



HAL
open science

Étude spectroscopique de matériaux hybrides photo-commutables et caractérisation d'auto-assemblages à propriétés exaltées de nanobâtonnets d'or par microscopie électronique

Céline Jégat

► **To cite this version:**

Céline Jégat. Étude spectroscopique de matériaux hybrides photo-commutables et caractérisation d'auto-assemblages à propriétés exaltées de nanobâtonnets d'or par microscopie électronique. Matériaux. Université Paris-Saclay, 2022. Français. NNT : 2022UPASF043 . tel-03814173

HAL Id: tel-03814173

<https://theses.hal.science/tel-03814173>

Submitted on 13 Oct 2022

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.

Étude spectroscopique de matériaux
hybrides photo-commutables et
caractérisation d'auto-assemblages à
propriétés exaltées de nanobâtonnets d'or
par microscopie électronique
*Spectroscopic study of photo-switchable hybrid materials
and characterization of self-assembled gold nanorods with
enhanced properties by electronic microscopy*

Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay

École doctorale n° 571, sciences chimiques : molécules, matériaux,
instrumentation et biosystèmes (2MIB)
Spécialité de doctorat : Chimie
Graduate School : Chimie, Référent : ENS Paris-Saclay

Thèse préparée au laboratoire de Photophysique et Photochimie
Supramoléculaires et Macromoléculaires,
ENS Paris-Saclay, Université Paris-Saclay, CNRS,
sous la direction de Keitaro Nakatani, Professeur des universités,
et le co-encadrement de Guillaume Laurent, Chargé de recherche CNRS

Thèse soutenue à Paris-Saclay, le 13 juillet 2022, par

Céline JÉGAT

Composition du jury

Céline Fiorini-Debuisschert Cadre scientifique des EPIC, CEA Saclay	Présidente
Christophe Coudret Directeur de recherche, Université de Toulouse III Paul Sabatier	Rapporteur
Eléna Ishow Professeure des universités, Université de Nantes	Rapporteuse
Aude Bouchet Maîtresse de conférence, Université de Lille	Examinatrice
Keitaro Nakatani Professeur des universités, Université Paris-Saclay	Directeur de thèse

Alors quoi ?
Ne t'arrête pas par inquiétude
C'est inutile
Lâche prise
Même s'il n'y a pas encore de réponse
Tu peux commencer le combat
Alors quoi ?

So what, BTS

À ma famille,
biologique, par alliance et amicale

Remerciements

Je tiens en premier lieu à remercier les membres du jury pour avoir accepté d'évaluer ce travail de thèse : la Pr. Eléna Ishow et le Dr. Christophe Coudret en tant que rapporteur-es, ainsi que la Dr. Céline Fiorini et la Dr. Aude Bouchet en tant qu'examinatrices. Ma gratitude va également à Olivier Soppera qui a tenu son rôle de comité de suivi de thèse avec application et enthousiasme.

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du laboratoire de Photophysique et Photochimie Supramoléculaires et Macromoléculaires (PPSM) sous la co-tutelle de l'ENS Paris-Saclay et du CNRS, dirigé par le Pr. Fabien Miomandre que je remercie pour son accueil.

Je porte bien entendu une profonde gratitude à mes deux directeurs de thèse, le Pr. Keitaro Nakatani et le Dr. Guillaume Laurent. Dans la continuité de nos travaux et échanges durant mes stages de L3 (2015) et de M1 (2016), le lien n'a jamais été rompu et vous m'avez fait confiance pour ce projet de thèse. Votre encadrement a porté bien au delà de celle-ci, à travers des discussions scientifiques de qualité, les nombreuses collaborations toujours scientifiquement et humainement enrichissantes, des propositions d'organisation et de participation à des séminaires, une liberté d'emploi du temps pour me permettre de diversifier mes activités (enseignement, site web du laboratoire) et de m'engager (conseil scientifique, association des doctorant-es, cellule STOP-HS). Je pense que toute personne s'engageant dans une thèse aspire à combiner aspect scientifique et humain, et c'est ce que vous proposez aux personnes que vous encadrez. Un grand merci pour cela. Votre soutien au jour le jour est très précieux, notamment celui que vous m'avez apporté durant mon burn out. J'espère avoir pu vous rendre au moins la moitié de ce que vous m'avez apporté, non seulement scientifiquement via le travail réalisé et les communications associées (séminaires, articles, manuscrit), mais aussi humainement.

Un grand merci à mes incroyables collaborateurs. Yu, Anne et Nicolò pour les synthèses de diaryléthènes et les discussions allant avec. Michel et Lucas pour l'absorption transitoire ("les voies de l'absorption transitoire sont impénétrables"). Miyasaka-sensei, Sotome-san, Wada-san, Nagasaka-san, Koga-san et Eléna pour ce séjour si marquant au Japon. Nordin, Jean, Sarah et Stéphanie pour les discussions autour de la lithographie. Olivier, Laurent et les autres doctorant-es de l'IS2M, avec qui j'ai tout autant travaillé que fait la fête. Ludovic pour sa douceur, sa précision et son aide pour les calculs lors du premier confinement.

Une mention toute spéciale à Mélik et Arthur qui se sont investis dans le projet avec un entrain et une curiosité dont rêve tou-te encadrant-e. Cela a été un réel plaisir de vous encadrer ! Je n'oublie pas non plus Inès et Nina, dernières arrivées mais tout autant motivées.

Un projet de thèse implique tout naturellement d'autres personnes du laboratoire, dont je remercie l'ensemble des membres pour les interactions que nous avons eues tout au long de ce doctorat (et de ces stages). Vous me supportez pour la majorité d'entre vous depuis 2015... Merci en particulier à Rémi pour son enthousiasme (et les barbecues d'été), Arnaud pour sa patience (désolée pour les pointes AFM cassées), Clémence et Élise pour leur gentillesse, Gilles pour sa confiance concernant le site web et Jacky pour son humour et sa tendresse (vive la Bretagne). Une mention pleine d'amour à Yuichi, Luca et

Patrick, nos aprem / soirées apéro resteront dans ma mémoire ; à Ayedah, Lou, Leïla et Justine qui m'ont fait comprendre ce qu'était la sororité ; à Nicolas pour le soutien indéfectible, la relecture précise de l'entièreté de ma thèse et bien plus encore.

Ma gratitude va également aux membres de la partie enseignante, notamment Cécile pour m'avoir confié une mission d'enseignement pendant trois ans, Jonathan pour le soutien inébranlable durant l'agrégation, Laure-Lise pour m'avoir laissée prendre en main certains cours de l'agrégation de physique, Arnaud pour s'être lancé dans le projet des tutorats de chimie avec moi, Clément et Simon pour leur efficacité et leur gentillesse. Une pensée pour Nathalie, Yann (meilleur binôme d'agreg), Mathilde, Meije, Jean-Baptiste, Corentin, Gabriel et Elodie (meilleure fillotte).

Cette thèse s'est déroulée au laboratoire PPSM mais également au sein de l'ENS. Je remercie très chaleureusement les membres de la présidence de l'école pour les riches interactions que nous avons eues, en particulier Claire pour les sessions flashdoc, Caroline pour l'enquête bien-être, Philippe pour les extensions de contrats doctoraux et François pour les conseils de carrière ; les membres du service communication pour leur joie et leur humour ; Claire pour l'implication au sein de la mission égalité ; Véronique (Marsac) et Véronique (Raoult) pour les échanges toujours agréables ; Frédérique pour le soutien total concernant ADEPS ; Roland pour les pauses cafés pleines de rires.

Un énorme merci à David, Emilie et Coline pour m'avoir aidée à créer ADEPS ; à Giann-Karlo, Florian et Véronique pour nous avoir rejoint-es ; à Louis, Sofiane et Antoine pour en prendre la relève. Et bien entendu à tous les membres de l'association, en particulier Sofiane, Xiaofei, Shiho, Magin, Marie-Charlotte, Fabricio, Alix, Daniel, Alan et Gautier pour les afterworks et les repas au soleil.

Un élan d'amour envers les salsero et salsera de l'ENS. C'est toujours un plaisir de vous retrouver en soirées latines. Merci pour la confiance que vous avez accordée au dragon pour la réalisation des chorégraphies. Un bisou à mes fabuleux partenaires Léo, Louis et Pilou.

Une mention pleine de souvenirs festifs et joyeux à Nicolas (meilleur président BDE), Thomas (meilleur binôme de mini-leçons), Enzo, Alexandre, Xavier, Rémi, Gaëtan, Cyril (le danseur) et Cyril (meilleur président BDS). À Minh et Tim pour les parties de badminton.

Comment oublier mes ami-es non lié-es à l'ENS ? Axel et Marion, Mostafa, Arnaud et Aurélie, Thomas, Andréane et François, Clément, Martin, Christian, Sophie, Pierre, Tim et Giulia ; merci de m'avoir accueillie dans cette chaleureuse famille des bégien-nes. Jeff pour les heures passées sur les Olympiades de chimie. Gaby et Tim pour la cuisine et les matchs de rugby. Tsuyoshi, Yumi et Kotona, les plus adorables japonais-es parisien-nes. Corentin et Alexandre pour être restés à mes côtés depuis la Bretagne. Pierre pour les Sherlock.

Un grand merci à ma belle-famille pour leur soutien. Maxime, je te mets dedans, tu es mon cousin sarrebourgeois, euh pardon, strasbourgeois. Une pensée émue pour Noémie avec qui les discussions peuvent être très profondes, Héloïse et Philippe qui me traitent comme si j'étais leur fille, et Hélène et Jean-Paul qui m'ont donné la chance d'avoir eu six grand-parents dans ma vie.

Un énorme merci à Jo et Claude pour les vacances en bateau, à Patou et Stefen pour leur soutien, à Matthieu le meilleur des cousins, à Fabian le plus mignon des filleuls ; à Corentin pour être le meilleur des frères (et à Ariane pour le supporter) ; à Mamie et Poun pour être d'un soutien inconditionnel ; à papa et maman pour tout ce que vous m'avez apporté, c'est en partie grâce à ça que j'en suis là aujourd'hui, sans aucun doute.

Je finis bien évidemment par remercier Émile, mon conjoint, qui est tellement plus que ça. Tu illumines ma vie, m'accepte comme je suis et me porte vers le haut. Merci pour ton soutien sans faille !

Table des matières

Remerciements	5
Liste des abréviations	11
Introduction générale	15
1 Introduction	17
1.1 Molécules photo-commutables : photochromes, diaryléthènes et térarylènes	18
1.1.1 Généralités sur le photochromisme	18
1.1.2 Efficacité de la réaction photochrome	20
1.1.3 Exemples de familles de photochromes	21
1.1.4 Diaryléthènes	22
1.1.4.1 Structures chimiques	22
1.1.4.2 Dynamique réactionnelle	24
1.1.5 Térarylènes	27
1.2 Matériaux hybrides à composantes photochromique et plasmonique	28
1.2.1 Nanoparticules métalliques	28
1.2.2 Matériaux hybrides combinant diaryléthènes et nanoparticules métalliques	31
1.2.2.1 Synthèse de matériaux hybrides	31
1.2.2.2 Mise en évidence du photochromisme	32
1.2.2.3 Impact de la nanoparticule sur la cinétique de photoconversion du diaryléthène	33
1.2.2.4 Impact de la nanoparticule sur la fluorescence de diaryléthènes fluorescents	34
1.2.2.5 Impact réciproque des composantes photochrome et plasmonique	35
1.3 Intérêt et techniques pour l'auto-assemblage de nanoparticules	37
1.3.1 Assemblage par fonctionnalisation	39
1.3.2 Assemblage à l'aide d'un gabarit	40
1.3.2.1 Gabarit uniforme	40
1.3.2.2 Gabarit non uniforme	42
1.3.3 Assemblage à l'interface solution / substrat	45
1.4 Caractérisation du couplage plasmonique entre nanoparticules métalliques	46
1.4.1 Photoémission de dimères de nanoparticules métalliques	46
1.4.2 Modes hybrides de résonance au sein d'un dimère de NBs d'or	49
1.4.2.1 Théorie des groupes	49
1.4.2.2 Modèle d'hybridation	49
2 Étude spectroscopique de l'effet de la méthylation sur des composés terarylène	53
2.1 Méthylation d'un térarylène	55
2.1.1 Propriétés physico-chimiques à l'état fondamental	55
2.1.2 Modélisation des orbitales atomiques et des transitions électroniques	59

2.1.3	Dynamique d'ouverture du cycle	64
2.1.3.1	Composé non chargé 1	64
2.1.3.2	Composé mono-chargé 2	67
2.1.3.3	Comparaison des composés 1 et 2	69
2.2	Double méthylation d'un térarylène	71
2.2.1	Propriétés physico-chimiques à l'état fondamental	71
2.2.2	Modélisation des orbitales atomiques et des transitions électroniques	74
2.2.3	Dynamique d'ouverture du cycle	76
2.3	Série analogue	80
2.3.1	Modélisation des orbitales atomiques et des transitions électroniques	80
2.3.2	Dynamique d'ouverture du cycle du composé non-chargé 1'	83
2.3.3	Dynamique d'ouverture du cycle des composés mono-chargé 2' et bi-chargé 3'	85
2.3.4	Mécanismes	88
2.4	Conclusion et perspectives	89
3	Matériau hybride photo-commutable	93
3.1	Fonctionnalisation de nanobâtonnets d'or	94
3.1.1	Synthèse de nanobâtonnets d'or	94
3.1.2	Fonctionnalisation par des polyélectrolytes	96
3.2	Synthèse du matériau hybride photo-commutable	100
3.3	Mise en évidence du photochromisme au sein du matériau hybride photo-commutable	103
3.4	Cinétique de photoconversion pour le matériau hybride photo-commutable	108
3.5	Étude de la cycloréversion du matériau hybride photo-commutable par absorption transitoire résolue en temps	110
3.6	Conclusion et perspectives	117
4	Organisation de nanobâtonnets d'or sur surface	119
4.1	Dépôts de nanobâtonnets d'or sur surfaces non modifiées	120
4.2	Dépôts de nanobâtonnets d'or sur surfaces modifiées : boîtes lithographiées	123
4.2.1	Principe	123
4.2.2	Boîtes de dimensions de l'ordre de celles du nanobâtonnet	124
4.2.3	Boîtes de dimensions supérieures à celles du nanobâtonnet	125
4.3	Dépôts de nanobâtonnets d'or sur surfaces modifiées : bandes hydrophiles et hydrophobes	128
4.3.1	Principe	128
4.3.2	Évaporation d'une goutte de solution	130
4.3.2.1	Études préliminaires	130
4.3.2.2	Maximisation de l'interaction entre nanobâtonnets d'or et surface	132
4.3.2.3	Maximisation du nombre de nanobâtonnets d'or déposés	133
4.3.3	Optimisation de la vitesse d'évaporation	135
4.4	Conclusion et perspectives	139
5	Caractérisation d'assemblages de nanobâtonnets d'or	141
5.1	Systèmes d'études et conditions opératoires	143
5.1.1	Microscopie LEEM/PEEM	143
5.1.2	Systèmes d'étude	145
5.1.3	Étude en longueur d'onde	146
5.2	Caractérisation d'un nanobâtonnet d'or isolé	148
5.3	Caractérisation d'un dimère de nanobâtonnets d'or	150
5.3.1	Étude d'un dimère de nanobâtonnets d'or à géométrie fixe	150
5.3.2	Étude de dimères de nanobâtonnets d'or à géométries variées	154
5.4	Caractérisation d'assemblages de nanobâtonnets d'or	157
5.4.1	Couplage plasmonique entre nanobâtonnets d'or sur surfaces non modifiées	157

5.4.2	Couplage plasmonique entre nanobâtonnets d'or sur surfaces modifiées	158
5.5	Conclusion et perspectives	159
Conclusion générale et perspectives		163
1	Matériel et méthodes	167
1.1	Produits chimiques	168
1.2	Synthèses	168
1.2.1	Synthèse de nanobâtonnets d'or	168
1.2.2	Fonctionnalisation de nanobâtonnets d'or par des polyélectrolytes	168
1.2.3	Synthèse du matériau hybride photo-commutable	169
1.3	Zétamétrie	169
1.4	Spectroscopie stationnaire	170
1.4.1	Photoconversion des molécules photochromes	170
1.4.2	Détermination de rendements quantiques de photochromisme	171
1.5	Absorption transitoire résolue en temps	172
1.5.1	Montage d'absorption transitoire UV-visible femtoseconde au LASIRE (Lille, France)	172
1.5.2	Montage d'absorption transitoire UV-visible femtoseconde à Osaka University (Osaka, Japon)	174
1.6	Modélisation moléculaire	175
1.7	Échantillons solides de nanobâtonnets d'or fonctionnalisés ou non par polyélectrolyte . .	175
1.7.1	Échantillons pour la caractérisation de la synthèse de nanobâtonnets d'or	175
1.7.2	Échantillons pour la caractérisation de nanobâtonnets d'or fonctionnalisés par polyélectrolyte	176
1.8	Dépôt de NBs d'or au sein de boîtes lithographiées	176
1.9	Dépôt de NBs sur lignes hydrophiles	176
1.9.1	Synthèse de mono-couches auto-assemblées	176
1.9.2	Lithographie par UV profond	176
1.9.3	Dépôt des NBs d'or	177
1.10	Microscopies	177
1.10.1	Microscopie à force atomique	177
1.10.2	Microscopie électronique à balayage	177
1.10.3	Microscopie électronique à transmission	177
1.10.4	Microscopie à électron de faible énergie (LEEM) et à photoémission d'électrons (PEEM)	177
1.11	Mise en forme des données	178
2	Détermination de coefficients d'absorption molaire par la méthode de Fischer	179
2.1	Méthode de Fischer	179
2.2	Méthode de Rau	182
2.3	Décomposition d'un mélange FO + FF	184
3	Automatisation de la détermination des dimensions de nanobâtonnets d'or	187
4	Traitement des données de microscopie LEEM/PEEM	191
5	Étude théorique du signal de photoémission de NBs d'or isolés ou en dimère	193
5.1	Définition du problème	193
5.1.1	Initialisation de la simulation	193
5.1.2	Paramétrisation	194
5.1.3	Zones de calculs	194
5.2	Paramètres supplémentaires pour la boucle de calculs	195
5.2.1	Cas d'un NB isolé	195

5.2.2	Cas d'un dimère de NBs	196
5.3	Boucle de calculs	196
5.3.1	Initialisation	196
5.3.2	Définition de la comparticle	196
5.3.3	Affichage de la comparticle	198
5.3.4	Calcul du champ électromagnétique	199
5.3.5	Normalisation et exportation des données	200
5.3.6	Tracé des diagrammes polaires	200
6	Résultats complémentaires du chapitre 2	201
6.1	Molécules photochromes	201
6.1.1	Nomenclature des diaryléthènes	201
6.2	Détermination des coefficients d'absorption molaires des FFs des composés 1 et 3	201
6.2.0.1	Composé 1 de type P	202
6.2.0.2	Composé 3 de type T	203
6.3	Quantification du retour thermique du composé 3	205
6.3.1	Spectres RMN ¹ H des composés 1 et 2	206
6.4	Comparaison des modèles de solvant CPCM et IEFPCM	207
6.5	Modélisation des transitions électroniques	208
6.6	Étude en température des composés 1 et 2	209
7	Résultats complémentaires du chapitre 3	211
8	Résultats complémentaires du chapitre 4	213
8.1	Affinité préférentielle du polyélectrolyte PSS	213
8.2	Densité variable des assemblages de nanobâtonnets d'or	214
8.3	Impact de la vitesse de rotation de la tournette sur les dimensions des assemblages de NBs d'or	215
9	Résultats complémentaires du chapitre 5	217
	Références bibliographiques	223

Liste des abréviations

Molécules

AgNO₃ : nitrate d'argent
APTMS : (3-aminopropyl)tri-éthoxy-silane
C₆H₈O₆ : acide ascorbique
CTAB : bromure de cetyltriméthylammonium
H₂O : eau
H₂O₂ : peroxyde d'hydrogène
HAuCl₄ : acide chloraurique
HCl : acide chlorhydrique
HTS : hexadecyltrichlorosilane
NaBH₄ : borohydrure de sodium
NaCl : chlorure de sodium
NaOL : oléate de sodium
NH₃ : ammoniaque (solution)
SO₄²⁻ : ion sulfate
UTS : trichloro(undecyl)silane

Macromolécule

ADN : acide désoxyribonucléique

Molécules photochromes

DAE : diaryléthène
EPS : état photostationnaire
FF : forme fermée
FO : forme ouverte
GEA : groupe électro-attracteur

Polymères

PDADMAC : poly-(chlorure de diallyldiméthylammonium)
PDMS : poly-diméthylsiloxane
PFDTs : perfluorodécyltriéthoxysilane
PMMA : poly-(méthacrylate de méthyle)
Poly-DAE : polymère de diaryléthènes
PSS : poly-(4-styrenesulfonate de sodium)
PVA : alcool polyvinylique

