroscopique sur leur matrice lorsqu'on les soumet à une illumination.

#### 1.3.4.1 Transfert de masse macroscopique

Il est connu que les isomérisations photo-induites de fragments d'azobenzène de type pseudo stilbène (tels que le DR1) greffés sur un polymère (comme le Poly(méthyl méthacrylate), PMMA), souvent sur des chaînes latérales, peuvent provoquer un transfert de masse macroscopique de ce polymère [93, 94]. La surface de ces films se déforme en réponse à l'illumination du fait de ce transport de masse, créant une structure qui reproduit la forme du faisceau lumineux [52]. Le polymère est déplacé sur quelques micromètres alors que la température est bien en dessous de la température de transition vitreuse. Le transport de masse s'effectue dans la direction de la polarisation de la lumière, et le polymère s'accumule dans les zones sombres (voir figure 1.21, tiré de [95]). Les effets sont visibles dès  $100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  avec une illumination durant 15 minutes [96]. Cet effet peut être utilisé par exemple pour créer des réseaux en illuminant le film avec deux faisceaux qui interfèrent. Toutes sortes de structures à l'échelle de la centaine de nanomètres voire du micromètre sont développées actuellement.

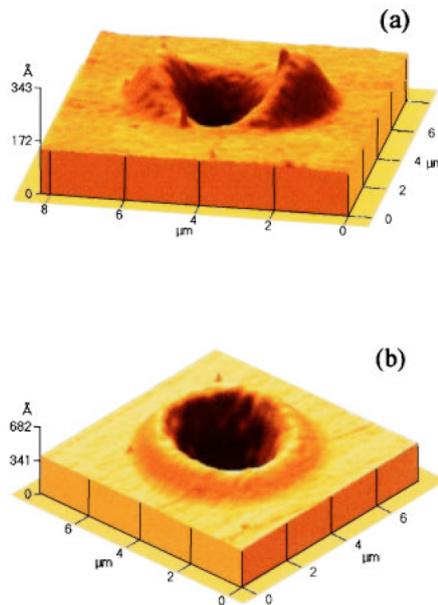


FIGURE 1.21 – Effet de transport de masse macroscopique dans un film de polymère greffé avec de l'azobenzène illuminé par un laser He-Ne  $544\text{nm}$   $238 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  pendant 50 minutes. La température est plus de  $70^\circ$  inférieure à la température de transition vitreuse du polymère. Tiré de [95]

Aucun mécanisme physique expliquant ce phénomène ne fait l'unanimité parmi les experts. De nombreux modèles ont été proposés pour l'expliquer, basés sur des forces motrices très différentes : par exemple un gradient de pression dû aux photoisomérisations et aux volumes moléculaires différents des deux isomères trans et cis [97, 98], un mouvement de translation qui aurait lieu à chaque isomérisation [99], une interaction des dipôles avec le gradient du champ électrique incident [100], ou une marche aléatoire déclenchée par les isomérisations [101]. La force à l'origine de la formation des réseaux peut sinon être supposée sinusoïdale, et la forme du réseau déduite à partir de modèles de mécanique des fluides [102, 103].

### 1.3.4.2 Fluidification par isomérisations

Le transfert de masse observé pour les azopolymères a lieu à température ambiante. La température de la matrice vitreuse est alors très en dessous de sa température de transition vitreuse. La force motrice évoquée en section précédente pourrait voire sa tâche facilitée voire rendue possible par un phénomène de fluidification du polymère vitreux, du fait des isomérisations des fragments d'azobenzène. La viscosité du polymère serait dans ce cas modifiée, suffisamment pour permettre le mouvement de matière observé à l'échelle du micromètre. Cette piste est appuyée par différents types de mesures expérimentales, présentées dans la suite.

Tout d'abord, des mesures de viscosité et de fluage d'un polymère PMMA greffé de DR1 par nanoindentation montrent que le module élastique du polymère et sa dureté diminuent du fait de l'illumination. Le comportement viscoplastique du film est fortement renforcé [104]. D'autres mesures de spectroscopie infrarouge (IR) sur du Poly(Disperse Red 1 acrylate) révèlent que le comportement d'absorption IR des fragments d'azobenzène est modifié pendant illumination (et donc pendant isomérisations successives). Cette modification de l'absorption IR des fragments d'azobenzène est la même que lorsque la température globale du polymère est augmentée de 40 à 70°C [105]. Cependant, aucune modification d'absorption IR n'est relevée sur le squelette du polymère lui-même, ce qui suggère que cette modification n'est pas répartie de manière homogène. Sous illumination, ce type d'azopolymères semble se ramollir [100, 106], et la compliance élastique augmente légèrement [107]. La viscosité sous illumination telle qu'obtenue par Karageorgiev et al. par fit du modèle de Maxwell sur des courbes de compression mécanique est extrêmement basse par rapport à l'état vitreux standard (4 GPa·s au lieu de plus de 1000 GPa·s) [55]. Cette dernière mesure a cependant été effectuée sous contrainte imposée par la pointe AFM, alors que le polymère subit une déformation plastique. Le module élastique du film d'azopolymère vitreux diminue de plus de 70% sous illumination dans cette dernière expérience.

A partir de ces données expérimentales, on est tenté de conclure que les isomérisations des fragments d'azobenzène ont donc pour effet d'augmenter la température effective du polymère et permettent de faciliter le transport macroscopique de matière sous illumination. Cependant cette conclusion entre en contradiction avec le caractère souvent permanent de ces changements de propriétés mécaniques, qui ne disparaissent pas après extinction de la lumière.

D'autres résultats expérimentaux viennent aussi contredire cette tendance. Des mesures de viscosité par l'intermédiaire de la mesure de la diffusion moléculaire de traceurs fluorescents semblent par exemple montrer l'absence d'effets mesurables de la lumière sur la viscosité dans ce type de polymère [108]. D'autres mesures mécaniques montrent

également un durcissement et une augmentation du module d'élasticité sous illumination [109].

Ce transport de masse décrit plus haut a été obtenu avec des azo-polymères, avec une concentration d'azobenzène qui peut descendre jusqu'à 1%, et des fragments d'azobenzène directement greffés en tant que chaînes latérales sur la chaîne principale du polymère. Le même effet est obtenu avec des verres moléculaires sur lesquels on a greffé des molécules d'azobenzène [110]. Ces petites molécules présentent l'avantage d'une synthèse et d'une purification plus simple, ainsi que de propriétés uniformes. Cela nous pousse à penser que le mécanisme sous jacent qui explique le transfert de masse dans les azopolymères est également présent dans les verres moléculaires comprenant des fragments d'azobenzène.

Dans la suite de cette thèse, nous travaillons justement sur ce type de systèmes. En effet, en spectroscopie diélectrique il est plus facile de mesurer la bosse correspondant à  $\tau_\alpha$  sur des verres moléculaires avec des faibles tailles de molécules.

### Simulations de l'effet des isomérisations sur la matrice vitreuse

Des simulations sur l'effet des isomérisations de molécules de DR1 dans une matrice vitreuse (verre moléculaire de monomères de PMMA) ont été réalisées par dynamique moléculaire par Teboul et al. [111–114]. L'effet sur la matrice a été calculé aux temps très courts (maximum 10 nanosecondes) après avoir activé les isomérisations. Le problème est que l'équilibration de la matrice est impossible numériquement à des températures aussi basses par rapport à la température de transition vitreuse. On ne peut ainsi pas conclure sur le temps de relaxation  $\alpha$  sous illumination. Cependant, aux temps très courts, jusqu'à 10 nanosecondes, on remarque que la présence de fragments d'azobenzène dans le verre moléculaire induit une exaltation des hétérogénéités dynamiques déjà présentes. Cet effet est l'inverse de celui attendu dans le cas d'une augmentation de la température. Cela semble indiquer que des phénomènes collectifs sont induits par les isomérisations. Le mécanisme qui semble le plus important est celui de "l'ouverture des cages" : les isomérisations et le changement de volume et de forme brusques des molécules d'azobenzène qu'elles entraînent permettent aux molécules voisines de s'extraire de la cage formée par leurs voisins. Il suit ensuite une sorte de réaction en chaîne, puisque toutes les molécules de la matrice sont concernées par l'accélération de la dynamique. Cette enchaînement fait penser au mécanisme de base de la théorie de facilitation dynamique [7]. La création de volume libre lors des isomérisations n'est par contre pas du tout à l'origine de cet effet visible dans les simulations.

Le cycle d'isomérisations trans-cis-trans qui est à l'origine de l'effet de transfert de masse macroscopique observé expérimentalement fait penser à l'algorithme de swap Monte-Carlo utilisé pour les simulations de liquides surfondus. En effet, au cours d'un cycle d'isomérisations, la molécule d'azobenzène change deux fois de forme et de volume. C'est également le cas pour les particules simulées par l'algorithme swap, puisqu'on modifie leur taille afin de débloquer la simulation. Cela permet d'atteindre plus rapidement l'équilibre en évitant des puits de potentiel locaux [115].

## 1.4 Verre moléculaire

### Squelette de base

Les verres moléculaires que nous avons utilisés dans cette thèse sont synthétisés à partir de l'hétérocycle s-triazine [116–118]. Lebel et son équipe notamment ont beaucoup travaillé sur cette famille de molécules et leurs propriétés de formateurs de verres [119–121]. La molécule de base et quelques uns de ses dérivés sont présentés en figure 1.22. Deux groupements méxylamino et un groupement monométhylamino peuvent être greffés sur le cycle triazine. La température de transition vitreuse de la première version, qui ne comporte pas d'atome d'oxygène, est de 94°C.

Cette molécule est synthétisée à partir de la trichlorotriazine, d'abord en substituant un atome de chlore par de la méthylamine, puis en y insérant les deux méxylamines. Chacune de ces substitutions nucléophiles aromatiques se fait à une température différente, qui augmente à mesure que la trichlorotriazine est substituée. On peut ainsi contrôler la substitution grâce à la température afin d'éviter des doubles ou triples substitutions sur le cycle triazine.

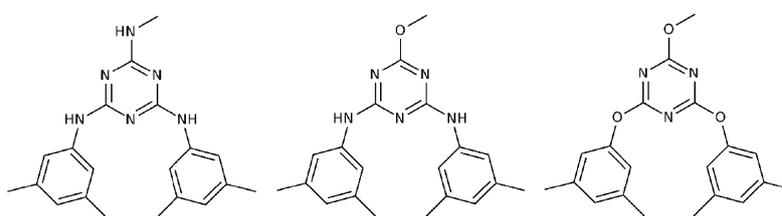


FIGURE 1.22 – 3 variantes du verre moléculaire synthétisé par Lebel et al. Le cycle triazine est au centre de la molécule, et les groupes méxylamines aux deux extrémités en bas de la molécule sur ces formules topologiques. Tiré de [122]

### Greffé d'azobenzène

Pour obtenir une molécule qui formera un verre et qui comprend un fragment d'azobenzène, on peut greffer un fragment d'azobenzène sur ce squelette de méxylaminotriazine [110, 123]. D'autres types de verres moléculaires comprenant un groupe azobenzène peuvent être synthétisés à partir de structures différentes [124–128]. Nous avons choisi la structure comprenant le cycle triazine car celle-ci permet de former des verres très stables quelque soient les groupements organiques que l'on substitue dessus. Il est possible de greffer des fragments d'azobenzène sur le cycle par substitution nucléophile aromatique [129].

On peut ainsi obtenir des verres moléculaires optiquement actifs tels que présentés en figure 1.22, dont les températures de transition vitreuse peuvent être modifiées en modifiant le groupe amino greffé sur le cycle triazine, ainsi que le groupe espaceur situé entre le cycle triazine et l'azobenzène [122]. Ces verres sont très résistants à la cristallisation, ne subissent pas de séparation de phase ni d'agrégation. Ces verres moléculaires peuvent être manipulés par de la lumière comme peuvent l'être les polymères vitreux sur lesquels on a greffé des dérivés d'azobenzène. On peut induire par exemple du mouvement macroscopique photo-induits et ainsi créer des réseaux de surface (surface relief gratings) avec des verres moléculaires [110]. Les échantillons sont dans ce cas réalisés avec la même méthode que celle utilisée pour le système de DR1/PMMA, par enduction centrifuge (spin-coating). Les films obtenus ont une épaisseur de 400 nm [123].

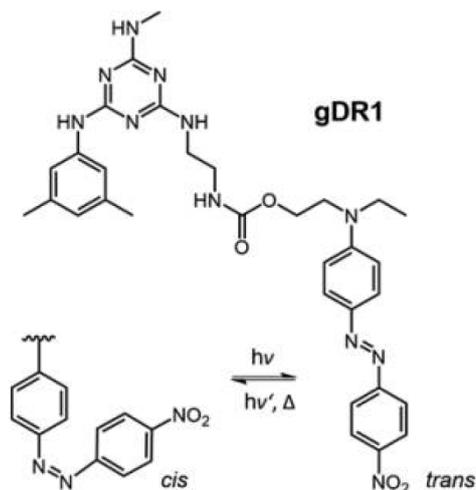


FIGURE 1.23 – Verre moléculaire greffé avec une molécule de DR1 synthétisé par Lebel et al. Tiré de [130]

## Conclusion de ce chapitre

L'objectif de la thèse est d'étudier l'effet de l'illumination de molécules d'azobenzène sur la dynamique de leur hôte vitreux, afin de trouver un nouveau moyen de caractériser l'ordre thermodynamique éventuellement sous-jacent à la transition vitreuse. On compte pour cela sur les propriétés photochimiques de l'azobenzène, une molécule capable de s'isomériser entre ses deux isomères *trans* et *cis* sous l'action de la lumière. Ces isomérisations apportent la propriété essentielle qui sera exploitée ici, à savoir une orientation partielle statistique des fragments d'azobenzène. L'orientation sera utilisée comme une réalisation expérimentale imparfaite du clouage aléatoire, et ses effets sur la dynamique seront étudiés (chapitre 4). Les effets des isomérisations de l'azobenzène sur le verre hôte seront aussi étudiés.

# Chapitre 2

## Orientation dans un polymère modèle

### Sommaire

---

<b>2.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>40</b>
<b>2.2</b>	<b>Orientation par lumière polarisée</b>	<b>41</b>
2.2.1	Montage expérimental	41
2.2.2	Résultats	42
<b>2.3</b>	<b>Orientation par lumière non polarisée</b>	<b>45</b>
2.3.1	Démonstration	45
2.3.1.1	Configuration standard (faisceaux parallèles)	45
2.3.1.2	Configuration de dichroïsme	47
2.3.1.3	Étude du point isobestique	50
2.3.2	Intensité seuil	50
2.3.3	Effet de la température	53
<b>2.4</b>	<b>Quantification de l'orientation</b>	<b>54</b>
2.4.1	Lien absorption - orientation	54
2.4.1.1	Isomères trans purs, lumière non polarisée	55
2.4.1.2	Cas d'une orientation en lumière polarisée	58
2.4.1.3	Mélange d'isomères trans et cis	59
2.4.2	Traitement des données	61
2.4.2.1	Méthode de traitement	62
2.4.2.2	Application	64
2.4.3	Comparaison au traitement utilisé dans la littérature	68
2.4.4	Représentation de l'orientation	71
2.4.5	Entropie d'orientation de type gaz parfait	72
<b>2.5</b>	<b>Diffusion rotationnelle dans le PMMA</b>	<b>73</b>
2.5.1	Fonction d'auto-corrélation de l'orientation	73
2.5.2	Résultats expérimentaux	75
<b>2.6</b>	<b>Conclusion</b>	<b>78</b>

---

## 2.1 Introduction

salut Nous avons vu que la propriété essentielle qui sera exploitée est l'orientation partielle statistique des molécules d'azobenzène sous l'effet des isomérisations photo-induites. Cette orientation est bien établie dans la littérature dans certaines conditions d'illumination. Cependant, cette technique et la caractérisation de l'orientation sont nouvelles pour le laboratoire. L'objectif de ce chapitre est de mettre en oeuvre cette orientation et de la quantifier.

Un des systèmes d'azobenzène le plus utilisé dans la littérature pour les applications d'optique non linéaire est le Disperse Red 1 utilisé comme dopant dans un polymère, le poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) [52, 54, 65, 79]. L'orientation est induite par des lasers polarisés linéairement. L'objectif de la lumière polarisée est d'induire une orientation dans le plan perpendiculaire à la polarisation. Ainsi, on contraint un des trois degrés de liberté de rotation. La caractérisation de l'orientation peut être faite par différents moyens : mesure de la génération de seconde harmonique par le film partiellement orienté, mesure de la biréfringence du film par ellipsométrie, par réflexion totale atténuée ou spectroscopie d'absorption UV/Visible ou Infrarouge. Nous utilisons la spectroscopie UV-Visible dans cette thèse.

Au cours de l'illumination, on produit des isomères cis qui s'isomérisent ensuite en isomères trans. Or les isomères cis ont un spectre d'absorption UV-Visible différent de celui des isomères trans. En utilisant la spectroscopie d'absorption UV/Visible, on pourrait donc obtenir trois informations à propos des molécules d'azobenzène présentes dans le film : la fraction d'isomères cis dans le film et une évaluation du taux d'isomérisation à partir de quelques hypothèses supplémentaires, ainsi que la qualité de l'orientation.

L'orientation de fragments d'azobenzène par une lumière non polarisée ou polarisée circulairement n'est presque pas étudiée dans la littérature. Certains auteurs affirment que la lumière polarisée circulairement a pour effet de désorienter les molécules et de revenir vers l'état isotrope [52] [131]. D'autres ont tenté d'utiliser de la lumière non polarisée dans le but d'orienter dans une direction, sans efficacité du fait d'interactions type cristal liquide entre les fragments d'azobenzène qui sont de plus greffés directement au polymère [77].

Ce type d'illumination pourrait être intéressante car cela pourrait permettre d'orienter les fragments d'azobenzène selon une droite et non un plan. On s'attend à ce que la réduction d'entropie configurationnelle du verre soit plus forte dans ce premier cas. On souhaite réduire au maximum l'entropie afin de se rapprocher le plus possible de la procédure de random pinning (section 1.2.3 page 15). Dans ce chapitre, nous avons donc utilisé des sources incohérentes afin d'être capable de passer facilement d'une illumination polarisée linéairement à une illumination non polarisée et inversement, en disposant un polariseur avant l'échantillon.

On prévoit pour l'étude de l'orientation dans ce système modèle de DR1 dans du PMMA :

- Qu'en utilisant une source incohérente polarisée, on arrive à orienter en lumière polarisée avec une efficacité égale à celle de la littérature (où des lasers sont utilisés), en la caractérisant par spectroscopie UV/Visible.
- Qu'en illuminant avec une lumière non polarisée, on peut induire une orientation

le long d'un axe, qui est l'axe de propagation de la lumière. De plus, au vu de la nature de ce type d'orientation, cette configuration devrait être meilleure en termes de contraintes sur l'entropie de configuration du verre, et donc plus intéressante pour la réalisation du clouage aléatoire que l'illumination polarisée.

On développera également un formalisme permettant de quantifier l'orientation, et de comparer les résultats des diverses expériences entre eux (géométries, polarisations différentes) afin de trancher pour le meilleur type d'orientation pour la suite. On s'attend de plus à trouver que la relaxation de l'orientation des molécules dans la matrice vitreuse ne suive pas une exponentielle simple.

## 2.2 Orientation par lumière polarisée

### 2.2.1 Montage expérimental

Nous étudions dans ce chapitre des films minces de polymère (PMMA) avec 2% de Disperse Red 1 (dérivé de l'azobenzène, voir formule figure 1.17 page 27). Nous mesurons l'absorption optique de ces films dans le but de caractériser l'orientation.

Le montage expérimental ainsi que les méthodes utilisées pour obtenir les données sont présentés en Annexe A, section A.1 page II. Un schéma du montage est présenté en figure 2.1.

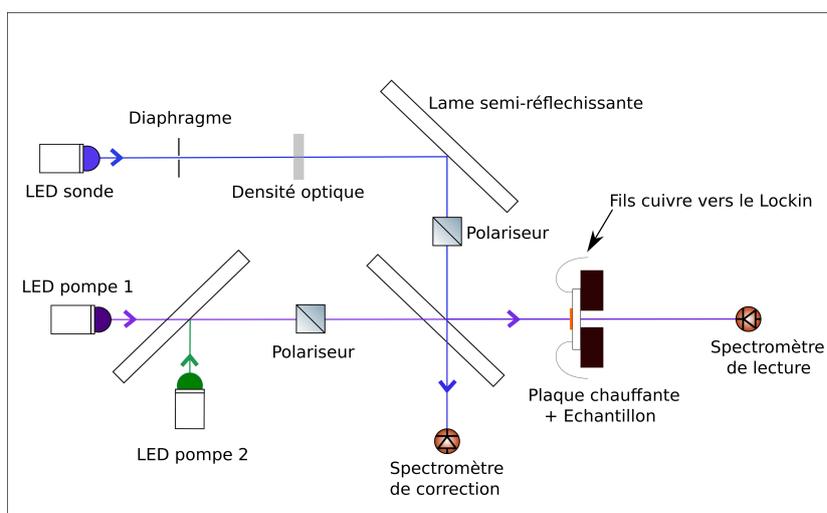


FIGURE 2.1 – Montage optique pour l'illumination et la mesure de la transmission de films vitreux contenant de l'azobenzène. Les deux faisceaux pompe et sonde sont parallèles.

Le faisceau d'impression (appelé aussi faisceau pompe dans la suite) que l'on utilise pour induire l'orientation est polarisé linéairement. Il est collimaté avec des lentilles convergentes de façon à illuminer l'échantillon avec une seule direction de propagation, et donc une seule direction de polarisation. On espère ainsi orienter les molécules dans le plan perpendiculaire à cette direction. La présence d'orientation des molécules d'azobenzène dans les films est déterminée en mesurant l'absorption du film de deux façons différentes : le faisceau sonde est colinéaire au faisceau d'impression, et peut être polarisé soit parallèlement soit perpendiculairement à la polarisation de l'impression. On compare ensuite l'absorption par le film de ces deux faisceaux sonde différents. Dans le premier cas, la polarisation de la sonde est perpendiculaire au plan d'orientation supposé des molécules d'azobenzène, l'absorption devrait dans ce cas être plus faible après

l'illumination qu'avant. Dans le deuxième cas, la polarisation de la sonde est située dans le plan d'orientation supposé, le film devrait absorber plus qu'avant illumination.

Nous avons effectué plusieurs vérifications expérimentales, qui sont décrites précisément en annexe A, section A.1.6. Tout d'abord, nous avons vérifié que l'absorption de l'azobenzène est modifiée marginalement par la matrice vitreuse. Dans la suite nous pourrions nous baser sur des données photochimiques mesurées en solution, où la mesure quantitative est plus simple. Ensuite, les films fins de DR1/PMMA présentent un signal périodique qui semble se superposer aux spectres d'absorption. Nous avons trouvé que cela est probablement dû au fait que le faisceau sonde qui sert à mesurer l'absorption du film subit des réflexions à l'intérieur du film, qui interfèrent à la sortie. Ces interférences sont plus ou moins constructives ou destructives suivant la longueur d'onde [132]. Nous avons également vérifié que les films ne présentaient pas de photoblanchiment, c'est à dire que le DR1 n'est pas affecté par la lumière pompe. Nous avons de plus vérifié que la lampe sonde (LED 445 nm) ne perturbe pas nos échantillons (soit en créant des isomères *cis*, soit en orientant les fragments d'azobenzènes). Son intensité est très faible. Un exemple de résultat de ce type de test est présenté en figure A.3. Enfin, nous avons comparé différents types de lampes, LED ou lasers. On en a conclu que la LED à 450 nm est adaptée à nos besoins.

## 2.2.2 Résultats

Les résultats d'une illumination à  $75 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  avec une LED bleue à 450 nm sont présentés en figure 2.2. On y présente l'absorption du film à 450 nm en fonction du temps depuis l'extinction de l'illumination.

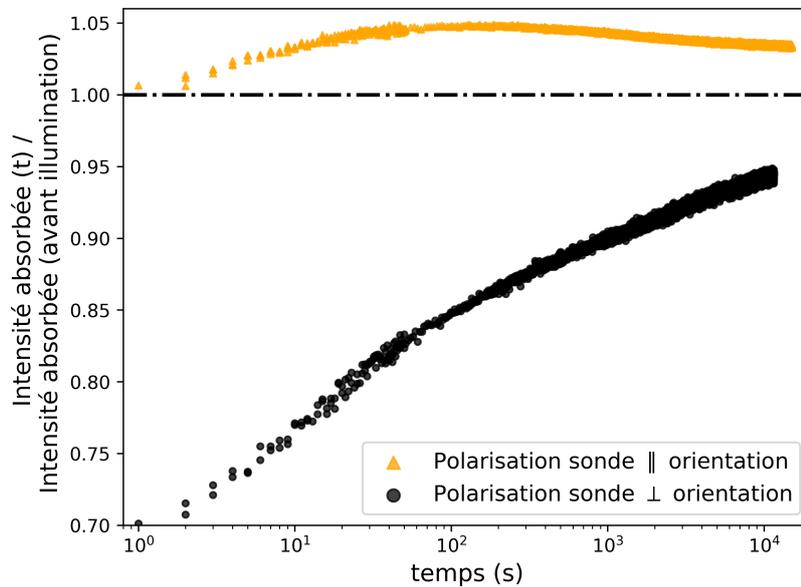


FIGURE 2.2 – Absorption d'une lumière sonde à 450 nm polarisée linéairement, par un film de DR1 dans du PMMA. Le film a été illuminé par une LED à 450 nm polarisée linéairement de  $75 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ . A  $t=0$  on a coupé l'illumination, et on observe l'absorption du film se relaxer en fonction du temps, pour les deux polarisations de la sonde. L'absorption du film par le faisceau sonde est normalisée par sa valeur avant illumination. On observe clairement un dichroïsme dans le film.

Ces résultats confirment que l'illumination provoque bien un alignement des molé-

cules d'azobenzène dans le plan perpendiculaire à la polarisation de l'illumination. On observe en effet un dichroïsme, avec deux relaxations de forme différentes suivant la polarisation de la sonde. Dans les deux cas, la première phase de la relaxation, qui dure jusqu'à une centaine de secondes après l'arrêt de l'illumination, est qualitativement la même. Cette première phase est due à la relaxation des isomères *cis* produits pendant l'illumination. Ces isomères *cis* absorbent moins la lumière sonde à 450 nm que les isomères *trans* (cela est visible en figure 2.4), leur relaxation s'accompagne donc d'une augmentation de l'absorption, quelle que soit la polarisation de la sonde. La deuxième phase de la relaxation est différente suivant la polarisation de la sonde. A partir de 100 secondes après l'extinction de l'illumination pompe, l'absorption de la sonde polarisée dans le plan de l'orientation des molécules d'azobenzène est supérieure après illumination qu'avant. L'absorption relaxe ensuite lentement à l'échelle de quelques heures, soit le temps que met l'orientation à s'effacer. L'absorption de la sonde polarisée perpendiculairement au plan de l'orientation est plus faible après illumination qu'avant, et croît vers sa valeur avant illumination avec le même temps caractéristique.

Les spectres d'absorption complets du film à différents moments de l'expérience sont présentés en figure 2.3, en utilisant la lumière blanche issue d'une lampe deutérium-Halogène pour sonder l'absorption (voir figure en annexe A.1.2.1 page IV), avec 3 polarisations différentes. Les résultats obtenus à une longueur d'onde, à 450 nm, sont confirmés sur toute la bande d'absorption  $\pi$ - $\pi^*$  du DR1.

La visualisation du spectre d'absorption complet permet de différencier les bandes d'absorption des isomères *trans* (entre 400 et 600 nm) et *cis* (visible entre 340 et 400 nm) (voir figure 2.4). On s'assure ainsi du fait que la première partie de la relaxation est bien liée à la relaxation des isomères *cis* dans le film. En effet, on voit que l'absorption du film à 350 nm dans les premiers instants après l'extinction de l'illumination est supérieure à avant l'illumination (voir figure 2.4, entre 325 et 400 nm). Cela correspond au moment où les isomères *cis* sont encore nombreux dans le film.

On conclut donc à partir de ces résultats que l'on obtient bien de l'orientation avec une lumière qui n'est pas de la lumière laser, mais qui provient d'une source incohérente polarisée issue d'une LED. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Kawabe et al. [65] avec le même type d'échantillons.

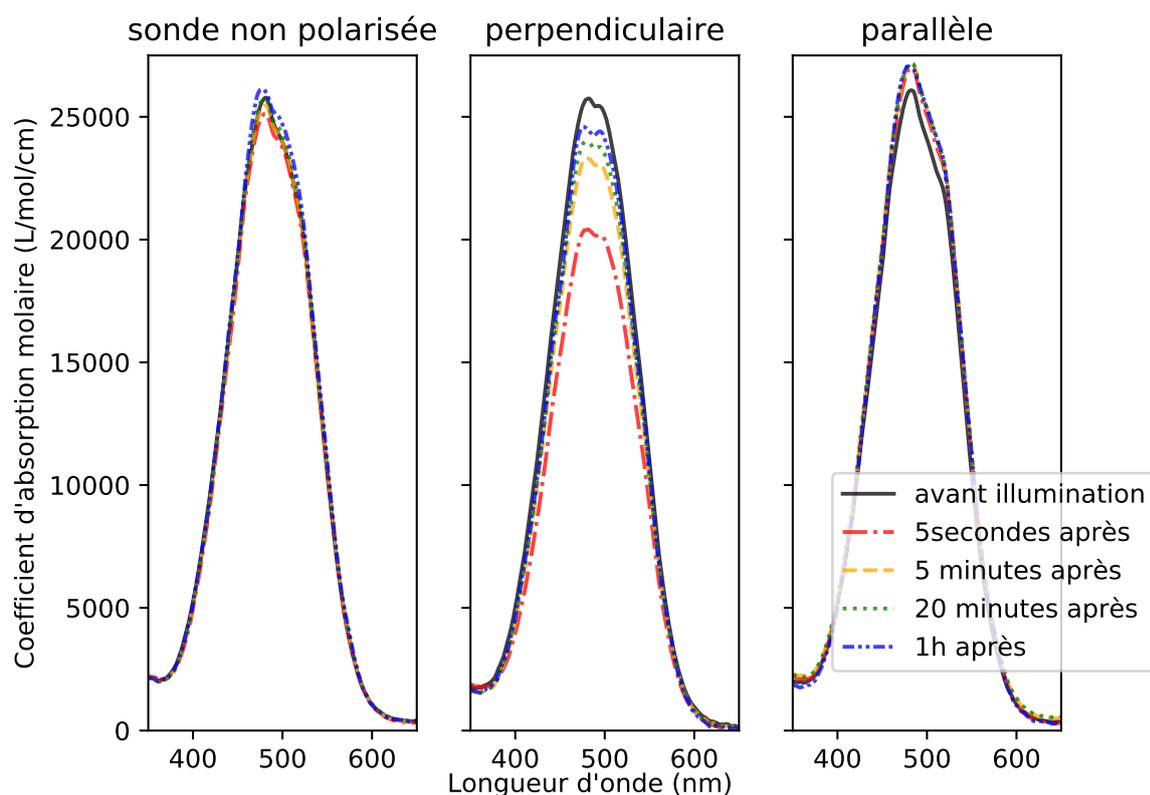


FIGURE 2.3 – Absorption par un film de DR1 dans du PMMA d’une lumière sonde à 450 nm polarisée ou non polarisée. Le film a été illuminé par une LED à 450 nm polarisée linéairement de  $35 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Le faisceau sonde est parallèle au faisceau pompe. Il est soit non polarisé, soit polarisé perpendiculairement à l’orientation des molécules de DR1, soit polarisé parallèlement à l’orientation. Les spectres ont été mesurés à différents moments avant et après l’illumination.

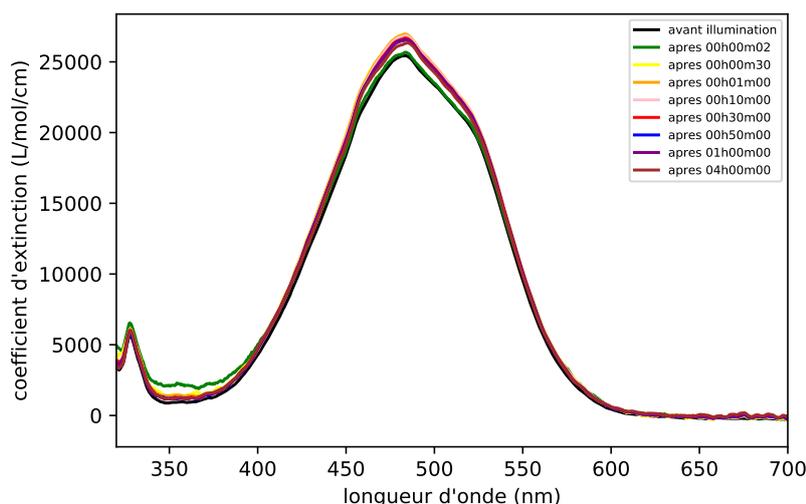


FIGURE 2.4 – Absorption par un film de DR1 dans du PMMA d’une lumière sonde à 450 nm polarisée perpendiculairement à l’orientation. Le film a été illuminé par une LED à 450 nm polarisée linéairement de  $35 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Le faisceau sonde est parallèle au faisceau pompe. Les spectres ont été mesurés à différents moments avant et après l’illumination. On observe une augmentation de l’absorption dans la bande du cis dans les premiers instants après l’extinction de l’illumination.

## 2.3 Orientation par lumière non polarisée

### 2.3.1 Démonstration

Dans cette partie, on utilise les mêmes LED que précédemment, en retirant le polariseur de façon à obtenir un faisceau non polarisé. On a vérifié que la lumière est bien non polarisée à l'aide d'un polariseur et d'un puissance mètre.

#### 2.3.1.1 Configuration standard (faisceaux parallèles)

Dans un premier temps, on a utilisé le même montage optique et la même configuration géométrique que dans la section précédente (figure 2.1 page 41). Les faisceaux d'illumination et sonde sont donc parallèles. La seule modification a été de retirer les deux polariseurs polarisant la lumière de la sonde et celle de l'illumination.

Si on illumine le film avec une lumière non polarisée, on s'attend à induire une orientation dans la direction de propagation de la lumière. Dans cette configuration, le faisceau de lumière sonde étant colinéaire à celui de l'illumination, la direction de la polarisation de la sonde est perpendiculaire à la direction de l'orientation, quelque soit la polarisation de la sonde. Ainsi, on s'attend à ce que l'absorption du film diminue lorsque les molécules s'orientent, c'est à dire le même comportement que l'absorption du faisceau sonde polarisé perpendiculairement au plan d'orientation de la partie précédente. On s'attend dans cette configuration à obtenir une relaxation de l'absorption croissante au cours du temps. Les résultats sont présentés en figure 2.5.

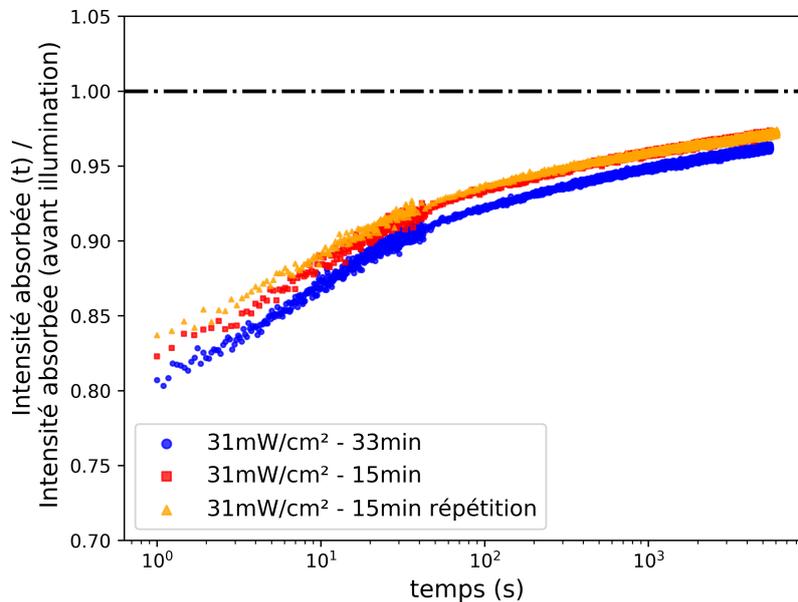


FIGURE 2.5 – Absorption d'une lumière sonde à 450 nm non polarisée par un film de DR1 dans du PMMA. Le faisceau d'illumination est non polarisé et parallèle au faisceau sonde. On l'éteint à  $t=0$ . L'absorption du film par le faisceau sonde est normalisée par sa valeur avant illumination.

On observe effectivement que l'absorption du film a diminué du fait de l'orientation. L'absorption est croissante au cours du temps dans le film, après l'extinction de la lumière d'impression de l'orientation. Dans cette configuration, les résultats sont les mêmes si on polarise la lumière sonde dans n'importe quelle direction (voir figure 2.6).

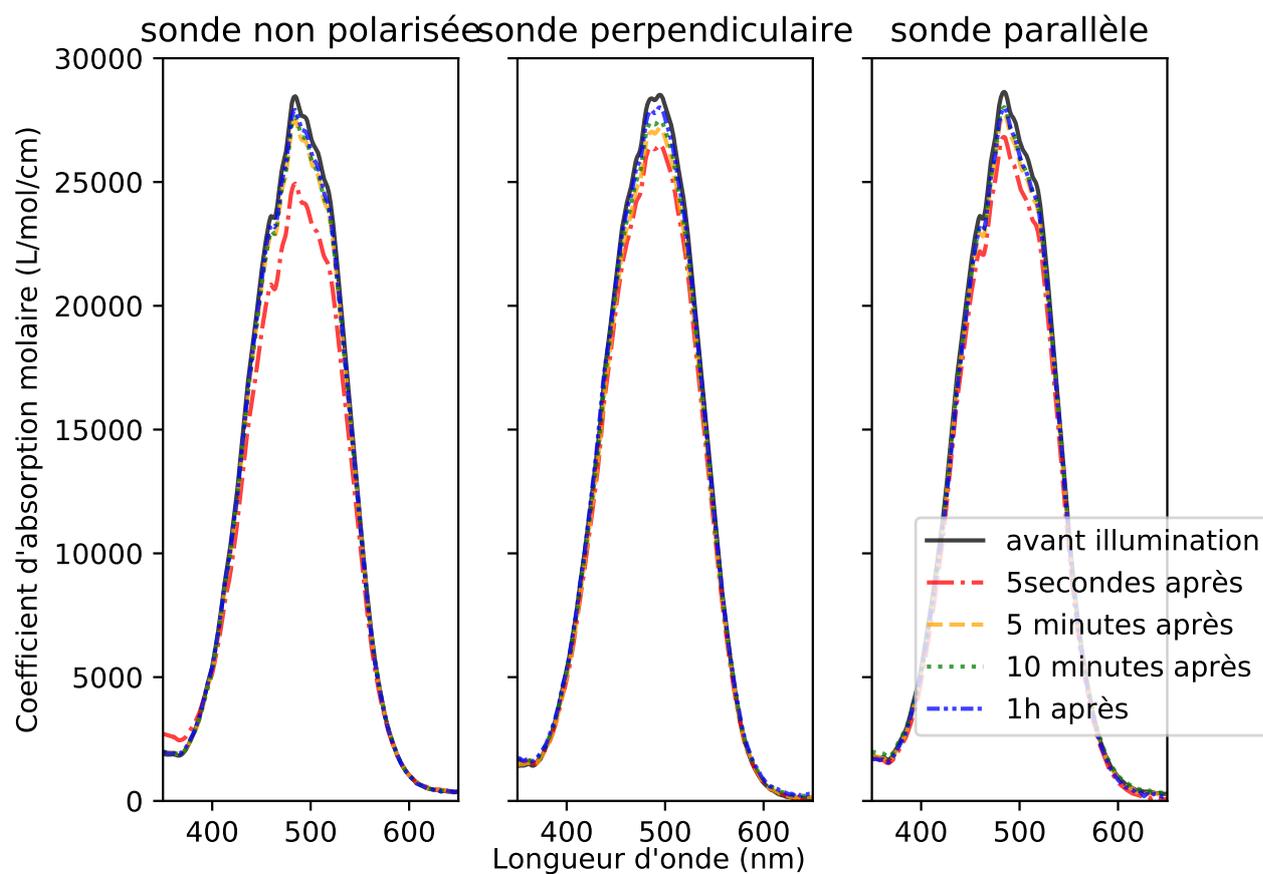


FIGURE 2.6 – Absorption par un film de DR1 dans du PMMA d’une lumière LED sonde à 450 nm. Le faisceau d’illumination est non polarisé et parallèle au faisceau sonde, sa puissance est de  $65 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ . L’illumination a duré 5 minutes. Les résultats sont qualitativement les mêmes pour les 3 polarisations de la sonde possibles.

Ces résultats sont compatibles avec une orientation dans la direction de propagation du faisceau d'illumination. Cependant, dans cette configuration on ne peut pas différencier avec certitude le cas où on oriente avec le cas où seuls des isomères cis sont produits. Autrement dit, on ne peut pas observer de dichroïsme, c'est à dire une différence d'absorption entre deux polarisations de la sonde différentes.

### 2.3.1.2 Configuration de dichroïsme

#### Faisceaux à 90°

Afin de prouver qu'il y a bien de l'orientation selon une droite et non plus dans un plan, nous avons modifié ce montage afin de mesurer directement un dichroïsme. Pour cela, la partie expérimentale correspondant à la lumière d'illumination a été déplacée de façon à ce que le faisceau illumine l'échantillon tout en faisant un angle de 90° avec la lumière sonde, et en étant toujours horizontal (voir schéma en figure 2.7).

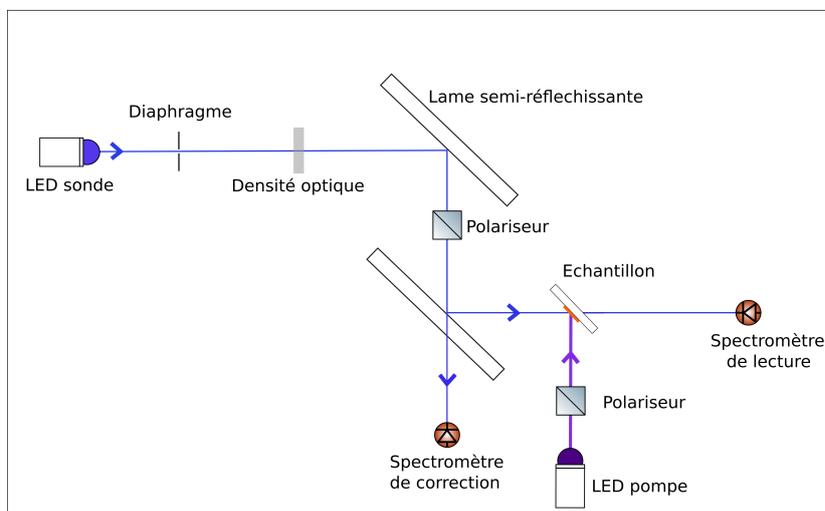


FIGURE 2.7 – Montage optique où les faisceaux pompe et sonde sont perpendiculaires.

Les angles des faisceaux dans l'échantillon sont schématisés en figure 2.8, où la réfraction est prise en compte.

L'échantillon a été tourné de façon à ce que chacun des deux faisceaux fassent un angle de 45° avec la normale au plan du film. L'angle entre les deux faisceaux à l'intérieur du film est plus faible du fait de la réfraction, il est de 56° dans cette configuration, malgré l'angle de 90° entre les deux faisceaux à l'extérieur. L'objectif de la mise en place de cette configuration est de s'approcher d'une configuration où les deux faisceaux sont perpendiculaires dans le film. Cependant, du fait de l'indice optique du PMMA, cette configuration est inatteignable, même avec un angle externe de 180°.

La polarisation verticale de la lumière sonde fait, elle, un angle de 90° avec la direction de l'orientation. La polarisation de la lampe sonde est effectuée avec un polariseur Glan-Thomson. La lumière d'illumination est non polarisée.

Les résultats de cette configuration de mesure du dichroïsme sont présentés en figure 2.9, pour un échantillon illuminé avec un faisceau de LED bleue non polarisé à  $115 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ . On observe deux relaxations différentes correspondant aux deux pola-

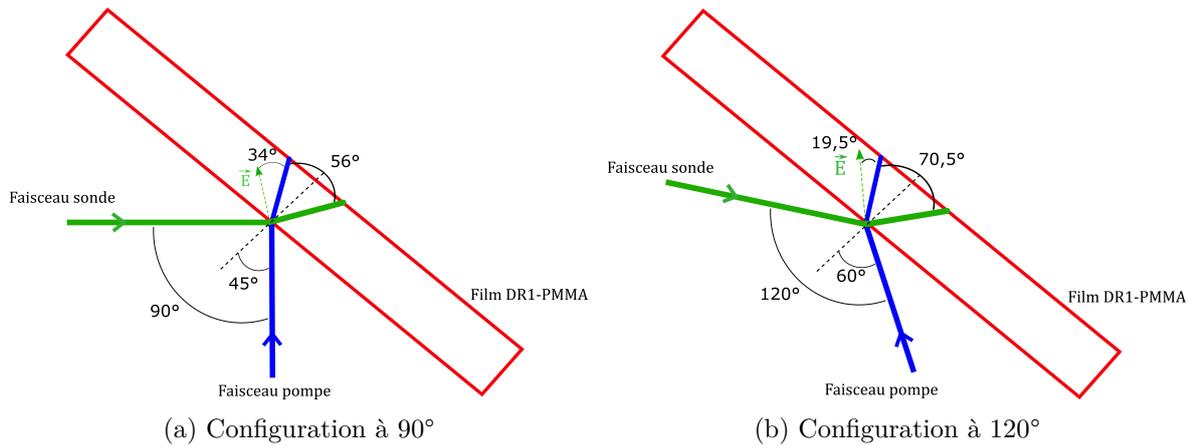


FIGURE 2.8 – Schéma des angles des faisceaux lumineux dans le film, dont l'indice optique est supposé être celui du PMMA pur (1,50 environ dans le bleu). La figure a) présente la configuration où les faisceaux font un angle de  $90^\circ$  entre eux. La figure b) présente la configuration où les faisceaux font un angle de  $120^\circ$  entre eux.

risations de la sonde, qui sont qualitativement de la même nature que celles observées avec une illumination polarisée.

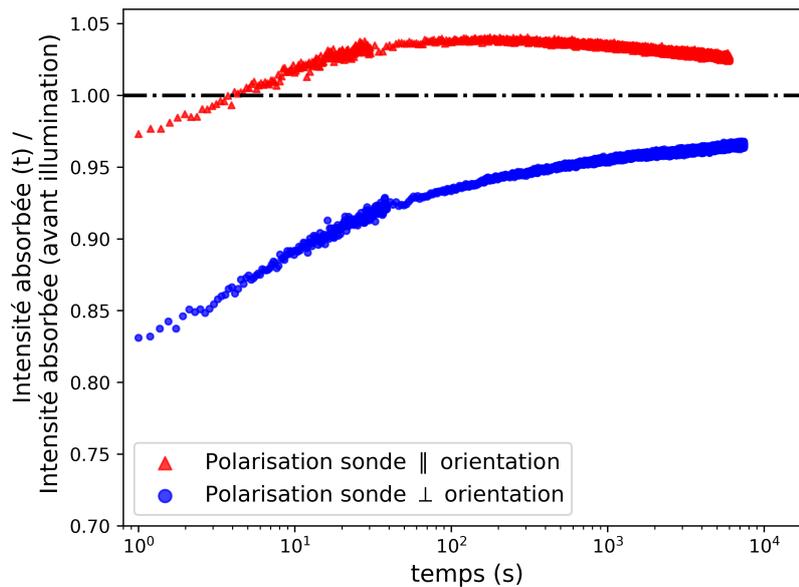


FIGURE 2.9 – Absorption par un film de DR1 dans du PMMA d'une lumière LED à 450 nm, polarisée. On illumine le film avec un faisceau de  $115 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  à 450 nm pendant 15 minutes, qui est non polarisé, à  $90^\circ$  de la lumière sonde, et se termine à  $t=0$ . L'absorption du film par le faisceau sonde est normalisée par sa valeur avant illumination. On observe clairement un dichroïsme dans le film.

### Faisceaux à $120^\circ$

Avec un angle interne de  $56^\circ$ , on met déjà en évidence un dichroïsme grâce aux deux polarisations de la sonde. Cet angle peut être augmenté expérimentalement en fixant l'angle externe à  $120^\circ$ , pour atteindre un angle interne de  $70,5^\circ$  (voir schéma 2.8). Dans cette configuration la polarisation horizontale de la lumière sonde fait un angle de seulement  $19,5^\circ$  avec la direction de propagation de la lumière d'impression. On se rapproche donc du cas idéal de  $0^\circ$  où l'effet dichroïque est le plus prononcé en cas

d'orientation. L'angle de  $120^\circ$  correspond à un compromis entre la configuration idéale et des considérations pratiques liées aux faisceaux (un angle supérieur à  $120^\circ$  serait difficile à réaliser). La comparaison avec la configuration géométrique à  $90^\circ$  précédente est présentée en figure 2.10.

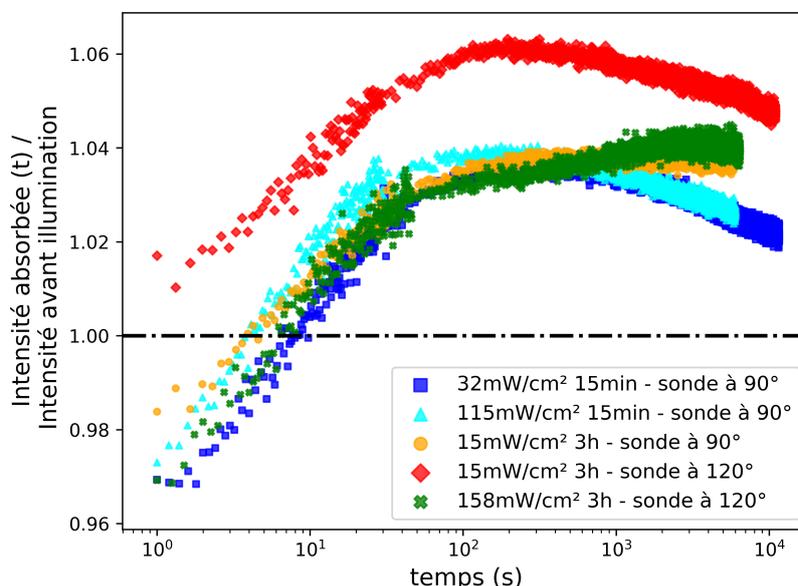


FIGURE 2.10 – Absorption par un film de DR1 dans du PMMA d'une lumière LED à 450 nm, polarisée. A  $t < 0$ , on illumine le film avec un faisceau à 450 nm non polarisé. Le faisceau d'impression et le faisceau sonde sont non colinéaires, avec un angle de  $90^\circ$  ou  $120^\circ$ . Le faisceau sonde est polarisé horizontalement, sa polarisation fait donc un angle de  $35^\circ$  ou  $19,5^\circ$  avec la direction d'orientation. L'absorption du film par le faisceau sonde est normalisée par sa valeur avant illumination.

On observe que l'absorption de l'échantillon a augmenté lorsqu'on a augmenté l'angle externe à  $120^\circ$ , alors que la puissance d'illumination est comparable, voire inférieure. On y présente uniquement la configuration où la lumière sonde est polarisée parallèlement à la direction de propagation de la lumière d'impression, car cette configuration permet de bien séparer visuellement les deux parties de la relaxation. En effet, la partie de relaxation due à la désorientation est dans ce cas décroissante. On observe une augmentation de la contribution de l'orientation entre la courbe correspondant à l'illumination 3h à  $15\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  à  $90^\circ$  et la courbe de la même illumination lue à  $120^\circ$ . Cela est compatible avec l'hypothèse selon laquelle on a diminué l'angle entre la polarisation de la sonde et la direction de l'orientation, augmentant du même coup l'absorption.

### Angle magique de spectroscopie

Une molécule orientée à "l'angle magique" de spectroscopie par rapport à la polarisation de la sonde va absorber exactement autant que la moyenne d'absorption par molécule d'un ensemble de molécules complètement isotrope. Dans notre configuration expérimentale, la polarisation horizontale de la lumière sonde fait un angle de  $34^\circ$  (pour des faisceaux à  $90^\circ$ ) et  $19,5^\circ$  (pour des faisceaux à  $120^\circ$ ) avec la direction de propagation de la lumière d'impression. Cet angle est très inférieur à l'angle magique qui est de  $54^\circ$ . Étant dans une configuration où l'angle entre la sonde et la direction attendue de l'alignement est inférieur à l'angle magique, cela explique pourquoi on peut voir des différences d'absorption entre l'état isotrope pré-illumination et l'état orienté.

Cet angle "magique" correspond à la racine positive du second polynôme de Legendre, il est solution de l'équation  $\cos(\theta) = \sqrt{1/3}$ . On a donc, lorsque la molécule fait un angle de  $54^\circ$  avec la polarisation sonde,  $(\vec{k} \cdot \vec{p})^2 = 1/3$  avec  $\vec{k}$  le vecteur unitaire d'orientation de la molécule et  $\vec{p}$  le vecteur unitaire de la polarisation. L'absorption de la lumière sonde par la molécule est  $A \propto (\vec{k} \cdot \vec{p})^2$ , car le moment dipolaire de transition de l'isomère trans est orienté selon son axe long. Or justement, l'absorption de la lumière sonde par un ensemble isotrope de molécules, normalisé par molécule, est  $A \propto \int_{\text{sphere unitaire}} (\vec{k} \cdot \vec{p})^2 dS = \int_{\varphi=0}^{\varphi=2\pi} \int_{\theta=0}^{\theta=\pi} (\frac{1}{4\pi}) \cos^2(\theta) \sin(\theta) d\theta d\varphi = 1/3$ .

### Conclusion

Les résultats sont donc compatibles avec le fait qu'on oriente les molécules selon la direction de propagation du faisceau pompe. Le dichroïsme observé permet d'écarter la possibilité d'une production d'isomères cis sans orientation.

#### 2.3.1.3 Étude du point isobestique

On peut appuyer la démonstration de la présence d'une orientation suite à l'illumination en étudiant l'absorption du film à la longueur d'onde correspondant au point isobestique entre les bandes d'absorption de l'isomère cis et trans. A cette longueur d'onde, les deux isomères du DR1 absorbent autant la lumière. La composante correspondant à la relaxation des isomères cis dans la relaxation de l'absorption après l'illumination devrait donc disparaître. C'est bien ce qu'on observe en figure 2.11 : la composante aux temps courts semble disparaître lorsque qu'on se rapproche du point isobestique, situé vers 400 nm.

On obtient également une orientation avec un film de Disperse Orange 3 (DO3) à 1,8% dans du PMMA, réalisé avec le même procédé.

En associant ces résultats, on conclut sur la présence d'un alignement dans la direction de propagation de la lumière pompe non polarisée. Ce résultat est en accord avec ce qui était attendu au vu du mécanisme qui induit l'orientation de l'azobenzène pendant l'illumination, décrit dans la littérature.

#### 2.3.2 Intensité seuil

L'intensité lumineuse nécessaire pour l'orientation a été mesurée en effectuant des illuminations successives à puissance croissante (voir figure 2.12), dans la configuration où les deux faisceaux sont perpendiculaires. On observe que l'orientation commence à apparaître à partir d'une intensité de  $3 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ , et qu'elle atteint son maximum pour une intensité de  $30 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

A partir de données photochimiques sur le DR1 issues de la littérature ainsi que de nos mesures (voir annexe B.1 page XIX), on peut calculer le nombre d'isomérisations subies par une molécule de DR1 lorsque celle-ci est soumise à l'illumination en calculant le nombre de photons que cette molécule absorbe. Cette valeur permet de calculer le nombre d'isomérisations nécessaires pour induire une orientation. Le calcul est présenté en annexe B.2 page XIX. Pour l'application numérique des équations B.11 et B.13, on a besoin de plusieurs données expérimentales. La première donnée est l'absorption des deux isomères du DR1 à la longueur d'onde d'illumination. Pour cela on utilise les données présentées en B.1 pour le DR1. Le spectre d'absorption du cis-DR1 n'est pas connu précisément, on peut juste l'extrapoler à partir des données expérimentales de

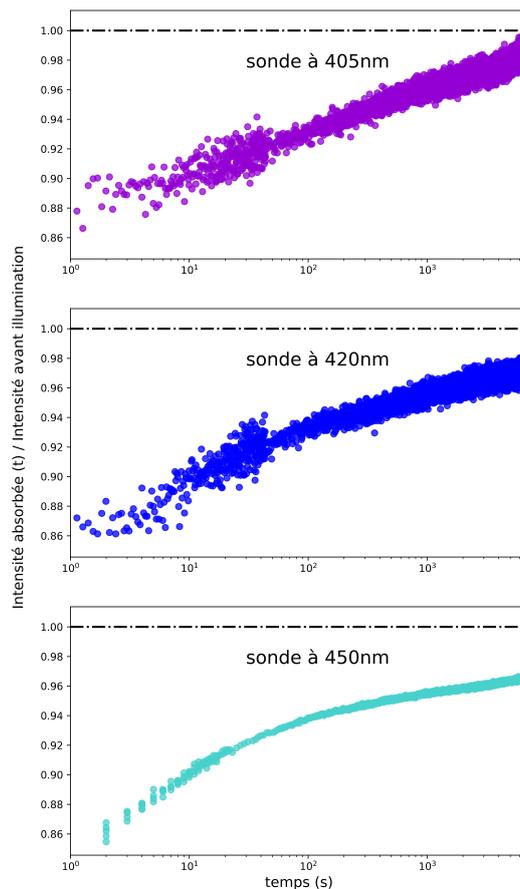


FIGURE 2.11 – Absorption par un film de DR1 dans du PMMA d’une lumière LED à 450, 420 et 405 nm, non polarisée. On illumine le film avec un faisceau de  $30 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$  pendant 15 minutes, qui est non polarisé, et parallèle à la lumière sonde. L’illumination se termine à  $t=0$ . L’absorption du film par le faisceau sonde est normalisée par sa valeur avant illumination. La composante de la relaxation correspondant aux isomères cis disparaît à mesure que la longueur d’onde de la sonde tend vers le point isobestique, vers 400 nm.

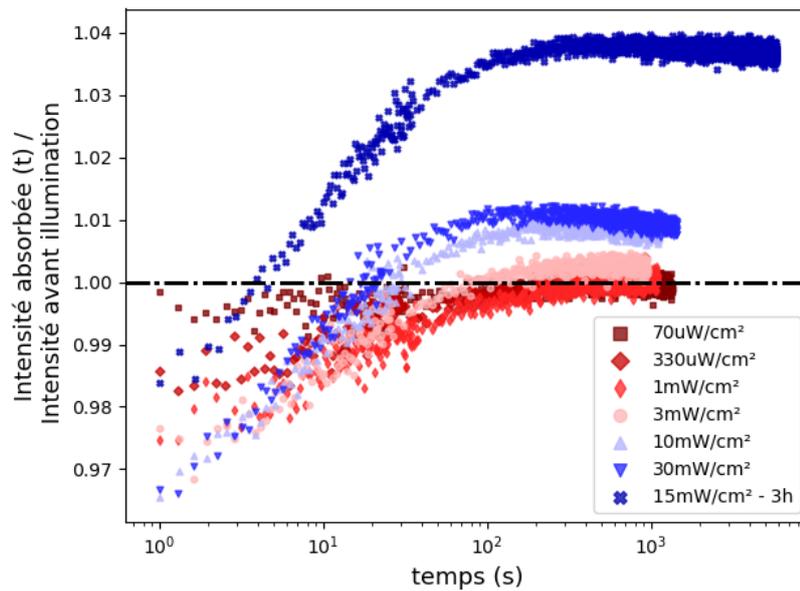


FIGURE 2.12 – Absorption d’une lumière LED sonde à 450 nm polarisée par un film de DR1 dans du PMMA. A  $t < 0$ , on illumine le film avec un faisceau d’illumination non polarisé et perpendiculaire au faisceau sonde. Le faisceau sonde est polarisé horizontalement, à  $35^\circ$  de la direction d’orientation. L’absorption du film par le faisceau sonde est normalisée par sa valeur avant illumination. Les expériences du 08/03 ont toutes été réalisées successivement, l’alignement obtenu pour chaque expérience doit donc être sommé avec celui des précédentes. On ne peut pas utiliser la même référence pour toutes les expériences du fait de la dérive de la sonde, qui ne peut pas être corrigée plus de 3h d’affilée. L’expérience du 05/03 permet de comparer le niveau d’orientation à une orientation optimale.

l'annexe B.1, de la figure 2.4 page 44, et du fait qu'on estime que le point isobestique est proche de 405 nm à partir des figures 2.4 et 2.11 page 51. On prend une valeur de 2000 et de 24 700 L·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup> respectivement pour les isomères cis et trans à 450 nm. On tire de [59] les rendements d'isomérisations des deux isomères (0,11 pour le trans et 0,7 pour le cis). La concentration en isomère cis est prise égale à 13% pendant l'état photostationnaire à 450 nm, valeur qui est trouvée grâce au traitement quantitatif présenté en section 2.4 de ce chapitre. A partir des données de relaxation de la fraction d'isomères cis extraite des données expérimentales en section 2.4, on trouve un temps caractéristique de relaxation des cis-DR1 de 6,5 s, temps au bout duquel il ne reste que 37% des isomères cis produits par l'illumination.

On calcule donc que si on illumine un film de DR1 à 2% en masse dans du PMMA, de 1,5 μm d'épaisseur, avec un faisceau à 450 nm d'intensité 30 mW·cm<sup>-2</sup>, les molécules de DR1 subissent une isomérisation toutes les 3,1 secondes. Pour une illumination de 3 mW·cm<sup>-2</sup>, il y a une isomérisation toutes les 18 secondes dans le film.

A partir de ces données, on en déduit que dans le PMMA à température ambiante dans notre configuration expérimentale, il faut entre 50 et 75 isomérisations pour que l'on commence à observer une orientation faible (15 minutes à 3 mW·cm<sup>-2</sup>), entre 150 et 200 isomérisations pour induire une orientation plus importante (15 minutes à 10 mW·cm<sup>-2</sup>), et de 2000 à 3000 isomérisations pour obtenir une orientation maximale très stable dans le temps.

### 2.3.3 Effet de la température

On prévoit à terme d'utiliser ce type d'orientation de molécules d'azobenzène pour l'étude de la transition vitreuse d'un verre moléculaire (chapitre 3). On a donc besoin de vérifier que l'orientation est toujours possible à plus haute température. On peut s'attendre qu'aux températures proche de la  $T_g$ , l'orientation par voie optique soit plus difficile du fait de l'accélération de la diffusion orientationnelle, car la viscosité diminue drastiquement. Pour le mesurer expérimentalement, on utilise le montage de chauffage présenté en annexe A.1.3 page VII. On peut ainsi chauffer le PMMA jusqu'au dessus de sa  $T_g$  (390-400 K).

On présente en figure 2.13 les résultats obtenus à haute température, proche de la  $T_g$ . On observe que l'amplitude de variation de l'absorption du film après l'illumination diminue fortement avec la température. Les deux parties de la relaxation, liées respectivement à la relaxation des isomères cis et à la relaxation de l'orientation sont touchées. L'orientation est de plus en plus faible à mesure que la température augmente. Lorsque l'on dépasse la température de transition vitreuse, l'orientation relaxe en 100 secondes. On constate également que la fraction d'isomères cis diminue lorsque la température augmente. A 400K on observe une augmentation de l'absorption du film, à partir de 1000 secondes après la fin de l'illumination. Cela pourrait être dû à la dégradation thermique de molécules dans le film (molécules de DR1 ou d'autres molécules) qui noircissent et donc absorbent plus.

On observe donc que l'orientation est comme prévu plus difficile quand la température est élevée. Elle est nulle quand on atteint la température de transition vitreuse. Pour les études sur le verre moléculaire, il faudra tester l'orientation en dessous de cette température.

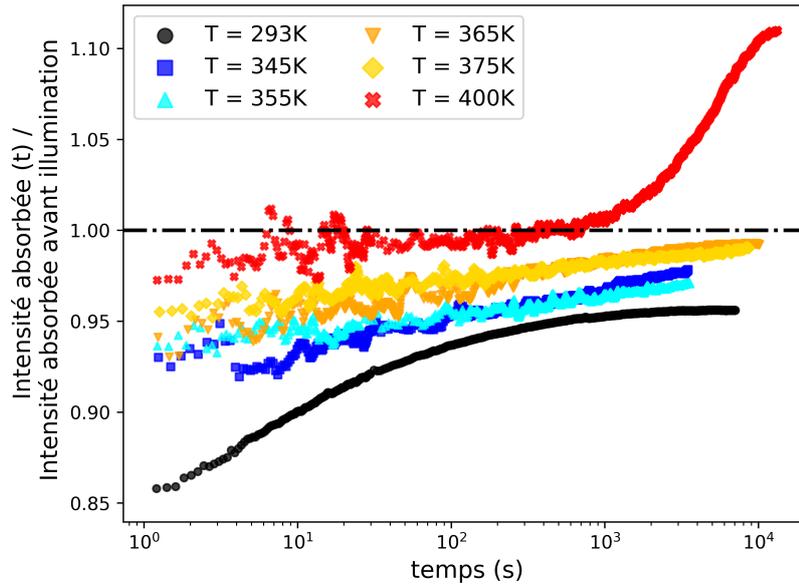


FIGURE 2.13 – Absorption d’une lumière LED sonde non polarisée par un film de DR1 dans du PMMA. A  $t < 0$ , on illumine le film avec un faisceau d’illumination non polarisé et parallèle au faisceau sonde, pendant 30 minutes à  $30 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ . L’absorption du film par le faisceau sonde est normalisée par sa valeur avant illumination. La lumière sonde est à 440 nm pour l’expérience à température ambiante, et 448 nm pour toutes les autres. La température de transition vitreuse du film de PMMA utilisé est comprise entre 390-400 K. A 400K on observe une augmentation de l’absorption du film à partir de 1000 secondes après la fin de l’illumination.

## 2.4 Quantification de l’orientation

On a montré précédemment qu’on peut orienter des molécules de DR1 selon un plan avec des LED bleues polarisées. Un autre type d’orientation a également été obtenu avec une LED bleue non polarisée. Les molécules de DR1 sont orientées dans ce cas selon la direction de propagation de la lumière incidente. On souhaite caractériser quantitativement l’orientation des molécules dans le film, à partir des données d’absorption. On souhaite pouvoir comparer les deux types d’orientations entre elles. On s’attend à ce que l’orientation selon une direction réduise l’entropie d’orientation des molécules de DR1 de manière plus importante que l’orientation selon un plan.

Pour cela, nous avons développé une méthode de quantification de l’orientation, plus précisément de la distribution angulaire des moments de transition dipolaire des molécules d’azobenzène, à partir du niveau de dichroïsme mesuré par spectroscopie d’absorption UV-Visible. Cette méthode est applicable quelque soit la géométrie de l’expérience de spectroscopie d’absorption, que les faisceaux pompe et sonde soient parallèles ou fassent un angle quelconque. Elle permet de quantifier une orientation selon un plan ou une droite.

### 2.4.1 Lien absorption - orientation

Dans la suite, on présente d’abord l’équation adaptée au cas d’une illumination non polarisée (section 2.4.1.1). On transpose cette équation au cas d’une illumination polarisée (orientation selon un plan) en section 2.4.1.2. On présente ensuite l’équation

obtenue dans le cas d'un mélange d'isomères trans et cis en section 2.4.1.3.

On suppose dans la suite qu'il n'y a qu'une seule transition électronique qui peut être activée à la longueur d'onde de la lumière incidente. A cette transition correspond un moment dipolaire de transition qu'on prend selon une direction que l'on note  $\vec{k}$ .

Le lien fondamental entre l'absorption du faisceau sonde par les molécules d'azobenzène et leur orientation par rapport à la polarisation de ce faisceau sonde est fourni par la règle d'or de Fermi, dont l'application à notre cas de figure aboutit à l'équation 1.14 page 23. L'absorption de photons à une certaine longueur d'onde dépend donc de l'orientation du moment dipolaire de la transition à cette longueur d'onde par rapport à la polarisation du champ électrique de la lumière absorbée :  $I_{\text{abs}} \propto (\vec{k} \cdot \vec{p})^2$  où  $I_{\text{abs}}$  est le flux lumineux absorbé,  $\vec{k}$  est le moment dipolaire de la transition électronique concernée et  $\vec{p}$  est la polarisation de la lumière incidente.

La démarche consiste ensuite à sommer cette absorption d'une seule molécule sur l'ensemble des molécules, qui peuvent être orientées dans n'importe quelle direction, et sur l'ensemble des polarisations possibles pour la sonde qui mesure l'absorption. Ces deux distributions, d'orientation et de polarisation, sont définies sur la sphère unité.

### 2.4.1.1 Isomères trans purs, lumière non polarisée

On supposera tout d'abord que les molécules de DR1 ne peuvent se trouver que dans leur configuration trans. On effectuera le calcul ensuite pour un mélange des deux isomères cis et trans.

#### Notations

L'axe polaire est pris selon la direction de propagation de la lumière pompe  $\vec{w}$ , direction à partir de laquelle les coordonnées  $\theta$  la latitude et  $\varphi$  l'azimut (longitude) de tout vecteur  $\vec{k}$  sont définies dans la suite.

On définit tout d'abord  $n(\vec{k})$  la distribution d'orientation dans la direction  $\vec{k}$ . L'orientation est supposée homogène dans l'épaisseur de l'échantillon, au vu de l'absorbance relativement faible des échantillons (environ 0,2). Le nombre de molécules alignées de façon à ce que leur moment de transition dipolaire soit dans la direction  $\vec{k}$  est  $dn(\vec{k}) = n(\vec{k})d\vec{k}$ , où on prend comme convention que  $d\vec{k} = \sin\theta d\theta d\varphi$  en coordonnées sphériques.  $n(\vec{k})$  est donc une densité de distribution par unité d'angle solide. Son intégrale sur la surface de la sphère unité est égale à  $n_{\text{tot}}$ .

On peut projeter  $n(\vec{k})$  sur la base des harmoniques sphériques notées  $\{Y_l^m\}$  (voir annexe C.1 page XXIII pour les notations et conventions relatives aux harmoniques sphériques et aux polynômes de Legendre).

$$n(\vec{k}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l S_l^m Y_l^m(\vec{k}) \quad (2.1)$$

en utilisant le produit scalaire défini en Annexe C.1 pour les projections.

Comme la distribution d'orientation est symétrique par rapport à l'axe d'illumination et est centrosymétrique, il ne reste plus que les projections suivantes :

$$n(\vec{k}) = \sum_{j=0}^{\infty} S_{2j}^0 Y_{2j}^0(\vec{k}). \quad (2.2)$$

L'absorption du film est mesurée grâce à un faisceau de lumière sonde. On modélise cette intensité et sa variation en fonction de la polarisation dans le plan de polarisation par une distribution notée  $L(\vec{q})$ . Les directions de polarisation  $\vec{q}$  sont réparties sur le cercle de polarisation dans le plan perpendiculaire à la propagation. Cette notation est valable si la lumière sonde est polarisée linéairement ou non polarisée, en tant que superposition incohérente de champs polarisés linéairement. Il n'est pas clair si elle est valable pour une polarisation circulaire, les résultats suivants ne seront donc pas utilisés dans ce dernier cas. Si la lumière sonde est polarisée selon la direction  $\vec{p}$ , on écrit, avec  $I_0$  l'intensité lumineuse totale du faisceau sonde :

$$I_0 = \int L(\vec{q})d\vec{q} = \int \frac{I_0}{2} (\delta_{\vec{p}^+} + \delta_{-\vec{p}}) d\vec{q}. \quad (2.3)$$

Si la lumière sonde est non polarisée et se propage selon la direction  $\vec{l}$  (qui peut être confondue ou non avec la direction de propagation du faisceau pompe), on écrit alors plutôt :

$$I_0 = \int L(\vec{q})d\vec{q} = \int \frac{I_0}{2\pi} \delta(\vec{q} \cdot \vec{l}) d\vec{q}. \quad (2.4)$$

### Calcul

Pour une molécule orientée selon  $\vec{k}$  et une lumière polarisée selon  $\vec{p}$ ,  $I_{\text{abs}} \propto (\vec{k} \cdot \vec{p})^2$ . Pour un ensemble de molécules, et une lumière sonde répartie selon une distribution de polarisation quelconque, l'intensité lumineuse absorbée est :

$$I_{\text{abs}} = I_0 - I_t = K \int_{\vec{q}} \int_{\vec{k}} n(\vec{k}) L(\vec{q}) (\vec{k} \cdot \vec{q})^2 d\vec{q} d\vec{k} \quad (2.5)$$

avec  $K$  une constante, qui peut être trouvée en revenant à la règle d'or de Fermi ou en comparant à l'absorption mesurée en solution. Cette constante ne nous servira cependant pas dans la suite. On a noté ici  $I_0$  l'intensité sonde incidente sur le film et  $I_t$  l'intensité transmise par le film.

Dans cette expression on peut décomposer la distribution  $n(\vec{k})$  dans la base des harmoniques sphériques. Pour décomposer également le terme  $(\vec{k} \cdot \vec{q})^2$  dans la même base, on utilise le théorème d'addition des harmoniques sphériques pour  $l = 2$  :

$$P_2(\vec{k} \cdot \vec{q}) = \frac{1}{2}(3(\vec{k} \cdot \vec{q})^2 - 1) = \frac{4\pi}{5} \sum_{m=-2}^2 Y_2^{m*}(\vec{k}) Y_2^m(\vec{q}). \quad (2.6)$$

On injecte les décompositions de la distribution d'orientation  $n(\vec{k})$  et du terme  $(\vec{k} \cdot \vec{q})^2$  sur la base des harmoniques sphériques dans l'intégrale de l'équation 2.5, en utilisant les propriétés présentées en annexe C.1 :

$$I_0 - I_t = K \int_{\vec{q}} d\vec{q} L(\vec{q}) \left( \frac{8\pi}{15} S_2^0 Y_2^{0*}(\vec{q}) + \frac{1}{3} S_0^0 \int_{\vec{k}} Y_0^0(\vec{k}) d\vec{k} \right). \quad (2.7)$$

Seules les projections sur  $Y_2^0$  et  $Y_0^0$  sont non nulles. Le produit scalaire au carré sélectionne les indices  $(l, m)$  où les distributions d'orientation *et* de polarisation ont des composantes non nulles. On a de plus :

$$S_2^0 = \sqrt{\frac{5}{4\pi}} \int P_2(\vec{k}) n(\vec{k}) d\vec{k} \quad (2.8)$$

où  $P_2(\vec{k}) = P_2(\cos(\theta)) = \frac{1}{2}(3\cos^2(\theta) - 1)$  avec  $\cos(\theta) = \vec{k} \cdot \vec{w}$ , et :

$$S_0^0 = \int \frac{1}{\sqrt{4\pi}} n(\vec{k}) d\vec{k} = \frac{n_{\text{tot}}}{\sqrt{4\pi}}. \quad (2.9)$$

On obtient donc :

$$I_0 - I_t = K \left( \frac{2}{3} \int d\vec{k} n(\vec{k}) P_2(\vec{k} \cdot \vec{w}) \int d\vec{q} L(\vec{q}) P_2(\vec{q} \cdot \vec{w}) + \frac{1}{3} n_{\text{tot}} I_0 \right). \quad (2.10)$$

On peut simplifier cette équation en remarquant que, pour une distribution d'orientation isotrope, on a  $n(\vec{k}) = \frac{1}{4\pi} n_0 \propto Y_0^0$  et donc dans ce cas :

$$\int d\vec{k} n(\vec{k}) P_2(\vec{k} \cdot \vec{w}) = \frac{\sqrt{4\pi}}{5} \langle Y_2^0 | n \rangle \propto \langle Y_2^0 | Y_0^0 \rangle = 0. \quad (2.11)$$

En appliquant l'équation 2.10 on obtient donc dans le cas isotrope :

$$K = 3 \left( \frac{I_0 - I_t}{I_0} \right) / n_{\text{tot}} = 3(1 - T_{\text{iso}}) / n_{\text{tot}}. \quad (2.12)$$

La relation entre l'absorption optique et l'orientation est donc la suivante :

$$\boxed{\frac{1 - T}{1 - T_{\text{iso}}} = 1 + 2 \int d\vec{k} \frac{n(\vec{k})}{n_{\text{tot}}} P_2(\vec{k} \cdot \vec{w}) \int d\vec{q} \frac{L(\vec{q})}{I_0} P_2(\vec{q} \cdot \vec{w})} \quad (2.13)$$

où on a noté  $T = \frac{I_t}{I_0}$  et l'indice iso désigne le cas d'un film isotrope, avant l'illumination, ne comportant donc que des isomères trans. On rappelle que  $n(\vec{k})$  est la distribution d'orientation des molécules de trans-azobenzène,  $L(\vec{q})$  la distribution de la polarisation de la sonde dans son plan de polarisation, et  $P_2(x) = \frac{1}{2}(3x^2 - 1)$ . On a bien sûr :

$$\frac{1 - T}{1 - T_{\text{iso}}} = \frac{I_{\text{abs}}}{I_{\text{abs}}^{\text{iso}}}. \quad (2.14)$$

Cette dernière équation peut être écrite de façon équivalente comme :

$$\boxed{\frac{1 - T}{1 - T_{\text{iso}}} = 1 + \frac{1}{2} \left\langle \frac{n}{n_{\text{tot}}} \middle| 2, 0 \right\rangle^\dagger \left\langle \frac{L}{I_0} \middle| 2, 0 \right\rangle^\dagger} \quad (2.15)$$

en notant

$$\left\langle \frac{n}{n_{\text{tot}}} \middle| Y_2^0 \right\rangle = \left\langle \frac{n}{n_{\text{tot}}} \middle| 2, 0 \right\rangle$$

et avec le nouveau produit scalaire :

$$\left\langle \frac{n}{n_{\text{tot}}} \middle| 2, 0 \right\rangle^\dagger = \frac{2}{\sqrt{5}} \sqrt{4\pi} \left\langle \frac{n}{n_{\text{tot}}} \middle| Y_2^0 \right\rangle = \int \frac{n(\vec{k})}{n_{\text{tot}}} (3(\vec{k} \cdot \vec{w})^2 - 1) d\vec{k} \quad (2.16)$$

En conclusion, à partir de l'équation 2.15, les propriétés d'absorption telles que mesurées par  $(I_0 - I)/(I_0 - I_{\text{iso}}) = I_{\text{abs}}/I_{\text{abs-iso}}$  et la projection de la distribution d'orientation  $\langle n|2, 0 \rangle^\dagger$  sur le polynôme de Legendre de degré 2 sont reliées *via* un facteur géométrique  $\langle L|2, 0 \rangle^\dagger$ . Celui-ci dépend de l'angle entre les deux faisceaux pompe et sonde,

et de leurs état de polarisation respectifs. La projection de la distribution d'orientation sur le polynôme de Legendre de degré 2 est souvent utilisée dans la littérature. Elle est parfois appelé paramètre d'ordre de l'orientation ou en plus brièvement paramètre d'orientation, d'ordre 2 donc.