Nanomatériaux

- MH : matériau hybride
- MH-DAEx : matériau hybride impliquant le diaryléthène x
- NB : nanobâtonnet
- NB-0C : nanobâtonnet d'or à surface libre de tout surfactant
- NB-1C : nanobâtonnet d'or entouré d'une couche de polyélectrolyte PSS
- NB-2C : nanobâtonnet d'or entouré de deux couches de polyélectrolyte (PSS - PDADMAC)
- NB-3C : nanobâtonnet d'or entouré de trois couches de polyélectrolyte (PSS - PDADMAC - PSS)
- NB-4C : nanobâtonnet d'or entouré de quatre couches de polyélectrolyte (PSS - PDADMAC - PSS - PDADMAC)
- NP : nanoparticule
- NS : nanosphère
- NTC : nanotube de carbone
- 1D : mono-dimensionnel
- 2D : bi-dimensionnel
- 3D : tri-dimensionnel

Surfaces

- ITO : oxyde d'indium et d'étain
- SAM : monocouche auto-assemblée
- Wafer de silicium : galette de silicium

Techniques de caractérisation

- AFM : microscopie à force atomique
- dip-coating : méthode de trempage (anglicisme)
- EELS : spectroscopie de perte d'énergie des électrons
- FWHM : largeur à mi-hauteur (de l'anglais *full width at half maximum*)
- LEEM : microscopie à électrons de faible énergie (*low-energy electron microscopy*)
- MEB : microscopie électronique à balayage
- MET : microscopie électronique à transmission
- PEEM : microscopie à photoémission d'électrons (*photoemission electron microscopy*)
- OPA : oscillateur paramétrique amplifié
- RMN : résonance magnétique nucléaire
- SERS : spectroscopie Raman exaltée de surface
- spin-coating : dépôt à la tournette (anglicisme)
- UV : ultraviolet

Calculs théoriques

- BEM : méthode des éléments frontières (de l'anglais *Boundary Element Method*)
- CPCM : modèle de solvant *conductor-like screening model polarizable continuum model*
- DDA : méthode intégrale de volume (de l'anglais *discrete dipole approximation*)
- DFT : théorie de la fonctionnelle de la densité
- HOMO : orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie (de l'anglais *highest occupied molecular orbital*)
- IC : intersection conique
- IEF-PCM : modèle de solvant *integral equation formalism polarizable continuum model*

LUMO : orbitale moléculaire vacante de plus basse énergie (de l'anglais *lowest unoccupied molecular orbital*)

TD-DFT : théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps

S_0 : état électronique fondamental (également noté 1A dans le cadre de cette thèse)

S_1 : état électronique excité (également noté 2A et 1B dans le cadre de cette thèse)

Unités et symboles

A : absorbance

α : taux de conversion dans le cadre des diaryléthène et polarisabilité dans le cas des nanoparticules métalliques

[X] : concentration (mol.L^{-1})

ε_X : coefficient d'absorption molaire de l'espèce X ($\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)

F : facteur photocinétique

I_0 : intensité lumineuse incidente

$\text{Im}[X]$: partie imaginaire de X

k : constante de vitesse du retour thermique (s^{-1} dans le cadre de cette thèse)

l : chemin optique (m)

L : longueur d'une nanoparticule (m)

λ : longueur d'onde (m)

$\Phi_{X \rightarrow Y}$: rendement quantique de photochromisme de la forme X vers la forme Y

RA : rapport d'aspect

$\text{Re}[X]$: partie réelle de X

τ_X : durée de vie associée à un phénomène X (s)

V : volume (m^3)

\varnothing : diamètre d'une nanoparticule (m)

\square : largeur d'une zone de surface modifiée physiquement ou chimiquement (m)

Introduction générale

La réalisation et l'étude de matériaux hybrides combinant molécules organiques et nanoparticules métalliques s'imposent de plus en plus dans le paysage de la photochimie. Ces entités, principalement étudiées séparément jusqu'aux années 2000, présentent en effet des propriétés inédites grâce à la synergie entre ces composantes. De nombreux domaines peuvent en profiter : imagerie, électronique, revêtements et détection dans des systèmes biologiques. Les enjeux actuels de tels systèmes portent sur la compréhension des propriétés à l'échelle nanométrique et leur transposition à l'échelle macroscopique.

Certains matériaux hybrides utilisent des diaryléthènes comme composante organique, pour leur rôle d'interrupteur moléculaire réversible piloté par la lumière (photoconversion entre deux formes de propriétés optiques différentes), et des nanoparticules d'or comme composante métallique, pour leur stabilité chimique et leur pouvoir d'exaltation unique (plasmon de surface). Ils sont fabriqués en solution par greffage des molécules sur les nanoparticules ou en phase solide par dépôt d'un film de molécules sur une couche de nanoparticules. La complexité de ces systèmes repose principalement sur les multiples phénomènes mis en jeu : absorption, photoconversion et / ou émission de fluorescence de la molécule, résonance plasmonique de la nanoparticule, transfert d'énergie entre les composantes... Ont principalement été observés une amélioration en efficacité et en cinétique de la réaction de cycloréversion des DAEs et un contrôle réversible de la résonance plasmonique.

Le laboratoire de Photophysique et Photochimie Supramoléculaires et Macromoléculaires (PPSM) s'intéresse à de tels systèmes dans le cadre de son thème B "Systèmes moléculaires photo- et/ou électro-stimulables" et de son thème D "Surfaces fonctionnelles et activables". Ce travail de thèse s'inscrit dans ces deux thèmes, ayant pour ambition de concevoir et étudier un nouveau matériau hybride photo-commutable réversible combinant un nanobâtonnet d'or et de multiples molécules de diaryléthène chargées, adsorbées à la surface de la nanoparticule grâce à un procédé reposant sur des interactions électrostatiques.

Le **chapitre 1** a pour ambition d'être un état de l'art non exhaustif illustrant (i) les concepts de photochromisme et les propriétés spécifiques des diaryléthènes, (ii) les travaux décrits dans la littérature concernant des matériaux hybrides combinant diaryléthènes et nanoparticules d'or, (iii) différentes techniques pour l'auto-assemblage de nanoparticules métalliques et (iv) le concept de couplage plasmonique entre nanoparticules.

Le **chapitre 2** illustre la caractérisation de deux séries analogues de diaryléthènes non chargés, mono-chargés et bi-chargés, l'augmentation de la charge provenant des réactions de méthylation successives de la molécule. Ces molécules sont étudiées par spectroscopies stationnaire et résolue en temps, techniques appuyées par des calculs TD-DFT. Nous proposons des mécanismes concernant la réaction de cycloversion des diaryléthènes.

Le **chapitre 3** présente la conception et l'étude d'un nouveau matériau hybride photo-commutable réversible combinant un nanobâtonnet d'or et de multiples molécules de diaryléthènes chargés, adsorbés à la surface de la nanoparticule grâce à un polyélectrolyte. La synthèse en solution de ce matériau hybride repose sur les interactions électrostatiques et est caractérisée par zétamétrie et spectroscopie stationnaire. Les propriétés de la nanoparticule (positionnement de la bande plasmon) et de la molécule (dynamique de la cycloréversion) sont étudiées par spectroscopies stationnaire et résolue en temps, afin de sonder les interactions réciproques au sein du matériau hybride.

Le **chapitre 4** porte sur le développement d'une nouvelle méthode de réalisation d'assemblages organisés et étendus de NBs d'or, reposant sur l'utilisation de la lithographie par rayonnement ultraviolet profond et une fonctionnalisation spécifique des particules, pour transposer les propriétés du matériau hybride en solution à l'échelle macroscopique en phase solide. L'organisation et les dimensions des assemblages de nanobâtonnets d'or obtenus sont caractérisées par microscopie électronique à balayage.

Le **chapitre 5** rend compte de l'étude d'assemblages de nanobâtonnets d'or par microscopie à photo-émission d'électrons pour acquérir une cartographie du champ proche et caractériser les couplages plasmoniques (position et intensité). Les résultats sont renforcés par des calculs théoriques.

De tels systèmes autonomes sont très prometteurs car modulables et pilotables grâce à un stimulus écoresponsable : la lumière. La maîtrise du passage de l'échelle nanométrique à macroscopique avec des propriétés spécifiques ouvre une nouvelle voie dans l'optoélectronique moléculaire, l'imagerie médicale et les matériaux adaptatifs autonomes.

Ces travaux s'inscrivent dans le cadre de plusieurs collaborations :

- tous les photochromes présentés dans le chapitre 2 ont été obtenus par une collaboration avec le Dr. Pei Yu, la Dr. Anne Léaustic et le Dr. Nicolò Baggi (ICMMO, Orsay, France) ;
- les résultats d'absorption transitoire résolue en temps présentés dans le chapitre 2 s'inscrivent dans une collaboration avec le Dr. Michel Sliwa et le Dr. Lucas M. Uriarte (LASIRE, Lille, France) ;
- les résultats d'absorption transitoire résolue en temps présentés dans le chapitre 3 s'inscrivent dans une collaboration avec le Pr. Hiroshi Miyasaka, le Dr. Hikaru Sotome et le Dr. Tatsuhiro Nagasaka (Osaka University, Osaka, Japon) ;
- les assemblages de nanobâtonnets d'or obtenus par lithographie optique s'inscrivent dans une collaboration avec le Pr. Nordin Felidj (ITODYS, Paris, France) ;
- les assemblages de nanobâtonnets d'or obtenus par lithographie par rayonnement ultraviolet profond s'inscrivent dans une collaboration avec le Dr. Olivier Soppera (IS2M, Mulhouse, France) ;
- la caractérisation du couplage plasmonique entre nanobâtonnets d'or par microscopie à photo-émission d'électrons s'inscrit dans une collaboration avec le Dr. Ludovic Douillard (SPEC, CEA Saclay, Gif-sur-Yvette, France).

Plusieurs missions ont permis l'obtention des résultats : une au LASIRE, une à Osaka University et trois à l'IS2M.

La crise sanitaire liée à la Covid-19 a impacté ces collaborations, notamment celle avec le Pr. Hiroshi Miyasaka (Osaka University, Osaka, Japon) avec qui nous avons obtenu une bourse JSPS Summer Program 2020 dont la mobilité a été repoussée, jusqu'à son annulation en février 2022. Elle a également mis en difficulté le travail réalisé au sein du PPSM, déjà perturbé par le déménagement du laboratoire de Cachan au plateau de Saclay début 2020.

Ces travaux ont été présentés à travers 6 communications orales lors de conférences, 2 séminaires dans des laboratoires impliqués dans nos collaborations, 2 séminaires au PPSM et 3 posters en conférences. L'une de ces présentations a été récompensée par un prix de meilleure communication (FSPS, janvier 2021). De plus, trois articles portent sur ces travaux :

- C. Jégat, and G. Laurent, Layer-by-layer functionalization of gold nanorods by polyelectrolytes to control surface spacer and precisely tune the surface plasmon resonance position. *Chemistry Letters*, 50(3) :426-430, 2021 ; [1]
- C. Jégat, E. Rollin, L. Douillard, O. Soppera, K. Nakatani and G. Laurent, Patterning gold nanorod assemblies by deep-UV lithography. *Journal of Physical Chemistry C*, 126(32) :13729-13738, 2022 ; [2]
- Céline Jégat, Nicolò Baggi, Anne Léaustic, Pei Yu, Lucas M. Uriarte, Michel Sliwa, Hikaru Sotome, Hiroshi Miyasaka, Guillaume Laurent, Keitaro Nakatani, New charged photochromic dye showing ultra-short excited state lifetime : projet de soumission à *Photochemical & Photobiological Sciences*.

Chapitre 1

Introduction

Sommaire

1.1	Molécules photo-commutables : photochromes, diaryléthènes et térarylènes	18
1.1.1	Généralités sur le photochromisme	18
1.1.2	Efficacité de la réaction photochrome	20
1.1.3	Exemples de familles de photochromes	21
1.1.4	Diaryléthènes	22
1.1.4.1	Structures chimiques	22
1.1.4.2	Dynamique réactionnelle	24
1.1.5	Térarylènes	27
1.2	Matériaux hybrides à composantes photochromique et plasmonique . . .	28
1.2.1	Nanoparticules métalliques	28
1.2.2	Matériaux hybrides combinant diaryléthènes et nanoparticules métalliques . .	31
1.2.2.1	Synthèse de matériaux hybrides	31
1.2.2.2	Mise en évidence du photochromisme	32
1.2.2.3	Impact de la nanoparticule sur la cinétique de photoconversion du diaryléthène	33
1.2.2.4	Impact de la nanoparticule sur la fluorescence de diaryléthènes fluorescents	34
1.2.2.5	Impact réciproque des composantes photochrome et plasmonique . .	35
1.3	Intérêt et techniques pour l'auto-assemblage de nanoparticules	37
1.3.1	Assemblage par fonctionnalisation	39
1.3.2	Assemblage à l'aide d'un gabarit	40
1.3.2.1	Gabarit uniforme	40
1.3.2.2	Gabarit non uniforme	42
1.3.3	Assemblage à l'interface solution / substrat	45
1.4	Caractérisation du couplage plasmonique entre nanoparticules métalliques	46
1.4.1	Photoémission de dimères de nanoparticules métalliques	46
1.4.2	Modes hybrides de résonance au sein d'un dimère de NBs d'or	49
1.4.2.1	Théorie des groupes	49
1.4.2.2	Modèle d'hybridation	49

1.1 Molécules photo-commutables : photochromes, diaryléthènes et térarylènes

1.1.1 Généralités sur le photochromisme

Le photochromisme est une **transformation réversible, photo-induite dans au moins un des sens, entre deux isomères A et B d'une même espèce chimique, de spectres d'absorption différents** (Figure 1). [3–7] Se rajoutent à cette isomérisation et à ce changement de spectre d'absorption des phénomènes tels qu'un changement d'indice de réfraction, de constante diélectrique, de potentiel d'oxydoréduction, de géométrie ou même l'émission de fluorescence.

Les molécules photochromes, fortes de leur faible taille et de leur propriété de modulation optique, sont principalement utilisées dans des systèmes commercialisés tels que des verres à lunettes et dans des preuves de concept portant sur le stockage de données, [8, 9] les dispositifs photomécaniques, [10–14] les encres anti-contrefaçon [15, 16] ou encore la microscopie à super-résolution. [17, 18] Au delà de leurs propriétés optiques, c'est aussi pour la majorité d'entre elles la **stabilité thermique** de leurs isomères et leur **résistance à la fatigue** (possibilité de réaliser de multiples cycles de photoconversion) qui font leur attractivité. [3–7] Peuvent se rajouter à cette liste une haute sensibilité (changement de propriétés suite à un faible et / ou court stimulus) et un faible temps de réponse. Ces molécules sont utilisables **en solution et / ou à l'état solide** (Figure 2), [19] et peuvent notamment se trouver sous forme de nanoparticules, [20] de films polymères [21] ou de cristaux liquides. [22]

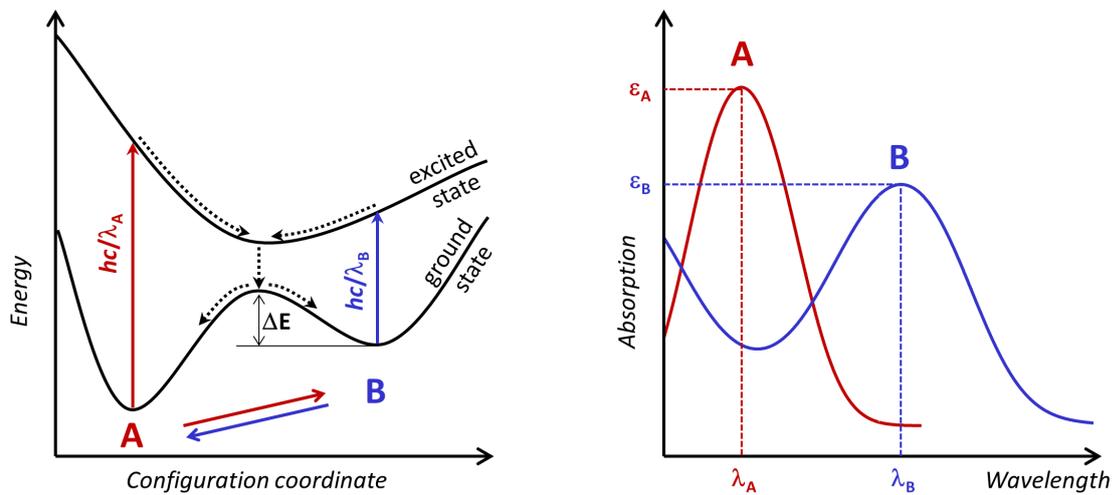


Figure 1: Réaction photochrome générique d'une molécule photochrome, d'isomères A et B [5]

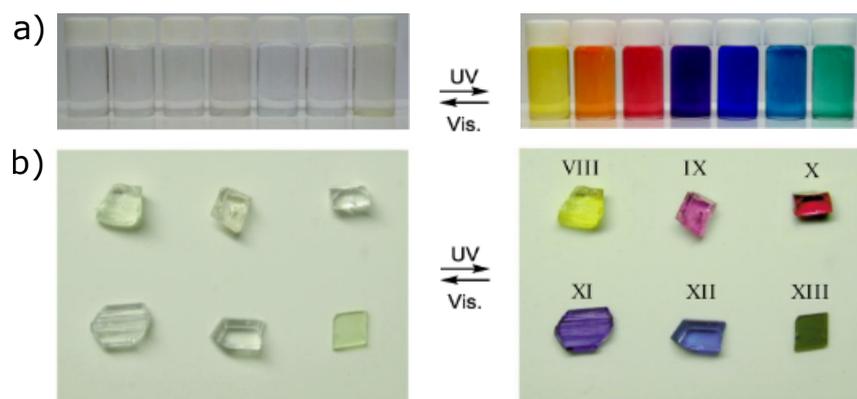


Figure 2: Réaction photochrome de molécules photochromes (diaryléthènes) **a)** en solution (toluène) et **b)** en phase solide cristalline [19]

La réaction photochrome peut se réaliser selon plusieurs mécanismes : réarrangement structurel, transfert de proton, isomérisation E-Z, rupture homolytique de liaison ou réaction péricyclique. Si la réaction convertissant la forme A en la forme B ne se fait qu'avec un stimulus lumineux, le retour de la forme B vers la forme A peut avoir lieu de façon photo-induite ou thermique. Une première classification des types de photochromisme est :

- **photochromisme de type P** (photochimique) : l'isomère B est stable à température ambiante à l'échelle de temps de l'expérience et sa conversion en isomère A ne se fait qu'avec un stimulus lumineux ;
- **photochromisme de type T** (thermique) : l'isomère B est métastable et sa conversion en isomère A peut se faire spontanément par retour thermique ou sous stimulus lumineux.

De plus, les isomères A et B peuvent être colorés. Une seconde classification de types de photochromisme se rajoute alors :

- **photochromisme positif (ou direct)** : l'isomère A est incolore et l'isomère B coloré ;
- **photochromisme négatif (ou indirect)** : l'isomère A est coloré et l'isomère B incolore.

Bien souvent, la réaction $A \rightarrow B$ n'est pas totale : un état mélangeant isomères A et B, de proportions variables, est obtenu après une irradiation UV et est appelé **état photostationnaire (EPS)**. C'est le cas lorsque les deux isomères absorbent sous une même irradiation ou quand la réaction de retour thermique est en compétition avec la réaction photochimique $A \rightarrow B$ photochromique dans le cas d'un photochrome de type T. L'EPS est caractérisé par le **taux de conversion** :

$$\alpha = \frac{[B]_{\infty}}{[A]_{t=0}} \quad (1.1)$$

avec $[B]_{\infty}$ la concentration de B dans l'EPS et $[A]_{t=0}$ la concentration initiale en A. Il est dépendant de la longueur d'onde d'irradiation.

1.1.2 Efficacité de la réaction photochrome

L'efficacité de la réaction photochrome se quantifie grâce au **rendement quantique** de photochromisme, noté $\Phi_{A \rightarrow B}$ lorsqu'associé à la réaction $A \rightarrow B$ et $\Phi_{B \rightarrow A}$ lorsqu'associé à la réaction $B \rightarrow A$. [3–7] Il se définit tel que :

$$\Phi_{A \rightarrow B} = \frac{\text{nombre de molécules B formées}}{\text{nombre de photons absorbés par A}} \quad (1.2)$$

$$\Phi_{B \rightarrow A} = \frac{\text{nombre de molécules A formées}}{\text{nombre de photons absorbés par B}} \quad (1.3)$$

Des équations cinétiques permettent de déterminer ces rendements quantiques de photochromisme. En effet, en prenant pour exemple la conversion $A \rightarrow B$, la cinétique d'apparition de A et de disparition de B est régie par :

$$\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = \Phi_{B \rightarrow A} I_B^{abs} - \Phi_{A \rightarrow B} I_A^{abs} + k_B[B] - k_A[A] \quad (1.4)$$

avec $[i]$ la concentration de l'espèce i , I_i^{abs} l'intensité lumineuse absorbée par l'espèce i et k_i la constante de vitesse du retour thermique de l'espèce i .