### Application aux cas limites simples

Dans le cas où on a une orientation parfaite des molécules d'azobenzène le long de la direction de propagation de la lumière pompe  $\vec{w}$ , et qu'on la sonde avec un faisceau qui est parallèle au faisceau pompe, on s'attend à une absorption nulle. Si on applique l'équation 2.13 avec une sonde non polarisée  $L(\vec{q}) = I_0/2\pi\delta(\vec{q} \cdot \vec{w})$  et  $n(k) = \frac{n_0}{8\pi}(\delta(+\vec{w}) + \delta(-\vec{w}))$ , on obtient bien ce résultat :

$$\int d\vec{q} L(\vec{q})P_2(\vec{q} \cdot \vec{w}) = -I_0/2. \quad (2.17)$$

et

$$\int d\vec{k} n(\vec{k})P_2(\vec{k} \cdot \vec{w}) = n_{\text{tot}}/2(P_2(+1) + P_2(-1)) = n_{\text{tot}} \quad (2.18)$$

d'où  $I_{\text{abs}} = I_0 - I_t = I_0(1 - T) = 0$ .

Pour une distribution isotrope, à partir de l'équation 2.15,  $\langle n|2,0\rangle^\dagger = 0$  et donc  $(1 - T)/(1 - T_{\text{iso}}) = 1$  indépendamment de la géométrie de l'expérience, comme prévu.

Les différentes configurations de la pompe et de la sonde de l'absorption par la lumière sonde sont décrites dans le le tableau 2.1. On y présente le résultat du calcul du terme de polarisation de ces équations pour chacune des configurations, ainsi que les résultats d'absorption attendus dans le cas d'une orientation idéale.

En conclusion, l'absorption optique prévue par cette équation pour des distributions d'orientation idéales est cohérente avec ce que l'on attend. On a trouvé un moyen de quantifier l'orientation des molécules dans une matrice transparente en utilisant les données d'absorption optique obtenues par spectroscopie d'absorption UV/Visible. Cette méthode doit cependant être appliquée également au cas d'une illumination polarisée linéairement afin de comparer les deux types d'orientation entre eux. Elle doit être étendue au cas d'un mélange d'isomères cis et trans, puisqu'on a vu précédemment dans nos données expérimentales qu'il y a création d'isomères cis pendant l'illumination, et que leur présence réduit l'absorption optique de l'échantillon.

#### 2.4.1.2 Cas d'une orientation en lumière polarisée

Les sections précédentes traitaient de l'orientation en lumière non polarisée. La lumière d'orientation étant non polarisée, l'axe de symétrie du problème était la direction de propagation du faisceau pompe que l'on notait  $\vec{w}$ , sur laquelle nous avons défini les harmoniques sphériques.

Dans le cas d'une orientation avec une lumière polarisée linéairement, l'axe de symétrie est la direction de la polarisation, noté  $\vec{p}_0$ . Le calcul est le même, et on retombe sur l'équation 2.15, en remplaçant le vecteur  $\vec{w}$  par  $\vec{p}_0$ .

Pour une sonde polarisée linéairement dans la direction  $\vec{p}_0$ , la densité de flux dans la direction  $\vec{q}$  est  $L(\vec{q}) = \frac{I_0}{2} (\delta_{\vec{p}_0} + \delta_{-\vec{p}_0})$ .

Le résultat du calcul des différents termes de l'équation et des cas d'orientation idéaux dans ce cas d'une illumination polarisée sont ajoutés dans le tableau 2.1.

On a donc réussi à étendre le formalisme précédent au cas d'une orientation selon un plan, première étape avant de pouvoir comparer quantitativement l'efficacité de l'orientation dans ces deux configurations.

### 2.4.1.3 Mélange d'isomères trans et cis

Dans nos échantillons, on a remarqué dans les sections précédentes que l'illumination induisait la production d'isomères cis. Ceux-ci absorbent moins à la longueur d'onde de la sonde, et cela contribue à la baisse de l'absorption optique du film. Ce phénomène se superpose à celui de l'orientation des molécules dans les données d'absorption optique mesurées par spectroscopie d'absorption UV/Visible.

On suppose donc dans cette section qu'une fraction  $\phi_T$  de molécules sont dans l'état trans, et qu'une fraction  $\phi_C = 1 - \phi_T$  sont dans l'état cis, et on cherche à obtenir la relation entre l'orientation et la fraction d'isomères cis d'une part, et l'absorption optique d'autre part.

Dans le cas d'une illumination non polarisée, qui se propage selon  $\vec{w}$ , le flux lumineux absorbé devient :

$$I_0 - I_t = K_T \int_{\vec{q}} \int_{\vec{k}} n_T(\vec{k}) L(\vec{q}) (\vec{k} \cdot \vec{q})^2 d\vec{q} d\vec{k} + K_C \int_{\vec{q}} \int_{\vec{k}} n_C(\vec{k}) L(\vec{q}) (\vec{k} \cdot \vec{q})^2 d\vec{q} d\vec{k} \quad (2.19)$$

avec  $n_{T/C}(\vec{k})$  la distribution d'orientation des isomères trans/cis respectivement, telle que  $\int_{\vec{k}} n_{T/C} d\vec{k} = n_{T/C}^{\text{tot}}$  et  $n_T^{\text{tot}} + n_C^{\text{tot}} = n_{\text{tot}}$ .

Après projection des deux distributions d'orientations sur la même base d'harmoniques sphériques, on obtient une équation similaire à l'équation 2.10

$$\begin{aligned} I_0 - I_t = & \frac{I_0 n_{\text{tot}}}{3} [K_T \phi_T + K_C \phi_C \\ & + 2K_T \int_{\vec{q}} d\vec{q} \frac{L(\vec{q})}{I_0} P_2(\vec{q} \cdot \vec{w}) \int_{\vec{k}} d\vec{k} \frac{n_T(\vec{k})}{n_{\text{tot}}} P_2(\vec{k} \cdot \vec{w}) \\ & + 2K_C \int_{\vec{q}} d\vec{q} \frac{L(\vec{q})}{I_0} P_2(\vec{q} \cdot \vec{w}) \int_{\vec{k}} d\vec{k} \frac{n_C(\vec{k})}{n_{\text{tot}}} P_2(\vec{k} \cdot \vec{w})]. \end{aligned} \quad (2.20)$$

Pour le même échantillon qui n'a pas été illuminé, constitué uniquement d'isomères trans et qui est isotrope, on trouve :

$$I_0 - I_t = \frac{I_0 n_{\text{tot}}}{3} K_T. \quad (2.21)$$

On arrive à la relation recherchée :

$$\begin{aligned} \frac{1 - T}{1 - T_{\text{iso}}} = & 1 + \left( \frac{K_C}{K_T} - 1 \right) \phi_C \\ & + 2 \int_{\vec{q}} d\vec{q} \frac{L(\vec{q})}{I_0} P_2(\vec{q} \cdot \vec{w}) \int_{\vec{k}} d\vec{k} \frac{n_T(\vec{k})}{n_{\text{tot}}} P_2(\vec{k} \cdot \vec{w}) \\ & + 2 \frac{K_C}{K_T} \int_{\vec{q}} d\vec{q} \frac{L(\vec{q})}{I_0} P_2(\vec{q} \cdot \vec{w}) \int_{\vec{k}} d\vec{k} \frac{n_C(\vec{k})}{n_{\text{tot}}} P_2(\vec{k} \cdot \vec{w}) \end{aligned} \quad (2.22)$$

où on a noté  $T = \frac{I_t}{I_0}$  et l'indice iso désigne le cas d'un film isotrope.  $L(\vec{q})$  la distribution de la polarisation de la sonde dans son plan de polarisation, et  $P_2(x) = \frac{1}{2}(3x^2 - 1)$ .

Configuration géométrique pompe/sonde	$\langle \frac{L}{I_0}   2, 0 \rangle^\dagger$	$\langle \frac{n}{n_{\text{tot}}}   2, 0 \rangle^\dagger$ (cas idéal)	$\left( \frac{I_{\text{abs}}}{I_{\text{iso}}^{\text{abs}}} \right)$ (cas idéal)
<i>Pompe et Sonde parallèles</i>			
Pompe non polarisée, Sonde non polarisée	-1	2	0
Pompe non polarisée, Sonde polarisée (direction quelconque)	-1	2	0
Pompe polarisée, Sonde polarisée parallèlement	2	-1	0
Pompe polarisée, Sonde polarisée perpendiculairement	-1	-1	$\frac{3}{2}$
Pompe polarisée, Sonde non polarisée	$\frac{1}{2}$	-1	$\frac{3}{4}$
<i>Pompe et Sonde perpendiculaires</i>			
Pompe non polarisée, Sonde non polarisée	$\frac{1}{2}$	2	$\frac{3}{2}$
Pompe non polarisée, Sonde polarisée en dehors du plan $(\vec{z}, \vec{z}')$	-1	2	0
Pompe non polarisée, Sonde polarisée dans le plan $(\vec{z}, \vec{z}')$	2	2	3
<i>Pompe et Sonde font un angle <math>\alpha</math></i>			
Pompe non polarisée, Sonde non polarisée	$-\frac{3 \cos^2 \alpha - 1}{2}$	2	$\frac{3}{2} (1 - \cos^2 \alpha)$
Pompe non polarisée, Sonde polarisée en dehors du plan $(\vec{z}, \vec{z}')$	-1	2	0
Pompe non polarisée, Sonde polarisée dans le plan $(\vec{z}, \vec{z}')$	$3 \sin^2 \alpha - 1$	2	$3 \sin^2 \alpha$
Pompe non polarisée, Sonde polarisée angle $\beta$ /normale plan $(\vec{z}, \vec{z}')$	$3 \sin^2 \alpha \sin^2 \beta - 1$	2	$3 \sin^2 \alpha \sin^2 \beta$

TABLEAU 2.1 – Valeurs des termes de l'équation 2.15 dans différentes configurations, en supposant que l'orientation des molécules d'azobenzène est parfaite dans la/les directions perpendiculaires à la polarisation incidente. On a noté  $\vec{z}$  la direction de propagation du faisceau pompe et  $\vec{z}'$  la direction de propagation du faisceau sonde. Le calcul du terme  $\langle \frac{L}{I_0} | 2, 0 \rangle^\dagger$  pour les différentes configurations de la sonde est explicité en annexe C.2.

Cette relation peut être écrite de façon équivalente comme :

$$\boxed{\frac{1-T}{1-T_{\text{iso}}} = 1 + \left(\frac{K_c}{K_T} - 1\right)\phi_C + \frac{1}{2} \left( \left\langle \frac{n_T(\vec{k})}{n_{\text{tot}}} \middle| 2, 0 \right\rangle^\dagger + \frac{K_C}{K_T} \left\langle \frac{n_C(\vec{k})}{n_{\text{tot}}} \middle| 2, 0 \right\rangle^\dagger \right) \left\langle \frac{L}{I_0} \middle| 2, 0 \right\rangle^\dagger} \quad (2.23)$$

avec comme précédemment :

$$\left\langle \frac{n}{n_{\text{tot}}} \middle| 2, 0 \right\rangle^\dagger = \frac{2}{\sqrt{5}} \sqrt{4\pi} \left\langle \frac{n}{n_{\text{tot}}} \middle| Y_2^0 \right\rangle = \int \frac{n(\vec{k})}{n_{\text{tot}}} (3(\vec{k} \cdot \vec{w})^2 - 1) d\vec{k}. \quad (2.24)$$

Pour une orientation avec une lumière polarisée linéairement, on remplace le vecteur  $\vec{w}$  de l'équation précédente, qui est la direction de propagation du faisceau d'impression non polarisé, par  $\vec{p}_0$  qui est la direction de la polarisation du faisceau d'impression.

**Représentation normalisée de l'absorption** Si on se réfère à l'équation 2.23, la représentation utilisée dans les sections précédentes pour les figures présentant les résultats d'absorption et de dichroïsme est bien adaptée. En effet, la différence  $\frac{1-T}{1-T_{\text{iso}}} - 1$  est directement la somme de la contribution des isomères cis à l'absorption (négative à 450 nm car les cis absorbent moins que les trans) et de l'effet de l'orientation sur l'absorption.

La figure 2.14 présente, pour une expérience d'orientation réalisée sur un film de DR1/PMMA, cette représentation normalisée en fonction de la longueur d'onde à 3 instants de la relaxation de l'absorption.  $\frac{1-T}{1-T_{\text{iso}}}$  est approximativement indépendant de la longueur d'onde. C'est curieux sachant que dans l'équation 2.23 deux termes dépendent de la longueur d'onde : les deux qui contiennent le rapport  $\frac{K_C}{K_T}$ . On peut en tirer deux conclusions opposées. Soit que  $\frac{K_C}{K_T}$  est indépendant de la longueur d'onde, ce qui signifierait que la bande d'absorption du cis à ces longueurs d'onde (entre 400 et 500 nm) est centrée sur la même longueur d'onde que celle du trans. Cela expliquerait l'efficacité du DR1 pour l'orientation, puisqu'une seule source lumineuse à une seule longueur d'onde permet d'induire les isomérisations dans les deux sens entre les deux isomères. L'autre explication serait que les deux termes se compensent approximativement à toute longueur d'onde, ce qui paraît peu probable.

**Conclusion de cette section** On a trouvé la relation qu'on cherchait entre l'orientation et la fraction d'isomères cis d'une part, et l'absorption optique d'autre part. On peut donc entreprendre d'extraire des données expérimentales d'absorption optique deux types de données quantitatives : les paramètres d'orientation  $\left( \left\langle \frac{n_T(\vec{k})}{n_{\text{tot}}} \middle| 2, 0 \right\rangle^\dagger \right)$  et  $\left( \left\langle \frac{n_C(\vec{k})}{n_{\text{tot}}} \middle| 2, 0 \right\rangle^\dagger \right)$  qui quantifient l'orientation des isomères trans et cis, ainsi que la fraction d'isomères cis dans le film. L'extraction nécessite de connaître le rapport des coefficients d'absorption  $K_C/K_T$ . La méthode utilisée avec nos données expérimentales est présentée en section suivante 2.4.2.1.

## 2.4.2 Traitement des données

On cherche dans cette section à effectuer concrètement l'extraction du paramètre de l'orientation et de la fraction de cis à partir des données d'absorption optique. Pour cela on utilise l'équation 2.23. La difficulté est qu'il y a 3 inconnues dans cette équation :

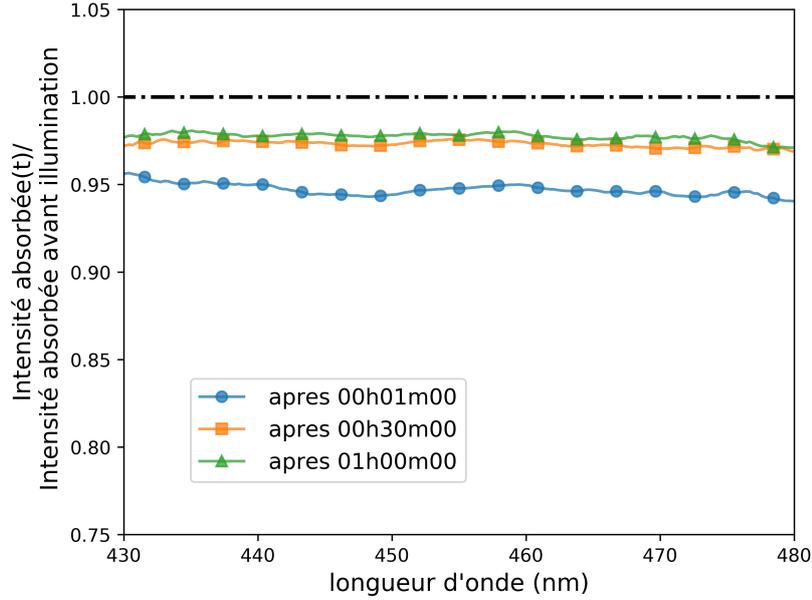


FIGURE 2.14 – Représentation normalisée en fonction de la longueur d’onde pour une expérience d’orientation dans un film de PMMA contenant du DR1 à température ambiante. Les deux faisceaux d’impression et sonde sont parallèles et non polarisés. On illumine pendant 15 minutes à  $33 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ , et on trace les spectres pour 3 temps après la fin de l’illumination. La lumière sonde qu’on utilise est une lumière LED centrée en 450 nm qui permet une bonne lecture entre 430 et 480 nm environ.

les deux paramètres d’orientation et la fraction de cis. La méthode utilisée qui combine deux expériences entre elles est explicitée en section 2.4.2.1, et on l’applique dans la section 2.4.2.2.

### 2.4.2.1 Méthode de traitement

A partir de l’équation 2.23, on peut faire l’hypothèse que le terme d’orientation des isomères cis  $\frac{K_C}{K_T} \left\langle \frac{n_C(\vec{k})}{n_{\text{tot}}} \middle| 2, 0 \right\rangle^\dagger$  est négligeable. En effet, celui-ci est le produit de 3 termes dont 2 contribuent de manière certaine à réduire son importance par rapport au terme d’orientation des isomères trans  $\left\langle \frac{n_T(\vec{k})}{n_{\text{tot}}} \middle| 2, 0 \right\rangle^\dagger$  : le ratio des absorptions des deux isomères, et le terme en  $n_C(\vec{k})$  qui est proportionnel à la fraction d’isomères cis.

On sait tout d’abord d’après nos mesures d’absorption en solution que l’isomère cis du DR1 absorbe nettement moins que l’isomère trans à la longueur d’onde de la sonde (445 nm). Le rapport  $\frac{K_C}{K_T}$  est de l’ordre de  $2000/27500 = 0.072$ . Cette estimation est basée sur les spectres d’absorption mesurés pour des films vitreux après illumination, comme présentés par exemple en figure 2.4 page 44. On y voit que la bande d’absorption du cis-DR1 semble centrée en 365 nm, et que l’amplitude de l’absorption est faible, de l’ordre de 2000 L/mol/cm. L’absorption des isomères cis est parfois supposée nulle dans le visible [54].

Le terme  $\frac{n_C(\vec{k})}{n_{\text{tot}}}$  est lui proportionnel à la fraction d’isomères cis  $\phi_C$ . On sait grâce aux résultats présentés en figure 2.4 que des isomères cis sont produits par la lumière, mais que ceux-ci restent minoritaires. Ce facteur contribue donc aussi à réduire l’importance du terme d’orientation des isomères cis. On verra dans la suite (voir figure 2.16) que

la fraction de cis ne vaut pas plus de 0.2 à  $t=0$  et relaxe rapidement vers 0.

Enfin, le terme de projection de l'orientation des isomères cis sur l'harmonique sphérique  $l = 2$   $m = 0$  est inconnu. Si on prend une fraction de cis de 0,15 et qu'on suppose que les cis s'orientent de la même façon que les trans, le terme dû à l'orientation des cis ne vaut alors pas plus de 1,3% de celui dû à l'orientation de l'isomère trans. Cette approximation semble dès lors raisonnable, et nous permettra de calculer plus facilement les deux termes les plus intéressants, la fraction d'isomères cis et le paramètre d'orientation des isomères trans  $\left\langle \frac{n_T(\vec{k})}{n_{\text{tot}}} \middle| 2, 0 \right\rangle^\dagger$ . En faisant cette approximation, on obtient donc l'équation simplifiée :

$$\boxed{\frac{1 - T}{1 - T_{\text{iso}}} = 1 + \left(\frac{K_c}{K_T} - 1\right)\phi_C + \frac{1}{2} \left\langle \frac{n_T(\vec{k})}{n_{\text{tot}}} \middle| 2, 0 \right\rangle^\dagger \left\langle \frac{L}{I_0} \middle| 2, 0 \right\rangle^\dagger}. \quad (2.25)$$

On utilise ensuite la méthode suivante. On réalise deux expériences en tout points identiques excepté la polarisation du faisceau sonde. Celle-ci peut être parallèle à la distribution d'orientation, ou faisant un angle  $\alpha$ . Pour ces deux polarisations différentes on obtient un terme géométrique différent  $\left\langle \frac{L}{I_0} \middle| 2, 0 \right\rangle^\dagger$ . On suppose que les populations cis/trans, et la distribution d'orientation des isomères trans sont identiques d'une expérience à l'autre. En effet, l'intensité de la lumière sonde est négligeable devant celle de la lumière pompe. On peut écrire :

$$\left(\frac{1 - T}{1 - T_{\text{iso}}}\right)_i = 1 + \left(\frac{K_c}{K_T} - 1\right)\phi_C + \frac{1}{2} \left\langle \frac{n_T(\vec{k})}{n_{\text{tot}}} \middle| 2, 0 \right\rangle^\dagger \left\langle \frac{L}{I_0} \middle| 2, 0 \right\rangle_i^\dagger \quad (2.26)$$

avec  $i$  la polarisation parallèle ou perpendiculaire.

Si on note :

$$p_i = \left\langle \frac{L}{I_0} \middle| 2, 0 \right\rangle_i^\dagger$$

$$D_i = \left(\frac{1 - T}{1 - T_{\text{iso}}}\right)_i$$

$$f = \left(\frac{K_C}{K_T} - 1\right)\phi_C$$

et

$$g = \left\langle \frac{n_T(\vec{k})}{n_{\text{tot}}} \middle| 2, 0 \right\rangle^\dagger = \phi_T \langle \mathcal{O}_T | 2, 0 \rangle^\dagger$$

avec  $\mathcal{O}_T$  la distribution d'orientation des isomères trans telle que  $\int d\vec{k} \mathcal{O}_T(\vec{k}) = 1$ .

L'équation s'écrit alors :

$$D_i = 1 + f + \frac{1}{2} g p_i.$$

En combinant deux expériences notées 1 et 2, de polarisation de sonde différentes, on obtient :

$$f = \frac{p_1 D_2 - p_2 D_1}{p_1 - p_2} - 1 \quad (2.27)$$

et

$$g = 2 \frac{D_1 - D_2}{p_1 - p_2}. \quad (2.28)$$

A partir de ces deux équations on déduit que :

$$\phi_C = \left( \frac{p_1 D_2 - p_2 D_1}{p_1 - p_2} - 1 \right) / \left( \frac{K_C}{K_T} - 1 \right)$$

et

$$\langle \mathcal{O}_T | 2, 0 \rangle^\dagger = \left( 2 \frac{D_1 - D_2}{p_1 - p_2} \right) / (1 - \phi_C) \quad (2.29)$$

Ce traitement nécessite que les deux expériences que l'on combine aient des termes de polarisation  $p_i$  différents. On utilise ce traitement dans la section suivante.

### 2.4.2.2 Application

Les données expérimentales sont celles présentées en sections 2.2 et 2.3. On applique le traitement présenté précédemment à la fois aux expériences avec une lumière polarisée linéairement et avec une lumière non polarisée. Pour chaque type d'illumination, on peut obtenir des résultats d'absorption avec différentes configurations géométriques et polarisations de la sonde : lorsque les faisceaux pompe et sonde sont parallèles, perpendiculaires, ou à  $120^\circ$ , avec une polarisation de la sonde dans la direction d'orientation, perpendiculaire à cette direction ou non polarisée. Par exemple, pour une illumination non polarisée à  $115 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ , avec le faisceau sonde à  $90^\circ$  du faisceau pompe, on a obtenus les résultats d'absorption optique présentés en figure 2.15, pour 3 polarisations de la sonde différentes. On présente dans la suite les combinaisons qui nous ont permis d'extraire les paramètres d'orientation et les fractions de cis pour ce genre de données.

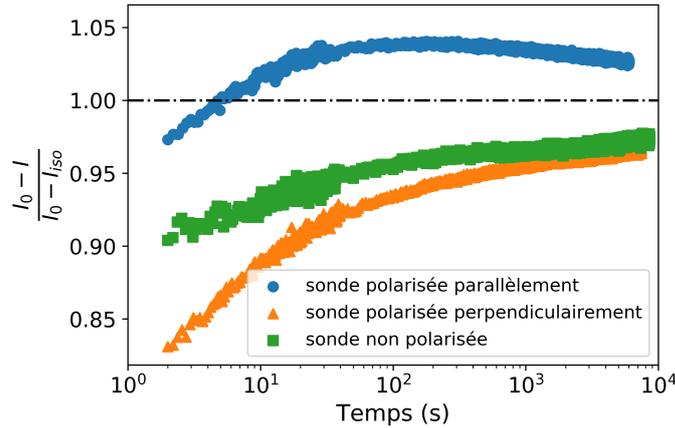


FIGURE 2.15 – Représentation normalisée de l'absorption en fonction du temps pour une expérience d'orientation où les deux faisceaux pompe et sonde sont perpendiculaires, le faisceau pompe est non polarisé, et le faisceau sonde est polarisé selon 3 polarisations différentes.

Les résultats sont présentés en figures 2.16 et 2.17. On y trace la fraction d'isomères cis, et le paramètre d'orientation  $\langle \mathcal{O}_T | 2, 0 \rangle^\dagger$ , qui est tel que :

$$\langle \mathcal{O}_T | 2, 0 \rangle^\dagger = \frac{1}{\phi_T} \left\langle \frac{n_T(\vec{k})}{n_{\text{tot}}} \middle| 2, 0 \right\rangle^\dagger.$$

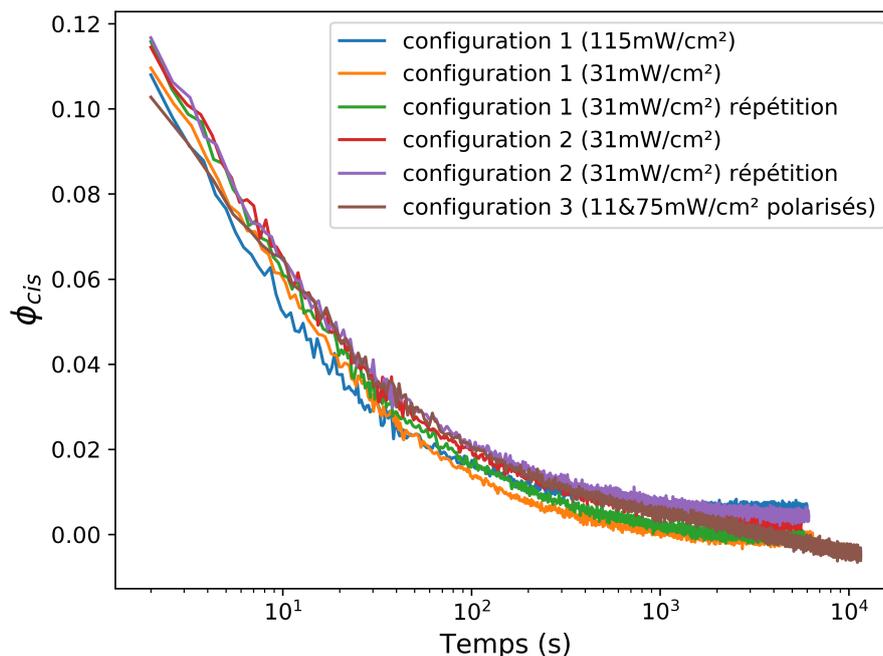


FIGURE 2.16 – Fraction d’isomères cis produite dans un film de DR1/PMMA de 1,5  $\mu\text{m}$  à 2% par une LED à 450 nm en fonction du temps passé depuis l’extinction de l’illumination. La durée d’illumination est de 15 minutes. Pour chaque courbe, i.e chaque configuration, deux expériences différentes ont été combinées, suivant la démarche présentée en section 2.4.2.1. Dans la configuration 1, la pompe est non polarisée, les deux faisceaux pompe et sonde sont perpendiculaires, et la sonde est polarisée parallèlement ou perpendiculairement à la direction d’orientation. Dans la configuration 2, la pompe est non polarisée, les deux faisceaux pompe et sonde sont perpendiculaires dans une des expériences avec une sonde polarisée parallèlement à la direction d’orientation, et parallèles dans l’autre, avec la sonde non polarisée. Dans la configuration 3, la pompe est polarisée linéairement, les deux faisceaux sont parallèles et la sonde est polarisée parallèlement ou perpendiculairement au plan d’orientation.

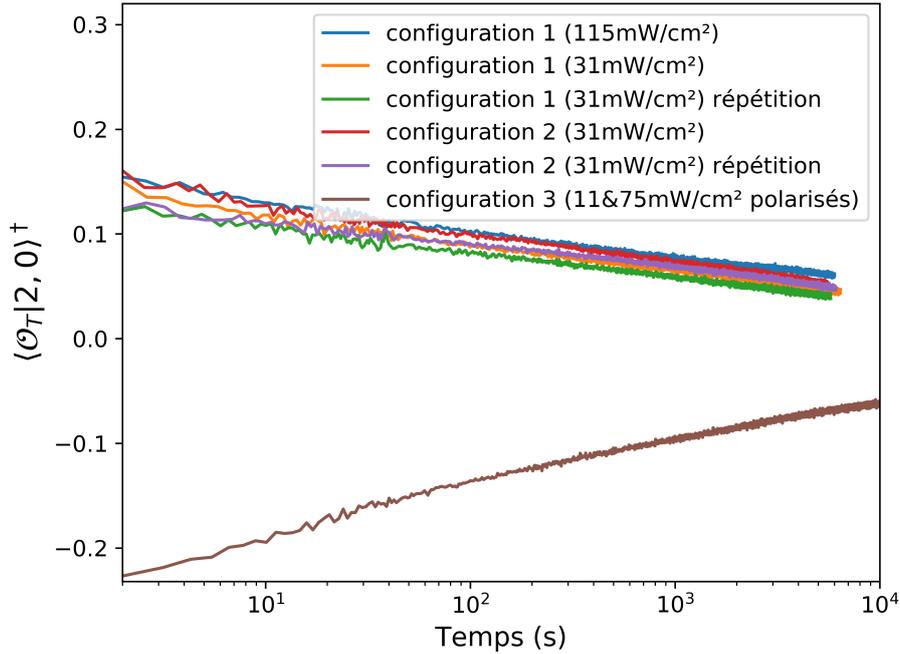


FIGURE 2.17 – Paramètre d’orientation des isomères trans induit dans un film de DR1/PMMA de  $1,5\mu\text{m}$  à 2% par une illumination de LED à 450 nm en fonction du temps passé depuis l’extinction de l’illumination. La durée d’illumination est de 15 minutes. Pour chaque courbe, i.e chaque configuration, deux expériences différentes ont été combinées, suivant la démarche présentée en section 2.4.2.1. Les configurations sont les mêmes que pour la figure 2.16. La seule configuration pour laquelle le paramètre d’orientation est négatif est celle correspondant à l’illumination polarisée linéairement.

Les résultats du traitement viennent appuyer la légitimité de notre traitement par leur cohérence d’ensemble.

Tout d’abord, pour les illuminations en lumière non polarisée, on a pu effectuer ce traitement pour deux configurations très différentes (les configurations 1 et 2 des figures) qui sont décrites en légende de la figure 2.16. On obtient dans tous les cas des résultats très proches tant au niveau du paramètre d’orientation des isomères trans que de celui des isomères cis. Si on compare avec les résultats du traitement d’une expérience en lumière polarisée linéairement, on observe que la fraction de cis est également très proche. Le paramètre d’orientation est négatif dans ce dernier cas, puisque pour une orientation dans un plan, l’axe de symétrie est perpendiculaire aux directions d’orientation. La projection de la distribution d’orientation sur le polynôme de Legendre de degré 2 est donc négative. On remarque que la fraction d’isomères cis relaxe plus vite que l’orientation. Ainsi, après 1000 secondes de relaxation, il ne reste plus d’isomères cis, alors qu’il y a encore de l’orientation des isomères trans.

Ce traitement des données fournit des résultats cohérents, et permet de quantifier l’orientation en fournissant la projection de la distribution d’orientation des isomères trans sur le polynôme de Legendre de degré 2.

**Résultats au point isobestique du DR1** Le paramètre d’orientation peut être calculé plus simplement à partir de données d’absorption optique mesurées près du point isobestique, en faisant cependant une hypothèse supplémentaire. En effet, l’absorption des deux isomères est équivalente à la longueur d’onde du point isobestique. A

cette longueur d'onde la baisse d'absorption est intégralement due à l'orientation des deux isomères. On ne connaît pas exactement cette longueur d'onde, on doit l'estimer à partir de la figure 2.4 page 44). On suppose dans la suite que le point isobestique du DR1 dans le PMMA est situé entre 405 et 420 nm. A partir d'une seule expérience d'orientation avec une sonde entre 405 et 420 nm, on peut donc extraire un paramètre d'orientation total à partir de l'équation 2.23 qui devient :

$$\langle \mathcal{O}_{tot} | 2, 0 \rangle^\dagger = \left\langle \frac{n_T(\vec{k})}{n_{tot}} \middle| 2, 0 \right\rangle^\dagger + \frac{K_C}{K_T} \left\langle \frac{n_C(\vec{k})}{n_{tot}} \middle| 2, 0 \right\rangle^\dagger. \quad (2.30)$$

Le paramètre d'orientation extrait contient une composante due à l'orientation des isomères cis nettement plus importante. Cela est dû au fait que le terme  $K_C/K_T$  est proche de 1 à ces longueurs d'onde. Pour conclure, on observe donc directement l'orientation des deux isomères en même temps, en proportion de leur fraction dans le film. On rappelle qu'il y a environ 10 à 12% de cis pendant l'illumination, et environ 2% 100 secondes après l'extinction.

Les résultats au point isobestique pour une expérience où les deux faisceaux pompe et sonde sont parallèles, et où chacun des faisceaux est non polarisé, sont présentés en figure 2.18.

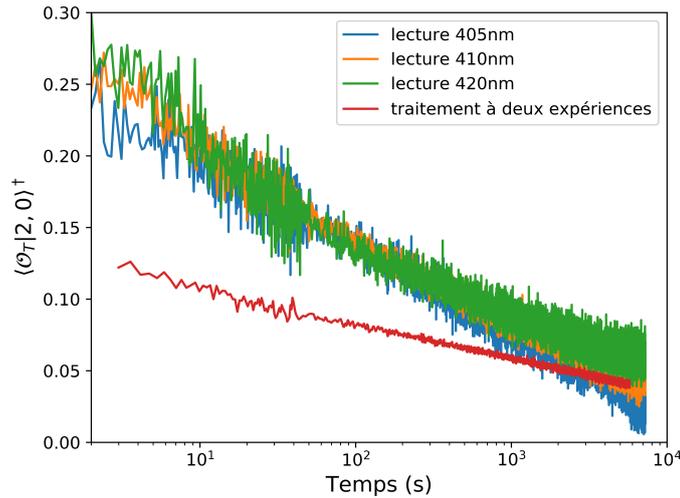


FIGURE 2.18 – Paramètre d'orientation des molécules d'azobenzène dans un film de DR1/PMMA de  $1,5\mu\text{m}$  à 2%, après illumination par une LED à 450 nm à  $30\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  pendant 15 minutes. La sonde émet entre 400 et 420 nm. Le traitement a été fait à plusieurs longueurs d'onde. A titre de comparaison on a placé un résultat typique obtenu en combinant deux expériences à polarisations différentes, où le paramètre d'orientation est environ deux fois plus faible, mais suit la même tendance.

On remarque d'abord que la relaxation du paramètre d'orientation des molécules d'azobenzène est légèrement différente suivant la longueur d'onde de lecture. Plus on s'approche de 405nm, plus la relaxation est linéaire en représentation lin/log (donc logarithmique en fonction du temps), un comportement qui est aussi observé avec le paramètre d'orientation obtenu avec le traitement complet à deux expériences. On détaillera cette relaxation logarithmique plus précisément en section 2.5.2. Plus on s'approche de la longueur d'onde du point isobestique, plus on supprime la composante due à la différence d'absorption entre isomère cis et isomère trans. Cette dernière relaxe rapidement. On remarque également que le paramètre d'orientation total est deux fois

plus grand à 405nm qu'à 450nm (traitement à deux expériences) : on passe de 0,125 à 0,250. Or ce paramètre doit être indépendant de la longueur d'onde. On peut interpréter cela sachant que la contribution de l'orientation des isomères cis est plus importante proche du point isobestique du fait du terme  $K_C/K_T$  de l'équation 2.23. A 450nm on avait pu faire l'hypothèse que ce terme était négligeable. On en conclut que les isomères cis s'orientent pendant l'illumination, environ dans la même direction que les isomères trans (en tout cas dans un cône d'angle inférieur à  $54^\circ$  l'angle magique centré sur la direction d'orientation des isomères trans).

La physique de la relaxation de l'alignement sera examinée en section 2.5.2.

Une autre méthode est employée dans la littérature afin d'extraire le paramètre d'orientation des données d'absorption optique lorsque l'illumination est polarisée linéairement. Elle est décrite en section suivante et comparée à celle que l'on utilise.

### 2.4.3 Comparaison au traitement utilisé dans la littérature

**Comparaison des méthodes de traitement** Dans la littérature on calcule l'anisotropie du film par la formule suivante : [19, 81, 84, 89] :

$$A(t) = \frac{A_{\perp} - A_{\parallel}}{2A_{\perp} + A_{\parallel}}. \quad (2.31)$$

Où on a noté  $A$  l'absorbance d'un échantillon, et où  $A_{\perp}$  désigne l'absorbance perpendiculairement à la polarisation de la pompe, et  $A$  désigne l'absorbance parallèlement à la polarisation de la pompe. Cette anisotropie est considérée indépendante de la fraction d'isomères cis. "L'absorption isotrope" des échantillons est donnée par :

$$A_{iso}(t) = \frac{2A_{\perp} + A_{\parallel}}{3} \quad (2.32)$$

Elle est considérée indépendante des effets d'orientation/biréfringence du film. Elle varie par contre en fonction de la fraction d'isomères cis. Ces formules donnent les résultats présentés en figures 2.19 et 2.20, obtenus en utilisant les mêmes données que celles utilisées pour les figures 2.16 et 2.17.

A partir des résultats présentés en figures 2.19 et 2.20, on observe que les absorptions isotropes obtenues ne sont pas reproductibles pour les configurations 1 et 2, configurations dans lesquelles les faisceaux pompe et sonde sont perpendiculaires. On observe de plus que l'anisotropie obtenue par ce traitement est d'abord négative avant de devenir positive. Cela impliquerait que les molécules sont d'abord orientées dans le plan perpendiculaire à la polarisation de la pompe avant de s'orienter dans la direction de la polarisation. Cela n'est pas cohérent avec le mécanisme de désorientation thermique vers un état isotrope qui est le plus crédible.

Cette formule est différente de celle obtenue précédemment avec la méthode utilisant les harmoniques sphériques (équation 2.23) et ne donne donc pas les mêmes résultats lorsqu'on l'utilise pour traiter les données d'absorption expérimentales. Elle ne s'applique qu'au cas où l'illumination est polarisée linéairement, le faisceaux sonde est parallèle au faisceau d'illumination et sa polarisation est parallèle ou perpendiculaire à la polarisation de l'illumination.

Lorsqu'on applique cette formule de la littérature à la configuration 3, celle pour laquelle elle est adaptée, les résultats sont plus cohérents. Les deux traitements sont cependant contradictoires au niveau de la relaxation de l'anisotropie, puisque l'équation 2.23 aboutit à une orientation qui a diminué de moitié au bout de 1000 s, alors que l'anisotropie présentée en figure 2.19 n'a pas encore diminuée de 15% en 10.000 s. Il faut cependant noter que ce traitement a été fait en utilisant des résultats de deux expériences réalisées avec une intensité lumineuse différente, bien que la différence d'orientation ne devrait pas être très grande, comme le montrent les trois courbes du paramètre d'orientation pour la configuration 1 en figure 2.17. Les résultats obtenus avec les deux formules sont donc différents.

On conclut de cette comparaison que la formule 2.23 est plus adaptée à nos besoins. Elle permet en effet de quantifier l'orientation dans le cas d'une illumination non polarisée, avec des angles entre la polarisation de la sonde et la direction d'orientation qui peuvent être arbitrairement choisis entre  $0^\circ$  et  $90^\circ$ . Elle fournit de plus une quantification facilement interprétable qui peut être utilisée pour extraire une fonction d'auto-corrélation de l'orientation des molécules (voir section 2.5.1). Elle permet aussi de comparer l'efficacité des deux types d'illumination en terme d'orientation, comme cela va être fait en section 2.4.5.

**Comparaison de la qualité de l'orientation** On peut appliquer notre traitement aux données publiées dans la littérature, pour recalculer la valeur du paramètre d'orientation correspondante. Les résultats sont présentés en table 2.2. La comparaison n'est possible qu'avec nos résultats en lumière polarisée, nous n'avons pas trouvé de données pour l'orientation en lumière non polarisée. La définition du paramètre d'orientation utilisé dans la littérature est différente d'un facteur 1/2 par rapport au nôtre. Nous devons donc diviser nos résultats par deux pour pouvoir les comparer.

L'orientation maximale mesurée dans notre expérience est celle mesurée après extinction de l'illumination et lancement de l'acquisition, soit environ 2 secondes après avoir éteint la pompe. Le paramètre d'orientation extrapolé à 0s serait environ de -0,14. L'orientation que l'on a obtenue avec des LED bleues polarisées linéairement est inférieure à celles reportées dans la littérature, même si l'ordre de grandeur est le même. Cela peut être dû au fait qu'on utilise une LED à la place d'une source laser.

Référence	Espèce/ Concentration	Longueur d'onde de lecture	Illumination	Fraction de cis	Paramètre d'orientation 0s/100s après extinction
Kawabe and Okoshi 2018 [65]	DR1 2% PMMA	500nm	532nm Laser 105 mW·cm <sup>-2</sup> , 60s	9%	-0,29/-0,15
Kawabe and Okoshi 2018 [65]	DR1 20% PMMA	500nm	532nm Laser 105 mW·cm <sup>-2</sup> , 60s	19%	-0,32/-0,09
Sekkat and Dumont 1995 [81]	Couche d'azosilane	342nm	360nm lampe Hg 2 mW·cm <sup>-2</sup> , 180s	39,7%	-0,19/non disponible
Todorov et al. 1984 [72]	Méthyl Orange 6% PVA	488nm	488nm laser 100 mW·cm <sup>-2</sup> , 40s	0,3%	-0,05/-0,002 (30s)
Nos résultats LED polarisée	DR1 2% PMMA	445nm	LED 450nm 11/75 mW·cm <sup>-2</sup> 15min	10,3%	-0,115 (2s, -0,14 en extrapolant à 0s)/-0,05

TABLEAU 2.2 – Comparaison de résultats d'orientation pour une illumination polarisée.

Si on utilise les données d'absorption optique obtenues par Umezawa et al. [67] suite à un procédé de Corona Poling, on peut également calculer un paramètre d'orientation,

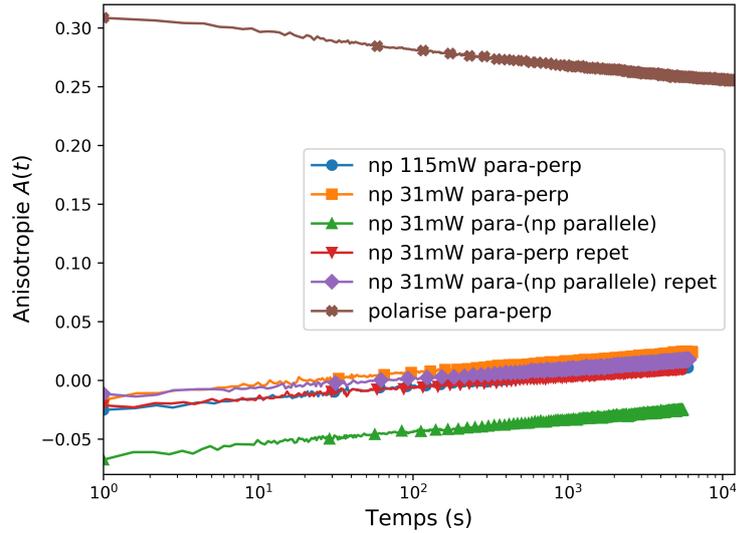


FIGURE 2.19 – Anisotropie induite calculée selon l'équation 2.31 dans un film de DR1/PMMA de  $1,5\ \mu\text{m}$  à 2% par une illumination de LED à 450 nm en fonction du temps passé depuis l'extinction de l'illumination. Pour chaque courbe, i.e chaque configuration, deux expériences différentes ont été combinées, suivant la démarche présentée en page 68. Les configurations sont les mêmes que pour la figure 2.16. La durée d'illumination est de 15 minutes.

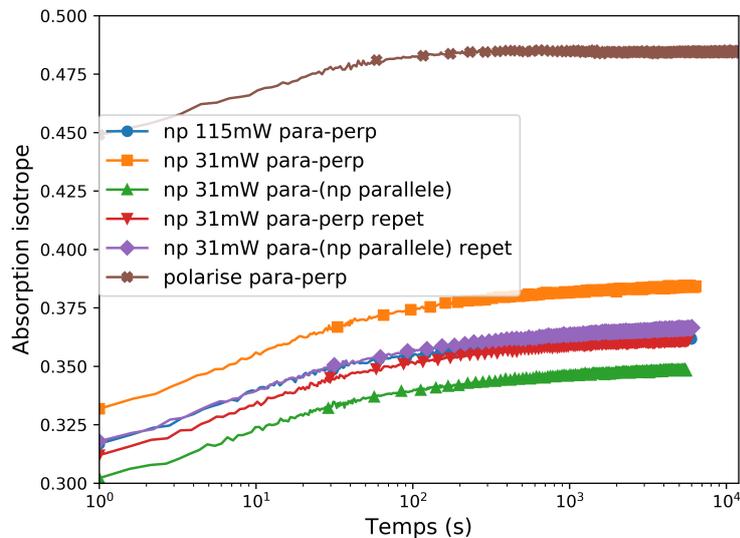


FIGURE 2.20 – Absorption isotrope de film de DR1/PMMA de  $1,5\ \mu\text{m}$  à 2% sous illumination d'une LED à 450 nm, en fonction du temps passé depuis l'extinction de l'illumination. Pour chaque courbe, i.e chaque configuration, deux expériences différentes ont été combinées, suivant la démarche présentée en page 68. Les configurations sont les mêmes que pour la figure 2.16. La durée d'illumination est de 15 minutes.

qui vaut  $-0.046$ . En effet dans cette expérience il n'y a pas de production d'isomères cis car l'orientation s'effectue par la décharge électrique, on peut donc simplifier grandement l'équation issue de notre traitement. Cette valeur faible indique que le procédé de Corona Poling utilisé par Umezawa et al., qui utilise l'effet d'alignement sous l'effet d'un champ électrique statique, est moins efficace que l'orientation statistique par la lumière.

### 2.4.4 Représentation de l'orientation

Le traitement des données d'absorption expérimentales permet d'obtenir une quantification de l'orientation induite dans le film. Cette orientation est quantifiée par le paramètre d'orientation  $\left\langle \frac{n_T(\vec{k})}{n_{\text{tot}}} \middle| 2, 0 \right\rangle^\dagger$ . Cependant ce paramètre n'est qu'une projection de la distribution d'orientation, qui ne donne pas d'information sur la forme de celle-ci. Afin de visualiser la distribution d'orientation, on fait l'hypothèse que celle-ci est une distribution du type gaussienne sur la sphère de rayon unité. Cette distribution est de la forme :

$$\frac{n_T(\vec{k})}{n_{\text{tot}}} = \phi_T \mathcal{O}_T(\vec{k}) = \phi_T \frac{e^{su(\vec{k} \cdot \vec{k}_0)^2}}{\int_{\vec{k}} d\vec{k} e^{su(\vec{k} \cdot \vec{k}_0)^2}}$$

avec  $\vec{k}_0$  la direction de symétrie de la distribution. Quand la lumière pompe est non polarisée,  $\vec{k}_0$  est la direction de propagation de la lumière pompe. Quand la lumière pompe est polarisée linéairement,  $\vec{k}_0$  est la direction de la polarisation de cette lumière.  $s$  est un paramètre qui vaut 1 dans le cas d'une illumination non polarisée, où l'axe de symétrie de la distribution est aussi la direction de population maximale, et -1 dans le cas d'une illumination polarisée, où l'axe de symétrie de la distribution est la direction de population minimale. Le paramètre  $u$  est un paramètre caractérisant la qualité de l'orientation.

En projetant cette distribution sur le polynôme de Legendre de degré 2, on peut lier le paramètre d'orientation avec le paramètre  $u$ . On peut ainsi visualiser la distribution d'orientation obtenue si on fait l'hypothèse qu'elle est gaussienne. La résultat de la projection est le suivant :

$$\left\langle \frac{n_T(\vec{k})}{n_{\text{tot}}} \middle| 2, 0 \right\rangle^\dagger = \phi_T \langle \mathcal{O}_T | 2, 0 \rangle^\dagger = \phi_T \left( 3 \frac{\mathcal{I}_2^s}{\mathcal{I}_0^s} - 1 \right) \quad (2.33)$$

avec :

$$\mathcal{I}_n^s = \int_0^\pi \exp^{sv^2 \cos^2 \varphi} \cos^n \varphi \sin \varphi d\varphi \quad (2.34)$$

Les intégrales  $\mathcal{I}_n^s(v)$  prennent la forme :

$$\mathcal{I}_0^s = \frac{\sqrt{\pi} f^s(v)}{v} \quad (2.35)$$

$$\mathcal{I}_2^s = s \left( \frac{\exp^{sv^2}}{v^2} - \frac{\sqrt{\pi} f^s(v)}{2v^3} \right) \quad (2.36)$$

avec  $f^{s=-1}(x) = \text{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp^{-t^2} dt$  et  $f^{s=+1}(x) = \text{erfi}(x) = -i \text{erf}(ix)$  la fonction d'erreur imaginaire, qui est à valeur réelle pour des arguments réels.

On trouve la valeur de  $u$  pour les données expérimentales présentées en figure 2.17 par résolution numérique de l'équation 2.33.

On obtient des paramètres  $u$  tels que les distributions d'orientation à divers temps à partir de l'extinction de la lumière sont ceux présentés en figure 2.21. On observe que les molécules d'azobenzène sont légèrement orientées. Les distributions d'orientation obtenues sont cependant loin d'être du cas de l'orientation idéale. La désorientation

thermique des molécules dans la matrice vitreuse est un phénomène qui empêche la réalisation d'une orientation parfaite. On voit également que malgré la température très basse par rapport à la température de transition vitreuse du PMMA (entre 105 °C et 110 °C), on réussit quand même à orienter. L'isomérisation, le mécanisme élémentaire qui entraîne la création de l'orientation, est très énergétique. L'énergie libérée par la désexcitation électronique est de l'ordre de 3 eV, très supérieure à  $k_B T = 0,03$  eV à température ambiante. Cette désexcitation et la désorientation qu'elle induit peut donc se faire même dans un environnement où les mouvements des molécules sont fortement réduits. On verra cependant dans le chapitre suivant que cette désexcitation est facilitée quand la température augmente et que la matrice devient plus fluide.

Dans la section suivante, on cherchera à comparer la réduction d'entropie d'orientation induite par la lumière dans les deux cas étudiés : lumière non polarisée ou polarisée linéairement.

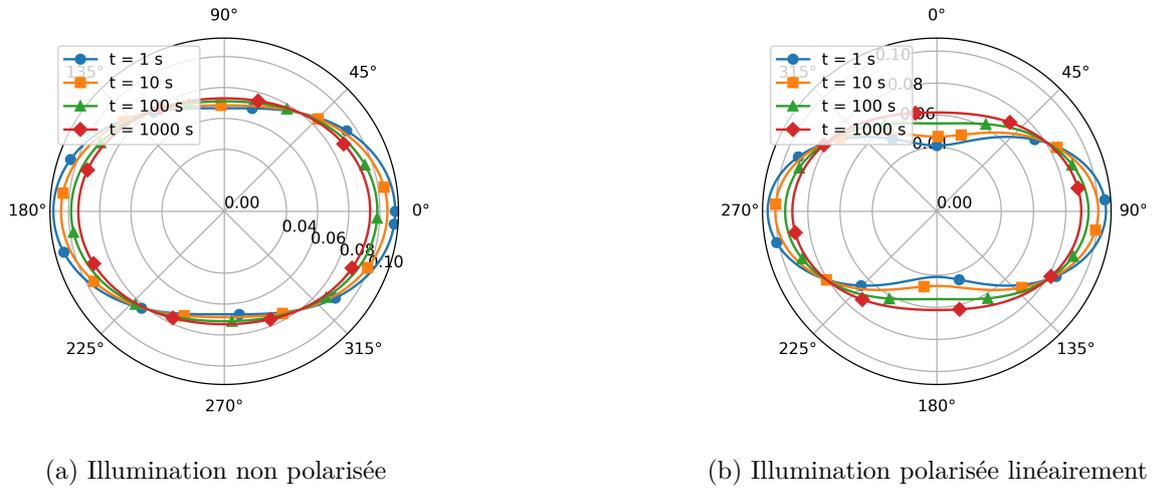


FIGURE 2.21 – Distributions d'orientations (supposées gaussiennes) induites dans un film de DR1/PMMA de 1,5  $\mu\text{m}$  à 2% par une illumination de LED à 450 nm à 31  $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  pendant 15 minutes, à plusieurs instants depuis l'extinction de l'illumination. La figure a) présente le résultat de l'illumination non polarisée. La distribution est dans ce cas invariante par rotation autour de l'axe horizontal (axe de propagation de la lumière). La figure b) concerne une illumination polarisée linéairement, la distribution est invariante par rotation autour de l'axe vertical (axe de polarisation de la lumière).

### 2.4.5 Entropie d'orientation de type gaz parfait

Dans le but de comparer la qualité de l'orientation entre différents types d'orientation, on calcule l'entropie de la distribution de type gaussienne introduite précédemment (section 2.4.4). L'entropie de cette distribution d'orientation est définie par (en unités de  $k_B$ ) :

$$S \left( \frac{n_T}{n_{\text{tot}}} \right) = - \int_{\vec{k}} d\vec{k} \frac{n_T}{n_{\text{tot}}}(\vec{k}, u) \ln \left( \frac{n_T}{n_{\text{tot}}}(\vec{k}, u) \right) \quad (2.37)$$

Dans le cas d'une illumination non polarisée,

$$S \left( \frac{n_T}{n_{\text{tot}}} \right) = \frac{1}{2} - \frac{\sqrt{u} e^u}{\sqrt{\pi} \operatorname{erfi}(\sqrt{u})} + \ln \left( \frac{2\pi^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{u}} \operatorname{erfi}(\sqrt{u}) \right) \quad (2.38)$$

et dans le cas d'une illumination polarisée,

$$S\left(\frac{n_T}{n_{\text{tot}}}\right) = \frac{1}{2} - \frac{\sqrt{u} e^{-u}}{\sqrt{\pi} \operatorname{erf}(\sqrt{u})} + \ln\left(\frac{2\pi^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{u}} \operatorname{erf}(\sqrt{u})\right) \quad (2.39)$$

On trace cette entropie en fonction du paramètre  $u$  de la distribution supposée gaussienne, dans les deux cas d'orientation (figure 2.22). On a placé sur cette figure les meilleures orientations obtenues expérimentalement dans les deux cas.

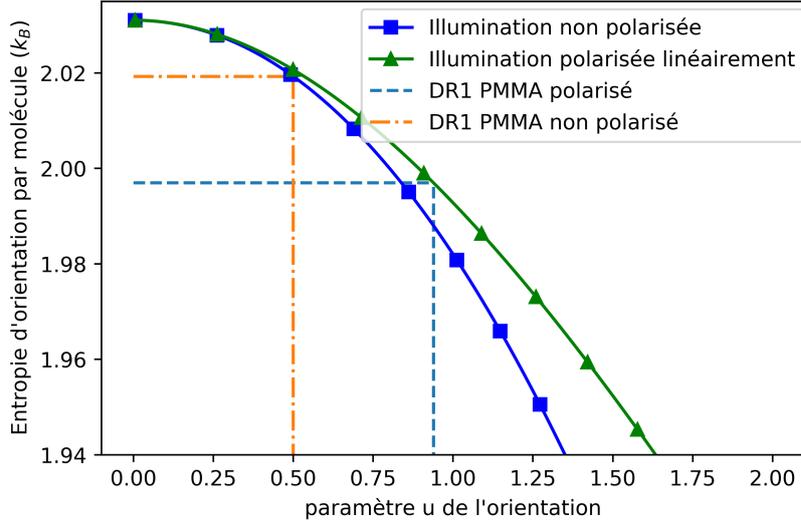


FIGURE 2.22 – Entropie d'orientation pour une distribution gaussienne, en fonction du paramètre d'orientation  $u$ , pour les deux types de polarisation de l'illumination testés dans cette thèse. Les valeurs expérimentales sont les orientations optimales constatées pour des films de DR1/PMMA de  $1,5 \mu\text{m}$  à 2% sous illumination d'une LED à 450 nm pendant 15 minutes à  $31 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

On en conclut que la meilleure orientation en terme de réduction de l'entropie est l'orientation selon un plan, avec une lumière polarisée linéairement. C'est l'inverse de ce qu'on prévoyait initialement. L'orientation est dans tous les cas assez faible, avec une réduction de l'entropie de l'ordre de 1%. Il s'agit d'une entropie de type gaz parfait, qui est très différente de l'entropie configurationnelle dans les verres. On espère tout de même voir un effet de l'orientation sur la dynamique vitreuse via le random pinning. En effet, la technique de spectroscopie diélectrique est une technique précise, et l'effet du random pinning dans le cadre de la théorie RFOT est fort, peut-être suffisamment pour qu'on puisse le mesurer.

## 2.5 Diffusion rotationnelle dans le PMMA

### 2.5.1 Fonction d'auto-corrélation de l'orientation

On souhaite quantifier la diffusion rotationnelle des molécules d'azobenzène dans leur matrice à partir des données d'absorption optique. Pour cela, on peut utiliser les résultats précédents liant l'absorption optique au paramètre d'orientation. En effet, la relaxation du paramètre d'orientation est due à une désorientation des molécules dans le film. Cette désorientation est le résultat de la diffusion thermique. On va montrer dans

cette section que le taux d'évolution du paramètre d'orientation est directement égal à une fonction d'auto-corrélation de l'orientation d'une molécule d'azobenzène dans le film, notée  $C_2^{(s)}(t)$ . Cette fonction d'auto-corrélation permet justement de quantifier la diffusion rotationnelle des molécules d'azobenzène.

Le paramètre d'orientation est obtenu à partir des données expérimentales en négligeant le terme dû à l'orientation des isomères cis dans l'équation 2.23, il ne décrit donc l'orientation que des isomères trans. Ce paramètre a été défini précédemment par :

$$\langle \mathcal{O}_T | 2, 0 \rangle^\dagger = \frac{1}{\phi_T} \left\langle \frac{n_T(\vec{k})}{n_{\text{tot}}} \middle| 2, 0 \right\rangle^\dagger .$$

Tout d'abord, la fonction d'auto-corrélation de l'orientation d'ordre  $l$  est définie par :

$$C_l^{(s)}(t) = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \langle P_l(\vec{u}_n(t) \cdot \vec{u}_n(0)) \rangle \quad (2.40)$$

où  $\vec{u}_n(t)$  est la direction de la  $n$ -ième molécule au temps  $t$ ,  $P_l$  est le polynôme de Legendre de degré  $l$  comme introduit précédemment, et  $\langle \dots \rangle$  est la moyenne thermique. Si on prend la limite thermodynamique et la limite continue, la fonction de corrélation peut s'écrire :

$$C_l^{(s)}(t) = \int \int d\vec{u}_0 d\vec{u} \mathcal{O}_T^0(\vec{u}_0) \mathcal{R}(\vec{u}_0 \rightarrow \vec{u}, t) P_l(\vec{u} \cdot \vec{u}_0) \quad (2.41)$$

où on a écrit la distribution d'orientation au temps  $t$ , en fonction de la distribution d'orientation au temps  $t = 0$  :

$$\mathcal{O}_T(\vec{u}, t) = \int d\vec{u}_0 \mathcal{R}(\vec{u}_0 \rightarrow \vec{u}, t) \mathcal{O}_T^0(\vec{u}_0) . \quad (2.42)$$

Ici,  $\mathcal{O}_T^0(\vec{u}_0) = \mathcal{O}_T(\vec{u}_0, t = 0)$ , et  $\mathcal{R}(\vec{u}_0 \rightarrow \vec{u}, t)$  est la probabilité d'une molécule orientée selon  $\vec{u}_0$  au temps  $t = 0$ , d'être orientée selon  $\vec{u}$  au temps  $t$ . On suppose que la probabilité de transition  $\mathcal{R}$  est indépendante de la direction initiale  $\vec{u}_0$ , et a une symétrie axiale autour de  $\vec{u}_0$ . Il est utile dans ces conditions de projeter  $\mathcal{R}$  sur une base d'harmoniques sphériques  $\{Y_l^0 \vec{u}_0\}$  définie sur la sphère unité, avec la direction polaire selon le vecteur  $\vec{u}_0$  :

$$\mathcal{R}(\vec{u}_0 \rightarrow \vec{u}, t) = \sum_{k=0}^{+\infty} r_k(t) Y_k^0 \vec{u}_0(\vec{u}) \quad (2.43)$$

avec

$$r_k(t) = \langle \mathcal{R} | Y_k^0 \rangle_{\vec{u}_0} \quad (2.44)$$

Dans cette base d'harmoniques sphériques,  $P_l(\vec{u} \cdot \vec{u}_0)$  prend une forme simple en utilisant le théorème d'addition :

$$P_l(\vec{u} \cdot \vec{u}_0) = \frac{1}{2l+1} \sum_{m=-l}^l Y_l^m \vec{u}_0(\vec{u}) \left( Y_l^m \vec{u}_0 \right)^* (\vec{u}_0) \quad (2.45)$$

et après intégration selon  $\vec{u}$  en utilisant l'orthogonalité entre les harmoniques sphériques, la fonction de corrélation devient :

$$C_l^{(s)}(t) = \frac{r_l(t)}{2l+1} \int d\vec{u}_0 \mathcal{O}_T^0(\vec{u}_0) Y_l^0 \vec{u}_0(\vec{u}_0) . \quad (2.46)$$

En utilisant les conditions de normalisation de la distribution d'orientation et  $Y_{l \vec{u}_0}^0(\vec{u}_0) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}}$ , on trouve finalement que la fonction de corrélation de l'orientation est :

$$C_l^{(s)}(t) = \frac{r_l(t)}{\sqrt{2l+1}\sqrt{4\pi}} \quad (2.47)$$

avec  $r_l(t)$  la projection dépendante du temps de la probabilité de transition sur l'harmonique sphérique d'axe polaire selon la direction initiale  $\vec{u}_0$  (éq. 2.44).

D'un autre côté, la réponse optique est reliée à la projection de la distribution d'orientation sur les harmoniques sphérique avec l'axe principal selon la direction privilégiée d'alignement  $\vec{k}_0$ , *i.e.*  $\langle \mathcal{O}_T | Y_l^m \rangle_{\vec{k}_0}^\dagger = \frac{2\sqrt{4\pi}}{\sqrt{5}} \langle \mathcal{O}_T | Y_l^m \rangle_{\vec{k}_0}$  avec  $(l, m) = (2, 0)$ . Ici, on écrit explicitement que la base d'harmoniques sphériques est définie par rapport à la direction  $\vec{k}_0$ , et non  $\vec{u}_0$ . En exprimant la distribution d'orientation comme une fonction de la probabilité de transition et la distribution d'orientation initiale à  $t = 0$  (éq. 2.42), on trouve :

$$\langle \mathcal{O}_T | Y_l^m \rangle_{\vec{k}_0} = \int \int d\vec{u} d\vec{u}_0 \mathcal{O}_T^0(\vec{u}_0) \sum_{k=0}^{+\infty} r_k(t) Y_k^0(\vec{u}) Y_l^m(\vec{u}) \quad (2.48)$$

La rotation depuis la base  $\{Y_{l \vec{k}_0}^m\}$  jusqu'à  $\{Y_{l \vec{u}_0}^m\}$  s'exprime en utilisant :

$$Y_{l \vec{k}_0}^m = \sum_{m'=-l}^l [D_{mm'}^{(l)}(\rho)]^* Y_{l \vec{u}_0}^{m'} \quad (2.49)$$

où  $[D_{mm'}^{(l)}(\rho)]^*$  est le complexe conjugué de la matrice de Wigner, associée à la rotation  $\rho$  telle que  $\rho(\vec{k}_0) = \vec{u}_0$ .

Après intégration, seuls les termes tels que  $k = l$  et  $m' = 0$  sont sélectionnés, ce qui donne :

$$\langle \mathcal{O}_T | Y_l^m \rangle_{\vec{k}_0} = \sqrt{4\pi} \sqrt{2l+1} C_l^{(s)}(t) \int \mathcal{O}_T^0(\vec{u}_0) [D_{m0}^{(l)}(\rho)]^* d\vec{u}_0 \quad (2.50)$$

En particulier, pour une réponse centrosymétrique comme celle de la réponse optique ( $m = 0$ ), les éléments de la matrice de Wigner d'intérêt sont les harmoniques sphériques à valeurs réelles  $D_{00}^{(l)}(\rho) = \frac{\sqrt{4\pi}}{\sqrt{2l+1}} Y_l^0(\vec{u}_0)$ , ce qui permet de faire une simplification supplémentaire :

$$\boxed{\langle \mathcal{O}_T | Y_2^0 \rangle^\dagger = \langle \mathcal{O}_T^0 | Y_2^0 \rangle^\dagger C_2^{(s)}(t)}. \quad (2.51)$$

Le taux d'évolution du paramètre d'orientation est directement égal à la fonction d'auto-corrélation de l'orientation d'une molécule d'azobenzène d'ordre 2 dans le film. On va utiliser ce résultat dans la section suivante afin d'obtenir la fonction d'auto-corrélation de l'orientation dans une matrice de PMMA à température ambiante.

## 2.5.2 Résultats expérimentaux

En utilisant les calculs présentés en section précédente, on sait donc que la fonction d'auto-corrélation d'ordre 2 de l'orientation des molécules de DR1 dans la matrice

de PMMA à température ambiante telle que mesurée expérimentalement est égale au ratio :

$$C_2^{(s)}(t) = \frac{\langle \mathcal{O}_T | Y_2^0 \rangle^\dagger(t)}{\langle \mathcal{O}_T | Y_2^0 \rangle^\dagger(t=0)} \quad (2.52)$$

Les résultats sont tracés en figure 2.23.

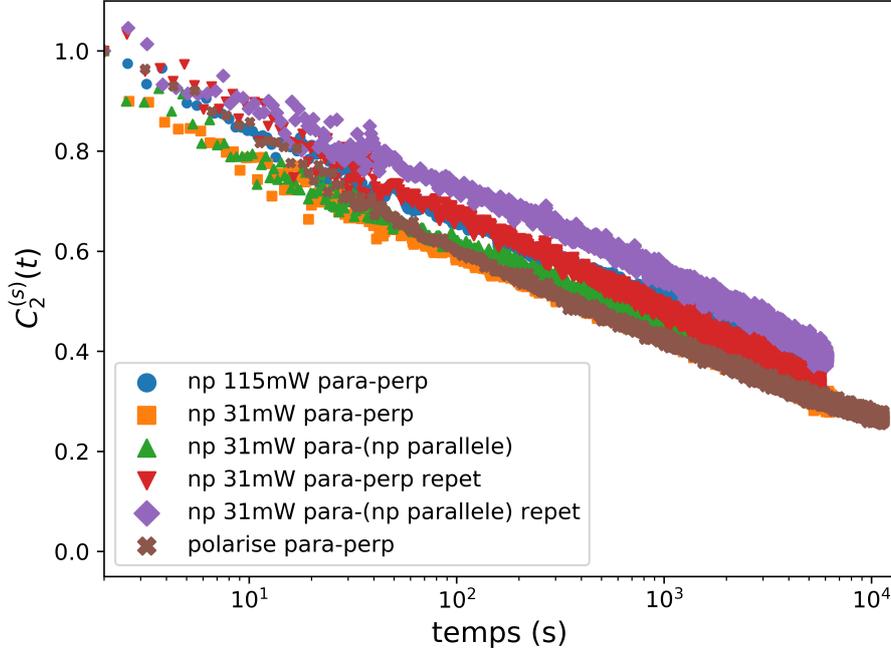


FIGURE 2.23 – Fonction d’auto-corrélation d’ordre 2 à 300 K pour différentes expériences d’orientation sur des films de DR1/PMMA de 1,5  $\mu\text{m}$  à 2% sous illumination d’une LED à 450 nm. Les configurations présentées ici sont les mêmes que celles de la figure 2.17.

Comme pour les figures 2.16 et 2.17 les résultats sont les mêmes pour toutes les configurations utilisées. La valeur de  $\langle \mathcal{O}_T | Y_2^0 \rangle^\dagger(t=0)$  utilisée pour la figure 2.23 est la valeur à  $t=2\text{s}$  c’est à dire la première valeur mesurée expérimentalement au cours de la relaxation. Si on extrapole la valeur à  $t=0\text{s}$  linéairement à partir des premiers points de la relaxation et qu’on l’utilise pour recalculer la fonction de corrélation, celle-ci est légèrement diminuée. Cependant, la forme est exactement la même et les résultats sont également les mêmes quelque soit la configuration utilisée.

On remarque d’abord que la diffusion rotationnelle des molécules de DR1 dans le PMMA à température ambiante est non Brownienne. En effet, la variation de cette fonction de corrélation en fonction du temps n’est pas une exponentielle simple. Ceci était attendu car la température ambiante est très basse par rapport à la température de transition vitreuse du PMMA (entre 105 °C et 110 °C). Les molécules d’azobenzène évoluent donc dans un environnement dont la viscosité est très grande, de l’ordre de 1000 GPa.s, et la relaxation y est hautement non exponentielle (voir section 1.2.1.4 page 7). La relaxation ne suit pas non plus une exponentielle étirée. La fonction de corrélation obtenue suit plutôt une décroissance logarithmique sur un peu moins de 4 décades de temps, comme cela est visible sur la figure 2.23 en échelle lin/log.

Contrairement à l’orientation, la relaxation des isomères cis-DR1 suit une exponentielle étirée  $\Phi_{cis} = A \exp\left(-\left(t/\tau\right)^\beta\right)$  (un exemple est présenté en figure 2.24). On

interprète cela comme la conséquence de l'hétérogénéité de la dynamique dans le polymère. Le paramètre d'étirement  $\beta$  est très faible, il vaut entre 0,12 et 0,2 pour nos expériences. Le fait que les deux quantités séparées par le traitement (la population cis et la fraction orientée) ont des dépendances en temps qui sont bien déterminées et différentes nous conforte par rapport à la qualité de notre traitement.

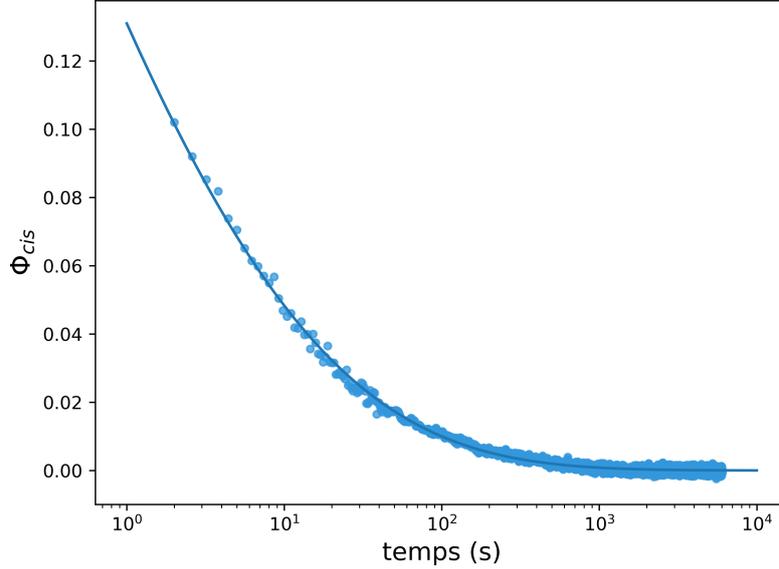


FIGURE 2.24 – Exemple de fit en exponentielle étirée de la relaxation des isomères cis-DR1 dans le PMMA à température ambiante. Ce fit fonctionne aussi pour les autres expériences.

**Résultats au point isobestique du DR1** La fonction de corrélation de l'orientation peut également être calculée à partir du paramètre d'orientation total calculé à partir des données d'absorption au point isobestique (voir page 66). Ce paramètre d'orientation total est la somme de celui des isomères cis et des isomères trans, pondéré par leurs fractions respectives :

$$\langle \mathcal{O}_{tot} | 2, 0 \rangle^\dagger = \left\langle \frac{n_T(\vec{k})}{n_{tot}} \middle| 2, 0 \right\rangle^\dagger + \frac{K_C}{K_T} \left\langle \frac{n_C(\vec{k})}{n_{tot}} \middle| 2, 0 \right\rangle^\dagger. \quad (2.53)$$

avec  $\frac{K_C}{K_T} = 1$  lorsqu'on est exactement au point isobestique.

Si on fait la même opération que précédemment avec les données de la figure 2.18 on obtient la fonction de corrélation décrite en figure 2.25.

Cette figure confirme que plus la longueur d'onde de la sonde est proche du point isobestique, plus on s'approche d'une relaxation logarithmique correspondant à la relaxation du paramètre d'orientation. A 405 nm on est très proche de la relaxation observée à 450 nm. Les résultats à 400 nm présentent un bruit plus important dû à la faible intensité de la lampe de lecture. Pour des raisons de clarté de la figure ils n'ont pas été présentés ici. On voit cependant à 400nm que la relaxation n'est plus convexe en lin/log ni linéaire, mais concave. Il semble donc que le point isobestique soit compris entre 405 et 410nm.

Ces résultats au point isobestique confirment que la relaxation est logarithmique en fonction du temps.

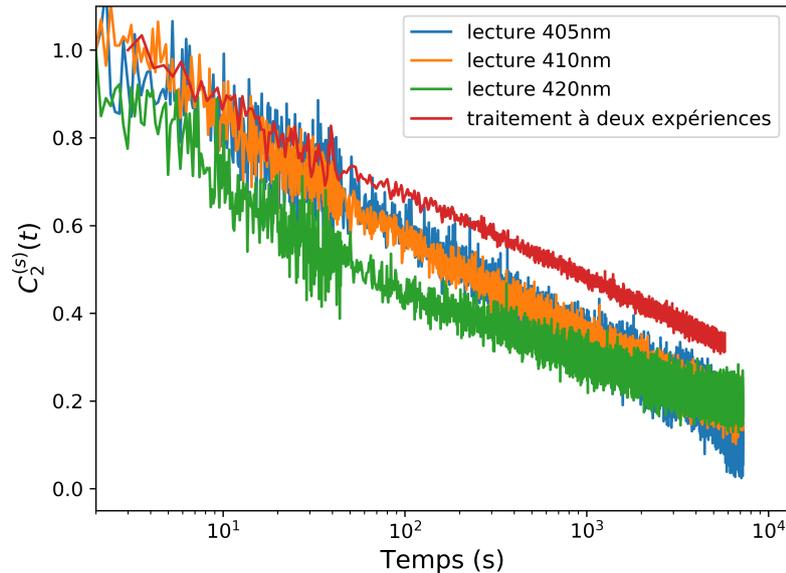


FIGURE 2.25 – Fonction de corrélation près du point isobestique.

## 2.6 Conclusion

Dans ce chapitre, on a décrit les premières étapes qui ont permis de construire une expertise concernant l'orientation de l'azobenzène dans des films vitreux. On a d'abord réussi à orienter du DR1 dans du PMMA avec une lumière polarisée linéairement, en utilisant une longueur d'onde adaptée au DR1. Puis en utilisant une lumière non polarisée, on a réussi comme attendu à orienter les molécules autour d'une direction. L'orientation est démontrée dans les deux cas à partir de mesures de spectroscopie d'absorption UV/Visible polarisée. On a ensuite développé un formalisme permettant de quantifier l'orientation à partir des données expérimentales d'absorption optique, et de comparer les expériences entre elles. Les résultats du traitement sont cohérents pour les différents types d'orientation conduits, ainsi que pour plusieurs configurations géométriques de lecture de l'orientation.

Ils permettent de conclure que l'orientation en lumière polarisée linéairement est celle qui réduit le plus l'entropie d'orientation de type gaz parfait des molécules d'azobenzène, car elle est plus efficace pour une même intensité lumineuse. Ceci est contraire à nos attentes par rapport à la nature de l'orientation supposée plus favorable avec une lumière non polarisée. Cependant on ne sait pas comment ces deux distributions d'orientation affecteront l'entropie configurationnelle des états de verre idéal dans le cadre de théories thermodynamiques de l'état vitreux.