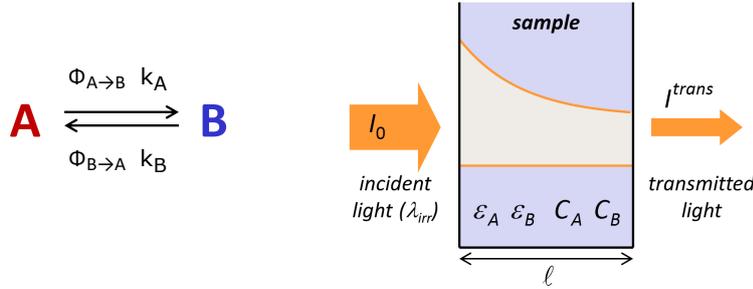


Figure 3: Variables associées au système photochrome caractérisant la cinétique de la réaction photochrome [5]

En ce qui concerne l'intensité lumineuse absorbée par l'espèce i , celle-ci se définit par :

$$I_i^{abs} = \frac{\varepsilon_i [i]}{\sum_j \varepsilon_j [j]} I_0 (1 - 10^{-(\sum_j \varepsilon_j [j])l}) \quad (1.5)$$

avec ε_i le coefficient d'absorption molaire de l'espèce i et I_0 l'intensité lumineuse incidente. Dans le cas des isomères A et B, cela mène donc à :

$$I_B^{abs} = \frac{\varepsilon_B [B]}{\varepsilon_B [B] + \varepsilon_A [A]} I_0 (1 - 10^{-(\varepsilon_B [B] + \varepsilon_A [A])l}) \quad (1.6)$$

$$= \frac{A_B}{A_{tot}} I_0 (1 - 10^{-A_{tot}}) \quad (1.7)$$

$$I_B^{abs} = \frac{I_0 (1 - 10^{-A_{tot}})}{A_{tot}} * \varepsilon_B l [B] \quad (1.8)$$

$$I_A^{abs} = \frac{I_0 (1 - 10^{-A_{tot}})}{A_{tot}} * \varepsilon_A l [A] \quad (1.9)$$

avec l le chemin optique, A_i l'absorbance de l'espèce i et $A_{tot} = A_A + A_B$. Afin de simplifier ces expressions, nous pouvons introduire le facteur photocinétique F tel que $F = \frac{I_0 (1 - 10^{-A_{tot}})}{A_{tot}}$. **L'équation**

photocinétique (1.4) permettant de déterminer les rendements quantiques $\Phi_{A \rightarrow B}$ et $\Phi_{B \rightarrow A}$ devient alors :

$$\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = (\Phi_{B \rightarrow A} \varepsilon_B [B] - \Phi_{A \rightarrow B} \varepsilon_A [A]) * FI_0 I + k_B [B] - k_A [A] \quad (1.10)$$

Dans le cas d'une molécule photochrome de type P, cette équation peut être simplifiée telle que :

$$\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = (\Phi_{B \rightarrow A} \varepsilon_B [B] - \Phi_{A \rightarrow B} \varepsilon_A [A]) * FI_0 I \quad (1.11)$$

1.1.3 Exemples de familles de photochromes

Différents processus peuvent donner lieu à une réaction photochrome et définissent certaines familles de molécules associées¹ (Figure 4) :

- réarrangement structurel : quinones et naphthalènes (changement de conjugaison), utilisés par exemple comme cytotoxines ;
- transfert de proton intramoléculaire : salicylidène-anilines (passage de la forme énol à la forme cétoné). Ces composés sont souvent de type T et la réaction photochrome se fait aussi bien en solution qu'en phase solide ;
- isomérisation E-Z : stilbènes et azobenzènes (isomérisation de la double liaison C=C ou N=N). Les isomères ont des spectres d'absorption relativement similaires mais sont de géométries très différentes (*trans* / *cis*). Ils sont utilisés pour la modulation de structure de protéines et de propriétés de surface mais aussi dans le cadre de machines moléculaires ;
- rupture homolytique de liaison : hexaarylbisimidazoles (un des deux isomères est un radical). Ces composés présentent une large bande d'absorption dans le visible et ouvrent également la voie à de nouveaux photochromes de type négatif ;
- réaction péricyclique (fermeture / ouverture de cycle par réaction péricyclique) : (fury)fulgides et diaryléthènes (type P), spiropyranes et spirooxazines (type T). Les réactions d'ouverture et de fermeture de cycle sont régies par les règles de Woodward-Hoffman. [23] Ils sont utilisés pour la lunetterie, la modulation de propriétés de surface, le relargage de principes actifs ou encore l'imagerie biomédicale.

1. Liste non exhaustive, sont citées ici les familles de molécules les plus connues

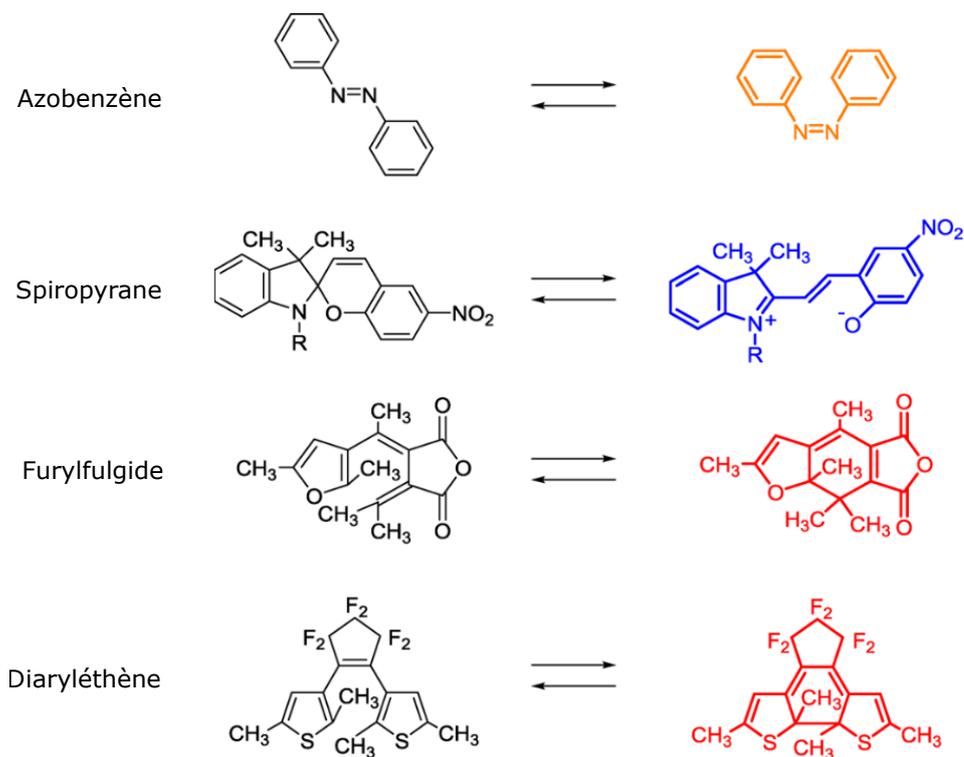


Figure 4: Exemples de familles de photochromes parmi les plus courants : azobenzène, spiropyrane, furfylfulgide et diaryléthène [19]

1.1.4 Diaryléthènes

1.1.4.1 Structures chimiques

Parmi les molécules précédemment citées, les diaryléthènes (DAEs) se démarquent tout particulièrement par, pour la majorité de ces molécules, leurs excellentes stabilité thermique (centaine de milliers d'années pour certains composés) et résistance à la fatigue (10^4 cycles), appuyées par de très bons taux de conversion (proches de 1) et temps de réponse rapides de la réaction photochrome (inférieurs à 20 ps). [19, 24] Les DAEs, inspirés du stilbène, possèdent deux isomères appelés **forme ouverte (FO)** et **forme fermée (FF)**, respectivement incolore et coloré dans la majorité des cas (Figure 5). Le changement de coloration s'explique par une conjugaison accrue du système π en passant de la FO à la FF.

Afin d'améliorer la stabilité des DAEs, des aménagements fonctionnels ont été réalisés :

- substituants méthyle ou chaînes carbonées R_3 et R_4 positionnées sur les atomes de carbone dits "réactifs" pour limiter la réaction parasite d'oxydation irréversible en présence de dioxygène qui suit la photocyclisation, analogue à la formation du phénantrène à partir du cis-stilbène; [24]
- cycle enchâssant la liaison éthylène pour limiter la réaction "parasite" d'isomérisation E-Z (Figure 6); [24]
- utilisation d'hétérocycles aromatiques (thiophène, furane ou pyrrole par exemple) plutôt que des cycles benzéniques pour les groupements aryles latéraux pour améliorer la stabilité de la FF; [25]
- rajout de groupes électro-attracteurs sur les cycles latéraux pour limiter la formation de produits de dégradation lors de l'irradiation UV. [26]

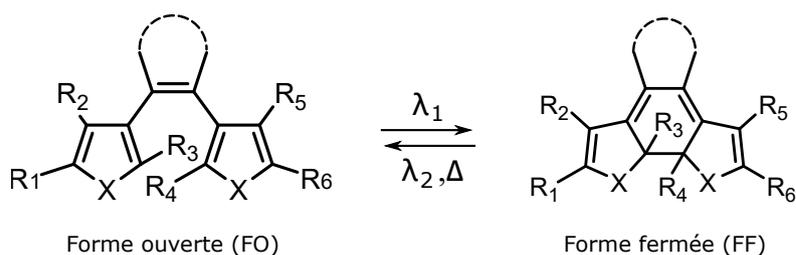


Figure 5: Réaction photochrome générique d'un DAE

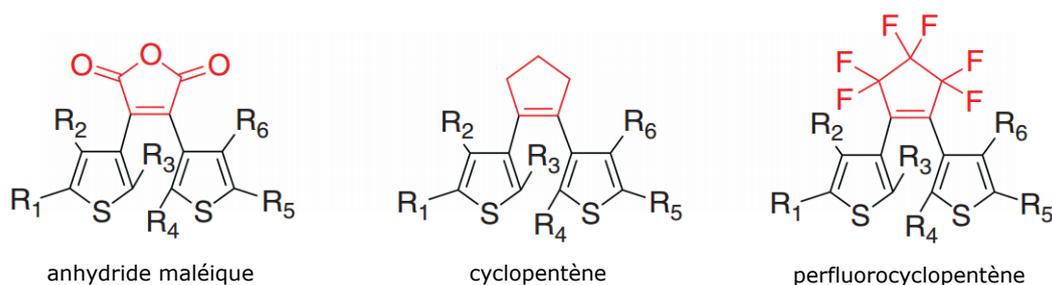


Figure 6: Exemples de cycles enchâssant la liaison éthylène : anhydride maléique, cyclopentène et perfluorocyclopentène [5]

De même, certains aménagements fonctionnels permettent d'augmenter les rendements quantiques d'intérêt :

- rajout de chaînes alkyles sur les atomes de carbone réactifs, [27] utilisation d'un hétérocycle aromatique en tant que cycle central [28] ou encombrement stérique de ce dernier [29] dans le cas du rendement quantique de fermeture de cycle $\Phi_{FO \rightarrow FF}$;
- rajout de groupements électro-attracteurs sur les cycles aryles [30] ou encombrants [31] sur les carbones réactifs dans le cas du rendement quantique d'ouverture de cycle $\Phi_{FF \rightarrow FO}$ (Figure 7).

Ces rendements quantiques sont impactés par la longueur d'onde d'irradiation et le solvant, mais aussi par le ratio des conformères de la FO pour $\Phi_{FO \rightarrow FF}$ et la température pour $\Phi_{FF \rightarrow FO}$ (déstabilisation de la FF par abaissement de la barrière énergétique à l'état excité).

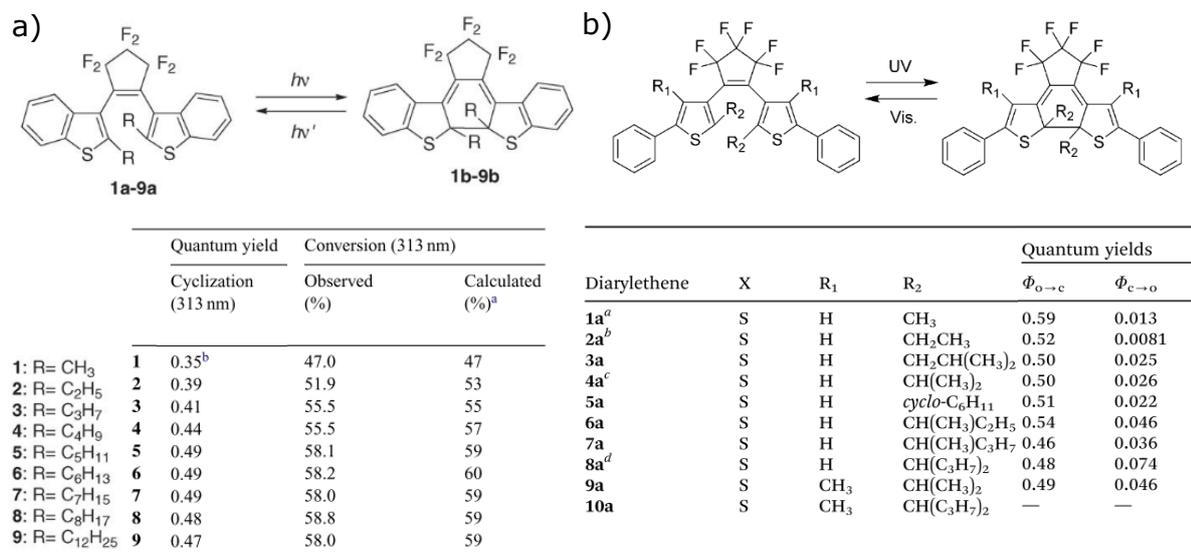


Figure 7: Exemples de la maximisation des rendements quantiques de photochromisme par encombrement des carbones réactifs, dans le cas **a)** de la photocyclisation [27] et **b)** de la cycloréversion [31]

1.1.4.2 Dynamique réactionnelle

Comme précisé page 21, les réactions ayant lieu pour les DAEs sont des réactions péricycliques, et même plus précisément des réactions électrocycliques (formation d'une nouvelle liaison σ entre les extrémités d'un polyène conjugué, ou l'inverse). Les règles de Woodward-Hoffmann [23, 32] définissent les conditions de cyclisation ou de cycloréversion en fonction de la nature du processus (Tableau 1). Dans le cas d'un hexatriène par exemple, représentatif du cycle réactif d'un DAE, les processus thermiques et photochimiques ne mènent pas aux mêmes produits (Figure 8). [32] Les réactions ayant lieu pour les DAEs se résument à² une réaction photochimique conrotatoire à six électrons.

	Thermique	Photochimique
4n	conrotatoire	disrotatoire
4n+2	disrotatoire	conrotatoire

Tableau 1: Règles de sélection de Woodward-Hoffman (4n ou 4n+2 étant le nombre d'électrons π impliqués)

2. sauf formation de photoproduits

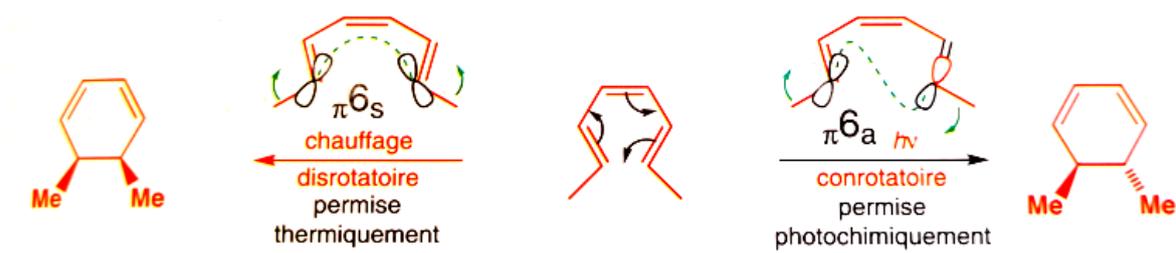


Figure 8: Réaction de cyclisation d'un octatriène représentatif du cycle réactif d'un DAE par voie thermique ou photochimique [32]

Il est à noter que toutes les molécules FO ne peuvent pas se convertir en FF. En effet, deux conformères existent : **un conformère parallèle non photo-actif** et **un conformère anti-parallèle photo-actif** (Figure 9). De manière générale, le ratio entre ces deux conformères est déterminable par spectroscopie RMN ^1H .

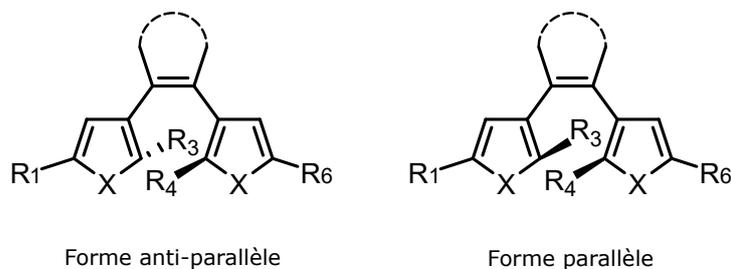


Figure 9: Formes anti-parallèle et parallèle d'une forme ouverte générique de DAE (R_2 et R_5 de la Figure 5 tels que $R_2 = R_5 = \text{H}$)

Des études théoriques décrivent plus précisément des mécanismes réactionnels entrant en jeu (Figure 10). [33, 34] En reprenant les notations de la figure 10.b, relatives à la géométrie de la molécule à l'état fondamental et à l'état excité :

- dans le cas de la photocyclisation $\text{FO} \rightarrow \text{FF}$, l'excitation avec une lumière UV de la FO commence par une transition Franck-Condon $1\text{A} \rightarrow 1\text{B FC(o)}$, immédiatement suivie d'une conversion interne pour passer dans l'état 2A, de très grande proximité énergétique avec l'état 1B. Par la suite, une relaxation vibrationnelle au sein de l'état 2A permet d'atteindre l'intersection conique 2A/1A CI(o), conduisant à la fois à une isomérisation $\text{FO} \rightarrow \text{FF}$ avec un rendement χ et à un retour à l'état fondamental de la FO avec un rendement $1-\chi$. De par l'absence de barrière à l'état excité, la réaction de photocyclisation a lieu avec un temps caractéristique d'une centaine de femtosecondes. Le rendement de photocyclisation est défini par la géométrie de l'intersection conique.
- dans le cas de la cycloréversion $\text{FF} \rightarrow \text{FO}$, l'excitation avec une lumière visible de la FF engendre une transition Franck-Condon $1\text{A} \rightarrow 1\text{B FC(c)}$, immédiatement suivie d'une conversion interne pour passer dans l'état 2A via l'intersection conique 1B/2A CI(c). Il existe un minimum d'énergie 2Ac que la molécule peut quitter avec suffisamment d'énergie, en surmontant la **barrière énergétique à l'état excité 2ATS** pour ensuite rejoindre par relaxation vibrationnelle l'intersection conique 2A/1A CI(o). Cette intersection conique permet l'isomérisation de la FF en FO avec un temps caractéristique de quelques picosecondes. Le rendement de cycloréversion dépend de la compétition entre la désexcitation via l'intersection conique 2A/1A CI(o) et celle via d'autres

voies $2A \rightarrow 1A$ éventuelles, respectivement associées au passage ou non de la barrière énergétique à l'état excité $2ATS$.

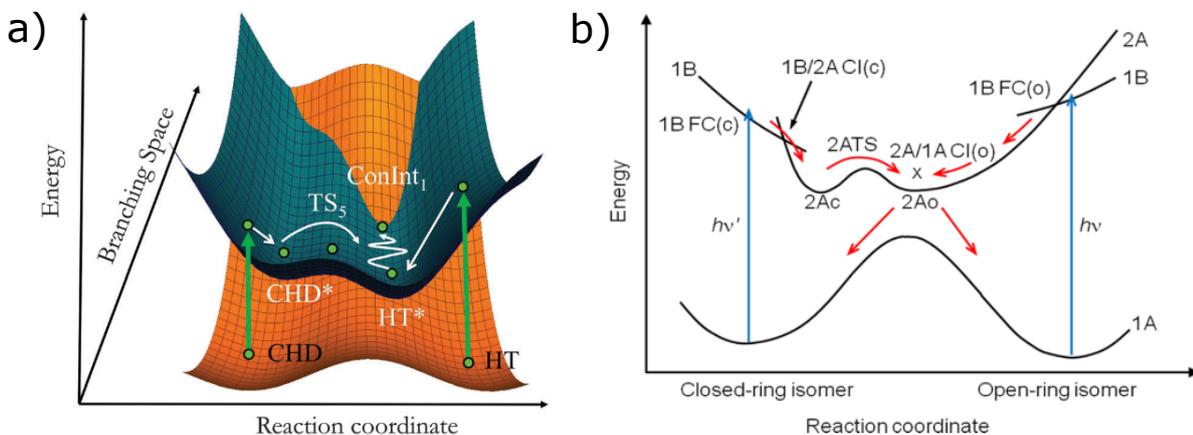


Figure 10: **a)** Représentation schématique des surfaces d'énergie potentielle associées aux processus de photocyclisation et cycloréversion des DAEs. [34] **b)** Représentation classique des voies de désexcitation de DAEs. [19]

En ce qui concerne le mécanisme de cette ré-ouverture de cycle sous irradiation lumineuse, une tendance ressort des quelques travaux présents dans la littérature, principalement fondés sur des DAEs à base de groupements thiényles ou benzothiényles, [35–44] à quelques exceptions près. [45] Celle-ci fait entre autres intervenir deux états excités 1B et 2A , un état fondamental 1A et une barrière énergétique au sein de l'état excité 2A que doit surmonter la molécule pour pouvoir réaliser l'ouverture du cycle réactif (Figure 11).