Dans la suite on utilisera une lumière polarisée linéairement pour les films d'azobenzène vitreux. La quantification de l'orientation et de sa relaxation a permis d'extraire une fonction qui décrit la diffusion rotationnelle dans la matrice de PMMA vitreux. Celle-ci met en évidence une diffusion non brownienne, qui suit une loi logarithmique sur 4 décades.

Dans le futur, l'orientation pourra être améliorée en utilisant un laser à la place d'une LED, si on veut orienter avec une lumière polarisée linéairement. L'orientation selon une seule direction pourrait être testée avec une lumière laser polarisée circu-

lairement. Enfin, on pourrait modifier le montage de manière à mesurer l'absorption du film pendant l'illumination, en utilisant des miroirs dichroïques pour protéger les spectromètres.



# Chapitre 3

## Orientation et isomérisations dans un verre moléculaire

### Sommaire

---

<b>3.1</b>	<b>Molécules et échantillons</b>	<b>83</b>
3.1.1	Synthèse	83
3.1.1.1	Verre de base	83
3.1.1.2	Azo-verre	83
3.1.2	Échantillons	84
3.1.3	Caractérisations	85
3.1.3.1	Verre de base	85
3.1.3.2	Azo-verre	90
3.1.4	Montage expérimental	90
<b>3.2</b>	<b>Photochimie de l'azo-verre</b>	<b>92</b>
3.2.1	Absorption optique	92
3.2.2	Retour thermique	94
3.2.3	Retour accéléré chimiquement	94
3.2.4	Retour accéléré optiquement	96
<b>3.3</b>	<b>Résultats</b>	<b>96</b>
3.3.1	Traitement	96
3.3.2	Résultats	98
3.3.3	Effets à l'état photostationnaire	101
3.3.4	Le traitement est-il correct ?	104
3.3.5	Temps caractéristiques d'isomérisation et de relaxation $\alpha$	105
<b>3.4</b>	<b>L'azobenzène comme sonde de la dynamique de notre verre</b>	<b>105</b>
3.4.1	Relaxation en exponentielle étirée	105
3.4.2	Dépendance en température	107
3.4.2.1	Résultats	107
3.4.2.2	Discussion	109
<b>3.5</b>	<b>Conclusion</b>	<b>111</b>

---

## Introduction

Le chapitre précédent a été consacré à l'étude de l'orientation photo-induite de molécules de DR1 dans un polymère, le PMMA. Ce type d'échantillons très utilisé dans la littérature a permis de s'assurer que l'expérience construite au cours de cette thèse était adaptée pour la suite. Nous avons orienté l'azobenzène avec de la lumière LED polarisée ou non, et nous avons montré comment quantifier l'orientation obtenue par spectroscopie UV/Visible polarisée. Nous avons trouvé que l'orientation par une lumière polarisée linéairement est la plus efficace en terme de restriction de l'orientation de l'azobenzène.

L'objectif de cette thèse est de mesurer l'effet de l'orientation et des isomérisations de molécules d'azobenzène dissoutes dans une matrice vitreuse sur la dynamique de leur hôte, par spectroscopie diélectrique. On préfère étudier un verre moléculaire plutôt qu'un polymère pour plusieurs raisons. La première c'est que les prédictions théoriques des effets du random pinning semblent plus adaptées au cas du verre moléculaire. En effet, les particules clouées dans cette procédure sont choisies au hasard dans un liquide surfondu, et ont donc la même taille et la même forme que les particules de la matrice. Cela exclut donc l'étude de molécules d'azobenzène diluées au sein de macromolécules de polymère. La deuxième c'est que l'analyse de la dynamique vitreuse d'un polymère par spectroscopie diélectrique est moins directe que pour un verre moléculaire. Elle est en tout cas moins maîtrisée dans notre groupe. On cherche donc à reproduire les effets obtenus dans le chapitre 2 dans un verre moléculaire. On utilisera le même montage optique ainsi que la méthode de traitement des données décrite dans le chapitre 2, sur des échantillons de verre moléculaire constituée d'une molécule synthétisée au laboratoire.

**On s'attend à pouvoir orienter un photochromophore dérivé de l'azobenzène dans ce verre moléculaire, et à pouvoir caractériser précisément les effets de l'illumination sur ce photochromophore.**

On prévoit plus précisément :

- de synthétiser un verre moléculaire aux caractéristiques adaptées aux expériences optique et de spectroscopie diélectrique, ainsi que sa version photochromique, c'est à dire greffée avec de l'azobenzène,
- d'orienter le verre avec le montage optique, en s'adaptant à la nouvelle molécule et ses caractéristiques photochimiques, le tout en se basant sur le savoir tiré du chapitre 2,
- de caractériser précisément les effets de l'illumination sur ce photochromophore, c'est à dire la qualité de l'orientation, la fraction d'isomères cis, le taux d'isomérisation dans le film, et ce pour différentes illuminations et températures. Cela fournira une cartographie de l'effet de l'illumination qui sera importante pour le chapitre suivant.
- On profitera des données d'optique collectées pour caractériser la dynamique de rotation des molécules dans le verre grâce à l'étude de la relaxation des effets photochimiques de l'illumination.

Dans le chapitre suivant, nous utiliserons la spectroscopie diélectrique pour mesurer l'effet de l'illumination sur la dynamique vitreuse. Nous verrons que plusieurs effets différents sont présents, ce qui rend l'interprétation difficile. Le travail effectué dans ce chapitre contribuera à démêler les causes des effets mesurés.

## 3.1 Molécules et échantillons

Les échantillons utilisés dans les chapitres 3 et 4 sont des films minces de verre moléculaires, dans lesquels on dissout une petite partie de molécules optiquement actives, c'est à dire sur lesquelles on a greffé une fonction azobenzène. La molécule de verre que nous avons choisi est très résistante à la cristallisation. Cela sera important d'éviter au maximum ce phénomène qui fausserait nos résultats. On craint que la cristallisation soit facilitée par l'agitation due aux isomérisations sous illumination.

### 3.1.1 Synthèse

#### 3.1.1.1 Verre de base

Nous avons choisi d'utiliser la molécule formatrice de verre décrite par Lebel et ses collaborateurs [110, 119]. Ce verre moléculaire utilisé a été synthétisé par Christophe Fajolles et Alexandre Gonzalez au Laboratoire LIONS/NIMBE du CEA. Il s'agit du 2-Méthylamino-4,6-bis(mexylamino)-1,3,5-triazine [119], qui sera appelée dans la suite verre de base. Sa formule topologique est présentée en figure 3.1.

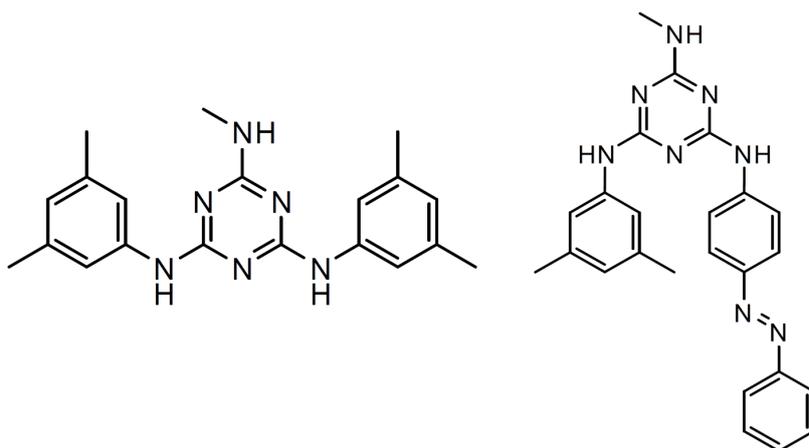


FIGURE 3.1 – Formule topologique des molécules utilisées dans ce chapitre. A gauche le verre de base, à droite sa version greffée avec de l'azobenzène, ou azo-verre.

Cette molécule a été synthétisée à partir d'un précurseur de trichlorotriazine, en suivant les conditions décrites par Kolmakov [133] (voir schéma de synthèse 3.2). On obtient le verre de base après 2 réactions de substitution nucléophile aromatique différentes, la deuxième permettant le greffage de deux groupements mexylamino sur le cycle triazine.

Le produit de la réaction est d'abord purifié par réprécipitations successives dans de l'acide acétique puis de l'eau. L'eau est ensuite retirée par lyophilisation dans un récipient sous vide. L'analyse RMN montre que le produit obtenu est bien celui attendu, et qu'il est pur excepté la présence d'acide acétique résiduel.

#### 3.1.1.2 Azo-verre

Une version optiquement active de cette molécule, la 2-mexylamino-4-méthylamino-6-(4-phenylazoaniliny)-1,3,5-triazine, dénommée azo-verre dans la suite, a été synthétisée par Christophe Fajolles et Léa Marichez. Sa formule topologique est présentée

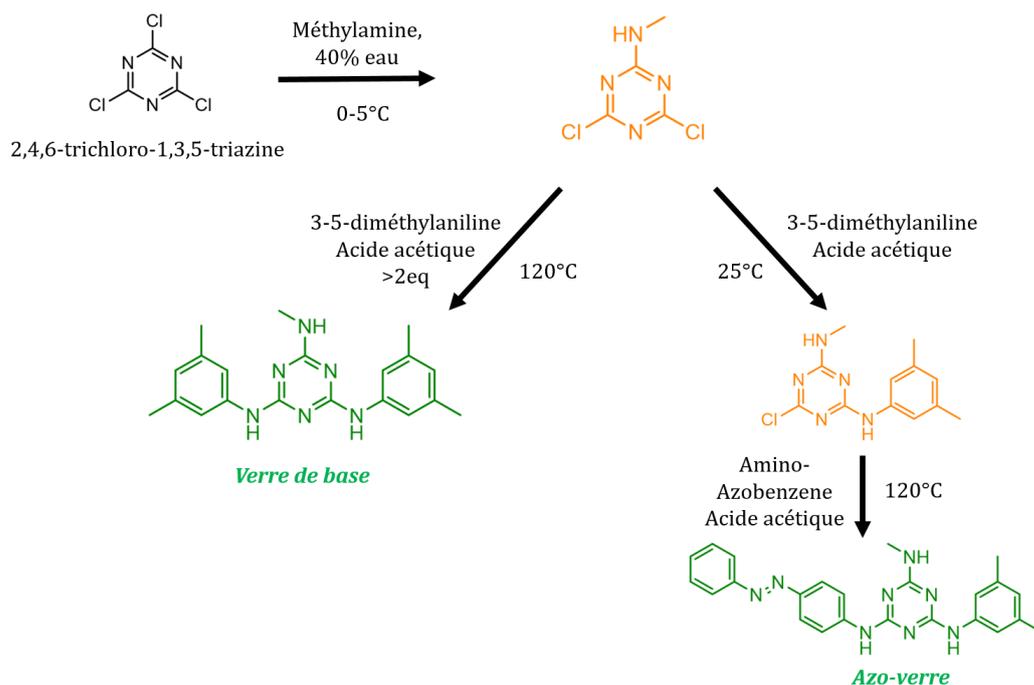


FIGURE 3.2 – Schéma de la synthèse du verre de base et de la version azo-verre, en vert sur le schéma. Les molécules en orange sont des intermédiaires de réaction. Le précurseur, en noir, est la trichlorotriazine.

en figure 3.1, et sa synthèse est décrite en figure 3.2. La synthèse de cette molécule nécessite une étape supplémentaire par rapport à celle du verre de base. A partir de l'intermédiaire de synthèse commun aux deux molécules, il est nécessaire de greffer d'abord le groupement méxylamino à température ambiante dans de l'acide acétique. On peut ensuite greffer la molécule d'azobenzène à la température de reflux de l'acide acétique (120°C environ).

Le produit est purifié en le solubilisant dans du méthanol puis en ajoutant de l'eau pour induire une reprecipitation. Une purification ultérieure a été effectuée en solubilisant le produit dans du chloroforme, puis en lavant la solution obtenue à l'eau et en évaporant le chloroforme.

### 3.1.2 Échantillons

Les résultats des chapitres 3 et 4 de cette thèse ont été obtenus avec des films de verre de base avec 2% d'azo-verre, dilué de manière homogène. Ces films sont déposés sur une électrode qui sera présentée en chapitre 4, qui permet la mesure de spectroscopie diélectrique. Pour réaliser ces films, nous avons tout d'abord mélangé finement les deux espèces. La méthode utilisée consiste à solubiliser la poudre de verre de base dans du tertio-butanol. On ajoute à la solution une masse d'azo-verre calculée et on mélange. On congèle ensuite la solution obtenue, puis on la lyophilise sous vide. La poudre obtenue a une couleur homogène. On la dépose sur le substrat préalablement lavé à l'isopropanol. Ce substrat est une lame de verre boro-aluminosilicate Eagle XG Slim Glass de Corning sur laquelle est déposé une couche d'ITO, un alliage conducteur et transparent, de 80 nm d'épaisseur (nous avons réduit cette épaisseur à 22 nm pour les besoins du procédé de lithographie qui permet de produire les peignes capacitifs sur lesquels sont déposés les échantillons). Le substrat de verre Eagle XG a une teneur en

ions Sodium très faible qui permet de faire des mesures de spectroscopie diélectrique sans que le signal mesuré ne soit pollué par la conduction de ces ions. On chauffe le substrat en le plaçant sur une plaque chauffante à 160°C pendant 2 heures (VWR 4x4 ALU hotplate) en recouvrant l'ensemble d'un couvercle métallique. Lorsque la poudre est fondue, on recouvre les gouttes d'une lamelle de verre préalablement lavée à l'isopropanol afin de former un film sur le substrat qu'on peut retirer de la plaque chauffante. Le film se fissure à de multiples endroits en refroidissant. Avant la première mesure et après un éventuel passage à température ambiante, chaque échantillon est d'abord recuit à 400K pendant 30 minutes. Afin de s'assurer d'une bonne reproductibilité des mesures d'optique et de spectroscopie diélectrique, nous avons donc décidé de laisser l'échantillon toujours au-dessus de  $340\text{ K} = T_g - 30\text{ K}$ .

Pour réaliser ces films, on ne peut pas utiliser le procédé de spin-coating comme dans le cas des films de PMMA. En effet, les épaisseurs obtenues en dissolvant le verre de base dans des solvants (éthanol, dichlorométhane, chloroforme) sont très faibles, entre 10 et 50 nm tels que mesurés au profilomètre mécanique (profilomètre KLA tencor). L'épaisseur est jugée trop faible pour s'affranchir totalement des effets de surface, l'épaisseur des films est de plus très hétérogène. Ces films sont beaucoup plus fins que ceux obtenues par Bennani et al. [123] (400 nm), le procédé et le solvant (dichlorométhane) étant pourtant le même que le nôtre.

Cependant la méthode de dépôt que nous avons utilisée et qui est décrite plus haut permet tout de même d'obtenir des films satisfaisants en terme d'épaisseur. L'épaisseur des films obtenus est de l'ordre de quelques micromètres. Puisque le film est recouvert par une lamelle de verre, on ne peut pas utiliser le profilomètre mécanique. On utilise plutôt une mesure de l'absorbance optique du film, qui permet d'extraire l'épaisseur du film à partir de la loi de Beer-Lambert. On connaît en effet la concentration volumique en molécules dans le film (à partir de la concentration massique 2% et d'une estimation de la densité du verre de base comprise entre 1100 et 1400 g·L<sup>-1</sup>), et le spectre d'absorption de la molécule d'azo-verre en solution dans l'éthanol. Ce dernier peut cependant être légèrement différent dans une matrice vitreuse, comme nous l'avions montré pour le DO3 en solution et dans du PMMA (figure A.4 page XIII). On peut cependant en tirer une estimation de l'épaisseur de l'échantillon grâce à l'équation :

$$e = \frac{A}{C \epsilon} \quad (3.1)$$

avec  $e$  l'épaisseur en cm,  $A$  l'absorbance du film (en logarithme décimal),  $C$  la concentration en mol/L et  $\epsilon$  l'absorption de la molécule d'azo-verre L/mol/cm. On utilise la partie lecture du montage d'orientation décrit en Annexe A, avec une lampe Deutérium-Halogène pour la lumière sonde. On obtient une épaisseur calculée quasi constante en fonction de la longueur d'onde de mesure de l'absorbance, comprise entre 1,45 et 1,75  $\mu\text{m}$ . L'absorbance maximale du film est de 0,7 à 370 nm, et vaut 0,43 à 405 nm, la longueur d'onde de lecture utilisée dans la suite de ce chapitre.

### 3.1.3 Caractérisations

#### 3.1.3.1 Verre de base

Le verre de base est tout d'abord caractérisé par résonance magnétique nucléaire (RMN), calorimétrie différentielle (DSC), analyse thermogravimétrique (ATG) et spectroscopie d'absorption UV/Visible.

### Caractérisation par DSC

Pour la DSC, nous avons utilisé un calorimètre différentiel à balayage TA Instruments Q100(V9.9 Build 303). Cet appareil permet de mesurer le flux de chaleur transféré ou reçu d'un échantillon en fonction de sa température, lorsqu'une rampe de température est imposée de l'extérieur (par des éléments chauffants ou par un système de refroidissement utilisant de l'azote liquide). La donnée de flux récupérée est la différence de flux mesurée entre l'échantillon contenu dans une capsule d'aluminium et une autre capsule témoin vide. La valeur de la rampe de température imposée et les données de flux de chaleur entrant ou sortant permettent de déduire la capacité calorifique de l'échantillon, dont on connaît précisément la masse. Des échantillons de poudre de masse comprise entre 5 et 10 mg ont d'abord été déposés dans une capsule d'aluminium, pesés puis compressés. La capsule a ensuite été placée dans le calorimètre. Des échantillons en poudre issus de deux synthèses différentes du verre précurseur ont été utilisés. Nous avons mesuré la réponse à plusieurs cycles de chauffage puis refroidissement enchaînés sans retirer les poudres de leur emplacement. Les deux échantillons issus des deux synthèses ont subi le même programme de chauffage refroidissement : ils ont d'abord été chauffés de la température ambiante jusqu'à 200 °C (au-dessus des températures de transition vitreuse documentées dans la littérature [134]), refroidis jusqu'à 0 °C, chauffés jusqu'à 200 °C puis refroidis jusqu'à 0 °C. L'échantillon issu de la 1ère et de la 2ème synthèse ont respectivement subi des rampes de température de 10 et 5 °C/minute. Les données de flux de chaleur différentiels ont été converties en normalisant par la rampe de température et la masse des échantillons, afin de donner une capacité calorifique effective des échantillons, prenant en compte les enthalpies de fusion, cristallisation, transition vitreuse... Cette énergie échangée par l'échantillon par °C et par g de poudre est représentée en figure 3.3. La première phase du programme de calorimétrie choisi permet de faire fondre la poudre obtenue à la fin de la synthèse. 4 zones correspondant à 4 enthalpies de transition ont été identifiées dans cette première phase, durant laquelle l'histoire thermique de l'échantillon est de première importance. Les deux synthèses ont été effectuées dans des conditions différentes d'homogénéisation de la solution réactive ce qui pourrait être à l'origine des différences lors de cette première phase.

Lors du premier chauffage, qui s'effectue à partir de la température ambiante, on repère plusieurs zones de température où l'échantillon absorbe plus de chaleur. L'origine de la première zone d'absorption de chaleur entre 50 et 60 °C, visible pour le premier échantillon (en bleu sur la figure 3.3) mais pas le second, n'est pas connue. La deuxième zone correspond à la transition de l'état vitreux à l'état liquide, dont le début est situé entre 90 et 95 °C. La troisième zone correspond à l'évaporation de l'acide acétique, solvant utilisé pour la précipitation finale du verre précurseur à la fin de la synthèse (Température d'ébullition=117,8 °C [135]). Cette évaporation n'a pas été observée par ATG, qui a été effectuée plus tard après séchage sous vide de la poudre. La dernière zone d'enthalpie positive pourrait correspondre à la fusion des cristaux présents dans l'échantillon, de température de fusion comprise entre 130 et 135 °C.

Passé ce premier chauffage, les deux échantillons se comportent de la même façon, avec exclusivement une transition vitreuse lors de la phase de refroidissement, et un passage à l'état liquide dans l'autre sens. La température à laquelle la transition de phase s'enclenche est proche dans les deux cas (5 °C d'écart). Chaque échantillon a été refroidi deux fois, et les deux phases de refroidissement se superposent parfaitement. La température de transition vitreuse de notre verre précurseur, définie ici comme la

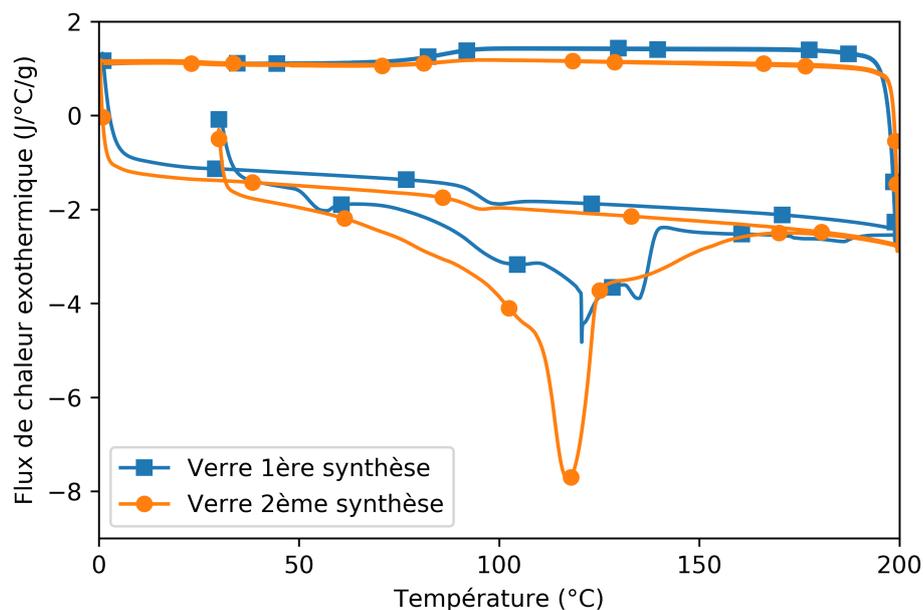


FIGURE 3.3 – Résultats de la DSC du verre de base, pour deux échantillons issus de synthèse différentes. Le début du premier cycle se fait à température ambiante, on repère la transition vitreuse autour de 90°C.

température pour laquelle l'enthalpie de transition de phase commence à être visible, est mesurée comme étant comprise entre 90 et 95 °C (entre 363 et 368K), comparable à ce qui est documenté dans la littérature (94 °C dans [121]).

Le produit est également très stable contre la cristallisation. Nous l'avons vérifié en stabilisant la température de l'échantillon surfondu à 105 °C (378 K) pendant 75 minutes, à une température située entre la température de transition vitreuse et la température de cristallisation. Cette mesure a été réitérée en stabilisant cette fois la température de l'échantillon à 115 °C (388 K). Dans les deux cas aucune recristallisation n'a été observée, car aucun pic de fusion des éventuels cristaux formés n'a été mesuré. Cela est visible en figure 3.4.

### Caractérisation par ATG

L'analyse thermogravimétrique est une technique d'analyse qui permet de connaître la température à partir de laquelle le verre organique commence à se décomposer spontanément. Cette technique consiste à chauffer un échantillon en poudre du verre le long d'une rampe de température, et à le peser en continu afin de détecter les pertes de masses dues à la fuite de gaz, produits de la dégradation. La poudre est maintenue en contact avec du diazote gazeux ou du dioxygène pendant la mesure. Nous avons chauffé notre échantillon jusqu'à 1000 °C à une vitesse de 10 °C par minute. L'instrument utilisé est un TGA Q50 (V20.10 Build 36). Les résultats sont présentés en figure 3.5.

La première perte de masse survient entre 72 et 95 °C, et pourrait être due à l'évaporation d'une impureté ou d'un reste de solvant de la synthèse resté dans la poudre. La dégradation du verre précurseur survient à partir de 200 °C (473K) dans du dioxygène pur. On peut s'attendre à ce que cette température soit plus grande dans l'air. Nous allons utiliser cette molécule à des températures inférieures à 400 K, donc sans craindre de dégradation.

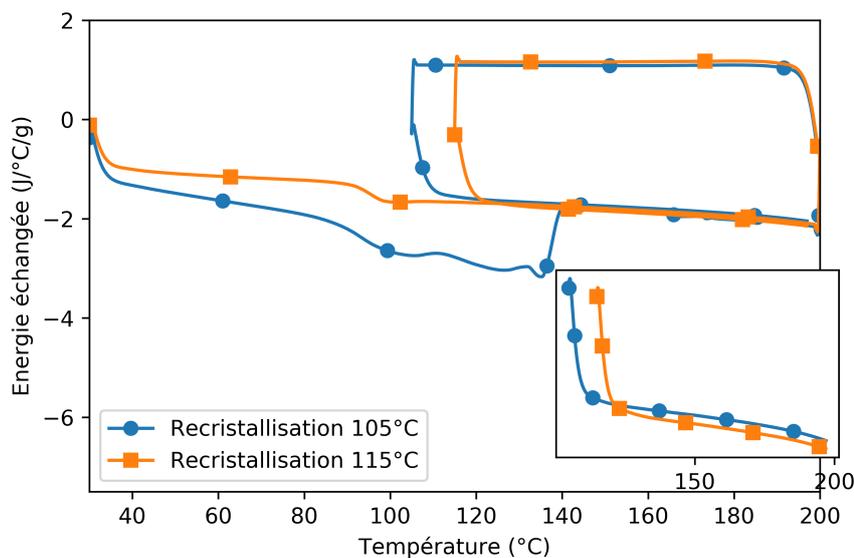


FIGURE 3.4 – Mesure DSC avant et après une stabilisation du verre à 105°C et 115°C pendant 75 minutes. La figure insérée dans cette figure montre la première montée en température après la stabilisation, qui ne présente aucun signe de fusion de cristaux. On n’observe aucune trace de fusion de cristaux.

### Caractérisation par spectroscopie UV/Visible

La grandeur qui a été mesurée pour caractériser l’absorption du verre est le coefficient d’extinction molaire, qui est la section efficace d’extinction (diffusion plus absorption de la lumière) par moles de molécules. L’appareil de spectroscopie UV-visible utilisé pour cette mesure est un UV 2450 de Shimadzu. Le verre a été dissous dans de l’éthanol pur (VWR Chemicals). La loi de Beer-Lambert est utilisée pour déduire le coefficient d’extinction molaire du verre, en soustrayant l’absorption de l’éthanol (voir équation A.1 page IV). Le résultat expérimental est présenté en figure 3.6.

On trouve une bande d’absorption centrée à 270nm, et une autre à 220nm. L’absorption commence à être importante en dessous de 340 nm. Pour une lame de ce verre d’une épaisseur de 10  $\mu\text{m}$ , l’intensité lumineuse est divisée par 10 entre l’entrée et la sortie à 331 nm.

### Conclusion des caractérisations

Les analyses conduites nous renseignent sur les conditions opératoires qui devront être choisies pour l’expérience finale. Tout d’abord, le verre précurseur devra être chauffé jusqu’à 150 °C environ pour se débarrasser des impuretés, solvants et pour faire fondre les éventuels cristaux. Ensuite, les expériences devront être conduites en dessous de 200 °C pour éviter la dégradation du verre. La capacité du verre précurseur à former des matrices de verre stables a été vérifiée, et sa tenue à la cristallisation devrait être suffisante pour la durée des expériences à suivre. La température de transition vitreuse a été confirmée comme étant comprise entre 90 et 95 °C. Enfin, l’excitation optique à l’origine de l’orientation des composés azobenzène devra être faite au-dessus de 340 nm environ (suivant l’épaisseur de la lame de verre), car la matrice est opaque plus bas dans l’ultraviolet. La caractérisation par spectroscopie diélectrique sera présentée dans le chapitre 4.

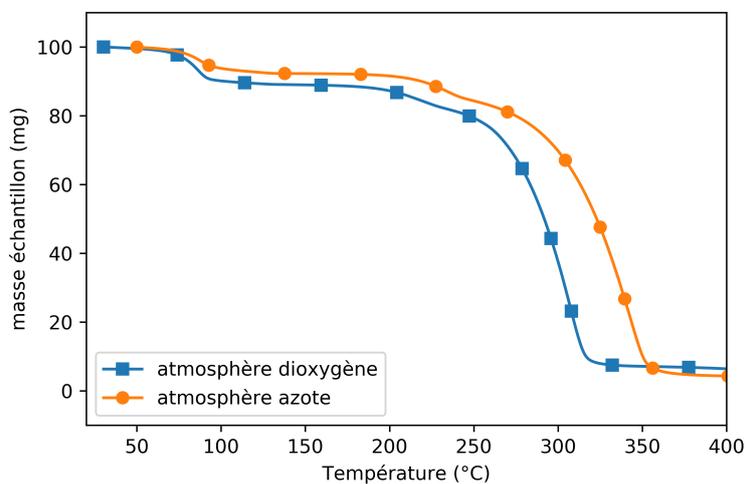


FIGURE 3.5 – Résultats de l'ATG du verre de base dans du dioxygène et dans du diazote. La dégradation du verre intervient à partir de 200 °C.

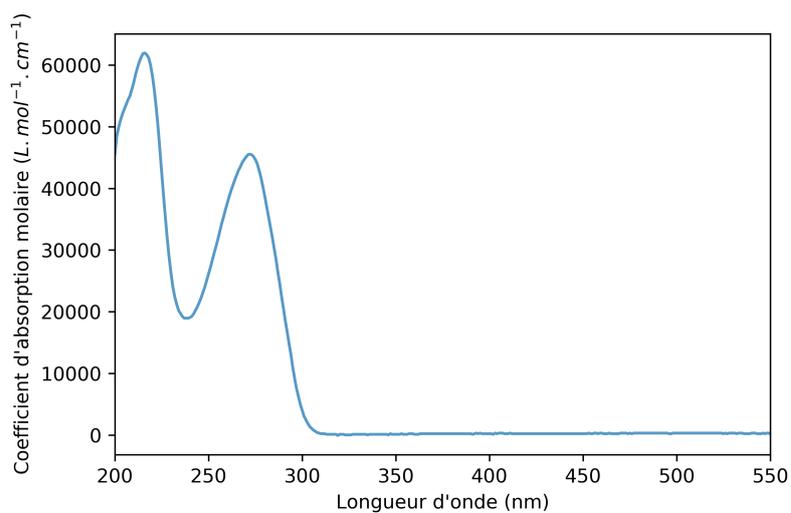


FIGURE 3.6 – Absorption UV/Visible du verre de base. On observe que celui-ci devient opaque en dessous de 340 nm.

### 3.1.3.2 Azo-verre

Pour la molécule d'azo-verre, l'analyse RMN montre que le produit est bien celui attendu.

La mesure d'ATG sur cette molécule a permis de s'assurer qu'elle ne se décompose pas aux températures de mesure de spectroscopie diélectrique. La température de décomposition de la molécule est supérieure à 225°C sous atmosphère de diazote (voir figure 3.7).

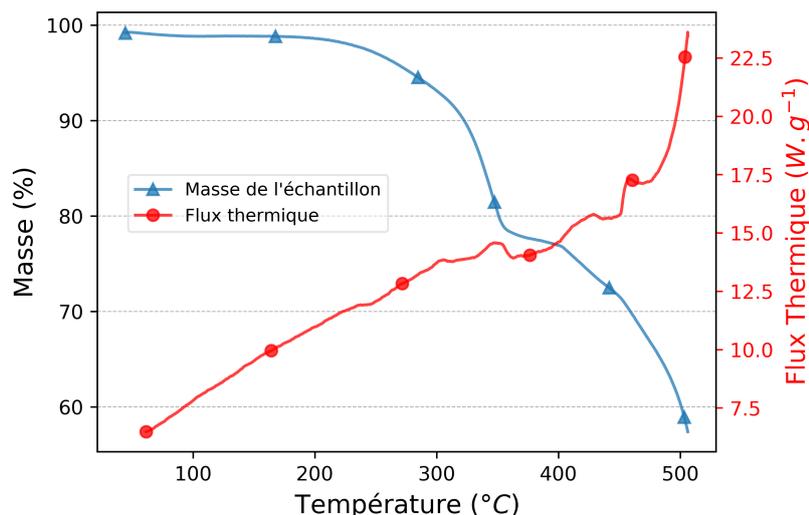


FIGURE 3.7 – Résultats de l'ATG d'un échantillon pur d'azo-verre sous atmosphère de diazote. La décomposition partielle de la molécule n'intervient pas avant 225°C au moins. La perte de masse faible à cette température pourrait également être une évaporation d'un solvant ou d'une impureté.

Les propriétés d'absorption optique de cette molécule seront présentées en section 3.2.

Nous avons donc réussi à synthétiser un verre très stable contre la cristallisation à partir de la structure proposée par Lebel et coauteurs, dont les caractéristiques sont adaptées à la suite. Nous avons de plus synthétisé sa version greffée avec de l'azobenzène. Nous allons illuminer ces films minces vitreux et optiquement actifs avec le montage optique du chapitre 2, dans le but d'orienter les fragments d'azobenzène et de caractériser finement les effets de l'illumination.

### 3.1.4 Montage expérimental

Le montage expérimental est basé sur celui utilisé pour les films de DR1/PMMA du chapitre précédent (voir annexe A.1.2 page IV). On souhaite cependant contrôler la température des échantillons de verre de base/azo-verre à partir de la température ambiante jusqu'à 400 K environ, 30 K au-dessus de la température de transition vitreuse (370 K).

Pour cela, nous avons utilisé une plaque chauffante régulée, présentée en annexe A.1.3 page VII.

Dans ce chapitre, nous nous sommes concentrés sur l'effet d'une illumination polarisée linéairement. En effet, c'est la configuration la plus efficace en terme d'orientation

d'après les tests effectués sur le DR1/PMMA (section 2.4.5 page 72). De plus, l'orientation induite par une lumière polarisée linéairement, selon un plan, se diagnostique plus facilement expérimentalement, par rapport au cas d'une illumination non polarisée. Dans ce dernier cas, pour prouver la présence de l'orientation il faudrait se placer dans la configuration où les faisceaux pompe et sonde ne sont pas parallèles (voir section 2.3.1.2 page 47), ce qui est plus difficile à réaliser expérimentalement avec la présence de la plaque chauffante sous l'échantillon.

Dans la configuration choisie, les faisceaux pompe et sonde sont parallèles et arrivent perpendiculairement à la surface du film, avec un faisceau pompe polarisé linéairement. Les deux faisceaux pompe et sonde sont réunis avec une lame semi réfléchissante. Avant d'entrer dans cette lame semi-réfléchissante, chacun des faisceaux est polarisé linéairement, les deux polarisations pouvant être parallèles ou perpendiculaires l'une par rapport à l'autre. Le faisceau pompe peut être lui-même constitué de deux faisceaux pompes réunis à l'aide d'une autre lame semi-réfléchissante. Cela permet de pouvoir orienter les molécules d'azo-verre avec deux lumières de longueurs d'onde différentes.

Cependant, la puissance d'illumination est limitée dans la configuration de pompe à deux faisceaux, car les deux faisceaux pompes traversent deux lames semi réfléchissantes et un polariseur avant d'atteindre l'échantillon. Dans le cas de l'illumination à 450 nm et 365 nm, les puissances sont de  $6 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  et  $10 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  respectivement au niveau de l'échantillon. Pour maximiser cette puissance, l'échantillon et sa platine de chauffage sont rapprochés au maximum des LED pompes. En effet, la collimation des faisceaux LED n'est pas parfaite, le demi-angle de divergence des faisceaux pompes est de l'ordre  $2^\circ$ .

Afin de maximiser la puissance des faisceaux UV, les lentilles de collimation ont été remplacées par des lentilles en silice fondue. De plus, si on utilise un seul faisceau pompe, on peut enlever la lame semi réfléchissante qui fusionne les deux faisceaux pompe et la puissance est alors environ doublée.

Le faisceau sonde peut facilement perturber les échantillons verre de base/azo-verre en provoquant la création d'isomères cis même à des très faibles puissances. Lorsqu'on utilise une LED à 405 nm à puissance minimale avec en plus une densité optique correspondant à une division de l'intensité optique par 100 ( $\text{DO}=2$ ), la perturbation est imperceptible. C'est cette configuration de la sonde qui a été choisie.

### Mesure de la ligne de base

Les expériences correspondant aux premiers résultats décrits dans les figures 3.12 3.13 et 3.14 ont été réalisées telles que décrit en annexe A.1.4.1 page VIII. Pour chaque expérience, on mesure la transmission d'un substrat vierge qui constitue la référence pour le calcul de l'absorption optique par le film.

Or démonter l'échantillon d'azo-verre a deux inconvénients majeurs :

- on ne peut pas éviter qu'il se thermalise très vite à 300K. Le film se fissure alors en refroidissant, ce qui risque d'endommager l'électrode utile pour la spectroscopie diélectrique à son contact. Il y a donc un réel risque que l'échantillon ne soit pas comparable avant et après repassage à 300K au niveau des résultats de spectroscopie diélectrique.
- on n'a pas de contrôle fin sur le serrage mécanique de l'échantillon (qui est maintenu en position verticale sur la platine de chauffage). Ce serrage est directement

responsable de la résistance thermique de contact entre l'échantillon et la plaque chauffante. En conséquence la température réelle de l'échantillon n'est pas reliée de la même façon à celle de la plaque chaude avant et après un démontage. Cela peut entraîner des décalages allant jusqu'à 1.5K, qui doivent être compensés à chaque fois par réétalonnage à partir des données de spectroscopie diélectrique.

La suite des expériences ayant été faite en mesurant à la fois l'absorption optique des échantillons et sa réponse diélectrique, nous avons décidé de laisser un échantillon en place pour toutes les expériences suivantes. Nous avons vérifié que les résultats sont bien reproductibles pour deux illuminations consécutives, la deuxième ayant été effectuée après la relaxation complète du film. La référence de la lame de verre n'est donc plus mesurée. Or l'intensité de la lumière sonde varie dans le temps, au cours d'une expérience ainsi que sur le long terme au cours de son utilisation. On doit donc renormaliser les résultats d'optique pour pouvoir les comparer tous entre eux. Les détails sont présentés en annexe A.1.5 page X.

## 3.2 Photochimie de l'azo-verre

On étudie ici certaines caractéristiques photo-chimiques de la molécule d'azo-verre, afin de savoir comment l'illuminer pour optimiser son orientation.

### 3.2.1 Absorption optique

#### Spectres des isomères trans et cis purs

La première information, la plus importante, concerne l'absorption optique de l'azo-verre dans l'UV-Visible. Ceci a été mesurée par spectroscopie d'absorption UV-Visible. La molécule est pour cela placée en solution dans de l'éthanol, à une concentration de  $1,20 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Le spectre d'absorption de la solution obtenue, mesuré 30 minutes après réalisation de la solution est présenté en figure 3.8 (courbe appelée "lumière du jour"). La solution était exposée à la lumière du jour avant la mesure.

La molécule possède une bande d'absorption large centrée à 375 nm, qui semble être due à une transition  $\pi$  vers  $\pi^*$  de l'isomère trans. Cette bande d'absorption est complétée par un coude du côté des grandes longueurs d'onde, autour de 450 nm, qui ressemble à une transition  $n$  vers  $\pi^*$ .

Il est possible de mesurer le spectre d'absorption de l'isomère cis de la molécule, en utilisant le montage décrit en section A.3 page XVII (figure 3.8). On illumine pour cela la molécule avec une lumière dont la longueur d'onde est placée près du maximum d'absorption de l'isomère trans, en espérant que suffisamment d'isomères cis sont produits, puis on mesure le spectre de la solution juste après l'illumination. Le temps d'illumination est choisi de manière à ce que l'état photostationnaire soit atteint, lorsque le spectre d'absorption ne varie plus (les courbes correspondant à l'illumination à 385 nm pendant 20 et 40 minutes sur la figure 3.8 sont superposées).

On note que les illuminations à 365 et 385 nm sont efficaces pour produire des isomères cis, tandis que l'illumination à 450 nm n'en crée pas. L'illumination à 385 nm est plus efficace qu'à 365 nm pour la création d'isomères cis, et on obtient après 20 minutes ou 40 minutes d'illumination une solution dont la fraction en isomères cis est très grande (les deux courbes sont superposées sur la figure). En effet, les bandes d'absorption obtenues sont très différentes de celle de la solution initiale, avec un minimum

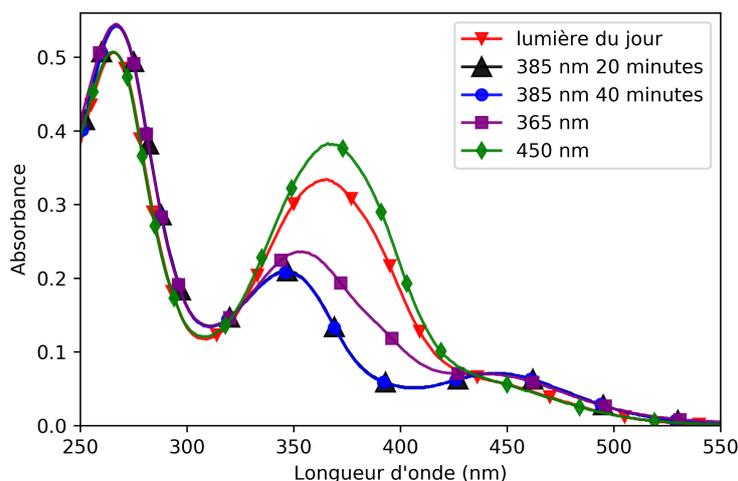


FIGURE 3.8 – Absorption optique d’une solution d’azo-verre dans de l’éthanol, à  $1,47 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , après illumination par de la lumière LED non polarisée et collimatée. L’intensité des faisceaux est de  $15 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $18 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  et  $30 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  pour les faisceaux à 365, 385 et 450 nm respectivement. Le temps d’illumination est de 30 minutes sauf à 385 nm. Les deux courbes à 385 nm sont superposées.

d’absorption autour de 400 nm, une longueur d’onde où les isomères trans (majoritaires dans la solution initiale) absorbent beaucoup.

La solution initiale semble contenir une petite proportion d’isomères cis. En effet, l’absorption de cette solution initiale dans la bande principale d’absorption des isomères trans (autour de 375 nm) est plus faible que lorsque la solution vient d’être soumise à une illumination à 450 nm. L’illumination à 450 nm est idéale pour faire retourner tous les isomères cis dans l’état trans, car elle est centrée sur une zone où les isomères cis absorbent, alors que les isomères trans absorbent beaucoup moins qu’à 385 nm. On peut donc supposer que suite à l’illumination à 450 nm, on supprime la faible proportion d’isomères cis présente dans la solution initiale. Cette fraction d’isomères cis a peut-être été produite par la lumière du jour ambiante, ou du fait d’un équilibre à température ambiante entre les deux isomères qui ne soit pas à 100% favorable aux isomères trans.

Pour la suite, on a supposé que les spectres d’absorption purs des isomères cis et trans sont les spectres obtenus après illumination à 385 nm et 450 nm respectivement.

### Bandes d’absorption des deux isomères

A partir de la figure 3.8, on déduit la position des bandes correspondant aux transitions  $n$  vers  $\pi^*$  et  $\pi$  vers  $\pi^*$ , les deux principales bandes d’absorption de l’azobenzène dans le visible et le proche ultraviolet. On se base pour cela sur les connaissances de la littérature sur la molécule d’azobenzène simple, en supposant que ces bandes sont simplement déplacées dans notre molécule d’azo-verre.

Pour l’isomère trans, la transition  $\pi$  vers  $\pi^*$  semble être liée à la bande d’absorption entre 330 et 400 nm, et la  $n$  vers  $\pi^*$  vers 425 nm. Pour l’isomère cis, la transition  $\pi$  vers  $\pi^*$  est provoquée entre 310 et 370 nm, et la  $n$  vers  $\pi^*$  entre 415 et 475 nm.

La production d’isomères cis par voie optique est très simple. Cela a été vérifié avec

une lumière à 365 et 385 nm sur les films vitreux. L'absorbance du film est rapidement et fortement modifiée même avec des puissances faibles de l'ordre de  $5 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

Le retour des isomères cis vers les isomères trans est lui possible de plusieurs manières : par isomérisation thermique, ou par isomérisation photo-induite.

### 3.2.2 Retour thermique

Les isomères cis relaxent spontanément vers l'état trans, ce phénomène peut être utilisé pour faciliter l'orientation. Dans le cas du DR1 dans le PMMA à température ambiante, le temps caractéristique de ce processus est de l'ordre de quelques dizaines de secondes (voir figure 2.16 page 65).

L'isomère cis de l'azo-verre est lui beaucoup plus stable. La figure 3.9 montre des spectres d'absorption d'une solution préalablement illuminée avec une lumière à 385 nm à  $18 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ . La relaxation est très lente, le temps de retour vers l'état cis est supérieur à 10 heures.

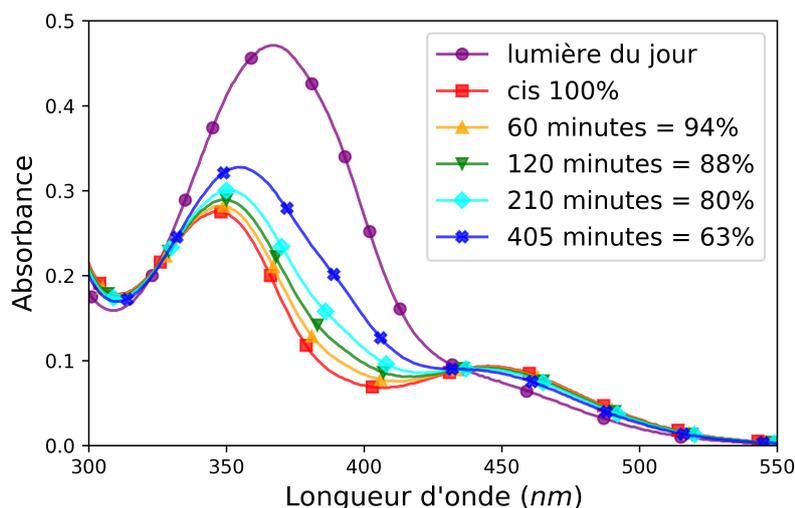


FIGURE 3.9 – Relaxation de l'absorbance d'une solution d'azo-verre dans de l'éthanol, suite à une illumination à 385 nm de puissance  $18 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ . La relaxation est le signe de l'isomérisation thermique des isomères cis.

### 3.2.3 Retour accéléré chimiquement

Le processus d'isomérisation thermique peut-être accéléré si un groupe nitro est ajouté sur la fonction azobenzène. En effet, la fonction azobenzène subirait dans ce cas l'effet "push-pull". Cet effet bien documenté dans la littérature [52] déstabilise l'isomère cis et accélère sa relaxation thermique vers l'isomère trans.

Une autre version de cette molécule optiquement active a donc été synthétisée au laboratoire par Christophe Fajolles et Léa Marichez, en utilisant du disperse orange 3 (DO3) à la place de l'amino-azobenzène (voir figure 1.17 page 27). Le nom complet de la molécule est 2-mexylamino-4-méthylamino-6-(4-nitrophenylazoaniliny)-1,3,5-triazine, et est appelée DO3-verre dans la suite. La synthèse s'effectue de la même manière que pour l'azo-verre, à partir de l'intermédiaire de synthèse commun au verre de base et à l'azo-verre. Le produit est également purifié de la même façon.

On recherche les spectres des isomères trans et cis purs de la même façon que pour l'azo-verre, en étudiant les états photostationnaires de cette molécule en solution pour diverses longueurs d'onde d'illumination. L'absorbance de ces différents états photostationnaires est présentée en figure 3.10.

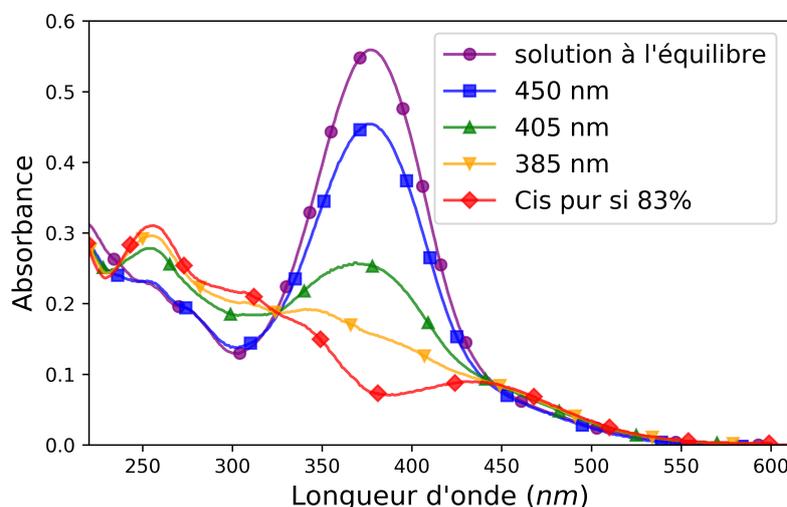


FIGURE 3.10 – Spectres d’absorbance d’une solution de DO3-verre dans de l’éthanol, à l’état photo-stationnaire pendant différentes illuminations à 450, 405 et 385 nm. La solution est supposée à l’équilibre (100% de trans) après 2h30 dans le noir à température ambiante. On tire de l’état photostationnaire à 385 nm un spectre d’absorbance du cis pur en supposant que la population de cis y est de 83%.

Le spectre de la solution à l’équilibre est supposé être celui du trans pur. L’état photostationnaire à 385 nm ne semble pas contenir 100% de cis, car il semble toujours contenir la bande d’absorption maximale du trans à 380 nm. A partir du spectre d’absorption du trans pur, on peut tirer de l’état photo-stationnaire à 385 nm un spectre d’absorption des isomères cis en faisant l’hypothèse d’une fraction de cis dans cet état. Si on suppose que cette fraction est de l’ordre de 83%, on obtient le spectre de cis pur présenté en figure 3.10. Ce spectre est crédible car assez proche qualitativement de celui du cis-azo-verre. On note cependant que la bande centrée en 320- 330 nm a une forme différente au niveau du point isobestique à 320 nm.

La relaxation des isomères cis-DO3-verre est présentée en figure 3.11.

L’ajustement d’une exponentielle simple sur les données fournit un temps caractéristique de relaxation de 756s, soit plus de 12 minutes. Les isomères cis ont tous disparu au bout de presque une heure. La relaxation est comme prévu plus rapide que pour le cis-azo-verre, elle reste cependant considérablement plus lente que celle du DR1 dans le PMMA, et le passage de l’éthanol liquide au verre de base vitreux va probablement allonger encore plus ce temps.

De plus, l’état photo-stationnaire à 450 nm n’est plus composé à 100% d’isomères trans comme pour l’azo-verre. Pour cette molécule, l’illumination à 450 nm n’est plus assez efficace pour permettre un retour complet de tous les isomères cis vers l’état trans. Pour cette raison, nous avons décidé d’utiliser plutôt la molécule d’azo-verre dans la suite. Nous voulons éviter au maximum que les isomères cis ne nous cachent le dichroïsme induit par la lumière. Il serait intéressant de faire les mêmes tests avec la molécule de DO3-verre par la suite.

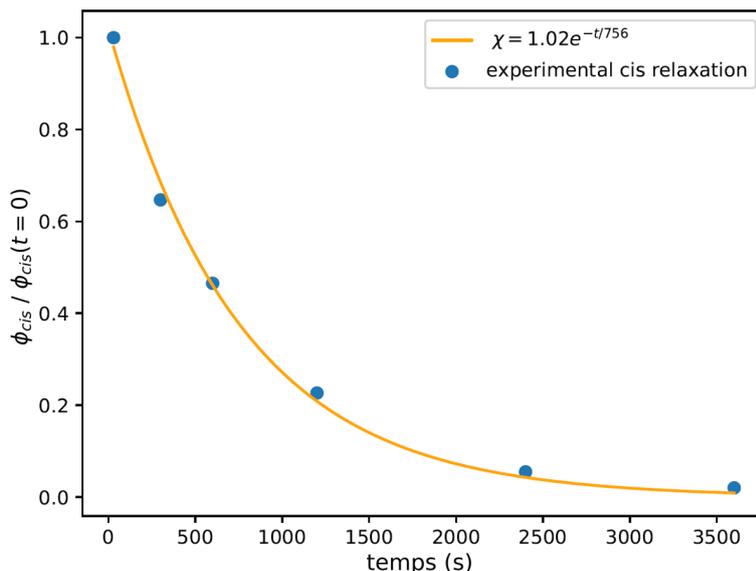


FIGURE 3.11 – Relaxation de la population d’isomères cis  $\phi_{cis}$  créés par une illumination à 385 nm, en fonction du temps depuis l’extinction de l’illumination. Les points sont calculés à partir des mesures d’absorbance. On ajuste sur ces données une exponentielle simple.

### 3.2.4 Retour accéléré optiquement

A partir du spectre d’absorption des deux isomères cis et trans de l’azo-verre (figure 3.8 page 93) et des états photo-stationnaires en solution, on peut s’attendre à ce qu’une illumination à 365 nm accompagnée d’une autre à 450 nm permette d’orienter la molécule, en provoquant des isomérisations cycliques entre les deux isomères. La première illumination permet de passer du trans au cis, et la deuxième du cis au trans.

Il est également possible que l’illumination à 365 nm puisse orienter seule les molécules d’azo-verre. Cette longueur d’onde est en effet située sur une bande d’absorption de chacun des deux isomères. Sous illumination à 365 nm dans une solution liquide, la molécule est à 69% sous forme de cis. Cela signifie que des aller-retours ont bien lieu entre les deux isomères. Cet état photostationnaire peut être modifié lorsque la molécule est dissoute dans les films de verre de base. En effet les bandes d’absorption optiques peuvent être décalées comme cela a été le cas avec le DR1 dans le PMMA.

Pour la suite, nous allons donc adapter l’illumination à notre molécule d’azo-verre, en l’illuminant soit à 365 nm et 450 nm en même temps, soit à 365 nm seulement. On espère avec l’une de ces deux illuminations maximiser le taux d’isomérisations par seconde de nos molécules, et induire de l’orientation dans les films.

## 3.3 Résultats

### 3.3.1 Traitement

Les données d’absorbance optique des films à 405 nm permettent de quantifier l’orientation de l’azo-verre induite par l’illumination, ainsi que la présence d’isomères cis de la molécule d’azo-verre. Pour cela, on utilise l’équation 2.23 page 61 :

$$\frac{1-T}{1-T_{\text{iso}}} = 1 + \left( \frac{K_c}{K_T} - 1 \right) \phi_C + \frac{1}{2} \left( \left\langle \frac{n_T(\vec{k})}{n_{\text{tot}}} \middle| 2, 0 \right\rangle^\dagger + \frac{K_C}{K_T} \left\langle \frac{n_C(\vec{k})}{n_{\text{tot}}} \middle| 2, 0 \right\rangle^\dagger \right) \left\langle \frac{L}{I_0} \middle| 2, 0 \right\rangle^\dagger \quad (3.2)$$

avec :

$$\left\langle \frac{n}{n_{\text{tot}}} \middle| 2, 0 \right\rangle^\dagger = \int \frac{n(\vec{k})}{n_{\text{tot}}} (3(\vec{k} \cdot \vec{p}_0)^2 - 1) d\vec{k}. \quad (3.3)$$

On a noté ici  $T = \frac{I_t}{I_0}$  avec  $I_t$  l'intensité lumineuse transmise par le film et  $I_0$  l'intensité mesurée sans film. L'indice iso désigne le cas d'un film isotrope avant illumination.  $\frac{K_C}{K_T}$  désigne le rapport des absorptions des deux isomères cis et trans à 405 nm.  $\phi_C$  est la fraction d'isomères cis.  $n_{T/C}(\vec{k}) = \phi_{T/C} \mathcal{O}_{T/C}(\vec{k})$  est la distribution d'orientation des molécules de trans/cis-azobenzène multipliée par la fraction de trans/cis.  $L(\vec{q})$  est la distribution de la polarisation de la sonde dans son plan de polarisation.

Dans ce chapitre et le suivant, la lumière pompe est polarisée linéairement. Concrètement, pour connaître l'orientation dans un film due à une illumination de longueur d'onde, puissance et durée donnée, on mesure l'absorbance du film dans deux expériences différentes : celles pour lesquelles la lumière sonde est polarisée parallèlement et perpendiculairement à la polarisation du faisceau pompe.

Les données d'absorption dans ces deux configurations de sonde sont combinées en suivant la méthode décrite en section 2.4.2.1 page 62. On obtient ainsi deux quantités intéressantes :  $\phi_C$ , ainsi que la somme des contributions dues à l'orientation des deux isomères cis et trans :

$$\left\langle \frac{n_T(\vec{k})}{n_{\text{tot}}} \middle| 2, 0 \right\rangle^\dagger + \frac{K_C}{K_T} \left\langle \frac{n_C(\vec{k})}{n_{\text{tot}}} \middle| 2, 0 \right\rangle^\dagger. \quad (3.4)$$

Cette somme est simplifiée en négligeant le terme dû à l'orientation des isomères cis. Cette approximation est examinée plus bas. On obtient ainsi :

$$\langle \mathcal{O}_T | 2, 0 \rangle^\dagger = \frac{1}{\phi_T} \left\langle \frac{n_T(\vec{k})}{n_{\text{tot}}} \middle| 2, 0 \right\rangle^\dagger. \quad (3.5)$$

### Terme d'orientation des isomères cis

Pour le DR1 dans le PMMA, nous avons fait l'approximation raisonnable selon laquelle le terme dû à l'orientation des isomères cis est négligeable devant celui dû à l'orientation des isomères trans :

$$\frac{K_C}{K_T} \left\langle \frac{n_C(\vec{k})}{n_{\text{tot}}} \middle| 2, 0 \right\rangle^\dagger \ll \left\langle \frac{n_T(\vec{k})}{n_{\text{tot}}} \middle| 2, 0 \right\rangle^\dagger. \quad (3.6)$$

Si on peut faire cette approximation pour l'azo-verre, le traitement des données d'absorption du film décrit en section 2.4.2.1 fournit directement le paramètre d'orientation des isomères trans  $1/\phi_T \left\langle \frac{n_T(\vec{k})}{n_{\text{tot}}} \middle| 2, 0 \right\rangle^\dagger$ .

La situation est en fait moins favorable dans le cas de l'azo-verre au sujet de cette approximation simplificatrice. En effet, le ratio  $\frac{K_C}{K_T}$  est plus grand, comme on peut le voir en figure 3.8. Il vaut en solution  $\frac{0,052}{0,177} = 0,29$  à 405 nm, par rapport à 0,072

pour le DR1 à 445 nm. La fraction d'isomères cis peut être plus grande que pour le DR1 illuminé à 450 nm suivant les conditions expérimentales, à basse température par exemple. Cette fraction peut être calculée même sans négliger l'orientation des isomères cis, en utilisant la méthode de la section 2.4.2.1. On trouve qu'elle est supérieure à 20% juste après avoir coupé l'illumination pour l'illumination à 365 nm, par rapport à 10 à 12% pour le DR1.

On a donc :

$$\begin{cases} \left\langle \frac{n_T(\vec{k})}{n_{\text{tot}}} \middle| 2, 0 \right\rangle^\dagger & \approx 0,80 \langle \mathcal{O}_T | 2, 0 \rangle^\dagger \\ \frac{K_C}{K_T} \left\langle \frac{n_C(\vec{k})}{n_{\text{tot}}} \middle| 2, 0 \right\rangle^\dagger & \approx 0,06 \langle \mathcal{O}_C | 2, 0 \rangle^\dagger . \end{cases} \quad (3.7)$$

On voit donc que l'approximation est moins justifiée que pour le DR1. Si l'orientation des isomères cis est du même ordre de grandeur que celle des isomères trans, ce qui paraît le plus probable, on peut tout de même négliger le terme d'orientation des isomères cis.

Si l'approximation n'est pas valable, alors il faut modifier la méthode de traitement de la section 2.4.2.1. Les équations 2.27 et 2.28 en page 63 sont encore valables. Par contre, l'équation 2.29 doit être modifiée de la manière suivante (on ne divise plus par  $\phi_T$ ) :

$$\left\langle \frac{n_T(\vec{k})}{n_{\text{tot}}} \middle| 2, 0 \right\rangle^\dagger + \frac{K_C}{K_T} \left\langle \frac{n_C(\vec{k})}{n_{\text{tot}}} \middle| 2, 0 \right\rangle^\dagger = \left( 2 \frac{D_1 - D_2}{p_1 - p_2} \right). \quad (3.8)$$

On peut donc utiliser ce qui a été appris dans le chapitre 2 pour, à partir des données d'absorption optique, pouvoir caractériser l'effet de l'illumination sur les molécules d'azo-verre.

### 3.3.2 Résultats

On utilise le montage expérimental et le traitement décrit plus haut pour illuminer un film de verre de base avec 2% d'azo-verre.

#### Absorption optique des films

Nous avons tout d'abord réalisé une illumination nous permettant d'orienter les molécules d'azo-verre tout en limitant au maximum la fraction d'isomères cis, dans le but de visualiser l'orientation directement sur les courbes d'absorption optique, comme en figure 2.2 page 42. L'illumination choisie pour cela est une illumination à deux LEDs : à 365 nm  $10 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$  accompagnée d'une autre à 450 nm à  $6 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ , le tout pendant 8 minutes. L'illumination est ensuite suivie de 8 minutes d'illumination à 450 nm, dans le but de réduire au maximum la population d'isomères cis. L'absorption du film après une illumination à 362 K est reportée en figure 3.12. L'absorption du film est mesurée en continu à partir du moment où l'illumination est arrêtée, de la même manière que les expériences décrites dans le chapitre 2. Les résultats ont été mesurés pour les deux polarisations de la sonde possible, parallèlement ou perpendiculairement à la pompe.

Les deux courbes n'ont clairement pas les mêmes amplitudes, ce qui semble indiquer qu'il y a du dichroïsme dans le film. L'absorption d'une sonde polarisée perpendiculairement à la polarisation de la pompe, c'est à dire parallèlement au plan d'orientation, est

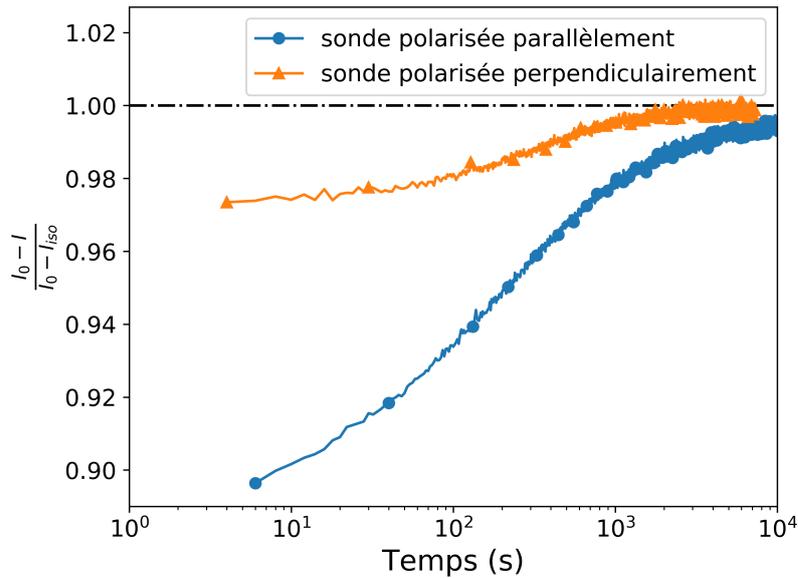


FIGURE 3.12 – Relaxation de l’absorption optique d’un film de verre de base + 2% d’azo-verre à 362 K, après illumination à 365 nm  $10 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  et à 450 nm à  $6 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  pendant 8 minutes, suivie d’une illumination de 8 minutes d’illumination à 450 nm jusqu’à  $t = 0$ . La polarisation de la sonde est parallèle ou perpendiculaire à la polarisation de la pompe. On n’observe pas de dichroïsme directement sur les courbes d’absorption.

plus grande que si la sonde est polarisée parallèlement à la polarisation de la pompe. Cela est compatible avec de l’orientation des molécules d’azo-verre. Néanmoins, on n’observe pas de dichroïsme aussi directement que dans le chapitre 2 (figure 3.12) sur les deux courbes d’absorption. En effet, l’absorption du film reste toujours plus basse après l’illumination qu’avant ( $\frac{1-T}{1-T_{\text{iso}}} < 1$ ), pour les deux polarisations de la sonde possibles. Nous verrons plus bas pourquoi le dichroïsme n’est pas aussi visible qu’avec le Disperse Red 1 dans le PMMA (figure 2.2 page 42).

L’orientation des molécules d’azo-verre peut cependant être extraite de ce type de données grâce au traitement décrit dans la section précédente.

### Résultats du traitement

Nous avons appliqué le traitement aux résultats d’expérience réalisées avec 3 illuminations différentes (365 nm à  $10 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  pendant 18 minutes, 365 nm + 450 nm à  $10 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  +  $6 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  respectivement pendant 18 minutes et l’illumination décrite précédemment), à diverses températures. Les résultats pour une illumination à 365 nm sont présentés en figures 3.13 et 3.14. Les résultats pour les autres illuminations seront inclus dans les figures récapitulatives 3.16.

On observe que les isomères cis et l’orientation relaxent avec des temps caractéristiques proches lorsque l’illumination est arrêtée. On peut ainsi expliquer le fait que le dichroïsme ait été difficile à discerner précédemment (figure 3.12). Cela est dû à la fois au fait que la fraction d’isomères cis est encore trop importante malgré l’illumination à 450 nm, et au fait que la relaxation des isomères cis se fait en même temps que la relaxation de l’orientation. Nous n’avons pas ces deux problèmes avec les films de DR1/PMMA.

### Forme de la relaxation

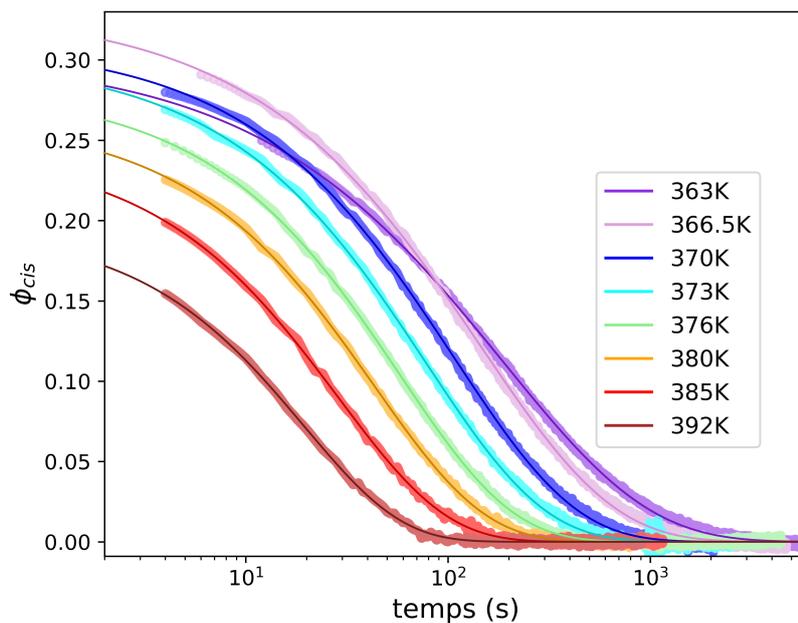


FIGURE 3.13 – Fraction d'isomères cis produite dans un film de verre de base/azo-verre pour différentes températures, en fonction du temps depuis l'extinction de l'illumination. On illumine à 365 nm à  $10 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  pendant 18 minutes. Pour chaque courbe deux expériences ont été combinées pour obtenir la fraction de cis. Les courbes foncées sont des fits en exponentielle étirée.

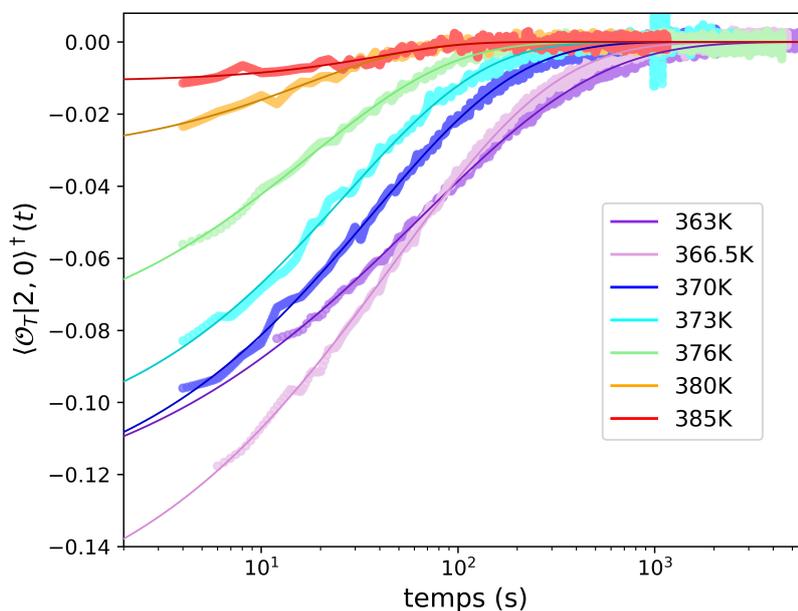


FIGURE 3.14 – Paramètre d'orientation (voir définition 2.4.2.2 page 64) des isomères trans induit dans un film de verre de base/azo-verre pour différentes températures, en fonction du temps depuis l'extinction de l'illumination. On illumine à 365 nm à  $10 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  pendant 18 minutes. Pour chaque courbe deux expériences ont été combinées. Les courbes foncées sont des fits en exponentielle étirée.  $T_g = 370 \text{ K}$ .

La relaxation des deux contributions à la baisse d'absorption photo-induite peut systématiquement être ajustée avec une exponentielle étirée :

$$\phi_{cis} \text{ et } \phi_o \propto e^{-(t/\tau)^\beta} . \quad (3.9)$$

Un exemple est montré en figure 3.15, pour une illumination à deux LED pendant 8 minutes suivie d’une illumination à 450 nm pendant 8 minutes, avec un film à 370 K. Les fits en exponentielle étirée ont également été ajoutés dans les figures 3.13 et 3.14. Cette relaxation en exponentielle étirée à la place d’une exponentielle simple est caractéristique de l’hétérogénéité de la dynamique dans le verre. Plus la température diminue, plus la relaxation s’éloigne d’une exponentielle simple. Cela sera étudié plus en détail en section 3.4.

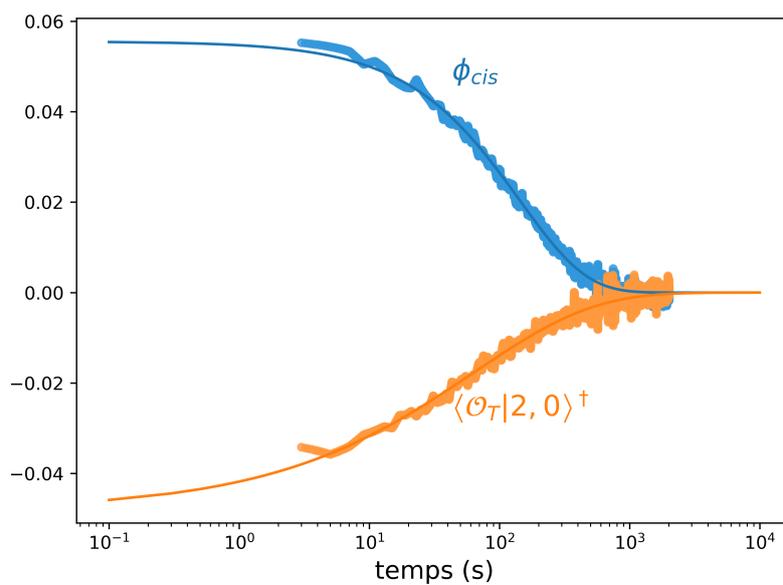


FIGURE 3.15 – Relaxation de la fraction d’isomères cis et du paramètre d’orientation dans un film de verre de base/azo-verre à 370 K après extinction de l’illumination. On illumine d’abord à 365 nm  $10 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  et à 450 nm à  $6 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  pendant 8 minutes, avant d’illuminer 8 minutes à 450 nm jusqu’à  $t = 0$ . Pour chaque courbe deux expériences ont été combinées.

On observe que les isomères cis sont environ deux fois plus rapides à disparaître que l’orientation (voir figure 3.18 et 3.19 pour les valeurs exactes, pages 108 et 109). Cette différence n’est pas aussi importante que dans le cas du DR1 dans le PMMA à température ambiante, étudié dans le chapitre 2, où les isomères cis relaxaient majoritairement en un temps de quelques 100 s alors que l’orientation n’était toujours pas relaxée après 5 000 s. Cela peut expliquer pourquoi aucun dichroïsme n’est observé dans les données d’absorption optique. En effet, les deux relaxations n’étant pas complètement séparées, le manque d’absorption dû aux isomères cis peut cacher à tout instant l’effet de l’orientation sur l’absorption.

Pour toutes les expériences que nous avons effectué à des températures et avec des illuminations différentes, les relaxations de ces deux grandeurs vérifient ce fit en exponentielle étirée. Ces ajustements permettent d’extrapoler la valeur de la fraction d’isomères cis et du paramètre d’ordre à  $t = 0$ , c’est à dire à l’état photostationnaire, à la fin de l’illumination.

### 3.3.3 Effets à l’état photostationnaire

#### Résultats

Les valeurs des fractions d’isomères cis et des paramètres d’ordre obtenus à l’état

photostationnaire pour les expériences réalisées sont présentés en figure 3.16.

On utilise dans cette figure le concept de fraction orientée, qui quantifie l'orientation. Si on imagine une situation dans laquelle une partie des molécules s'oriente parfaitement dans le plan d'orientation, et que le reste des molécules reste selon une distribution isotrope, cette fraction quantifie alors la fraction de molécules qui seraient parfaitement orientées. Cette fraction orientée est simplement égale à l'opposé du paramètre d'orientation mesuré :

$$\phi_o = -\langle \mathcal{O}_T | 2, 0 \rangle^\dagger = -\frac{1}{\phi_T} \left\langle \frac{n_T(\vec{k})}{n_{\text{tot}}} \middle| 2, 0 \right\rangle^\dagger$$

En effet,

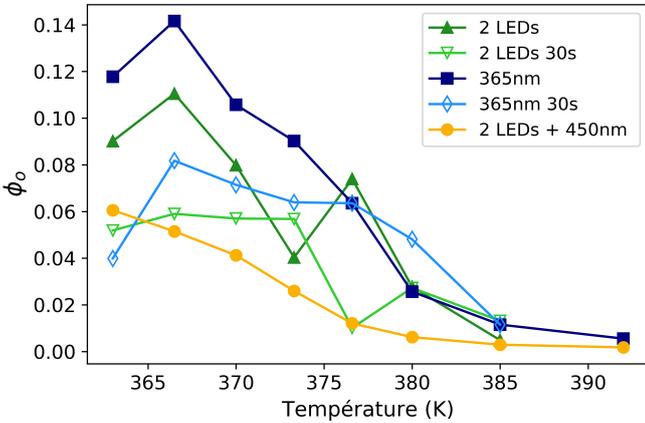
$$\left\langle \frac{n_T(\vec{k})}{n_{\text{tot}}} \middle| 2, 0 \right\rangle^\dagger = \int \frac{n(\vec{k})}{n_{\text{tot}}} (3(\vec{k}\vec{p})^2 - 1) d\vec{k},$$

avec

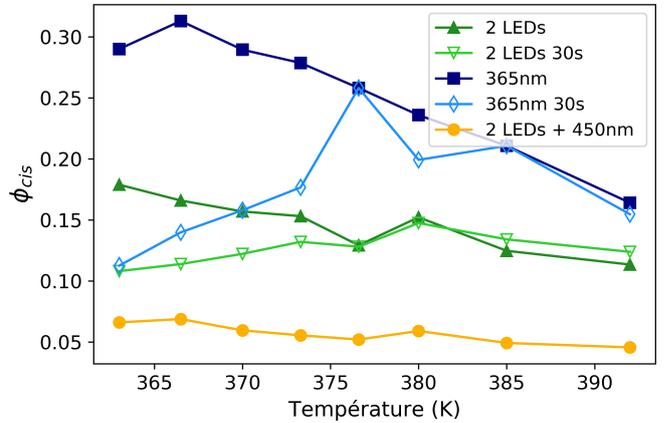
$$\mathcal{O}_T(\vec{k}) = (1 - \phi_o) \mathcal{O}_T^{\text{non orientée}}(\vec{k}) + \phi_o \frac{\delta(\theta - \frac{\pi}{2})}{2\pi}$$

et donc :

$$\langle \mathcal{O}_T | 2, 0 \rangle^\dagger = \int \phi_o \frac{\delta(\theta - \frac{\pi}{2})}{2\pi} (3(\vec{k}\vec{p})^2 - 1) d\vec{k} + 0 = \int_0^{2\pi} \frac{\phi_o}{2\pi} (-1) d\phi = -\phi_o$$



(a) Fraction orientée



(b) Fraction de cis

FIGURE 3.16 – Effets de plusieurs illuminations d'un film de verre de base/azo-verre sur la fraction d'isomères cis et la fraction orientée à l'état photo-stationnaire, en fonction de la température de l'échantillon. 2 LEDs : 365 nm et 450 nm en même temps, 2 LEDs + 450 nm : illumination à 2 LEDs suivie d'une illumination à 450 nm uniquement. L'illumination dure pendant 18 minutes, sauf pour les deux illumination de 30 secondes. La LED à 450 nm a une puissance de  $6 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ , la LED à 365 nm a une puissance de  $10 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ .  $T_g = 370 \text{ K}$ .

On remarque que la meilleure orientation obtenue est celle due à une illumination à 365 nm seulement, pendant 18 minutes. Cela confirme que cette longueur d'onde est bien placée dans une bande d'absorption des bandes  $\pi$  vers  $\pi^*$  des deux isomères sous film vitreux, ce qui permet bien de réaliser les deux isomérisations dans les deux sens.

### Evaluation du taux d'isomérisation en fonction de l'illumination

T (K)	Illumination 365 nm		Illumination 365 nm + 450 nm		Illumination 450 nm	
	Xcis	Taux d'isomérisation (/molécule/s)	Xcis	Taux d'isomérisation (/molécule/s)	Xcis	Taux d'isomérisation (/molécule/s)
392	0,164	0,164	0,114	0,174	0,046	0,020
385	0,211	0,176	0,125	0,177	0,049	0,020
380	0,236	0,182	0,152	0,189	0,059	0,021
376,6	0,258	0,188	0,129	0,178	0,052	0,019
373,3	0,279	0,194	0,153	0,188	0,056	0,020
370	0,289	0,196	0,157	0,190	0,060	0,020
366,5	0,313	0,203	0,166	0,193	0,069	0,022
363	0,290	0,196	0,179	0,199	0,066	0,021

TABLEAU 3.1 – Ordre de grandeur des taux d'isomérisations en fonction de la température, et du type d'illumination. La fraction d'isomères cis vient compléter le bilan photochimique. L'illumination à 365 nm est faite avec une puissance de  $10 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ , et celle à 450 nm de  $6 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

Pour comprendre quantitativement comment la nature de l'illumination influence la fraction orientée, l'idéal est de pouvoir comparer les taux d'isomérisation des molécules d'azo-verre induits par les différentes illuminations dans le film. Pour calculer ce nombre d'isomérisations par seconde et par molécule dans le film sous illumination, nous avons besoin des rendements d'isomérisations de chacun des deux isomères (voir les équations correspondantes en annexe B.2 page XX). Le rendement d'isomérisation est la probabilité d'isomérisation une fois que la molécule a absorbé un photon. Ce rendement est spécifique à chaque isomère. Le problème est que nous ne les avons pas mesurés pour nos deux isomères de l'azo-verre.

Nous avons donc calculé un ordre de grandeur, en estimant ces rendements de la manière suivante. Tout d'abord, les rendements cis vers trans à 365 nm et 450 nm sont supposés égaux, et sont estimés en se basant sur des rendements connus de dérivés d'azobenzènes purs comme ceux du DR1 et du DO3 [53, 59]. Celui-ci semble dépendre assez peu du dérivé de l'azobenzène étudié. A partir des données expérimentales (données d'absorption des deux isomères en solution, les fractions d'isomères cis mesurés à l'état photostationnaire, les puissances d'illumination), on trouve les rendements trans vers cis à 365 nm et 450 nm en posant que le flux cis vers trans et le flux trans vers cis doivent être égaux à l'état photostationnaire pour les 8 températures et les 3 illuminations différentes. En pratique on minimise le déséquilibre entre ces deux flux pour toutes ces expériences. De cette manière, on obtient deux jeux de deux rendements, un à 365 nm et un à 450 nm, ils sont les mêmes pour toutes les températures et expériences. Le déséquilibre relatif n'est jamais plus fort que 20%, il vaut en moyenne 10%.

A partir de ces rendements d'isomérisations on peut obtenir une évaluation des taux d'isomérisations et les comparer entre expériences. Nous avons vérifié que l'ordre de grandeur des taux d'isomérisations obtenus est peu dépendant de l'hypothèse initiale, sur le rendement cis vers trans (nous avons pris celui-ci entre 0,7 et 1). Les taux d'isomérisations calculés pour notre film de verre de base / 2% d'azo-verre pour différentes températures et types d'illumination sont présentés dans le tableau 3.1.

On remarque que le taux d'isomérisation est presque le même pour l'illumination à 365 nm et pour l'illumination à deux LEDs (365 nm et 450 nm). Cela s'explique par le fait que la fraction d'isomères cis est plus importante à l'état photostationnaire

sous illumination à 365 nm. Comme attendu, le taux d'isomérisation est plus faible lorsqu'on illumine à 450 nm, car la production de cis (isomérisation trans vers cis) est faible à cette longueur d'onde.

### Discussion

Malgré un taux d'isomérisation presque égal, l'orientation est plus efficace sous illumination à 365 nm. Cela indique peut-être que les deux moments dipolaires de transition concernés par cette illumination, celui de l'isomère cis à 365 nm et celui du trans à 365 nm, ont une direction proche l'une de l'autre. A l'inverse, le moment dipolaire de l'isomère cis à 450 nm concerné par l'illumination à 365 nm + 450 nm a peut-être une direction plus éloignée. En effet, l'orientation est facilitée si les moments dipolaires des deux isomères sont parallèles. Cela vient du fait qu'au cours des isomérisations il suffit qu'un seul des deux isomères atterrisse dans une direction au champ électrique de la lumière pour que la molécule cesse d'absorber : que la molécule soit sous forme cis ou trans, elle cessera de s'isomériser et donc de tourner.

La deuxième orientation la plus efficace est celle à deux LEDs. La différence avec l'orientation à 365 nm seulement est nette. La moins bonne orientation est celle obtenue en faisant suivre l'illumination à deux LEDs par 8 minutes d'illumination à 450 nm. Lorsqu'on illumine pendant 30 secondes au lieu de 18 minutes, on oriente également moins les fragments d'azobenzène. On a donc réalisé 5 illuminations qui produisent des orientations différentes dans le film. Dans le chapitre 4, nous pourrions comparer les effets sur la dynamique de ces illuminations en espérant que se dégage une tendance au ralentissement de la dynamique due à l'orientation.

Au niveau de la fraction d'isomères cis, ces résultats confirment qu'allumer la LED à 450 nm permet d'accélérer le retour des trans vers les cis, et de réduire la fraction d'isomères cis à l'état photostationnaire. La fraction d'isomères cis ne diminue pas beaucoup avec la température, tandis que la fraction orientée est fortement réduite lorsque la température augmente, jusqu'à devenir négligeable au delà de 385 K. L'orientation atteint ce qui semble être un maximum lorsque la température passe en dessous de la  $T_g = 370$  K. Les résultats les plus intéressants sur la dynamique, et notamment l'éventuel effet du random pinning, devraient donc être plus visibles à basse température, en dessous de 375 K.

Nous avons donc réussi à induire des isomérisations des fragments d'azobenzène de la molécule d'azo-verre dans les deux sens (cis vers trans et trans vers cis). Nous avons également réussi à orienter partiellement ces molécules. La production d'isomères cis et d'orientation a été quantifiée pour nos échantillons pour différentes illuminations et températures. Cette cartographie des effets photochimiques de l'illumination nous sera utile dans le chapitre 4.

#### 3.3.4 Le traitement est-il correct ?

Dans cette section, nous discutons de la qualité et de la crédibilité de notre traitement. En effet, le fait qu'on ne voie pas de dichroïsme directement sur les courbes d'absorption optique laisse forcément planer un doute sur l'existence de l'orientation. L'orientation pourrait être nulle, et un traitement faux pourrait artificiellement montrer la présence d'orientation à partir de la baisse d'absorption des films due aux isomères cis.

Pour s'assurer de cela, des expériences où l'illumination dure seulement 30 secondes ont été réalisées. On s'attend à ce que la fraction d'isomères cis soit presque la même que pour la même illumination pendant 18 minutes. Par contre l'orientation devrait être plus faible. En effet, l'état photostationnaire devrait être atteint plus rapidement que le régime d'orientation, qui nécessite un nombre grand d'allers-retours d'isomérisations avant d'atteindre sa valeur maximum. On peut confronter ces hypothèse aux résultats montrés en figure 3.16. Concernant l'orientation, c'est effectivement la tendance obtenue expérimentalement aux températures inférieures à 377 K, excepté un point concernant l'illumination à 2 LEDs pendant 18 minutes. On remarque de plus qu'en dessous de  $T = 376$  K, la fraction d'isomères cis produite par une illumination pendant 30 secondes devient inférieure à la fraction produite par cette même illumination de 18 minutes. Cela indique que lorsque la température diminue, il faut illuminer plus longtemps pour atteindre l'état photo-stationnaire. Les allers-retours semblent plus lents quand la température diminue.

L'élément déterminant qui appuie la cohérence de notre traitement concerne les variations des deux grandeurs  $\phi_{cis}$  et  $\phi_o$  en fonction de la température. En effet, la fraction d'isomères cis ne varie pas de manière importante lorsque la température augmente. Par contre l'orientation diminue, pour disparaître presque complètement au delà de 385 K. A haute température, le traitement indique la présence d'isomères cis combinée à une orientation nulle. Cela semble indiquer que la séparation des contributions des cis et de l'orientation est efficace.

### 3.3.5 Temps caractéristiques d'isomérisation et de relaxation $\alpha$

Nous verrons dans le chapitre 4 (section 4.1.1.3, page 120) que le temps de relaxation  $\alpha$  (voir section 1.2.1.2 page 4) dans le verre de base vaut 6 s à 377 K, 1,5 s à 380 K, et 0,2 s à 385 K, telles que mesurées par spectroscopie diélectrique.

Le temps caractéristique entre deux isomérisations d'une molécule d'azo-verre dans le film peut lui être évalué à partir de l'inverse du taux d'isomérisation induit par l'illumination (voir tableau 3.1).

Le temps caractéristique d'isomérisation devient de l'ordre du temps de relaxation  $\alpha$  lorsque la température vaut 377 K. A cette température, l'illumination induit encore une orientation dans le film, mais celle-ci commence à diminuer. Cela confirme que l'orientation n'est plus possible à partir du moment où elle s'efface plus vite par diffusion thermique dans la matrice qu'elle n'est construite par isomérisations.

## 3.4 L'azobenzène comme sonde de la dynamique de notre verre

### 3.4.1 Relaxation en exponentielle étirée

Comme on l'a vu brièvement en section 3.3.2, la relaxation de la fraction d'isomères cis et celle du paramètre d'orientation peuvent être ajustées avec une exponentielle étirée. Ce fit nous a permis dans les sections précédentes d'extrapoler ces grandeurs à  $t=0$ , c'est à dire pendant l'illumination. Mais cette relaxation en exponentielle étirée

est également intéressante car elle est caractéristique de l'état vitreux du film de verre de base. C'est pourquoi nous l'étudions plus précisément dans cette section.

Dans la quasi-totalité des expériences d'optique réalisées, la relaxation suit assez fidèlement cette forme exponentielle étirée (voir figure 3.17, page 106). Les seuls contre-exemples sont les courbes de relaxation du paramètre d'orientation lorsque la température est élevée, c'est à dire à 385 K et plus. En effet, le paramètre d'orientation est dans ces cas très faible, voire quasiment nul au-dessus de 385 K, et le bruit devient prédominant. On rappelle que la température de transition vitreuse du film est de 370 K. On reporte en figure 3.17 les relaxations normalisées par la valeur du fit en  $t=0$ , pour une illumination à 365 nm, pour 8 températures différentes.

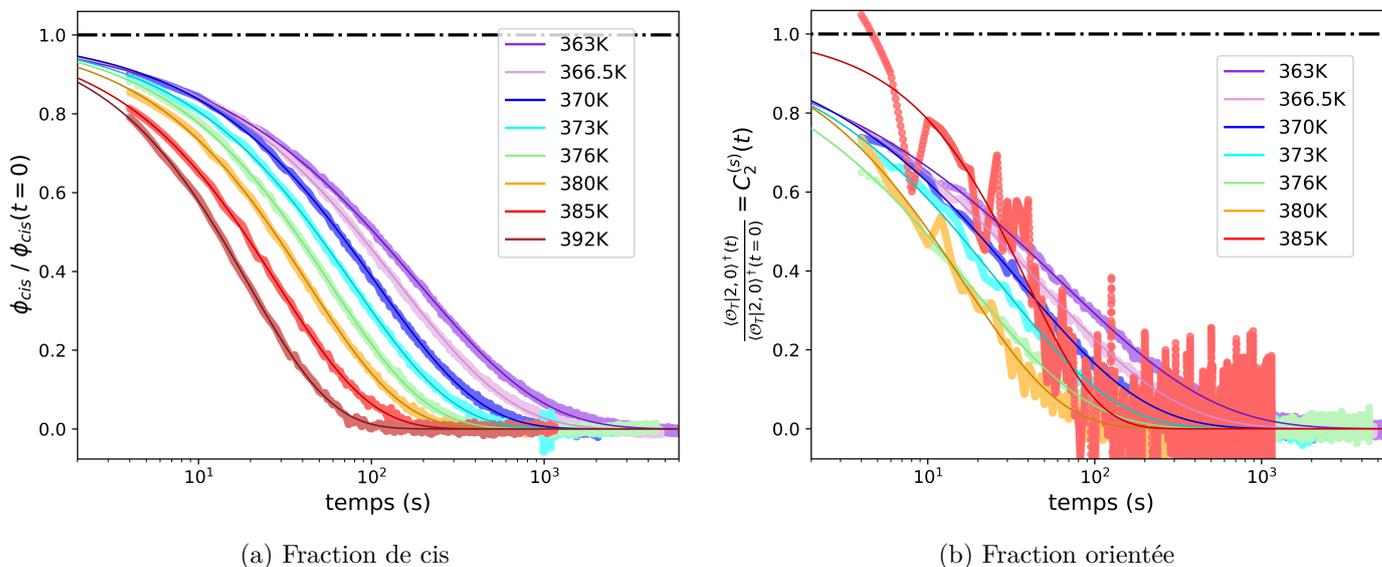


FIGURE 3.17 – Relaxation de la fraction d'isomères cis et du paramètre d'orientation produits par une illumination à 365 nm dans un film de verre de base/azo-verre, à 8 températures. Le fit en exponentielle étirée est ajouté sur les données expérimentales.

Ce type de relaxation est caractéristique de l'état vitreux, comme indiqué dans le chapitre 1 1.2.2.2 page 9. Le passage de l'exponentielle simple (figure 3.11 page 96 pour le DO3) à l'exponentielle étirée de la relaxation accompagne la transition vitreuse d'un liquide surfondu. Plus précisément, c'est la conséquence de la présence d'hétérogénéités dynamiques dans le liquide, phénomène qui est désormais admis par la communauté de la transition vitreuse. Le temps de relaxation à l'échelle locale n'est plus homogène dans le milieu vitreux, le paramètre  $\beta$  de l'exponentielle étirée caractérise la largeur de la distribution des temps de relaxation locaux. Dans cette expérience, le fragment d'azobenzène présent dans la molécule d'azo-verre agit comme une sonde de l'état vitreux de la matrice dans laquelle il est plongé.

Ce résultat expérimental concernant la relaxation photochimique ainsi que de l'orientation de chromophores dans des liquides surfondus n'est pas nouveau, cela a déjà été observé par plusieurs auteurs dans d'autres verres [87, 89, 90].

Cette relaxation en exponentielle étirée n'a cependant pas été observée dans le polymère PMMA vitreux à température ambiante (donc très en dessous de sa  $T_g$ ) avec la molécule de Disperse Red 1 (voir le chapitre 2, figure 2.23 page 76, et la formule topologique du DR1 en figure 1.17 page 27). On a observé pour ce système une relaxation qui semblait logarithmique sur un peu moins de 4 décades.

Deux différences majeures peuvent expliquer cette différence de régime de relaxation entre le système verre de base/azo-verre et le système PMMA/DR1. La première c'est la température des expériences dans le PMMA, qui était très en dessous de sa température de transition vitreuse (300 K par rapport à 390-400 K). Ici les températures sont proches de la  $T_g$  de la matrice. La deuxième différence c'est la proximité de structure de la sonde azobenzène avec la molécule de la matrice vitreuse. En effet, les molécules d'azo-verre sont diluées dans un milieu dont les molécules sont très voisines en terme de structure, de taille, et de composition atomique. Elles sont des sondes idéales de la dynamique vitreuse, diluées au sein des hétérogénéités dynamiques du verre. Dans le cas du DR1 dans le PMMA à température ambiante, les deux molécules n'ont pas du tout la même taille.

### Auto-corrélation de l'orientation d'ordre 2

En figure 3.17b on a tracé le paramètre d'orientation normalisé par sa valeur à  $t=0$ , en fonction du temps. D'après le calcul de la section 2.5.1 page 73, cette grandeur est directement égale à la fonction d'auto-corrélation de l'orientation d'ordre 2 de la molécule d'azo-verre. On obtient donc une fonction d'auto-corrélation d'ordre 2 qui prend la forme d'une exponentielle étirée. Le paramètre d'étirement de l'exponentielle vaut 0,5 à 363 K, et entre 0,8 et 1 à 390 K. Cela est le signe que la diffusion de l'orientation des molécules est hétérogène dans ce liquide surfondu, et que cela empire à mesure que la température est diminuée. La diffusion en orientation des molécules dans le verre de base semble donc être fortement affectée par les hétérogénéités dynamiques.

## 3.4.2 Dépendance en température

### 3.4.2.1 Résultats

On extrait ici les paramètres des fits des courbes expérimentales, afin d'étudier leur dépendance en température. Nous étudions pour cela deux paramètres, le temps caractéristique dans l'exponentielle  $\tau$  et l'étirement de l'exponentielle  $\beta$ . Le temps caractéristique de la relaxation n'est pas directement égal au temps dans l'exponentielle étirée, il est calculé à partir de la formule suivante :

$$\tau_{eff} = \frac{\tau}{\beta} \Gamma\left(\frac{1}{\beta}\right)$$

avec la fonction  $\Gamma$  :

$$\Gamma(x) = \int_0^{\infty} t^{x-1} e^{-t} dt.$$

La dépendance en température de la relaxation est étudiée en traçant  $\tau_{eff}$  en fonction de  $1/T$  et  $\beta$  en fonction de  $T$ .

### Relaxation des isomères cis

La figure 3.18 montre les paramètres obtenus pour la relaxation des isomères cis. L'illumination à deux LEDs désigne l'illumination à 365 nm et 450 nm en même temps pendant 18 minutes. L'illumination "2 LEDs + 450 nm" désigne cette même illumination pendant 8 minutes suivie d'une illumination à 450 nm pendant 8 minutes. L'illumination à 365 nm dure 18 minutes.

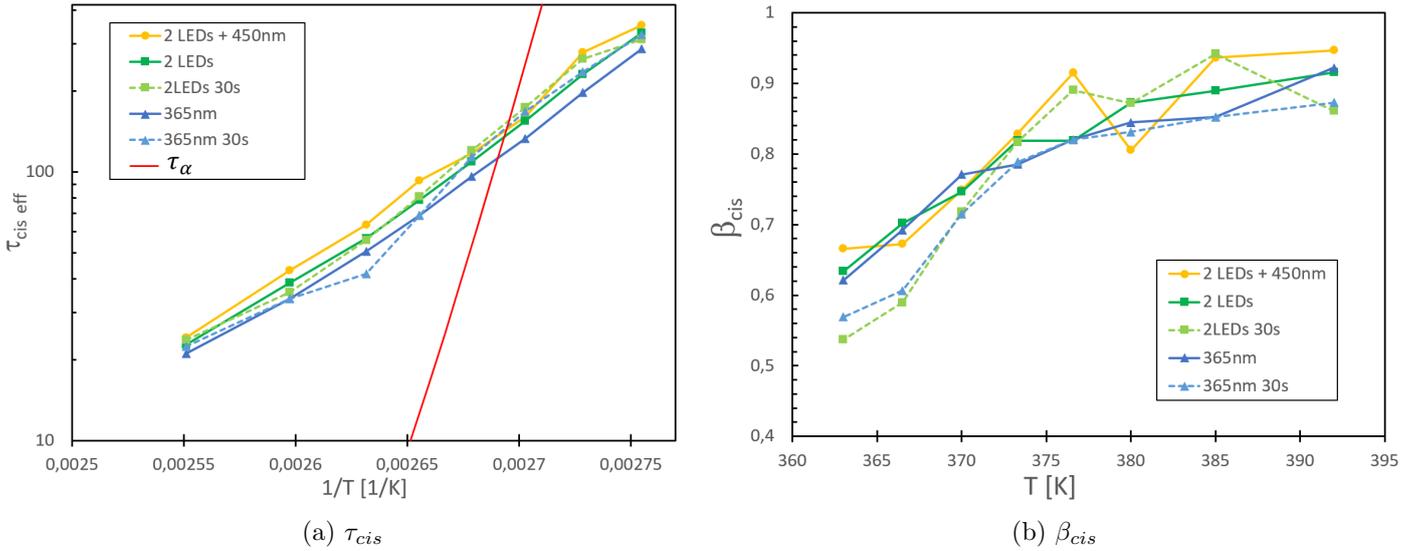


FIGURE 3.18 – Paramètres de la relaxation des isomères cis azo-verre après 5 illuminations différentes, à 8 températures, dans un film de verre de base.

On remarque que le temps de relaxation des isomères cis en figure 3.18 suit une loi d'Arrhénus

$$\tau_{cis}(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right)$$

lorsque la température varie. Cette loi est en effet une droite dans la représentation choisie. On obtient une énergie d'activation de 1,13 eV soit  $108 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Cette énergie est deux fois plus grande que la différence d'énergie électronique entre les états cis et trans de l'azobenzène simple (non substitué, 0,51 eV soit  $50 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) [52]. Le temps de relaxation à température infinie vaut  $6,98 \times 10^{-14} \text{ s}$ . Le fit VFT peut également être appliqué, mais la convexité de la fonction obtenue (équivalent de la fragilité pour  $\tau_\alpha$ ) serait cependant très faible, ce qui pose question quant à l'utilité de cette fonction dans ce cas. Le temps de relaxation des isomères cis dépend assez peu de l'illumination.

Le paramètre d'étirement  $\beta$  de la relaxation des isomères cis diminue lorsque la température diminue. A haute température, au-dessus de 375 K jusqu'à 392 K, il varie peu autour de  $\beta = 0,9$ . Il semble donc bien tendre vers 1 à très haute température dans l'état liquide, ce qui est le résultat attendu. Entre 375 et 363 K, ce paramètre diminue nettement pour atteindre des valeurs inférieures à 0,6.

### Relaxation de l'orientation

Les résultats pour l'orientation sont présentés en figure 3.19.

La situation est plus confuse pour l'orientation. En effet, le bruit est plus important, et les résultats sont plus variables suivant le type d'illumination.

Tout d'abord, les points à 392 K, c'est à dire  $1/T = 0,00255$  sont très peu fiables, du fait de l'extrême faiblesse de l'orientation à cette température. L'orientation est aussi très faible à 385 K et 380 K, si bien que le paramètre d'étirement, qui est le plus difficile à extraire avec précision, est très bruité. Le temps de relaxation peut lui être évalué à ces hautes températures, avec une précision plus faible qu'à basse température.

Les données du paramètre d'étirement montrent la même dépendance que pour la relaxation des isomères cis, c'est à dire ce qui ressemble à une montée vers un plateau

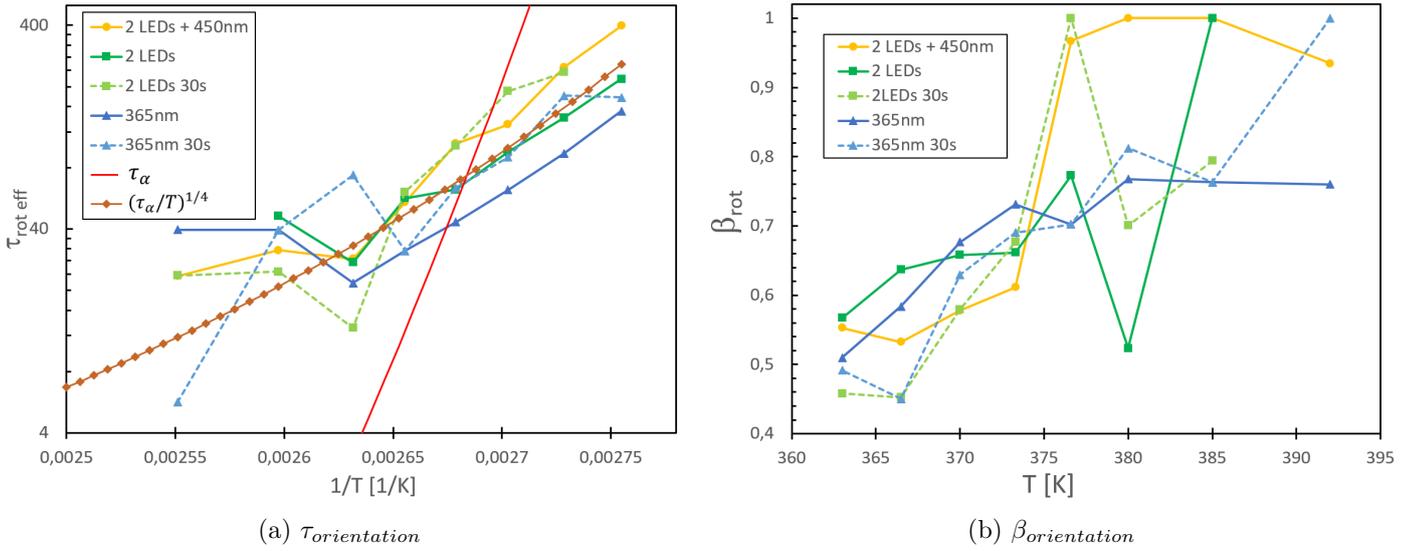


FIGURE 3.19 – Paramètres de la relaxation de l'orientation des molécules d'azo-verre après 5 illuminations différentes, à 8 températures, dans un film de verre de base. On a ajouté le temps de relaxation structural  $\tau_\alpha$  tel que mesuré par spectroscopie diélectrique, ainsi que la fonction  $(\tau_\alpha/T)^{1/4}$  qui a été translatée verticalement pour se rapprocher aux données. L'orientation à 392 K est quasiment nulle, les points correspondants ne sont pas significatifs. Les données de  $\beta$  à haute température sont en général très bruitées du fait de la faiblesse de l'orientation à ces températures.

autour de 1 à haute température, et une baisse logique à basse température.

Le temps de relaxation de l'orientation, qui est caractéristique de la rotation des molécules dans le verre, augmente comme attendu lorsque la température diminue. Par contre, la loi d'Arrhénius ne semble pas s'appliquer dans le cas de l'orientation. Une courbe en  $(\tau_\alpha/T)^{1/4}$  suit correctement la tendance en température, avec  $\tau_\alpha$  mesuré par spectroscopie diélectrique.

Les isomères cis relaxent environ deux fois plus vite que l'orientation. De plus, le paramètre d'étirement  $\beta$  de la relaxation des isomères cis est assez nettement supérieur à celui de la relaxation de l'orientation.

### 3.4.2.2 Discussion

#### Paramètres d'étirement $\beta$

Les résultats sur l'étirement des exponentielles sont cohérents avec ce qui est attendu pour un verre moléculaire de grande fragilité, que ce soit pour la partie cis ou rotation. La dépendance en température est bien celle qu'on attendait. L'hétérogénéité de la dynamique commence à impacter la relaxation à partir de  $T_g + 10\ K$  environ. Les valeurs à basse température, autour de 0,6, sont cohérentes, et la précision, autour de 10%, est plutôt bonne pour ce genre de mesure.

#### Temps de relaxation des isomères cis

Le temps de relaxation spontanée des isomères cis en isomères trans suit une loi d'Arrhénius. Cela signifie que la barrière d'activation du procédé d'isomérisation spontanée cis vers trans ne dépend pas de la température dans les conditions où nous l'avons mesuré. Cela peut s'expliquer en sachant que ce phénomène est dû à la base à un facteur

interne, qui est la différence d'énergie électronique entre les deux états de géométrie différentes que sont les deux isomères cis et trans. Ce processus étant déclenché par un élément interne à la molécule, cela paraît cohérent qu'il soit moins influencé par le comportement vitreux de la matrice que la rotation des isomères par exemple. Cette dernière a un temps de relaxation structurale qui augmente plus vite qu'une loi d'Arrhénius lorsque la température diminue (loi VFT). Le fait que le coefficient *beta* soit plus proche de 1 dans le cas de la relaxation des isomères cis va dans le même sens.

### Temps de rotation

En comparant les résultats de la figure 3.19 et de la figure 3.16 page 102, on remarque que le temps de rotation est d'autant plus court que la fraction de cis produite par l'illumination est grande. Cela peut vouloir dire que les cis participent à l'orientation et que leur temps de rotation est plus faible que celui des trans. Ce dernier point va dans le sens des résultats que nous obtiendrons avec la spectroscopie diélectrique, puisqu'on a trouvé que les cis accélèrent la dynamique mesurée.

### Violation de la loi de Debye-Stokes-Einstein

Le temps de relaxation de l'orientation est appelé temps de rotation dans la littérature [3] car la désorientation des molécules d'azo-verre se fait par diffusion thermique rotationnelle.

Cette diffusion vérifie habituellement la loi de Debye-Stokes-Einstein (DSE) dans l'état liquide (voir chapitre 5 de [3]) :

$$\tau_{rot} = \frac{1}{l(l+1)D_{rot}} = \frac{8\pi\nu r^3}{l(l+1)k_B T} \quad (3.10)$$

avec *l* le rang de la mesure d'orientation (ici 2),  $\nu$  la viscosité du liquide qui est proportionnelle à  $\tau_\alpha$ , *r* le rayon hydrodynamique de la molécule.

Cette loi est vérifiée dans les liquides, mais elle reste aussi vérifiée dans l'état vitreux jusqu'à des températures plus basses que  $T_g$ , d'après de nombreuses études [3, 19, 89, 136, 137]. On trouve donc que la rotation de sondes reste corrélée à la viscosité du milieu jusqu'à des températures basses. L'équation équivalente pour la translation, la loi de Stokes-Einstein, est violée dans des liquides vitrifiables dès que la température atteint la température  $T_{MCT}$  (température critique de la théorie de Mode Coupling). C'est une loi de Stokes-Einstein fractionnaire qui est observée à la place (dépendance en  $(\nu/T)^c$  avec *c* inférieur à 1, souvent proche de 0,7 [3]). Les temps caractéristiques de la translation mesurés expérimentalement sont toujours plus faibles que ceux associés à la rotation. On trouve donc un découplage entre rotation et translation dans les expériences, qui s'explique grâce à la présence des hétérogénéités dynamiques [138]. Cela est d'autant plus vrai que le liquide est fragile et que la molécule sonde a une taille proche de celle des molécules de la matrice.

Une autre série d'articles expérimentaux, de simulations et théoriques montrent au contraire une violation de la loi de Debye-Stokes-Einstein dans des liquides surfondus autour de leur température  $T_{MCT}$ , avec une dépendance en puissance fractionnaire en  $(\nu/T)^c$  [139–143]. Ces résultats s'opposent à ceux décrits précédemment, mais sont similaires aux nôtres. Le paramètre *c* est compris entre 0 et 1 comme pour la loi de Stokes-Einstein fractionnaire. D'après ces études, il peut atteindre des valeurs très faibles, 0,28 seulement dans l'ortho-terphényl (OTP) ou 0,46 dans le SALOL [139], 0,25 dans un modèle phénoménologique [141], ou 0,28 dans des simulations [143].

Dans nos résultats (figure 3.19) la loi DSE est violée. En effet, le temps caractéristique de rotation de nos molécules suit une tendance en  $(\tau_\alpha/T)^{1/4}$  entre  $T = 392\text{ K}$  et  $T = 370\text{ K}(= T_g)$ . L'écart à la loi DSE est très grand : l'exposant fractionnaire est en effet beaucoup plus bas que 1, et la loi DSE n'est pas valable même aux plus grandes températures, à  $T_g + 10\text{ K}$ . Le paramètre  $c$  qu'on obtient est proche de ceux obtenus par Andreozzi et ses co-auteurs dans de l'OTP, un verre moléculaire [139, 141].

Pour certaines températures, le temps de rotation des molécules est supérieur au temps de relaxation structural de la matrice. Par exemple, à  $380\text{ K}$ ,  $\tau_{rot} = 27\text{ s}$  et  $\tau_\alpha = 3\text{ s}$ , et à  $377\text{ K}$ ,  $\tau_{rot} = 60\text{ s}$  et  $\tau_\alpha = 11\text{ s}$ . Le temps de rotation d'une seule molécule pourrait être plus long que  $\tau_\alpha$  si celle-ci se translate dans le milieu sans tourner. Cette option ne semble cependant pas crédible.

### Une explication possible de cette violation

Cette violation peut être rationalisée de la manière suivante. Le temps de relaxation de l'orientation trouvé par fit est peut-être pollué par la relaxation des cis. En effet, le retour de tous les cis en isomères trans réduit peut-être l'orientation, car l'isomérisation est suivie d'une rotation aléatoire (mécanisme de base de formation de l'orientation). Le fait que le temps de relaxation des isomères cis soit comparable à celui de l'orientation rend cette possibilité plus probable.

Si cela est bien le cas, cela n'influera pas sur les résultats du chapitre 4. En effet, on verra qu'on n'utilisera pas la relaxation temporelle de l'orientation dans la suite. On utilisera uniquement les fractions de cis, le paramètre d'orientation à la fin de l'illumination, et la relaxation temporelle des isomères cis.

Pour conclure sur cette section, nous avons profité de nos données optiques pour caractériser l'état vitreux de notre verre moléculaire. La relaxation des isomères cis et de l'orientation permettent en effet d'obtenir des informations sur la dynamique vitreuse, et sur la diffusion orientationnelle plus particulièrement.

## 3.5 Conclusion

Nous avons synthétisé un verre stable contre la cristallisation aux caractéristiques adéquates pour les expériences présentées en chapitre 4. Sa version optiquement active, greffée avec de l'amino-azobenzène a également été synthétisée.

A partir du savoir-faire acquis avec les expériences sur le système modèle PMMA DR1, nous avons réussi à orienter notre photochromophore dilué à 2% dans le film vitreux, et à caractériser l'orientation.

Les effets de l'illumination sur ce photochromophore, c'est à dire la création d'isomères cis, l'orientation, et l'ordre de grandeur du taux d'isomérisation ont été quantifiés à l'aide des outils développés précédemment. Le paramètre d'orientation que nous avons mesuré correspond à une fraction orientée maximale de 14%, pour l'illumination optimale à  $365\text{ nm}$ . L'orientation s'efface en 200 secondes environ à  $363\text{ K}$ .

Ces résultats seront utilisés dans le chapitre 4 pour interpréter les effets de l'illumination de notre molécule photochromophore sur la dynamique vitreuse.



# Chapitre 4

## Effet de l'illumination sur la dynamique vitreuse

### Sommaire

---

<b>4.1 L'expérience de spectroscopie diélectrique</b>	<b>115</b>
4.1.1 Spectroscopie diélectrique linéaire	115
4.1.1.1 Théorie	115
4.1.1.2 Montage et méthodes	119
4.1.1.3 Spectre de l'échantillon sans lumière	120
4.1.2 Modifications pour l'illumination	123
4.1.2.1 Peignes inter-digités	123
4.1.2.2 Fréquence fixée	125
<b>4.2 Des sauts diélectriques photo-induits</b>	<b>126</b>
4.2.1 Description	126
4.2.2 Comparaison au bruit	126
4.2.3 Causes possibles	128
<b>4.3 La dynamique vitreuse est accélérée</b>	<b>130</b>
4.3.1 La lumière ne chauffe pas l'échantillon	130
4.3.2 Augmentation de la susceptibilité statique	131
4.3.2.1 Moments dipolaires et volumes des isomères	132
4.3.2.2 Augmentation prévue pour $\Delta\chi$	132
4.3.2.3 Confrontation aux résultats expérimentaux	133
4.3.2.4 Conclusion et impact sur la suite	135
4.3.3 Mise en évidence de l'accélération de la dynamique à 382 K	135
4.3.3.1 Spectre avant illumination	135
4.3.3.2 Spectre sous illumination	136
4.3.3.3 Sauts en fonction de la fréquence	137
4.3.3.4 Sauts diélectriques normalisés	138
4.3.3.5 Étude spécifique des paramètres $\alpha$ et $\beta$	138
4.3.3.6 Variation de la susceptibilité statique	139
4.3.4 Vieillessement des sauts	139
4.3.5 Relaxation $\beta$	140
<b>4.4 Étude de l'accélération de la dynamique</b>	<b>142</b>
4.4.1 Introduction	142

4.4.2	Résultats . . . . .	143
4.4.2.1	Deux relaxations, deux composantes . . . . .	143
4.4.2.2	Données après séparation . . . . .	144
4.4.3	Interprétation . . . . .	148
4.4.3.1	Attribution des deux composantes . . . . .	148
4.4.3.2	Effet des isomérisations . . . . .	148
4.4.3.3	Effet des isomères cis . . . . .	151
4.4.4	Effet de l'orientation . . . . .	152
4.4.4.1	Dépendance de l'effet des isomères cis par rapport à $\phi_{cis}$ . . . . .	153
4.4.4.2	Division par $\phi_{cis}$ . . . . .	153
4.4.4.3	Interprétation . . . . .	156
4.4.4.4	Une évaluation de $c_K(T)$ . . . . .	157
4.4.5	Lien avec le transfert de masse photo-induit . . . . .	157

---

## Introduction

Le chapitre précédent a permis de caractériser l'effet de l'illumination de films de liquide surfondu verre de base/ 2% azo-verre. Cet effet a été quantifié en fonction de la température pour 5 illuminations différentes. On a montré qu'il y avait création d'une fraction d'isomères cis azo-verre, ainsi qu'une orientation des molécules d'azo-verre dans un plan. Cette orientation est créée par un flux d'isomérisations entre les deux isomères cis et trans.

Ces expériences d'optique ont toutes été couplées avec des mesures de spectroscopie diélectrique dont les résultats sont présentés dans ce chapitre. Ces mesures permettent de mesurer directement les effets de l'illumination sur la dynamique vitreuse dans l'échantillon. La connaissance des effets photochimiques permettra d'éclairer les résultats obtenus.

L'objectif initial de cette thèse est de réaliser une implémentation expérimentale de la procédure de clouage aléatoire (random pinning) [30]. Le clouage d'une fraction de molécules dans un verre moléculaire choisie aléatoirement permet selon la théorie RFOT de réaliser la transition vers un état de verre idéal. On a choisi d'approcher ce clouage aléatoire par l'orientation d'une partie des 2% de molécules greffées avec de l'azobenzène dans notre verre moléculaire. Mais l'orientation est réalisée grâce à un flux ininterrompu d'isomérisations entre les deux isomères du fragment d'azobenzène. On a vu dans la littérature citée au chapitre 1 (section 1.3.4 page 34) que ce flux d'isomérisations est connu pour avoir un effet étonnant sur des matrices vitreuses de polymère. Il est soupçonné de réduire la viscosité du polymère.

On s'attend donc dans ce chapitre à ce que l'orientation des 2% de molécules d'azo-verre induite par l'illumination, entraîne un ralentissement important de la dynamique de toute la matrice, si notre expérience reproduit effectivement le cahier des charges d'un clouage aléatoire imparfait. Mais on peut s'attendre aussi à ce que les isomérisations photo-induites accélèrent la dynamique vitreuse. Les expériences permettront de statuer sur l'existence de ces deux phénomènes aux conséquences antagonistes sur la matrice vitreuse hôte.

## 4.1 L'expérience de spectroscopie diélectrique

### 4.1.1 Spectroscopie diélectrique linéaire

#### 4.1.1.1 Théorie

Le principe de la spectroscopie diélectrique a été décrit dans le chapitre 1 (section 1.2.4 page 18). La quantité physique qu'on mesure est la susceptibilité diélectrique  $\chi$  de l'échantillon, ou la constante diélectrique  $\epsilon$  qui est égale à  $1 + \chi$ . Cette grandeur caractérise la capacité qu'ont les molécules - polaires - du film à se réorienter du fait du champ électrique extérieur. La forme du spectre diélectrique en fonction de la fréquence du champ permet de quantifier le temps de relaxation  $\alpha$  dans l'échantillon vitreux.

#### Susceptibilité électrique linéaire

La polarisation d'un échantillon dans le cas d'une réponse linéaire à un champ électrique de pulsation  $\omega$  est calculée à partir de sa susceptibilité linéaire  $\chi$  :

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi(\omega) \vec{E} \quad (4.1)$$

avec  $\vec{E}$  le champ électrique exciteur,  $\vec{P}$  la polarisation du milieu en réponse au champ et  $\epsilon_0$  la permittivité du vide.

La polarisation créée par le champ électrique est en partie due à l'orientation des dipôles permanents des molécules qui composent le liquide surfondu. Elle est aussi due à la polarisabilité du nuage électronique des molécules. Cette dernière contribution peut-être considérée comme indépendante de la fréquence dans la plage de fréquences utilisée pour la spectroscopie diélectrique de liquides surfondus autour de leur température de transition vitreuse (elles sont comprises entre 1 mHz et 100 kHz, très loin des fréquences optiques). La contribution des dipôles électriques est négligeable à très haute fréquence, lorsque les dipôles ne peuvent plus suivre le champ oscillant (fréquences au-delà du GHz pour des températures proches de  $T_g$ ).

On peut donc décomposer la susceptibilité en deux parties,  $\chi(\omega) = \chi_\mu(\omega) + \chi_\infty$ .

### Susceptibilité statique

Dans le cas statique ( $\omega = 0$ ), la polarisation due aux dipôles est :

$$P_{stat} = n\mu \mathcal{L} \left( \frac{\mu E_{stat}}{k_B T} \right) \simeq \frac{n\mu^2 E_{stat}}{3k_B T} \quad (4.2)$$

avec  $n$  le nombre de molécules par unité de volume,  $\mu$  le dipôle électrique des molécules de l'échantillon, et  $\mathcal{L}$  la fonction de Langevin qui peut être approximée par son développement limité au premier ordre car  $\mu E_{stat}/k_B T < 4.10^{-3}$  pour nos molécules de verre de base autour de 370 K. On a donc pour la susceptibilité due aux dipôles à  $\omega = 0$  :

$$\Delta\chi = \frac{n\mu^2}{3k_B T \epsilon_0} \quad (4.3)$$

### Modèle de Debye

La dépendance en fréquence de la susceptibilité d'un liquide surfondu peut être approchée à l'aide du modèle de Debye. Dans ce modèle, on considère un ensemble de dipôles électriques en contact avec un thermostat à la température de l'échantillon. Chaque dipôle subit un mouvement Brownien de rotation. Les dipôles n'interagissent pas entre eux. Dans ce modèle, deux types d'interactions ont un effet sur la polarisation de l'ensemble. La première correspond à l'interaction avec le champ électrique extérieur sinusoïdal, et agit de manière à ce que la polarisation s'oriente dans sa direction et son sens. On peut l'écrire  $F = \chi_\mu^{stat} \epsilon_0 E_0 \cos(\omega t)$ . La deuxième interaction est une interaction de frottement visqueuse qui s'oppose au mouvement des dipôles et donc aux variations des dipôles. Elle est proportionnelle à  $\tau_D \frac{\partial P}{\partial t}$  avec  $\tau_D$  le temps caractéristique de cet amortissement [144].

Un calcul analytique à partir de l'équation de Smoluchowski (une forme particulière de l'équation de Fokker-Planck) permet de trouver que dans le régime linéaire, la polarisation due aux dipôles vérifie l'équation (voir par exemple chapitre 2 de [145]) :

$$\tau_D \frac{\partial P}{\partial t} + P(t) = \Delta\chi \epsilon_0 E_0 \cos(\omega t) \quad (4.4)$$

et donc :

$$P(\omega) = \frac{\epsilon_0 \Delta\chi E_0}{1 + \omega^2 \tau_D^2} (\cos(\omega t) + \omega \tau_D \sin(\omega t)) = \operatorname{Re} \left( \frac{\epsilon_0 \Delta\chi E_0 e^{j\omega t}}{1 + j\omega \tau_D} \right) \quad (4.5)$$

En représentation complexe la susceptibilité de l'échantillon due aux dipôles à la pulsation  $\omega$  est donc :

$$\chi(\omega) = \frac{\Delta\chi}{1 + j\omega \tau_D}. \quad (4.6)$$

à laquelle il faut ajouter la susceptibilité à très haute fréquence  $\chi_\infty$ . On trouve aussi de manière équivalente que

$$\epsilon = 1 + \chi = 1 + \frac{\Delta\chi}{1 + j\omega \tau_D} + \chi_\infty = \frac{\Delta\epsilon}{1 + j\omega \tau_D} + \epsilon_\infty$$

Ce résultat est proche des spectres expérimentaux obtenus pour des liquides surfondu, tels que ceux présentés en figure 1.10 en page 19 ou mesurés pendant cette thèse (voir figure 4.2).

La fréquence à laquelle la partie imaginaire de la susceptibilité est maximum vaut  $f_D = \frac{1}{2\pi\tau_D}$ .

#### Correspondance entre $\tau_D$ et $\tau_\alpha$

A partir de l'étude du spectre de la susceptibilité électrique (ou de la constante diélectrique) en fonction de la fréquence on peut donc déterminer avec précision le paramètre  $\tau_D$  du modèle de Debye, qui est le temps de relaxation caractéristique des dipôles dans l'échantillon.

Ce temps mesuré en spectroscopie diélectrique est en fait égal au temps de relaxation structural  $\alpha$  du liquide (voir chapitre 5 du livre [3]). Des mesures sur de nombreux verres moléculaires l'ont montré en comparant des mesures de la relaxation structurale par des moyens mécaniques ou électriques et les mesures par spectroscopie diélectrique [37, 43, 146].

#### Lien susceptibilité - admittance

Les résultats de la spectroscopie diélectrique peuvent être présentés sous deux formes équivalentes. On peut tout d'abord présenter les parties réelles et imaginaires de la susceptibilité due aux dipôles électriques, qui sont respectivement liées aux parties en phase et hors phase de la polarisation par rapport au champ électrique sinusoïdal. On peut aussi tracer la capacité  $C$  et la partie résistive  $1/R\omega$  de l'échantillon, qui sont des fonctions de sa susceptibilité complexe.

Ces deux dernières quantités sont définies à partir de l'admittance de l'échantillon, définie par :

$$Y = \frac{I}{V}. \quad (4.7)$$

A partir de  $V = Eh$ , où on note  $h$  l'épaisseur et  $S$  la surface de notre échantillon, de  $I = S \frac{dP}{dt}$ , et de la définition  $P = \epsilon_0 \chi(\omega) E$ , on trouve que :

$$\begin{aligned} Y &= \frac{S\epsilon_0}{h} j\omega \chi(\omega) \\ Y &= \frac{S\epsilon_0}{h} (j\omega \chi'(\omega) - \omega \chi''(\omega)) \end{aligned} \quad (4.8)$$

où  $\chi'$  et  $\chi''$  sont les parties réelles et imaginaires de  $\chi$  respectivement.

Dans le cas de notre échantillon, l'intensité due à la polarisation sinusoïdale qui le traverse est la conséquence de la tension appliquée. L'échantillon comprend une partie capacitive, qui est liée à la partie réelle de la susceptibilité, et une partie résistive qui est liée à la partie imaginaire de la susceptibilité. Il est beaucoup plus pratique pour la suite de définir la résistance par  $Re[Y] = \frac{1}{R}$  et la capacité par  $Im[Y] = C\omega$ , contrairement aux définitions usuelles basées sur l'impédance. On a donc finalement :

$$\begin{aligned} C(\omega) &= \epsilon_0 \frac{S}{h} \chi'(\omega) \\ \frac{1}{R\omega} &= \epsilon_0 \frac{S}{h} \chi''(\omega) \end{aligned} \quad (4.9)$$

On trouve donc à partir de ces équations et de la définition  $P = \epsilon_0 \chi(\omega) E$  que la partie en phase de la polarisation est liée à la capacité de l'échantillon, et que la partie hors phase est liée à sa résistance. Le retard de la polarisation  $\phi = \arctan\left(\frac{\chi''(\omega)}{\chi'(\omega)}\right)$  par rapport au champ électrique, est dû à la partie imaginaire de la susceptibilité électrique, et est le signe de la dissipation thermique à l'intérieur de l'échantillon. La puissance électrique  $\Pi$  dissipée dans l'échantillon est proportionnelle à la partie imaginaire de la susceptibilité :

$$\begin{aligned} \Pi(t) &= I(t)U(t) = \frac{dP}{dt} E(t).h \\ \Pi(t) &= \epsilon_0 \chi'(\omega) \omega \sin(\omega t) \cos(\omega t) E^2 + \epsilon_0 \chi''(\omega) \omega \cos^2(\omega t) E^2 \\ \langle \Pi \rangle &= \frac{1}{2} \epsilon_0 \chi''(\omega) \omega E^2 \end{aligned} \quad (4.10)$$

### Corrections du modèle de Debye proche de $T_g$

Lorsqu'on se rapproche de la température de transition vitreuse, la relaxation des dipôles au niveau microscopique n'est plus homogène. Les hétérogénéités dynamiques ont pour conséquence un élargissement de la distribution des temps de relaxation microscopiques. La relaxation n'est plus une exponentielle simple, mais une exponentielle étirée, comme on l'a vu dans le chapitre 3 pour la relaxation de l'orientation et des isomères cis. Le modèle de Debye, qui postule un temps de relaxation unique, n'est dès lors plus valable, et on le constate sur les courbes de susceptibilité électrique. En effet, sur la partie imaginaire de la susceptibilité par exemple la bosse de dissipation centrée en  $f_\alpha = \frac{1}{2\pi\tau_\alpha}$  n'est plus symétrique. Sa partie aux hautes fréquences tend vers 0 avec une pente plus faible.

Lorsque la température est basse, la susceptibilité électrique  $\chi(\omega)$  peut cependant être ajustée avec la fonction dite de Havriliak-Negami [147–149], qui peut être vue comme une superposition de relaxations de type Debye individuelles :

$$\chi(\omega) = \frac{\Delta\chi}{(1 + (j\omega\tau_D)^\beta)^\alpha} + \chi_\infty. \quad (4.11)$$

Cette fonction de Havriliak-Negami décrit de manière précise les spectres diélectriques de la majorité si ce n'est la totalité des liquides surfondus [150], ainsi que les spectres de nos échantillons (voir figure 4.4). Elle est proche de la transformée de Fourier de

la relaxation en exponentielle étirée, mais n'est pas exactement égale à cette dernière [150]. Elle peut être dérivée de l'équation de Smoluchowski en considérant une cinétique fractionnaire [151].

Une autre modification est liée au concept de champ local autour de chaque molécule. Dans une phase condensée, le champ électrique vu par une molécule, qu'on appelle le champ local, est différent du champ électrique extérieur qu'on applique. En effet les molécules subissent l'influence des dipôles électriques de leurs voisines. Pour prendre en compte cet effet, on multiplie la susceptibilité statique  $\Delta\chi$  par un facteur  $g_K$  appelé facteur de Kirkwood [152] :

$$\Delta\chi = \frac{g_K n \mu^2}{3k_B T \epsilon_0}. \quad (4.12)$$

Ce facteur dépend des corrélations des dipôles à l'échelle locale, du fait des interactions du type liaisons-H par exemple [153]. Il dépend donc de la molécule qui constitue le liquide étudié.

#### 4.1.1.2 Montage et méthodes

Les échantillons de verre de base / 2% azo-verre sont les mêmes que dans le chapitre 3. Le montage électrique qu'on utilise pour mesurer la polarisation des échantillons (qui est sous forme de film) est simple. Il est présenté en figure 4.1. On soumet le circuit à  $V_s = V_0 \cos(\omega t)$  et on regarde la réponse linéaire de l'échantillon. Pour cela, on mesure la partie de  $V_m$ , la tension aux bornes de la résistance sonde, qui oscille exactement à la même fréquence, grâce à un amplificateur lock-in. Le lock-in permet d'extraire très précisément cette composante en éliminant une très grande partie du bruit. On mesure l'amplitude et le déphasage de la tension  $V_m$  à la pulsation  $\omega$ , à partir desquels on déduit la capacité et la résistance de l'échantillon. L'échantillon est déposé sur un peigne capacitif interdigité, qui comprend les deux électrodes nécessaires à la mesure diélectrique. Les détails de la mesure sont présentés en annexe A.2 page XVI. Le montage a été réalisé avec l'aide de Roland Tourbot. Une partie des données présentée dans ce chapitre a été acquise par Denitsa Nencheva au cours de son stage au laboratoire.

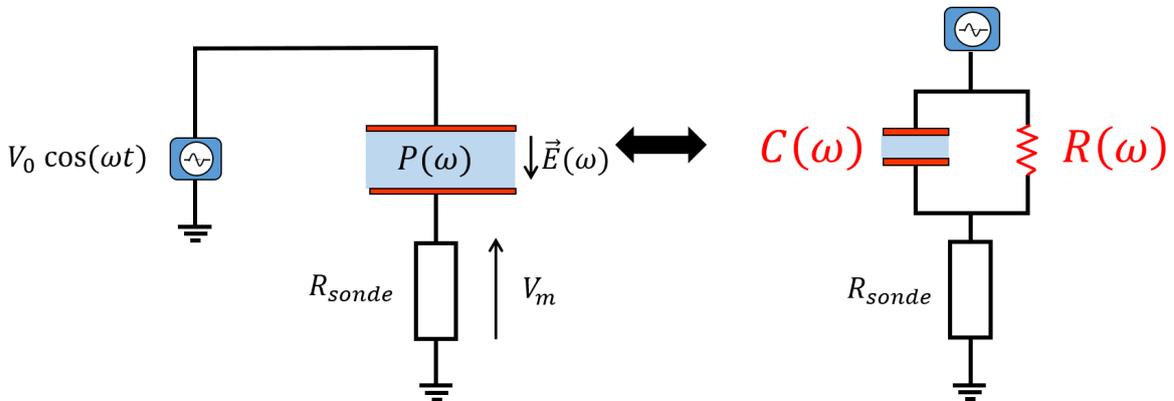


FIGURE 4.1 – Circuit électrique utilisé pour la spectroscopie diélectrique, en notant ici  $e$  l'épaisseur de l'échantillon.

On obtient donc des spectres de  $C$  et  $1/R\omega$  en fonction de la fréquence (ici on se limite à l'intervalle entre 0,3 Hz et 10 kHz) à différentes températures. Ces spectres présentent une partie due aux électrodes (50 k $\Omega$  par dent de peigne d'ITO), et une

partie constante due à la partie  $\chi_\infty$  de la susceptibilité du liquide surfondu (qui ne dépend pas de la température aux fréquences où nous travaillons). Pour retirer ces deux contributions, on mesure le spectre diélectrique de l'échantillon à 340 K c'est à dire très en dessous de  $T_g = 370 K$ , température où la fréquence  $f_\alpha$  vaut environ 1 nHz. A cette température et aux fréquences mesurées, le signal est presque exactement constant. On le soustrait aux spectres (mesurés aux températures entre 363 K et 392 K), ce qui permet de retirer à la fois la contribution des électrodes et la contribution due à  $\chi_\infty$ .

La partie capacitive retirée de la sorte vaut environ 120 pF, avec une partie dépendante de la température de 300 fF, et qui vient de la légère dépendance en température de la constante diélectrique du substrat comme nous le verrons ci-dessous dans la figure présentant les courbes maîtresses. La partie capacitive de l'échantillon restante vaut au maximum environ 5 pF à 392 K à basse fréquence. Le signal capacitif dû à l'échantillon est donc faible, du fait d'une faible valeur de  $\Delta\chi$  pour le verre de base. Mais la précision du dispositif expérimental est suffisante, puisque le bruit expérimental est de l'ordre de 0,1 pF à 392 K à 3 Hz, et les résultats sont très reproductibles.

#### 4.1.1.3 Spectre de l'échantillon sans lumière

On étudie ici l'échantillon de verre de base sous l'angle de la spectroscopie diélectrique. On trouve qu'excepté une constante diélectrique faible, celui-ci est bien adapté pour nos expériences du point de vue de cette spectroscopie.

Les spectres diélectriques de l'échantillon de verre de base/2% d'azo-verre sans illumination entre 395 K et 377 K sont présentés en figure 4.2. Le signal diélectrique a une intensité faible. On mesure en effet que  $\chi(f = 0) = 0,537$ , avec une partie optique due aux électrons internes  $\chi(f = \infty) = 0,180$ . Donc  $\Delta\chi = 0,357$ . La constante diélectrique vaut 1,537 à fréquence nulle. Celle du glycérol est par comparaison de 80. La différence s'explique par la grande taille de notre molécule, et par son moment dipolaire électrique faible. Les signaux électriques que nous mesurons avec cette molécule sont plus faibles que pour le glycérol, mais suffisants par rapport à la précision de notre montage expérimental.

Le spectre diélectrique de l'échantillon de verre de base + 2% d'azo-verre permet de confirmer la nature de formateur de verre de la molécule. En effet, on observe à partir de ces courbes un comportement vitreux classique, comme on le verra plus loin dans cette section.

A partir des spectres et particulièrement de leur partie résistive, on peut extraire  $f_\alpha$  qui est la fréquence où  $\chi''(\omega)$  est maximum et donc  $\tau_\alpha$  avec  $f_\alpha = \frac{1}{2\pi\tau_\alpha}$ . Cette détermination n'est possible qu'aux températures élevées, lorsque  $f_\alpha$  est supérieure à quelques Hz avec les réglages de la figure 4.2. Aux températures plus basses, la bosse  $\alpha$  de la partie résistive est inaccessible.

#### Loi VFT et fragilité

Ces données vérifient la loi VFT :  $\tau_\alpha(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{D}{T-T_K}\right)$  avec des coefficients  $D_{TK} = 3150$ ,  $T_K = 290 K$  et  $\tau_0 = 2.10^{-15} s$ . A partir de ces données, on peut confirmer la température de transition vitreuse de notre échantillon, qui est définie en spectroscopie diélectrique par  $\tau_\alpha = 100 s$ . On trouve une température de 372 K avec le fit VFT. Cette valeur est proche de celle obtenue par DSC.

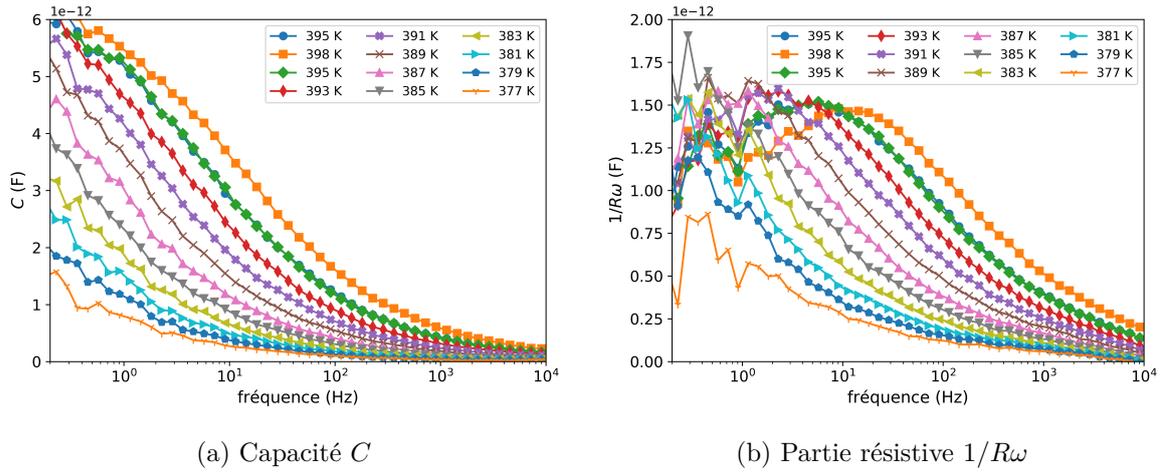


FIGURE 4.2 – Spectres diélectriques des parties capacitatives et résistives d'un échantillon de verre de base/2% azo-verre sans illumination. On a soustrait à tous les spectres le signal mesuré à la température 340 K, afin de retirer la contribution des électrodes et la contribution optique du verre.

De plus, il est possible d'extraire la fragilité de notre échantillon 1.2.1.2. Cette quantité est importante pour la suite puisque plus la fragilité est grande, plus les éventuels phénomènes collectifs qui pourraient être mesurés seront grands.

La fragilité du verre de base est mesurée en calculant :

$$m = \left. \frac{\partial \log_{10} \tau_{\alpha}}{\partial T_g/T} \right|_{T_g} \quad (4.13)$$

à partir du fit VFT :

$$\tau_{\alpha}(T) = \tau_0 e^{\frac{D}{T-T_K}} \quad (4.14)$$

On obtient ainsi :

$$m = \frac{DT_g}{\ln(10)T_K(T_g/T_K - 1)^2} \cdot \quad (4.15)$$

A partir des paramètres du fit VFT ( $D = 10.86$ ,  $T_K = 290K$ , et  $T_g = 370K$ ), on obtient donc une fragilité de 76 pour le verre de base, ce qui est très favorable pour notre problématique. Ce verre est donc un verre faible de grande fragilité. Par comparaison, la fragilité du glycérol est de 48, et on considère qu'un verre est fort lorsque sa fragilité est inférieure à 30.

### Superposition temps-température

Ici, nous vérifions la qualité de la mesure en testant l'invariance d'échelle attendue grâce au fit de Havriliak-Negami. Les spectres mesurés pour l'échantillon pour différentes températures peuvent bien être superposés les uns sur les autres en divisant la fréquence en abscisse par un paramètre  $f^*(T)$ . On obtient ainsi une courbe-maîtresse de superposition temps-température présenté en figure 4.3.

La courbe-maîtresse de la partie résistive est obtenue directement avec les données diélectriques soustraites par les spectres à 340 K, sans corrections. Cela signifie que pour

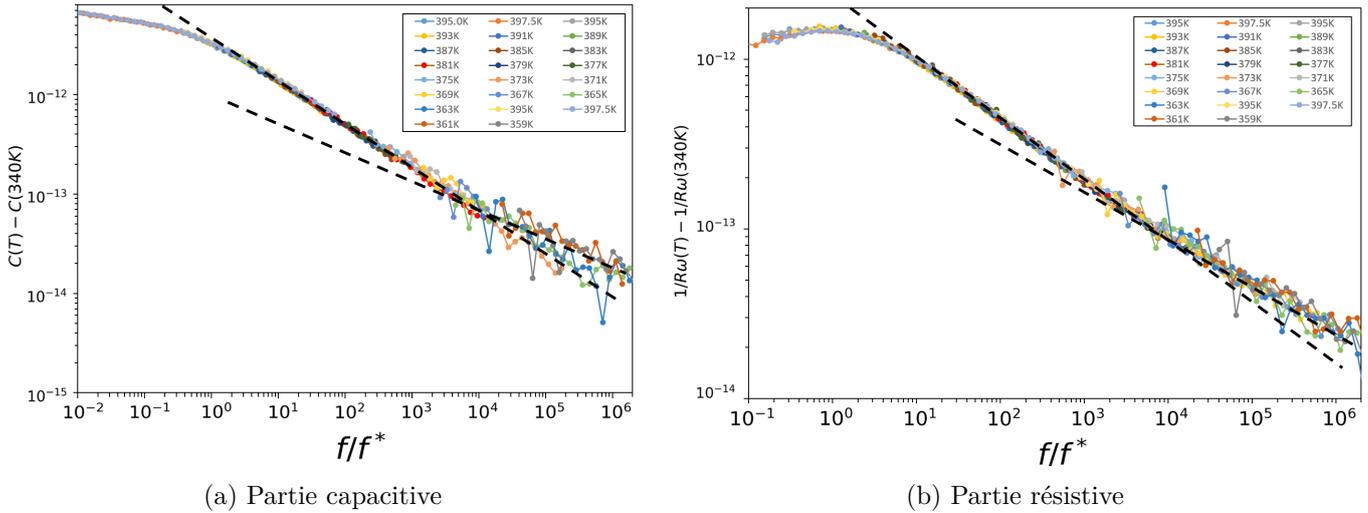


FIGURE 4.3 – Superposition temps température pour notre échantillon. On trace les parties résistives (sans correction) et capacitives (légèrement corrigées) de l'échantillon à  $T$  soustraites par ces mêmes quantités à 340 K. Les fréquences de mesure sont comprises ici entre 3 Hz et 1 kHz (fréquence où le bruit de mesure est minimal). Les droites en pointillés représentent les pentes de la loi de puissance à haute fréquence des spectres, elles permettent de repérer la séparation entre le régime  $\alpha$  et l'aile  $\beta$ .

la gamme des fréquences de la figure 4.3, la résistance des électrodes est négligeable et indépendante de la température.

La courbe-maîtresse de la partie capacitive n'est, elle, pas parfaite. On doit soustraire une partie qui correspond à la partie dépendante en température de la capacité des électrodes, due aux ions qui restent dans le substrat vitreux de verre Eagle XG sous les électrodes (l'utilisation d'un substrat qui n'est pas de l'Eagle XG est exclue car cette partie ionique est alors beaucoup trop forte). C'est la version corrigée qui est présentée en figure 4.3. Cette correction de la contribution du substrat est prise en compte dans toute la suite.

Cette superposition prouve que la forme des spectres diélectriques de l'échantillon ne dépend pas de la température (donc les paramètres  $\alpha$  et  $\beta$  du fit de Havriliak-Negami aussi). Les spectres sont simplement translatés en fréquence.

Les droites en pointillés représentent les pentes de la loi de puissance à haute fréquence des spectres. On repère la zone de transition entre le régime  $\alpha$  et l'aile  $\beta$  à l'intersection de ces deux droites [42]. Pour les deux parties du signal diélectrique, cette transition se situe autour de  $f/f^* = 10^4$ .

### Fit Havriliak-Negami des spectres

Pour chaque température, les parties résistives et capacitives des spectres diélectriques peuvent être ajustés avec une seule fonction de Havriliak-Negami. Deux exemples sont montrés en figure 4.4. Dans les deux cas, les paramètres  $\alpha$  et  $\beta$  sont exactement les mêmes. L'amplitude de la fonction est également la même, car elle ne change pas beaucoup entre les deux températures montrées dans l'exemple (387 K et 391 K).

L'ajustement ne fonctionne pas aux hautes fréquences, à partir de  $f/f_\alpha = 10^3$ , ce qui correspond à une fréquence de mesure de  $f = 630 \text{ Hz}$  à 387 K. A cette température

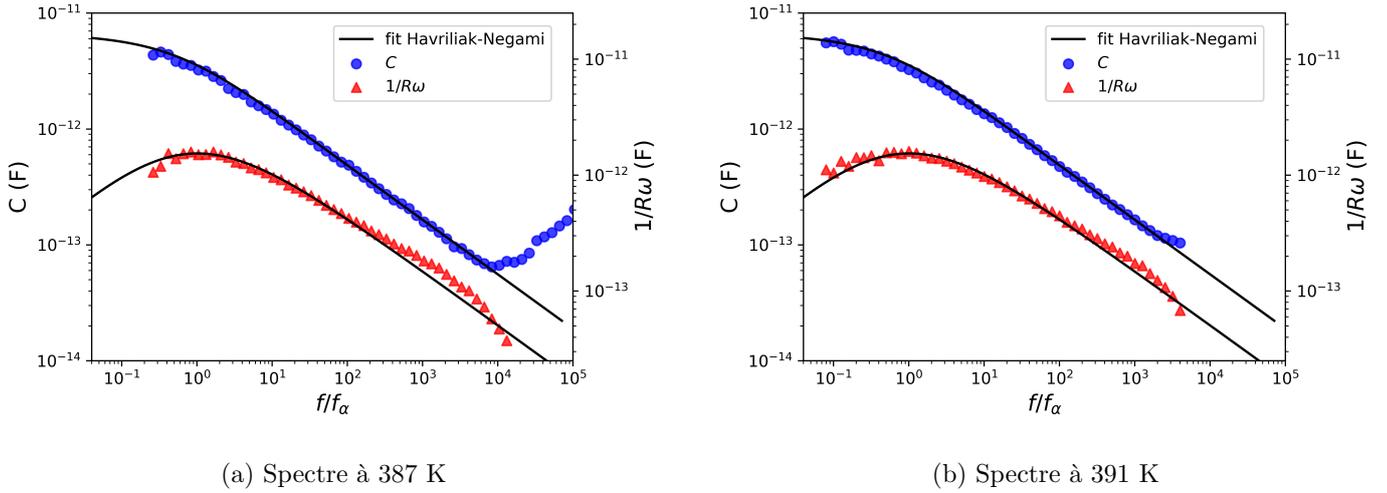


FIGURE 4.4 – Spectres diélectriques mesurés pour notre échantillon à 387 K et 391 K. Dans les deux cas, on place un ajustement avec la fonction de Havriliak-Negami qui est seulement translaté en fréquence entre les deux températures.

et ces fréquences, la capacité qu'on mesure pour l'échantillon est de moins de 100 fF, jusqu'à 60 fF à  $f/f_\alpha = 10^4$ , et sa valeur de  $1/R\omega$  de moins de 180 fF à  $f/f_\alpha = 10^3$ . L'intensité électrique mesurée qui provient de l'échantillon est donc très faible. En conséquence, l'impédance des dents des électrodes du peigne capacitif prend une grande importance. Cette impédance est intriquée dans l'impédance de l'échantillon par construction du peigne capacitif, nous n'avons pas pu la modéliser dans notre circuit. Cela peut expliquer cette déviation par rapport au fit, car aux hautes fréquences, le calcul de la polarisation à partir du courant traversant l'échantillon est faussé par les électrodes. La précision des mesures étant de 10 fF environ, la mesure de capacités de l'ordre quelques dizaines de fF est d'autant plus compliquée.

La cristallisation de nos échantillons aurait entraîné une diminution importante du signal diélectrique (partie imaginaire et résistive), qui devient très faible et indépendant de la fréquence. Nous n'avons jamais observé un tel phénomène, l'échantillon n'a donc jamais cristallisé au cours de nos nombreuses mesures, même pendant l'illumination. Le verre à base de cycle triazine que nous utilisons est donc très bien adapté à nos mesures.

## 4.1.2 Modifications pour l'illumination

Ce montage de spectroscopie diélectrique a été combiné avec la partie optique utilisée dans le chapitre précédent. Pour que cela soit possible, des modifications matérielles et de la méthode de mesure ont été nécessaires.

### 4.1.2.1 Peignes inter-digités

Tout d'abord, nous avons dû utiliser des électrodes transparentes, afin de pouvoir mesurer l'absorption de la lumière par le film tout en faisant la mesure électrique. Les électrodes sont constituées d'ITO (Indium Tin Oxide), un matériau transparent et conducteur, déposé sur un substrat de verre pauvre en ions (verre Eagle XG).

L'absorption optique par les molécules d'azo-verre est très forte. 50% de la lumière incidente à 365 nm est absorbée par nos films utilisés dans les chapitres 3 et 4, alors

que leur épaisseur n'est que de  $2\ \mu\text{m}$ , à une concentration de 2% dans le verre de base.

Cela impose donc de réaliser des films de quelques micromètres d'épaisseur, si on souhaite utiliser des films dont la concentration est de quelques pourcents (concentrations utilisées dans la littérature pour des films vitreux dopés à l'azobenzène, à des concentrations plus faibles les effets diélectriques de la lumière seraient plus difficilement mesurables). Le problème est de pouvoir mesurer la réponse de films aussi fins. En utilisant deux électrodes métalliques planes face à face, il faudrait pouvoir les rapprocher à  $2\ \mu\text{m}$  l'une de l'autre sans qu'elles ne se touchent (par l'intermédiaire de poussières conductrices ou par déformation de la surface). Or il est déjà difficile de s'approcher d'une épaisseur de  $10\ \mu\text{m}$  sans court-circuits, d'après l'expérience de François Ladieu et Roland Tourbot sur ce genre de montage, et quelques essais que nous avons réalisés.

Comme annoncé en section 4.1.1.2 et en annexe A.2, nous avons utilisé des électrodes inter-digitées sous forme de peignes capacitifs, dont la largeur des dents est de  $4\ \mu\text{m}$  et l'espace interdent de  $4\ \mu\text{m}$  (voir figure 4.5).

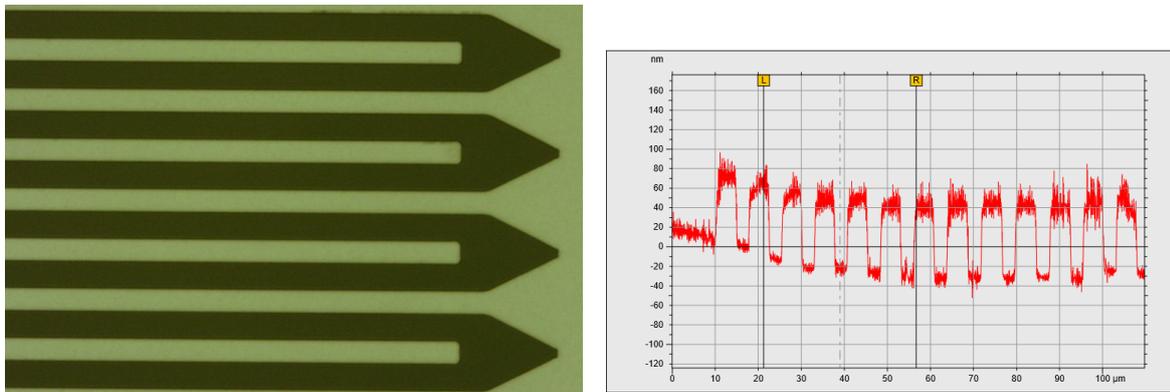


FIGURE 4.5 – A gauche, photo prise au microscope optique d'une électrode capacitive en peignes de dents interdigités de  $4\ \mu\text{m}$  de largeur. Cet échantillon a été réalisé avec un procédé de lithographie, qui comprend 17 min de gravure au plasma d'argon. A droite, sonde de l'épaisseur de l'électrode le long d'une ligne perpendiculaire aux dents, mesurée avec un profilomètre mécanique.

Le procédé de lithographie et gravure sèche par plasma d'argon a été mis au point par Houria Kezadri et François Ladieu, qui ont aussi produit les peignes que nous avons utilisés. Ces peignes nous permettent de mesurer le signal diélectrique émis uniquement par les premiers  $\mu\text{m}$  de l'échantillon au contact avec les électrodes. Le mélange vitreux est déposé dessus par simple fusion de la poudre. En déposant une petite plaque de verre dessus, on atteint une épaisseur d'environ  $2\ \mu\text{m}$  pour le film. Le fait que la plaque de verre du dessus touche les dents métalliques du peigne ne gêne pas nos mesures électriques.

Cette configuration est utile pour une autre raison : si nous voulons augmenter la concentration de molécules, l'absorption sera encore supérieure et la lumière risque de ne pouvoir pénétrer que dans les premiers  $\mu\text{m}$  de l'échantillon. Si nous utilisons des électrodes planes face à face, nous sonderons donc une majorité d'échantillon non illuminé. Avec ces peignes capacitifs, seuls les premiers micromètres au contact avec l'échantillon sont sondés, du fait de la forte courbure des lignes du champ électrique imposée par la géométrie bidimensionnelle des peignes.

Les dents métalliques des électrodes ont une épaisseur très petite, 80 nm à l'origine, et 22 nm après procédé de lithographie pour créer le peigne. Cela implique que la résistance électrique est forte. A haute fréquence (au-dessus de 1 kHz), la résistance électrique des électrodes prend des valeurs très importantes par rapport à la capacité de l'échantillon ce qui gêne beaucoup les mesures. Cependant, aux températures auxquelles nous avons travaillé ces fréquences ne sont pas utiles.

#### 4.1.2.2 Fréquence fixée

Les résultats que nous présentons dans ce chapitre ont été mesurés pour la plupart à fréquence fixée, pour deux raisons différentes.

La première tient au fait qu'aux températures où les effets mesurés sont les plus intéressants et où l'orientation est non nulle,  $f_\alpha$  est très faible.  $f_\alpha$  vaut quelques mHz à  $T_g = 370 K$ . Il n'est pas possible de mesurer la réponse diélectrique en dessous de  $f_\alpha$ , car le signal électrique de l'échantillon à ces fréquences est si petit qu'il ne serait pas mesurable par notre matériel électrique. Augmenter plus la tension d'entrée, dans le but d'augmenter le signal émis par l'échantillon, mène au claquage de celui-ci, à cause des imperfections du procédé de lithographie. Nous ne pouvons donc pas trouver  $\tau_\alpha$  à partir du pic de relaxation  $\alpha$  comme on le fait habituellement. Nous utiliserons une autre stratégie qui consiste à nous placer aux fréquences situées au-dessus de  $f_\alpha$ , à la droite du pic de relaxation de type Debye de la partie imaginaire de la susceptibilité.

La deuxième raison est liée à l'effet de la lumière sur l'échantillon. Nous avons en effet observé qu'une illumination prolongée a pour effet de créer un nouveau signal qui se superpose aux spectres diélectriques à basse fréquence (en dessous de  $f_\alpha$ ) et dont l'amplitude sur la partie résistive est très forte à basse fréquence (voir figure 4.6). La partie résistive de ce signal augmente fortement quand la fréquence diminue. Cette croissance semble suivre une loi en  $1/\omega$ , ce qui est caractéristique de la présence d'ions dans l'échantillon, qui se déplacent en suivant le champ électrique.

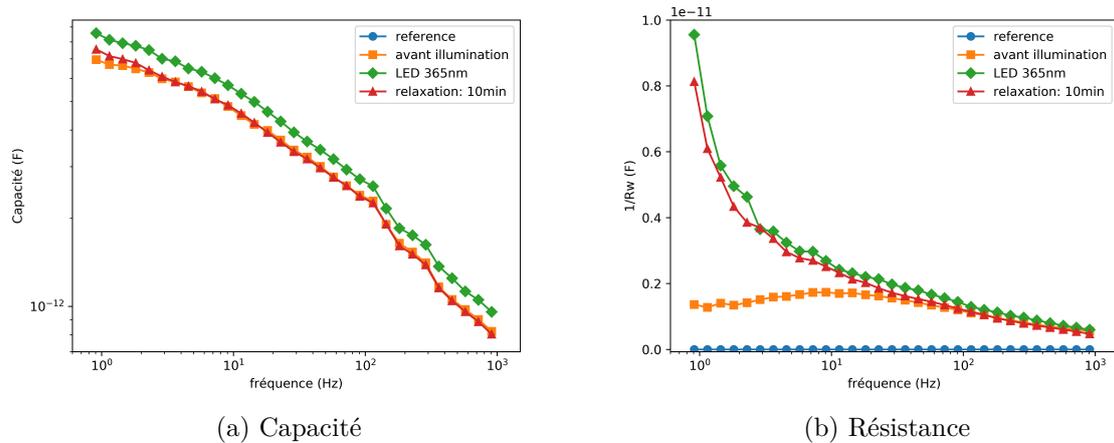


FIGURE 4.6 – Spectres diélectriques à 392,5 K des parties capacitives et résistives d'un échantillon de verre de base/2% azo-verre sous illumination. On note sur la partie résistive la superposition d'un signal de type ionique, qui suit une dépendance en  $1/f$ .