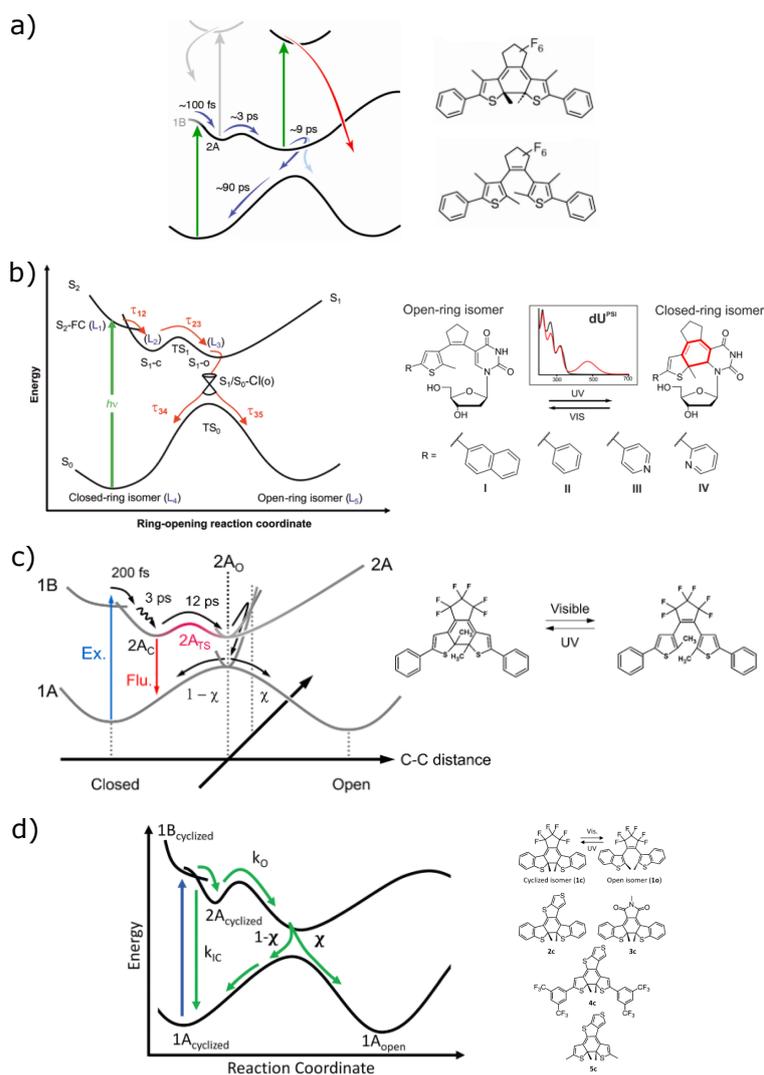


Figure 11: Exemples de mécanismes de cycloréversion de DAEs à base de groupements thiényles ou benzothiényles. De a) à d), les références sont : [39], [40], [42] et [44].

1.1.5 Térarylènes

Parmi les DAEs, les térarylènes sont tout particulièrement intéressants de par la présence d'un **groupe aryle** dit "central". [46,47] En effet, comme expliqué page 22 et 23, enchâsser la liaison éthylène permet d'empêcher certaines réactions parasites. L'intérêt est d'autant plus grand si le groupement utilisé est un hétérocycle aromatique encombré puisque permettant de maximiser le rendement quantique de photocyclisation $\Phi_{FO \rightarrow FF}$. En ce qui concerne les groupements latéraux, utiliser des hétérocycles aromatiques tels que des thiazoles ou des benzodithiazoles favorise grandement la stabilité de la molécule. [48–52] Ainsi, utiliser des **groupes aryles à hétéroéléments en tant que cycles centraux et latéraux** optimise les performances de la molécule. La présence d'un grand nombre d'hétéroatomes au sein d'un térarylène est à ce jour exploitée pour former des complexes avec des ions, [53–56] favoriser le conformère anti-parallèle de la FO par liaison intra-moléculaire [57,58] ou encore provoquer des effets d'auto-catalyse en cascade [59,60] (Figure 12).

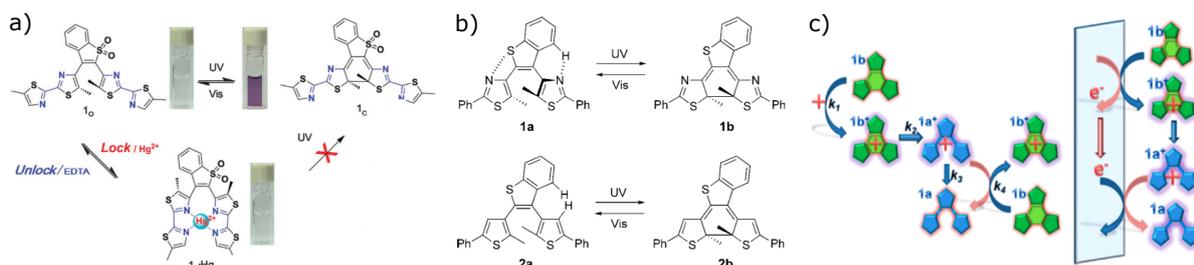


Figure 12: Exploitation du rajout d'hétéroatomes au sein des térarylènes pour **a)** la complexation d'ions, [54] **b)** la favorisation du conformère anti-parallèle de la FO, [58] et **c)** les effets d'auto-catalyse en cascade [59]

Par ailleurs, il est également d'intérêt d'**encombrer les atomes de carbone réactifs** avec des chaînes alkyles à la fois pour limiter les réactions parasites et maximiser les rendements quantiques d'ouverture, toujours comme décrit page 22 (Figure 7).

Enfin, **substituer les cycles latéraux par des groupes électro-attracteurs (GEAs)**, par exemple par un pyridinium, permet le décalage vers les hautes longueurs d'ondes de la bande d'absorption principale de la FF du térarylène. [30,61–64] Dans le cas particulier de la réaction de cycloréversion FF \rightarrow FO, plusieurs travaux illustrent la déstabilisation de la FF par ajout d'un GEA, menant parfois la molécule à passer d'un photochromisme de type P à un de type T (retour spontané à la FO). [30,62,64]

1.2 Matériaux hybrides à composantes photochromique et plasmonique

Depuis les années 2010, des travaux se multiplient autour de la combinaison de nanoparticules (NPs) métalliques et de molécules qualifiées d'"interrupteur moléculaire", c'est-à-dire des entités changeant de propriétés suite à un stimulus extérieur. [65] Jusque là, leurs propriétés étaient optimisées en solution (aménagement fonctionnel) ou par dépôt sur une interface plane. L'intérêt croissant autour des NPs métalliques a permis le développement de nouveaux systèmes : des matériaux qualifiés d'hybrides, à composante organique et plasmonique.

1.2.1 Nanoparticules métalliques

Les NPs métalliques se distinguent de par leurs propriétés spécifiques à l'échelle du nanomètre, notamment la résonance plasmon de surface pour certains métaux. [66,67] Sous l'impulsion d'une onde électromagnétique, les électrons de conduction d'un tel objet (diamètre $\varnothing < \lambda_{exc}$) oscillent collectivement en résonance avec l'onde incidente, sur tout le volume de la NP : on parle de **plasmon de surface** localisé (Figure 13.a). Pour une NP isotrope (par exemple un nanosphère (NS)), une seule résonance plasmon existe alors que pour une NP anisotrope (par exemple un nanobâtonnet (NB)), il y a autant de résonances plasmon que de dimensions principales (Figure 13.b). La distorsion du nuage électronique d'une NP métallique en réponse à l'excitation est représentée par la polarisabilité :

$$\alpha(\lambda) = 3\varepsilon(\lambda)V_{NP} \frac{\varepsilon(\lambda) - \varepsilon_E(\lambda)}{\varepsilon(\lambda) + \chi\varepsilon_E(\lambda)} \quad (1.12)$$

avec λ la longueur d'onde d'excitation, ε_E la constante diélectrique de l'environnement non-absorbant ($\text{Im}[\varepsilon_E] = 0$), V_{NP} le volume de la NP, χ un facteur géométrique et ε la constante diélectrique du métal ($\varepsilon = \text{Re}[\varepsilon] + i\text{Im}[\varepsilon]$ avec la partie réelle associée à la résonance et la partie imaginaire associée aux

perles). La section efficace d'absorption σ_{abs} d'une NP métallique peut alors s'écrire :

$$\sigma_{abs} = \frac{18\pi\varepsilon_E(\lambda)^{3/2}}{\lambda} \cdot V_{NP} \cdot \frac{Im[\varepsilon(\lambda)]}{(Re[\varepsilon(\lambda)] + \chi\varepsilon_E(\lambda))^2 + Im[\varepsilon(\lambda)]^2} \quad (1.13)$$

Cette équation nous montre que les propriétés plasmoniques d'une NP métallique dépendent de sa constante diélectrique et de son volume mais aussi de la constante diélectrique de son environnement (σ_{ext} maximale pour $Re[\varepsilon(\lambda)] = -\chi\varepsilon_E$). Ainsi, **les caractéristiques des plasmons de surface dépendent de celles de la NP concernée (nature, taille et forme) et du milieu environnant cette dernière (indice de réfraction)**. Ce phénomène de résonance collective est associé à deux principaux effets :

- le phénomène d'absorption est maximal pour la longueur d'onde associée au plasmon de surface ;
- le champ électromagnétique local de la NP (interne et externe) est très intense mais diminue rapidement avec la distance à la surface [68] (Figure 13.c)

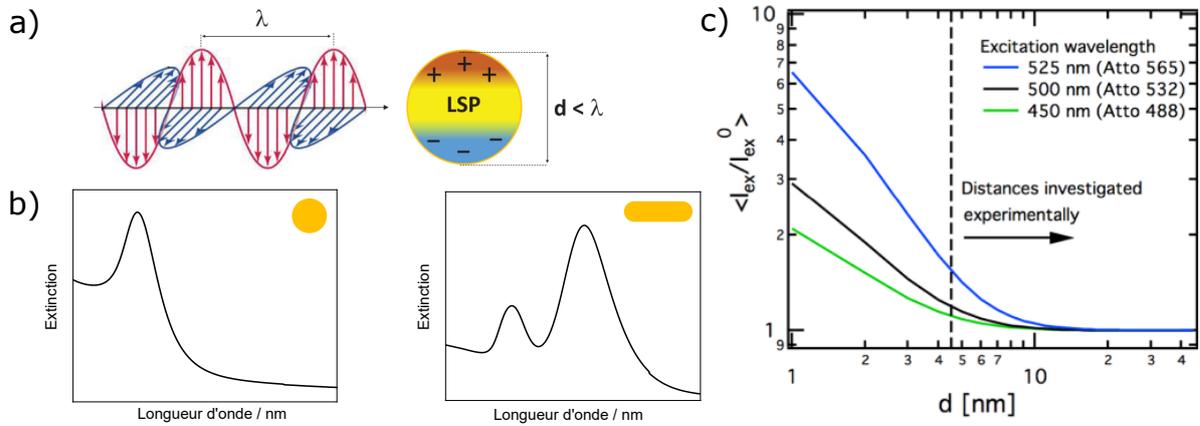


Figure 13: **a)** Illustration de la résonance plasmon. [67] **b)** Spectres génériques d'une NS et d'un NB métalliques. **c)** Évolution du champ électromagnétique local d'une nanosphère (NS) d'or avec l'écart à la surface, pour différentes longueurs d'onde d'excitation. [68]

Cet intense champ électromagnétique local peut être utilisé pour modifier les interactions lumière / matière. Ceci est par exemple la base de la spectroscopie Raman exaltée de surface (SERS) : le signal d'une molécule placée à proximité (< 10 nm) d'une NP métallique, initialement trop faible pour être détecté dans de bonnes conditions, est exalté suite à l'excitation de la NP ($\lambda_{exc} \approx \lambda_{plasmon}$). [69–73] *Solis et al.* montrent d'ailleurs tout l'intérêt d'utiliser pour le SERS une surface entièrement recouverte de NPs métalliques afin de maximiser l'effet d'exaltation (Figure 14). [71] Dans la continuité de cela, de nombreuses applications sont possibles dans les domaines de l'imagerie, [74, 75] de la détection d'agents chimiques ou biologiques, [76] mais aussi du médical (traitement de cancers par photothermie [77] ou de maladies telle que celle d'Alzheimer [78]) (Figure 15).

Au delà de l'imagerie et du médical, c'est un champ large de possibilités qui est exploré par la communauté scientifique : modulation de la conductance de dispositifs électroniques, [79–81] relargage contrôlé, [82] espaceurs à longueur variable [83] ou encore moteurs moléculaires [84] (Figure 16).

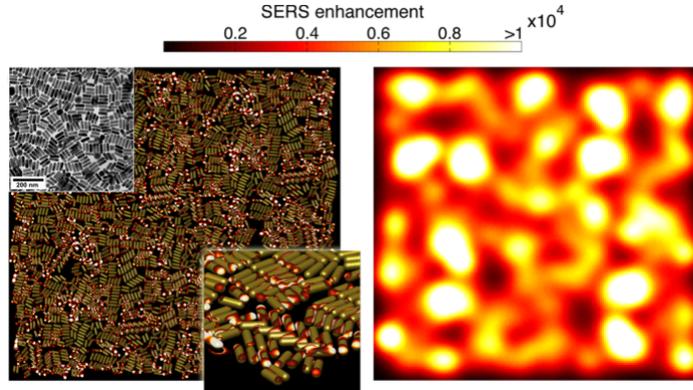


Figure 14: Simulation théorique du phénomène d'exaltation ayant lieu sur une monocouche de nanobâtonnets (NBs) d'or pour une utilisation en SERS [71]

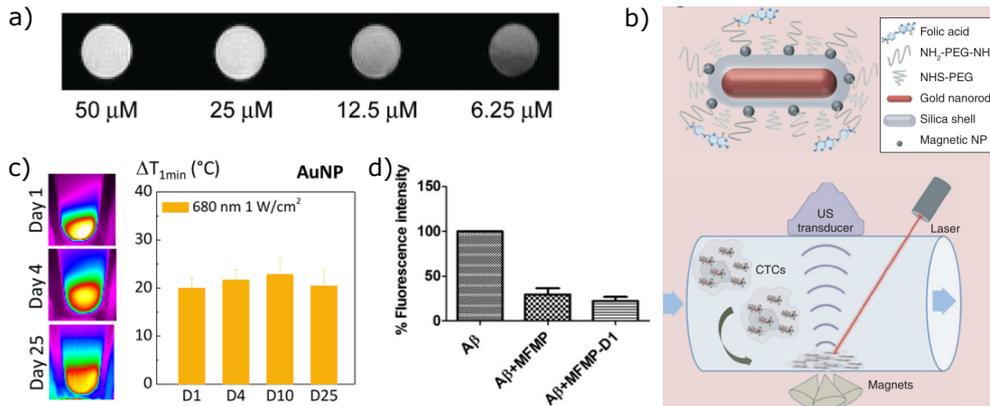


Figure 15: Extraits de travaux illustrant des applications dans le domaine de l'imagerie : **a)** détection d'agents chimiques grâce à des NP Janus or-fer [75] et **b)** détection d'agents biologiques par nanoacoustique. [74] Extraits de travaux illustrant des applications dans le domaine du médical : **c)** destruction de cellules tumorales par photothermie (activité de NPs d'or constante sur 25 jours) [77] et **d)** traitement de la maladie d'Alzheimer (limitation de la formation de fibrilles par la présence de NBs d'or fonctionnalisés) [78]

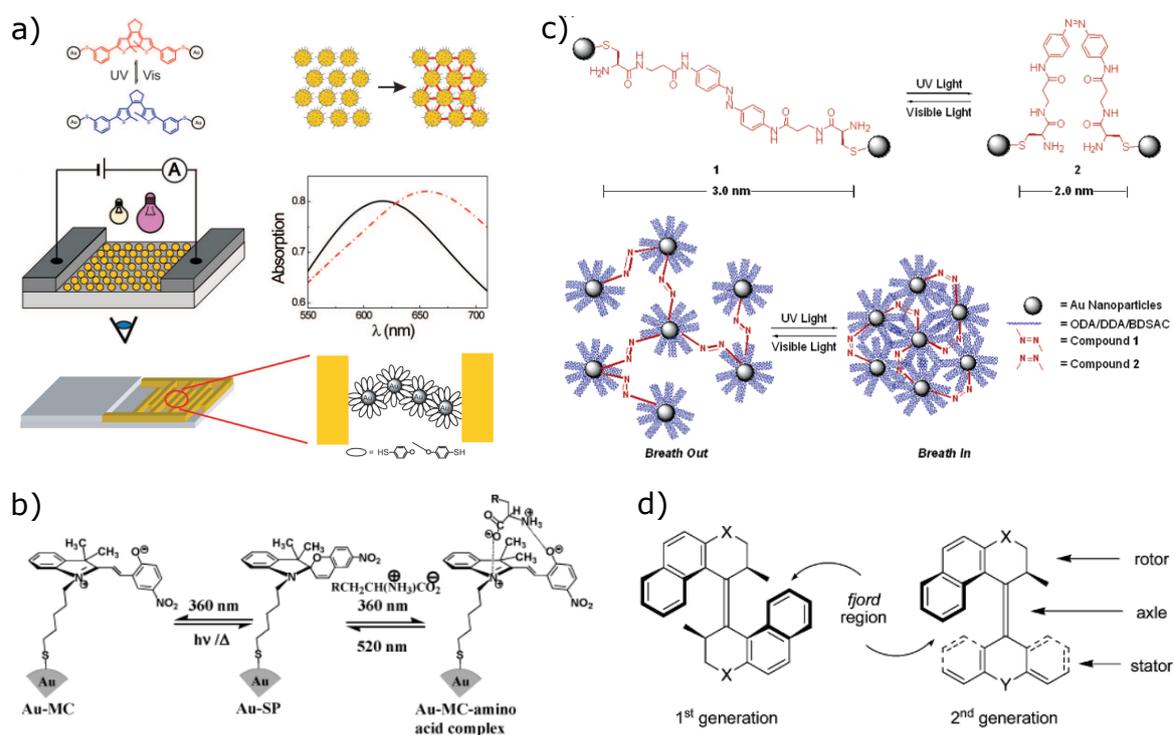


Figure 16: Extraits de travaux illustrant des applications variées : **a)** modulation de la conductance de dispositifs électroniques, [79, 81] **b)** relargage contrôlé, [82] **c)** espaceurs à longueur variable, [83] et **d)** moteurs moléculaires [84]

1.2.2 Matériaux hybrides combinant diaryléthènes et nanoparticules métalliques

Parmi la diversité des systèmes développés, nous nous focalisons sur les matériaux hybrides (MHs) impliquant NPs métalliques et DAEs, avec principalement l'or comme métal puisque présentant une excellente stabilité chimique et biocompatibilité.

1.2.2.1 Synthèse de matériaux hybrides

Les premiers travaux en solution consistent en le **greffage covalent de la molécule directement sur la surface de la NP**. *Kudernac et al.* lient par exemple des DAEs à une NS d'or en fonctionnalisant l'un des phényles extrêmes par un atome de soufre : le MH repose alors sur une liaison or-soufre (Figure 17.a). [85] *Nishi et al.* font de même avec un **polymère de DAEs** (poly-DAEs), présentant un atome de soufre à l'une de ses extrémités et non à celle de tous les monomères (Figure 17.b). [86] Certains poly-DAEs, tels que celui de *Noda et al.*, font même intervenir des poly-DAEs à doubles extrémités souffrées, probablement pour un meilleur recouvrement de la surface de la NP. [87] Côté échantillon solide, faire interagir DAEs et NPs ne nécessite pas forcément de lier de manière covalente les deux composants (par exemple en synthétisant le système hybride en solution avant de le déposer sur une surface). En effet, tant *Spangenberg et al.* que *Lequeux et al.* réalisent un **film de DAEs sur NP métalliques** déposées au préalable sur lame de verre. [88, 89]

Ces méthodes mettent au plus proche de la NP les DAEs, ne permettant aucun contrôle de la distance entre la NP et les DAEs. **Pour pouvoir maîtriser finement la distance entre les DAEs et la surface de la NP, ces MHs sont améliorés en rajoutant un espaceur** (chaîne carbonée)

entre le DAE ou le poly-DAE et l'atome de soufre lié à la NP. C'est ce que font *Yamaguchi et al.* en fonctionnalisant l'un des bras latéraux du DAE par un éther-oxyde [90] (Figure 17.c) et *Nishi et al.* en rajoutant des monomères carbonés entre ceux de DAEs et l'atome de soufre (Figure 17.d). [91]

Le greffage covalent de DAEs sur NP métallique repose principalement sur une interaction or / soufre impliquant l'un des bras latéraux du DAE ou un espaceur (chaîne carbonée) lié au DAE. Dans une perspective future de systèmes à multi-composantes, il semble difficile de rajouter à ces MHs de nouvelles molécules. C'est pourquoi *Ouhenia-Ouadahi et al.* **fonctionnalisent la NP par une couche de silice, permettant la greffe covalente future de molécules variées (dont DAEs) tant dans leur structure chimique que dans leurs propriétés** (Figure 17.e). [92] La couche de silice est d'une épaisseur de l'ordre de la dizaine de nm.

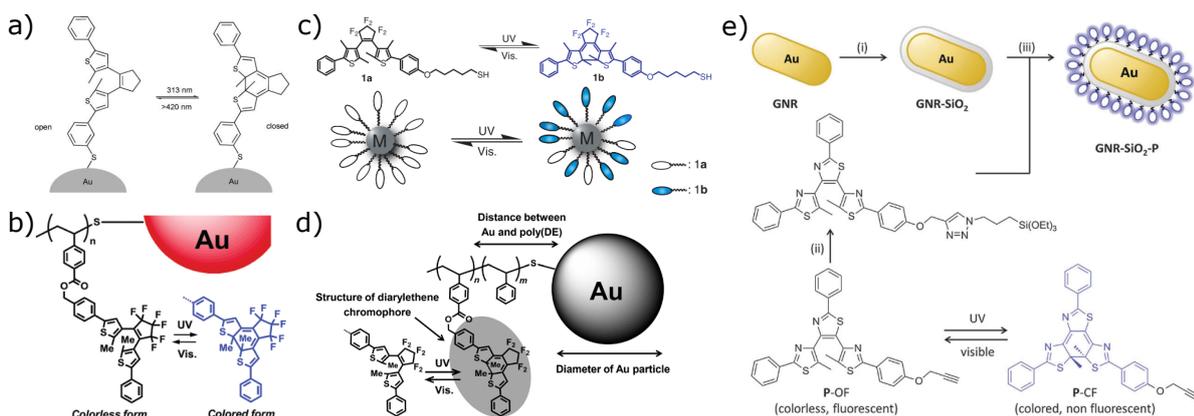


Figure 17: **a)** Greffage covalent de DAEs isolés à la surface de NSs d'or. [?] **b)** Greffage covalente de poly-DAE à la surface de NSs d'or. [86] De même avec espaceur **c)** pour DAEs isolés [90] et **d)** pour poly-DAE. [91] **e)** Schéma explicatif de la synthèse de MH impliquant NB d'or, couche de silice et DAEs. [92]

1.2.2.2 Mise en évidence du photochromisme

Les réactions photochromes de photocyclisation (irradiation de la FO avec une longueur d'onde UV) et de cycloréversion (irradiation de la FF avec avec une longueur d'onde visible) sont observées pour les MHs impliquant un greffage direct de DAEs à la surface de NPs [85] (Figure 18.a), un greffage de poly-DAEs [87] (Figure 18.b) ou l'utilisation d'une couche de silice [92] (Figure 18.c). Sous irradiation UV (resp. visible), des bandes correspondant aux maxima d'absorption du DAE apparaissent (resp. disparaissent). **La réaction photochrome de tels systèmes peut se produire tant en solution qu'en phase solide**, les échantillons solides correspondant soit au dépôt d'une solution de MHs synthétisés au préalable en solution [93] soit à un film de DAEs réalisé sur un dépôt de NPs [88] (Figure 18.d-e).

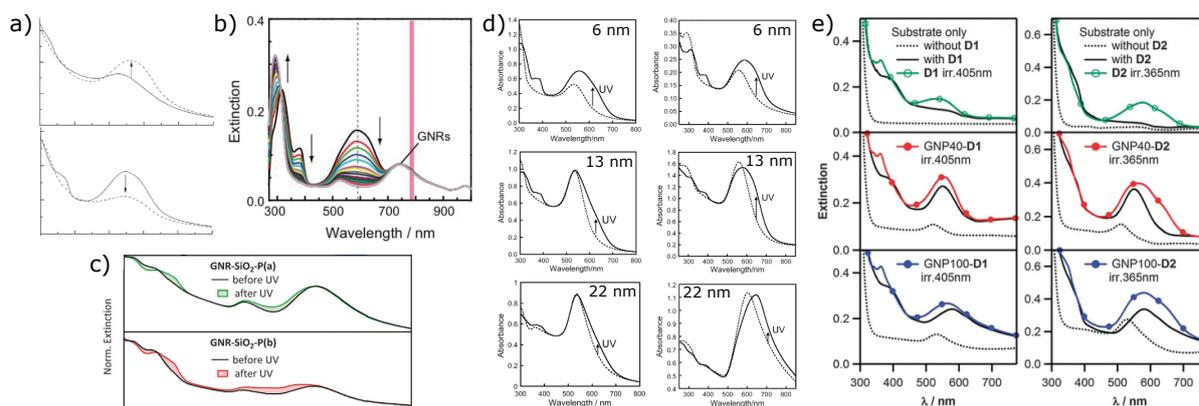


Figure 18: **a)** Photocyclisation (irr. 313 nm, haut) et cycloréversion (irr. > 420 nm, bas) des DAEs greffés sur NS d'or. [85] **b)** Cycloréversion (irr. 780 nm) de poly-DAE sur NBs d'or. [87] **c)** Photocyclisation (irr. 335 nm) de DAEs greffés sur NB d'or fonctionnalisés par une couche de silice de 8 (vert) ou 16 nm (rouge) d'épaisseur. [92] **d)** Photocyclisation (irr. 313 nm) en solution (gauche) et en phase solide (lampe de quartz, droite) pour des poly-DAE greffés sur NS d'or, pour des chaînes polymères de différentes longueurs (6, 13 et 22 nm). [93] **e)** Photocyclisation (irr. 405 nm ou 365 nm) de films de DAEs sur NSs d'or déposés sur lame de verre. [88] Fenêtres hautes (vert) : film de DAE seul. Fenêtres à mi-hauteur (rouge) : film de DAE sur NSs d'or de 40 nm de diamètre. Fenêtres basses (bleu) : film de DAE sur NSs d'or de 100 nm de diamètre. Pour chaque fenêtre, trois spectres sont représentés : surface avec ou sans NSs d'or (pointillés) comme référence, avec ajout de film de DAE irradié (trait plein coloré) ou non irradié (trait plein noir) par UV.

1.2.2.3 Impact de la nanoparticule sur la cinétique de photoconversion du diaryléthène

Afin de caractériser la réaction photochrome, les cinétiques de photoconversion sont étudiées : tandis que *Nishi et al.* et *Noda et al.* observent l'**exaltation de la cinétique de cycloréversion** de poly-DAE sur NSs d'or (Figure 19.a-b), [86,87] à la fois en temps et en efficacité, *Yamaguchi et al.* constatent une **inhibition partielle pour la photocyclisation** de DAEs greffés sur ce même type de NPs. [90] *Nishi et al.* illustrent une tendance similaire en étudiant l'impact du nombre de monomères DAE sur la photocyclisation d'un poly-DAE greffé à des NSs d'or : si la longueur de la chaîne polymère du poly-DAE ne semble pas impacter le taux de conversion en phase solide, il semble qu'une chaîne trop courte diminue ce dernier en solution (Figures 19.c-d). [94]

Comme mentionné page 32, certains DAEs ou poly-DAEs peuvent présenter un espaceur pour maîtriser la distance entre la NP et les molécules photochromes. *Nishi et al.* constatent que 9 unités d'espaceur permettent une meilleure exaltation de la cycloréversion que 56 unités (Figure 19.e). [91] Il ressort de ces études la **nécessité de mettre la molécule photochrome dans le champ proche de la NP (< 15 nm) afin d'exalter ses propriétés** (Figure 19.f). L'exaltation de la cycloréversion est par ailleurs accrue en augmentant la taille de la NP (Figure 19.g) ou la longueur d'onde d'excitation (Figure 19.h). [91]

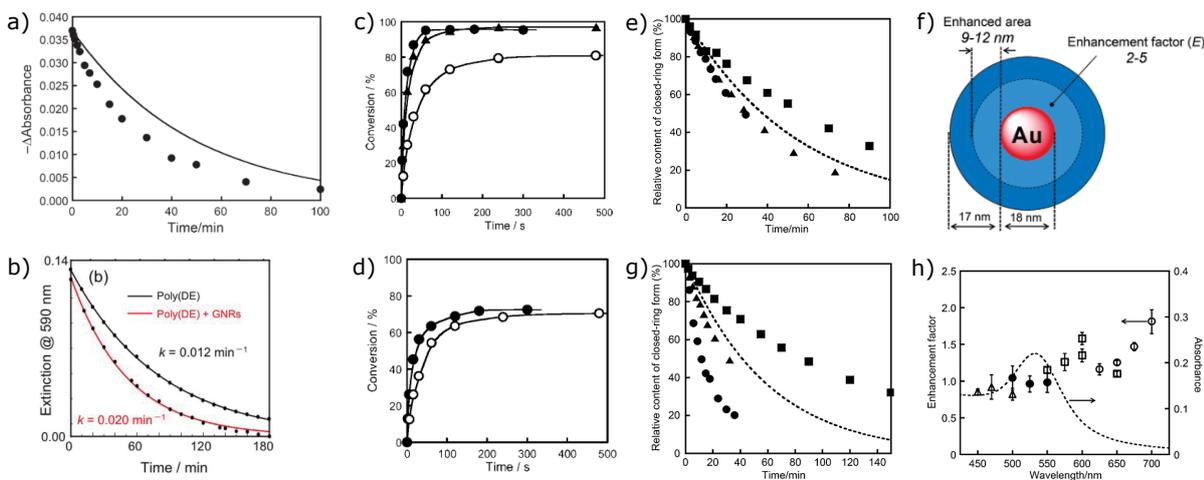


Figure 19: **a)** Exaltation de la cinétique de cycloréversion de poly-DAE sur NS d'or en solution (irr. 600 nm, poly-DAE seul en trait plein, MH en cercles). [86] **b)** Exaltation de la cinétique de cycloréversion de poly-DAE sur NB d'or en solution (irr. 780 nm, poly-DAE seul en noir, MH en rouge). [87]. Impact de la longueur de la chaîne polymère du poly-DAE **c)** en solution et **d)** en phase solide (lame de quartz) sur la cinétique de photoconversion (irr. 313 nm). [94] Cercles pleins : 80 monomères. Cercles vides : 42 monomères. Triangles : poly-DAE (42 monomères) sans NS d'or. **e)** Impact de la taille de l'espaceur d'un poly-DAE greffé sur NS d'or sur sa cycloréversion (irr. 600 nm). [91] Cercles : poly-DAE sans espaceur. Triangles : poly-DAE avec 9 unités d'espaceur. Carrés : poly-DAE avec 56 unités d'espaceur. Pointillés : poly-DAE seul en solution. **f)** Schématisation de la zone d'exaltation autour de la NP. [86] **g)** Impact du diamètre d'une NS d'or sur laquelle est greffé un poly-DAE (irr. 600nm). [91] Carrés : 4 nm. Triangles : 14 nm. Cercles : 41 nm. Pointillés : poly-DAE seul en solution. **h)** Impact de la longueur d'onde d'excitation sur le facteur d'exaltation de la cycloréversion de différentes populations de MHs constitués de poly-DAE et NS d'or (triangles, cercles pleins, carrés, cercles vides). [91]

1.2.2.4 Impact de la nanoparticule sur la fluorescence de diaryléthènes fluorescents

Dans le cas du SERS précédemment décrit page 30, un signal lumineux est exalté par les NPs métalliques, permettant une meilleure détection de ce dernier. Certaines équipes de recherche ont donc poursuivi les travaux sur les MHs à composantes DAE et NP métallique en solution en utilisant cette fois des DAEs fluorescents. *Yamaguchi et al.* lient par exemple un DAE dont la FO est fluorescente à une NS d'argent. [95] Le greffage direct du DAE à la NP engendre une **diminution du rendement quantique de fluorescence, qui s'explique par un transfert énergétique entre le DAE et la NP possible de par le recouvrement entre la bande d'émission de fluorescence du DAE et la bande plasmon de la NP** (Figures 20.a-b). De même en utilisant un poly-DAE plutôt que des DAEs isolés, *Noda et al.* constatent une brutale diminution du rendement quantique de fluorescence (Figure 20.c). [87] De nouveau, le recouvrement entre la bande d'émission de fluorescence du poly-DAE et une des résonances plasmonique de la NP (transverse ~ 550 nm) explique cela. Néanmoins, en divisant le spectre d'émission de fluorescence du matériau hybride par celui du poly-DAE seul en solution, est constatée une exaltation de la fluorescence par la résonance plasmonique longitudinale (~ 750 nm), cependant trop faible pour contrebalancer l'effet précédent (Figure 20.d).

En revanche, dans le cas du MH de *Ouhenia-Ouadahi et al.* impliquant une couche de silice entre les DAEs et la NP métallique, de nombreux cycles d'émission / extinction de fluorescence peuvent être réalisés sans dégradation notable du DAE (Figure 20.e). [92] Les rendements quantiques de fluorescence des deux MHs sont légèrement plus élevés que celui du DAE seul en solution. **Il semble ainsi que séparer le DAE et la NP métallique par une couche de silice limite les transferts énergé-**

tiques entre ces deux composantes, permettant la restauration de la fluorescence tout en limitant néanmoins l'exaltation de ce processus.

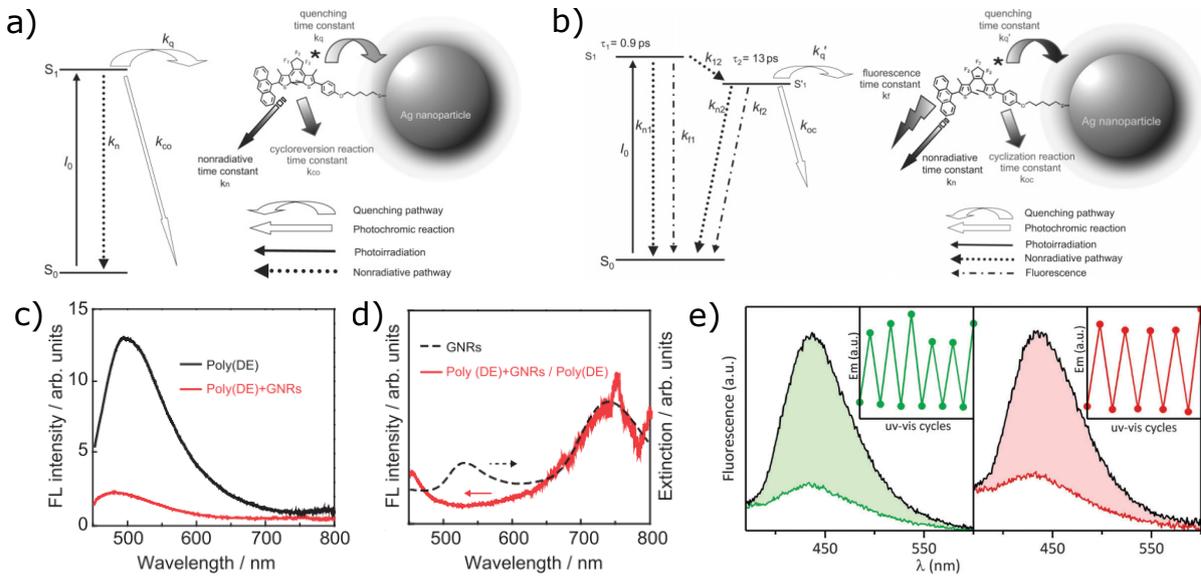


Figure 20: Diagramme de Jablonski **a)** de photocyclisation et **b)** de cycloréversion d'un DEA directement greffé sur NSs d'argent. [95] **c)** Spectres d'extinction associés à la cycloréversion d'un poly-DAE sur une NS d'or. [87] **d)** Cinétique de cycloréversion et **e)** spectres d'émission de fluorescence du poly-DAE seul ou sur NS d'or. **f)** Spectre d'extinction de la NS d'or (pointillés noirs) et division du spectre d'émission de fluorescence du matériau hybride par celui du poly-DAE seul en solution (rouge). **e)** Cycles d'émission / extinction de fluorescence pour les MHs impliquant une couche de silice de 8 nm (vert) et 16 nm d'épaisseur (rouge).

1.2.2.5 Impact réciproque des composantes photochrome et plasmonique

Si la présence de la NP métallique impacte le comportement du DAE (exaltation ou inhibition de la photoconversion ou de processus radiatifs tels que la fluorescence), la réciproque est vraie. En effet, *Spangerberg et al.* montrent que le dépôt de DAEs sur une couche de NPs métalliques engendre un décalage vers les hautes longueurs d'onde de la résonance plasmon (Figure 18.e), dont l'intensité et la largeur sont accrues suite à l'irradiation UV de l'échantillon. [88] Soustraire les spectres après et avant irradiation UV, ou avant et après irradiation visible, permet de mieux voir les changements spectraux opérés : les spectres associés au DAE seul (vert) et au DAE au contact de NSs d'or (rouge et bleu) ne sont pas identiques, montrant que la modification spectrale suite à l'irradiation UV ou visible n'est pas uniquement liée à la photoconversion du photochrome (Figure 21.a). Tant le DAE que la NP métallique ont un effet l'un sur l'autre. En effet, **le DAE engendre un décalage spectral et un élargissement de la bande plasmon tandis que la NS d'or exalte sous certaines conditions la cinétique de cycloréversion FF \rightarrow FO du DAE** (Figure 21.b). Cette exaltation (fenêtre de droite) présente deux régimes, un rapide aux temps courts (< 500 s) puis un plus lent aux temps longs (> 500 s) et s'explique par un meilleur recouvrement de la bande d'absorption du DAE et de la résonance plasmon de la NP.

Lequeux et al. réalisent une étude similaire en utilisant un seul DAE et plusieurs populations de NPs d'or. [89] Ils observent une bande de couplage entre NPs autour de 615 nm pour les dépôts de NPs d'or sur lame de verre, entre les résonances transverse (~ 550 nm, résonance selon la largeur du NB) et

longitudinale (> 700 nm, résonance selon la longueur du NB) (Figure 21.c). Cela n'était pas observé dans les études précédentes puisque des NPs isotropes (NSs d'or) étaient utilisées. La variation du spectre d'extinction au cours de l'irradiation UV d'un échantillon de MH (ΔE_{MH}) est comparée à celle du DAE seul (ΔE_{DAE}). En soustrayant ΔE_{DAE} à ΔE_{MH} , les auteurs montrent que **c'est principalement la bande de couplage entre NBs d'or qui est impactée par la photoconversion FO \rightarrow FF du DAE** (Figure 21.d).

Dans le cas du MH en solution impliquant une couche de silice, soustraire les spectres d'extinction après et avant irradiation UV permet également de montrer que le DAE seul n'est pas responsable de l'évolution constatée : en effet, entre 550 et 650 nm pour une couche de silice de 8 nm d'épaisseur (vert), la courbe dépasse celle associée au DAE seul en solution (pointillés bleus), traduisant la contribution du NB d'or (Figure 21.e). [92] En revanche, aucune différence n'est constatée entre le DAE seul en solution et le MH ayant une couche de silice de 16 nm d'épaisseur : **une couche de silice trop épaisse empêche un quelconque effet du NB d'or sur le DAE**. Cela corrobore les résultats décrits page 33 qui illustraient une non exaltation de la cycloréversion du poly-DAE si celui-ci avait un espaceur de trop grande dimension.