Nous avons limité cet effet par trois moyens différents. Tout d'abord, nous l'avons considérablement réduit en procédant à une purification par recristallisation de la

poudre servant à réaliser les échantillons (dissolution dans du méthanol, recristallisation avec de l'eau, dissolution dans du chloroforme, lavage à l'eau, puis évaporation du chloroforme). Ensuite, nous avons limité les temps d'illuminations pendant nos expériences, ce qui fait apparemment disparaître entièrement le signal. Cela implique que nous ne pouvons pas mesurer des spectres diélectriques entiers sous illumination, car le temps de mesure d'un spectre entier à 382 K est de l'ordre de 4 heures. Une solution est donc de se placer à une fréquence fixée et de suivre l'évolution du signal dans le temps. Enfin, la fréquence de mesure a été choisie au-dessus de  $f_\alpha$ , pour des raisons de précision de mesure (voir le premier paragraphe de cette section). A cette fréquence, le signal ionique supplémentaire en  $1/\omega$  est complètement négligeable. Grâce à ces trois techniques, cet effet qui semble ionique a été complètement contenu et n'est plus du tout présent dans nos données. La soustraction de cet effet par une courbe en  $1/\omega$  ajustée à très basse fréquence est trop imprécise, nous n'avons pas sélectionné cette option.

Pour toute la suite, nous nous plaçons donc à fréquence fixée pour mesurer les effets de chaque illumination sur le signal diélectrique.

### Choix de la fréquence de mesure

La fréquence est choisie afin de réduire au maximum le temps nécessaire pour faire une mesure. Ce temps dépend de la fréquence, avec cependant un minimum de 3 secondes par point dû au contrôle de la température et à l'interfaçage avec les amplificateurs lock-in. Le temps de mesure est lié à la fréquence car le lock-in doit mesurer le signal pendant une constante de temps au moins égale à la période du signal. Pour des raisons de précision, nous avons choisi d'intégrer pendant 3 fois la période. La fréquence idéale est donc de 1 Hz. Au-dessous, le temps de mesure est plus long, et au-dessus, le temps de mesure est limité à 3 secondes. Nous avons utilisé deux fréquences dans la suite, 1 Hz et 3 Hz.

## 4.2 Des sauts diélectriques photo-induits

### 4.2.1 Description

Lorsqu'on illumine nos films avec de la lumière UV (365 nm), on observe à fréquence fixée un saut dans le signal diélectrique. Un exemple est présenté en figure 4.7. Il présente le saut observé à 1,08 Hz et à 380 K, induit par une illumination à 365 nm de 75 secondes à  $10 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Ce saut relaxe lentement après extinction de la lumière.

Nous avons effectué ce type de mesure pour toutes les expériences décrites dans le chapitre 3, c'est à dire pour 8 températures entre 363 K et 392 K et 5 illuminations différentes. Les amplitudes des sauts sont décrites en figure 4.8. A gauche sont présentés les sauts bruts, en femto Farads, et à droite ces mêmes sauts normalisés par la valeur du signal diélectrique. Les sauts normalisés augmentent fortement à basse température.

### 4.2.2 Comparaison au bruit

Le signal diélectrique linéaire mesuré sur nos échantillons de verre de base est plus faible que pour le glycérol par exemple, un système très utilisé pour l'étude de la transition vitreuse par spectroscopie diélectrique. Cela est dû à la faible constante diélectrique de notre verre. L'ordre de grandeur de la partie capacitive des films utilisés

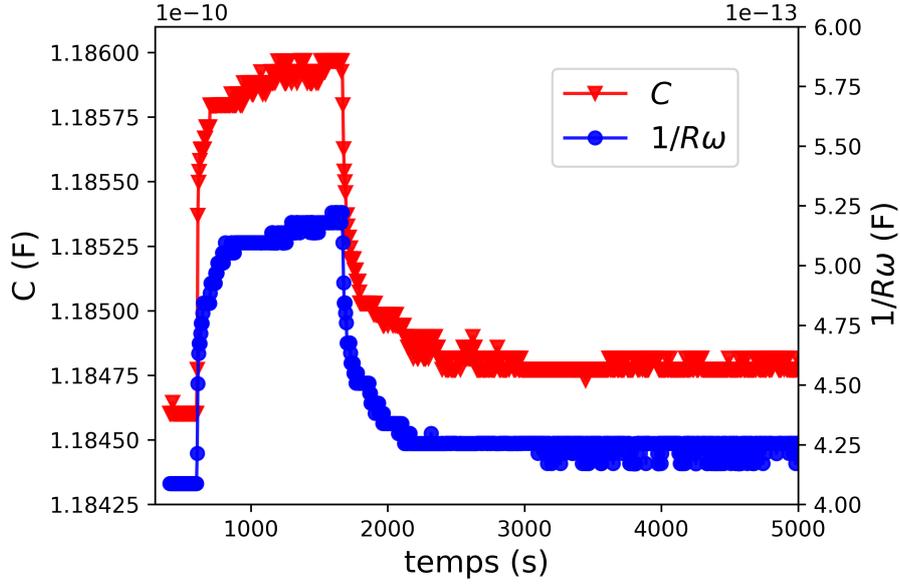


FIGURE 4.7 – Saut diélectrique brut obtenu à 1,08 Hz et à 380 K, avec une illumination à 365 nm de 75 secondes à  $10 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ . On n'a pas soustrait le signal à 340 K ni la valeur de la capacité à l'infini aux données, contrairement à toutes les données présentées par la suite. Les flèches correspondent aux temps où on allume et éteint la lumière.

est de 5 pF, et de 1 pF pour la partie résistive  $1/R\omega$ . Pour le glycérol ces grandeurs sont plus grandes d'un facteur  $\frac{\Delta\chi_{\text{glycerol}}}{\Delta\chi_{\text{verre de base}}} = \frac{70}{0,35} = 200$ . Les expériences de spectroscopie diélectrique sont donc plus délicates, il faut s'assurer d'une bonne précision de mesure afin de maximiser le rapport signal sur bruit.

Les sauts de capacité et de la partie résistive des films pendant l'illumination sont de l'ordre de 20 à 800 fF. La précision de notre dispositif expérimental est de l'ordre de 3 fF à 10 fF à 1 Hz, mais dépend de la fréquence. Pour comprendre l'ordre de grandeur de cette précision, il faut se pencher sur le montage de mesure.

En effet, le signal mesuré expérimentalement est une tension aux bornes de la résistance sonde (voir montage électrique figure 4.1 page 119). Cette tension aux bornes de la résistance de mesure est créée par l'intensité qui traverse l'échantillon, elle-même le symptôme de la polarisation des molécules dans l'échantillon du fait de la tension de la source. Pour évaluer l'ordre de grandeur du bruit dans nos signaux, on néglige la chute de tension aux bornes de la résistance de mesure, et on écrit  $I = Y V_s$  avec  $V_s$  la tension de la source,  $I$  le courant qui traverse l'échantillon et  $Y$  son admittance. L'échantillon pouvant être modélisé par une mise en parallèle d'une résistance et d'un condensateur, on a  $Y = 1/R + jC\omega$ . Donc :

$$V_m = R_m I = R_m Y V_s = R_m (jC\omega + 1/R) V_s \quad (4.16)$$

avec  $V_m$  la tension mesurée aux bornes de la résistance de mesure de résistance  $R_m$ .

La résistance de mesure vaut  $1 \text{ M}\Omega$ , la tension source est réglée à 3 V. on se place dans le cas d'une pulsation  $\omega = 10 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$ , soit une fréquence de 1,6 Hz pour la tension excitatrice. Dans ces conditions, une variation de la capacité de 10 fF correspond à une variation de la tension mesurée par le lock-in de 0,3  $\mu\text{V}$ . Cette valeur est justement très proche du bruit de la mesure de tension qui est de 0,1  $\mu\text{V}$  dans ces conditions. Le bruit

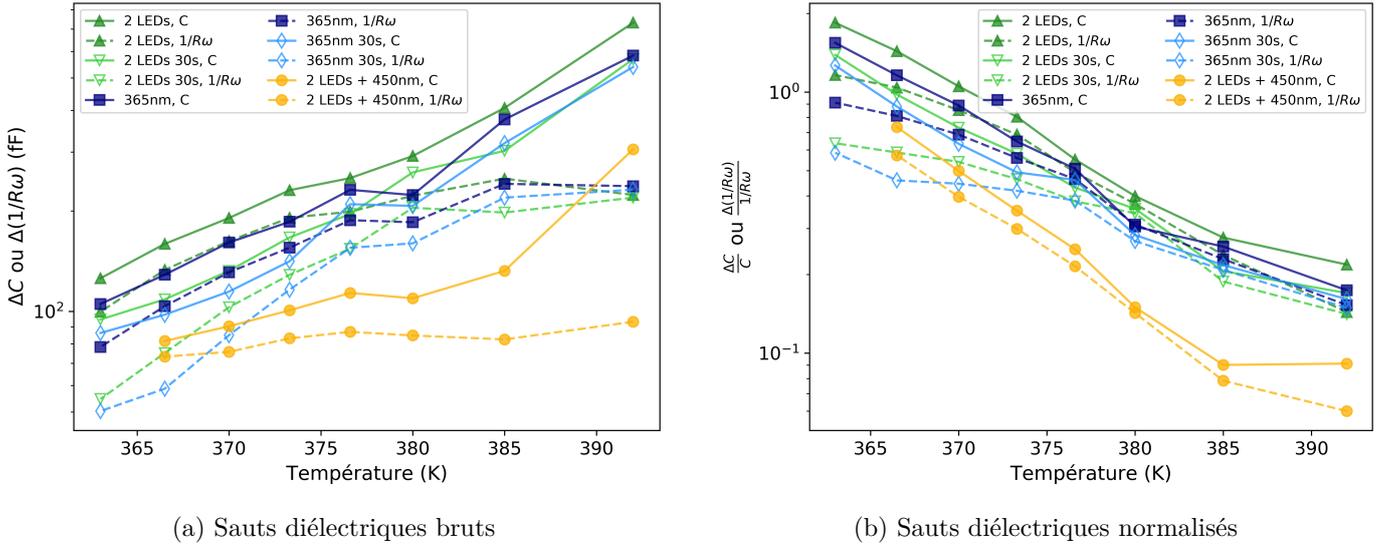


FIGURE 4.8 – Amplitudes de la variation du signal diélectrique (partie capacitive  $C$  et résistive  $1/R\omega$ ) pour plusieurs températures et protocoles d'illumination. Ces sauts sont normalisés à droite par la valeur du signal avant illumination.

de la mesure électrique équivaut donc à une variation de la capacité de l'échantillon de 3 fF environ à 1,6 Hz. On en conclut que malgré la faiblesse de la constante diélectrique, la précision est suffisante pour mesurer les sauts photo-induits dans ces conditions.

A une fréquence de  $10^4$  Hz, on obtient pour une variation de la capacité de l'échantillon de 10 fF une variation de tension mesurée de 30 mV. On voit donc qu'il est beaucoup plus précis de mesurer la capacité de l'échantillon à haute fréquence, car les variations de tension résultantes sont beaucoup plus grandes.

### 4.2.3 Causes possibles

Les sauts diélectriques peuvent avoir plusieurs origines possibles. Si on se penche sur le fit de type Havriliak-Negami du spectre diélectrique :

$$\chi(\omega) = \frac{\Delta\chi}{(1 + (j\omega\tau_\alpha)^\beta)^\alpha} + \chi_\infty, \quad (4.17)$$

on voit que l'augmentation des parties réelles et imaginaires de la réponse peut être due à (voir figure 4.9) :

- une augmentation de la susceptibilité diélectrique statique  $\Delta\chi$
- une diminution de  $\alpha, \beta$ , qui jouent des rôles similaires, car  $\omega\tau_D \gg 1$  pour l'immense majorité de nos expériences.
- une diminution de  $\tau_\alpha$  sachant que  $f > f_\alpha$
- une modification de la forme du spectre, qui ne suit plus la fonction de Havriliak-Negami.

On trace en figure 4.9 un spectre typique de type Havriliak-Negami, et ce qu'il devient dans ces cas de figure, en modifiant un paramètre à la fois.

Un effet de type random pinning aurait pour conséquence d'augmenter  $\tau_\alpha$  [30]. Le signal diélectrique aurait diminué, ce qui n'est pas ce qui est mesuré. On n'observe donc pas l'effet attendu du random pinning à première vue.

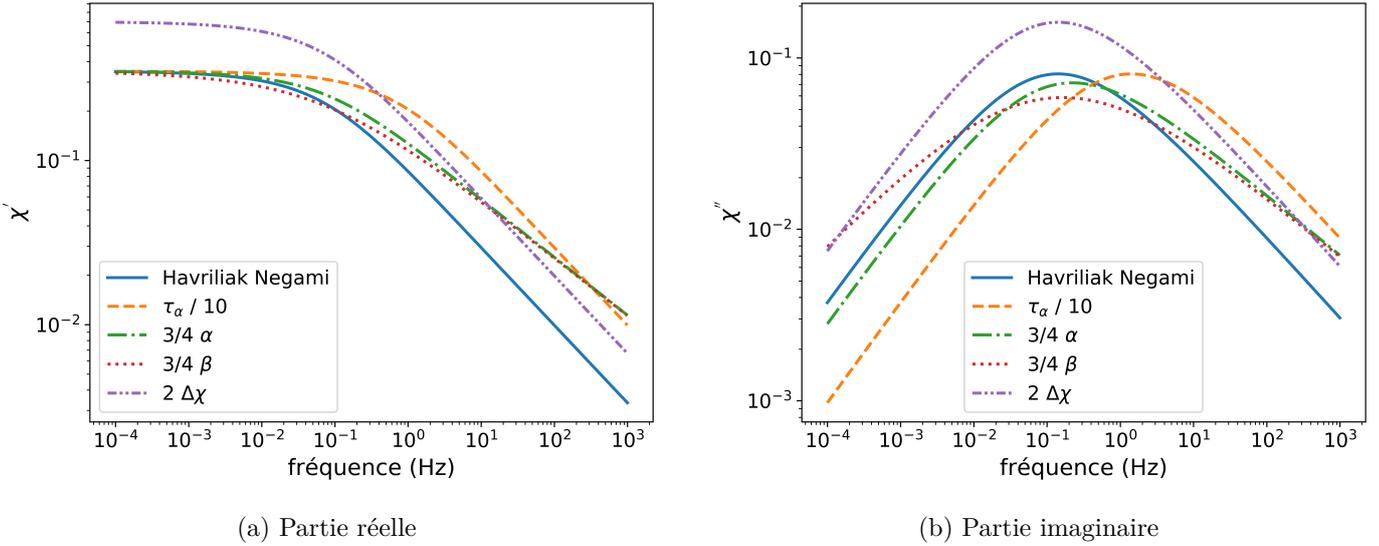


FIGURE 4.9 – Fonction de Havriliak-Negami ( $\tau_\alpha = 1,6$  s ( $f_\alpha = 0,1$  Hz),  $\Delta\chi = 0,35$ ,  $\alpha = 0,80$  et  $\beta = 0,59$ ) correspondant aux spectres diélectriques typiques que l'on obtient avec notre expérience. Ont été ajoutés des variations de cette fonction lorsque un de ses paramètres est modifié. Les modifications sont choisies pour qu'à haute fréquence, là où on mesure les sauts, le signal diélectrique augmente.

Physiquement on peut imaginer plusieurs autres phénomènes qui expliqueraient ce saut positif dans le signal diélectrique des parties réelles et imaginaires de la susceptibilité électrique :

- un échauffement de l'échantillon, qui aurait pour conséquence de diminuer  $\tau_\alpha$ .
- Si les isomères cis ont des dipôles permanents et/ou un facteur de Kirkwood plus grands. Cela aurait pour conséquence une augmentation de  $\Delta\chi$ .
- Si la forme, le volume ou la souplesse des isomères cis est différente de celle des isomères trans, cela pourrait accélérer la dynamique globale, avec une diminution de  $\tau_\alpha$ . Cela est le cas par exemple dans les échantillons d'azopolymères de Wu et al. [154], pour lesquels la température de transition vitreuse du cis-azopolymère est inférieure celle du trans-azopolymère.
- Si les isomérisations des fragments d'azobenzène ont pour conséquence d'accélérer la dynamique de l'ensemble de l'échantillon (comme obtenu dans les simulations de Teboul et al. [111]), cela aura pour conséquence de baisser  $\tau_\alpha$ .
- La modification des paramètres  $\alpha$  ou  $\beta$  serait associée à une modification de l'hétérogénéité de la dynamique. Ces paramètres sont en effet liés à la largeur de la distribution des temps de relaxation locaux et à son asymétrie.
- D'autres effets inconnus pourraient complètement modifier la forme des spectres de sorte que la fonction d'Havriliak-Negami ne puisse plus ajuster les spectres.

Nous avons effectué la même expérience sur un substrat nu, sans voir de modification du signal dû à l'illumination. Cet effet n'est donc pas dû au substrat et aux électrodes.

Nous avons fait le même test sur un échantillon de verre de base pur, sans azo-verre. L'échantillon que nous avons utilisé était pollué par des ions. Un deuxième test est prévu prochainement sur un échantillon de meilleure qualité. Néanmoins, nous sommes

confiants sur le fait qu'aucun effet significatif ne sera observé, car ces échantillons sont complètement transparents à 365 nm (voir figure 3.6 page 89, le verre de base est transparent au-dessus de 340 nm).

La section suivante est dédiée à l'exploration de ces différentes possibilités et à leur confrontation aux données expérimentales. Nous allons montrer que les sauts dans le signal de susceptibilité diélectrique sont liés en majorité à un effet d'accélération de la dynamique due à l'illumination, c'est à dire à une diminution de  $\tau_\alpha$ . C'est l'inverse de ce qui était attendu en ce qui concerne l'effet de l'orientation, réalisée pour approcher la procédure du random pinning.

### 4.3 La dynamique vitreuse est accélérée

Dans chacune des sous-sections de cette partie, nous examinons nos données diélectriques à partir d'un angle d'étude différent. On aboutit à chaque fois à la conclusion suivante : les sauts diélectriques sont dus en majorité à une accélération de la dynamique vitreuse (diminution de  $\tau_\alpha$ ) causée par la lumière.

On trouve par ailleurs qu'une petite partie du saut est due à une augmentation triviale de la constante diélectrique statique du film, et qu'il existe une possibilité que l'effet à très basse température soit en partie lié à la relaxation  $\beta$ .

#### 4.3.1 La lumière ne chauffe pas l'échantillon

On vérifie en premier lieu si la lumière ne chauffe pas l'échantillon. En effet, si la température du film augmente,  $\tau_\alpha$  diminue, ce qui expliquerait les sauts diélectriques. On va voir que l'échauffement est en fait négligeable.

A partir des sauts diélectriques tels que présentés en figure 4.7 page 127 (en soustrayant le signal à 340 K pour retirer la contribution des électrodes, et la capacité à l'infini), on peut évaluer la différence de température que cela représenterait. En effet, si le saut diélectrique est attribué à une diminution de  $\tau_\alpha$ , on peut traduire cela dans un second temps en une élévation de température grâce aux données expérimentales de  $C$  et de  $1/R\omega$  en fonction de la température, mesurés sans illumination. Cette différence de température est tracée en figure 4.20 page 147. On trouve que les sauts diélectriques correspondraient à une augmentation de température de l'ordre de 0,3 K à 392 K, 1 K à 380 K, 3,5 K à 370 K et de 6,5 K à 363 K.

L'hypothèse selon laquelle les sauts seraient dus à un chauffage de notre échantillon est infirmée par deux arguments développés dans la suite.

Tout d'abord, la dépendance du temps de relaxation de l'effet par rapport à la température, ainsi que l'ordre de grandeur de ce temps de relaxation, qui est trop grand dans nos expériences.

Ensuite, nous avons calculé l'augmentation de température attendue connaissant l'intensité de notre illumination. Celle-ci est trop faible d'un facteur 50 à 100 pour expliquer l'effet obtenu.

#### Temps de relaxation en fonction de la température

Si l'effet observé en figure 4.7 est dû à une augmentation de température du film, alors la relaxation de l'effet une fois la lumière coupée est due aux échanges thermiques

avec la plaque chauffante et avec l'air. Ces échanges sont responsables du refroidissement du film. Le flux échangé avec la plaque chauffante est un flux de conduction, proportionnel à la différence de température entre le film et la plaque chauffante. Le flux échangé avec l'air est un flux de conducto-convection, proportionnel à la différence de température film-air. Le flux de rayonnement échangé avec l'air est nul du fait de la lame de verre placée au-dessus, qui absorbe dans l'infrarouge. Si on l'avait pris en compte, il aurait pu être linéarisé par rapport à la différence de température film-air, sans que l'approximation ne soit trop mauvaise car cette différence n'est jamais supérieure à 90 K. Il existe aussi un flux de conduction interne au film, depuis la zone illuminée jusqu'à la zone non illuminée autour. Ce flux est proportionnel à la différence de température entre le film et l'extérieur de la zone illuminée.

Par conséquent, les flux de refroidissement sont proportionnels à la différence de température entre le film et plusieurs températures de l'environnement. On peut intégrer l'équation d'évolution de la température du film (voir annexe A.1.3 page VII), on obtient une évolution en exponentielle simple dont le temps caractéristique  $\tau$  peut-être calculé. Il est compris entre 3 et 4 millisecondes suivant les modèles et les paramètres, et il n'est réduit que de  $6 \times 10^{-6}$  s entre 390 K et 363 K.

Expérimentalement, nous avons mesuré des temps de relaxation de l'effet de l'ordre de plusieurs dizaines à plusieurs centaines de secondes. Nous étudierons cela plus précisément en partie 4.4.2.1, notamment en figure 4.17 page 143. Nous avons constaté que le temps de relaxation varie beaucoup en fonction de la température, entre 70 et 1200 secondes entre 390 K et 363 K respectivement.

Cela contredit donc l'hypothèse selon laquelle l'illumination chauffe le film suffisamment pour expliquer l'effet.

### Calcul de la température du film sous illumination

Nous avons calculé la température du film sous illumination dans le cadre d'un modèle thermique, dont nous avons produit plusieurs versions plus ou moins raffinées. Ce modèle est décrit en annexe D page XXIX. Nous obtenons un échauffement dû à l'absorption de la lumière pompe de l'ordre de 40 mK à 60 mK pour une illumination de  $16 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ , qui correspond aux deux LEDs à 365 nm et 450 nm allumées en même temps. Cette faible valeur est due à la faible puissance d'illumination. L'augmentation de température est du même ordre de grandeur que celle induite par l'entrée d'une personne dans la salle de l'expérience (30 mK environ), tel que mesuré par le contrôleur de température. Une augmentation de température de cet ordre de grandeur ne produit pas d'effet mesurable sur le film, l'effet sur le diélectrique étant de l'ordre de grandeur du bruit de mesure.

Nous concluons donc que la puissance lumineuse n'explique pas le saut diélectrique entier ou même une partie seulement.

### 4.3.2 Augmentation de la susceptibilité statique

La susceptibilité statique de notre échantillon peut augmenter si les dipôles permanents des isomères cis de la molécule d'azo-verre sont plus grands que ceux des isomères trans.

Plus précisément, on écrit que la susceptibilité statique d'un mélange verre de base / trans-azo-verre / cis-azo-verre est la somme des contributions des trois molécules. On

obtient donc à partir de l'équation 4.12 page 119 :

$$\Delta\chi = \frac{g_{K,v}\mu_v^2 n_v}{3\epsilon_0 k_B T} \left[ 1 + \frac{\mu_t^2 g_{K,t} n_t}{\mu_v^2 g_{K,v} n_v} + \frac{\mu_c^2 g_{K,c} n_c}{\mu_v^2 g_{K,v} n_v} \right]. \quad (4.18)$$

On a noté  $v$ ,  $t$ , et  $c$  le verre de base, le trans-azo-verre et le cis-azo-verre respectivement.  $n_i$  est la quantité de molécules  $i$  par unité de volume, et  $\mu$  est leur dipôle électrique permanent.  $g_{K,i}$  est le facteur de Kirkwood associé à la molécule  $i$  au sein d'un ensemble de molécules de verre de base (on se place dans la limite où les molécules d'azo-verre sont infiniment diluées dans le verre de base).

#### 4.3.2.1 Moments dipolaires et volumes des isomères

La géométrie des deux isomères cis et trans de l'azo-verre a été calculée par DFT par Jean-Pierre Dognon du CEA/NIMBE. Le résultat est montré en figure 4.10.

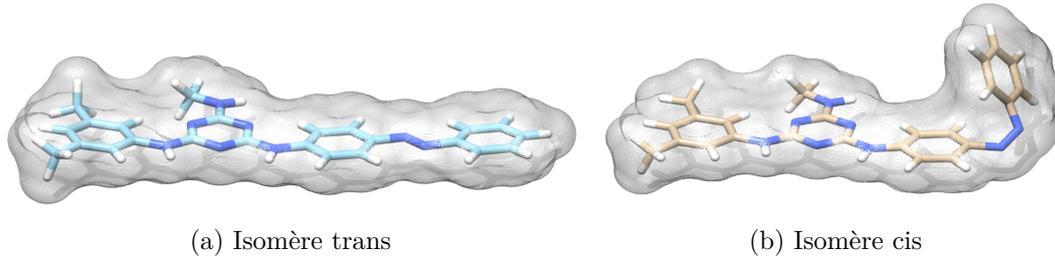


FIGURE 4.10 – Géométries des deux isomères de la molécule d'azo-verre, obtenue par DFT.

A partir de cette géométrie, on peut calculer le moment dipolaire de chacun des deux isomères de l'azo-verre et du verre de base, ainsi que leur volume respectif. On obtient un moment dipolaire de 2,14 D pour l'isomère trans et de 4,73 D pour l'isomère cis. Le moment dipolaire du verre de base est de 0,92 D. Le volume des deux isomères est défini à partir de leur distribution électronique (surface de Van der Waals), en calculant le volume autour de la molécule auquel une sphère sonde de 1,5 Å ne peut pas accéder. On trouve un volume de 594 Å<sup>3</sup> pour l'isomère trans, 587 Å<sup>3</sup> pour l'isomère cis et de 510 Å<sup>3</sup> pour le verre de base.

#### 4.3.2.2 Augmentation prévue pour $\Delta\chi$

Pour estimer l'effet des isomères cis sur la susceptibilité statique de nos films, on suppose que les volumes moyens par molécule de trans-azo-verre, cis-azo-verre ou verre de base sont proportionnels aux volumes calculés précédemment. On néglige pour cela les effets de forme par exemple. On a donc à partir de l'équation 4.18 :

$$\Delta\chi = \frac{g_{K,v}\mu_v^2 n_v}{3\epsilon_0 k_B T} \left[ 1 + \frac{\mu_t^2 g_{K,t}}{\mu_v^2 g_{K,v}} \frac{\phi_t V_v}{\phi_v V_t} + \frac{\mu_c^2 g_{K,c}}{\mu_v^2 g_{K,v}} \frac{\phi_c V_v}{\phi_v V_c} \right] \quad (4.19)$$

avec  $V_i$  le volume associé à la molécule  $i$ , et  $\phi_i$  sa fraction (en nombre de molécules par molécule du mélange).

Pour nos échantillons, on a une quantité molaire de molécules d'azo-verre de  $\phi_{azo}/\phi_v = 2\%$  c'est à dire  $\phi_{azo} = 1,96\% \approx 2\%$  et  $\phi_v = 98,04\% \approx 98\%$ . La fraction d'isomères cis a été mesurée dans le chapitre 3 (32% maximum pour une illumination à 365 nm).

On trouve que pour une fraction de 32% d'isomères cis :

$$\frac{\Delta\chi_{illum}}{\Delta\chi_{noir}} = 1,11$$

en supposant que les facteurs de Kirkwood des deux isomères sont égaux. Ce ratio est indépendant de la température, qui se simplifie. De plus, lorsque la molécule d'azoverre se trouve intégralement sous forme trans, elle représente 9% du signal diélectrique. Lorsque 32% de ces molécules sont sous forme de cis, les deux isomères représentent 18% du signal. Cette contribution n'est donc pas négligeable, il faut donc la comparer aux sauts diélectriques obtenus.

#### 4.3.2.3 Confrontation aux résultats expérimentaux

Nous avons mesuré les sauts diélectriques photo-induits pour 8 températures différentes, et 5 illuminations de longueurs d'onde ou durées différentes.

Pour chacune de ces expériences, nous avons calculé la variation attendue pour  $\Delta\chi$  sous la forme normalisée  $\frac{\Delta\chi_{illum}-\Delta\chi_{noir}}{\Delta\chi_{noir}}$ , à l'aide des fractions d'isomères cis mesurées par la partie optique du montage (voir figure 3.16 page 102). Pour une fraction  $\phi_{cis} = 1$ ,  $\frac{\Delta\chi_{illum}-\Delta\chi_{noir}}{\Delta\chi_{noir}} = 0,34$ .

Nous mesurons expérimentalement la capacité  $C$  et la partie résistive  $1/R\omega$  de notre échantillon. Nous soustrayons à ces données les spectres mesurés à 340 K de telle façon que

$$C(T, \omega) - C(340 \text{ K}, \omega) \propto \chi'_{dipoles} = \text{Re} \left[ \frac{\Delta\chi}{(1 + (j\omega\tau_\alpha)^\beta)^\alpha} \right]$$

et

$$\frac{1}{R\omega(T, \omega)} - \frac{1}{R\omega(340 \text{ K}, \omega)} \propto \chi''_{dipoles} = \text{Im} \left[ \frac{\Delta\chi}{(1 + (j\omega\tau_\alpha)^\beta)^\alpha} \right]$$

(voir sections 4.1.1.1 et 4.1.1.2). A partir de ces données expérimentales, nous calculons un saut diélectrique normalisé  $\frac{\chi_{illum}-\chi_{noir}}{\chi_{noir}}$  qu'on peut comparer à  $\frac{\Delta\chi_{illum}-\Delta\chi_{noir}}{\Delta\chi_{noir}}$ .

Les résultats sont exposés en figure 4.11. On y a tracé le ratio des deux quantités présentées dans les deux paragraphes précédents

$$\frac{\Delta Y}{Y} / \frac{\Delta\Delta\chi}{\Delta\chi},$$

avec  $Y = C$  et  $Y = 1/R\omega$ , et  $\Delta\Delta\chi$  la variation de la susceptibilité statique de l'échantillon du fait des dipôles des isomères cis que nous avons calculé.

On remarque que le ratio entre ces deux quantités varie fortement en fonction de la température, il vaut entre 2,5 et 5 à 392 K et entre 12 et 27 à 363 K.

Il serait constant si l'effet était dû aux dipôles des isomères cis. En effet, à partir de l'équation 4.19, la température se simplifie, et les autres termes sont indépendants de la température excepté peut-être le facteur de Kirkwood. Pour que l'effet puisse être attribué aux dipôles des isomères cis, il faudrait que le facteur de Kirkwood des isomères cis soit beaucoup plus grand que celui des isomères trans, et dépende fortement de la température. Cela est discuté ci-après, où on conclut que c'est hautement improbable,

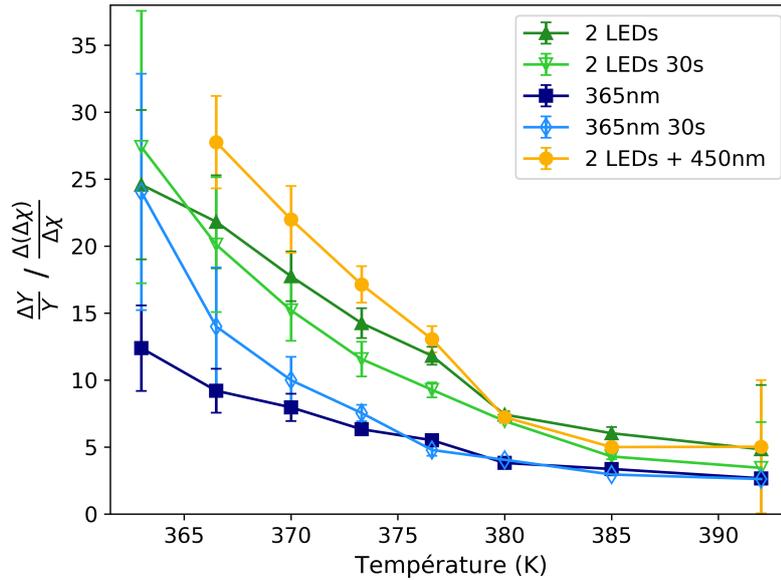


FIGURE 4.11 – Ratio entre la variation normalisée de  $C$  et  $1/R\omega$  mesurée lors de 5 différentes illuminations, et la variation de susceptibilité statique due aux isomères cis. On trace la moyenne des ratios obtenus pour  $C$  et  $1/R\omega$ ; chaque barre d'erreur correspond à l'écart de chacune de ces deux grandeurs par rapport à la moyenne. Si les sauts diélectriques étaient dus aux dipôles des isomères cis, ce ratio serait une valeur constante en fonction de la température, égale à 1 si notre estimation est exacte. Ce n'est pas le cas ici.

et donc que l'effet des dipôles sur la susceptibilité statique ne peut pas expliquer les sauts diélectriques.

Nous connaissons le facteur de Kirkwood du verre de base qui vaut 1,85. Nous avons calculé cette valeur grâce à la mesure expérimentale de  $\Delta\chi$  pour cette molécule, que l'on compare à l'équation 4.12 page 119. L'ajout de 2% de molécules de trans-azo-verre ne change pas assez la susceptibilité statique  $\Delta\chi$  de l'échantillon pour qu'on puisse calculer le facteur de Kirkwood des isomères trans-azo-verre. On suppose que celui-ci est proche du facteur de Kirkwood du verre de base. Pour expliquer les résultats de la figure 4.11 à 392 K, il faudrait que le facteur de Kirkwood de l'isomère cis-azo-verre soit compris entre 4 et 7,75 (2,2 à 4,2 fois celui du verre de base). A 363 K, le facteur de Kirkwood de l'isomère cis devrait être compris entre 18 et 40 (9,7 à 21,6 fois celui du verre de base).

Ces valeurs sont hautement improbables pour trois raisons. La première tient au fait que les facteurs de Kirkwood sont généralement compris entre 1 et 5 [155–157]. La deuxième est que les molécules de cis-azo-verre et de verre de base ont des géométries très proches, seule la partie greffée à l'azobenzène est différente, qui représente une petite partie de leur volume. Enfin, le facteur de Kirkwood varie normalement très peu sur des intervalles de température aussi restreints que les nôtres (363 K - 392 K pour nos expériences). En effet, par définition de  $g_K$  on aboutit au fait que  $\Delta\chi \propto g_K/T$  [158]. Or expérimentalement on trouve que  $\Delta\chi$  varie à peine plus vite que la tendance en  $1/T$  dans les liquides vitrifiables. Par exemple pour le glycérol on trouve expérimentalement  $\Delta\chi \propto 1/(T - 60.6)$  avec  $T$  en Kelvins. Cela signifie donc que  $g_K \propto T\Delta\chi$  varie comme  $g_K \propto T/(T - 60.6)$ . Le facteur de Kirkwood du glycérol ne varie donc que de 4.4% entre  $T_g = 190 K$  et  $T_g + 30K$ .

#### 4.3.2.4 Conclusion et impact sur la suite

Nous concluons des arguments précédents que les isomères cis ont bien pour effet d'augmenter le signal diélectrique, du fait de leurs dipôles permanents plus importants. Néanmoins, on a montré que cet effet ne peut pas expliquer l'ensemble des sauts diélectriques, principalement grâce au fait que la variation en température des sauts est beaucoup trop importante.

En utilisant les données calculées par Jean-Pierre Dognon sur les moments dipolaires et les volumes des molécules, et en supposant que les facteurs de Kirkwood sont tous égaux et indépendants de la température, on a trouvé que cette contribution représente 20 à 40% du saut diélectrique à 392 K suivant l'illumination, et seulement 4% à 8% à 363 K (figure 4.11).

Cette évaluation sera affinée en section suivante 4.3.3. L'effet des dipôles est en réalité 2,4 plus grand que ce qui est calculé avec l'équation 4.19. Cela correspondrait à une erreur de  $\sqrt{2,4} \simeq 1,5$  sur le moment dipolaire de l'isomère cis par exemple. Cette correction ne change pas la conclusion principale : le saut diélectrique contient une partie "non triviale" qui ne peut pas être attribuée au changement de moment statique. Nous allons maintenant isoler et analyser cette partie.

### 4.3.3 Mise en évidence de l'accélération de la dynamique à 382 K

Nous avons dit en section 4.1.2.2 page 125 qu'aux basses températures la mesure aux fréquences en dessous de  $f_\alpha$  n'est pas possible car la tension à mesurer y est trop faible. De plus, on préfère éviter d'illuminer notre échantillon trop longtemps pour éviter d'induire un signal parasite qui semble ionique. Nous avons effectué une série d'expériences nous permettant de mesurer le spectre diélectrique sous illumination en évitant ces deux écueils. Nous nous sommes placés pour cela à 382 K, température limite où on peut mesurer autour de  $f_\alpha$ , et nous avons effectué une série d'illuminations, en mesurant un seul point à une fréquence pendant chaque illumination. On peut ainsi reconstruire le spectre sous illumination fréquence par fréquence à cette température qui correspond à  $T_g + 10 K$ .

#### 4.3.3.1 Spectre avant illumination

Tout d'abord, on présente le spectre *sans* illumination, dans le noir donc, à 382 K, avec son ajustement de type Havriliak-Negami (figure 4.12).

L'écart au fit Havriliak-Negami aux hautes fréquences est expliqué de la même manière que pour la figure 4.4 page 123. A ces fréquences, l'impédance des électrodes prend une grande importance, et elle ne peut pas être incluse dans notre modèle du circuit électrique.

Pour résumer, nous avons dû nous placer à une haute température dans le but de pouvoir mesurer le signal en-dessous de  $f_\alpha$ . Cela a pour conséquence de réduire notre précision à haute fréquence au-dessus de  $f_\alpha$ , où la capacité et la partie résistives sont devenues très faibles et en même temps notre modèle électrique montre ses limites.

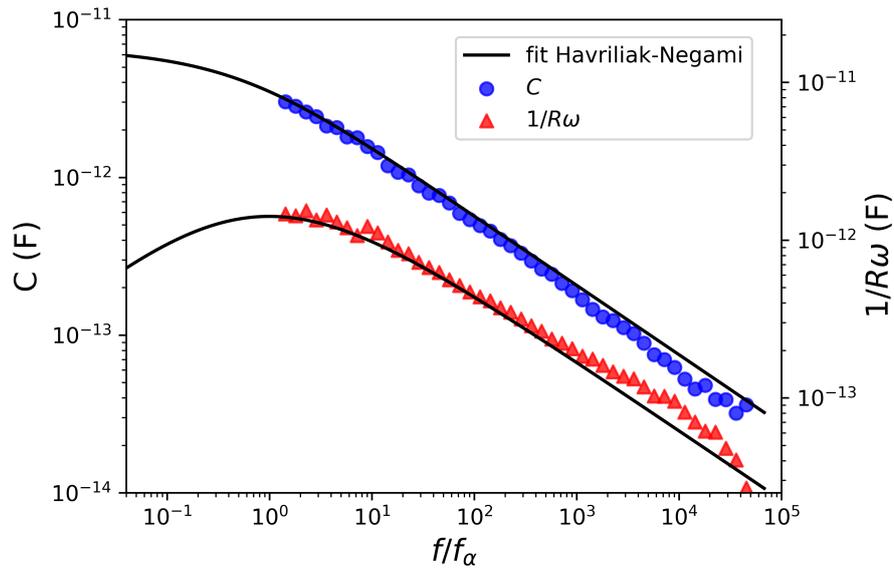


FIGURE 4.12 – Spectres de  $C$  et de  $1/R\omega$  dans le noir à 382 K pour notre échantillon, en fonction de la fréquence de mesure normalisée par  $f_\alpha$ . On ajuste les deux courbes avec une seule fonction de type Havriliak-Negami. A haute fréquence, l'ajustement est de mauvaise qualité. On attribue cela à la faible capacité et partie résistive, et aux limites de la modélisation du circuit de mesure à haute fréquence.

#### 4.3.3.2 Spectre sous illumination

Le spectre de l'échantillon sous illumination est présenté en figure 4.13. Nous avons pu le mesurer jusqu'à une fréquence de 40 mHz, qui correspond à  $f/f_\alpha = 0,30$ .

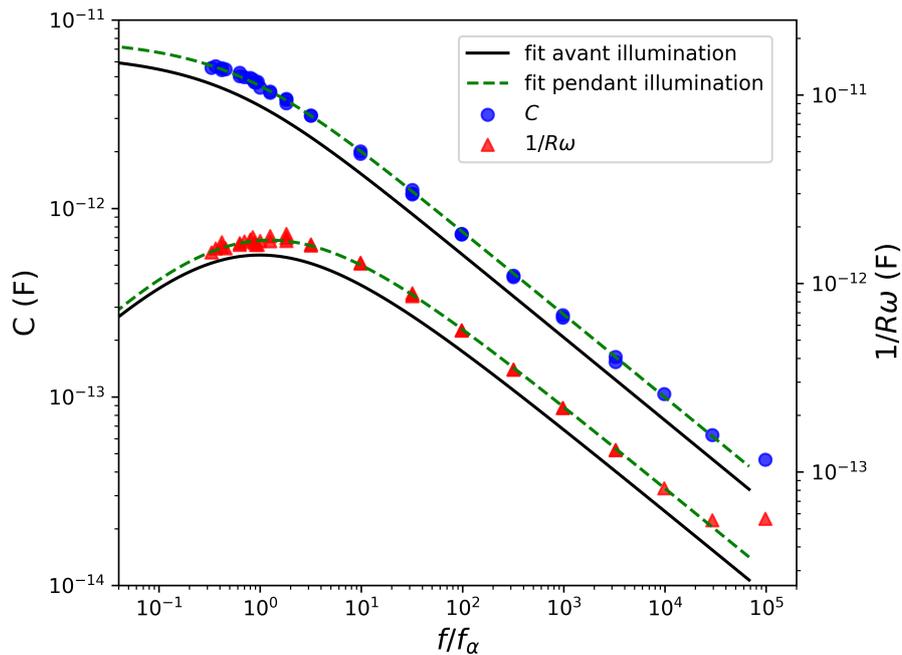


FIGURE 4.13 – Spectre diélectrique à 382 K pendant illumination par une LED à 365 nm, à  $10 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ , pendant 330 s. On y ajoute le fit de Havriliak-Negami sous illumination, ainsi que le fit avant illumination.

Le spectre diélectrique sous illumination reste de la même forme qu'avant illumination, il peut être ajusté avec une fonction de type Havriliak-Negami. Les paramètres du fit avant illumination sont les suivants :

$$\tau_\alpha = 1,5 \text{ s } (f_\alpha = 0,10 \text{ Hz}), \alpha = 0,8, \beta = 0,55 \text{ et } Y_0 = 6,6510 \times 10^{-12} \text{ F } (\propto \Delta\chi).$$

Les paramètres du fit pendant illumination sont :

$$\tau_\alpha = 1,2 (f_\alpha = 0,13 \text{ Hz}), \alpha = 0,8, \beta = 0,55 \text{ et } Y_0 = 7,98 \times 10^{-12} \text{ F}.$$

On voit donc qu'on a multiplié  $\tau_\alpha$  par 0,8 et l'amplitude  $Y_0$  (proportionnelle à  $\Delta\chi$ ) par 1,2, tandis que  $\alpha$  et  $\beta$  sont restés inchangés (voir en complément l'étude spécifique de cela en section 4.3.3.5). Cela nous conforte dans l'idée que l'illumination a pour effet d'accélérer la dynamique. On voit également que la susceptibilité statique est bien augmentée, ce qui est sûrement dû à l'effet des dipôles des isomères cis, décrit en section précédente.

### 4.3.3.3 Sauts en fonction de la fréquence

Afin de mieux voir que l'interprétation des sauts nécessite effectivement une diminution de  $\tau_\alpha$ , nous traçons en figure 4.14 les sauts mesurés en fonction de la fréquence, c'est à dire la différence entre les spectres sous illumination et avant illumination. On y ajoute la différence entre les deux fits correspondant à ces deux spectres, ainsi que le meilleur fit dans le cas où  $\tau_\alpha$  n'est pas modifié (seulement  $Y_0$ ). On observe que seuls un fit prenant en compte une diminution de  $\tau_\alpha$  permet d'ajuster de manière correcte les sauts diélectriques.

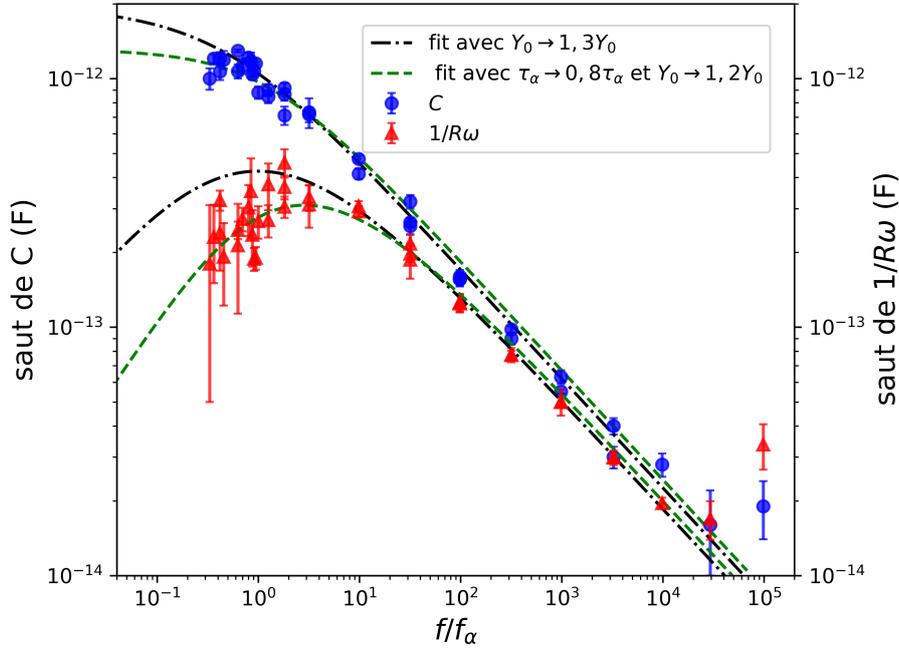


FIGURE 4.14 – Sauts diélectriques à 382 K dus à une illumination par une LED à 365 nm, à  $10 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ , pendant 330 s, en fonction de la fréquence de mesure. Les fits correspondent à la différence des fits Havriliak-Negami sous illumination et avant illumination, dans le cas où  $\tau_\alpha$  est un paramètre ajustable ou non.

#### 4.3.3.4 Sauts diélectriques normalisés

Dans la suite, nous comparerons majoritairement des sauts diélectriques normalisés par la valeur du signal diélectrique avant illumination,  $\Delta C/C$  et  $\Delta \frac{1}{R\omega} / \frac{1}{R\omega}$ , qui sont proportionnels à  $\Delta\chi'/\chi'$  et  $\Delta\chi''/\chi''$  respectivement. On trace en figure 4.15 ces sauts normalisés en fonction de la fréquence de mesure.

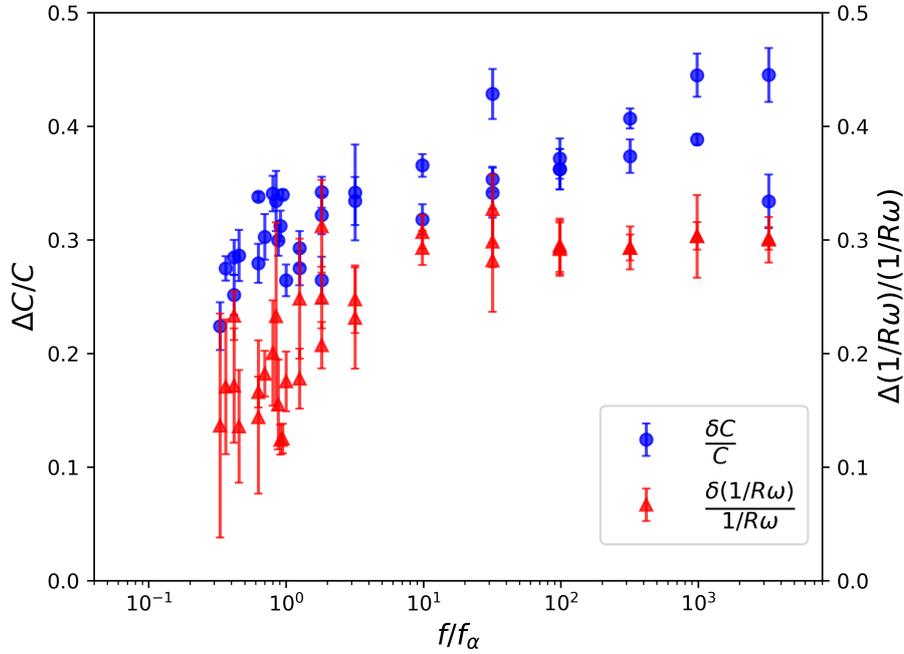


FIGURE 4.15 – Sauts diélectriques à 382 K normalisés, dus à une illumination par une LED à 365 nm, à  $10 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ , pendant 330 s, en fonction de la fréquence de mesure normalisée par  $f_\alpha$  avant illumination.

Les sauts normalisés tendent vers une constante à haute fréquence. Si l'effet était dû uniquement à une modification de la susceptibilité statique de l'échantillon, les sauts seraient indépendants de la fréquence. On voit sur cette figure que les sauts diminuent significativement à basse fréquence, cela invalide cette hypothèse, conformément à ce qui a été exposé en section 4.3.2.

Ce genre d'étude en fréquence n'est pas possible en-dessous de 382 K, car la mesure en dessous de  $f_\alpha$  n'est alors plus possible. On ne peut donc pas mesurer le signal à des fréquences où on s'attend à un saut de la partie résistive négatif. On a vu qu'à 382 K, même bas en fréquence jusqu'à  $f/f_\alpha = 0,3$  le saut peut toujours être positif du fait de l'augmentation de la susceptibilité statique qui compense.

#### 4.3.3.5 Étude spécifique des paramètres $\alpha$ et $\beta$

Si le saut dans le signal diélectrique était lié à une modification des paramètres  $\alpha$  et  $\beta$  du fit de Havriliak-Negami, celui-ci augmenterait avec la fréquence lorsque  $f > f_\alpha$ . En effet, lorsque  $f \gg f_\alpha$  c'est à dire  $\omega\tau_\alpha \gg 1$ , les parties résistives et capacitives des spectres diélectriques suivent une loi de puissance en fonction de la fréquence, en  $1/(\omega)^\gamma$  avec l'exposant  $\gamma = \alpha.\beta$  dans le cas de la fonction de Havriliak-Negami. En échelle logarithmique pour la fréquence, les spectres sont donc des droites à haute

fréquence, dont les pentes sont égales à  $-\alpha\beta$ . Si on réduit cette pente, le saut est donc positif, et augmente avec la fréquence.

Plus précisément, en confondant les deux paramètres  $\alpha$  et  $\beta$  qui jouent le même rôle à haute fréquence en un seul paramètre  $\beta$  on a :

$$\chi = \frac{\Delta\chi}{(i\omega\tau_\alpha)^\beta}. \quad (4.20)$$

ce qui donne pour la partie imaginaire de  $\chi$  par exemple :

$$\frac{\delta\chi''(\omega\tau_\alpha)}{\chi''} = -\ln(\omega\tau_\alpha) \delta(\beta) + \frac{\pi}{2 \tan\left(\frac{\pi}{2}\beta\right)} \delta(\beta). \quad (4.21)$$

Lorsque  $\beta$  diminue,  $\frac{\delta\chi''(\omega\tau_\alpha)}{\chi''}$  augmente. Cela est visible par exemple sur la figure 4.9 page 129. De plus, on trouve dans cette équation que si  $\beta$  diminue, les sauts normalisés augmentent lorsque la fréquence augmente. Cela n'est pas vérifié expérimentalement, comme cela est visible pour les sauts diélectriques mesurés à plusieurs fréquences à 382 K (figure 4.15). Les sauts mesurés sont constants à haute fréquence. Les paramètres  $\beta$  et  $\alpha$  qui contrôlent la pente du spectre diélectrique à haute fréquence ne sont donc pas modifiés ou de manière négligeable par l'illumination. Cela ne peut donc pas expliquer les sauts diélectriques observés.

#### 4.3.3.6 Variation de la susceptibilité statique

A partir des résultats de la figure 4.14, on trouve une variation de la susceptibilité statique de  $\Delta\Delta\chi/\Delta\chi = 0,2$ . La valeur calculée à partir de résultats de simulations électroniques pour cette expérience (fraction de cis  $\phi_{cis} = 0,24$ , voir section 4.3.2 pour le calcul) est de 0,082. Cette estimation doit donc être corrigée d'un facteur 2,4 d'après les données expérimentales, ce qui correspond par exemple à une erreur sur le dipôles des isomères cis d'un facteur 1,5 environ. On soustraira aux sauts diélectriques la valeur mesurée de ce saut dû aux dipôles des isomères cis, et non plus prédite, cela sera décrit en section 4.4.3.3.

## Conclusion

En résumé, nous avons observé qu'à 382 K, l'illumination provoque une faible augmentation de la susceptibilité statique ainsi qu'une forte accélération de la dynamique. Le spectre garde la même forme pendant l'illumination.

#### 4.3.4 Vieillessement des sauts

Nous avons mesuré l'évolution du signal diélectrique à temps très long (qu'on appelle vieillissement dans la suite) après différentes histoires thermiques et optiques, afin de mettre en évidence de manière indirecte l'accélération de la dynamique.

Nous avons comparé trois expériences : deux avec illumination, et une trempe. Les trois expériences ont été menées à 367,8 K ( $T = T_g - 3,5$  K,  $\tau_\alpha \approx 10^3$  s), en mesurant le signal diélectrique à une fréquence de 0,2 Hz. Pour les expériences avec illumination, l'échantillon avait préalablement été laissé 100 kilo secondes (ks) dans le noir à 367,8 K afin qu'il ait atteint son équilibre thermodynamique. Après illumination, les isomères

cis ont disparu après 1 ks. Au-delà seul le retour à l'équilibre de l'échantillon contribue à l'évolution du signal diélectrique. La trempe a été effectuée depuis 377,8 K jusqu'à 367,8 K. La vitesse de refroidissement est de 1,5 K/min pendant 400s secondes environ. La température passe ensuite en-dessous de la température finale, avant de s'y stabiliser 1,5 ks après le début de la trempe (+/-20 mK). On peut comparer les relaxations entre elles après les premières 1,5 ks, à partir du moment où la température s'est stabilisée. Après 1,5 ks, le signal diélectrique a relaxé en majorité, car l'échantillon est encore à l'équilibre au début de la trempe, quand sa température est encore assez grande.

Afin de comparer la forme temporelle de la relaxation de ces trois expériences entre elles, on trace

$$\frac{Y(t) - Y(t_f)}{Y(t_{ref}) - Y(t_f)}$$

à partir des données de relaxation du signal diélectrique  $Y = C$  ou  $Y = 1/R\omega$ . On a pris  $t_{ref} = 1,6.10^3$  s.  $t_f$  est le temps où on arrête les mesures pour chaque expérience, il est supérieur à 80 ks. A ce moment, le bruit devient comparable à la partie du saut qui n'est pas encore relaxée.

Les résultats pour la partie capacitive sont présentés en figure 4.16. A gauche figurent les vieillissements bruts, et à droite les sauts normalisés de manière à pouvoir comparer leur relaxation temporelle. On a appliqué à ces derniers une moyenne glissante sur des groupes de 30 points consécutifs (ce qui représente des intervalles de 1,1 ks de large). Ceci permet de supprimer l'oscillation du signal (de période 5 points pour des raisons instrumentales) et de moyennner le bruit.

Les trois vieillissements tracés sont comparés à une exponentielle étirée dont les paramètres sont tirés du fit de Havriliak-Negami du spectre diélectrique à la même température :  $\tau_\alpha = 760$  s et le paramètre d'étirement  $\beta = 0,435$  qu'on a pris égal au produit des paramètres du fit  $\alpha_{HN}$  et  $\beta_{HN}$ . Cet ajustement très simple est un cas particulier des traitements plus complexes décrits dans [45], qui est bien adapté à l'étude de la fin des vieillissements. Ce fit ajuste correctement les données de vieillissement thermique et la relaxation suite à l'extinction de l'illumination.

Les résultats sont les mêmes pour la partie résistive  $1/R\omega$  de l'échantillon.

Pour cette température  $\tau_\alpha = 760$  s, le vieillissement a donc lieu en quelques  $\tau_\alpha$ . On observe que l'effet de l'illumination vieillit de la même façon que ce qu'on observe après une trempe, avec des temps de relaxation quasiment égaux. La relaxation de l'effet de l'illumination aux temps longs est donc pilotée par la relaxation  $\alpha$ . Cela montre par un autre moyen que la dynamique vitreuse a été accélérée pendant l'illumination car on imite les effets d'une mise hors équilibre par une trempe thermique, et que suite à l'extinction de la lumière pompe,  $\tau_\alpha$  réaugmente jusqu'à sa valeur initiale, avant illumination.

### 4.3.5 Relaxation $\beta$

La relaxation  $\beta$  est visible sur la partie résistive de la réponse diélectrique de l'échantillon à haute fréquence [42]. Nous avons vu grâce au scaling de superposition temps-température (figure 4.3 page 122) que la zone de transition en fréquence entre les régimes  $\alpha$  et  $\beta$  est située autour de  $f/f^* = 10^4$ , avec  $f^*$  le paramètre de remise à l'échelle des fréquences. Celui-ci est différent de  $f_\alpha$  pour les données à basse température, du fait de la présence de l'aile  $\beta$ .

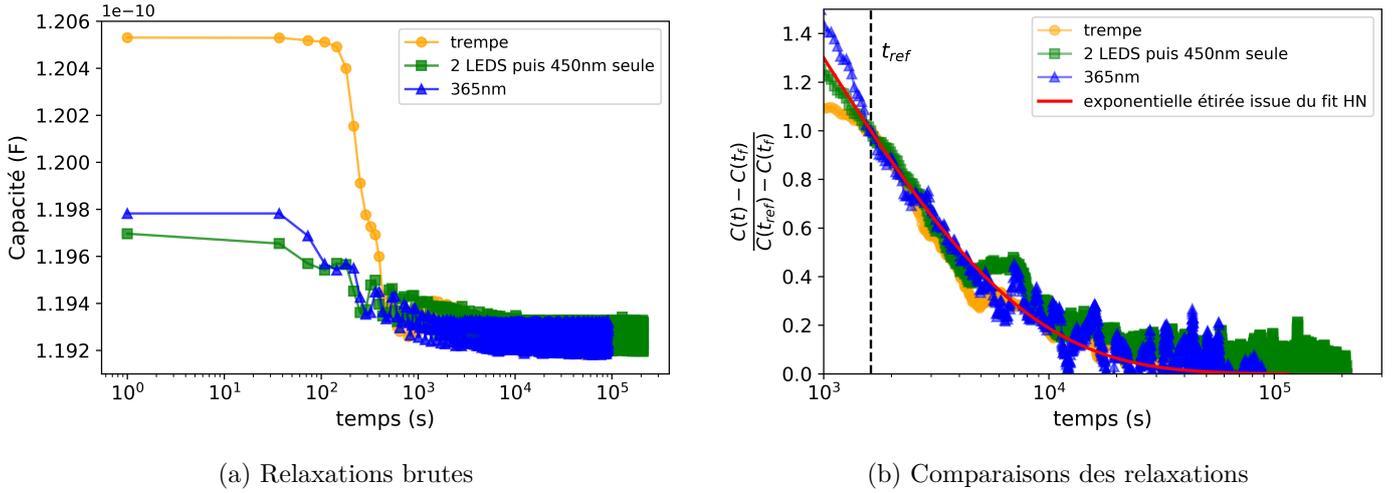


FIGURE 4.16 – Relaxation de l’effet de l’illumination à 0,2 Hz à très long terme ( $t > \tau_\alpha$ ). On illumine un échantillon préalablement bien équilibré dans le noir à 367,8 K ( $\tau_\alpha \approx 10^3$  s) soit avec une LED à 365 nm pendant 1066 s, soit avec 2 LEDs à 365 nm et 450 nm pendant 532 s suivi d’une illumination à 450 nm pendant 532 s. On compare cela à un vieillissement consécutif à une trempe menée depuis 377,8 K jusqu’à 367,8 K, avec une vitesse de refroidissement de 1,5 K/min. Pour l’exponentielle étirée,  $\tau_e = \tau_\alpha = 760$  s et  $\beta_e = 0.435$

Pour les températures auxquelles nous avons fait nos expériences, la fréquence de mesure de nos sauts (3 Hz) est telle que  $f/f^* = 9,5 \cdot 10^3$  dans le pire des cas, à 363 K. Pour la plus basse température, on se situe donc dans une zone où le signal diélectrique mesuré est dû en partie à la relaxation  $\alpha$  et en partie à la relaxation  $\beta$ , dans la zone de transition entre les deux régimes. Pour les températures supérieures à 370 K,  $f/f^* \ll 10^4$ , on sonde donc la relaxation  $\alpha$ . Il y a donc une possibilité que la relaxation  $\beta$  soit affectée par l’illumination, et que cela explique une partie de nos sauts diélectriques.

Néanmoins, on a vu dans la section 4.3.4 que la relaxation de l’effet de l’illumination est extrêmement longue. Sa relaxation aux temps très long ressemble fortement à celle suivant une trempe (une diminution rapide de la température). Cela suggère qu’au moins une partie de l’effet concerne la relaxation  $\alpha$ .

## Conclusion

Pour conclure sur cette section, nous avons rassemblé plusieurs indices expérimentaux qui permettent de penser que les sauts diélectriques mesurés pendant l’illumination sont dus majoritairement à un effet d’accélération de la dynamique (diminution de  $\tau_\alpha$ ). A cela s’ajoute une augmentation de la susceptibilité statique de l’échantillon du fait des moments dipolaires des isomères cis, dont la part dans les sauts est faible, surtout à basse température. Une alternative à cette conclusion serait que les spectres diélectriques soient modifiés du fait de l’illumination, pour une autre raison qui nous est inconnue, ou que la partie due à la relaxation  $\beta$  du spectre soit très fortement modifiée.

Dans la section suivante, on s’intéresse au cas le plus crédible d’après nous, selon lequel la dynamique est  $\alpha$  accélérée. On discute les causes possibles de cette accélération.

## 4.4 Étude de l'accélération de la dynamique

### 4.4.1 Introduction

Dans la suite, nous allons tirer des enseignements sur la relaxation  $\alpha$  à partir de l'évolution du signal diélectrique mesuré à fréquence fixée, grande par rapport à  $f_\alpha$ . Cette méthode a déjà été utilisée avec succès par le passé par l'équipe de François Ladieu [6, 159], sur du glycérol à l'équilibre et pendant son vieillissement après une trempe. Nous avons montré dans la section précédente que cela était fondé malgré la nouveauté que constitue l'illumination de molécules photochromes dans le verre.

On mesure  $C$  et  $1/R\omega$ . Le spectre suit la forme d'Havriliak-Negami<sup>1</sup> :

$$C - j \frac{1}{R\omega} = \frac{A\Delta\chi}{\left(1 + (j\omega\tau_\alpha)^\beta\right)^\alpha} \quad (4.22)$$

Une variation infinitésimale de  $C$  et  $1/R\omega$  pendant l'illumination est donc donnée par :

$$\delta Y = (\delta\Delta\chi) \cdot \frac{Y}{\Delta\chi} + (\delta\ln\tau_\alpha) \cdot \frac{\partial Y}{\partial \ln(\tau_\alpha)}, Y = C \text{ ou } 1/R\omega \quad (4.23)$$

où  $\delta\Delta\chi$  est une variation infinitésimale de susceptibilité statique due aux dipôles statiques des isomères cis qui a été estimée précédemment,  $\delta\ln\tau_\alpha$  est une variation infinitésimale de  $\tau_\alpha$  liée à l'accélération de la dynamique et où la dérivée  $\frac{\partial Y}{\partial \ln(\tau_\alpha)}$  est connue.

On cherche dans cette partie à étudier et interpréter l'effet d'accélération :

$$(\delta\ln\tau_\alpha) \cdot \frac{\partial Y}{\partial \ln(\tau_\alpha)}. \quad (4.24)$$

Nous allons pour cela utiliser les données issues de l'optique (chapitre 3), et les comparer aux sauts diélectriques (section 4.2.1), et en particulier leur relaxation (figure 4.7 page 127).

Nous verrons qu'on peut décrire qualitativement les effets de l'illumination de la manière résumée ci-dessous.

L'illumination de l'échantillon a pour effet l'instauration d'un état photostationnaire pour les molécules d'azo-verre du film, ce qui implique plusieurs effets photochimiques : il y a présence d'isomères cis, des isomérisations, et de l'orientation. De plus, on observe que le signal diélectrique est beaucoup plus haut qu'attendu pour un simple effet de constante diélectrique. La dynamique est donc accélérée du fait d'un ou plusieurs de ces phénomènes photochimiques que subissent les molécules d'azo-verre. Pour savoir le(s)quel(s), nous nous sommes intéressés à la relaxation de l'influence de la lumière après son extinction.

Juste après extinction de la lumière, la population de cis tend vers zéro en suivant une exponentielle étirée (cf figure 3.13 page 100). On remarque à première vue que le temps de relaxation photochimique est proche de celui du saut diélectrique, et qu'ils varient de la même façon en fonction de la température. Néanmoins, si on regarde plus

---

1. La partie imaginaire de l'admittance est notée  $-1/R\omega$  pour que la résistance de l'échantillon soit bien positive dans l'expression de Havriliak-Negami

précisément, la relaxation du saut diélectrique ne suit pas exactement la fonction exponentielle étirée des isomères cis. Les sauts diélectriques ne sont donc pas simplement proportionnels à la population cis.

Aux temps courts après l'extinction de la lumière, une partie du saut relaxe très vite et échappe à l'ajustement. Cette relaxation rapide du saut diélectrique n'est pas associée à l'effet de constante diélectrique (dipôles permanents des cis) décrit en section 4.3.2 page 131, qui doit nécessairement relaxer de la même façon que les isomères cis. C'est la signature d'un effet non trivial de dynamique qui relaxe rapidement après l'extinction de l'illumination. La proportion que représente cette composante dans les sauts diélectriques sera présentée en figure 4.18. Ce ralentissement rapide de la dynamique est provoqué par l'extinction du flux d'isomérisations cycliques cis-trans-cis.

La composante restante du saut diélectrique, qui relaxe lentement en suivant l'exponentielle étirée des isomères cis, est proportionnelle à  $\phi_{cis}$ . Cependant l'amplitude de cette composante est trop forte pour qu'elle puisse être expliquée uniquement par un effet trivial de dipôles permanents des cis-azo-verre. Cette composante à relaxation lente est donc la somme d'une accélération de la dynamique, d'amplitude proportionnelle à  $\phi_{cis}$ , et de l'effet trivial, minoritaire, et qu'on retire grâce à son évaluation faite à partir des résultats expérimentaux en section 4.3.3.

## 4.4.2 Résultats

### 4.4.2.1 Deux relaxations, deux composantes

L'étude simultanée de la relaxation de l'effet diélectrique et des propriétés optiques au cours de la même expérience permet de distinguer deux composantes dans cet effet d'accélération. Un exemple est présenté en figure 4.17.

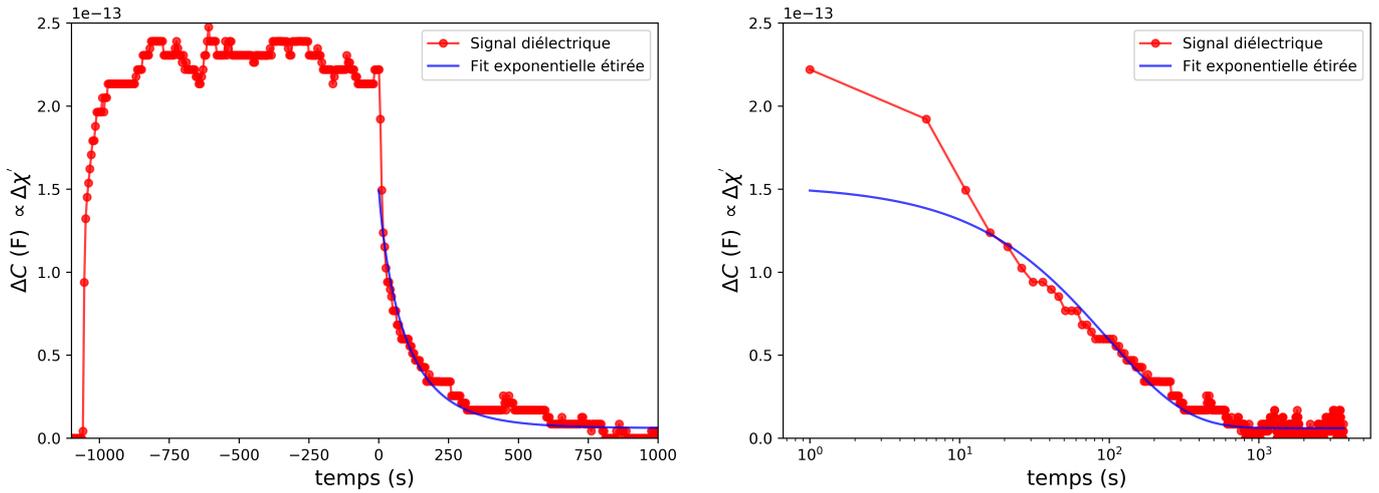


FIGURE 4.17 – Relaxation d'un saut diélectrique obtenu à 3 Hz et à 373 K, avec une illumination à 365 nm+450 nm à  $10\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}+6\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  pendant 18 minutes. On trace les données avec une échelle temporelle linéaire et logarithmique.

On a ajouté sur la figure un ajustement en exponentielle étirée de la partie à  $t > 40\text{ s}$  :

$$\Delta C(t > 40\text{ s}) = A_{cis} e^{-\left(\frac{t}{\tau_{cis}}\right)^{\beta_{cis}}} + A_{\infty} \quad (4.25)$$

Nous avons repris les paramètres de l'exponentielle étirée de la relaxation des isomères cis. Cette dernière relaxation a été obtenue grâce au montage optique (voir figure 3.13 page 100). On ajuste avec un paramètre d'amplitude de l'exponentielle  $A_{cis}$ . On ajuste également avec une constante  $A_\infty$  faible, pour rendre compte de la différence du signal par rapport à sa valeur avant illumination au moment où on arrête notre mesure, 4000 secondes après l'extinction de l'illumination. On a vu en section 4.3.4 page 139 que cette différence finit par se relaxer aux temps très longs (plus de 20 000 secondes), nous n'analyserons pas davantage ce vieillissement par la suite. La relaxation totale du saut est donc décrite dans ce contexte de la façon suivante :

$$\Delta C(t) = A_{\text{rapide}} f_{\text{rapide}}(t) + A_{cis} e^{-\left(\frac{t}{\tau_{cis}}\right)^{\beta_{cis}}} + A_\infty. \quad (4.26)$$

On ajuste donc seulement l'amplitude de la relaxation lente, avec les paramètres issus de l'optique dans l'exponentielle étirée, qui sont fixés. Cet ajustement fonctionne pour des données expérimentales très diverses : à 8 températures différentes, pour une autre fréquence de mesure (1,08 Hz), pour 5 illuminations différentes (fraction d'isomères cis, taux d'isomérisation et paramètres d'orientation différents donc), et à la fois sur la partie capacitive et résistive du signal diélectrique. La composante à relaxation lente du saut suit la relaxation des isomères cis sur un intervalle de température où ces derniers voient leur temps de vie passer de 20 à 300 secondes.

Si on soustrait la fonction exponentielle étirée qu'on vient d'ajuster au signal, il reste une composante de l'effet qui n'est pas proportionnelle à la fraction d'isomères cis. Cette composante relaxe rapidement, et son temps de relaxation dépend peu de la température (elle a relaxé totalement 20 à 40 secondes après l'extinction de la lumière). On garde l'amplitude à  $t=0$  de ce reste.

#### 4.4.2.2 Données après séparation

##### Amplitudes des deux composantes du saut

Les amplitudes des deux composantes des sauts diélectriques en fonction de la température sont présentées en figure 4.18.

On a retiré à la composante à relaxation lente l'effet trivial des dipôles permanents des isomères cis. En effet, cette partie due aux dipôles, qui est simplement une augmentation de l'amplitude du signal diélectrique (augmentation de  $\Delta\chi$ ), relaxe nécessairement avec la même fonction temporelle que les isomères cis. Cela est schématisé dans les équations suivantes :

$$\Delta C = \Delta C_l + \Delta C_r \quad (4.27)$$

où  $\Delta C_l$  est la composante à relaxation lente du saut, et  $\Delta C_r$  est la composante à relaxation rapide. On doit ajouter à cela l'infime partie du saut qui relaxe très lentement (celle qui vieillit, qui a été étudiée en partie 4.3.4 page 139). La composante à relaxation lente du saut se décompose en deux : l'effet des dipôles permanents, et l'effet sur la dynamique :

$$\Delta C_l = \frac{\Delta(\Delta\chi)}{\Delta\chi} \cdot C + (\Delta \ln \tau_\alpha)_l \cdot \frac{\Delta C}{\Delta \ln(\tau_\alpha)}. \quad (4.28)$$

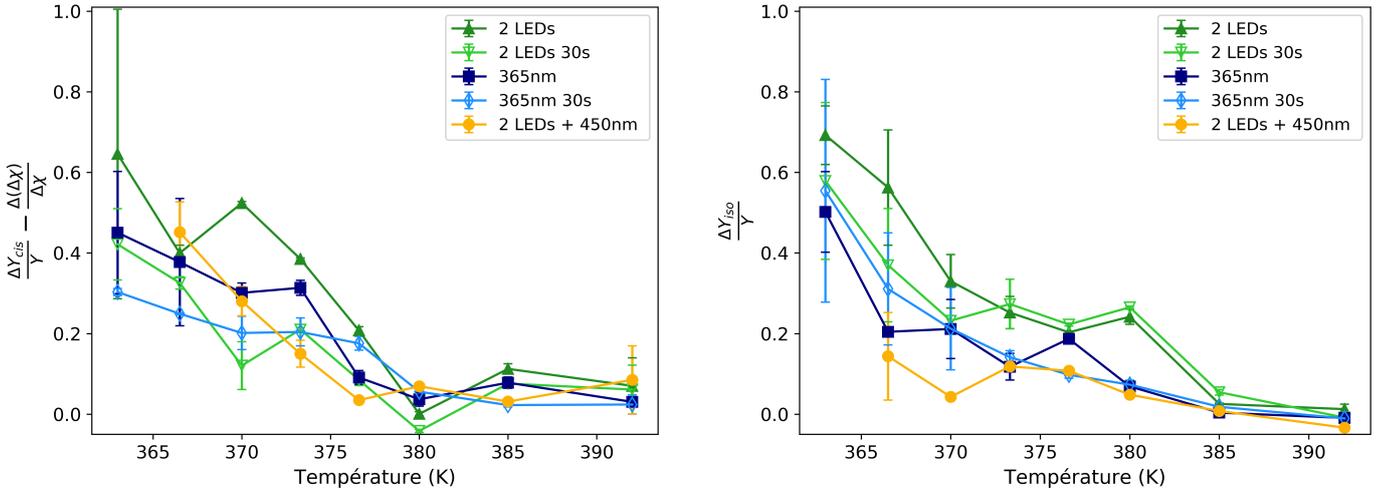
On trace donc :

$$\Delta C_l - \frac{\Delta(\Delta\chi)}{\Delta\chi} \cdot C = (\Delta \ln \tau_\alpha)_l \cdot \frac{\Delta C}{\Delta \ln(\tau_\alpha)}. \quad (4.29)$$

Toutes ces équations sont les mêmes pour la partie  $1/R\omega$ . L'effet trivial des dipôles permanents des isomères cis est évalué à partir des résultats expérimentaux de la section 4.3.3 page 135 (on n'utilise plus la valeur qui avait été calculée en section 4.3.2 page 131).

Pour ce qui est de la composante à relaxation rapide, elle est uniquement un effet d'accélération de la dynamique, par élimination d'après les études de la section 4.3 :

$$\Delta C_r = (\Delta \ln \tau_\alpha)_r \cdot \frac{\Delta C}{\Delta \ln(\tau_\alpha)} \quad (4.30)$$



(a) Composante à relaxation lente

(b) Composante à relaxation rapide

FIGURE 4.18 – Amplitudes des deux composantes du saut diélectrique pour diverses illuminations, en fonction de la température de l'échantillon. On a retiré à la composante à relaxation lente le terme dû aux dipôles des isomères cis. 2 LEDs : 365 nm à  $10 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  et 450 nm  $6 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  en même temps. 2 LEDs + 450 nm : illumination à 2 LEDs suivie d'une illumination à 450 nm uniquement. Le temps d'illumination est de 18 minutes ou 30 secondes.  $Y = C$  ou  $Y = 1/R\omega$ , on a tracé ici la moyenne entre ces deux valeurs. les barres d'erreurs représentent l'écart à cette moyenne.

L'amplitude des ces deux effets d'accélération augmente lorsque la température diminue. De plus, dans les deux cas l'amplitude tend vers zéro lorsque la température dépasse  $T_g + 20 \text{ K}$ . Les résultats sur  $C$  et  $1/R\omega$  du signal diélectrique sont fusionnés : on trace la moyenne de ces deux valeurs, les barres d'erreurs représentent l'écart à cette moyenne. En théorie,  $\Delta C/C$  et  $\Delta(1/R\omega)/(1/R\omega)$  ne sont pas exactement égales. Cependant, ces deux amplitudes normalisées devraient être très proches, et c'est ce qu'on observe. En effet, notre mesure se fait très au-dessus de  $f_\alpha$ , où le dénominateur de la loi de Havriliak Negami est proche de  $(j\omega\tau_\alpha)^{\alpha\beta}$ . Si on néglige  $1 \ll (j\omega\tau_\alpha)^{\alpha\beta}$ , on obtient bien une égalité des deux amplitudes normalisées.

On a placé sur ces figures les effets de l'illumination avec deux LEDs et avec une LED à 365 nm seule pendant 30 secondes seulement. Ces expériences ont été réalisées initialement dans le but d'évaluer l'efficacité du traitement des données optiques : cela a été discuté en section 3.3.4 page 104. Nous avons mesuré les effets diélectriques de ces deux illuminations, nous présentons donc les résultats. Cependant, il est important de noter que ces sauts diélectriques ont été mesurés alors que le signal diélectrique

n'était pas encore stabilisé. Plus précisément, si on avait continué à illuminer, le signal se serait stabilisé vers les valeurs obtenues pour les illuminations pendant 18 minutes. Cela est dû au fait que l'état photostationnaire n'est pas encore atteint,  $\phi_{cis}$  continue à augmenter. On le voit effectivement sur la partie du saut à relaxation lente, due aux isomères cis, qui est plus faible pour l'illumination pendant 30 secondes que pour l'illumination pendant 18 minutes.

### Échauffements équivalents correspondants aux deux composantes du saut

Les amplitudes tracées en figure 4.18 peuvent être traduites en échauffement équivalent de l'échantillon. En effet, on sait que ces amplitudes sont dues à une diminution de  $\tau_\alpha$ . Une augmentation de la température a le même effet, comme on a pu le mesurer sur l'échantillon dans le noir (figure 4.2 page 121). Pour obtenir les amplitudes en Kelvins équivalents, on utilise la fonction  $Y(T)$  mesurée sur l'échantillon dans le noir avec un point tous les 2 K, avec  $Y = C$  ou  $Y = 1/R\omega$ . On réduit le bruit sur cette fonction grâce au scaling de la figure 4.3 page 122, dû à la superposition temps température des spectres diélectriques.

$$\Delta Y_l - \frac{\Delta(\Delta\chi)}{\Delta\chi} \cdot Y = \frac{\Delta Y}{\Delta T} \cdot \Delta T_l \quad (4.31)$$

et

$$\Delta Y_r = \frac{\Delta Y}{\Delta T} \cdot \Delta T_r \quad (4.32)$$

où  $\frac{\Delta Y}{\Delta T}$  est calculé à partir de la mesure expérimentale de  $Y(T)$  dans le noir. Cette équivalence est correcte si les spectres gardent la même forme sous illumination et qu'on retire l'effet d'augmentation de  $\Delta\chi$  dû aux dipôles des isomères cis. C'est ce qu'on avait trouvé en section 4.3.3 page 135, lorsqu'on a mesuré un spectre diélectrique sous illumination.

Dans toute la suite, on préférera traduire l'effet diélectrique en degrés Kelvins à partir des mesures expérimentales de  $Y(T)$ , plutôt qu'en diminution de  $\tau_\alpha$  :

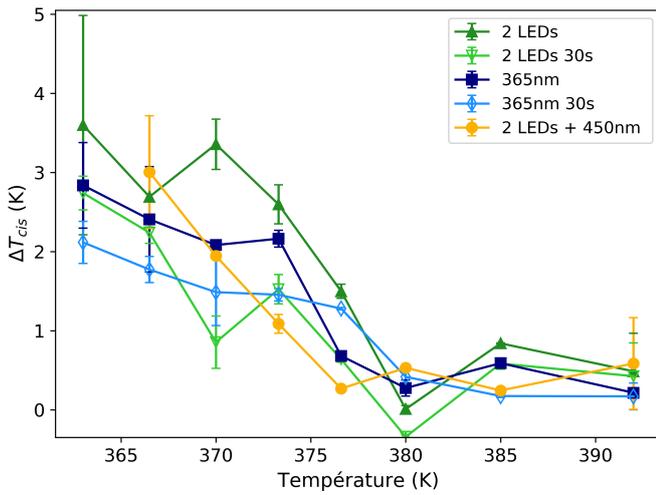
$$\Delta C_l - \frac{\Delta(\Delta\chi)}{\Delta\chi} \cdot C = \frac{\Delta C}{\Delta T} \cdot \frac{\Delta T}{\Delta \ln \tau_\alpha} \cdot (\Delta \ln \tau_\alpha)_l \quad (4.33)$$

grâce au fit VFT de  $\tau_\alpha(T)$  qui fournit  $\frac{\Delta T}{\Delta \ln \tau_\alpha}$ . En effet, traduire l'effet en terme de  $\tau_\alpha$  nécessiterait de passer par le fit VFT qui lie la température à  $\tau_\alpha$ , ce qui ajouterait une imprécision aux résultats.

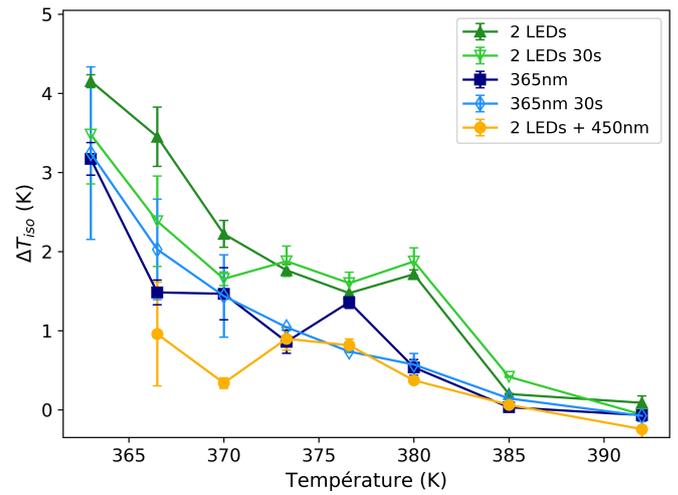
La figure 4.19 représente les amplitudes de la figure 4.18 en Kelvins équivalents. L'échauffement équivalent induit par l'illumination est de quelques Kelvins ; il est d'autant plus élevé que la température est petite. On remarque que les résultats sur la partie capacitive et la partie résistive sont proches une fois qu'on les traduit en degrés kelvins équivalents, ce qui est rassurant.

### Saut total sans l'effet des dipôles des cis

En figure 4.20, on a représenté les amplitudes des sauts totaux (normalisés et en Kelvins équivalents), auxquelles on a soustrait l'effet des dipôles des isomères cis. L'effet total d'accélération de la dynamique représente une augmentation de température équivalente de 5 à 7 K à 363 K, qui est répartie à peu près équitablement entre les deux composantes du saut. Cela représente une division de la viscosité du verre par un facteur 16 à 44, d'après le fit VFT (facteur 30 pour une illumination à 365 nm pendant 18



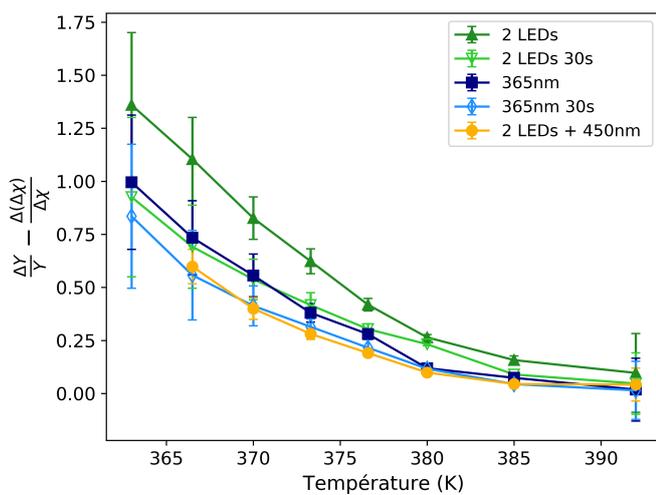
(a) Composante à relaxation lente



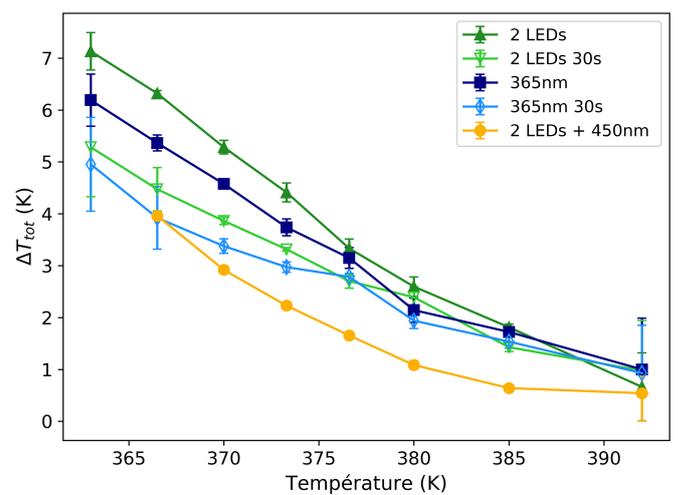
(b) Composante à relaxation rapide

FIGURE 4.19 – Amplitudes en Kelvins équivalents des deux composantes du saut diélectrique pour diverses illuminations, telles que représentées en figure 4.18. Les barres d'erreurs représentent la différence entre les résultats obtenus sur les parties réelles et imaginaires du signal diélectrique.

minutes, facteur 44 pour une illumination à 365 nm+450 nm pendant 18 minutes). Cet effet est très grand, par rapport à l'effet d'un champ électrique statique par exemple, puisque au maximum dans ce cas on obtient un changement de la  $T_g$  de l'échantillon de 100 mK [160].



(a) Amplitude normalisée totale



(b) Sauts en Kelvins équivalents

FIGURE 4.20 – Amplitudes totales des sauts diélectriques pour diverses illuminations, en fonction de la température de l'échantillon. On a retiré le terme dû aux dipôles des isomères cis (augmentation de  $\Delta\chi$ ). Il s'agit de la somme des deux amplitudes tracées en figure 4.18.

### 4.4.3 Interprétation

#### 4.4.3.1 Attribution des deux composantes

Pour chaque expérience, on extrait des données des sauts diélectriques deux amplitudes correspondant à la contribution des deux effets à  $t=0$ . Pour cela, on extrapole la fonction exponentielle étirée qui décrit la composante à relaxation lente jusqu'à  $t=0$ . L'amplitude de cette exponentielle à  $t=0$  est l'amplitude de la composante à relaxation lente du saut. Le résidu est l'amplitude de la composante à relaxation rapide du saut.

Les deux composantes observées du saut diélectrique peuvent être attribuées de la façon suivante :

- La relaxation rapide, qui n'est pas ajustée par l'exponentielle étirée, est la relaxation d'une composante du saut qu'on attribue au flux d'isomérisations cycliques des fragments d'azobenzène sous illumination. En effet, elle relaxe aux temps courts après l'extinction de la lumière, c'est à dire après une discontinuité dans le flux d'isomérisations. Nous étudierons cela plus précisément en section 4.4.3.2. Cet effet est connu de la littérature [104, 111, 113, 161]. Cette relaxation a lieu sur une période de temps où la fraction d'isomères cis est quasiment constante, presque égale à la fraction de cis à l'état photostationnaire (figure 4.17 page 143).
- La composante à relaxation lente est attribuée à la présence d'isomères cis dans l'échantillon, puisque sa relaxation suit de près celle des isomères. On peut la diviser en deux parties d'après les résultats précédents. Une partie très minoritaire à basse température qui est due aux dipôles des isomères cis (section 4.3.2 page 131), l'autre partie, majoritaire, est due à une accélération de la dynamique. Cette deuxième partie peut être interprétée comme étant le signe que les isomères cis agissent comme des plastifiants pour le verre, et réduisent la température de transition vitreuse. Cela a été décrit par l'équipe de Si Wu, qui étudient des azo-polymères qui sont solides sous forme trans-azo-polymère, et liquides sous forme cis-azo-polymère [154], avec des différences de  $T_g$  de l'ordre de 50 °C. L'accélération de la dynamique pourrait donc être causée par le volume, la forme ou la souplesse des isomères cis qui abaissent la température de transition vitreuse du mélange. Une autre interprétation de cette composante proportionnelle aux isomères cis est qu'elle est due aux isomérisations thermiques des isomères cis qui retournent à l'état trans progressivement.

Cette composante à relaxation lente sera étudiée plus en détail dans les sections 4.4.3.3 et 4.4.4.

La séparation de l'accélération en deux composantes indépendantes s'appuie donc sur la littérature : les deux effets avec lesquels nous interprétons ces deux composantes ont déjà été observés dans d'autres systèmes vitreux.

#### 4.4.3.2 Effet des isomérisations

Ici nous analysons la composante à relaxation rapide des sauts, et son interprétation physique.

#### Résultats

L'amplitude de la composante à relaxation rapide du saut, traduite en échauffement effectif, est reproduite en figure 4.21. Pour rappel, l'échauffement effectif associé à cette

composante du saut diélectrique est calculé par :

$$\Delta C_{iso} = \frac{\Delta C}{\Delta T} \cdot \Delta T_{iso} \quad (4.34)$$

où  $\frac{\Delta C}{\Delta T}$  est calculé à partir de mesures de  $C(T)$  dans le noir.

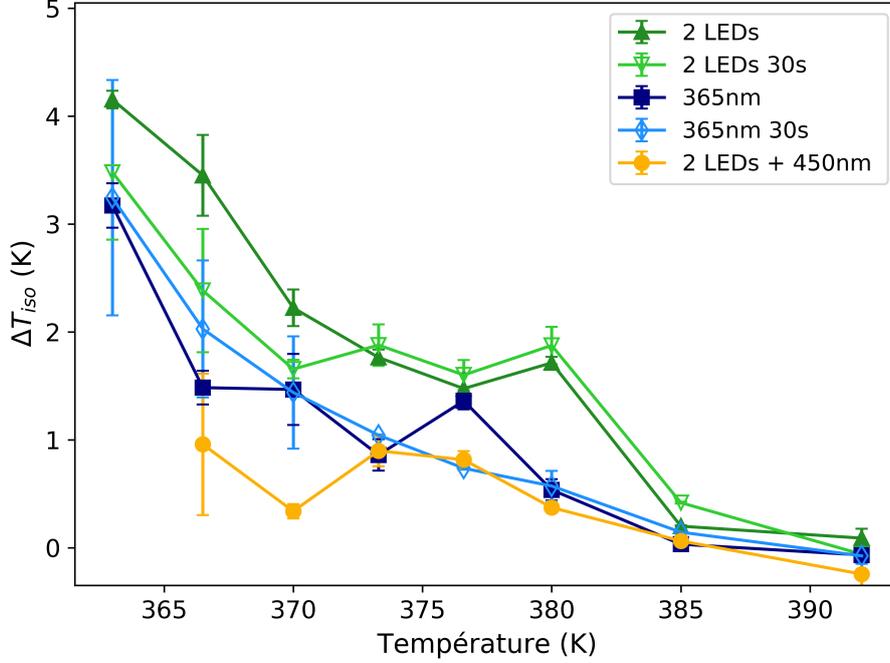


FIGURE 4.21 – Échauffement effectif de l'échantillon lié à la partie du saut à relaxation rapide.

Comme pour la partie du saut à relaxation lente, l'accélération de la dynamique à relaxation rapide augmente quand la température diminue. L'effet est nul à 385 K.

### Attribution aux isomérisations

Nous interprétons cette partie de l'accélération de la dynamique comme étant due aux isomérisations cycliques des molécules d'azo-verre qui sont induites par la lumière, pour plusieurs raisons, explicitées ci-dessous.

Tout d'abord, à basse température la relaxation de cette composante à relaxation rapide de l'effet se fait alors que la fraction d'isomères cis est presque constante. On se réfère pour cela aux données de la figure 4.18 page 145 par exemple, à 373 K. Cela indique que cet effet ne dépend pas de la présence des isomères cis. La relaxation suit l'extinction de l'illumination, moment où les isomérisations cycliques des molécules d'azo-verre s'arrêtent de manière discontinue. De plus, l'effet est plus grand pour les illuminations à deux LEDs (365 nm et 450 nm) et à une LED à 365 nm, que pour l'illumination à 450 nm qui conclut l'illumination "2LEDs + 450 nm". Dans ce dernier cas le nombre d'isomérisations est plus faible (voir calculs du taux d'isomérisation en table 3.1 page 103).

Enfin, les isomérisations cycliques des fragments d'azobenzène dans des polymères greffés à l'azobenzène sont décrites comme étant à l'origine du phénomène de photo-fluidification pendant l'illumination, qui accompagne le transport de matière macroscopique de ces polymères [111, 161] (voir section 1.3.4.2 page 35, et la discussion de cet effet en lien avec nos résultats en section 4.4.5).

Cet effet ne peut pas être dû à un éventuel chauffage. En effet, on a vu en section 4.3.1 page 130 et en annexe A.1.3 page VII que celui-ci relaxe en un temps de l'ordre de 10 ms au maximum, comparé aux 20 à 40 secondes observées pour cet effet.

### Discussion

Suite à chaque isomérisation, la molécule entre en rotation [52]. L'énergie de rotation provient du photon qui a été absorbé par la molécule, qui a causé l'isomérisation. Cette énergie vaut environ 3,5 eV à 365 nm, elle est donc très grande par rapport à  $k_B T$  (32 meV à 370 K). La dissipation de cette énergie de rotation est donc une perturbation locale de grande intensité pour le verre. Elle s'accompagne d'une restructuration locale [162]. La désorientation de la molécule, qui suit son isomérisation, est d'ailleurs le mécanisme de base de l'orientation des molécules d'azobenzène sous illumination.

On sait que l'échauffement réel du film est négligeable (moins de 65 mK), mais que l'accélération de la dynamique mesurée correspondrait à celle causée par un échauffement de quelques K (3 K à 363 K). Cet effet est donc intéressant car il est beaucoup plus fort que si l'énergie des photons avait été simplement absorbée et répartie de manière homogène dans le verre. Ces perturbations locales de seulement 2% des molécules ont un grand effet sur la dynamique globale de l'échantillon.

On peut rapprocher nos résultats à ceux obtenus par Teboul et ses co-auteurs [111–114]. Ceux-ci ont simulé par dynamique moléculaire un verre moléculaire de méthyl méthacrylate très en dessous de sa température de transition vitreuse dans lequel sont dilués des molécules de Disperse Red 1 (DR1), un dérivé de l'azobenzène (voir formule page 27). Ces molécules de DR1 sont isomérisées de manière cyclique entre leurs deux isomères trans et cis. Les isomérisations induisent une accélération importante de la diffusion de la matrice. Le mécanisme à l'origine de la fluidification est celui d'une "ouverture de cages" : les isomérisations peuvent pousser des molécules voisines vers la deuxième rangée de voisins, ce qui ouvre les cages autour de certaines molécules constituées par les molécules voisines. Les mouvements des molécules sont accélérés, cette accélération est répartie entre toutes les molécules de la simulation : les molécules de DR1 ne diffusent pas plus vite en moyenne que celles de la matrice. Cet effet est accompagné d'une exaltation des hétérogénéités dynamiques. Ces simulations ne sont faites que sur une échelle de temps de quelques nanosecondes au maximum. On ne peut donc pas statuer sur  $\tau_\alpha$ . De plus, le taux d'isomérisation est extrêmement grand (une isomérisation toutes les 100 ps), bien plus grand que dans les expériences. Cependant, le mécanisme observé dans ces simulations semble être adapté pour expliquer nos résultats expérimentaux.

### Comparaison à l'algorithme swap Monte-Carlo

Cet effet d'accélération de la dynamique dû aux isomérisations cycliques des molécules d'azo-verre nous fait penser à l'algorithme swap Monte-Carlo. Cet algorithme est utilisé pour équilibrer des simulations de liquides surfondus jusqu'à des températures très basses qui étaient jusque là inaccessibles aux calculs [115]. L'étude de ces verres simulés à l'équilibre a permis d'étudier de très près la thermodynamique de ces systèmes, notamment leur entropie configurationnelle [23]. La clé de cet algorithme réside dans sa procédure de swap. Au cours de la simulation, on peut avec une certaine probabilité échanger ("swap" en anglais) des particules dans le verre, c'est à dire changer leur taille car le système est continûment polydisperse. On a constaté que ce changement de taille permet d'accélérer considérablement le temps de calcul vers l'équilibre.

En régime photostationnaire, il y a autant de trans qui deviennent cis que l'inverse, ce qui signifie que le volume total est strictement conservé à chaque instant, comme dans l'algorithme swap Monte-Carlo. Par ailleurs la forme et le volume des deux isomères sont différents, c'est pourquoi nous rapprochons les cycles d'isomérisations du procédé de swap. Cela pourrait expliquer l'accélération de la dynamique obtenue du fait des isomérisations.

Cependant, on a vu précédemment que les isomérisations sont des processus au cours desquels il y a dissipation de l'énergie électronique issue du photon absorbé qui est grande par rapport à  $k_B T$ . Il n'y a pas uniquement un changement de volume et de forme. Cela constitue une différence majeure par rapport au swap.

#### 4.4.3.3 Effet des isomères cis

On a trouvé expérimentalement que le fait que des isomères cis soient présents dans l'échantillon accélère la dynamique vitreuse. Cela peut être interprété comme étant le signe que la température de transition vitreuse du mélange a été modifiée car le liquide n'est plus exactement le même. C'est cela qui est observé par Wu et al. [154] pour certains polymères greffés à l'azobenzène (en tant que chaîne latérale). L'effet sur des isomères cis sur la dynamique est comparable à celui des plastifiants dans des polymères (comme les phtalates dans le polychlorure de vinyle par exemple). La  $T_g$  peut être abaissée de 60 °C lorsque les fragments d'azobenzène sont très concentrés et que la conversion trans vers cis est de 100%. Cet effet n'est pas le même que celui de la photo-fluidification des polymères de DR1-PMMA, qui est plutôt attribuée aux isomérisations dans la littérature, et qu'on relie à la composante à relaxation rapide du saut diélectrique. L'effet de la présence d'isomères cis sur la dynamique peut être dû à plusieurs éléments : un volume plus faible, une forme différente, ou une souplesse plus grande de la molécule de cis-azo-verre par rapport au trans-azo-verre. Cela expliquerait le fait que la relaxation à très long terme de l'effet de l'illumination soit pilotée par la relaxation  $\alpha$ , de la même façon qu'un vieillissement suite à une trempe, comme cela a été observé précédemment.

Une évaluation naïve de l'ordre de grandeur de l'effet du volume des isomères cis-azo-verre peut être faite à partir du coefficient de dilatation isobare du verre. Le volume des isomères cis est plus petit que celui des isomères trans. On suppose que la différence est partagée entre toutes les molécules, et on calcule l'échauffement équivalent de l'échantillon. Le coefficient de dilatation dépend peu du type de verre et de la température (à part dans le cas du pyrex, un verre borosilicaté, mais notre verre ne lui ressemble pas chimiquement). Il ne nous a pas été possible de le mesurer pour notre verre, car cela nécessite une expérience très spécifique. Il vaut  $\kappa = \frac{1}{V} \frac{\delta V}{\delta T} = 3 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  pour le glycérol. A partir du volume des deux isomères calculés par Jean-Pierre Dognon, on trouve un échauffement équivalent de l'échantillon de

$$\delta T = -\frac{\delta V}{\kappa V} \phi_{cis} = 0,2 \text{ K}$$

pour  $\phi_{cis} = 24\%$ . Expérimentalement, on obtient plutôt un effet de l'ordre de 3 K, soit 15 fois plus. La différence peut s'expliquer par des effets de forme, car l'isomère cis a une forme assez différente de celle de l'isomère trans (figure 4.10 page 132), ou par une souplesse plus importante de l'isomère cis.

On peut interpréter cette composante d'accélération de la dynamique d'une autre façon. On sait que la disparition des isomères cis en isomères trans après extinction de

la lumière se fait par une isomérisation qui est de la même nature que celles qui ont lieu pendant l'illumination. Ce flux d'isomérisations thermiques à un instant  $t$  est proportionnel à la fraction d'isomères  $\phi_{cis}(t)$ . Cela pourrait donc expliquer cette composante à relaxation lente. Cependant, on peut objecter que l'énergie mise en jeu pendant ces isomérisations thermiques est plus faible. En effet, il n'y a pas eu d'absorption de photons. L'énergie dissipée correspond uniquement à la différence d'énergie électronique entre l'isomère cis et l'isomère trans (0,5 eV pour l'azobenzène simple, contre 3,5eV pour un photon à 365 nm). De plus, le flux d'isomérisations cycliques pendant l'illumination est plus grand que celui de ces isomérisations thermiques, alors qu'on trouve que les deux composantes du saut ont des amplitudes comparables (3 K pour les deux à 363 K).

Le fait que la relaxation de cet effet soit de la même forme que la relaxation de la quantité d'isomères cis suggère qu'une très grande partie de l'effet relaxe très rapidement après la disparition des isomères. En effet, dans le cas contraire, la relaxation diélectrique serait plus étirée dans le temps. Le reste relaxe sur des temps très longs comme nous l'avons vu dans la section 4.3.4 page 139, mais cela ne concerne qu'une infime partie du saut diélectrique. Cette relaxation de l'effet diélectrique à deux vitesses s'explique par le fait qu'elle se fait sur des échelles spatiales différentes. Après disparition de l'isomère cis, la cage locale constituée de ses voisins les plus proches relaxe rapidement. La relaxation de l'entourage de la cage se fait, elle, plutôt sur un temps de l'ordre de quelques  $\tau_\alpha$ . C'est en tout cas ce qu'on observe pour une trempe à ces températures, avec une baisse rapide du signal diélectrique, suivie d'un long vieillissement vers la valeur d'équilibre concernant une petite partie du signal.

L'effet des isomères cis sur l'accélération s'atténue fortement aux hautes températures, alors que la fraction d'isomères cis est encore non négligeable (figures 3.16 page 102 reproduite en figure 4.22 page 154, et figure 4.8). Si on trace l'amplitude du saut dû aux isomères cis normalisé par la fraction d'isomères cis, on observe de la même manière une forte diminution de l'effet à haute température (au-dessus de 380 K  $T_g + 10$  K). Un mélange verre de base/2% cis azo-verre a une dynamique à 390 K à peine plus rapide qu'un mélange verre de base/2% trans azo-verre. Ce rapport devrait à notre avis être constant de part et d'autre de  $T_g$  si la présence des isomères cis modifie simplement la température de transition vitreuse du mélange comme le font des plastifiants de polymères.

#### 4.4.4 Effet de l'orientation

Nous avons illuminé des fragments d'azobenzène, molécule photochrome, dans un verre. Nous avons montré que ces fragments s'orientent alors dans un plan. On espérait que cela permette de mimer la procédure du random pinning, et ait pour effet un ralentissement très fort de la dynamique du verre, du fait de l'approche d'un nouveau type de point critique vers un état de verre idéal. Expérimentalement, nous avons observé une accélération de la dynamique vitreuse. Nous avons attribué cela aux autres effets de l'illumination sur les fragments d'azobenzène : la création d'isomères cis-azobenzène, et les isomérisations continues entre les deux isomères. Ces deux phénomènes nous cachent un éventuel effet de type random pinning. Nous allons essayer dans cette section d'isoler l'effet de l'orientation du reste. Pour cela, nous nous intéressons de près à la figure 4.19a page 147, la composante à relaxation lente de l'accélération de la dynamique, qui est due aux isomères cis. On s'attend à ce que, à fraction d'isomère cis

égale, l'orientation augmente  $\tau_\alpha$ , si l'expérience reproduit correctement la procédure du random pinning.

#### 4.4.4.1 Dépendance de l'effet des isomères cis par rapport à $\phi_{cis}$

Nous avons vu que la relaxation de cette composante à relaxation lente de l'effet se fait avec la même exponentielle étirée qui décrit la disparition des isomères cis dans le film. Celle-ci a été suivie par mesure optique en même temps que la mesure diélectrique. Cela signifie que l'effet des isomères cis sur la dynamique, quantifié par  $\Delta C$  et  $\Delta(1/R\omega)$ , semble être proportionnel à la concentration d'isomères cis dans le film, au moins aux fractions de 0 à 32%.

Or on observe en comparant les résultats des figures 4.19a et 3.16b reproduites ci-dessous, en figure 4.22, que cela ne semble pas être le cas : les sauts observés pour les différentes expériences sont comparables alors que les fractions d'isomères cis produites sont différentes.

Il semble donc y avoir une incohérence. On peut la lever de plusieurs façons :

- si le traitement optique est faux, c'est à dire que les fractions d'isomères cis calculées en traitant les données d'optique ne sont pas correctes. Cela a été discuté dans le chapitre 3, où la cohérence d'ensemble du traitement a été soulignée ;
- si la séparation de l'accélération de la dynamique en deux composantes, (l'une étant proportionnelle à la fraction d'isomères cis, l'autre qui en est indépendante) est fautive ;
- l'incohérence peut sinon être levée en invoquant un effet de l'orientation, celui que nous recherchions à la base.

#### 4.4.4.2 Division par $\phi_{cis}$

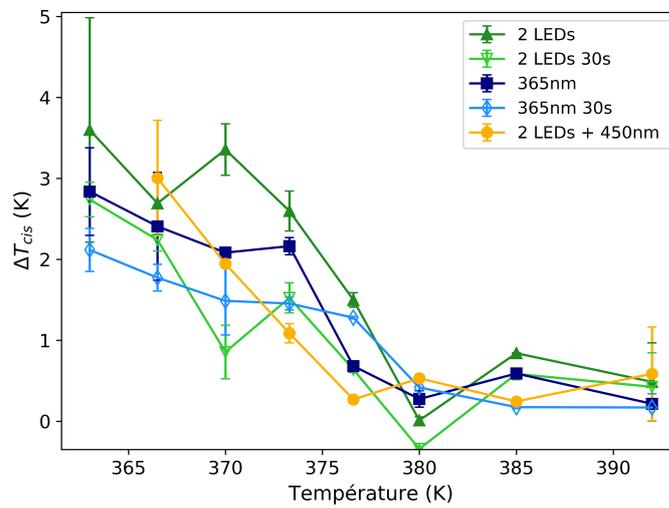
On divise les sauts diélectriques équivalents obtenus pour chaque température et type d'illuminations par la fraction d'isomères cis produits pendant l'illumination. De cette façon, on se ramène à l'étude de la dynamique d'un échantillon hypothétique de 2% cis-azo-verre dans le verre de base, donc à la même fraction d'isomères cis pour toutes les illuminations. La dynamique de cet échantillon dépend uniquement de  $T$ , de  $\phi_o$  la fraction orientée, et du taux d'isomérisations à l'état photostationnaire, mais celui-ci n'entre pas en compte pour la composante à relaxation lente.

De la même façon, si on multiplie par  $\phi_{cis}(365nm, T)/\phi_{cis}(T)$ , on se ramène à l'étude du mélange 2% ( $\phi_{cis}(365nm, T)$  cis-azo-verre +  $\phi_{trans}(365nm, T)$  trans-azo-verre) dans le verre de base. Dit autrement, on projette  $\Delta C_{cis}$ , qui a été mesuré dans l'espace ( $T, \phi_{cis}, \phi_o$ ), sur le plan  $\phi_{cis} = \phi_{cis}(365nm, T, \phi_o)$ . Cela est rendu possible par la linéarité de l'effet dû aux isomères cis.

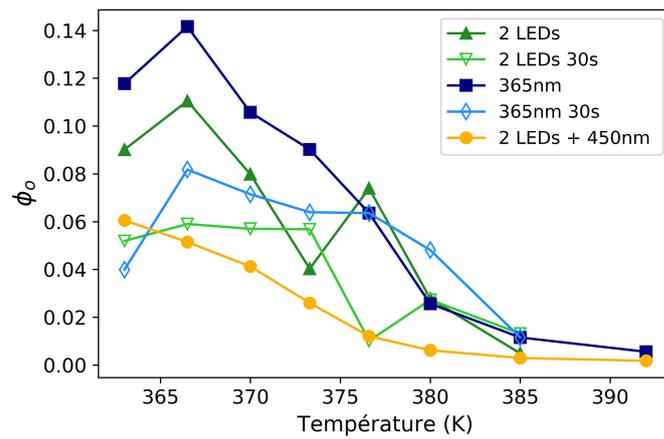
On calcule  $\Delta T_{cis}^{norm}$  à partir de ce saut diélectrique normalisé par la fraction d'isomères cis. Pour chaque température, on a 5 points, où les effets de la fraction cis devraient être éliminés, et où l'orientation varie.  $\Delta T_{cis}^{norm}$  est tracé en figure 4.23.

En utilisant le fit VFT, on peut traduire l'échauffement de la figure 4.23 en variation de  $\tau_\alpha$ . Cela est présenté en figure 4.24.

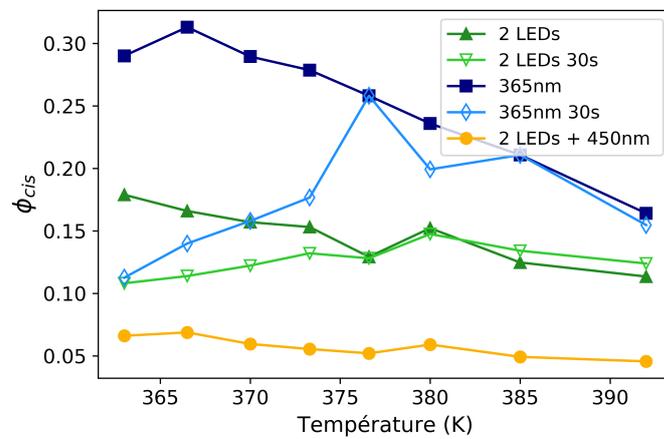
On observe qu'à température égale et fraction d'isomère cis égale,  $\tau_\alpha$  est d'autant plus grand (échauffement effectif petit) que la fraction orientée est grande. Cet effet



(a) Accélération de la dynamique due aux isomères cis

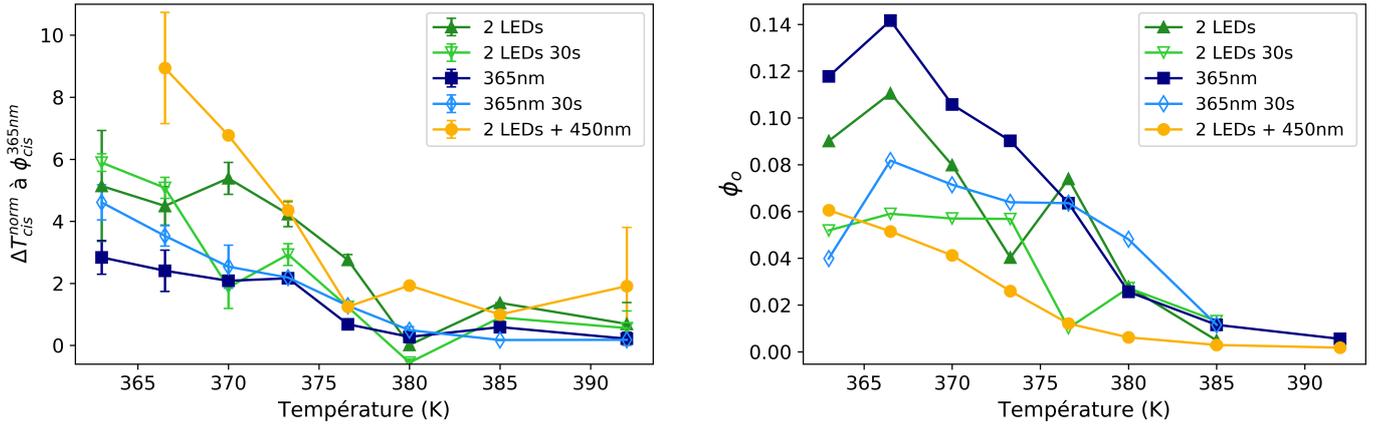


(b) Qualité de l'orientation (fraction orientée)



(c) Fraction d'isomères cis

FIGURE 4.22 – On reproduit ici les résultats des figures 4.19a page 147 et 3.16 page 102.



(a) Échauffement effectif dû aux cis, ramené à la fraction de cis de l'expérience à 365 nm.

(b) Fraction orientée

FIGURE 4.23 – A gauche, on trace  $\Delta T_{cis}^{norm}$  en fonction de la température et de l'illumination. Les barres d'erreurs représentent la différence entre les résultats obtenus sur les parties réelles et imaginaires du signal diélectrique. A droite, la fraction orientée dans ces expériences pour les 2% de molécules d'azo-verre. La fraction orientée totale est donc de l'ordre de 0,28% au maximum.

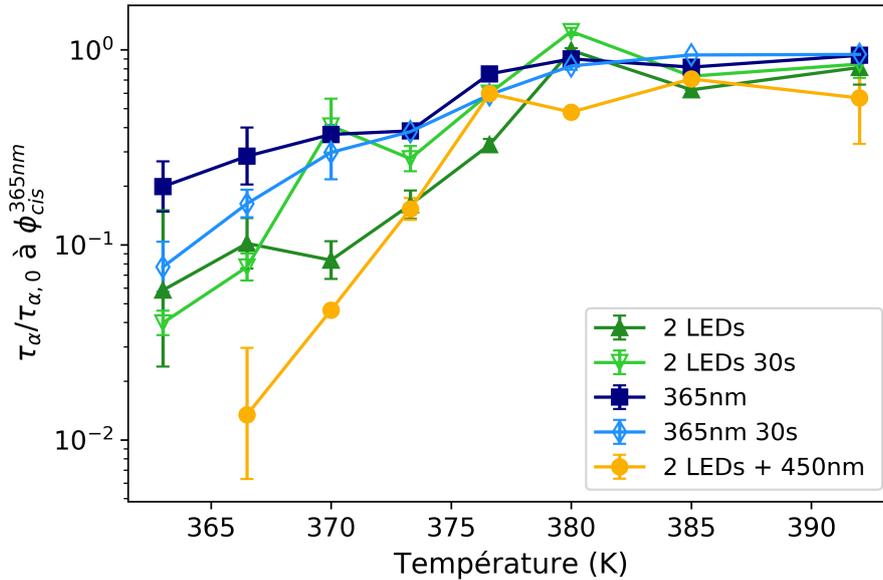


FIGURE 4.24 –  $\tau_\alpha$  normalisé par sa valeur avant illumination, lorsqu'on se ramène à la fraction de cis de l'expérience à 365 nm, pour diverses illuminations.

n'est visible qu'à basse température. Cela semble en accord avec le ralentissement de la dynamique attendu dans le cas du random pinning.

Cependant, cela n'est pas systématiquement vrai pour les illuminations qui durent 30 secondes seulement, au lieu de 18 minutes. De plus, cet effet est nuancé par des barres d'erreurs assez importantes par rapport à l'écart entre les différentes illuminations.

L'échauffement effectif est toujours positif, cela signifie que la dynamique du mélange [2% (32% cis-azo-verre + 68% trans-azo-verre) dans le verre de base] est toujours plus rapide que celle du mélange [2% trans-azo-verre dans le verre de base].

#### 4.4.4.3 Interprétation

##### Interprétation par le random pinning

L'effet de l'orientation sur la dynamique qu'on observe avec ce traitement est très fort, pour ce qui concerne les illuminations de 18 minutes : par exemple à 366,5 K,  $\tau_\alpha$  est 20 fois plus grand pour une fraction orientée de 14% (fraction totale 0,28%) que pour une fraction orientée de 6% (fraction totale 0,12%), et 2,8 fois plus grand pour une fraction orientée de 14% (fraction totale 0,28%) que pour une fraction orientée de 11% (fraction totale 0,22%).

Cet effet est conforme à ce qu'on attendrait si l'orientation permet de réaliser un clouage imparfait des molécules d'azo-verre. En effet, lorsque ces molécules sont en partie orientées, on peut s'attendre à ce que l'entropie configurationnelle dans le verre soit diminuée. Plus précisément, les configurations dans lesquelles ces molécules sont perpendiculaires à la direction d'orientation deviennent moins probables. De ce point de vue, la fraction orientée peut être associée à la fraction clouée introduite dans les études sur le clouage aléatoire (random pinning) (voir section 1.2.3 page 15). Il est cependant important de noter que l'orientation des fragments n'est pas totalement contrainte : chaque molécule est toujours libre de se désorienter en diffusant, mais sur l'ensemble de l'échantillon il y a toujours une partie d'entre elle orientée.

Cette tendance n'est pas aussi claire pour les illuminations qui durent 30 secondes. Néanmoins, nous avons vu (section 3.3.4 page 104) qu'après 30 secondes d'illumination, l'état photo-stationnaire n'est pas encore atteint, avec une fraction de cis qui augmente encore. Au niveau du saut diélectrique, celui-ci représente 70% du saut obtenu après 18 minutes d'illumination sur les données de la figure 4.17 page 143. Nous pensons que ces données sont moins représentatives de l'effet de l'illumination sur la dynamique, car cet effet n'a pas eu le temps de s'établir pleinement. Nous avons en effet observé qu'à basse température, le profil temporel de l'établissement des sauts est complexe et dépend de l'illumination, il semble également dépendre de la fraction orientée finale.

##### Comparaison à la RFOT et aux simulations

Nos résultats sont compatibles avec les études par simulations [36] de l'effet du random pinning de particules dans un système surfondu. L'effet de l'orientation semble être plus fort que celui obtenu par Walter Kob et Daniele Coslovich [36] (cf figure 1.9 page 17), nos fractions orientées étant très faibles. Cependant, ces simulations sont faites autour de  $T_{MCT}$  (environ 480 K pour notre verre,  $\tau_\alpha = 10$  ns), tandis que nos plus gros effets sont mesurés à 363 K ( $T_g - 7$ K).

Le fait que l'orientation influe autant sur la relaxation semble être en accord avec les prédictions de la RFOT concernant l'effet du clouage [30, 31]. Dans le cadre de cette théorie, le clouage induit un ralentissement très marqué. Celui-ci est le symptôme de l'approche d'un point critique qui correspond à une transition vers la phase de verre idéale, à une concentration critique clouée de  $c = c_K(T)$ , qui est relativement faible (de l'ordre de 10% lorsque  $T = T_{MCT}$ ). Cette concentration augmente quand la température augmente, et forme une ligne de points critiques dans le diagramme de phase (T, c). Dans les autres théories de la transition vitreuse, le ralentissement est nettement moins marqué, car aucun point critique n'est concerné. Les résultats de la figure 4.23 pourraient correspondre à 8 isothermes sur le diagramme (T,c), avec 3 points de  $\phi_o$  différentes pour lesquels on a mesuré  $\tau_\alpha$ .

Qualitativement, on peut comprendre nos résultats de la manière suivante : l'orien-

tation fait diminuer l'entropie configurationnelle dans le verre, ce qui entraîne une augmentation de  $\tau_\alpha$ , selon le scénario de Adam-Gibbs :

$$\log\left(\frac{\tau_\alpha}{\tau_0}\right) \propto \frac{1}{T_{SC}(T)} \quad (4.35)$$

### Conclusion

Nous avons toujours vu des sauts positifs, c'est à dire une accélération globale de la dynamique dans notre échantillon vitreux du fait de la lumière. Cependant, un effet de type random pinning dû à l'orientation pourrait être caché derrière ce résultat majoritaire. On le voit lorsqu'on normalise les sauts par la quantité  $\phi_{cis}$ . Notre incertitude par rapport à cette méthode tient au fait que la comparaison entre les courbes obtenues de cette façon (figure 4.23a) et l'orientation (figure 4.23b) doit peut-être se faire après avoir renormalisé également les fractions orientées, par un facteur qui dépend de  $\phi_{cis}^{ref}$ . Nous travaillons actuellement à cette idée. Une résolution est présentée en section suivante, où nous citons les résultats d'une première analyse quantitative, à partir de quelques hypothèses qui nous semblent raisonnables.

#### 4.4.4.4 Une évaluation de $c_K(T)$

On suppose que la composante à relaxation lente du saut est proportionnelle à la fraction d'isomères cis  $\phi_{cis}$ . Cela a été discuté précédemment en section 4.4.4.1, à partir des résultats expérimentaux comme celui de la figure 4.17 page 143. On peut à partir des résultats de la figure 4.23, calculer une première estimation de la fraction orientée critique, fraction où le liquide surfondu devient un verre idéal. Pour cela, on utilise le fait que selon la RFOT, le temps de relaxation  $\tau_\alpha$  augmente lorsque la fraction clouée  $c$  augmente selon l'équation suivante :

$$\ln\left[\frac{\tau_\alpha(T, c)}{\tau_0}\right] = \frac{DT_K^0}{T - T_K^0} \left[\frac{c_K(T)}{c_K(T) - c}\right]^\gamma \quad (4.36)$$

avec  $c$  la fraction clouée,  $\tau_0$ ,  $D$  et  $T_K^0$  les paramètres de la loi de VFT de notre verre, et  $c_K(T)$  la fraction critique de la RFOT, et  $\gamma$  un paramètre dont les valeurs sont décrites dans [30]. On compare cette dépendance théorique avec nos données de  $\tau_\alpha$  en fonction de  $\phi_o$ , pour en déduire une évaluation de  $c_K$  aux températures où nous avons fait nos mesures.

Le calcul est décrit en annexe E page XXXV. Cette partie est encore en travaux, elle est susceptible de changer prochainement.

On obtient pour cette fraction une valeur comprise entre 0,5 et 2% à  $T = T_g$  (expérimentalement nous nous sommes arrêtés à  $c = 2\%\phi_o = 0,28\%$ ). Cela signifierait qu'entre 50 et 200 molécules sont corrélées dans les glassites d'ordre amorphe statique à  $T_g$  (dans le verre non illuminé, à l'équilibre), en suivant la description de la RFOT (voir section 1.2.3 page 15). La longueur de corrélation vaudrait donc entre 4 et 6 distances moléculaires à  $T_g$ .

#### 4.4.5 Lien avec le transfert de masse photo-induit

Nous avons montré que l'illumination accélère la dynamique de nos échantillons. Nous avons interprété cette accélération par l'effet des isomères cis, qui diminuent la

$T_g$  du mélange, et l'effet des isomérisations induites par l'illumination. L'orientation des molécules semble ralentir la dynamique, mais cet effet est caché par celui opposé des isomères *cis*. Nous avons vu dans le premier chapitre que l'illumination de polymères sur lesquels on a greffé des molécules d'azobenzène sur les chaînes latérales a pour effet de les déformer, avec un transport de matière macroscopique des zones éclairées vers les zones non illuminées. De nombreuses interprétations différentes de cet effet ont été développées dans la littérature. Plusieurs forces motrices ont été mises en avant [97–101]. Ce transfert de masse serait facilité si la viscosité du polymère diminue sous illumination. Les indices expérimentaux semblent contradictoires sur ce point : Une majorité d'expériences montrent que la dureté, le module élastique ou la viscosité diminuent [55, 100, 104, 106, 107]. D'autres semblent montrer l'inverse [108, 109]. L'effet de l'illumination est réversible dans l'étude [104], et irréversible dans l'étude [109].

L'effet total d'accélération que nous mesurons ici est d'environ 6 à 7 K à  $T_g - 7$  K, cela signifie que la viscosité est divisée par un facteur 30 à 44 (facteur 30 pour une illumination à 365 nm pendant 18 minutes, facteur 44 pour une illumination à 365 nm+450 nm pendant 18 minutes) pendant l'illumination. Cet effet est complètement réversible. Ces résultats sont qualitativement comparables avec ceux d'une majorité d'études de la littérature (réduction de la viscosité d'un ordre de grandeur dans l'article de Sorelli et al. [104], de 2 ordres de grandeurs dans l'article de Karageorgiev et al. [55]). La différence tient sans doute au fait que notre échantillon est un verre moléculaire et non un polymère, et que la fraction d'azobenzène est plus faible dans notre cas (densité optique de 0,2 pour 2  $\mu m$  dans notre cas, 0,6 pour 250 nm pour le PMMA/DR1 [104]). Nos températures de mesure sont aussi assez élevées (de l'ordre de  $T_g$ ) comparées aux études sur le PMMA/DR1 à température ambiante ( $T_g \approx 100^\circ C$ ).

La fluidification que nous observons n'est pas suffisante pour que le polymère puisse couler. Il faudrait pour cela que la viscosité diminue encore de plusieurs ordres de grandeurs. Par contre, cet effet combiné à l'action d'une force motrice due à l'illumination des fragments d'azobenzène pourrait expliquer le transport de masse dans les films vitreux contenant de l'azobenzène.

## Conclusion de ce chapitre

Dans ce chapitre, nous avons mesuré l'effet de l'illumination de molécules photochromes sur la relaxation  $\alpha$  de leur hôte, un liquide surfondu formateur de verre.

Nous avons montré que l'illumination induit plusieurs effets, qu'on mesure par spectroscopie diélectrique :

- Nous avons observé que les isomérisations des molécules photochromes ont pour conséquence d'accélérer la dynamique des molécules dans le verre. Cela est conforme aux résultats de simulation sur le même effet, et aux expériences effectuées sur des polymères sur lesquels on a greffé des fragments de Disperse Red 1.
- L'effet dominant que nous mesurons est une accélération de la dynamique. Un traitement des données qui nous semble raisonnable permet de dévoiler derrière l'effet principal d'accélération un effet de ralentissement dû à l'orientation. Après ce traitement (division par  $\phi_{cis}$ ), nous avons repéré que  $\tau_\alpha$  augmente lorsque la fraction orientée de molécules greffées à l'azobenzène augmente, toute chose égale par ailleurs. Cet effet tel qu'obtenu avec ce traitement est conforme aux prédic-

tions de la RFOT. Nous avons observé le début d'une augmentation rapide de  $\tau_\alpha$ , tout en étant encore loin d'une éventuelle divergence. Nous étudions actuellement comment notre traitement peut être amélioré.

- Les isomères cis produits par l'illumination ont des dipôles électriques permanents supérieurs à ceux des isomères trans. Cela induit une faible augmentation de la constante diélectrique statique du film, qui a été évaluée à partir de nos données expérimentales et soustraite des signaux par la suite.
- Les isomères cis ont aussi pour effet d'accélérer la dynamique vitreuse (diminution de  $T_g$ ), une action comparable à celle des plastifiants dans les polymères. Cela peut être dû à une différence de forme, de souplesse ou de volume par rapport aux trans.

Ces résultats sont conditionnés au fait qu'aucun changement de forme du spectre diélectrique encore inconnu jusqu'ici ne soit induit par notre illumination. Cela semble être vrai d'après nos mesures à 382 K. De plus, nos résultats pourraient être pollués par une modification de l'aile du spectre dû à la relaxation  $\beta$ . Cela n'est pas le cas à 380 K, mais pourrait advenir en partie à 363 K.

En résumé, nous avons vu que le traitement est complexe et éloigné de l'expérience idéale visée initialement. Nous voulions en effet pouvoir mesurer des spectres diélectriques complets, et leur variation en fonction de la force du clouage. Pour isoler plus précisément l'effet de l'orientation, il faut pouvoir réduire ou contrôler précisément les contributions des isomérisations et des isomères cis. Les améliorations futures de cette expérience seront dirigées dans ce sens. Elles seront citées dans la conclusion générale de cette thèse, en section suivante.



# Conclusion

Nous avons cherché dans cette thèse à réaliser expérimentalement la procédure de clouage aléatoire (random pinning) dans un verre moléculaire, dans le but de caractériser d'une manière nouvelle la phase vitreuse "idéale", stable thermodynamiquement, sous-jacente à la transition vitreuse. Le random pinning est approché expérimentalement par l'orientation photo-induite de molécules sur lesquelles on a greffé un fragment d'azobenzène.

Nous avons construit une expérience d'optique nouvelle pour le laboratoire, qui nous a permis dans un premier temps de retrouver des résultats d'orientation ainsi que de production d'isomères cis sur des échantillons d'un dérivé de l'azobenzène, le DR1, dans un polymère, le PMMA. Les résultats sont comparables à ceux de la littérature. Nous avons de plus décrit la diffusion orientationnelle des molécules de DR1, dont la fonction d'auto-corrélation d'ordre 2 de l'orientation suit une tendance logarithmique en fonction du temps sur presque 4 décades (chapitre 2).

Nous avons obtenu le même type d'orientation cette fois sur des échantillons de verres moléculaires synthétisés sur mesure, avec une fraction de molécules photochromes de structure très proche de celles de la matrice (chapitre 3).

Notre montage expérimental nous a permis de caractériser les effets de l'illumination sur la transition vitreuse de la matrice en combinant les informations issues des données d'absorption optique et celles issues de la partie de spectroscopie diélectrique. L'optique fournit les fractions d'isomères cis, le paramètre d'orientation, le flux d'isomérisation sous illumination. La spectroscopie diélectrique permet de mesurer en direct le temps de relaxation  $\alpha$  de la matrice. La combinaison des deux permet d'interpréter les résultats (chapitre 4).

On s'attendait à voir un ralentissement, si l'orientation permettait bien de réaliser une expérience de random pinning. Nous avons vu à la place une accélération de la dynamique (diminution de  $\tau_\alpha$ ). Ce phénomène n'est pas dû à l'orientation. Il est constitué de deux composantes.

- La première est une accélération de la dynamique (diminution de  $\tau_\alpha$ ) du fait des flux d'isomérisations cycliques trans-cis, dont le résultat est d'ouvrir les cages autour des molécules. Nous avons rapproché cet effet à l'algorithme de swap, qui permet d'accélérer considérablement des simulations de verres, et qui a permis récemment de caractériser de près la phase de verre idéal, thermodynamique.
- La deuxième est une diminution de  $\tau_\alpha$  du fait de la présence d'isomères cis qui agissent comme des plastifiants pour notre verre, du fait de leur forme, leur souplesse ou leur petit volume. Il peut aussi être interprété comme étant dû aux isomérisations thermiques cis vers trans résiduelles.

Ces interprétations sont appuyées sur la littérature, où de tels processus physiques ont été observés sur des systèmes différents, de polymères greffés à l'azobenzène principalement.

Les deux effets sont très forts, au total la viscosité du verre moléculaire est divisée par presque 50 à 363 K. Chacun d'eux représente plus de 3 K d'augmentation de la température effective de l'échantillon, alors que le chauffage dû à l'illumination est inférieur à 100 mK. L'effet des isomérisations sur la dynamique est donc bien plus fort que si l'énergie qu'elles mettent en jeu était simplement partagée entre les molécules (chauffage homogène). C'est beaucoup plus que ce qu'un champ électrique statique très fort peut induire (100 mK plutôt). L'accélération de la dynamique est dans les deux cas bien plus forte lorsque la température devient inférieure à  $T_g$ , par rapport aux plus hautes températures. Nos résultats confirment que les isomérisations de fragments d'azobenzène ont pour effet de fluidifier le verre dans lesquels ils sont dissous (mais pas assez pour lui permettre de couler). L'intensité de cet effet peut considérablement faciliter le transport de masse photo-induit observé dans des polymères et des verres greffés à l'azobenzène, phénomène dont la force motrice n'est pas encore identifiée.

Un traitement qui nous semble raisonnable permet, à partir de nos données diélectriques, de repérer l'impact de l'orientation derrière les effets précédemment décrits. On trouve que plus l'orientation est grande, plus  $\tau_\alpha$  est grand, à fraction d'isomères cis constante. Cette influence de l'orientation semble être forte car nos fractions orientées sont très faibles. On a relié ce résultat à la prédiction de la RFOT sur l'effet du random pinning sur les liquides surfondus, plus précisément à l'existence d'une ligne de points critiques où le liquide subit une transition vers une phase de verre idéale pour des concentrations clouées  $c_K(T)$ . Ce traitement reste à affermir et à comprendre plus précisément, mais un premier raisonnement en extrapolant nos résultats nous donne une valeur de  $c_k(T)$  comprise entre 0,5 et 2% à  $T_g$ , par rapport à entre 3 et 6% pour des simulations sur un liquide surfondu [32]. Cela signifierait qu'à  $T_g$ , les glassites de l'ordre amorphe statique dans notre verre moléculaire réunissent entre 50 et 200 molécules.

Notre réalisation du random pinning est atypique, puisqu'on regarde une diminution de l'accélération induite par la lumière. De plus, notre clouage est imparfait puisque c'est une orientation dans un plan, le système ne se cloue pas instantanément car l'orientation se construit progressivement après avoir allumé la lumière, et la lumière a pour effet d'agiter considérablement les fragments d'azobenzène à cause des isomérisations. Nous sommes donc loin de ce que nous avons envisagé initialement, avec des effets non anticipés. Mais après traitement des données, un effet de type random pinning semble cependant bien présent. Même si l'évaluation de  $c_K$  devait changer à l'avenir, si ce dernier traitement est amélioré par rapport à ce qui est présenté dans la section 4.4.4, nous avons établi dans cette thèse que les expériences de random pinning semblent bien réalisables avec l'azobenzène. Cette procédure avait déjà été appliquée sur des colloïdes, mais jusqu'alors elle ne paraissait pas réalisable expérimentalement dans des verres structuraux. On jette dans cette thèse les bases d'une nouvelle voie expérimentale qui nous semble prometteuse pour l'étude de la transition vitreuse.

Les pistes d'amélioration de nos résultats sont nombreuses. En effet, la partie optique de notre expérience, ainsi que l'utilisation de molécules photochromes, sont deux nouveautés pour notre laboratoire.

Tout d'abord, nous nous sommes concentrés dans le chapitre 4 sur l'effet de l'illumination en lumière polarisée linéairement. La prochaine étape consiste à tester l'effet de la lumière non polarisée, que nous avons déjà mise en place dans le chapitre 2.

Une étude d'ingénierie photochimique sur la molécule pourrait sinon permettre de réduire considérablement  $\phi_{cis}$  pendant l'illumination. Nous l'avons d'ailleurs commencé en section 3.2. L'effet de l'orientation pourrait être plus facilement visible si celui des isomères cis est réduit au minimum.

Une autre piste concerne l'illumination. Si on choisit définitivement l'illumination polarisée linéairement, il est plus efficace d'utiliser plutôt un laser. Les diodes laser permettent une bonne flexibilité en longueur d'onde, avec des puissances intéressantes, en se passant en plus de polariseurs. On peut même se passer des lames semi-réfléchissantes en utilisant des miroirs dichroïques, toujours dans le but d'augmenter la puissance lumineuse et donc potentiellement la qualité de l'orientation. Nous pouvons aussi tester l'orientation avec une lumière laser polarisée circulairement, dans le but d'obtenir une orientation du même type qu'avec une lumière non polarisée, mais avec des puissances lumineuses plus grandes.

Enfin, une dernière idée nous semble très prometteuse. L'effet de l'orientation serait plus direct à mesurer si on pouvait comparer deux expériences : une avec illumination non polarisée telle qu'on l'a faite dans le chapitre 2, l'autre avec deux faisceaux d'illuminations non polarisés perpendiculaires. L'orientation devrait dans le dernier cas être nulle. En effet, les deux orientations induites par chacun des deux faisceaux sont contradictoires. Les fractions d'isomères cis devraient être les mêmes dans les deux expériences. Cela nous permettrait de comparer deux expériences à fraction de cis égale, mais dans une seule des deux les fragments d'azobenzène seraient orientés. La comparaison nous permettrait de conclure plus facilement sur l'effet de l'orientation, en évitant le traitement présenté en section 4.4.4.



# Annexe A

## Matériel et Méthodes

### Sommaire

---

<b>A.1 La spectroscopie UV/Visible polarisée</b> . . . . .	<b>II</b>
A.1.1 Échantillons . . . . .	II
A.1.1.1 Films de PMMA . . . . .	II
A.1.1.2 Films de verre moléculaire . . . . .	III
A.1.2 Montage optique . . . . .	IV
A.1.2.1 Spectres d'émission des lampes utilisées . . . . .	IV
A.1.2.2 Montage optique . . . . .	IV
A.1.3 Contrôle de la température . . . . .	VII
A.1.4 Méthodes et Traitements des données . . . . .	VIII
A.1.4.1 Méthodes . . . . .	VIII
A.1.4.2 Traitement des données . . . . .	IX
A.1.5 Normalisation de la ligne de base . . . . .	X
A.1.5.1 Avec mesure de la ligne de base . . . . .	X
A.1.5.2 Sans mesure de la ligne de base . . . . .	XI
A.1.6 Autres vérifications expérimentales . . . . .	XII
A.1.6.1 Absorption dans une matrice vitreuse . . . . .	XII
A.1.6.2 Spectres d'absorption des films, concentration, et interférences . . . . .	XIII
A.1.6.3 Photoblanchiment . . . . .	XIV
A.1.6.4 Types d'illumination . . . . .	XV
<b>A.2 La spectroscopie diélectrique</b> . . . . .	<b>XVI</b>
A.2.1 Dispositif expérimental . . . . .	XVI
A.2.2 Les électrodes : des peignes capacitifs . . . . .	XVII
<b>A.3 Mesure de spectres d'absorption d'isomères cis</b> . . . . .	<b>XVII</b>

---

L'objectif final de notre expérience de spectroscopie diélectrique avec illumination LED est de mesurer l'effet de l'illumination de fragments d'azobenzène sur la dynamique de leur hôte vitreux. L'expérience correspondante est divisée en deux parties indépendantes. La première partie de spectroscopie UV-Visible permet d'illuminer les films, et de mesurer l'alignement et les populations en isomères de l'azobenzène à l'aide d'un faisceau lumineux sonde. La deuxième partie de spectroscopie diélectrique permet de mesurer la dynamique vitreuse dans les échantillons avec ou sans illumination. Les échantillons utilisés sont des films minces vitreux de polymère ou de verre moléculaire, dans lesquels sont dissous des molécules dérivées de l'azobenzène. La température de ces films est contrôlée.

## A.1 La spectroscopie UV/Visible polarisée

Les films sont illuminés avec de la lumière UV-Visible collimatée et éventuellement polarisée. L'absorbance des films, due aux molécules d'azobenzène qu'ils contiennent, est mesurée en continu à l'aide d'un faisceau sonde de faible intensité, qui peut aussi être polarisé. L'absorbance du film en fonction de la polarisation du faisceau sonde va donner deux types d'informations : sur la présence d'isomères *cis*, qui absorbent différemment la lumière que les isomères *trans*, et sur l'orientation des fragments d'azobenzènes dans le film.

### A.1.1 Échantillons

Dans le chapitre 2 de cette thèse, on étudie un système modèle : des molécules de Disperse Red 1 (DR1) dans du poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) vitreux. On montre dans ce système comment on réussit à induire de l'orientation partielle avec de la lumière. Ce sont les premiers échantillons que nous avons réalisés. Ensuite, dans les chapitres 3 et 4, on étudie un verre moléculaire nouveau, où la molécule vitreuse est dopée avec sa version substituée par un amino-azobenzène.

#### A.1.1.1 Films de PMMA

Les films de DR1 dans le PMMA ont été réalisés en suivant un protocole d'enduction centrifuge (spin-coating en anglais) très utilisé dans la littérature [59, 65, 72, 76, 78, 79]. Pour ce procédé, on utilise une solution, obtenue en diluant 1g de PMMA (poudre,  $M_w=120\ 000$ , Sigma Aldrich) dans 20mL de dichlorométhane, avec 1% à 6,5% en masse de DR1 (poudre, pureté 95%, Sigma Aldrich). La solution est déposée sur des lames de verres de microscope (épaisseur 1mm, Menzel-Gläser), suivie par une rotation, pendant 100 secondes à 6000 tours/min avec une accélération de 1000 tours/min/s, avec un spin-coater (Spin 150 de APT). Les films sont ensuite placés à 120°C pendant 10 minutes dans une étuve (Memmert). L'épaisseur moyenne des films est de 1,5 $\mu m$  avec une forte irrégularité de surface (des bosses et trous de quelques  $\mu m$  de diamètre sur toute la surface, et un écart-type de 300 nm sur l'épaisseur). Ces épaisseurs ont été mesurées avec un profilomètre mécanique (KLA tencor) et par interférométrie optique. Les films présentent parfois un halo blanchâtre qui les rendent partiellement opaques. On peut éviter la formation de ce halo lorsque l'on lance suffisamment rapidement l'enduction après le dépôt de la solution sur le substrat, et que l'on mélange bien la solution avant chaque dépôt.

L'absorption de la lumière par les films peut-être quantifiée par l'absorbance, définie par :  $A = -\log_{10}(\frac{I}{I_0})$  avec  $I$  l'intensité lumineuse transmise par le film pour une intensité incidente  $I_0$ , en  $W/m^2$ . L'absorbance des films à 2% de DR1 est comprise entre 0,125 et 0,135, telle que mesurée dans le montage optique. La lumière transmise par l'échantillon est donc atténuée de 13% seulement, ce qui permet de mesurer le faisceau sonde après transmission dans l'échantillon avec une bonne précision.

Les épaisseurs et topologie de surface ne sont pas modifiées par le recuit. On le conserve tout de même dans le procédé afin de faire évaporer les dernières traces de solvant, et de reproduire le procédé utilisé dans la littérature à l'identique. On observe une décoloration des films lorsqu'on les chauffe 5h à 150°C (423 K), mais pas de changement pendant 2h30 à 130°C (403 K).

#### A.1.1.2 Films de verre moléculaire

Pour les films de verre moléculaire, l'épaisseur et la concentration en azobenzènes sont contraintes par trois éléments. Tout d'abord, on cherche à obtenir des films d'absorbance comparable à celle des films DR1/PMMA précédemment décrits (entre 0,1 et 0,2). Ensuite, il est préférable d'éviter d'utiliser des films d'épaisseur inférieure à quelques centaines de nm, afin d'éviter que les effets de surface influent trop sur l'orientation des fragments d'azobenzène que l'on souhaite illuminer. Enfin, ces films seront utilisés pour des mesures de spectroscopie diélectrique, sur des peignes capacitifs en ITO. Dans cette configuration, la taille de l'interdent du peigne qui est de quelques  $\mu m$ , va déterminer quelle est l'épaisseur sondée par le montage diélectrique. Pour des films plus fins que l'interdent, plus le film est fin, plus le signal diélectrique est faible, réduisant du même coup la précision des mesures par rapport au bruit de la mesure. Pour toutes ces raisons, on souhaite donc avoir des films de quelques  $\mu m$  d'épaisseur, avec une concentration de 2% en masse de verre moléculaire azo-substitué.

Le même procédé d'enduction centrifuge utilisé pour les films de DR1/PMMA ne peut pas être utilisé pour les films de verre moléculaire. En effet, les films obtenus sont dans ce cas d'épaisseur inférieure à 50 nm, même en utilisant de l'éthanol ou des concentrations plus élevées (4% en masse dans le dichlorométhane, maximum de solubilisation dans l'éthanol).

Un autre procédé de fabrication par évaporation a été testé sans succès. Il consiste à déposer une goutte de solution sur le substrat de verre (ou le peigne capacitif d'ITO pour les mesures diélectrique du chapitre 4) et à faire évaporer le solvant en plaçant le substrat sur une plaque chauffante. Avec une solution de verre moléculaire azo-substitué (amino-azo-fajollite) dans de l'éthanol à  $50 \mu mol \cdot L^{-1}$ , l'épaisseur obtenue mesurée par profilométrie mécanique est comprise entre 40 et 70 nm, avec une absorbance de 0,024. Les épaisseurs obtenues avec ce procédé sont donc trop faibles.

Le procédé finalement retenu consiste à déposer directement la poudre de verre moléculaire sur son substrat, à la faire fondre à 160°C pendant 4 heures sur une plaque chauffante, puis à déposer une lame de verre (taille 16mmx16mm) par dessus pour étaler le liquide. Etant donné que les films obtenus avec ce procédé sont recouverts par une lame de verre, on ne peut pas mesurer leur épaisseur avec un profilomètre mécanique. On utilise donc une autre technique, par voie optique. L'épaisseur de ces films peut en effet être extrapolée à partir des mesures d'absorbance avec le montage

optique, grâce à la loi de Beer-Lambert :

$$\frac{I}{I_0} = 10^{-A} = 10^{-\epsilon l C} \quad (\text{A.1})$$

avec  $I$  l'intensité lumineuse transmise par le film pour une intensité incidente  $I_0$  en  $W/m^2$ ,  $A$  l'absorbance du film à la longueur d'onde de la lumière incidente,  $\epsilon$  le coefficient d'absorption molaire des molécules absorbantes à la longueur d'onde de la lumière incidente en  $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$  (qui est proportionnel à la section efficace d'absorption en  $m^2$ ),  $l$  l'épaisseur du film en cm et  $C$  la concentration en molécules absorbantes en  $mol \cdot L^{-1}$ .

Pour pouvoir calculer l'épaisseur du film, on doit aussi supposer que la densité du verre est comprise entre 1.100 et 1.400  $g/L$  (intervalle plausible d'après les densités d'autres verres organiques comme le glycerol 1.260 $g/L$ , le propylène carbonate 1.200 $g/L$ , le PMMA 1.180 $g/L$ ). A partir de cette valeur on déduit la concentration en azobenzène grâce à la relation :  $C = \frac{\rho}{M}$  avec  $\rho$  la densité du verre en  $g/L$  et  $M$  sa masse molaire en  $g/mol$ .

En utilisant la loi de Beer-Lambert, et à partir des mesures expérimentales du spectre d'absorbance de l'échantillon en fonction de la longueur d'onde, du spectre d'absorption de la molécule en solution dans de l'éthanol, et de la concentration en azobenzène, on en déduit l'épaisseur de l'échantillon par voie optique. La valeur obtenue est environ la même sur tout le spectre, avec un écart type de  $1\mu m$ . On trouve une épaisseur de 3,5  $\mu m$  pour une densité de 1.100  $g/L$ . On obtient la même valeur pour deux types de films différents : celui à 2% en masse de verre moléculaire azo-substitué dans du verre moléculaire (absorbance de 0,52 à 365 nm), et celui constitué de verre moléculaire azo-substitué à 100% (absorbance 2,65 à 430 nm, et absorbance trop grande pour être mesurée à 365 nm).

On utilise ce procédé pour les films utilisés dans les chapitres 3 et 4 constitués de 98% de verre moléculaire et de 2% de amino-azo-fajollite. Avant de réaliser l'étalement, il est donc nécessaire de disposer d'une poudre pré-mélangée. Pour cela, on prépare une solution de chacun des constituants dans du tertiobutanol. On mélange les deux solutions en proportions correspondantes à la concentration finale en amino-azo-fajollite voulue, avant de congeler la solution obtenue puis de la lyophiliser pendant 24 heures. La poudre obtenue après lyophilisation est visiblement homogène en terme de couleur. Le rendement du procédé est de 60%. La poudre obtenue est bien vitreuse après l'avoir recuite pour effacer son histoire thermique (tel que mesuré en DSC).

## A.1.2 Montage optique

### A.1.2.1 Spectres d'émission des lampes utilisées

Les spectres d'émission des différentes lampes utilisées pour les différentes expériences d'optiques sont retranscrits en figure [A.1](#).

### A.1.2.2 Montage optique

Le montage d'optique est constitué de trois parties : la LED sonde avec son optique de collimation, d'atténuation et d'alignement, la LED d'illumination avec son optique de collimation, et la partie échantillon et collecte de la lumière transmise par l'échantillon.

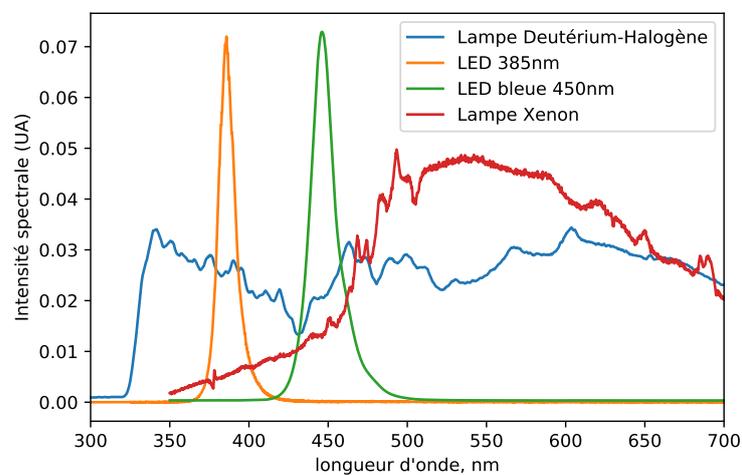


FIGURE A.1 – Spectres d'émission des lampes utilisées dans la thèse.

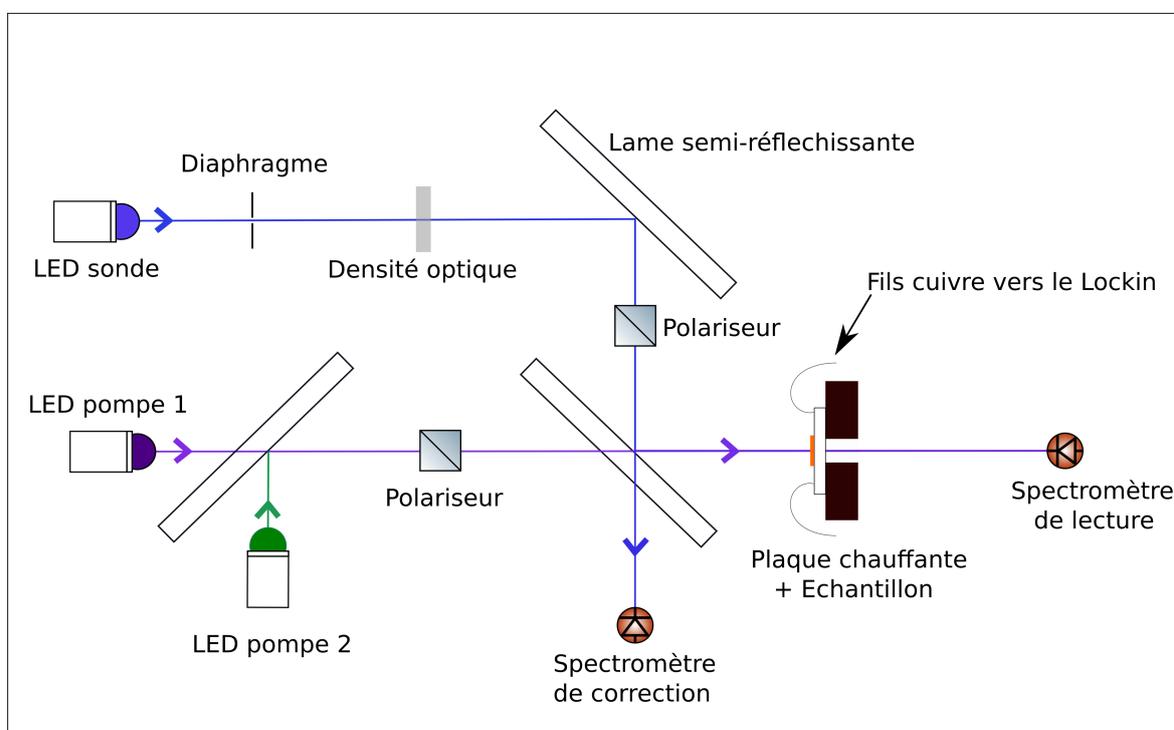


FIGURE A.2 – Montage optique pour l'illumination et la mesure de la transmission de films vitreux contenant de l'azobenzène.

Les LED utilisées pour l'illumination ainsi que le faisceau sonde sont toutes des LED pré-montées de Thorlabs, disponibles à plusieurs longueurs d'onde : 450 nm, 405 nm, 385 nm et 365 nm (modèles MXXXLP1 avec XXX la longueur d'onde). Chaque Led est alimentée par une alimentation stabilisée, avec une intensité électrique constante. Les puissances totales sont comprises entre 1150 mW à 365 nm et 1850 mW à 450 nm. Chaque LED est collimatée avec un doublet de lentilles convergentes (condenseurs). L'association des deux lentilles permet de maximiser l'ouverture numérique tout en réduisant au maximum la divergence du faisceau en sortie, et de réduire également le diamètre de sortie du faisceau pour augmenter l'intensité lumineuse. L'ouverture numérique est comprise entre 0,65 et 0,70, avec un demi-angle de divergence entre 1,7 et 1,9°.

Le faisceau sonde est constitué de la lumière d'une LED qui est alimentée avec un courant électrique d'intensité faible (0,05A), mais qui permet tout de même d'obtenir un faisceau lumineux stable (si l'intensité est trop faible, la LED clignote). Le faisceau sonde est de plus atténué à l'aide d'une densité optique (DO) correspondant à une division de l'intensité optique par 100 (DO=2). Il est ensuite réfléchi par un miroir, puis passe éventuellement par un polariseur Glan-Thompson (Newport) suivant la configuration de la sonde choisie. L'incertitude de l'orientation du polariseur est de +/- 8°. Le faisceau sonde est ensuite réfléchi à 50% par une lame semi-réfléchissante (BSW27, Thorlabs) qui combine les deux faisceaux d'illumination et sonde. Le faisceau sonde passe ensuite à travers l'échantillon. La puissance du faisceau de lecture est d'environ  $0,02 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  après la densité optique, et sa puissance est trop faible pour être mesurable au niveau de l'échantillon (inférieure à  $0,01 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ).

Les deux faisceaux sonde et d'illumination pourraient être combinés autrement qu'en utilisant une lame semi-réfléchissante. On pourrait notamment utiliser un miroir dichroïque, afin de réfléchir le faisceau sonde avec une efficacité proche de 100%, et de transmettre le faisceau de lecture avec également une efficacité proche de 100%. Cela est possible si les deux faisceaux ne sont pas à la même longueur d'onde. Malheureusement, au moment de l'assemblage de l'expérience, nous ne pouvions pas utiliser ce système. En effet les deux faisceaux choisis pour l'étude de l'orientation du DR1 étaient à la même longueur d'onde (dans le bleu vers 450 nm, pour la bande d'absorption principale du DR1), et nous n'avons pas trouvé de miroir dichroïque qui aurait pu réfléchir à 405 nm et transmettre à 450 nm, afin de lire à 405 nm.