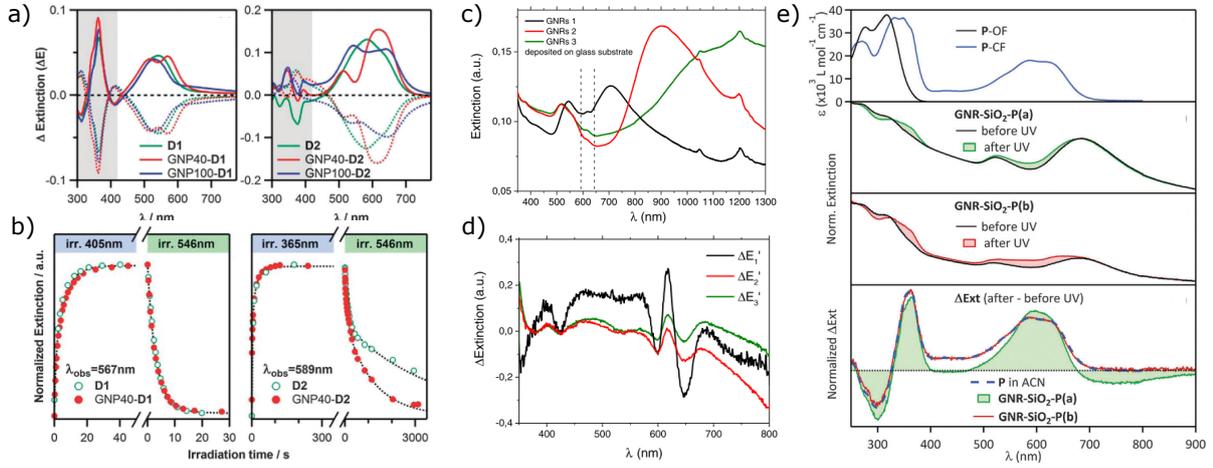


Figure 21: **a)** Soustraction du spectre après et avant irradiation UV de films de DAEs sur NSs d'or déposés sur lame de verre (photocyclisation, irr. 405 nm ou 365 nm, traits pleins), et avant et après irradiation visible (cycloréversion, irr. 546 nm, pointillés). [88] Vert : film de DAE seul. Rouge : film de DAE sur NSs d'or de 40 nm de diamètre. Bleu : film de DAE sur NSs d'or de 100 nm de diamètre. **b)** Cinétique de la réaction photochrome pour un film de DAE réalisé sur NSs d'or de 40 nm de diamètre. **c)** Spectres d'extinction de NBs d'or déposés sur une lame de verre. [89] Rapport d'aspect des NBs d'or : 2,1 (noir), 4 (rouge) et 6,5 (vert). **d)** ΔE_i résultat de la soustraction de ΔE_{DAE} à ΔE_{MH} , avec ΔE_{MH} et ΔE_{DAE} les variations du spectre d'extinction dans le cas de l'irradiation UV d'un échantillon de MH ou du DAE seul. **e)** Fenêtre haute : spectres d'absorption du DAE en FO (noir) et en FF (bleu). Fenêtres centrales : spectres d'extinction des MHs à couche de silice de 8 nm d'épaisseur (vert) et de 16 nm d'épaisseur (rouge) avant (noir) et après (couleur) irradiation UV. Fenêtre basse : différence entre les spectres après et avant irradiation UV pour le DAE seul en solution (bleu) et les MHs (couleur).

1.3 Intérêt et techniques pour l'auto-assemblage de nanoparticules

L'effet d'une nanoparticule (NP) sur un ensemble de molécules permet l'amélioration de certaines de leurs propriétés comme précédemment illustré. Très logiquement, d'aucuns se demandent alors quel effet aurait un ensemble de NPs, espérant une amélioration des propriétés des molécules utilisées grâce à un effet de groupe (fluorescence plus intense, vitesse d'isomérisation plus élevée, ...).

De premiers travaux montrent la pertinence d'une telle réflexion. En effet, les assemblages 3D de NPs métalliques s'apparentent à un cristal plasmonique (Figure 22.a), [96] dont la structure orbitale peut se résumer à une bande de valence et une bande de conduction, tel qu'observé au sein de solides et de semi-conducteurs. C'est pourquoi ils peuvent être utilisés dans des domaines très variés, pour développer des systèmes connus (capteurs, cellules photovoltaïques, commutateurs optiques, guide d'ondes [97–99]) mais aussi plus surprenants (méta-matériaux à indice de réfraction négatif ou matériaux hybrides pouvant être excités tant dans l'ultra-violet que dans l'infra-rouge). [100]

Plus qu'un effet de groupe, c'est un **effet de groupe organisé** qui se montre des plus prometteurs. En effet, comme décrit dans le chapitre 3, les NPs métalliques sont le lieu de fortes modulations du champ électromagnétique local, en réponse à l'excitation des plasmons de surface par une onde électromagnétique. Certains travaux ont montré l'existence de modes plasmons délocalisés sur l'ensemble d'un assemblage de NPs métalliques (Figure 22.b), [101–103] modes fortement impactés par l'orientation relative de ces dernières. [104] Le contrôle de l'organisation des NPs au sein d'un agrégat de celles-ci permet donc un meilleur contrôle de la modulation du champ électromagnétique local ; et par conséquent des propriétés des systèmes dans lequel l'agrégat est impliqué (positionnement de la bande plasmon et intensité du couplage plasmonique par exemple), que sa structure relève d'un dimère [105,106] ou d'une longue chaîne. [107] **Au delà d'un critère d'orientation, c'est également un critère de distance qu'il faut prendre en compte** : afin de contrebalancer les pertes énergétiques inhérentes à l'utilisation de NPs métalliques, [108] il est en effet nécessaire de minimiser la distance entre ces dernières au sein des assemblages développés afin de maximiser le couplage plasmonique (Figure 22.c). [105] En cela, **maîtriser les techniques d'assemblage de NPs métalliques est un enjeu majeur dans l'obtention et le contrôle de nouvelles propriétés photophysiques.**

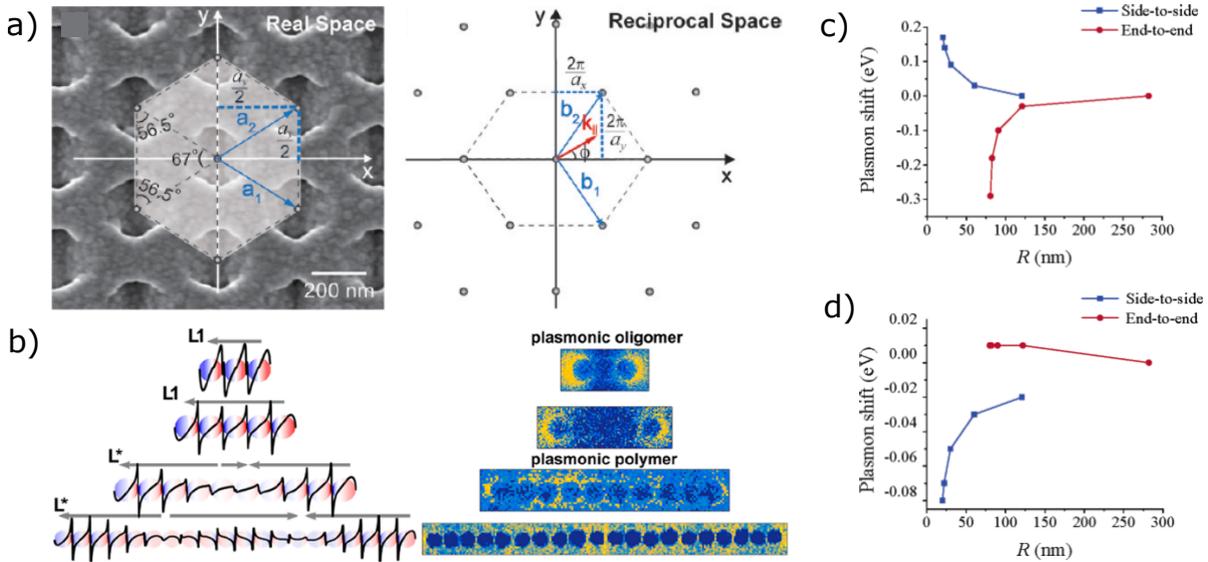


Figure 22: **a)** Cristal d'argent rhombique. Représentation des vecteurs de translation et de la première zone de Brillouin. [96] **b)** Délocalisation des modes plasmoniques sur des chaînes de nanosphères d'or (description schématique et images de spectroscopie de perte d'énergie des électrons EELS). [107] Évolution de l'intensité du couplage plasmonique (directement relié au décalage spectral) entre deux nanobâtonnets d'or ($L = 80$ nm, $\varnothing = 20$ nm) en fonction de la distance inter-particules R : **c)** cas de la résonance plasmon longitudinale, majoritairement impactée dans la configuration tête-à-tête et **d)** cas de la résonance transverse, majoritairement impactée dans la configuration côte-à-côte, toutes deux d'autant plus impactées que la distance inter-particules est faible. [105]

Les assemblages multi-directionnels de NPs sont extrêmement variés et peuvent se résumer en trois types : chaînes (assemblage 1D), films (assemblage 2D) ou cristaux (assemblage 3D) (Figure 23). Les processus de nano-fabrication de ceux-ci ont actuellement la plus grande difficulté à combiner :

- contrôle du dépôt (position et orientation des NPs, distance interparticules, densité du dépôt...);
- taille étendue du système (surfaces de l'ordre du cm^2 nécessaires pour des systèmes directement utilisables ou insérables au sein de dispositifs électroniques);
- diversité de la surface support (transparente, conductrice, ... afin de la choisir en fonction de l'application);
- facilité de mise en œuvre et moindre coût.

Une méthode très directe pour obtenir de tels assemblages est la réalisation de NPs métalliques directement sur la surface d'intérêt par **lithographie à faisceau d'électrons**. [109] Elle permet de maîtriser la taille, la forme et la position des NPs obtenues. En revanche, sa principale faiblesse réside en la maîtrise de la distance interparticules, tant au niveau de sa limite (5 nm) que de sa reproductibilité, ce qui est un inconvénient majeur pour l'obtention d'un couplage intense et régulier entre les objets. Elle ne permet pas non plus de réaliser des surfaces de taille étendue (limite de $100 \mu\text{m}^2$ sans bouger l'échantillon³), ce qui est un inconvénient dans une perspective de développement de systèmes à grande échelle dans l'industrie. Enfin, **les NPs créées sont amorphes**, présentant donc des propriétés plasmoniques moins intéressantes que celles de NPs obtenues par voie chimique, de par leur degré de cristallinité plus faible.

Sont donc préférées à cette méthode de nombreuses autres utilisant justement des NPs

3. Cette limite est due à la focalisation du faisceau, qui est à refaire si l'échantillon doit être bougé

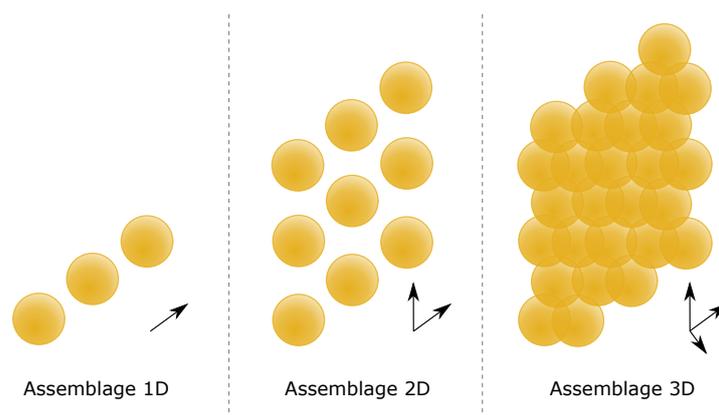


Figure 23: Schéma explicatifs des trois types d'assemblages de nanoparticules : mono-, bi- et tri-dimensionnels.

synthétisées par voie chimique, présentant une très faible poly-dispersité et un grand degré de cristallinité. [110] C'est le choix qui a été fait dans le cadre de cette thèse.

Ces méthodes étant extrêmement variées, [111–113] les principales seront présentées dans la suite de cette partie 1.3, avec leurs avantages et inconvénients, sans avoir une prétention d'exhaustivité. Seront ainsi décrites des techniques d'assemblage (i) par fonctionnalisation, (ii) à l'aide d'un gabarit et (iii) à l'interface solution / surface. Les techniques reposant sur l'utilisation d'un stimulus extérieur (champ électrique ou magnétique, lumière, etc...) ne seront pas développées. Les symboles \odot et \boxplus seront utilisés pour décrire le diamètre d'une nanoparticule et la largeur d'une zone de surface modifiée physiquement ou chimiquement.

1.3.1 Assemblage par fonctionnalisation

Une première approche découle de l'idée suivante : **le travail principal s'effectue sur la chimie de surface des NPs ou sur le solvant les entourant, en amont de leur dépôt sur une surface.**

Une des premières techniques consiste en la réalisation des assemblages de NPs métalliques par modification de la **composition du solvant**. *Kawamura et al.* ont par exemple décrit l'impact de la concentration en surfactant CTAB sur le dépôt de nanobâtonnets (NBs) d'or sur lame de verre : plus la concentration en CTAB est faible, plus les particules ont tendance à s'organiser en configuration tête-à-tête plutôt que côte-à-côte (Figure 24.a). [114] D'autre part, *Abtahi et al.* ont montré que la présence d'ions sulfates SO_4^{2-} dans une solution de NBs d'or mène à la formation de chaînes de ces mêmes particules, chaînes d'autant plus longues que la concentration en SO_4^{2-} et le temps d'exposition sont élevés (Figure 24.b). [115]

Une approche plus directe consiste en la **fonctionnalisation de la surface des NPs**, en amont de leur dépôt sur la surface. *Nie et al.* ont par exemple utilisé le polystyrène, permettant de réaliser des structures très variées telles que des dimères, chaînes, boucles et sphères (Figure 24.c). [116] De leur côté, *Tan et al.* ont décrit les nombreuses géométries envisageables avec l'ADN (Figure 24.d). [117]

Enfin, dans une élégante approche, *Nepal et al.* ont illustré l'intérêt de **combiner modification de la composition du solvant et fonctionnalisation des NPs** : des NBs d'or fonctionnalisés par du CTAB dans de l'eau sont dans un premier temps fonctionnalisés à leurs pointes par des thiols afin d'engendrer une gêne stérique à cet endroit ; puis de l'éthanol est rajouté au milieu afin de déstabiliser les NPs (augmentation de la solubilité du CTAB) et de favoriser leur agrégation en configuration côte-à-côte ; et du CTAB est rajouté dans un dernier temps afin de stabiliser les agrégats formés (Figure 24.e). [118]

Avec ces différentes techniques, **la maîtrise de la distance interparticules est possible mais des assemblages 2D et 3D sont difficiles à réaliser**. De rares travaux en présentent, dans lesquels la distance interparticules est maîtrisée par la longueur de la chaîne hydrophobe du tensioactif. [119] Au delà de l'obtention d'une structure multi-dimensionnelle, c'est surtout le contrôle de l'orientation relative des NPs qui nécessite des améliorations considérables dans le futur.

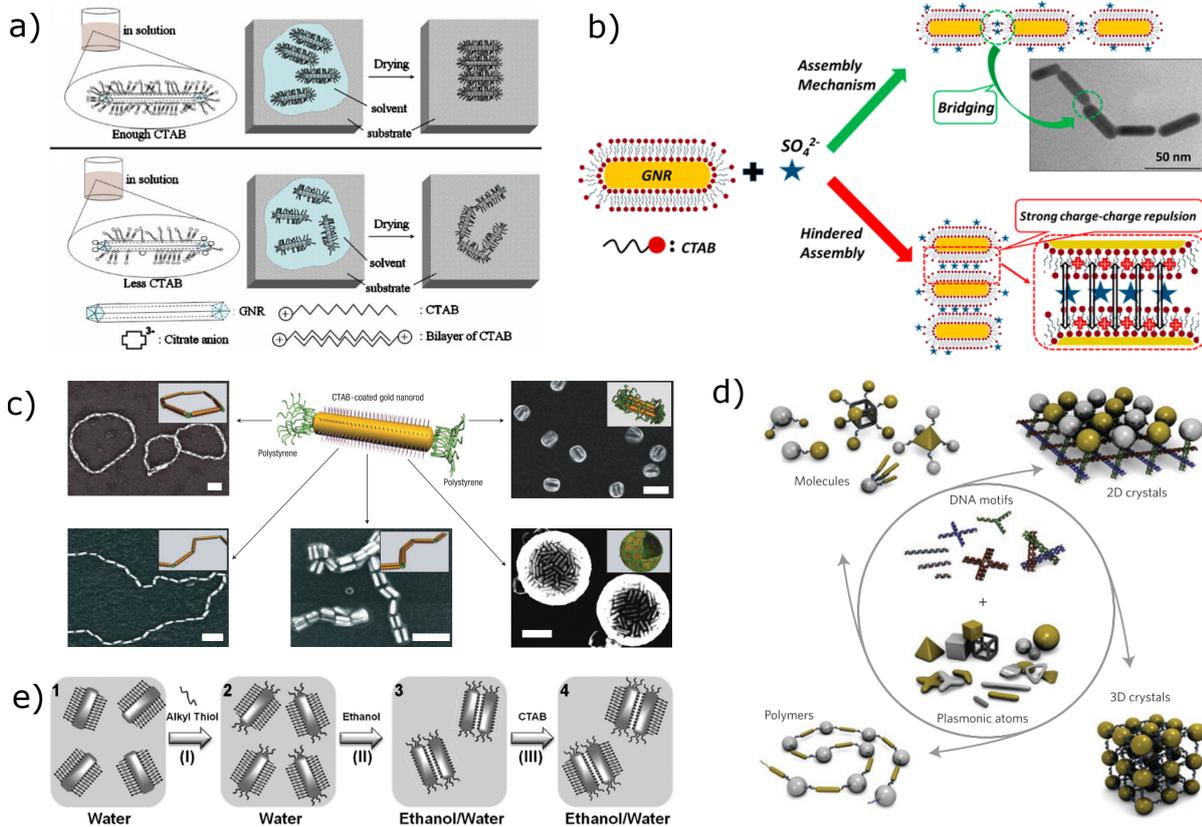


Figure 24: Modification de l'environnement des NPs en solution (solvant ou chimie de surface) pour l'assemblage en solution de NPs métalliques. Schémas explicatifs de travaux illustrant l'influence **a)** de la concentration en tensioactif, [114] **b)** de la présence d'un ion, [115] **c)** de la fonctionnalisation par polystyrène [116] ou **d)** par ADN [117] et **e)** du type de solvant [118] utilisé.

1.3.2 Assemblage à l'aide d'un gabarit

Afin de réaliser plus facilement des assemblages 2D et 3D et de pallier ce problème d'orientation relative des NPs au sein d'assemblages, la réflexion inverse à celle de la section 1.3.1 est menée : **le travail principal s'effectue sur la surface d'accueil des NPs, en amont de leur dépôt**. Sont distinguées par la suite les gabarits dits "uniformes" n'engendrant aucune sélectivité du dépôt sur certaines zones du gabarit et "non uniforme" engendrant cette sélectivité.

1.3.2.1 Gabarit uniforme

Des premiers travaux ont eu recours à la **fonctionnalisation totale de la surface** pour y permettre le greffage des objets d'intérêt. C'est par exemple le cas de *Brust et al.* qui ont fonctionnalisé par

des thiols des lames de verre avant d'y déposer des nanosphères (NSs) d'or (Figure 25.a). [120] Ils ont également transformé cette monocouche en multi-couche par succession d'immersion de la lame dans une solution de thiol puis de NPs (dépôt couche par couche). Facile dans son application, cette technique **ne permet néanmoins pas d'organiser les NPs** puisque la surface est fonctionnalisée dans son entièreté.

Pour améliorer cela, des substrats moins conventionnels ont été envisagés, telles que les **matrices de polymères**. *Pérez-Juste et al.* ont ainsi organisé des NBs d'or dans des films d'alcool polyvinylique PVA : un film réalisé à partir d'une solution de NPs et de PVA a été étiré lors de son étape de séchage, entraînant l'orientation préférentielle des NPs selon la direction de l'étirement (Figure 25.b). [121] Plus récemment, *Zhang et al.* ont déposé des NBs d'or sur fibres de PVA par électrofilage, engendrant une configuration tête-à-tête entre les NPs (Figure 25.c). [122] Un autre support a rencontré un franc succès : les **nanotubes de carbone** (NTC). Leur combinaison avec des NPs a été largement explorée, par formation des NPs directement sur la surface du NTC ou par greffe de NPs fonctionnalisées sur cette dernière. [123] Un des premiers exemples d'organisation de NPs sur la surface de NTC est celui de *Correa-Duarte et al.* : des NBs d'or recouverts d'un polyélectrolyte négatif ont été adsorbés sur un NTC recouvert d'un polyélectrolyte positif, adoptant une orientation préférentielle au regard des forces électrostatiques mises en jeu (Figure 25.d). [124] Le greffage de NPs sur NTC peut de plus être réversible. C'est ce qu'ont montré *Zhimin et al.* en combinant des NSs d'or fonctionnalisées par des α -cyclodextrines avec des NTC recouverts de dérivés d'azobenzène : une interaction clé / serrure est mise en jeu, permettant une greffe des NPs dans le noir mais un relargage sous irradiation UV (Figure 25.e). [125]

Si ces améliorations sont prometteuses, **un enjeu principal reste néanmoins la sélectivité du dépôt** sur des zones précises du substrat. Des gabarits non uniformes peuvent alors être envisagés, pouvant induire cette sélectivité grâce à un contraste topographique ou chimique.

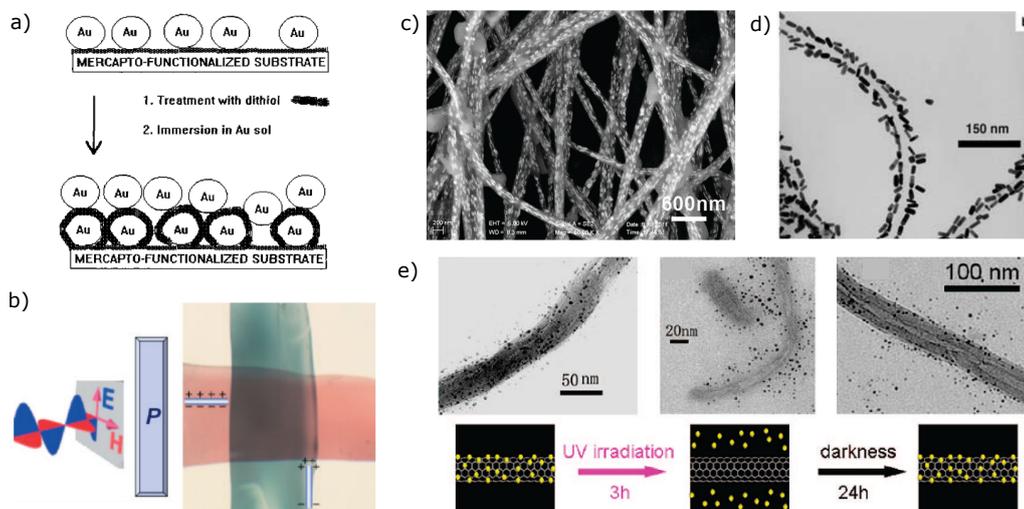


Figure 25: Utilisation d'un gabarit uniforme pour l'assemblage de NPs métalliques. **a)** Dépôt de NSs d'or sur lame de verre à l'aide d'alternance de couches de thiol et de NPs. [120] **b)** NBs d'or dans films d'alcool polyvinylique PVA. [121] **c)** NBs d'or déposés sur fibres de PVA par électrospinning. [122] **d)** NBs d'or sur NTC. [124] **e)** Adsorption réversible de NSs d'or fonctionnalisées par α -cyclodextrine sur NTC fonctionnalisés par des dérivés d'azobenzènes. [125]

1.3.2.2 Gabarit non uniforme

Une première méthode permettant un dépôt non homogène sur le substrat consiste en l'utilisation de **cristaux liquides**. [126] *Coursault et al.* ont par exemple utilisé la structure toute particulière des phases smectiques pour réaliser des assemblages mono-dimensionnels de NSs d'or (Figure 26.a). [127] Très récemment, *Do et al.* ont même réussi à obtenir des assemblages 2D en augmentant la concentration en NSs d'or au sein du cristal liquide (Figure 26.a). [128]

Si cette technique est tout à fait adaptée pour des organisations 1D (sans toutefois permettre une maîtrise de la distance interparticules), elle reste encore à ses balbutiements en ce qui concerne des organisations plus complexes 2D ou 3D. Plus encore, la combinaison des cristaux liquides avec des nanoparticules métalliques implique de nombreuses contraintes pour des applications technologiques futures (emprisonnement des NPs, complexification des dispositifs, ...).

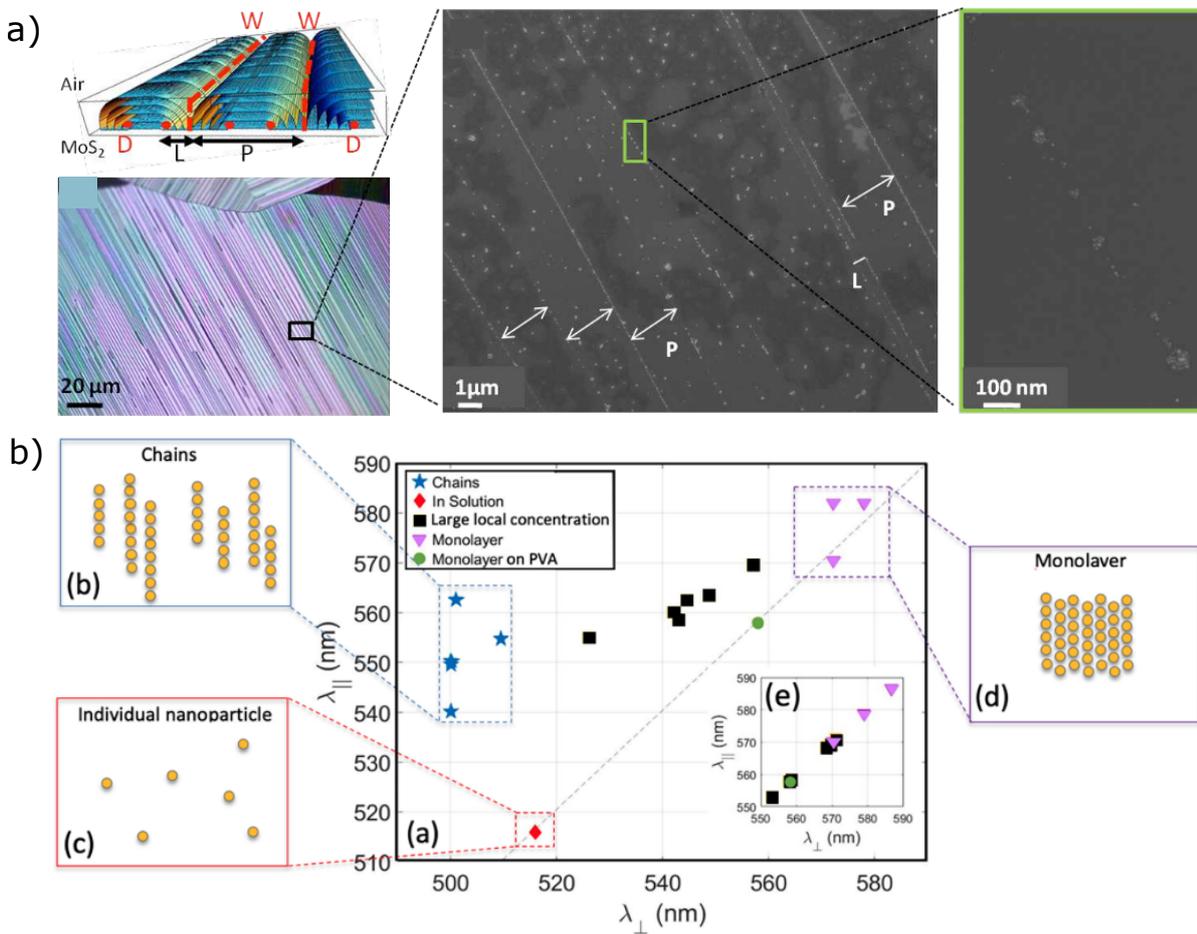


Figure 26: Utilisation de cristaux liquides pour l'assemblage de nanoparticules métalliques. **a)** Assemblages mono-dimensionnels de nanosphères d'or obtenus à l'aide de cristaux liquides. [127] **b)** Récente avancée de cette technique avec l'obtention d'assemblages bi-dimensionnels de nanosphères d'or. [128]

Une seconde méthode consiste en l'utilisation d'un **tampon, souvent une couche polymère sélectivement creusée** par lithographie à faisceau d'électrons ou d'ions. *Maurry et al.* ont par exemple déposé des NSs de polystyrène et de silice dans des canaux créés au sein d'une matrice de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) sur wafer de silicium⁴ (Figure 27.a). [129] *Tinguely et al.* ont reproduit cela avec des NBs d'or sur ITO⁵ (Figure 27.b). [130] La sélectivité du dépôt fut une réussite mais aucune organisation des NBs entre eux ne fut observée et une étape supplémentaire de retrait des résidus de matrice polymère doit être effectuée.

Plutôt que des canaux, *Zhou et al.* ont utilisé un moule de PDMS présentant des trous de dimensions proches de celles des NPs anisotropes utilisées⁶ (Figure 27.c). [131] Après dépôt d'une goutte de solution de NPs sur le moule et évaporation de celle-ci, ils ont obtenu des alignements de NPs non agrégées. *Flauraud et al.* ont eux aussi réalisé des dépôts similaires⁷, en dédoublant même le nombre de NPs au sein d'un trou (configuration tête-à-tête), mais se sont surtout focalisés sur la description des différentes étapes du dépôt par capillarité (solution de NPs coincée entre la surface présentant les trous et une plaque mobile pressant la solution contre la surface) (Figure 27.d). [132] Si l'orientation des NPs est cette fois-ci maîtrisée, l'écart entre elles est trop important et ne permet donc pas d'avoir un couplage plasmonique entre elles.

C'est pourquoi les travaux se sont de nouveau dirigés vers des canaux ou des trous de bien plus grandes dimensions, au sein desquels une continuité entre NPs pourrait être obtenue. *Ashkar et al.* ont par exemple déposé des NBs d'or au sein des canaux d'un moule en silicone (Figure 27.e). [133] Ils se sont tout particulièrement intéressés à l'impact de la largeur des canaux sur le type d'assemblages obtenus : lorsque celle-ci est supérieure à la largeur des NBs d'or \varnothing (cas 1), les objets s'alignent le long des bords du canal et restent isolés, alors que lorsqu'elle est de l'ordre de \varnothing (cas 2), les objets s'alignent au centre du canal et s'organisent en configuration tête-à-tête par agrégats contenant trois NPs en moyenne⁸.

Ainsi, au delà de la topographie du gabarit utilisé, tous les facteurs liés au processus de dépôt par capillarité et au mouillage sont à prendre en compte. *Hanske et al.* ont par exemple montré que, au sein d'un moule en PDMS présentant des trous de grandes dimensions⁹, le dépôt de NBs d'or dilués dans de l'eau mène à des assemblages verticaux (superposition de monocouches de nanoparticules "debout") alors que celui de NBs d'or dilués dans un mélange eau + éthanol mène à des assemblages horizontaux (superposition de monocouches de nanoparticules "allongées") (Figure 27.f). [134] Cet ensemble de supercristaux a été réalisé sur une échelle de l'ordre de 0,5 cm².

Des couches polymères plissées sous contrainte mécanique peuvent également servir de tampon. [135] Le cas du plissage est tout particulièrement novateur puisqu'il peut mener à des organisations 2D voire 3D de manière très précise, en modifiant les paramètres de la contrainte mécanique. *Schweikart et al.* ont par exemple réalisé tant des chaînes de NSs d'or que des structures plus complexes, en utilisant respectivement un et deux tampons en polydiméthylsiloxane PDMS¹⁰ (Figure 27.g). [136] Néanmoins, cette méthode nécessite une monodispersité quasi-parfaite tant au niveau des NPs utilisées (taille et forme) qu'au niveau de la fonctionnalisation des NPs et/ou de la couche polymère.

Ce type de technique est donc très modulable (puisque fonction de la topographie de la matrice de polymère utilisée) mais a certains désavantages : il permet très rarement de travailler sur de grandes distances (à savoir au delà de 100 μm) et une étape de transfert de l'assemblage sur la surface d'intérêt finale doit s'effectuer, étape pouvant se montrer contraignante (nécessité d'une affinité nanoparticules / surface plus forte que celle nanoparticules / tampon entre autres).

4. Nanosphères de polystyrène : $\varnothing = 350$ nm. Nanosphères de silice : $\varnothing = 55$ nm. Canaux : $0,5 < \square < 5$ μm .

5. Nanobâtonnets d'or : $L = 64$ nm, \varnothing non spécifié, $RA = 2,5$. Canaux : $50 < \square < 70$ nm.

6. Nanotubes composés d'un assemblage de briques or - nickel - or : $L = 252$ nm, \varnothing non spécifié, $RA = 7$. Trous : $350 < L < 450$ nm, $70 < \square < 120$ nm, $35 < p < 50$ nm.

7. Nanobâtonnets : $L = 110$ nm, $\varnothing = 40$ nm, $RA = 2,8$. Trous : $L \approx 150$ nm, $35 < \square < 60$ nm, $28 < p < 70$ nm.

8. Nanobâtonnets : $\varnothing = 20,5$ nm dans le cas 1 et 58 nm dans le cas 2, L et AR non spécifiés. Canaux : $\square = 70$ nm, $p = 50$ nm, période = 140 nm.

9. Nanobâtonnets : $L = 55$ nm, $\varnothing = 16,5$ nm, $AR = 3,3$. Trous carrés : 200 nm $< \square < 10$ μm , p non spécifiée, 400 nm $< \text{période} < 20$ μm .

10. Nanosphères : $\varnothing = 55$ nm.

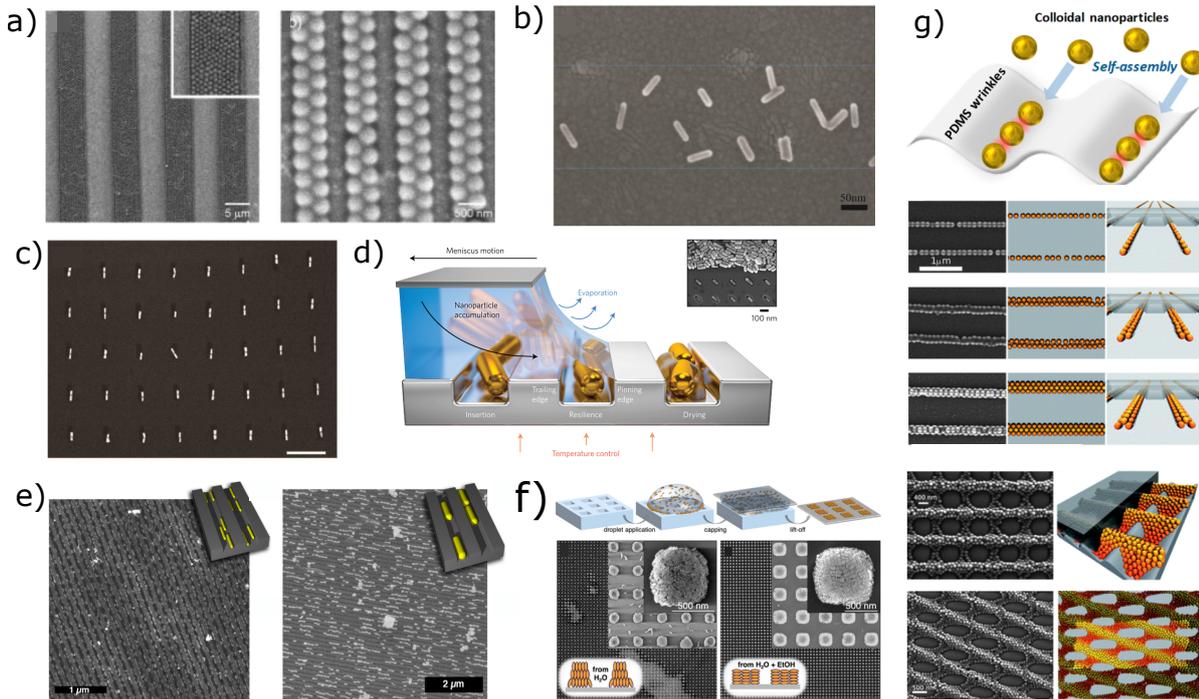


Figure 27: Utilisation de tampon (couche polymère creusée ou plissée) pour l'assemblage de NPs métalliques. Dépôt de NPs au sein de canaux dans une matrice de PMMA : a) NSs de polystyrène et de silice sur wafer de silicium [129] et b) NBs d'or sur ITO. [130] c) Dépôt de NBs d'or au sein de trous de dimensions proches de celles de la NP réalisés dans un moule de PDMS. [131] d) Illustration des différentes étapes du dépôt par capillarité. [132] e) Dépôt de NBs d'or au sein de canaux réalisés dans un moule en silicone. [133] f) Supercristaux de NBs d'or obtenus dans un moule de PDMS présentant des trous de grandes dimensions (centaines de nm de côté). [134] g) Assemblage de NSs de polystyrène au sein du plissage d'un film de PDMS. [136]

Une troisième méthode consiste en l'utilisation de **résines photosensibles** pour créer un contraste topographique ou chimique sur la surface (Figure 28.a). [137] Dans de tels procédés, une couche de résine photo-sensible est réalisée sur la surface, recouverte d'un masque optique présentant des zones opaques et transparentes (intercalé entre la source d'irradiation et la surface) puis irradiée. Dans une étape supplémentaire dite de révélation, les résidus sont retirés de la surface. *Stehlin et al.* ont ainsi utilisé une résine photosensible négative pour réaliser un contraste topographique¹¹, dont les parties exposées à la lumière deviennent insolubles au révélateur (condensation des précurseurs de zirconium et réticulation sol-gel) (Figure 28.b). [138] Un contraste chimique peut quant à lui être obtenu en utilisant une résine photosensible positive, dont les parties exposées à la lumière deviennent solubles au révélateur, permettant à la surface de nouveau accessible d'être fonctionnalisée dans un second temps, avant une dernière étape de retrait des restes de résine. *Ahmed et al.* ont ainsi réalisé une alternance de lignes hydrophiles (Si/SiO₂) et hydrophobes (perfluorodecyltriéthoxysilane PFDTs)¹², permettant le dépôt sélectif sur lignes hydrophiles de NBs d'or par mise en contact d'une goutte de solution de NPs pendant 10 minutes avec la surface (Figure 28.c-d). [139] Le dépôt présente une organisation des NBs selon l'axe des lignes d'autant plus favorable que le rapport d'aspect de ceux-ci est élevé.

11. Parties réticulées : $\square = 50$ nm, période = 100 nm

12. Nanobâtonnets "courts" : $L = 35$, $\varnothing = 13$, AR = 2,7. Nanobâtonnets "longs" : $L = 495$ nm, $\varnothing = 37$ nm, AR = 14. Lignes hydrophiles : $\square = 5$ μ m.

L'utilisation de résines photosensibles permet de réaliser des modifications de surface sur l'échelle du cm^2 tout en engendrant une orientation préférentielle des NPs en jouant sur la largeur des bandes, sans pour autant maîtriser la distance inter-particules. Mais ce procédé s'avère fastidieux de par son grand nombre d'étapes et ne peut réaliser des bandes de largeur inférieure à 100 nm.

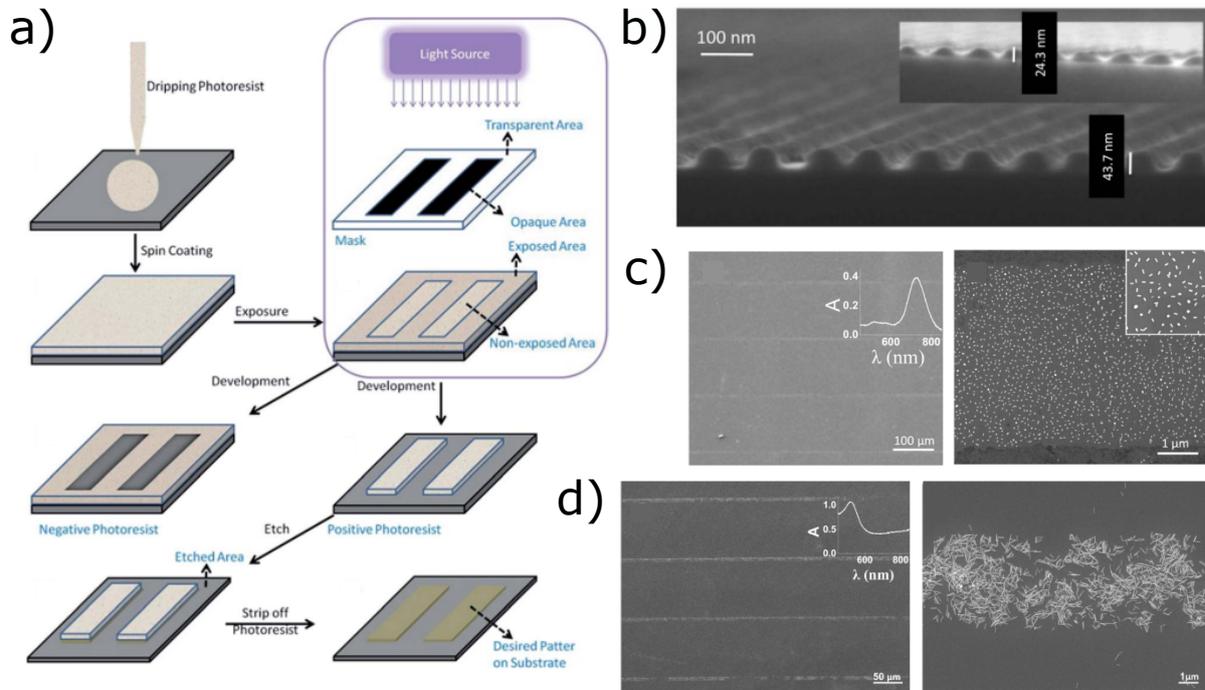


Figure 28: Utilisation de résines photosensibles pour l'assemblage de NPs métalliques. a) Schéma explicatif du principe d'utilisation de résines photosensibles négatives ou positives. [137] b) Contraste topographique obtenu à l'aide d'une résine photosensible négative. [138] c) Contraste chimique obtenu à l'aide d'une résine photosensible positive : dépôts de NPs d'or par mise en contact d'une goutte de solution de ces NPs pendant 10 minutes avec la surface, en utilisant des NPs de rapport d'aspect c) faible ou d) élevé. [139]

Avec ces différentes techniques utilisant des gabarits, **des assemblages 2D ou 3D sont réalisables mais le contrôle de la distance interparticules est difficile**. C'est l'exact opposé des techniques présentées dans la section 1.3.1 concernant la fonctionnalisation de NPs en solution en amont d'un dépôt sur surface. Et là encore, le contrôle de l'orientation relative des nanoparticules nécessite des améliorations considérables dans le futur.