Le faisceau d'illumination est constitué d'une LED avec ses lentilles de collimation, qui peut être polarisée avec un autre polariseur Glan-Thompson. Les puissances des faisceaux sans polarisation peuvent atteindre  $130 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  avec la LED à 450 nm à 30 cm des lentilles après transmission par la lame semi-réfléchissante qui combine les faisceaux d'illumination et sonde. La mesure de la densité de puissance de la lampe d'illumination a été effectuée avec un puissance-mètre thermique Ophir Nova II et un détecteur Ophir 3A-P-VI. Pour l'illumination, deux faisceaux LED peuvent être combinées en les plaçant à 90° l'une par rapport à l'autre et en plaçant une deuxième lame semi-réfléchissante à leur intersection.

L'échantillon est placé sur un porte-échantillon adapté aux lames de microscope (Thorlabs) dont l'orientation peut être modifiée pour réaliser la configuration à 90° ou 120°. L'échantillon est placé avec sa face substrat vers le faisceau et la face avec le film de PMMA du côté du spectromètre de mesure. Il peut aussi être placé sur une platine chauffante, permettant de réaliser uniquement la configuration où les deux faisceaux

sont parallèles.

Pour mesurer la transmission du faisceau sonde par l'échantillon, on utilise deux spectromètres Flame S UV-VIS-ES avec une fente d'entrée de 50 $\mu$ m, Ocean Optics, pilotés par le logiciel OceanView. La linéarité de la réponse des spectromètres a été vérifiée. Les spectres sont mesurés de 200 à 800 nm par une barrette CCD à 2048 pixels après que le faisceau lumineux a été éclaté par un réseau. On fait deux moyennes différentes pour réduire le bruit : une moyenne temporelle en moyennant 5 à 50 spectres pris consécutivement, et une moyenne spectrale en calculant pour chaque pixel la moyenne du signal reçu par ce pixel et des 4 pixels les plus proches (appelé "boxcar" par le logiciel OceanView). Pour chaque spectromètre, la configuration de collecte de la lumière mesurée est la suivante : la lumière du faisceau est d'abord collectée par un miroir concave en aluminium (RC02SMA-F01, Thorlabs). Ce miroir envoie la lumière dans une fibre optique (résistante aux ultraviolets, diamètre de coeur 600 $\mu$ m P600-1-SR, Ocean Optics) qui est connectée directement au spectromètre. Le miroir conjugue l'entrée dans la fibre optique à l'infini, permettant d'envoyer toute la lumière du faisceau collimatée dans le spectromètre, si la divergence du faisceau est nulle. L'aluminium ayant une réflexion non dispersive, cela permet d'avoir une même focalisation pour toutes les longueurs d'onde incidentes. Cela s'est avéré utile pour les mesures avec un faisceau sonde constitué de lumière blanche.

Le premier des spectromètres est placé derrière la lame semi-réfléchissante qui combine les faisceaux d'illumination et le faisceau sonde. Il est appelé dans la suite spectromètre de correction. Le signal mesuré par ce spectromètre tient lieu de référence permettant de corriger les variations de la LED sonde. Le deuxième spectromètre, appelé dans la suite spectromètre de mesure, est placé derrière l'échantillon. Chaque spectromètre est protégé par un obturateur commandable (SH1/M, Thorlabs) qui permet de bloquer le faisceau d'illumination pendant que l'on illumine le film.

### A.1.3 Contrôle de la température

Lorsque l'on souhaite chauffer l'échantillon, on remplace le porte échantillon par une platine de cuivre placée verticalement et perpendiculairement aux faisceaux optiques. La platine est trouée pour laisser passer le faisceau sonde. On la chauffe grâce à deux résistances chauffantes fixées sur la platine à côté de l'échantillon. L'ensemble platine+échantillon est isolé de l'extérieur par des plaques de mousse. Le contrôle de la température est assuré par un contrôleur de température Lakeshore LS331 avec système de régulation PID (proportionnel Intégral Dérivé), qui permet de contrôler la température de la platine avec une précision de  $\pm 20$  mK, depuis la température ambiante jusqu'à 433 K.

Le chauffage de la platine entraîne l'apparition d'un nouveau type de bruit dans le signal optique lu par le spectromètre de mesure. Ce bruit est absent lorsque la platine est froide, et n'est pas présent dans le signal de correction (mesuré par le spectromètre de correction). Il est présent même lorsque l'échantillon est enlevé. On interprète ce bruit comme étant dû à la convection de l'air chauffé par la platine, qui entraîne des fluctuations d'indice optique sur le chemin du faisceau sonde. Ces fluctuations peuvent induire de légères déviations du faisceau, et comme celui-ci est inhomogène, cela fait varier l'intensité lue par le spectromètre de mesure. On minimise ce bruit grâce à l'isolation de la platine de l'extérieur, qui permet d'homogénéiser la température autour de la platine. On le supprime en partie en appliquant une moyenne

temporelle glissante sur les données de relaxation optique. Cette moyenne temporelle est effectuée sur une plage temporelle typique de  $\pm 5\%$  du temps écoulé depuis la fin de l'illumination d'impression.

## A.1.4 Méthodes et Traitements des données

### A.1.4.1 Méthodes

Tout d'abord, avant de débiter une expérience, la LED sonde est toujours allumée et chauffée à l'intensité lumineuse voulue pendant 1 heure. En effet, c'est pendant la première heure après l'avoir allumée que l'intensité de la LED sonde fluctue le plus. On place les deux polariseurs (celui de la sonde et celui de l'illumination) dans leur configuration souhaitée. On aligne ensuite les faisceaux d'illumination et de sonde.

Dans la configuration où les faisceaux d'illumination et sonde sont parallèles, l'alignement est réalisé grâce au miroir situé sur le chemin optique du faisceau sonde et à la lame semi-réfléchissante qui rassemble les deux faisceaux. Ces deux éléments sont pivotés sur eux-même jusqu'à obtenir un bon alignement. On vérifie l'alignement en vérifiant que les deux faisceaux sont bien confondus  $1m$  après la lame semi-réfléchissante.

Dans le cas de faisceaux d'illumination et sonde perpendiculaires ou à  $120^\circ$ , il est vérifié à chaque mise en place que la zone lue par le faisceau sonde est bien totalement illuminée par le faisceau d'illumination. Dans cette configuration, l'angle entre les deux faisceaux est réglé avec une incertitude de  $\pm 5^\circ$ , et l'orientation de l'échantillon par rapport aux deux faisceaux avec une incertitude de  $\pm 5^\circ$ . Il est nécessaire de configurer l'acquisition des spectromètres de manière à éviter à tous moments qu'ils saturent (signal mesuré supérieur à 70.000 coups). L'échantillon est placé de telle sorte que le substrat soit orienté vers le faisceau, afin que celui-ci ne soit pas altéré géométriquement à son entrée dans le film par réfraction sur les nombreuses hétérogénéités de surface.

On mesure tout d'abord le signal transmis par un substrat vierge, qui constitue la ligne de base de la mesure spectroscopique. On mesure ensuite la transmission par l'échantillon avant toute illumination. Puis on illumine après avoir protégé les spectromètres. Après la fin de l'illumination on mesure la transmission de l'échantillon en continu. On mesure également le signal "parasite" mesuré par les spectromètres lorsque toute lumière est coupée.

Pour les espèces d'azobenzène dont l'isomère *cis* est à courte durée de vie, on peut augmenter la précision temporelle de la mesure dans les premiers instants, afin de mesurer la relaxation de ces isomères. Pour cela, dans les 30 premières secondes, on réduit le nombre de spectres moyennés, au prix d'un bruit augmenté.

L'intensité dérive ensuite assez régulièrement. Cette dérive est corrigée par le spectromètre dédié placé derrière la lame semi-réfléchissante. A chaque fois qu'on enregistre des données par le spectromètre de mesure situé derrière l'échantillon, on enregistre également directement l'intensité de la sonde, ce qui permet de corriger le signal mesuré des variations temporelles de la sonde. Deux lampes ont été testées pour la lecture : une LED bleue et une lampe Deutérium-Halogène. Cependant cette dernière dérivant trop en intensité, on a préféré utiliser la LED bleue. L'efficacité de la correction a été vérifiée en effectuant un blanc, c'est à dire une expérience sans échantillon, et en vérifiant que le signal une fois corrigé est bien constant au cours du temps. La correction est efficace pendant les 3 premières heures de l'expérience.

Il a aussi été vérifié que la lampe de lecture est non perturbatrice pour l'échantillon, sa puissance étant trop faible. Pour cela on effectue un autre blanc, avec l'échantillon et sans illumination intense. Le signal transmis par l'échantillon est bien constant, ce qui signifie que la fraction d'isomères cis produits est trop faible pour être mesurée. On trace en figure A.3 la différence d'absorbance de l'échantillon par rapport à une mesure de référence prise 30 minutes avant le début de l'acquisition, en fonction du temps. On voit que l'absorbance est constante (l'absorbance de l'échantillon est de 0,2).

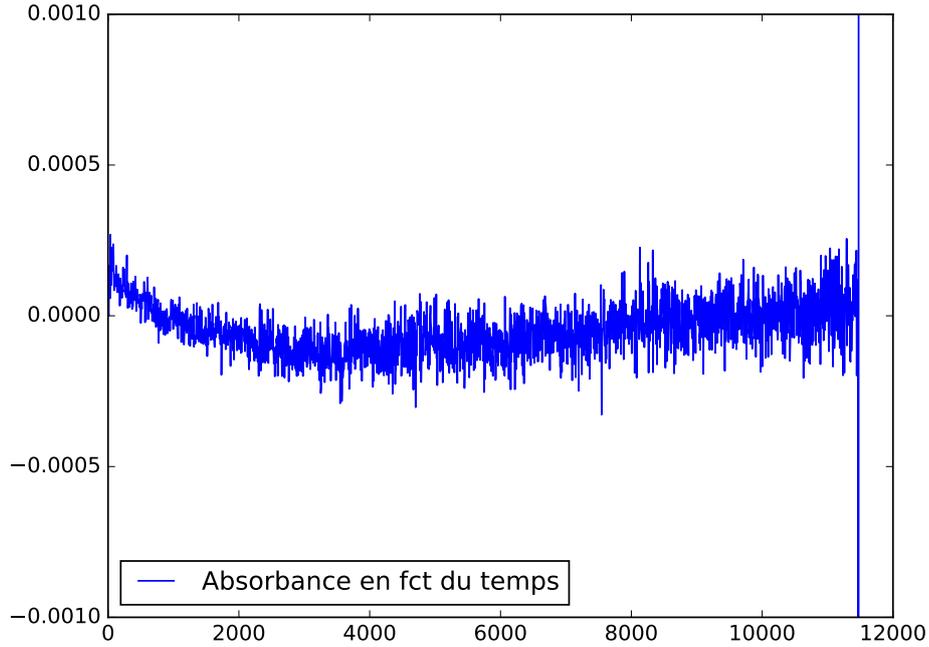


FIGURE A.3 – Différence d'absorbance de l'échantillon par rapport à une mesure de référence prise 30 minutes avant le début de l'acquisition, en fonction du temps en secondes.

#### A.1.4.2 Traitement des données

On soustrait tout d'abord à toutes les intensités transmises par l'échantillon le spectre parasite du spectromètre, qui a été mesuré dans le noir. Ensuite, chaque spectre de transmission de l'échantillon est corrigé de la dérive du faisceau sonde par l'opération suivante :

$$I_T^{(corr)}(t, \lambda) = I_T(t, \lambda) \frac{I_{correction}(t, \lambda)}{I_{correction}(avant\ illumination, \lambda)} \quad (A.2)$$

Avec  $I_T$  l'intensité transmise par l'échantillon,  $I_T^{(corr)}$  l'intensité transmise une fois corrigée,  $I_{correction}$  l'intensité lumineuse mesurée par le spectromètre de correction. On peut ensuite calculer à partir de cette intensité transmise le spectre d'absorption de l'espèce dopante du film :

$$\epsilon(t, \lambda) = \frac{-\log_{10}[I_T^{(corr)}(t, \lambda)/I_{ref}(\lambda)]}{Cl} \quad (A.3)$$

Avec  $\epsilon$  le coefficient d'absorption molaire des molécules d'azobenzène à la longueur d'onde de la lumière incidente en  $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ ,  $C$  la concentration en azobenzène en  $mol \cdot L^{-1}$  et  $l$  l'épaisseur du film en cm.

### A.1.5 Normalisation de la ligne de base

On explique ici comment corriger les mesures de spectroscopie UV/visible dans le cas où on ne mesure pas l'intensité transmise sans échantillon, la ligne de base. La normalisation s'effectue en déduisant cette valeur non mesurée d'une valeur imposée pour la variation de la transmission de l'échantillon entre avant et après l'irradiation UV/Vis de l'échantillon.

#### A.1.5.1 Avec mesure de la ligne de base

L'intensité transmise par un substrat vide c'est à dire la ligne de base, est notée  $I_{sans\ echantillon} \equiv I_0^{Vrai,mes}$ .

Définitions :

- expérience de référence : c'est une expérience où l'on a mesuré aussi bien la transmission du montage avec l'échantillon d'azo-verre, que la transmission avec une simple lame de verre installée à la place de l'échantillon. Pour les raisons explicitées ci dessous, ces expériences sont très peu nombreuses. La très grande majorité des expériences sont faites sans démonter l'échantillon et donc sans mesurer ce qu'il se passe avec une simple lame de verre dans les mêmes conditions.
- Echantillon "Iso" : c'est le moment de la mesure optique avant la forte illumination UV/vis, donc dans la phase où l'échantillon est isotrope.

Dans la phase "Iso", on mesure une intensité  $I_{det}(Iso)$  qui vaut :

$$I_{det}(Iso) = (1 - \phi)I_0^{Vrai,mes} + \phi I_0^{Vrai,mes} \mathcal{T}_{ref} \quad (A.4)$$

où  $1 - \phi$  est la fraction de la surface de l'échantillon qui n'est pas recouverte d'échantillon et qui laisse passer une partie du faisceau arrivant dans le détecteur, où  $\mathcal{T}_{ref}$  est la transmission de l'échantillon et où  $I_0^{Vrai,mes}$  est l'intensité détectée lorsque l'échantillon est remplacée par une lame de verre dans les mêmes conditions.

Après l'irradiation UV/vis (correspondant par convention à  $t > 0$ ) on mesure :

$$I_{det}(t > 0) = (1 - \phi)I_0^{Vrai,mes} + \phi I_0^{Vrai,mes} \mathcal{T}_{ref} \alpha \quad (A.5)$$

où  $\mathcal{T}_{ref} \alpha(t > 0)$  est la transmission de l'échantillon après irradiation UV/vis.

L'intensité absorbée vaut  $I_{abs} = I_0^{Vrai,mes} - I_{det}$  et on obtient :

$$\frac{I_{abs}(t > 0)}{I_{abs}(Iso)} = \frac{1 - \alpha \mathcal{T}_{ref}}{1 - \mathcal{T}_{ref}} = 1 - (\alpha - 1) \frac{\mathcal{T}_{ref}}{1 - \mathcal{T}_{ref}} \quad (A.6)$$

où on constate que  $\phi$  n'intervient pas : la variation relative de l'absorption ne dépend donc pas de zones qui laissent passer de la lumière sans être recouvertes par l'échantillon. En effet l'échantillon est le seul corps matériel qui absorbe la lumière sonde.

Remarque : si on forme le rapport des intensités détectées (transmises)  $I_{det}(t > 0)/I_{det}(Iso)$  on trouve une expression qui dépend de  $\alpha$  et de  $\phi$ . Ce rapport n'est donc pas convenable pour comparer toutes les expériences entre elles.

### A.1.5.2 Sans mesure de la ligne de base

#### Méthode

La première idée consiste à conserver la même valeur de  $I_{sans\ echantillon}$  pour toutes les expériences. On l'espérait en effet identique tant que le montage optique n'est pas modifié. On a montré sur un exemple que cette méthode fonctionne assez bien (une expérience faite 4 semaines après son expérience de référence, sans avoir touché au montage optique, produisant des résultats très proches de la référence). Cependant cette méthode n'est pas idéale quand on passe d'un montage optique à un autre. Par exemple lorsqu'on change la polarisation de la sonde de perpendiculaire ("perp") à celle de l'impression à parallèle ("para"), il faudrait commencer par faire l'expérience de référence "perp", puis toutes les températures et impressions sans toucher au montage, puis passer en montage "para", faire toutes les expériences équivalentes aux précédentes, pour enfin terminer par la expérience "para" de référence.

Une deuxième idée consiste à dire que la transmission de l'échantillon avant illumination doit rester inchangée quelque soit la température tant que l'on ne touche pas à la partie de l'expérience concernée par la sonde. Cela signifie recalculer  $I_{sans\ echantillon}$  de façon à ce que  $I_{det}(Iso)/I_{sans\ echantillon}$  soit le même dans toutes les expériences -pour un montage donné- et pour l'expérience de référence correspondante. Cela s'appuie sur une constatation importante : lorsque l'on varie la température de 376K à 363K - expérimentalement cela prend typiquement une heure-, la quantité de photons détectés par seconde ne varie quasiment pas -moins de 1%- pour un montage optique donné. Ceci n'est pas très surprenant car l'absorption optique est un processus de haute énergie -3eV- qui doit donc être peu sensible à  $k_B T \simeq 0.03eV$ . Cette technique d'imposer la transmission des échantillons non illuminés ne fonctionne pas parfaitement du fait que la valeur de  $\phi$  est inconnue aussi bien dans les expériences standards que dans celles de référence. Donc cette idée ne fonctionnerait que dans des expériences idéales pour lesquelles  $\phi = 1$ .

On a enfin amélioré l'idée précédente en se rappelant que  $I_{abs}(t > 0)/I_{abs}(Iso)$  est indépendant de la valeur de  $\phi$ . C'est donc toute la courbe  $I_{abs}(t > 0)/I_{abs}(Iso)$  de l'expérience de référence que l'on va vouloir retrouver lors d'une expérience faite dans les mêmes conditions mais ne comportant pas de mesure de  $I_{sans\ echantillon}$ . Pour cela on fonctionne en trois étapes :

- On néglige la partie du substrat non recouverte par l'échantillon, c'est à dire  $1 - \phi$ , pour l'expérience de référence et on pose donc  $\mathcal{T}_{ref} = I_{det}(Iso)/I_{sans\ echantillon} \equiv I_{det}(Iso)/I_0^{Vrai,mes}$ .
- On calcule ensuite dans les expériences la valeur manquante par  $I_{sans\ echantillon} = I_{det}(Iso)/\mathcal{T}_{ref}$  où  $\mathcal{T}_{ref}$  est indépendant de  $T$ . On déduit alors une valeur approximative de  $I_{abs}(t > 0)/I_{abs}(Iso)$  pour les expériences qui ne sont pas des expériences de référence.
- On multiplie alors la valeur obtenue pour  $([I_{abs}(t > 0)/I_{abs}(Iso)] - 1)$  par un facteur ajustable qui dépend de  $\phi$ . Cet ajustement se fait une seule fois pour un montage donné, en choisissant bien sûr de faire cette identification dans les conditions les plus voisines possibles de celles où a été faite la expérience de référence. La justification de cette dernière étape est donnée ci-dessous.

#### Calcul

On recalcule  $I_{sans\ echantillon} = I_{det}(ISO)/\mathcal{T}_{ref}$ . Cette valeur n'est pas égale à la valeur réelle  $I_0^{vraie}$  que l'on pourrait réellement mesurer dans l'expérience.

On a donc en raisonnant sur l'état "Iso", encore non illuminé :

$$(1 - \phi)I_0^{vraie} + \phi\mathcal{T}_{ref}I_0^{vraie} = I_{sans\ echantillon}\mathcal{T}_{ref} \quad (\text{A.7})$$

ce qui donne :

$$I_{sans\ echantillon} = \left[ \phi + \frac{1 - \phi}{\mathcal{T}_{ref}} \right] I_0^{vraie} \quad (\text{A.8})$$

On va donc maintenant utiliser le fait que :

$$I_{det}(t > 0) = (1 - \phi)I_0^{vraie} + \alpha(t)\phi\mathcal{T}_{ref}I_0^{vraie} \quad (\text{A.9})$$

et que  $I_{abs}(t > 0) = I_{sans\ echantillon} - I_{det}(t > 0)$  pour obtenir finalement :

$$\frac{I_{abs}(t > 0)}{I_{abs}(ISO)} = \frac{\left[ \phi + \frac{1 - \phi}{\mathcal{T}_{ref}} \right] - (1 - \phi) - \alpha(t > 0)\phi\mathcal{T}_{ref}}{\left[ \phi + \frac{1 - \phi}{\mathcal{T}_{ref}} \right] - (1 - \phi) - \phi\mathcal{T}_{ref}} \quad (\text{A.10})$$

ce qui après simplification donne :

$$\frac{I_{abs}(t > 0)}{I_{abs}(ISO)} - 1 = -(\alpha - 1) \frac{\mathcal{T}_{ref}}{1 - \mathcal{T}_{ref}} \left[ \frac{1}{1 + \frac{1 - \phi}{\phi\mathcal{T}_{ref}}} \right] \quad (\text{A.11})$$

ce qui veut dire, après comparaison avec l'Eq. A.6, que l'amplitude de l'évolution relative de l'intensité absorbée est amoindrie par le facteur entre crochets du membre de droite de l'équation précédente, facteur qui est toujours dans l'intervalle  $[0; 1]$ . Donc on doit multiplier l'amplitude que l'on a déduite pour l'évolution relative de l'intensité absorbée par un facteur tenant compte de  $\phi$ , ce facteur étant l'inverse du facteur entre crochets. En pratique ce facteur est assez proche de 1, il vaut typiquement 1.2 ce qui donne  $\phi > 0.9$ . Vu que l'on a négligé dans l'analyse ci dessus le fait que  $\phi$  est forcément un peu inférieur à 1 dans la expérience de référence, il est raisonnable de penser que la valeur de  $\phi$  que l'on trouve à la fin de l'analyse est une combinaison des valeurs de  $\phi$  dans les deux expériences.

## A.1.6 Autres vérifications expérimentales

### A.1.6.1 Absorption dans une matrice vitreuse

L'alignement nécessite de provoquer des isomérisations cis-trans des molécules d'azobenzène. Il est nécessaire de savoir comment les déclencher et donc de connaître les spectres d'absorption des deux isomères. On souhaite donc vérifier que l'absorption de l'azobenzène n'est pas modifiée par la matrice vitreuse, afin de se baser sur les données photochimiques mesurées plus facilement en solution. Pour cela, nous avons étudié l'absorption d'une molécule dérivée de l'azobenzène, le Disperse Orange 3 (DO3) sous film vitreux de PMMA à 1,8% de 4  $\mu\text{m}$  réalisé par enduction centrifuge (ou spin-coating, voir A.1.1 page II). Cette absorption a été comparée à l'absorption en solution d'acétone, en utilisant un spectrophotomètre commercial (voir A.3 page XVIII) légèrement

modifié pour installer les films également. Les résultats sont présentés en figure A.4. On observe que les deux spectres d'absorption (normalisés par la concentration en molécules) sont proches. Cependant, on observe un décalage vers le rouge en film vitreux au niveau de la bande d'absorption principale située autour de 440 nm, ainsi qu'une diminution de l'absorption de cette bande. La valeur de l'absorption est cependant incertaine, car l'épaisseur de l'échantillon est incertaine du fait des irrégularités de surface. On trace également sur la figure le spectre d'absorption du film si on suppose que l'épaisseur était de 2,75  $\mu\text{m}$  au lieu de 4  $\mu\text{m}$ , cette valeur étant choisie pour égaliser les valeurs maximum de l'absorption sur le spectre. De fait, l'épaisseur mesurée à 4  $\mu\text{m}$  au profilomètre mécanique pourrait en fait correspondre à une épaisseur de l'ordre de 2,75  $\mu\text{m}$ , sans qu'il n'y ait pas vraiment de différence d'absorption entre la matrice liquide et vitreuse. On déduit de la proximité des deux spectres que les caractéristiques photo-chimiques ne sont pas suffisamment affectées pour empêcher l'étude, et qu'il est peu probable qu'il se forme une phase cristalline pure d'azobenzène, ce qui aurait pour effet de modifier le spectre. En effet, sous forme cristalline, la configuration électronique des molécules organiques est modifiée du fait des interactions de Van der Waals entre molécules. Les électrons  $\pi$  sont très impactés, et ce sont justement eux qui sont à l'origine des bandes d'absorption dans le visible [58, 163].

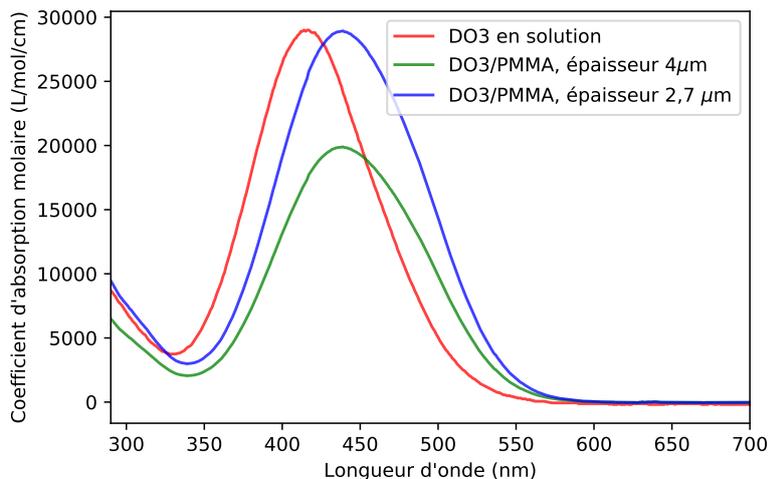


FIGURE A.4 – Spectre d'absorption du Disperse Orange 3 (DO3) dilué dans de l'acétone, et dans un film de PMMA. L'épaisseur du film utilisé est de 4  $\mu\text{m} \pm 0,5 \mu\text{m}$  mesuré avec un profilomètre mécanique. On normalise l'absorption du film par deux épaisseurs différentes : 4  $\mu\text{m}$  et 2,75  $\mu\text{m}$ .

#### A.1.6.2 Spectres d'absorption des films, concentration, et interférences

Dans la suite, nous nous sommes plutôt intéressés à l'orientation de molécules de DR1 dans du PMMA. Ce système est en effet le plus utilisé dans la littérature, nous aurons donc plus de points de comparaison pour nos résultats. Les films de DR1 dans le PMMA sont plus fins que les films de DO3 décrits dans le paragraphe précédent. La concentration en DR1 dans les films est fixée à 2% afin d'éviter que la lumière ne soit trop absorbée pendant sa traversée de l'échantillon (loi de Beer-Lambert, équation A.1 page IV). Si l'absorption est trop forte la mesure de la transmission du film est plus difficile. Pour la faciliter, il faudrait augmenter l'intensité lumineuse sonde, ce qui risquerait de perturber les molécules à l'entrée du film. De plus, on souhaite orienter

les fragments d'azobenzène de la façon la plus homogène possible, et éviter que les molécules situées en sortie de film ne puissent pas s'orienter du fait d'une intensité lumineuse trop faible.

Pour ces films fins de DR1/PMMA, on remarque qu'un signal périodique semble se superposer aux spectres d'absorption, ce signal étant d'autant plus intense que le film est fin et peu concentré en molécules d'azobenzène (figure A.5). Ce signal est probablement dû au fait que le faisceau sonde qui sert à mesurer l'absorption du film subit des réflexions à l'intérieur du film, qui interfèrent à la sortie. Ces interférences sont constructives ou destructives suivant la longueur d'onde [132].

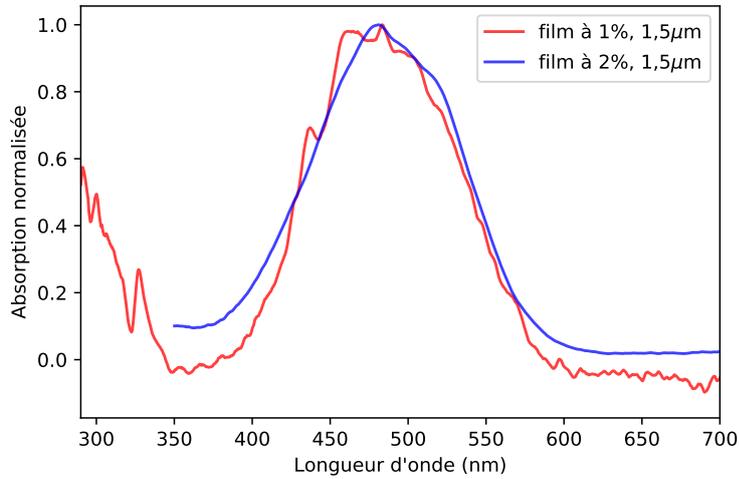


FIGURE A.5 – Spectre d'absorption d'un dérivé de l'azobenzène, le Disperse Red 1 (DR1) sous film vitreux de PMMA d'épaisseur 1,5 µm à une concentration de 2% et 1%. Les spectres présentent une variation sinusoïdale due aux interférences des différentes réflexions du faisceau sonde dans le film.

Les oscillations dues aux interférences sont dépendantes de l'épaisseur de l'échantillon. A partir de l'équation A.12 tirée de [132] et des données de la figure A.5, on trouve une épaisseur de quelques µm (entre 2,5 et 4,5 µm) proche de l'épaisseur des films mesurée par profilométrie mécanique.

$$e = \frac{\Delta m \lambda_1 \lambda_2}{2n(\lambda_2 - \lambda_1)} \quad (\text{A.12})$$

avec  $e$  l'épaisseur du film,  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  deux longueurs d'onde situées sur des maximums locaux,  $\Delta m$  le nombre d'oscillations constatées entre les deux longueurs d'onde, et  $n$  l'indice optique du film, supposé indépendant de la longueur d'onde.

### A.1.6.3 Photoblanchiment

Le photo-blanchiment a été testé avec une solution de DR1 dans de l'acétone avec le montage décrit en A.3 page XVII (les mesures ont été réalisées par Léa Marichez lors de son stage de M1). En illuminant la solution avec une LED bleue à  $130 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$  pendant 3 heures, aucune variation de l'absorbance de la solution après l'illumination n'a été observée, ce qui exclut le photo-blanchiment en solution.

#### A.1.6.4 Types d'illumination

Pour l'orientation, plusieurs types de lumières sont utilisables. Nous nous sommes tournés vers des lumières incohérentes, afin de pouvoir passer d'une lumière polarisée à non polarisée simplement en enlevant un polariseur. Plusieurs types de lumière incohérentes sont possibles : les lampes à arc (Xénon, Mercure) et les LED notamment.

Les lumières incohérentes sont polychromatiques. Lorsque l'on cherche à savoir quelle lumière incohérente aurait le plus d'efficacité pour induire les isomérisations des dérivés d'azobenzène, il est nécessaire de prendre en compte le fait que la section efficace d'absorption des molécules varie en fonction de la longueur d'onde. Pour cela, une grandeur appelée puissance effective a été calculée afin de comparer l'efficacité des différentes lampes pour induire les isomérisations.

Cette puissance effective pour une lumière monochromatique est définie par

$$P_{eff} = P_{\lambda} \cdot \varepsilon_{\lambda} \quad (\text{A.13})$$

avec  $P_{\lambda}$  la puissance du laser et  $\varepsilon_{\lambda}$  le coefficient d'extinction de l'azobenzène pour cette longueur d'onde. Cette grandeur est proportionnelle à la puissance absorbée par une molécule soumise à  $P_{\lambda}$ . Pour le cas de la lumière absorbée par un film entier il faut appliquer la loi de Beer-Lambert :

$$P_{eff} = P_{\lambda} \cdot (1 - e^{-\varepsilon_{\lambda} \cdot C \cdot l}) \quad (\text{A.14})$$

Cette puissance effective peut être comparée entre lampes à même épaisseur, concentration et espèce d'azobenzène dans les films.

Pour une source polychromatique, on définit la puissance effective par

$$P_{eff} = \int P_{\lambda} \cdot (1 - e^{-\varepsilon_{\lambda} \cdot C \cdot l}) d\lambda \quad (\text{A.15})$$

avec  $P_{\lambda}$  l'intensité spectrale de la lampe.

On peut dans tous les cas (mono ou polychromatique) normaliser par la puissance incidente pour obtenir une fraction correspondant à la part de l'intensité lumineuse effectivement absorbée par le film, nommée  $\eta$ .

Pour un film contenant du Disperse red 1 dans du PMMA de 1  $\mu\text{m}$  d'épaisseur à une concentration de 0,244  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  (6,5% en masse) les résultats sont exposés en tableau [A.1](#).

La LED centrée en 445 nm est très légèrement plus efficace que la lampe Xénon pour le DR1. De plus, l'avantage des LED est de pouvoir choisir la longueur d'onde précisément, de descendre dans l'UV pour une illumination de molécules telles qu'utilisées dans les chapitres 3 et 4, tout en gardant de bonnes puissances lumineuses (on utilise parfois des puissances de 130  $\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$  pour les illuminations intenses, une fois collimaté et avant polarisation) telles que décrites en annexe [A.1.2](#) page [IV](#). La lampe Xénon émet elle trop peu de lumière dans l'UV.

On présente donc dans la suite les résultats d'orientation des films par une LED à 445 nm, polarisée linéairement. La puissance maximum dans cette configuration est de 75  $\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

	Fraction du faisceau absorbée $\eta$	Puissance totale absorbée par le film
Lampe Xénon ( $250 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	0,80%	$2,00 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$
LED 385 nm ( $45 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	0,27%	$0,12 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$
LED 445 nm ( $130 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	1,57%	$2,04 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$
Laser à 488 nm ( $150 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	2,20%	$2,48 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$
Laser à 450 nm ( $150 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	1,65%	$3,30 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$

TABLEAU A.1 – Table des puissances efficaces des lampes utilisées sans polarisation, pour une illumination d’un film contenant du Disperse red 1 dans du PMMA de  $1 \mu\text{m}$  d’épaisseur à une concentration de  $0,244 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  (6,5% en masse).

## A.2 La spectroscopie diélectrique

La dynamique vitreuse d’un liquide surfondu peut être sondée en utilisant un montage de spectroscopie diélectrique linéaire. Cette technique permet de mesurer le processus  $\alpha$ , en réalisant un spectre de la susceptibilité diélectrique en fonction de la fréquence.

### A.2.1 Dispositif expérimental

Le montage électrique simplifié est présenté en figure 4.1 page 119. Dans la suite, nous ajoutons quelques détails expérimentaux à la description qui a été faite de ce montage en page 119.

La résistance sonde vaut  $1 \text{ M}\Omega$ . La tension à ses bornes  $V_m$  est mesurée à l’aide d’un amplificateur lock-in Stanford Research Systems modèle SR 830 DSP. Celui-ci permet d’isoler précisément la composante de la tension qui oscille exactement à la fréquence de la tension du générateur. On obtient ainsi l’amplitude de la composante à  $\omega$  de la tension  $V_m$  ainsi que sa phase  $\phi$ . Le lock-in fait également office de générateur de tension sinusoïdale.

L’échantillon est constitué de verre de base et de 2% d’azo-verre, déposés sur des électrodes peignes interdigités (voir section suivante). Les peignes sont connectés au circuit à l’aide de fils de cuivre fixés sur les deux pôles du peigne grâce à une laque d’argent. La température de l’échantillon est contrôlée avec le système décrit en section A.1.3.

Certains éléments électriques ne sont pas représentés sur ce schéma. Le générateur de tension a une résistance de sortie de  $50 \Omega$ . Les différents éléments sont reliés par des câbles coaxiaux dont la capacité,  $100 \text{ pF}$  est prise en compte. Leur résistance de l’ordre de quelques  $\text{m}\Omega$  est négligée, ainsi que leur inductance aux fréquences inférieures à  $10 \text{ MHz}$ . Le lock-in est équivalent à une résistance d’entrée de  $10 \text{ M}\Omega$  et un condensateur de  $25 \text{ pF}$  en parallèle.

Tous ces éléments sont pris en compte afin de calculer à partir de l’amplitude de la tension  $V_m$  et de son déphasage les valeurs de la capacité et de la résistance de l’échantillon à partir des lois de l’électronique. Ce calcul ainsi que la commande du lock-in et du contrôleur de température est fait avec un programme Labview. Le calcul devient progressivement faux aux hautes fréquences (à partir de  $1 \text{ kHz}$  environ),

car la résistance des dents des électrodes n'est plus négligeable devant l'impédance de l'échantillon. Il n'est pas possible de retirer facilement cette composante car la résistance est mêlée à l'impédance de l'échantillon dans le cas de ces peignes capacitifs.

Le temps de mesure d'un point à une fréquence et une température donnée dépend de la fréquence. Il ne peut de toute façon pas être inférieur à 1 seconde, du fait de l'interfaçage GPIB avec le lock-in et le contrôleur de température, et du temps nécessaire à la vérification de la stabilité de la température. Il dépend ensuite de la fréquence car la mesure effectuée par le lock-in est obtenue en multipliant le signal par une sinusoïde à la fréquence choisie, et en intégrant le tout sur une constante de temps que nous avons choisie égale à 3 fois la période à la fréquence choisie. Si on vient de modifier la fréquence de mesure, il faut de plus attendre 2 fois la constante de temps du lock-in avant de faire une mesure, pour attendre que les signaux transitoires dûs au changement de fréquence disparaissent. Le temps de mesure d'un point ne peut donc pas être plus faible que 3 ou 6 fois la période. A 3 Hz par exemple, on peut prendre environ 1 point par seconde, ce qui correspond à la plus grande vitesse de mesure possible.

La réponse non linéaire de l'échantillon est négligeable. Nous l'avons vérifié en comparant les spectres de susceptibilité diélectrique obtenus pour des tensions en sortie du générateur comprises entre 100 mV et 3 V. Les spectres ne présentent aucune différence exceptée un bruit plus important à faible tension, ce qui était attendu.

### A.2.2 Les électrodes : des peignes capacitifs

Les peignes interdigités ont été réalisés par lithographie et gravure sèche par plasma d'argon, par Houria Kezadri et François Ladieu. Le procédé de fabrication est décrit en détail dans le rapport de stage de Licence de Houria Kezadri. Une largeur de dents de 4  $\mu\text{m}$  seulement, avec un distance interdents de 4  $\mu\text{m}$  a été atteinte par ce procédé.

La capacité des électrodes interdigitées est donnée par :  $C_{nu} = N \left[ \frac{\epsilon_r^{XG} + \epsilon_r^{air}}{2} \right] F(a, b, l)$  où  $XG$  désigne le verre substrat de l'ITO, dont la constante diélectrique vaut  $\epsilon_r^{XG} \simeq 5,3$  avec une faible dépendance en température aux températures inférieures à 473K,  $N$  est le nombre de dents du peigne.  $F$  est une fonction complexe de la géométrie du peigne capacitif, qui dépend de  $a$  la largeur des dents,  $b$  l'espace entre les dents, et  $l$  la longueur des dents (tiré des thèses de Patrice Roche et de Fabien Portier au CEA).

## A.3 Mesure de spectres d'absorption d'isomères cis

Lorsque l'on illumine des films contenant des molécules d'azobenzène, ces molécules peuvent s'isomériser si la longueur d'onde est bien choisie. On cherche à mesurer l'effet de ces isomérisations et de l'orientation statistique qu'elles engendrent sur la dynamique vitreuse de l'ensemble de l'échantillon. Afin d'optimiser le taux d'isomérisations et l'apparition de l'orientation, on a besoin de connaître le spectre d'absorption des isomères trans et des isomères cis des espèces d'azobenzène qu'on illumine. En effet, la connaissance du spectre d'absorption des deux isomères permet de choisir la, ou les, longueurs d'onde où illuminer pour être sûr de maximiser le taux d'isomérisations. Pour mesurer expérimentalement ces spectres, on dissous les molécules d'azobenzène dans un solvant liquide (acétone ou dichlorométhane pour les molécules utilisées dans cette thèse). On mesure ainsi les spectres dans une situation où il n'y a pas d'orientation du fait de l'agitation thermique en milieu liquide.

A l'équilibre, les molécules d'azobenzène sont sous forme *trans*. Nous avons donc mesuré directement leur spectre d'absorption directement en utilisant un spectrophotomètre UV-Visible Shimadzu UV-2450 . Il a été vérifié que la lumière sonde du spectrophotomètre ne crée pas assez d'isomères *cis* pour perturber la mesure, en la répétant plusieurs fois d'affilée.

Pour mesurer les spectres d'absorption des isomères *cis*, il faut d'abord les produire avec de la lumière, avant de mesurer leur spectre d'absorption avant qu'ils ne disparaissent. Le temps de disparition des isomères *cis* dépend du solvant et de la fonctionnalisation chimique de l'azobenzène.

Pour cela nous avons utilisé un montage dont le schéma est représenté en figure A.6. Au centre du dispositif est fixée sur une table optique une cuvette de fluorométrie en verre, remplie de solution contenant l'espèce à étudier. L'absorbance de la solution est fixée autour de 0,4 en ajustant la concentration en azobenzène.

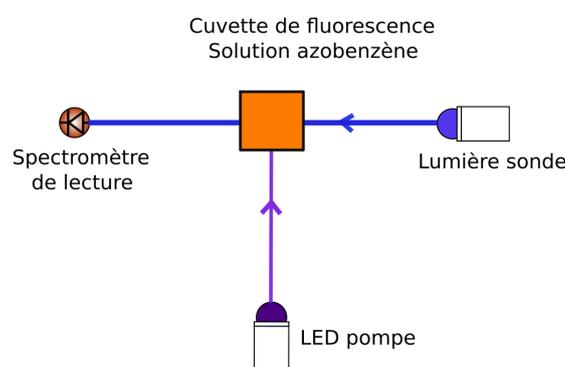


FIGURE A.6 – Montage de mesure des spectres d'absorption des isomères *cis* de dérivés d'azobenzène.

Une LED M385LP1 (Thorlabs) couplée à un régulateur LEDD1 (Thorlabs) émettant à 385 nm a été utilisée pour illuminer les solutions et induire le changement de population. La densité de puissance lumineuse incidente sur la solution a été mesurée à  $166 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ , avec un puissance-mètre thermique Ophir Nova II et un détecteur Ophir 3A-P-VI. La surface d'illumination sur la cuvette est d'environ  $1,5 \text{ cm}^2$ . L'optique intégrée à la LED a été réglée pour collimater au mieux le faisceau qui est dirigé vers le centre d'une des faces de la cuvette. La distance LED-échantillon est de 50 cm environ, réglée afin de maximiser la puissance incidente sur la solution. La mesure de l'absorption de la solution est effectuée à l'aide d'une lampe Deuterium-Halogène (DH-2000-BAL, Ocean Optics) dont la lumière est acheminée jusqu'à la cuve à l'aide d'une fibre optique (P600-1-SR, Ocean Optics). Le signal transmis est ensuite acheminé jusqu'à un spectromètre (Flame-T, fente d'entrée de  $50 \mu\text{m}$ , Ocean Optics), dont le temps d'acquisition est réglable. Les deux fibres pour la lecture sont fixées sur des barres opto-mécaniques placées de part et d'autre de la cuvette.

On mesure d'abord l'intensité lumineuse transmise par une cuvette remplie de solvant, puis par la cuvette remplie de solution avant illumination. On illumine ensuite jusqu'à ce que l'intensité transmise par la solution se stabilise, on éteint la LED et on débute l'acquisition des spectres de l'intensité transmise pendant la relaxation. A partir de ces données expérimentales, on calcule les spectres d'absorption des molécules avant et après illumination en fonction du temps depuis l'extinction de la LED d'illumination.

# Annexe B

## Photochimie de dérivés de l'azobenzène

### B.1 Absorption de dérivés d'Azobenzènes commerciaux

L'absorption optique de dérivés d'azobenzène a été mesurée en solution, en utilisant un spectrophotomètre UV-Visible. On obtient de cette façon le spectre d'absorption des isomères trans de ces espèces. Si on illumine la solution avec une LED dans l'UV, on peut induire un changement de population en créant des isomères cis. Le spectre d'absorption de la solution change, ce qui permet d'estimer le spectre d'absorption de l'isomère cis en supposant une population d'isomères cis. Le montage expérimental est présenté en annexe [A.3](#).

Les résultats pour deux espèces, l'amino-azobenzène et le DR1 dans l'acétone, sont montrés en figure [B.1](#). Les spectres concernant le DR1 sont montrés en figure [B.1b](#). L'illumination à 385 nm que nous avons utilisée est inadaptée à la production d'isomères cis-DR1. Nous n'avons pas pu isoler leur spectre d'absorption, même lorsque nous avons mesuré le spectre d'absorption de la solution pendant l'illumination. Le spectre à l'état photostationnaire est quasiment le même qu'à l'équilibre, c'est à dire qu'il y a encore presque 100% d'isomères trans. La chute de l'absorption entre 375 nm et 395 nm est due à la lumière LED 385 nm pompe.

Ce montage a également été utilisé pour obtenir le spectre d'absorption de l'isomère cis de la molécule d'azo-verre [3.2](#) page [92](#).

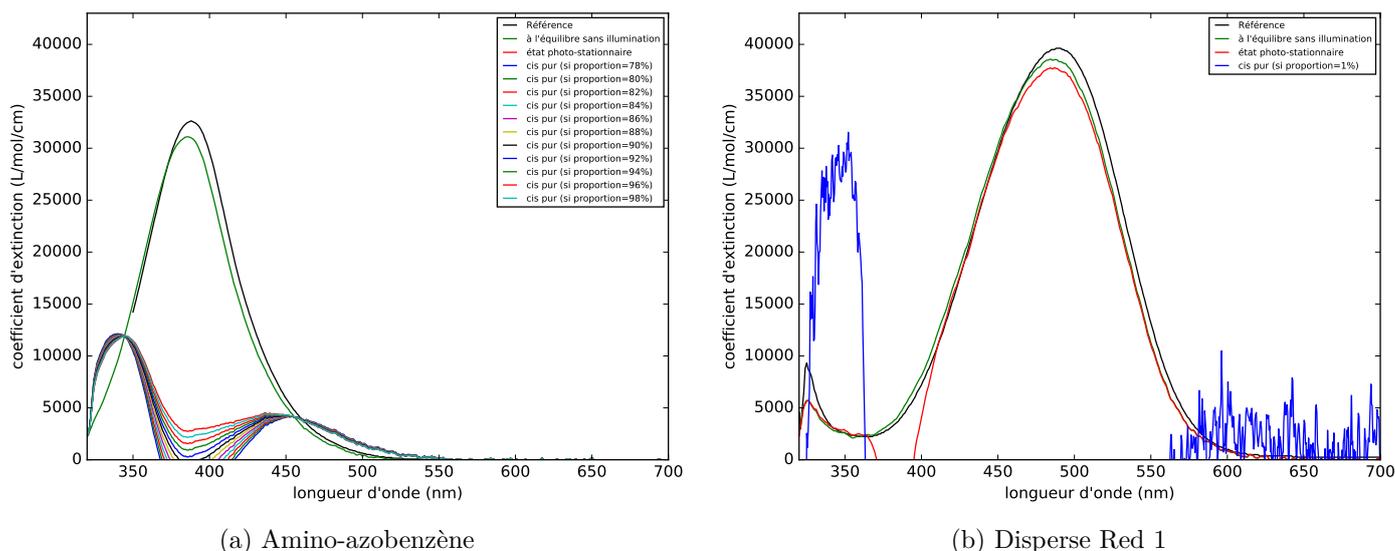


FIGURE B.1 – Spectres d'absorption à l'équilibre et après illumination par une LED pompe à 385 nm de solutions de dérivés d'azobenzène dans de l'acétone.

## B.2 Calcul du taux d'isomérisations du DR1 sous illumination

### B.2.1 Section efficace et coefficient d'absorption

La section efficace d'absorption d'une molécule est définie par :

$$\sigma = \frac{I_{abs}}{\Phi_0} \quad (\text{B.1})$$

avec  $I_{abs}$  l'intensité lumineuse absorbée (en  $W$ ) et  $\Phi_0$  le flux lumineux incident (en  $W.m^{-2}$ ).  $\sigma$  s'exprime en  $m^2$ .

Le coefficient d'absorption utilisé en chimie est défini tel que la loi de Beer-Lambert s'écrive de la façon suivante :

$$\frac{I}{I_0} = 10^{-\varepsilon.l.C} \quad (\text{B.2})$$

avec  $I$  l'intensité lumineuse transmise,  $I_0$  l'intensité lumineuse incidente sur l'échantillon en  $W$ ,  $\varepsilon$  le coefficient d'absorption en  $L.mol^{-1}.cm^{-1}$ ,  $l$  l'épaisseur de l'échantillon en  $cm$ , et  $C$  la concentration de la solution en  $mol.L^{-1}$ .

Or en redémontrant cette loi avec la section efficace on trouve :

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\sigma.L.n} \quad (\text{B.3})$$

avec  $\sigma$  la section efficace en  $m^2$ ,  $L$  l'épaisseur de l'échantillon en  $m$ , et  $n$  la concentration de la solution en  $m^{-3}$ .

Donc la relation entre les deux quantités est :

$$\sigma.L.n = \varepsilon.l.C.ln(10) \quad (\text{B.4})$$

avec les unités précédentes.

## B.2.2 Photons absorbés

D'après la définition de la section efficace, l'intensité lumineuse absorbée par une molécule située à la profondeur  $x$  dans l'échantillon est, en fonction du flux lumineux en  $x$  :

$$I_{abs} = \sigma \cdot \Phi(x). \quad (\text{B.5})$$

Donc le nombre de photons absorbés par une molécule par seconde est :

$$N = \frac{I_{abs}}{h\nu} = \frac{\sigma \cdot \Phi(x)}{\frac{hc}{\lambda}}. \quad (\text{B.6})$$

## B.2.3 Moyenne dans l'échantillon

La moyenne de photons absorbés dans l'échantillon est :

$$\bar{N} = \frac{1}{L} \int_0^L \frac{\sigma \cdot \Phi(x)}{\frac{hc}{\lambda}} dx. \quad (\text{B.7})$$

On insère la loi de Beer-Lambert dans cette expression :

$$\bar{N} = \frac{1}{L} \int_0^L \frac{\lambda \sigma \cdot \Phi_0 \cdot e^{-\sigma \cdot x \cdot n}}{hc} dx \quad (\text{B.8})$$

et donc :

$$\bar{N} = \frac{\lambda \sigma \Phi_0}{hc} \frac{1}{\sigma L n} (1 - e^{-\sigma \cdot L \cdot n}) \quad (\text{B.9})$$

avec  $L$  en  $m$ .

On peut remplacer la section efficace par le coefficient d'absorption grâce à l'équation B.4, et on obtient en tenant compte des différences d'unités entre les grandeurs physiques et chimiques :

$$\bar{N} = \frac{\lambda \cdot \Phi_0}{10 \cdot N_A \cdot h \cdot c \cdot l \cdot C} (1 - 10^{-\varepsilon \cdot l \cdot C}) \quad (\text{B.10})$$

avec :  $\lambda$  la longueur d'onde en  $nm$ ,

$\Phi_0$  le flux incident sur l'échantillon en  $W \cdot m^{-2}$ ,

$N_A$  le nombre d'Avogadro,  $h$  la constante de Planck et  $c$  la vitesse de la lumière dans le vide,

$l$  l'épaisseur de l'échantillon en  $cm$ ,

$C$  la concentration de la solution en  $mol \cdot L^{-1}$ ,

$\varepsilon$  le coefficient d'absorption en  $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ .

## B.2.4 Taux d'isomérisations

La probabilité moyenne d'isomérisation d'un isomère trans dans la solution est, en moyennant sur l'épaisseur :

$$p_T = \eta_T^{iso} \cdot \bar{N}(\Phi_0, \lambda) = \eta_T^{iso} \frac{\lambda \cdot \Phi_0}{10 \cdot N_A \cdot h \cdot c \cdot l \cdot C_T} (1 - 10^{-\varepsilon_T \cdot l \cdot C_T}) \quad (\text{B.11})$$

où l'indice T spécifie que la grandeur est relative à l'isomère trans et où  $\eta$  est le rendement d'isomérisation. On peut définir un temps caractéristique d'isomérisation des isomères trans ou cis tel que :

$$\tau_i = \frac{1}{p_i} = \frac{10 \cdot N_A \cdot h \cdot c \cdot l \cdot C_i}{\lambda \cdot \Phi_0 \cdot \eta_i^{iso}} \frac{1}{(1 - 10^{-\varepsilon_i \cdot l \cdot C_i})}, i = T, C. \quad (\text{B.12})$$

Le temps caractéristique pour un aller retour photo-induit est la somme de ces deux temps :

$$\tau_{AR} = \tau_T + \tau_C \quad (\text{B.13})$$

et le nombre moyen d'aller-retours par seconde est :

$$\overline{AR} = \frac{1}{\tau_T + \tau_C} = \frac{1}{\frac{1}{p_T} + \frac{1}{p_C}}. \quad (\text{B.14})$$

A cela on peut ajouter les isomérisations cis vers trans spontanées :

$$\tau_{AR} = \tau_T + \tau_C = \frac{1}{p_T} + \frac{1}{p_C(\text{photoinduit}) + p_C(\text{spontane})} \quad (\text{B.15})$$

# Annexe C

## Harmoniques sphériques

### C.1 Notations, conventions et propriétés utilisées

**Définition :**

On utilise les notations et conventions telles que nous écrivons les harmoniques sphériques de la manière décrite ci-après. Pour  $\vec{k}$  un vecteur de norme 1 et de coordonnées sphériques  $\begin{pmatrix} 1 \\ \theta \\ \varphi \end{pmatrix}$  où  $\theta$  est l'angle entre le vecteur  $k$  et l'axe de référence :

$$Y_l^m(\vec{k}) = Y_l^m(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-m)!}{4\pi(l+m)!}} P_l(\cos\theta) \exp^{im\varphi} \quad (\text{C.1})$$

avec  $P_l$  le polynôme de Legendre de degré  $l$ .

**Polynômes de Legendre :**

Les polynômes de Legendre sont définis par :

$$P_l(x) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{dx^l} (x^2 - 1)^l \quad (\text{C.2})$$

si bien que :

$$P_0(x) = 1 \quad (\text{C.3})$$

$$P_1(x) = x \quad (\text{C.4})$$

et

$$P_2(x) = \frac{1}{2}(3x^2 - 1). \quad (\text{C.5})$$

**Produit scalaire :**

Pour deux fonctions définies de la surface d'une sphère de rayon 1 vers  $\mathbb{R}$ , leur produit scalaire peut-être défini par :

$$\begin{aligned} \langle \alpha | \beta \rangle &= \int_{\vec{k}} \alpha(\vec{k})^* \beta(\vec{k}) d\vec{k} \\ \langle \alpha | \beta \rangle &= \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \alpha(\theta, \varphi)^* \beta(\theta, \varphi) \sin\theta \, d\theta \, d\varphi \end{aligned}$$

avec  $*$  l'opérateur complexe conjugué,  $\int_{\vec{k}}$  désignant l'intégration sur la surface de la sphère de rayon 1.

**Les harmoniques sphériques sont normées :**

Pour toute harmonique sphérique on a :

$$\langle Y_l^m | Y_l^m \rangle = \|Y_l^m\|^2 = \int_{\vec{k}} |Y_l^m(\vec{k})|^2 d\vec{k} = 1. \quad (\text{C.6})$$

**Les Harmoniques sphériques sont orthogonales :**

Le produit scalaire de deux harmoniques sphérique différentes est nul :

$$\langle Y_{l'}^{m'} | Y_l^m \rangle = \delta_{l,l'} \delta_{m,m'}. \quad (\text{C.7})$$

**Intégrale d'une harmonique sphérique sur la sphère unité :**

L'intégrale d'une harmonique sphérique est nulle si  $l > 0$

$$\int_{\vec{k}} Y_l^m(\vec{k}) d\vec{k} = \delta_{l,0} \delta_{m,0}. \quad (\text{C.8})$$

**Décomposition d'une fonction de la sphère unité sur les harmoniques sphériques :**

Une fonction  $n(\vec{k})$  définie sur la surface d'une sphère peut-être décomposée sur la base des harmoniques sphériques.

$\forall \vec{k}$  tel que  $\|\vec{k}\| = 1$

$$n(\vec{k}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l S_l^m Y_l^m(\vec{k}) \quad (\text{C.9})$$

avec

$$S_l^m = \int_{\vec{k}} Y_l^m(\vec{k})^* n(\vec{k}) d\vec{k}. \quad (\text{C.10})$$

**Théorème d'addition :**

$$P_l(\vec{k} \cdot \vec{q}) = \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l Y_l^{m*}(\vec{k}) Y_l^m(\vec{q}) \quad (\text{C.11})$$

## C.2 Calcul du terme de polarisation de l'équation 2.15

### C.2.1 Expression générale

Pour le calcul on note  $\mathcal{P} = \frac{L(\vec{q})}{I_0}$ , la distribution de polarisation de la lumière sonde. On note  $\vec{z}$  la direction de propagation du faisceau pompe, et  $\vec{z}'$  la direction de propagation du faisceau sonde. L'objectif est de calculer le terme  $\langle \mathcal{P} | 2, 0 \rangle^\dagger = \langle \mathcal{P} | Y_2^0 \rangle^\dagger$  de l'équation 2.15 pour une géométrie pompe / sonde quelconque. En particulier, la direction de propagation  $\vec{z}'$  du faisceau sonde est quelconque par rapport à la direction de propagation  $\vec{z}$  du faisceau pompe. En plus, selon l'état de polarisation du faisceau

sonde, la distribution de polarisation du faisceau sonde  $\mathcal{P}$  admet une symétrie soit autour de  $\vec{z}'$  (sonde non polarisée), soit dans une direction perpendiculaire à  $\vec{z}'$  (sonde polarisée linéairement). De manière générale, on note cet axe de symétrie  $\vec{k}'_0$ , et on décompose  $\mathcal{P}$  dans une base d'harmoniques sphériques définies autour de cet axe, notées  $Y_l^m_{\vec{k}'_0}$ .

Comme la distribution de polarisation est symétrique autour de la direction privilégiée  $\vec{k}'_0$ , il ne reste que les termes tels que  $m = 0$  :

$$\mathcal{P} = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{\sqrt{5}}{2\sqrt{4\pi}} p_l^{\vec{k}'_0} Y_l^0_{\vec{k}'_0} \quad (\text{C.12})$$

où le facteur  $\frac{\sqrt{5}}{2}$ , introduit pour simplifier les expressions finales, permet de définir :

$$p_l^{\vec{k}'_0} = \frac{2\sqrt{4\pi}}{\sqrt{5}} \langle \mathcal{P} | Y_l^0 \rangle_{\vec{k}'_0} = \langle \mathcal{P} | Y_l^0 \rangle_{\vec{k}'_0}^\dagger \quad (\text{C.13})$$

L'harmonique sphérique  $Y_2^0$  définie selon l'axe de symétrie de l'expérience ( $\vec{w}$  la direction de propagation d'une illumination non polarisée, ou  $\vec{p}_0$  la direction de polarisation d'une illumination polarisée linéairement) peut elle aussi être décomposé sur la base des  $Y_l^m_{\vec{k}'_0}$  à l'aide de la matrice de Wigner qui caractérise une des rotations  $\rho$  qui envoient  $\vec{k}_0$  sur  $\vec{k}'_0$  :

$$Y_2^0 = \sum_{m=-2}^2 [D_{0,m}^{(2)}(\rho)]^* Y_2^m_{\vec{k}'_0} \quad (\text{C.14})$$

On a donc :

$$\langle \mathcal{P} | 2, 0 \rangle^\dagger = \sum_{l=0}^{\infty} p_l^{\vec{k}'_0} \langle Y_l^0 |_{\vec{k}'_0} \sum_{m=-l}^l [D_{0,m}^{(2)}(\rho)]^* | Y_2^m \rangle_{\vec{k}'_0} \quad (\text{C.15})$$

Comme l'orthogonalité des harmoniques sphériques sélectionne les termes  $l = 2$ ,  $m = 0$ , et en utilisant :

$$[D_{0,0}^{(2)}(\rho)]^* = \frac{1}{\sqrt{5}} | Y_2^0 \rangle_{\vec{k}'_0} (\vec{k}_0) = \frac{3(\vec{k}'_0 \cdot \vec{k}_0)^2 - 1}{2} \quad (\text{C.16})$$

on aboutit à :

$$\langle \mathcal{P} | 2, 0 \rangle^\dagger = p_2^{\vec{k}'_0} \frac{3(\vec{k}'_0 \cdot \vec{k}_0)^2 - 1}{2} \quad (\text{C.17})$$

Il faut donc évaluer les deux termes : la projection relative à l'état de polarisation du faisceau de lecture  $p_2^{\vec{k}'_0}$ , qui ne dépend que des propriétés du faisceau sonde, pas du faisceau pompe ; et le terme matriciel, qui dépend du couplage entre les deux faisceaux à travers la quantité  $(\vec{k}_0 \cdot \vec{k}'_0)^2$ .

### C.2.2 Projection relative à l'état de polarisation du faisceau de lecture

Ce terme prend deux valeurs, selon que le faisceau sonde est non polarisé ou polarisé linéairement.

### Faisceau sonde non polarisé

La distribution de polarisations est contenue dans le plan équatorial perpendiculaire à l'axe de symétrie de révolution  $\vec{k}'_0$ . En écrivant l'intégrale C.13 en coordonnées explicites ( $\theta = \pi/2, \varphi$ ) dans le repère d'axe principal  $\vec{k}'_0$ , on trouve  $p_2^{\vec{k}'_0} = -1$ .

### Faisceau sonde polarisé linéairement

Les polarisations sont distribuées le long de l'axe principal  $\pm\vec{k}'_0$ . En écrivant en coordonnées explicites ( $\theta = (0, \pi), \varphi$ ) et en renormalisant correctement le terme en  $\sin\theta$  de la Dirac, on trouve  $p_2^{\vec{k}'_0} = +2$ .

## C.2.3 Terme matriciel

Ce terme se calcule simplement à partir de i) l'angle  $\alpha$  entre les directions de propagation ( $\vec{z}, \vec{z}'$ ) des deux faisceaux, ii) la direction de la polarisation quand elle existe, et iii) l'état de polarisation des faisceaux, qui détermine la relation entre les  $(\vec{k}_0, \vec{k}'_0)$  et  $(\vec{z}, \vec{z}')$ .

#### Pompe et sonde non polarisées :

On a  $(\vec{k}_0, \vec{k}'_0) = (\vec{z}, \vec{z}')$ , donc  $[D_{0,0}^{(2)}(\rho)]^* = \frac{3(\vec{k}_0 \cdot \vec{k}'_0) - 1}{2} = \frac{3\cos^2\alpha - 1}{2}$ .

#### Faisceau pompe non polarisé, faisceau sonde polarisé :

On a  $(\vec{k}_0, \vec{k}'_0) = (\vec{z}, \vec{p})$  où  $\vec{p}$  est la direction de polarisation. La direction de polarisation fait un angle  $\beta$  par rapport à la normale au plan  $(\vec{z}, \vec{z}')$  (polarisation dans le plan :  $\beta = \frac{\pi}{2}$ , polarisation perpendiculaire au plan :  $\beta = 0$ ). On a donc  $[D_{0,0}^{(2)}(\rho)]^* = \frac{3(\vec{k}_0 \cdot \vec{k}'_0) - 1}{2} = \frac{3\sin^2\alpha \sin^2\beta - 1}{2}$ .

On retrouve les valeurs limites simples pour  $\alpha = 0$  et  $\alpha = \frac{\pi}{2}$  d'une part, et  $\beta = 0$  et  $\beta = \frac{\pi}{2}$  d'autre part.

Les résultats sont résumés dans le tableau suivant C.1, où l'on a adapté ce raisonnement à chaque cas :

## C.3 Fonctions de répartition des distributions d'orientation expérimentales

Pour une distribution d'orientation créée par une lumière non polarisée ( $s = +1$ ) :

$$p(\vec{k}) = \frac{n(\vec{k})}{n_{\text{tot}}} = \frac{1}{\int \exp\{(u(\vec{k}\vec{w})^2)\} d\vec{k}} \exp\{(u(\vec{k}\vec{w})^2)\} \quad (\text{C.18})$$

la fonction de répartition qui nous intéresse est la suivante :

$$P(\theta) = \frac{2 \int_0^\theta \exp\{(u\cos^2\theta)\} \sin\theta d\theta}{\int_0^\pi \exp\{(u\cos^2\theta)\} \sin\theta d\theta} \quad (\text{C.19})$$

ce qui donne en fonction de  $u$  et de  $\theta$  :

$$P(\theta) = 1 - \frac{\text{erfi}(\sqrt{u}\cos\theta)}{\text{erfi}(\sqrt{u})} \quad (\text{C.20})$$

Configuration géométrique pompe/sonde	$p_2^{\vec{k}_0}$	$[D_{0,m}^{(2)}(\rho)]^*$	$\langle \mathcal{P} 2,0\rangle^\dagger$
<i>Pompe et Sonde parallèles</i>			
Pompe non polarisée, Sonde non polarisée	-1	1	-1
Pompe non polarisée, Sonde polarisée (direction quelconque)	2	$-\frac{1}{2}$	-1
Pompe polarisée, Sonde polarisée parallèlement	2	1	2
Pompe polarisée, Sonde polarisée perpendiculairement	2	$-\frac{1}{2}$	-1
Pompe polarisée, Sonde non polarisée	-1	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
<i>Pompe et Sonde perpendiculaires</i>			
Pompe non polarisée, Sonde non polarisée	-1	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
Pompe non polarisée, Sonde polarisée en dehors du plan $(\vec{z}, \vec{z}')$	2	$-\frac{1}{2}$	-1
Pompe non polarisée, Sonde polarisée dans le plan $(\vec{z}, \vec{z}')$	2	1	2
<i>Pompe et Sonde font un angle <math>\alpha</math></i>			
Pompe non polarisée, Sonde non polarisée	-1	$\frac{3 \cos^2 \alpha - 1}{2}$	$-\frac{3 \cos^2 \alpha - 1}{2}$
Pompe non polarisée, Sonde polarisée en dehors du plan $(\vec{z}, \vec{z}')$	2	$-\frac{1}{2}$	-1
Pompe non polarisée, Sonde polarisée dans le plan $(\vec{z}, \vec{z}')$	2	$\frac{3 \sin^2 \alpha - 1}{2}$	$3 \sin^2 \alpha - 1$
Pompe non polarisée, Sonde polarisée angle $\beta$ /normale plan $(\vec{z}, \vec{z}')$	2	$\frac{3 \sin^2 \alpha \sin^2 \beta - 1}{2}$	$3 \sin^2 \alpha \sin^2 \beta - 1$

TABLEAU C.1 – Valeurs de la projection relative à l'état de polarisation du faisceau de lecture et du terme matriciel dans les différentes configurations géométriques possibles. On obtient en dernière colonne le terme de polarisation de l'équation 2.15  $\langle \mathcal{P}|2,0\rangle^\dagger = \langle \frac{L}{I_0}|2,0\rangle^\dagger$ , que l'on utilise dans le tableau 2.1 du texte principal. On a noté  $\vec{z}$  la direction de propagation du faisceau pompe et  $\vec{z}'$  la direction de propagation du faisceau sonde.

Les résultats pour certaines valeurs de  $u$  obtenues expérimentalement sont présentées en figure C.1.

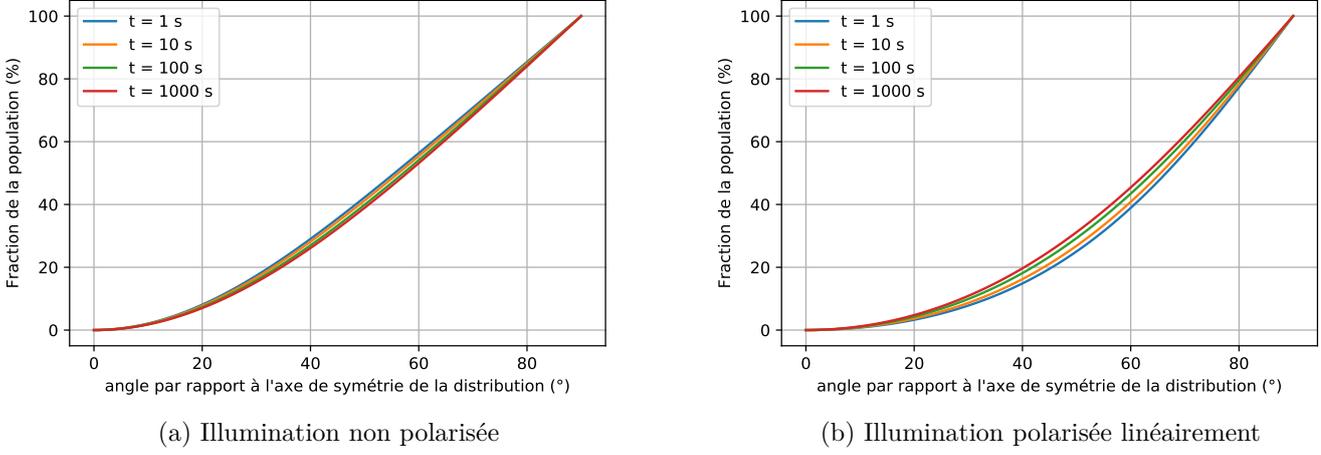


FIGURE C.1 – Fonctions de répartition des distributions d’orientation supposées gaussiennes induites dans un film de DR1/PMMA de  $1,5 \mu\text{m}$  à 2% par une illumination de LED à  $450 \text{ nm}$  à  $31 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  pendant 15 minutes, pour quelques valeurs du temps passé depuis l’extinction de l’illumination. La figure a) présente le résultat de l’illumination non polarisée. La distribution est dans ce cas symétrique par rotation autour de l’axe selon lequel les molécules s’accumulent. La figure b) concerne une illumination polarisée linéairement, Les molécules s’accumulent dans ce cas dans le plan perpendiculaire à l’axe de symétrie de la distribution.

**Pour une distribution d’orientation créée par une lumière polarisée linéairement ( $s = -1$ ) :**

Pour la distribution :

$$p(\vec{k}) = \frac{n(\vec{k})}{n_{\text{tot}}} = \frac{1}{\int \exp\{-u(\vec{k}\vec{e})^2\} d\vec{k}} \exp\{-u(\vec{k}\vec{e})^2\} \quad (\text{C.21})$$

la fonction de répartition est la suivante :

$$P(\theta) = \frac{2 \int_0^\theta \exp\{-u \cos^2 \theta\} \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi \exp\{-u \cos^2 \theta\} \sin \theta d\theta} \quad (\text{C.22})$$

ce qui donne en fonction de  $u$  et de  $\theta$  :

$$P(\theta) = 1 - \frac{\text{erf}(\sqrt{u} \cos \theta)}{\text{erf}(\sqrt{u})} \quad (\text{C.23})$$

# Annexe D

## Échauffement photo-induit du film

### D.1 Méthode de calcul

Les flux thermiques entre le film de verre que nous mesurons en spectroscopie diélectrique et son environnement peuvent s'écrire de la forme :

$$\Phi_i = \Phi_i^*(T_f - T_i) \quad (\text{D.1})$$

avec  $T_f$  la température du film et  $T_i$  une température constante liée au type de flux (par exemple la température de l'air). La seule exception dans notre cas est la puissance lumineuse absorbée, qu'on va noter  $\mathcal{P}_l$ . Pour les flux de conduction, cette dépendance en  $(T_f - T_i)$  est vraie en régime stationnaire, mais c'est seulement une approximation en régime instationnaire.

Lorsqu'on allume la lumière, la variation de température de l'échantillon est donnée par :

$$\rho C_p V \frac{dT_f}{dt} = \sum_i \Phi_i^*(T_f(t) - T_i) + \mathcal{P}_l. \quad (\text{D.2})$$

On a pris la convention où les flux entrants vers l'échantillon sont positifs.  $\rho$  est la masse volumique du film,  $V$  son volume,  $C_p$  sa capacité calorifique massique.

On trouve que

$$\rho C_p V \frac{dT_f}{dt} = \left( \sum_i \Phi_i^* \right) T_f(t) - \sum_i \Phi_i^* T_i + \mathcal{P}_l \quad (\text{D.3})$$

ce qui donne :

$$T_f(t) = T_{eq} + (T(t=0) - T_{eq}) e^{-t/\tau}. \quad (\text{D.4})$$

Avec le temps de relaxation du chauffage et du refroidissement dus à la lumière

$$\tau = \frac{\rho V C_p}{\sum_i \Phi_i^*} \quad (\text{D.5})$$

et la température d'équilibre

$$T_{eq} = \frac{\sum_i \Phi_i^* T_i - \mathcal{P}_l}{\sum_i \Phi_i^*} \quad (\text{D.6})$$

## D.2 Flux thermiques subis par l'échantillon

### Conduction à travers le substrat

On note  $T_c$  la température de la plaque chauffante sur laquelle est posé le substrat. A l'équilibre pseudo-stationnaire le flux de conduction depuis la plaque chauffante jusqu'au film en passant par le substrat de verre est donné par :

$$\Phi_c = -\frac{\lambda S}{l} (T_f - T_c) . \quad (\text{D.7})$$

Avec  $\lambda$  la conductivité du substrat,  $l$  son épaisseur,  $S$  la surface du film. En régime instationnaire, au moment où on allume la lumière pompe, ceci est une approximation, qui fournit un bon ordre de grandeur pour le temps de chauffage ou de refroidissement.

Ce flux peut-être modifié si on considère une résistance de contact entre la plaque chauffante et le substrat, de résistance de contact surfacique  $\mathcal{R}_c$  :

$$\Phi_c = -\frac{1}{R_{tot}} (T_f - T_c) \quad (\text{D.8})$$

avec la résistance thermique totale pour cette conduction telle que :

$$\frac{1}{R_{tot}} = \frac{\frac{\lambda S}{l} \frac{S'}{\mathcal{R}_c}}{\frac{\lambda S}{l} + \frac{S'}{\mathcal{R}_c}} . \quad (\text{D.9})$$

### Conducto-convection

Le flux de conducto-convection avec l'air s'exprime de la manière suivante :

$$\Phi_h = -hS (T_f - T_a) \quad (\text{D.10})$$

avec  $h$  le coefficient de conducto-convection et  $T_a$  la température de l'air.

Celui-ci est obtenu à partir de corrélations entre nombres adimensionnés adaptées à notre cas. Le nombre de Rayleigh vaut entre  $10^7$  et  $10^8$  dans notre cas, pour une plaque verticale isotherme on a la corrélation sur le nombre de Nusselt suivante :

$$Nu = 0,59Ra^{1/4} \quad (\text{D.11})$$

avec

$$Nu = \frac{h\delta}{\lambda_{air}} . \quad (\text{D.12})$$

$\delta$  est la hauteur de la plaque, et

$$Ra = \frac{g\beta(T - T_a)\delta^3}{\nu\alpha} \quad (\text{D.13})$$

avec  $g = 9,81 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$ ,  $\beta$  la compressibilité de l'air,  $T$  la température du film,  $\nu$  la viscosité cinématique de l'air et  $\alpha$  sa diffusivité thermique. On trouve ainsi un coefficient  $h$  de l'ordre de  $6 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ , qui dépend entre autres de la température de consigne de la plaque.

Ce flux doit être modifié car l'échantillon est recouvert par une plaque de verre :

$$\Phi_h = -\frac{1}{R} (T_f - T_a) \quad (\text{D.14})$$

avec la résistance thermique  $R$  telle que :

$$R = -\frac{hS\frac{\lambda S}{l}}{hS + \frac{\lambda S}{l}}. \quad (\text{D.15})$$

### Rayonnement

Le flux de rayonnement s'exprime par :

$$\Phi_r = -4\sigma S\epsilon T_m^3 (T_f - T_a). \quad (\text{D.16})$$

$T_m = (T_f + T_a)/2$  est la température moyenne avec laquelle on linéarise ce flux (la différence de température est inférieure à 70 K dans notre cas. Ce rayonnement peut être négligé car la plaque de verre qui recouvre l'échantillon est opaque dans l'infrarouge, aux longueurs d'onde où émettent l'échantillon et l'enceinte autour. Inclure ou pas ce flux dans notre modèle ne change presque pas les résultats.

### Absorption du faisceau pompe

L'absorption de la lumière du faisceau par le film donne lieu à une puissance qui chauffe l'échantillon, donnée par :

$$\mathcal{P}_l = (1 - 10^{-A}) SP \quad (\text{D.17})$$

avec  $A$  l'absorbance du film et  $P$  la puissance par unité de surface du faisceau pompe.

### Conduction dans le film

La conduction thermique depuis la zone illuminée jusqu'aux périphéries est donnée par :

$$\Phi_f = -\frac{2\pi\lambda_f e}{\ln(r_1/r_2)} (T_f - T_a). \quad (\text{D.18})$$

avec  $\lambda_f$  la conductivité du film,  $e$  l'épaisseur du film,  $r_1$  le rayon de la zone illuminée,  $r_2$  le rayon du substrat.

## D.3 Modélisations et résultats

### 1<sup>ère</sup> modélisation

On considère tout d'abord que le film et son substrat sont placés sur la plaque chauffante sans que celle-ci ne soit trouée pour laisser passer le faisceau pompe et de lecture. La température du film est supposée homogène. On néglige la résistance de contact plaque chauffante/substrat, la résistance de contact film/substrat, ainsi que l'influence de la plaque de verre sur l'échantillon. Les valeurs des paramètres du modèle sont présentés en avant-dernière partie de cette annexe.

La différence de température avant/après avoir allumé le faisceau pompe est de 45 mK, elle ne varie que de 0,1 mK entre 363 K et 390 K. On utilise pour cela l'équation D.6 avec les flux de la section précédente. A partir de l'équation D.5, le temps de refroidissement après extinction de la lumière est de 2,96 ms, il varie de 0,01 ms entre 363 K et 390 K.

### 2<sup>eme</sup> modélisation

On améliore le modèle précédent en ajoutant la résistance de contact entre le substrat et la plaque chauffante. On ajoute la plaque de verre au-dessus du film au modèle en considérant sa résistance thermique qui réduit le flux de conducto-convection, et en considérant que le flux de rayonnement est nul. On trouve, pour une résistance de contact très grande de  $9 \text{ mK}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{W}^{-1}$ , une différence de température avant/après avoir allumé le faisceau pompe de 61,5 mK en moyenne, qui ne varie que de 0,04 mK entre 363 K et 390 K. Le temps de refroidissement après extinction de la lumière est de 4,07 ms, il varie de 0,003 ms entre 363 K et 390 K.

### 3<sup>eme</sup> modélisation

La dernière amélioration consiste à prendre en compte le trou ménagé dans la plaque chauffante, situé sous l'échantillon. On estime la variation de la température de l'échantillon sous illumination en modifiant le flux de conduction de la plaque chauffante vers le film. On a mesuré expérimentalement que la température du film est entre 3 et 10 K plus basse quand le film est placé au-dessus du trou par rapport à la mesure diélectrique sur une plaque de cuivre chauffante non trouée. Cela a été évalué en mesurant  $\tau_\alpha$  dans le film de la plaque chauffante par spectroscopie diélectrique, à partir du fit VFT de la courbe  $\tau_\alpha = f(T)$ . Cette donnée expérimentale nous permet de modifier le flux de conduction de manière à trouver la même différence. On remplace  $T_c$  par une température effective  $T_c^{eff}$  qui est nettement plus basse, obtenue de façon à satisfaire l'équation suivante concernant la température du film sans illumination :

$$T_f^{trou}(T_c^{eff}) - T_f(T_c) = 3 - 10 \text{ K}. \quad (\text{D.19})$$

en calculant  $T_f^{trou}(T_c^{eff})$  et  $T_f(T_c)$  avec l'équation D.6. Nous obtenons avec cette modélisation une différence de température avant/après avoir allumé le faisceau pompe de 61,7 mK en moyenne, qui ne varie que de 0,04 mK entre 363 K et 390 K. Le temps de refroidissement après extinction de la lumière est de 4,07 ms, il varie de 0,002 ms entre 363 K et 390 K.

## D.4 Valeurs pour application numérique

Les valeurs suivantes ont été utilisées pour les applications numériques :

- conductivité du substrat  $\lambda = 1,3 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
- épaisseur du substrat  $l = 1 \text{ mm}$
- température de consigne  $T_c = 390 \text{ K}$
- surface du film  $S = 28 \text{ mm}^2$
- résistance de contact substrat - plaque chauffante  $\mathcal{R}_c = 9 \times 10^{-3} \text{ K}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{W}^{-1}$
- surface de contact entre substrat et plaque chauffante  $S' = 1 \times 10^{-3} \text{ m}^2$
- $g = 9,81 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$
- température de l'air dans l'enceinte  $T_a = 320 \text{ K}$
- compressibilité de l'air  $\beta = 1/T_a$
- hauteur de la plaque  $\delta = 0,25 \text{ m}$
- viscosité cinématique de l'air  $\nu = 1,56 \times 10^{-5} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$

- diffusivité thermique de l'air  $\alpha = 2 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
- conductivité de l'air  $\lambda_{air} = 2,6 \times 10^{-2} \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- émissivité du film  $\epsilon = 0,860$
- puissance lumineuse de la LED  $P = 16 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$
- absorbance du film  $A = 0,2$
- rayon de la zone illuminée  $r_1 = 5 \text{ mm}$
- rayon de la zone illuminée  $r_2 = 10 \text{ mm}$
- masse volumique du film  $\rho = 1300 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$
- capacité calorifique massique du film  $C_p = 1500 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- épaisseur de la lame de verre au-dessus du film  $l' = 0,42 \text{ mm}$

## D.5 Conclusion

On conclut de nos calculs que la température de l'échantillon n'augmente pas de plus de 60 mK lorsqu'on illumine nos échantillons. Cela est dû à la faiblesse de la puissance lumineuse qu'on utilise. De plus, lorsqu'on éteint le faisceau pompe, le temps de refroidissement du film redescend jusqu'à sa température initiale en temps maximum de 4 ms. Ce temps ne dépend pas de la température.



# Annexe E

## Calcul de la concentration critique

### E.1 Contexte

L'effet du random pinning sur un liquide formateur de verre peut être visualisé sur un diagramme de phase  $(T, c)$ , avec  $T$  la température du système et  $c$  la concentration en particules clouées (voir section 1.2.3). De tels diagrammes ont été dérivés de la théorie RFOT [30], et les résultats de la théorie ont été confirmés par des simulations [32].

Lorsqu'on part d'un liquide surfondu à l'équilibre, à  $T > T_K$  et  $c = 0$  donc, celui-ci subit une transition de phase vers la phase de verre idéale au point  $(T, c_K(T))$ . L'approche vers ce point, à  $T$  constante et  $c$  croissante, se fait avec une augmentation très rapide de  $\tau_\alpha$ .

On considère que la qualité de l'orientation dans nos expériences, exprimée par le paramètre d'orientation  $\langle \mathcal{O} | 2, 0 \rangle^\dagger$  ou la "fraction orientée"  $\phi_o = -\langle \mathcal{O} | 2, 0 \rangle^\dagger$ , est proportionnelle à la fraction clouée (pinned en anglais).

Les résultats de la figure 4.23 correspondent à 8 isothermes sur le diagramme  $(T, c)$ , avec 3 points de  $\phi_o$  différentes pour lesquels on a mesuré  $\tau_\alpha$ .

On n'observe pas de divergence de  $\tau_\alpha$  expérimentalement. Cela est sans doute dû à la faiblesse de notre implémentation expérimentale du clouage : la fraction orientée que nous obtenons, de l'ordre de  $0,10.0,02 = 0,002$  correspond à une fraction clouée encore plus faible, puisque nous ne touchons qu'à un seul degré de liberté de rotation. Nos conditions expérimentales ne permettent donc pas de conclure fermement sur les prédictions de la théorie RFOT par rapport à l'existence d'un nouveau point critique dû au clouage. Le fait que l'effet soit aussi fort pour des concentrations faibles semble être en accord avec les prédictions de la RFOT. On extrapole les données de  $\tau_\alpha(c)$  de la manière suivante.

### E.2 Méthode

#### E.2.1 Proportionnalité par rapport à $\phi_{cis}$

On note  $c = x\phi_o$  avec  $x = 2\%$ , la fraction de molécules d'azo-verre dans l'échantillon.  $Y$  désigne soit  $C$  soit  $1/R\omega$ . On a vu en section 4.4.2.1 page 143 que le saut diélectrique

total peut être décomposé en plusieurs composantes :

$$\Delta Y = \Delta Y_{cis} + \Delta Y_{iso}. \quad (E.1)$$

La partie du saut dont la relaxation suit celle des isomères cis se décompose en un effet trivial d'augmentation de  $\Delta(\Delta\chi)$  et un effet de diminution de  $\tau_\alpha$  :  $\Delta Y_{cis} = \Delta Y_{cis}^{\Delta\chi} + \Delta Y_{cis}^{\tau_\alpha}$ . La partie qu'on a attribué aux isomérisations est liée uniquement à une diminution de  $\tau_\alpha$ . Le saut total s'écrit d'après ces interprétations :

$$\Delta Y = \Delta Y_{cis}^{\Delta\chi} + \Delta Y_{cis}^{\tau_\alpha} + \Delta Y_{iso}^{\tau_\alpha}. \quad (E.2)$$

On s'intéresse uniquement au terme d'accélération de la dynamique par les cis :  $\Delta Y_{cis}^{\tau_\alpha}(T, \phi_{cis}, c)$ . On a trouvé expérimentalement que le saut attribué aux cis,  $\Delta Y_{cis}$ , relaxe de la même manière que les isomères cis, tel que mesuré simultanément par voie optique. La partie triviale due aux dipôles des cis  $\Delta Y_{cis}^{\Delta\chi}$  est directement proportionnelle à la fraction d'isomères cis (voir section 4.3.2 page 131). Donc :

$$\Delta Y_{cis}^{\tau_\alpha}(t, T, \phi_{cis}, c) = \Delta Y_{cis}^{\tau_\alpha}(t = 0, T, \phi_{cis}, c) \exp\left\{-\left(t/\tau_{cis}\right)^{\beta_{cis}}\right\} \propto \phi_{cis}(t). \quad (E.3)$$

**C'est à dire que l'amplitude du saut liée à l'accélération due aux cis est proportionnelle à la fraction d'isomères cis :**

$$\Delta Y_{cis}^{\tau_\alpha}(t = 0, T, \phi_{cis}, c) = \phi_{cis}(t = 0) \cdot \mathcal{B}(T, c). \quad (E.4)$$

On fait donc l'approximation qu'un éventuel effet de l'orientation inclut dans cette composante est également proportionnel à  $\phi_{cis}$ . Nous travaillons actuellement sur une version du calcul qui ne fait pas cette approximation.

Cela ne serait pas le cas si l'effet était une somme telle que  $\Delta Y_{cis}^{\tau_\alpha}(t = 0, T, \phi_{cis}, c) = \frac{\Delta Y}{\Delta \phi_{cis}} \cdot \Delta \phi_{cis} + \frac{\Delta Y}{\Delta c} \cdot \Delta c$ . Cela pourrait passer inaperçu car l'orientation relaxe environ avec le même temps caractéristique que les cis (la relaxation temporelle de l'orientation ne permet par contre pas d'ajuster seule la partie à relaxation longue des sauts).

On multiplie tous les sauts  $\Delta Y_{cis}^{\tau_\alpha}(T, \phi_{cis}, c)$  par  $\frac{\phi_{cis}^{ref}}{\phi_{cis}}$  pour normaliser l'effet des isomères cis, et isoler l'effet de l'orientation. A partir de l'équation E.4, on trouve donc que les sauts normalisés ne dépendent plus de  $\phi_{cis}$  :

$$\frac{\phi_{cis}^{ref}}{\phi_{cis}} \Delta Y_{cis}^{\tau_\alpha}(T, \phi_{cis}, c) = \phi_{cis}^{ref} \mathcal{B}(T, c), \quad (E.5)$$

où chaque saut normalisé peut être traduit en variation de  $\tau_\alpha$ . On a observé que plus  $c$  est grande, plus le saut normalisé est petit (figure 4.22 page 154). On cherche à trouver  $c_K(T)$ , la concentration  $c$  où  $\tau_\alpha$  diverge (saut négatif saturé du signal diélectrique), à partir de ces sauts normalisés  $\phi_{cis}^{ref} \mathcal{B}(T, c)$ .

## E.2.2 Extrapolation pour obtenir $c_K(T)$

Pour cela, nous avons besoin d'une relation analytique entre  $\tau_\alpha$  et  $c$ , qui fait intervenir  $c_K$ . Nous la construisons à partir des résultats théoriques de [30], qui sont confirmés pour  $c \ll c_K$  par [36] :

$$\ln \left[ \frac{\tau_\alpha(T, c)}{\tau_0} \right] = \frac{DT_K^0}{T - T_K^0} \left[ \frac{c_K(T)}{c_K(T) - c} \right]^\gamma \quad (E.6)$$

On sait de plus que  $\gamma(T \rightarrow T_K^0) = 2$  tandis que  $\gamma(T \rightarrow T_{MCT}) = 1$  d'après [30].

Si on définit la fonction  $Z$  avec deux expériences de fraction de random pinning  $c_1$  et  $c_{ref}$  correspondant aux fractions orientées des expériences de fractions de cis  $\phi_{cis}^1$  et  $\phi_{cis}^{ref}$  :

$$Z(T, c_1, c_{ref}) = \frac{\ln(\tau_\alpha(T, c_1)/\tau_0)}{\ln(\tau_\alpha(T, c_{ref})/\tau_0)} - 1 \quad (\text{E.7})$$

alors on trouve que tant que  $c_1, c_{ref} \ll c_K(T)$  :

$$Z(T, c_1, c_{ref}) \simeq \frac{\gamma}{c_K(T)}(c_1 - c_{ref}) \quad (\text{E.8})$$

On poursuit le calcul dans une approximation perturbative, dans le but de comprendre comment la fraction orientée doit être normalisée suite à la division des sauts par  $\phi_{cis}$  pour comparer les sauts diélectriques entre eux.

On suppose que l'échauffement effectif correspondant au saut normalisé  $\frac{\phi_{cis}^{ref}}{\phi_{cis}} \Delta Y_{cis}^{\tau_\alpha}(T, \phi_{cis}, c) = \phi_{cis}^{ref} \mathcal{B}(T, c)$  est donné par :

$$\delta T(\phi_{cis}^{ref}, T, c) = \frac{\phi_{cis}^{ref} \mathcal{B}(T, c)}{\frac{\partial Y}{\partial T}} \quad (\text{E.9})$$

On a également :

$$\ln(\tau_\alpha(\phi_{cis}^{ref}, T, c)/\tau_0) = \frac{DT_K^0}{T - T_K^0 + \delta T(\phi_{cis}^{ref}, T, c)} \quad (\text{E.10})$$

si bien que :

$$Z(T, c_1, c_{ref}) \simeq \frac{\phi_{cis}^{ref}}{\frac{\partial Y}{\partial T}} \left[ \frac{\mathcal{B}(T, c_{ref}) - \mathcal{B}(T, c_1)}{T - T_K^0} \right] \quad (\text{E.11})$$

en sachant que  $\delta T \ll T - T_K^0$ . On développe la fonction  $\mathcal{B}$  en série dont on ne garde que le premier ordre :

$$\mathcal{B}(T, c) = \mathcal{B}(T, 0) + \left. \frac{\partial \mathcal{B}}{\partial c} \right|_{T, c=0} c. \quad (\text{E.12})$$

On obtient donc :

$$Z(T, c_1, c_{ref}) \simeq \frac{-\frac{\partial \mathcal{B}}{\partial c}}{(T - T_K^0) \frac{\partial Y}{\partial T}} \phi_{cis}^{ref} (c_1 - c_{ref}). \quad (\text{E.13})$$

On voit donc que si on suppose que  $\frac{\partial Y}{\partial T}$  est indépendant de  $\phi_{cis}^{ref}$ , ce qui est assuré dans le cadre de l'approximation de l'équation E.9, il faut renormaliser la différence des concentrations orientées en la multipliant par  $\phi_{cis}^{ref}$ .

### E.3 Application

On calcule donc la fonction  $Z$  pour tous les couples de sauts normalisés expérimentaux  $[(\phi_{cis}^1, c_1), (\phi_{cis}^{ref}, c_{ref})]$ , à partir de l'équation E.7. On les trace en fonction de  $\phi_{cis}^{ref} (c_1 - c_{ref})$ , et on compare à l'équation E.8.

Cela est présenté en figure E.1. On trouve que 75% des points de cette figure sont compris entre deux droites dont les pentes correspondent à  $c_K/\gamma$  entre 0,34% et 1,4%. Cela correspond à une concentration  $c_K$  comprise entre 0,5% et 2%, pour une température entre 363 K et 380 K, si on prend  $\gamma = 1,5$ . 88% des couples d'expériences vérifient bien la tendance au ralentissement de la dynamique lorsque  $c$  augmente, une fois qu'on a normalisé par  $\phi_{cis}$ .

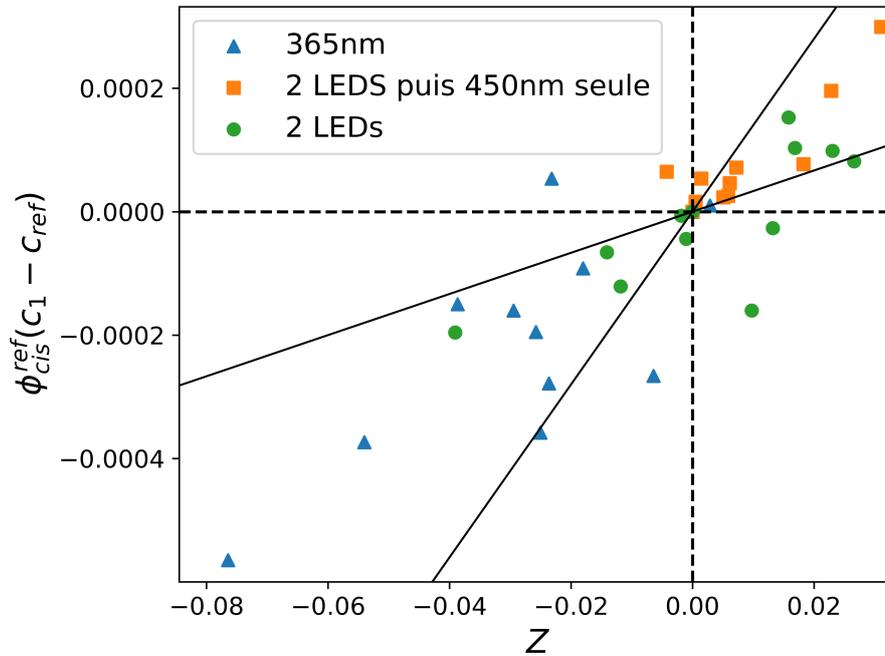


FIGURE E.1 – On trace ici  $\phi_{cis}^{ref}(c_1 - c_{ref})$  en fonction de  $Z$  pour nos points expérimentaux. L'expérience qui tient lieu de référence pour chaque point est indiquée en légende.

# Annexe F

## Bibliographie

- [1] Harvey Gould and Jan Tobochnik. Statistical and Thermal Physics, 2010. URL <https://press.princeton.edu/titles/9375.html>. 3
- [2] C. A. Angell. Formation of Glasses from Liquids and Biopolymers. *Science*, 267(5206) : 1924–1935, March 1995. ISSN 0036-8075, 1095-9203. doi : 10.1126/science.267.5206.1924. URL <http://science.sciencemag.org/content/267/5206/1924>. 3, 5
- [3] Ludovic Berthier, Giulio Biroli, Jean-Philippe Bouchaud, Luca Cipelletti, and Wim van Saarloos. *Dynamical Heterogeneities in Glasses, Colloids, and Granular Media*. OUP Oxford, July 2011. ISBN 978-0-19-162191-8. Google-Books-ID : DiqQDwAAQBAJ. 4, 8, 10, 110, 117
- [4] Romain Mari. *Transition vitreuse et transition de blocage : les solides désordonnés entre champ moyen et dimension finie*. PhD Thesis, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2011. URL <https://hal.archives-ouvertes.fr/pastel-00601408/>. 4, 7, 13
- [5] Caroline Crauste-Thibierge. *Etude expérimentale d'une longueur de corrélation dynamique à la transition vitreuse*. phdthesis, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, September 2009. URL <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00552203/document>. 4, 20
- [6] C. Brun, F. Ladieu, D. L'Hôte, G. Biroli, and J-P. Bouchaud. Evidence of Growing Spatial Correlations during the Aging of Glassy Glycerol. *Phys. Rev. Lett.*, 109(17) : 175702, October 2012. doi : 10.1103/PhysRevLett.109.175702. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.109.175702>. 4, 142
- [7] Andrea Cavagna. Supercooled liquids for pedestrians. *Physics Reports*, 476(4–6) :51–124, 2009. ISSN 0370-1573. doi : 10.1016/j.physrep.2009.03.003. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0370157309001112>. 6, 11, 36
- [8] Walter Kob. In : Supercooled Liquids, the Glass Transition and Computer Simulations. volume 199 of *EDP Sciences, Les Ulis*. J.-L. Barrat, M. Feigelman, J. Kurchan, J. Dalibard, Berlin, springer-verlag edition, 2003. :2003
- [9] Giulio Biroli and Jean-Philippe Bouchaud. The Random First-Order Transition Theory of Glasses : A Critical Assessment. In Peter G. Wolynes and Vassiliy Lubchenko, editors, *Structural Glasses and Supercooled Liquids*, pages 31–113. John Wiley & Sons, Inc., 2012. ISBN 978-1-118-20247-0. URL <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9781118202470.ch2/summary>. 6, 9, 13
- [10] Eric R. Weeks, J. C. Crocker, Andrew C. Levitt, Andrew Schofield, and D. A. Weitz. Three-Dimensional Direct Imaging of Structural Relaxation Near the Colloidal Glass Transition. *Science*, 287(5453) :627–631, January 2000. ISSN 0036-8075, 1095-9203. doi : 10.1126/science.287.5453.627. URL <https://science.sciencemag.org/content/287/5453/627>. 7
- [11] F. Mezei, W. Knaak, and B. Farago. Neutron spin echo study of dynamic correlations

- near the liquid-glass transition. *Phys. Rev. Lett.*, 58(6) :571–574, 1987. doi : 10.1103/PhysRevLett.58.571. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.58.571>. 8
- [12] Laurent P. Lévy and Andrew T. Ogielski. Nonlinear dynamic susceptibilities at the spin-glass transition of Ag :Mn. *Phys. Rev. Lett.*, 57(26) :3288–3291, December 1986. doi : 10.1103/PhysRevLett.57.3288. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.57.3288>. 9
- [13] Pablo G. Debenedetti and Frank H. Stillinger. Supercooled liquids and the glass transition. *Nature*, 410(6825) :259–267, March 2001. ISSN 0028-0836. doi : 10.1038/35065704. URL <http://www.nature.com/nature/journal/v410/n6825/full/410259a0.html>. 9, 12
- [14] M. D. Ediger and Peter Harrowell. Perspective : Supercooled liquids and glasses. *The Journal of Chemical Physics*, 137(8) :080901, August 2012. ISSN 0021-9606, 1089-7690. doi : 10.1063/1.4747326. URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/137/8/10.1063/1.4747326>. :2012
- [15] M. M. Hurley and Peter Harrowell. Kinetic structure of a two-dimensional liquid. *Phys. Rev. E*, 52(2) :1694–1698, August 1995. doi : 10.1103/PhysRevE.52.1694. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.52.1694>. 9
- [16] Ludovic Berthier and Giulio Biroli. Theoretical perspective on the glass transition and amorphous materials. *Rev. Mod. Phys.*, 83(2) :587–645, 2011. doi : 10.1103/RevModPhys.83.587. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.83.587>. 10, 14
- [17] W. Schnauss, F. Fujara, K. Hartmann, and H. Sillescu. Nonexponential 2h spin-lattice relaxation as a signature of the glassy state. *Chemical Physics Letters*, 166(4) :381–384, March 1990. ISSN 0009-2614. doi : 10.1016/0009-2614(90)85047-G. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/000926149085047G>. 9
- [18] Ranko Richert. Heterogeneous dynamics in liquids : fluctuations in space and time. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 14(23) :R703–R738, May 2002. ISSN 0953-8984. doi : 10.1088/0953-8984/14/23/201. URL <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/14/23/201>. 9
- [19] Marcus T. Cicerone and M. D. Ediger. Photobleaching technique for measuring ultralow reorientation near and below the glass transition : tetracene in o-terphenyl. *J. Phys. Chem.*, 97(40) :10489–10497, October 1993. ISSN 0022-3654. doi : 10.1021/j100142a037. URL <https://doi.org/10.1021/j100142a037>. 68, 110
- [20] Marcus T. Cicerone, F. R. Blackburn, and M. D. Ediger. How do molecules move near T<sub>g</sub>? Molecular rotation of six probes in o-terphenyl across 14 decades in time. *J. Chem. Phys.*, 102(1) :471–479, January 1995. ISSN 0021-9606. doi : 10.1063/1.469425. URL <https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.469425>. 9
- [21] Daniel C. Elton. Stretched Exponential Relaxation. *arXiv :1808.00881 [cond-mat]*, August 2018. URL <http://arxiv.org/abs/1808.00881>. arXiv : 1808.00881. 10, 11
- [22] Larry S. Liebovitch and Tibor I. Tóth. Distributions of activation energy barriers that produce stretched exponential probability distributions for the time spent in each state of the two state reaction AB. *Bulletin of Mathematical Biology*, 53(3) :443–455, January 1991. ISSN 0092-8240. doi : 10.1016/S0092-8240(05)80397-0. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0092824005803970>. 10
- [23] Ludovic Berthier, Patrick Charbonneau, Daniele Coslovich, Andrea Ninarello, Misaki Ozawa, and Sho Yaida. Configurational entropy measurements in extremely supercooled liquids that break the glass ceiling. *PNAS*, 114(43) :11356–11361, October 2017. ISSN 0027-8424, 1091-6490. doi : 10.1073/pnas.1706860114. URL <https://www.pnas.org/content/114/43/11356>. 13, 15, 150
- [24] Ludovic Berthier, Giulio Biroli, Jean-Philippe Bouchaud, and Gilles Tarjus. Can the glass transition be explained without a growing static length scale? *J. Chem. Phys.*,

- 150(9) :094501, March 2019. ISSN 0021-9606. doi : 10.1063/1.5086509. URL <https://aip.scitation.org/doi/full/10.1063/1.5086509>. 13, 20
- [25] Peter Scheidler, Walter Kob, Kurt Binder, and Giorgio Parisi. Growing length scales in a supercooled liquid close to an interface. *Philosophical Magazine B*, 82(3) :283–290, February 2002. ISSN 1364-2812. doi : 10.1080/13642810208221307. URL <https://doi.org/10.1080/13642810208221307>. 15
- [26] K. Kim. Effects of pinned particles on the structural relaxation of supercooled liquids. *EPL*, 61(6) :790, March 2003. ISSN 0295-5075. doi : 10.1209/epl/i2003-00303-0. URL <https://iopscience.iop.org/article/10.1209/epl/i2003-00303-0/meta>. 15
- [27] G. Biroli, J.-P. Bouchaud, A. Cavagna, T. S. Grigera, and P. Verrocchio. Thermodynamic signature of growing amorphous order in glass-forming liquids. *Nature Phys*, 4(10) :771–775, October 2008. ISSN 1745-2481. doi : 10.1038/nphys1050. URL <https://www.nature.com/articles/nphys1050>. 15
- [28] Ludovic Berthier and Walter Kob. Static point-to-set correlations in glass-forming liquids. *Phys. Rev. E*, 85(1) :011102, January 2012. doi : 10.1103/PhysRevE.85.011102. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.85.011102>. 15, 16
- [29] Walter Kob and Ludovic Berthier. Probing a Liquid to Glass Transition in Equilibrium. *Phys. Rev. Lett.*, 110(24) :245702, June 2013. doi : 10.1103/PhysRevLett.110.245702. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.110.245702>. 15, 16
- [30] Chiara Cammarota and Giulio Biroli. Ideal glass transitions by random pinning. *PNAS*, 109(23) :8850–8855, June 2012. ISSN 0027-8424, 1091-6490. doi : 10.1073/pnas.1111582109. URL <http://www.pnas.org/content/109/23/8850>. 15, 16, 115, 128, 156, 157, XXXV, XXXVI, XXXVII
- [31] Chiara Cammarota and Giulio Biroli. Random pinning glass transition : Hallmarks, mean-field theory and renormalization group analysis. *J. Chem. Phys.*, 138(12) :12A547, March 2013. ISSN 0021-9606. doi : 10.1063/1.4790400. URL <https://aip.scitation.org/doi/figure/10.1063/1.4790400>. 15, 16, 156
- [32] Kob W. Ikeda A. & Miyazaki K. Ozawa, M. Equilibrium phase diagram of a randomly pinned glass-former. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, pages 6914–6919, 2015. URL <https://www.pnas.org/content/112/22/6914#F4>. 16, 162, XXXV
- [33] Misaki Ozawa, Atsushi Ikeda, Kunimasa Miyazaki, and Walter Kob. Ideal Glass States Are Not Purely Vibrational : Insight from Randomly Pinned Glasses. *Phys. Rev. Lett.*, 121(20) :205501, November 2018. doi : 10.1103/PhysRevLett.121.205501. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.121.205501>. 16
- [34] Glen M. Hocky, Ludovic Berthier, and David R. Reichman. Equilibrium ultrastable glasses produced by random pinning. *J. Chem. Phys.*, 141(22) :224503, December 2014. ISSN 0021-9606. doi : 10.1063/1.4903200. URL <https://aip.scitation.org/doi/full/10.1063/1.4903200>. 16
- [35] Saurish Chakrabarty, Rajsekhar Das, Smarajit Karmakar, and Chandan Dasgupta. Understanding the dynamics of glass-forming liquids with random pinning within the random first order transition theory. *J. Chem. Phys.*, 145(3) :034507, July 2016. ISSN 0021-9606. doi : 10.1063/1.4958632. URL <https://aip.scitation.org/doi/full/10.1063/1.4958632>. 16
- [36] Walter Kob and Daniele Coslovich. Nonlinear dynamic response of glass-forming liquids to random pinning. *Phys. Rev. E*, 90(5) :052305, November 2014. doi : 10.1103/PhysRevE.90.052305. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.90.052305>. 16, 17, 156, XXXVI
- [37] K. Schröter and E. Donth. Viscosity and shear response at the dynamic glass transition of glycerol. *J. Chem. Phys.*, 113(20) :9101–9108, November 2000. ISSN 0021-9606. doi : 10.1063/1.1319616. URL <https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1319616>. 18, 19, 117
- [38] Norman O. Birge. Specific-heat spectroscopy of glycerol and propylene glycol near the

- glass transition. *Phys. Rev. B*, 34(3) :1631–1642, August 1986. doi : 10.1103/PhysRevB.34.1631. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.34.1631>. 18
- [39] Yoon H. Jeong, Sidney R. Nagel, and S. Bhattacharya. Ultrasonic investigation of the glass transition in glycerol. *Phys. Rev. A*, 34(1) :602–608, July 1986. doi : 10.1103/PhysRevA.34.602. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.34.602>. 18
- [40] Ian Williams, Francesco Turci, James E. Hallett, Peter Crowther, Chiara Cammarota, Giulio Biroli, and C. Patrick Royall. Experimental determination of configurational entropy in a two-dimensional liquid under random pinning. *J. Phys. : Condens. Matter*, 30(9) :094003, February 2018. ISSN 0953-8984. doi : 10.1088/1361-648X/aaa869. URL <https://doi.org/10.1088%2F1361-648x%2Faaa869>. 18
- [41] Shreyas Gokhale, K. Hima Nagamanasa, Rajesh Ganapathy, and A. K. Sood. Growing dynamical facilitation on approaching the random pinning colloidal glass transition. *Nat Commun*, 5(1) :1–7, August 2014. ISSN 2041-1723. doi : 10.1038/ncomms5685. URL <https://www.nature.com/articles/ncomms5685>. 18
- [42] P. Lunkenheimer and A. Loidl. Dielectric spectroscopy of glass-forming materials : -relaxation and excess wing. *Chemical Physics*, 284(1) :205–219, November 2002. ISSN 0301-0104. doi : 10.1016/S0301-0104(02)00549-9. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301010402005499>. 19, 20, 122, 140
- [43] Bo Jakobsen, Claudio Maggi, Tage Christensen, and Jeppe C. Dyre. Investigation of the shear-mechanical and dielectric relaxation processes in two monoalcohols close to the glass transition. *J. Chem. Phys.*, 129(18) :184502, November 2008. ISSN 0021-9606. doi : 10.1063/1.3007988. URL <https://aip.scitation.org/doi/full/10.1063/1.3007988>. 19, 117
- [44] Gyan P. Johari and Martin Goldstein. Viscous Liquids and the Glass Transition. II. Secondary Relaxations in Glasses of Rigid Molecules. *J. Chem. Phys.*, 53(6) :2372–2388, September 1970. ISSN 0021-9606. doi : 10.1063/1.1674335. URL <https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1674335>. 20
- [45] P. Lunkenheimer, R. Wehn, U. Schneider, and A. Loidl. Glassy Aging Dynamics. *Phys. Rev. Lett.*, 95(5) :055702, July 2005. doi : 10.1103/PhysRevLett.95.055702. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.95.055702>. 20, 140
- [46] Robert L. Leheny and Sidney R. Nagel. Frequency-domain study of physical aging in a simple liquid. *Phys. Rev. B*, 57(9) :5154–5162, March 1998. doi : 10.1103/PhysRevB.57.5154. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.57.5154>. 20
- [47] S. Albert, Th Bauer, M. Michl, G. Biroli, J.-P. Bouchaud, A. Loidl, P. Lunkenheimer, R. Tourbot, C. Wiertel-Gasquet, and F. Ladieu. Fifth-order susceptibility unveils growth of thermodynamic amorphous order in glass-formers. *Science*, 352(6291) :1308–1311, June 2016. ISSN 0036-8075, 1095-9203. doi : 10.1126/science.aaf3182. URL <http://science.sciencemag.org/content/352/6291/1308>. 20
- [48] Jean-Philippe Bouchaud and Giulio Biroli. Nonlinear susceptibility in glassy systems : A probe for cooperative dynamical length scales. *Phys. Rev. B*, 72(6) :064204, August 2005. doi : 10.1103/PhysRevB.72.064204. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.72.064204>. 20
- [49] Coralie Brun. *From supercooled liquids to glasses : a study of correlations in and out of equilibrium*. Theses, Université Paris Sud - Paris XI, September 2011. URL <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00664998>. 20
- [50] Samuel Albert. *A thermodynamic critical point in glasses unveiled by high order non-linear response measurements*. Theses, Université Paris-Saclay, 2016. URL <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01458088>. 20, 21
- [51] Matthieu Wyart and Michael E. Cates. Does a Growing Static Length Scale Control the Glass Transition? *Phys. Rev. Lett.*, 119(19) :195501, November 2017. doi : 10.1103/PhysRevLett.119.195501. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.119.195501>. 20

- [52] Kevin G. Yager and Christopher J. Barrett. Novel photo-switching using azobenzene functional materials. *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 182 (3) :250–261, September 2006. ISSN 1010-6030. doi : 10.1016/j.jphotochem.2006.04.021. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1010603006002164>. 21, 22, 29, 32, 34, 40, 94, 108, 150
- [53] Yang Wu, Jun Ho Cha, Hyun Kwan Shim, Hyo Jin Seo, and Sun Il Kim. Determination of photoisomerization parameters for a PMMA thin film doped with disperse orange 3. *Optical Materials*, 73 :680–685, November 2017. ISSN 0925-3467. doi : 10.1016/j.optmat.2017.09.027. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925346717305888>. 21, 22, 24, 33, 103
- [54] Z. Sekkat and M. Dumont. Photoinduced orientation of azo dyes in polymeric films. Characterization of molecular angular mobility. *Synthetic Metals*, 54(1) :373–381, March 1993. ISSN 0379-6779. doi : 10.1016/0379-6779(93)91083-E. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/037967799391083E>. 21, 30, 32, 40, 62
- [55] Peter Karageorgiev, Dieter Neher, Burkhard Schulz, Burkhard Stiller, Ullrich Pietsch, Michael Giersig, and Ludwig Brehmer. From anisotropic photo-fluidity towards nanomanipulation in the optical near-field. *Nature Materials*, 4(9) :699–703, September 2005. ISSN 1476-4660. doi : 10.1038/nmat1459. URL <https://www.nature.com/articles/nmat1459>. 22, 35, 158
- [56] S. Yu. Grebenkin and V. M. Syutkin. Dynamical heterogeneity in glassy  $n$ -butanol. *Phys. Rev. B*, 76(5) :054202, August 2007. doi : 10.1103/PhysRevB.76.054202. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.76.054202>. 22, 33
- [57] Fabiano da Silveira Santos, Rodrigo Roceti Descalzo, Paulo Fernando Bruno Gonçalves, Edilson Valmir Benvenuti, and Fabiano Severo Rodembusch. Evidence for excited state intramolecular charge transfer in benzazole-based pseudo-stilbenes. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14(31) :10994–11001, July 2012. ISSN 1463-9084. doi : 10.1039/C2CP40870H. URL <http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2012/cp/c2cp40870h>. 24
- [58] H. M. Dhammika Bandara and Shawn C. Burdette. Photoisomerization in different classes of azobenzene. *Chem. Soc. Rev.*, 41(5) :1809–1825, February 2012. ISSN 1460-4744. doi : 10.1039/C1CS15179G. URL <http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2012/cs/c1cs15179g>. 24, 26, 28, XIII
- [59] R. Loucif-Saïbi, K. Nakatani, J. A. Delaire, M. Dumont, and Z. Sekkat. Photoisomerization and second harmonic generation in disperse red one-doped and -functionalized poly(methyl methacrylate) films. *Chem. Mater.*, 5(2) :229–236, February 1993. ISSN 0897-4756. doi : 10.1021/cm00026a014. URL <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm00026a014>. 24, 30, 33, 53, 103, II
- [60] Teresa Cusati, Giovanni Granucci, Maurizio Persico, and Gloria Spighi. Oscillator strength and polarization of the forbidden  $n \rightarrow \pi^*$  band of trans-azobenzene : A computational study. *The Journal of Chemical Physics*, 128(19) :194312, May 2008. ISSN 0021-9606, 1089-7690. doi : 10.1063/1.2925678. URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/128/19/10.1063/1.2925678>. 26
- [61] H. H. Jaffé, Si-Jung Yeh, and R. W. Gardner. The electronic spectra of azobenzene derivatives and their conjugate acids. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 2(1) :120–136, January 1958. ISSN 0022-2852. doi : 10.1016/0022-2852(58)90067-5. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022285258900675>. 26, 28
- [62] Katsumi Kimura, Hiroshi Tsubomura, and Saburo Nagakura. The Vacuum Ultraviolet Absorption Spectra of Aniline and Some of Its N-Derivatives. *BCSJ*, 37(9) :1336–1346, September 1964. ISSN 0009-2673. doi : 10.1246/bcsj.37.1336. URL <http://www.journal.csj.jp/doi/abs/10.1246/bcsj.37.1336>. 26
- [63] Christine L. Forber, Eric C. Kelusky, Nigel J. Bunce, and Michael C. Zerner. Electronic spectra of cis- and trans-azobenzenes : consequences of ortho substitution. *Journal*

- of the American Chemical Society, 107(21) :5884–5890, October 1985. ISSN 0002-7863. doi : 10.1021/ja00307a009. URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja00307a009>. 26, 28
- [64] S. Grebenkin, B. Bol’shakov, and V. M. Syutkin. Study of Molecular Dynamics in Poly(n-alkyl methacrylates) by Light Induced Absorption Anisotropy. *J. Phys. Chem. B*, 118(32) :9800–9807, August 2014. ISSN 1520-6106. doi : 10.1021/jp504276y. URL <https://doi.org/10.1021/jp504276y>. 29
- [65] Yutaka Kawabe and Kento Okoshi. Discrimination of photo-induced isomerization and molecular reorientation processes in azobenzene derivative doped in a polymer. *Opt. Mater. Express, OME*, 8(2) :332–341, February 2018. ISSN 2159-3930. doi : 10.1364/OME.8.000332. URL <https://www.osapublishing.org/ome/abstract.cfm?uri=ome-8-2-332>. 29, 31, 40, 43, 69, II
- [66] D. Apitz, R. P. Bertram, N. Benter, W. Hierarchy, J. W. Andreasen, M. M. Nielsen, P. M. Johansen, and K. Buse. Investigation of chromophore-chromophore interaction by electro-optic measurements, linear dichroism, x-ray scattering, and density-functional calculations. *Phys. Rev. E*, 72(3) :036610, September 2005. doi : 10.1103/PhysRevE.72.036610. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.72.036610>. 30
- [67] Hirohito Umezawa, Matthew Jackson, Olivier Lebel, Jean-Michel Nunzi, and Ribal Georges Sabat. Second-order nonlinear optical properties of mexylaminotriazine-functionalized glass-forming azobenzene derivatives. *Optical Materials*, 60 :258–263, October 2016. ISSN 0925-3467. doi : 10.1016/j.optmat.2016.07.037. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925346716303949>. 31, 69
- [68] Shunsuke Kobayashi, Hiroshi Yokoyama, and Hirotake Kamei. Substituent and solvent effects on electronic absorption spectra and thermal isomerization of push-pull-substituted cis-azobenzenes. *Chemical Physics Letters*, 138(4) :333–338, 1987. ISSN 0009-2614. doi : 10.1016/0009-2614(87)80394-9. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0009261487803949>. 30
- [69] Gavriella Gabor and Ernst Fischer. Spectra and cis-trans isomerism in highly dipolar derivatives of azobenzene. *J. Phys. Chem.*, 75(4) :581–583, 1971. ISSN 0022-3654. doi : 10.1021/j100674a023. URL <http://dx.doi.org/10.1021/j100674a023>.
- [70] Claus D. Eisenbach. Cis-trans isomerization of aromatic azo chromophores, incorporated in the hard segments of poly(ester urethane)s. *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 1(5) :287–292, 1980. ISSN 0173-2803. doi : 10.1002/marc.1980.030010501. URL <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/marc.1980.030010501/abstract>.
- [71] Wallace R. Brode, John H. Gould, and George M. Wyman. The Relation between the Absorption Spectra and the Chemical Constitution of Dyes. XXV. Phototropism and cis-trans Isomerism in Aromatic Azo Compounds1. *J. Am. Chem. Soc.*, 74(18) :4641–4646, September 1952. ISSN 0002-7863. doi : 10.1021/ja01138a059. URL <http://dx.doi.org/10.1021/ja01138a059>. 30
- [72] T. Todorov, L. Nikolova, and N. Tomova. Polarization holography 1 : A new high-efficiency organic material with reversible photoinduced birefringence. *Applied Optics*, 23(23) :4309, December 1984. ISSN 0003-6935, 1539-4522. doi : 10.1364/AO.23.004309. URL <https://www.osapublishing.org/abstract.cfm?URI=ao-23-23-4309>. 31, 69, II
- [73] Z. Sekkat and M. Dumont. Polarization effects in photoisomerization of azo dyes in polymeric films. *Appl. Phys. B*, 53(2) :121–123, August 1991. ISSN 0946-2171, 1432-0649. doi : 10.1007/BF00325543. URL <https://link.springer.com/article/10.1007/BF00325543>.
- [74] Z. Sekkat, D. Morichère, M. Dumont, R. Loucif-Saïbi, and J. A. Delaire. Photoisomerization of azobenzene derivatives in polymeric thin films. *Journal of Applied Physics*, 71(3) :1543–1545, 1992. ISSN 0021-8979. doi : 10.1063/1.351228. URL <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.351228>.

- [75] P. M. Blanchard and G. R. Mitchell. Localized room temperature photo-induced poling of azo-dye-doped polymer films for second-order nonlinear optical phenomena. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 26(3) :500, 1993. ISSN 0022-3727. doi : 10.1088/0022-3727/26/3/026. URL <http://stacks.iop.org/0022-3727/26/i=3/a=026>. 31
- [76] Yuxiao Wang, Oliver Y.-H. Tai, and C. H. Wang. Second-harmonic generation in an optically poled azo-dye/polymer film. *The Journal of Chemical Physics*, 123(16) : 164704, October 2005. ISSN 0021-9606, 1089-7690. doi : 10.1063/1.2087387. URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/123/16/10.1063/1.2087387>. 31, II
- [77] O. Yaroschuk, T. Sergan, J. Lindau, S. N. Lee, J. Kelly, and L.-C. Chien. Light induced structures in liquid crystalline side-chain polymers with azobenzene functional groups. *J. Chem. Phys.*, 114(12) :5330–5337, March 2001. ISSN 0021-9606, 1089-7690. doi : 10.1063/1.1351157. URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/114/12/10.1063/1.1351157>. 31, 32, 40
- [78] Paul M. Blanchard, Andrew Gilbert, and Geoffrey R. Mitchell. Photoinduced protonation of azo dyes in halogenated solvents and polymers. *J. Mater. Chem.*, 3(10) : 1015–1018, January 1993. ISSN 1364-5501. doi : 10.1039/JM9930301015. URL <http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/1993/jm/jm9930301015>. 31, II
- [79] Kenji Kitaoka, Jinhai Si, Tsuneo Mitsuyu, and Kazuyuki Hirao. Optical poling of azo-dye-doped thin films using an ultrashort pulse laser. *Applied Physics Letters*, 75(2) : 157–159, July 1999. ISSN 0003-6951, 1077-3118. doi : 10.1063/1.124304. URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/75/2/10.1063/1.124304>. 40, II
- [80] Takashi Sugihara, Hiroshi Haga, and Sadahiko Yamamoto. Electric field response of second order optical nonlinearity in dye doped poled polymer. *Applied Physics Letters*, 68(2) :144–146, January 1996. ISSN 0003-6951, 1077-3118. doi : 10.1063/1.116128. URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/68/2/10.1063/1.116128>. 31
- [81] Zouheir Sekkat, Jonathan Wood, Yves Geerts, and Wolfgang Knoll. A "Smart" Ultrathin Photochromic Layer. *Langmuir*, 11(8) :2856–2859, August 1995. ISSN 0743-7463. doi : 10.1021/la00008a003. URL <https://doi.org/10.1021/la00008a003>. 31, 32, 33, 68, 69
- [82] Sergey S. Kharintsev, Ksenia L. Shukhina, Alexandr I. Fishman, and Semion K. Saikin. Effect of secondary relaxation transitions on photo-induced anisotropy in glassy azobenzene-functionalized polymers. *J. Mater. Chem. C*, 5(27) :6828–6833, July 2017. ISSN 2050-7534. doi : 10.1039/C7TC01652B. URL <http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2017/tc/c7tc01652b>. 32
- [83] P.-A. Blanche, Ph C. Lemaire, C. Maertens, P. Dubois, and R. Jérôme. Photoinduced birefringence and diffraction efficiency in azo dye doped or grafted polymers : theory versus experiment of the temperature influence. *J. Opt. Soc. Am. B, JOSAB*, 17(5) : 729–740, May 2000. ISSN 1520-8540. doi : 10.1364/JOSAB.17.000729. URL <https://www.osapublishing.org/josab/abstract.cfm?uri=josab-17-5-729>. 32
- [84] Michel Dumont. Optical ordering of dye molecules in dielectric films, for nonlinear optics and telecommunications. In *International Workshop on Optics and Spectroscopy*, April 2000. 32, 68
- [85] Editorial. *Chemical Physics*, 245(1) :vii–ix, July 1999. ISSN 0301-0104. doi : 10.1016/S0301-0104(99)00201-3. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301010499002013>. 32
- [86] Shangyi Fu and Yue Zhao. Orientation of Azobenzene Mesogens in Side-Chain Liquid Crystalline Polymers : Interplay between Effects of Mechanical Stretching, Photoisomerization and Thermal Annealing. *Macromolecules*, 48(15) :5088–5098, August 2015. ISSN 0024-9297. doi : 10.1021/acs.macromol.5b01311. URL <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.5b01311>. 32

- [87] R. Richert. Merocyanine-spiropyran photochemical transformation in polymers probing effects of random matrices. *Macromolecules*, 21(4) :923–929, April 1988. ISSN 0024-9297. doi : 10.1021/ma00182a013. URL <https://doi.org/10.1021/ma00182a013>. 33, 106
- [88] Sally R. Hair, Gregg A. Taylor, and L. Wayne Schultz. An easily implemented flash photolysis experiment for the physical chemistry laboratory : The isomerization of 4-anilino-4'-nitroazobenzene. *J. Chem. Educ.*, 67(8) :709, 1990. ISSN 0021-9584. doi : 10.1021/ed067p709. URL <http://dx.doi.org/10.1021/ed067p709>. 33
- [89] S. Yu. Grebenkin and B. V. Bol'shakov. Rotational Mobility of Guest Molecules in o-Terphenyl below T<sub>g</sub>. *J. Phys. Chem. B*, 110(17) :8582–8586, May 2006. ISSN 1520-6106. doi : 10.1021/jp057487o. URL <https://doi.org/10.1021/jp057487o>. 33, 68, 106, 110
- [90] Ali Dhinojwala, George K. Wong, and John M. Torkelson. Quantitative analysis of rotational dynamics in doped polymers above and below the glass transition temperature : a novel application of second-order nonlinear optics. *Macromolecules*, 25(26) :7395–7397, December 1992. ISSN 0024-9297. doi : 10.1021/ma00052a050. URL <https://doi.org/10.1021/ma00052a050>. 106
- [91] Ali Dhinojwala, George K. Wong, and John M. Torkelson. Rotational reorientation dynamics of nonlinear optical chromophores in rubbery and glassy polymers : .alpha.-relaxation dynamics probed by second harmonic generation and dielectric relaxation. *Macromolecules*, 26(22) :5943–5953, October 1993. ISSN 0024-9297. doi : 10.1021/ma00074a016. URL <https://doi.org/10.1021/ma00074a016>. 34
- [92] Ali Dhinojwala, George K. Wong, and John M. Torkelson. Rotational reorientation dynamics of disperse red 1 in polystyrene : -relaxation dynamics probed by second harmonic generation and dielectric relaxation. *J. Chem. Phys.*, 100(8) :6046–6054, April 1994. ISSN 0021-9606. doi : 10.1063/1.467115. URL <https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.467115>. 33, 34
- [93] P. Rochon, E. Batalla, and A. Natansohn. Optically induced surface gratings on azaromatic polymer films. *Applied Physics Letters*, 66(2) :136–138, January 1995. ISSN 0003-6951, 1077-3118. doi : 10.1063/1.113541. URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/66/2/10.1063/1.113541>. 34
- [94] D. Y. Kim, S. K. Tripathy, Lian Li, and J. Kumar. Laser-induced holographic surface relief gratings on nonlinear optical polymer films. *Appl. Phys. Lett.*, 66(10) :1166–1168, March 1995. ISSN 0003-6951. doi : 10.1063/1.113845. URL <http://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.113845>. 34
- [95] S. Bian, L. Li, J. Kumar, D. Y. Kim, J. Williams, and S. K. Tripathy. Single laser beam-induced surface deformation on azobenzene polymer films. *Appl. Phys. Lett.*, 73(13) :1817–1819, September 1998. ISSN 0003-6951. doi : 10.1063/1.122292. URL <http://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.122292>. 34
- [96] X. L. Jiang, L. Li, J. Kumar, D. Y. Kim, and S. K. Tripathy. Unusual polarization dependent optical erasure of surface relief gratings on azobenzene polymer films. *Appl. Phys. Lett.*, 72(20) :2502–2504, May 1998. ISSN 0003-6951. doi : 10.1063/1.121400. URL <http://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.121400>. 34
- [97] Christopher J. Barrett, Almeria L. Natansohn, and Paul L. Rochon. Mechanism of Optically Inscribed High-Efficiency Diffraction Gratings in Azo Polymer Films. *J. Phys. Chem.*, 100(21) :8836–8842, January 1996. ISSN 0022-3654. doi : 10.1021/jp953300p. URL <https://doi.org/10.1021/jp953300p>. 35, 158
- [98] Christopher J. Barrett, Paul L. Rochon, and Almeria L. Natansohn. Model of laser-driven mass transport in thin films of dye-functionalized polymers. *J. Chem. Phys.*, 109(4) :1505–1516, July 1998. ISSN 0021-9606. doi : 10.1063/1.476701. URL <https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.476701>. 35
- [99] Philippe Lefin, Céline Fiorini, and Jean-Michel Nunzi. Anisotropy of the photo-induced

- translation diffusion of azobenzene dyes in polymer matrices. *Pure Appl. Opt.*, 7(1) : 71–82, January 1998. ISSN 0963-9659. doi : 10.1088/0963-9659/7/1/011. URL <https://doi.org/10.1088/0963-9659/7/1/011>. 35
- [100] Jayant Kumar, Lian Li, Xin Li Jiang, Dong-Yu Kim, Taek Seung Lee, and Sukant Tripathy. Gradient force : The mechanism for surface relief grating formation in azobenzene functionalized polymers. *Applied Physics Letters*, 72(17) :2096–2098, April 1998. ISSN 0003-6951, 1077-3118. doi : 10.1063/1.121287. URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/72/17/10.1063/1.121287>. 35, 158
- [101] B. Bellini, J. Ackermann, H. Klein, Ch Grave, Ph Dumas, and V. Safarov. Light-induced molecular motion of azobenzene-containing molecules : a random-walk model. *J. Phys. : Condens. Matter*, 18(33) :S1817–S1835, August 2006. ISSN 0953-8984. doi : 10.1088/0953-8984/18/33/S04. URL <https://doi.org/10.1088/0953-8984/18/33/S04>. 35, 158
- [102] K. Sumaru, T. Yamanaka, T. Fukuda, and H. Matsuda. Photoinduced surface relief gratings on azopolymer films : Analysis by a fluid mechanics model. *Appl. Phys. Lett.*, 75(13) :1878–1880, September 1999. ISSN 0003-6951. doi : 10.1063/1.124858. URL <https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.124858>. 35
- [103] O. Henneberg, Th. Geue, M. Saphiannikova, U. Pietsch, P. Rochon, and A. Natansohn. Formation and dynamics of polymer surface relief gratings. *Applied Surface Science*, 182(3) :272–279, October 2001. ISSN 0169-4332. doi : 10.1016/S0169-4332(01)00444-5. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433201004445>. 35
- [104] Luca Sorelli, Filippo Fabbri, Jessy Frech-Baronet, Anh-Duc Vu, Mario Fafard, Thierry Gacoin, Khalid Lahlil, Lucio Martinelli, Yves Lassailly, and Jacques Peretti. A closer look at the light-induced changes in the mechanical properties of azobenzene-containing polymers by statistical nanoindentation. *Journal of Materials Chemistry C*, 3(42) : 11055–11065, 2015. doi : 10.1039/C5TC01917F. URL <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2015/tc/c5tc01917f>. 35, 148, 158
- [105] Jaana Vapaavuori, Audrey Laventure, C. Geraldine Bazuin, Olivier Lebel, and Christian Pellerin. Submolecular Plasticization Induced by Photons in Azobenzene Materials. *J. Am. Chem. Soc.*, 137(42) :13510–13517, October 2015. ISSN 0002-7863. doi : 10.1021/jacs.5b06611. URL <http://dx.doi.org/10.1021/jacs.5b06611>. 35
- [106] Jaana Vapaavuori, Zahid Mahimwalla, Richard R. Chromik, Matti Kaivola, Arri Priimagi, and Christopher J. Barrett. Nanoindentation study of light-induced softening of supramolecular and covalently functionalized azo polymers. *J. Mater. Chem. C*, 1(16) :2806–2810, March 2013. ISSN 2050-7534. doi : 10.1039/C3TC30246F. URL <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2013/tc/c3tc30246f>. 35, 158
- [107] Toemsak Srihirin, Alexander Laschitsch, Dieter Neher, and Diethelm Johannsmann. Light-induced softening of azobenzene dye-doped polymer films probed with quartz crystal resonators. *Appl. Phys. Lett.*, 77(7) :963–965, August 2000. ISSN 0003-6951. doi : 10.1063/1.1288809. URL <https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.1288809>. 35, 158
- [108] N. Mechau, M. Saphiannikova, and D. Neher. Molecular tracer diffusion in thin azobenzene polymer layers. *Appl. Phys. Lett.*, 89(25) :251902, December 2006. ISSN 0003-6951. doi : 10.1063/1.2405853. URL <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.2405853>. 35, 158
- [109] A. Richter, M. Nowicki, and B. Wolf. A Nanoindentation Study of Photo-Induced Changes in Polymers Containing Azobenzene. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 483(1) :49–61, April 2008. ISSN 1542-1406. doi : 10.1080/15421400801898108. URL <https://doi.org/10.1080/15421400801898108>. 36, 158
- [110] Robert Kirby, Ribal Georges Sabat, Jean-Michel Nunzi, and Olivier Lebel. Disperse and disordered : a mexylaminotriazine-substituted azobenzene derivative with superior

- glass and surface relief grating formation. *J. Mater. Chem. C*, 2(5) :841–847, 2014. ISSN 2050-7526, 2050-7534. doi : 10.1039/C3TC32034K. URL <http://xlink.rsc.org/?DOI=C3TC32034K>. 36, 37, 83
- [111] V. Teboul, M. Saiddine, and J.-M. Nunzi. Isomerization-Induced Dynamic Heterogeneity in a Glass Former below and above  $\{T\}_{g}$ . *Phys. Rev. Lett.*, 103(26) :265701, 2009. doi : 10.1103/PhysRevLett.103.265701. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.103.265701>. 36, 129, 148, 149, 150
- [112] V. Teboul, M. Saiddine, J.-M. Nunzi, and J.-B. Accary. An isomerization-induced cage-breaking process in a molecular glass former below  $T_g$ . *The Journal of Chemical Physics*, 134(11) :114517, March 2011. ISSN 0021-9606. doi : 10.1063/1.3563548. URL <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.3563548>.
- [113] V. Teboul, J.-B. Accary, and M. Chrysos. Isomerization of azobenzene and the enhancement of dynamic heterogeneities in molecular glass formers. *Phys. Rev. E*, 87(3) :032309, March 2013. doi : 10.1103/PhysRevE.87.032309. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.87.032309>. 148
- [114] V. Teboul and J. B. Accary. Induced cooperative motions in a medium driven at the nanoscale : Searching for an optimum excitation period. *Phys. Rev. E*, 89(1) :012303, January 2014. doi : 10.1103/PhysRevE.89.012303. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.89.012303>. 36, 150
- [115] Ludovic Berthier, Daniele Coslovich, Andrea Ninarello, and Misaki Ozawa. Equilibrium Sampling of Hard Spheres up to the Jamming Density and Beyond. *Phys. Rev. Lett.*, 116(23) :238002, June 2016. doi : 10.1103/PhysRevLett.116.238002. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.116.238002>. 36, 150
- [116] William M. Pearlman and C. K. Banks. Substituted Chlorodiamino-s-triazines1. *J. Am. Chem. Soc.*, 70(11) :3726–3728, November 1948. ISSN 0002-7863. doi : 10.1021/ja01191a053. URL <https://doi.org/10.1021/ja01191a053>. 37
- [117] Jack T. Thurston, James R. Dudley, Donald W. Kaiser, Ingenuin Hechenbleikner, Frederic C. Schaefer, and Dagfrid Holm-Hansen. Cyanuric Chloride Derivatives. I. Aminochloro-s-triazines. *J. Am. Chem. Soc.*, 73(7) :2981–2983, July 1951. ISSN 0002-7863. doi : 10.1021/ja01151a001. URL <https://doi.org/10.1021/ja01151a001>.
- [118] James R. Dudley, Jack T. Thurston, Frederic C. Schaefer, Dagfrid Holm-Hansen, Clarence J. Hull, and Pierrepont Adams. Cyanuric Chloride Derivatives. III. Alkoxy-s-triazines. *J. Am. Chem. Soc.*, 73(7) :2986–2990, July 1951. ISSN 0002-7863. doi : 10.1021/ja01151a003. URL <https://doi.org/10.1021/ja01151a003>. 37
- [119] Olivier Lebel, Thierry Maris, Marie-Ève Perron, Eric Demers, and James D. Wuest. The Dark Side of Crystal Engineering : Creating Glasses from Small Symmetric Molecules that Form Multiple Hydrogen Bonds. *J. Am. Chem. Soc.*, 128(32) :10372–10373, August 2006. ISSN 0002-7863. doi : 10.1021/ja063353s. URL <https://doi.org/10.1021/ja063353s>. 37, 83
- [120] Audrey Laventure, Armand Soldera, Christian Pellerin, and Olivier Lebel. Heads vs. tails : a double-sided study of the influence of substituents on the glass-forming ability and stability of aminotriazine molecular glasses. *New J. Chem.*, 37(12) :3881–3889, November 2013. ISSN 1369-9261. doi : 10.1039/C3NJ00709J. URL <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2013/nj/c3nj00709j>.
- [121] James D. Wuest and Olivier Lebel. Anarchy in the solid state : structural dependence on glass-forming ability in triazine-based molecular glasses. *Tetrahedron*, 65(36) :7393–7402, September 2009. ISSN 0040-4020. doi : 10.1016/j.tet.2009.07.026. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040402009010618>. 37, 87
- [122] Audrey Laventure, Guillaume De Grandpré, Armand Soldera, Olivier Lebel, and Christian Pellerin. Unraveling the interplay between hydrogen bonding and rotational energy barrier to fine-tune the properties of triazine molecular glasses. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18(3) :1681–1692, January 2016. ISSN 1463-9084. doi : 10.1039/C5CP06630A.

- URL <http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2016/cp/c5cp06630a>. 37
- [123] Othmane R. Bennani, Tayel A. Al-Hujran, Jean-Michel Nunzi, Ribal Georges Sabat, and Olivier Lebel. Surface relief grating growth in thin films of mexylaminotriazine-functionalized glass-forming azobenzene derivatives. *New J. Chem.*, 39(12) :9162–9170, November 2015. ISSN 1369-9261. doi : 10.1039/C5NJ01299F. URL <http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2015/nj/c5nj01299f>. 37, 85
- [124] D. Saharov, A. Ozols, V. Kokars, V. Kampars, G. Mezinskis, A. Maleckis, A. Pludons, and M. Jansone. Relaxation effect of stilbene azobenzene derivatives on their holographic properties. *J. Phys. : Conf. Ser.*, 93(1) :012029, 2007. ISSN 1742-6596. doi : 10.1088/1742-6596/93/1/012029. URL <http://stacks.iop.org/1742-6596/93/i=1/a=012029>. 37
- [125] Elmars Zarins, Andrejs Tokmakovs, Zane Kalnina, Valdis Kokars, Martins Rutkis, Andris Ozols, Peteris Augustovs, Kristine Lazdovica, and Valdis Kampars. Thermal, glass-forming, nonlinear optical and holographic properties of "push-pull" type azochromophores with triphenyl moieties containing isophorene and pyranilidene fragments. volume 8622, pages 86221H–86221H–12, 2013. doi : 10.1117/12.2003085. URL <http://dx.doi.org/10.1117/12.2003085>.
- [126] Roland Walker, Hubert Audorff, Lothar Kador, and Hans-Werner Schmidt. Synthesis and Structure-Property Relations of a Series of Photochromic Molecular Glasses for Controlled and Efficient Formation of Surface Relief Nanostructures. *Adv. Funct. Mater.*, 19(16) :2630–2638, August 2009. ISSN 1616-301X. doi : 10.1002/adfm.200900140.
- [127] M. J. Kim, E. M. Seo, D. Vak, and D. Y. Kim. Photodynamic properties of azobenzene molecular films with triphenylamines. *Chem. Mat.*, 15(21) :4021–4027, October 2003. ISSN 0897-4756. doi : 10.1021/cm034207d.
- [128] C. M. Chun, M. J. Kim, D. Vak, and D. Y. Kim. A novel azobenzene-based amorphous molecular material with a spiro linked bifluorene. *J. Mater. Chem.*, 13(12) :2904–2909, 2003. ISSN 0959-9428. doi : 10.1039/b309363h. 37
- [129] Grzegorz Blotny. Recent applications of 2,4,6-trichloro-1,3,5-triazine and its derivatives in organic synthesis. *Tetrahedron*, 62(41) :9507–9522, October 2006. ISSN 0040-4020. doi : 10.1016/j.tet.2006.07.039. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040402006011513>. 37
- [130] Audrey Laventure, Jérémie Bourotte, Jaana Vapaavuori, Lucas Karperien, Ribal Georges Sabat, Olivier Lebel, and Christian Pellerin. Photoactive/Passive Molecular Glass Blends : An Efficient Strategy to Optimize Azomaterials for Surface Relief Grating Inscription. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 9(1) :798–808, January 2017. ISSN 1944-8244. doi : 10.1021/acsami.6b11849. URL <http://dx.doi.org/10.1021/acsami.6b11849>. 38
- [131] Zouheir Sekkat, Jonathan Wood, and Wolfgang Knoll. Reorientation Mechanism of Azobenzenes within the Trans  $\rightarrow$  Cis Photoisomerization. *J. Phys. Chem.*, 99(47) :17226–17234, November 1995. ISSN 0022-3654. doi : 10.1021/j100047a029. URL <http://dx.doi.org/10.1021/j100047a029>. 40
- [132] J. C. Manificier, J. Gasiot, and J. P. Fillard. A simple method for the determination of the optical constants  $n$ ,  $k$  and the thickness of a weakly absorbing thin film. *J. Phys. E : Sci. Instrum.*, 9(11) :1002–1004, November 1976. ISSN 0022-3735. doi : 10.1088/0022-3735/9/11/032. URL <https://doi.org/10.1088/0022-3735/9/11/032>. 42, XIV
- [133] Kirill A. Kolmakov. An efficient, "green" approach to aryl amination of cyanuric chloride using acetic acid as solvent. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 45(2) :533–539, 2008. ISSN 1943-5193. doi : 10.1002/jhet.5570450236. URL <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/jhet.5570450236>. 83
- [134] André Plante, Damien Mauran, Simão P. Carvalho, J. Y. S. Danny Pagé, Christian Pellerin, and Olivier Lebel.  $T_g$  and Rheological Properties of Triazine-Based Molecu-

- lar Glasses : Incriminating Evidence Against Hydrogen Bonds. *The Journal of Physical Chemistry B*, 113(45) :14884–14891, November 2009. ISSN 1520-6106, 1520-5207. doi : 10.1021/jp905268a. URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp905268a>. 86
- [135] *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 96th Edition*. June 2015. URL <https://www.crcpress.com/CRC-Handbook-of-Chemistry-and-Physics-96th-Edition/Haynes/p/book/9781482260977>. 86
- [136] Marcus T. Cicerone and M. D. Ediger. Relaxation of spatially heterogeneous dynamic domains in supercooled ortho-terphenyl. *J. Chem. Phys.*, 103(13) :5684–5692, October 1995. ISSN 0021-9606. doi : 10.1063/1.470551. URL <https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.470551>. 110
- [137] Laura A. Deschenes and David A. Vanden Bout. Heterogeneous Dynamics and Domains in Supercooled o-Terphenyl : A Single Molecule Study. *J. Phys. Chem. B*, 106(44) : 11438–11445, November 2002. ISSN 1520-6106. doi : 10.1021/jp025843m. URL <https://doi.org/10.1021/jp025843m>. 110
- [138] Gilles Tarjus and Daniel Kivelson. Breakdown of the Stokes–Einstein relation in supercooled liquids. *J. Chem. Phys.*, 103(8) :3071–3073, August 1995. ISSN 0021-9606. doi : 10.1063/1.470495. URL <https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.470495>. 110
- [139] L. Andreozzi, M. Bagnoli, M. Faetti, and M. Giordano. Rotational probe relaxation and scaling in fragile glass formers. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 303(2) :262–269, May 2002. ISSN 0022-3093. doi : 10.1016/S0022-3093(02)00919-5. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022309302009195>. 110, 111
- [140] Laura Andreozzi, Martina Bagnoli, Massimo Faetti, and Marco Giordano. On the Influence of the Backbone Conformations of a Side Chain Liquid Crystal Polymer on the Fast Rotational Dynamics of a Probe Molecule. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 372(1) :1–15, January 2002. ISSN 1542-1406. doi : 10.1080/10587250127594. URL <https://doi.org/10.1080/10587250127594>.
- [141] L. Andreozzi, A. DiSchino, M. Giordano, and D. Leporini. Evidence of a fractional Debye-Stokes-Einstein law in supercooled o-terphenyl. *EUROPHYSICS LETTERS*, pages 669–674, 1997. 110, 111
- [142] Jing Yong Ye, Toshiaki Hattori, Hiroki Nakatsuka, Yoshihiro Maruyama, and Mitsuru Ishikawa. Microscopic dynamics of the glass transition investigated by time-resolved fluorescence measurements of doped chromophores. *Phys. Rev. B*, 56(9) :5286–5296, September 1997. doi : 10.1103/PhysRevB.56.5286. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.56.5286>.
- [143] Mario Nicodemi and Antonio Coniglio. Macroscopic glassy relaxations and microscopic motions in a frustrated lattice gas. *Phys. Rev. E*, 57(1) :R39–R42, January 1998. doi : 10.1103/PhysRevE.57.R39. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.57.R39>. 110
- [144] H. Frölich. *Theory of Dielectrics : Dielectric Constant and Dielectric Loss*. Clarendon Press, 1949. Google-Books-ID : Z9EgAAAAMAAJ. 116
- [145] Ranko Richert, editor. *Nonlinear Dielectric Spectroscopy*. Advances in Dielectrics. Springer International Publishing, 2018. ISBN 978-3-319-77573-9. URL <https://www.springer.com/gp/book/9783319775739>. 116
- [146] F. Stickel, E. W. Fischer, and R. Richert. Dynamics of glass-forming liquids. II. Detailed comparison of dielectric relaxation, dc-conductivity, and viscosity data. *J. Chem. Phys.*, 104(5) :2043–2055, February 1996. ISSN 0021-9606. doi : 10.1063/1.470961. URL <https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.470961>. 117
- [147] S. Havriliak and S. Negami. A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers. *Polymer*, 8 :161–210, January 1967. ISSN 0032-3861. doi : 10.1016/0032-3861(67)90021-3. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0032386167900213>. 118

- [148] J. T. Kindt and C. A. Schmuttenmaer. Far-Infrared Dielectric Properties of Polar Liquids Probed by Femtosecond Terahertz Pulse Spectroscopy. *J. Phys. Chem.*, 100(24) :10373–10379, January 1996. ISSN 0022-3654. doi : 10.1021/jp960141g. URL <https://doi.org/10.1021/jp960141g>.
- [149] Daniel C. Elton. The origin of the Debye relaxation in liquid water and fitting the high frequency excess response. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 19(28) :18739–18749, July 2017. ISSN 1463-9084. doi : 10.1039/C7CP02884A. URL <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2017/cp/c7cp02884a>. 118
- [150] F. Alvarez, A. Alegria, and J. Colmenero. Relationship between the time-domain Kohlrausch-Williams-Watts and frequency-domain Havriliak-Negami relaxation functions. *Phys. Rev. B*, 44(14) :7306–7312, October 1991. doi : 10.1103/PhysRevB.44.7306. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.44.7306>. 118, 119
- [151] Yuri P. Kalmykov, William T. Coffey, Derrick S. F. Crothers, and Sergey V. Titov. Microscopic models for dielectric relaxation in disordered systems. *Phys. Rev. E*, 70(4) :041103, October 2004. doi : 10.1103/PhysRevE.70.041103. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.70.041103>. 119
- [152] John G. Kirkwood. The Dielectric Polarization of Polar Liquids. *J. Chem. Phys.*, 7(10) :911–919, October 1939. ISSN 0021-9606. doi : 10.1063/1.1750343. URL <https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1750343>. 119
- [153] Xin Li, Zeming Chen, Zijing Li, Yanqin Gao, Wenkang Tu, Xiangqian Li, Yaqi Zhang, Ying Dan Liu, and Li-Min Wang. Comparative study of dynamics in glass forming mixtures of Debye-type N-ethylacetamide with water, alcohol, and amine. *J. Chem. Phys.*, 141(10) :104506, September 2014. ISSN 0021-9606. doi : 10.1063/1.4895066. URL <https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4895066>. 119
- [154] Hongwei Zhou, Changguo Xue, Philipp Weis, Yasuhito Suzuki, Shilin Huang, Kaloian Koynov, Günter K. Auernhammer, Rüdiger Berger, Hans-Jürgen Butt, and Si Wu. Photoswitching of glass transition temperatures of azobenzene-containing polymers induces reversible solid-to-liquid transitions. *Nature Chemistry*, 9(2) :145–151, February 2017. ISSN 1755-4349. doi : 10.1038/nchem.2625. URL <https://www.nature.com/articles/nchem.2625>. 129, 148, 151
- [155] RJ Sengwa, VI Khatri, and SO Sankhla. Static dielectric constant, excess dielectric properties, and Kirkwood correlation factor of water–amides and water–amines binary mixtures. *Proc. Indian Nat. Sci. Acad.*, page 67, 2008. 134
- [156] R. J. Sengwa, Vinita Khatri, and Sonu Sankhla. Static Dielectric Constants and Kirkwood Correlation Factor of the Binary Mixtures of N-Methylformamide with Formamide, N,N-Dimethylformamide and N,N-Dimethylacetamide. *J Solution Chem*, 38(6) :763–769, June 2009. ISSN 1572-8927. doi : 10.1007/s10953-009-9408-1. URL <https://doi.org/10.1007/s10953-009-9408-1>.
- [157] Chao Zhang, Jürg Hutter, and Michiel Sprik. Computing the Kirkwood g-Factor by Combining Constant Maxwell Electric Field and Electric Displacement Simulations : Application to the Dielectric Constant of Liquid Water. *J. Phys. Chem. Lett.*, 7(14) :2696–2701, July 2016. doi : 10.1021/acs.jpcllett.6b01127. URL <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.6b01127>. 134
- [158] Marc Descamps, Natália T. Correia, Patrick Derollez, Florence Danede, and Frédéric Capet. Plastic and Glassy Crystal States of Caffeine. *J. Phys. Chem. B*, 109(33) :16092–16098, August 2005. ISSN 1520-6106. doi : 10.1021/jp040494c. URL <https://doi.org/10.1021/jp040494c>. 134
- [159] C. Crauste-Thibierge, C. Brun, F. Ladieu, D. L’Hôte, G. Biroli, and J-P. Bouchaud. Evidence of Growing Spatial Correlations at the Glass Transition from Nonlinear Response Experiments. *Phys. Rev. Lett.*, 104(16) :165703, April 2010. doi : 10.1103/PhysRevLett.104.165703. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.104.165703>. 142

- [160] D. L'Hôte, R. Tourbot, F. Ladieu, and P. Gadige. Control parameter for the glass transition of glycerol evidenced by the static-field-induced nonlinear response. *Phys. Rev. B*, 90(10) :104202, September 2014. doi : 10.1103/PhysRevB.90.104202. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.90.104202>. 147
- [161] Philipp Weis, Wei Tian, and Si Wu. Photoinduced Liquefaction of Azobenzene-Containing Polymers. *Chemistry – A European Journal*, 24(25) :6494–6505, 2018. ISSN 1521-3765. doi : 10.1002/chem.201704162. URL <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/chem.201704162>. 148, 149
- [162] S. Yu Grebenkin and B. V Bol'shakov. Cage effects upon light irradiation on azo compounds : cis→trans isomerization in polymethyl methacrylate. *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 122(3) :205–209, March 1999. ISSN 1010-6030. doi : 10.1016/S1010-6030(99)00022-2. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1010603099000222>. 150
- [163] D. S. Chemla. *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*. Elsevier, December 2012. ISBN 978-0-323-14815-3. Google-Books-ID : Zqfsin2Yy5cC. XIII

**Titre :** Manipulation optique de molécules pour l'étude de la transition vitreuse

**Mots clés :** Transition vitreuse, azobenzène, spectroscopie diélectrique, clouage aléatoire

**Résumé :** Nous avons cherché dans cette thèse à caractériser la phase vitreuse formée par des molécules organiques. Pour cela, nous y avons dilué des molécules sur lesquelles on a greffé un fragment d'azobenzène, de façon à pouvoir les orienter sélectivement en les illuminant. On souhaite ainsi s'approcher de la procédure de clouage aléatoire, qui permet en théorie et par simulations de caractériser d'une manière nouvelle la phase vitreuse "idéale", stable thermodynamiquement, qui se formerait pendant la transition vitreuse.

On caractérise en temps réel les effets de l'illumination sur ces molécules modifiées (isomérisations cis-trans, orientation) par spectroscopie d'absorption UV polarisée. On mesure l'impact de l'illumination sur la transition vitreuse de leur matrice par spectroscopie diélectrique. Nous avons observé une accélération de la dynamique pendant illumination (diminution du temps de relaxation  $\alpha$ ). Celle-ci n'est pas due à l'orientation de l'azobenzène mais aux autres effets de

l'illumination : les isomérisations cycliques cis-trans, et la présence d'isomères cis. Au total, la viscosité du verre est divisée par presque 50 en dessous de  $T_g$ , ce qui représente une augmentation de la température effective de l'échantillon de plus de 6K, alors que le chauffage réel dû à l'illumination est inférieur à 100 mK. Derrière ces deux effets majoritaires, nous avons repéré que plus l'orientation est grande, plus  $\tau_\alpha$  est grand, toute chose égale par ailleurs. Cette influence de l'orientation semble être très forte car nos fractions orientées sont faibles. En suivant les prédictions de la théorie RFOT, on trouve que la transition vitreuse idéale aurait lieu pour une concentration en molécules orientées entre 0,5 et 2% à  $T_g$ . Les expériences de random pinning sur des verres moléculaires semblent donc bien réalisables avec l'azobenzène. On jette dans cette thèse les bases d'une nouvelle voie expérimentale qui nous semble prometteuse pour l'étude de la transition vitreuse.

**Title :** Optical manipulation of molecules for the study of glass transition

**Keywords :** Glass transition, azobenzene, dielectric spectroscopy, random pinning

**Abstract :** In this thesis we have sought to characterize the glassy phase formed by organic molecules. To do this, we diluted molecules on which we grafted an azobenzene fragment, so that we could selectively orient them by illuminating them. In this way, we wish to approach the random pinning procedure, which makes it possible in theory and by simulations to characterize in a new way the "ideal" thermodynamically stable glass phase that would be formed during the glass transition. The effects of illumination on these modified molecules (cis-trans isomerizations, orientation) are characterized in real time by polarized UV absorption spectroscopy. The impact of illumination on the glass transition of the matrix is measured by dielectric spectroscopy. We observed an acceleration of the dynamics during illumination (decrease of the  $\alpha$  relaxation time). This is not due to the orientation of azobenzene but to other effects

of illumination : cyclic cis-trans isomerizations, and the presence of cis isomers. In total, the viscosity of the glass is divided by almost 50 below  $T_g$ , which represents an increase in the effective temperature of the sample of more than 6K, while the actual heating due to illumination is less than 100 mK. Behind these two majority effects, we have identified that the greater the orientation, the greater the  $\tau_\alpha$ , all other things being equal. This influence of orientation seems to be very strong because our oriented fractions are small. Following the predictions of the RFOT theory, we find that the ideal glass transition would occur for a concentration of oriented molecules between 0.5 and 2% at  $T_g$ . Therefore random pinning experiments on molecular glasses seem to be feasible using azobenzene. In this thesis, we are laying the foundations for a new experimental approach that seems promising to us for the study of glass transition.