1.3.3 Assemblage à l'interface solution / substrat

Les techniques décrites en sections 1.3.1 et 1.3.2 sont très variées mais ne permettent pas de combiner maîtrise de la distance interparticules, sélectivité du dépôt et orientation relative des NPs. Elles peuvent de plus se montrer parfois très fastidieuses. Afin de pallier ce problème, une stratégie combinant les deux précédentes méthodes peut être adoptée : **travailler à la fois sur la solution de NPs et sur la surface d'accueil de celles-ci en amont du dépôt, et ce en limitant le nombre d'étapes**.

Une méthode remplissant ces critères est celle de la **modification sélective des propriétés d'une monocouche auto-assemblée (SAM)** par lithographie optique par contact. [140] Comme lors de l'utilisation de résines photosensibles positives, un masque optique présentant des zones opaques et

transparentes est intercalé entre la source d'irradiation et la surface. Mais cette fois-ci, le contraste chimique est obtenu en engendrant une modification des zones irradiées (et non en les détruisant pour par la suite modifier chimiquement la surface de nouveau accessible). Cette technique permet ainsi elle aussi de réaliser une alternance de lignes hydrophiles et hydrophobes, par irradiation rapide (quelques secondes), et d'ensuite y déposer sélectivement des NPs (Figure 29). Elle se distingue des autres méthodes par sa facilité, son nombre très limité d'étapes et sa possibilité de réaliser des bandes de largeur inférieure à 100 nm par interférométrie (utilisation de deux masques). Une résolution encore plus fine (bandes de largeur inférieure à 50 nm) peut être obtenue mais nécessite des conditions opératoires bien plus complexes (systèmes d'irradiation plus sophistiqués ou chambre sous vide par exemple). [141–143]

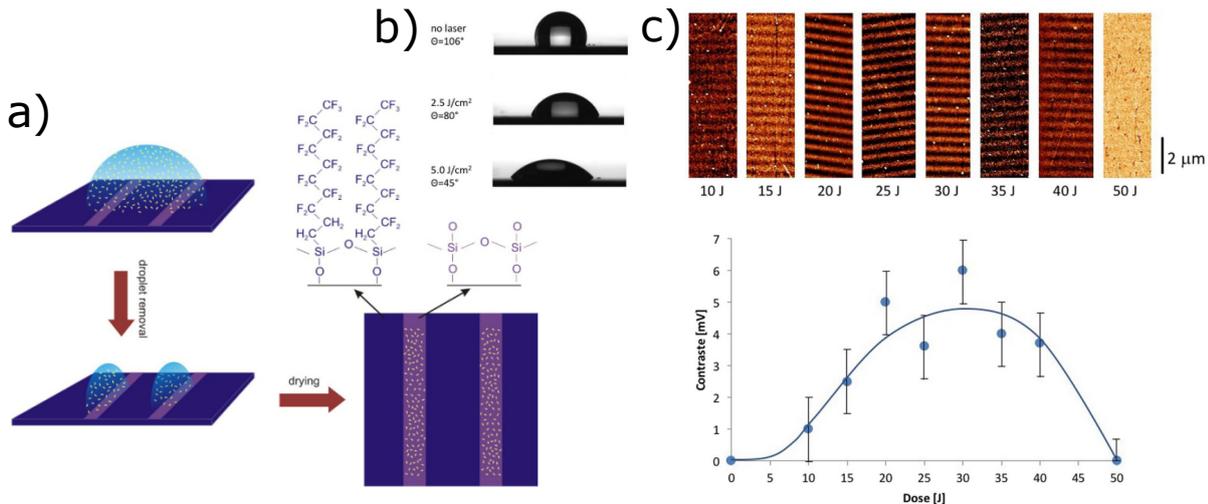


Figure 29: Utilisation de monocouche auto-assemblée sélectivement modifiée par lithographie optique par contact pour l'assemblage de NPs métalliques. **a)** Schéma explicatif du processus de dépôt de NPs d'or sur une surface présentant des lignes hydrophiles (Si/SiO₂) et hydrophobes (PFDTs). [139] **b)** Images de gouttes d'eau déposées sur une SAM d'HTS avant et après irradiation (2.5 et 5 J.cm⁻²) et **c)** visualisation par AFM du contraste chimique obtenu en faisant varier la dose d'irradiation (SAM de trichloro(undecyl)silane UTS sur wafer de silicium). [140]

1.4 Caractérisation du couplage plasmonique entre nanoparticules métalliques

1.4.1 Photoémission de dimères de nanoparticules métalliques

Comme décrit précédemment, les NPs métalliques ont une caractéristique toute spécifique qui les rend très attractives : suite à une excitation électromagnétique, leurs électrons de surfaces résonnent et créent en réponse un champ électromagnétique local très intense (résonance de plasmon de surface). [66,67,102] Les processus ayant alors lieu au sein de cet intense champ local peuvent s'en retrouver exaltés. C'est le cas de la **photoémission d'électrons suivant l'absorption de photons, dont l'intensité est directement reliée à celle du champ électromagnétique local de la NP** (assimilé par la suite à sa seule contribution électrique). [144–146] Cela rend alors possible la caractérisation indirecte de ce dernier, pour des NPs métalliques de toute forme. Ne serait-ce que sur les NPs d'or isolées, les travaux sont abondants et nous pouvons citer parmi ceux réalisés par microscopie à photoémission d'électrons : ceux de *Mikkelsen et al.* qui travaillent avec des NSs (Figure 30.a), [147] ceux de *Sun et*

al. qui s'intéressent à des NBs (Figure 30.b), [148] ceux de *Awada et al.* qui étudient des nanotriangles (Figure 30.c), [149] ceux de *Mitiche et al.* qui caractérisent des nanocubes [150] (Figure 30.e) ou encore ceux de *Hrelescu et al.* qui se penchent sur des nanoétoiles (Figure 30.d). [151] Pour toutes ces NPs à l'exception des NSs, la photoémission se produit au niveau de leurs extrémités.

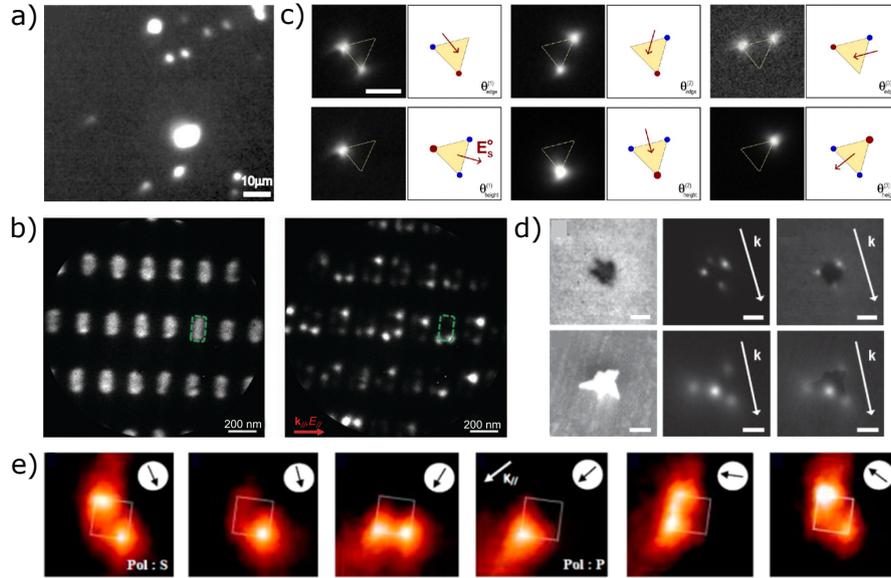


Figure 30: Images de microscopie à photoémission d'électrons de NPs en or. **a)** Nanosphères [147], **b)** nanobâtonnets (avec lampe à mercure à gauche et laser pulsé à droite) [148], **c)** nanotriangles [149], **d)** nanoétoiles (avec image LEEM en haut et image MEB en bas dans la colonne de gauche) [151] et **e)** nanocubes [150].

Au delà de l'exaltation obtenue grâce au champ proche d'une NP métallique, c'est celle d'un ensemble de NPs métalliques qui est recherchée. Avant de caractériser de grands assemblages, il est nécessaire de comprendre les phénomènes mis en jeu au sein des plus petits d'entre eux : les dimères de NPs métalliques. [152] Les dimères décrits dans la littérature reprennent des NPs métalliques précédemment mentionnées : NBs, nanotriangles [153] et nanocubes. [154] Un processus de photoémission au niveau de la zone de contact des NPs est observé (Figure 31.a-b).

Plus précisément, dans le cas des NBs d'or, de premières études s'attachent à la compréhension du comportement de dimères de configuration côte-à-côte ou tête-à-tête [105,106,155] pour ensuite se diversifier en étudiant des configurations plus variées dans lesquelles l'**angle bissecteur** Φ varie de 0° (configuration côte-à-côte) à 180° (configuration tête-à-tête) (Figure 33.a). Par exemple, *Funston et al.* montrent que modifier l'angle bissecteur impacte la réponse optique du dimère de NBs d'or (Figure 31.c). [156] Mais l'angle bissecteur n'est pas le seul levier permettant de modifier la réponse optique d'un dimère de NPs métalliques : en effet, *Osberg et al.* observent un décalage vers les faibles longueurs d'onde des résonances plasmon du dimère en augmentant la **distance interparticules** (Figure 31.d) [157] et *Slaughter et al.* montrent que briser la **symétrie du dimère** (NBs de dimensions différentes) permet à l'inverse de les déplacer vers les hautes longueurs d'onde (Figure 31.e). [158] La **forme des NPs** est également un paramètre clé quant à la localisation et l'intensité du couplage plasmonique ayant lieu entre les NPs et donc sur la réponse optique de l'objet. C'est ce que montrent par exemple *Shao et al.* en comparant NBs, nanopyramides et nanobâtonnets (Figure 32.a), [159] *Chen et al.* en comparant l'utilisation de nanocœurs, NBs, nanotriangles et nanodisques (Figure 32.b), [160] et *Ding et al.* en biseautant les extrémités de NBs (Figure 32.c) [161] : plus les extrémités en contact sont étroites, plus le champ électromagnétique local est localisé au niveau de cette zone d'approche.

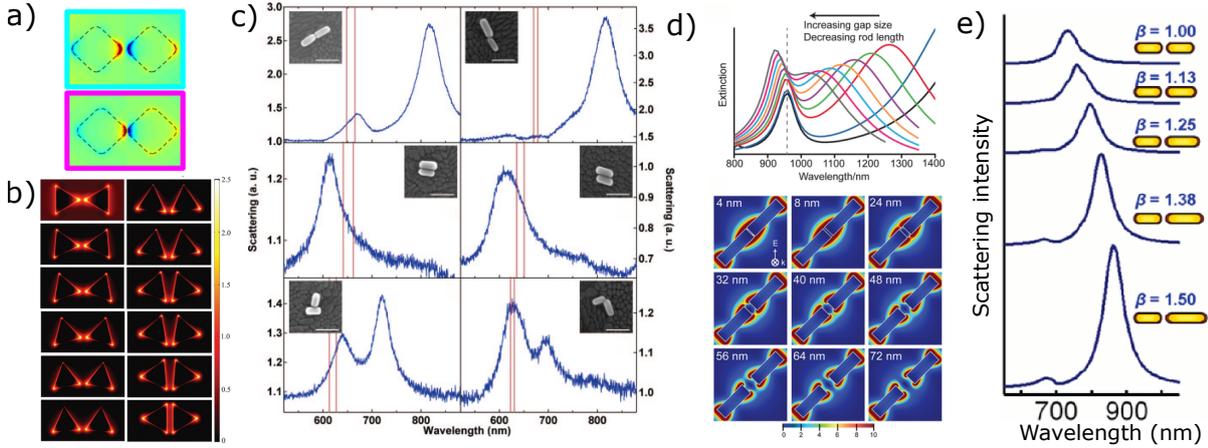


Figure 31: Calculs de différences finies dans le domaine temporel (FDTD) Simulations illustrant la localisation du champ électrique local d'un dimère de **a)** nanocubes [154] et **b)** nanotriangles. [153] **c)** Spectres de diffusion de dimères de NBs d'or en champ sombre (avec images MEB associées). [156] **d)** Calculs DDA (spectres) et TD-DFT (cartographie de champ électrique) illustrant l'influence de la distance entre NBs d'or sur la réponse optique du dimère. [157] La flèche indique l'augmentation de la distance interparticules et la diminution de la longueur du NB. **e)** Spectres de diffusions de dimères asymétriques de NBs d'or en champ sombre. [158] β représente le quotient entre la longueur du NB de droite et celle du NB de gauche.

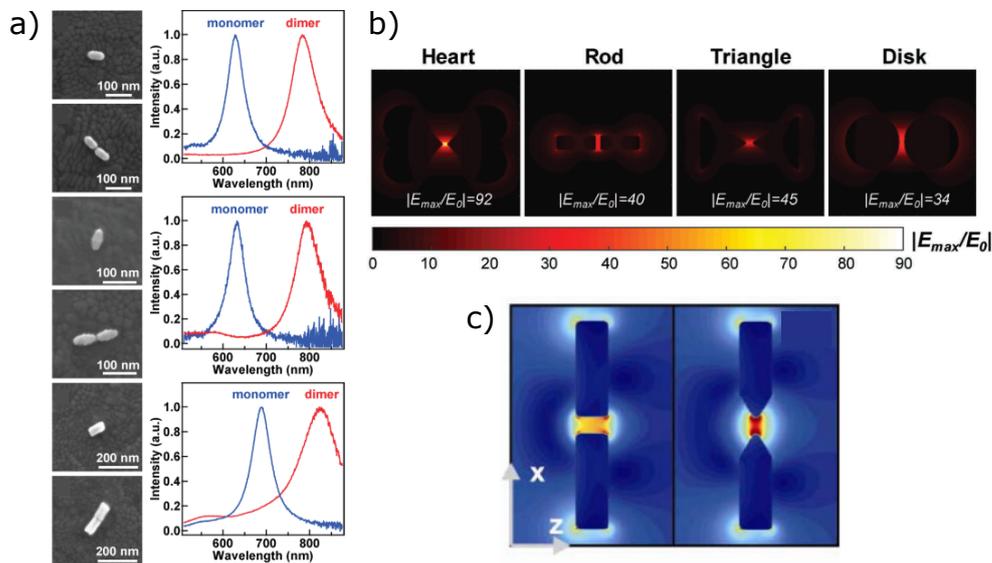


Figure 32: **a)** Image MEB et spectres de diffusion en champ sombre de monomère et dimère de NBs, pyramides et barres en or. [159] **b)** Cartographie du champ électrique local de nanocoeur, NB, nanotriangle et nanodisque en or calculée par la méthode des éléments finis. [160] **c)** Cartographie du champ électrique local de NB d'or biseauté ou non calculée par la méthode des éléments frontières. [161]

1.4.2 Modes hybrides de résonance au sein d'un dimère de NBs d'or

1.4.2.1 Théorie des groupes

La théorie des groupes permet facilement de décrire les différentes configurations d'un dimère de NBs d'or. Si l'on ne prend pas en compte la surface sur laquelle il est déposé, trois opérations de symétrie sont possibles : une rotation d'ordre 2 autour de l'axe principal z bissecteur du dimère C_2 , une symétrie selon le plan contenant le dimère σ_{xz} (parallèle au plan de la surface de dépôt) et une autre selon le plan normal à l'axe principal σ_{yz} (Figure 33.a). Le dimère de NBs d'or peut alors se décrire dans le groupe ponctuel de symétrie C_{2v} . [162] D'après la table de caractères associée, les représentations irréductibles des modes de résonance sont de symétrie $A_1(z)$, $B_1(x)$ et $B_2(y)$, c'est-à-dire que **trois modes associés à des dipôles permanents (dits modes dipolaires)** sont identifiables :

- un selon la bissectrice du dimère (axe z) ;
- un selon la normale à la bissectrice du dimère contenue dans le plan du dimère (axe x) ;
- un selon l'axe y .

D'après les règles de sélection, [163] ces trois modes sont optiquement actifs mais **seuls deux d'entre eux (A_1 et B_1) sont excités dans une gamme de longueurs d'onde proche de la résonance plasmon longitudinale du NB individuel**¹³. Ces deux états correspondent à des excitations dans le plan σ_{xz} contenant le dimère (Figure 33.b). Le mode de résonance B_2 est quant à lui associé à la résonance transverse du NB individuel.

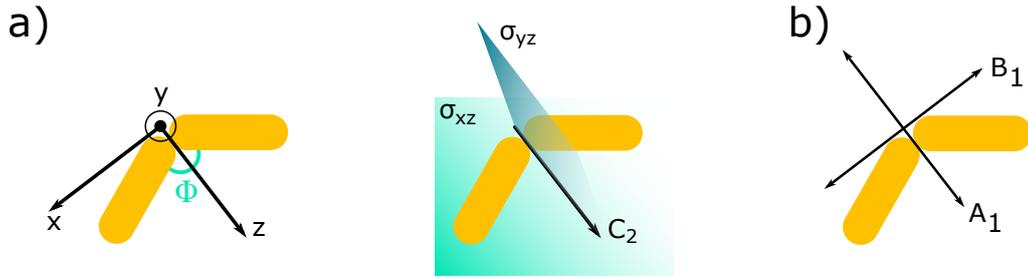


Figure 33: **a)** Éléments de symétrie associés au groupe ponctuel de symétrie C_{2v} , décrivant le dimère de NBs d'or, et représentation de l'angle bissecteur Φ . **b)** Modes de résonance du dimère de NBs d'or.

1.4.2.2 Modèle d'hybridation

De manière similaire à la théorie des orbitales moléculaires pour laquelle la combinaison de deux orbitales atomiques engendre deux orbitales moléculaires, nous pouvons utiliser une théorie d'hybridation des modes plasmons pour décrire le comportement d'un dimère de NPs métalliques.

Si nous nous intéressons de plus près à la signature optique des dimères étudiés en champ sombre¹⁴ par *Funston et al.* précédemment montrée (Figure 31.c), nous constatons la présence de deux bandes d'absorption. [156] Celles-ci sont associées à des **modes hybrides de résonance du dimère de NBs d'or, un anti-liant A_1 et un liant B_1** , d'énergies différentes en fonction de l'angle bissecteur Φ de l'objet et de la distance interparticules d (Figure 34.a-b). [156, 164] Nous précisons qu'il s'agit ici de couplage de modes longitudinaux principalement, le couplage de modes transverses n'intervenant que dans les configurations côte-à-côte et tête-à-tête. *Stokes et al.* montrent qu'en fonction de l'angle bissecteur Φ , un mode s'exprime plus que l'autre : le mode anti-liant de haute énergie s'exprime plus pour $\Phi < 60^\circ$ alors que le mode liant de faible énergie s'exprime plus pour $\Phi > 60^\circ$ (Figure 34.c). [165] *Shoa et al.* illustrent aussi que, de manière générale, l'intensité du couplage plasmonique résultant de

13. $\lambda_L = 698$ ou 759 nm dans le cadre des NBs d'or décrits dans le chapitre 5

14. excitation rasante ou verticale avec disque occultant (ouverture numérique d'environ 1,2), absorption puis émission de photons, collection des photons diffusés (ouverture numérique d'environ 0,8)

l'excitation du mode liant est plus élevée que celle résultant de l'excitation du mode anti-liant (Figure 34.d). [159] Ces modes se retrouvent bien entendu sur des structures similaires impliquant plus d'atomes, par exemple sur celles d'*Alkan et al.* constituées de deux chaînes de dix nanosphères d'argent (Figure 34.e). [166]

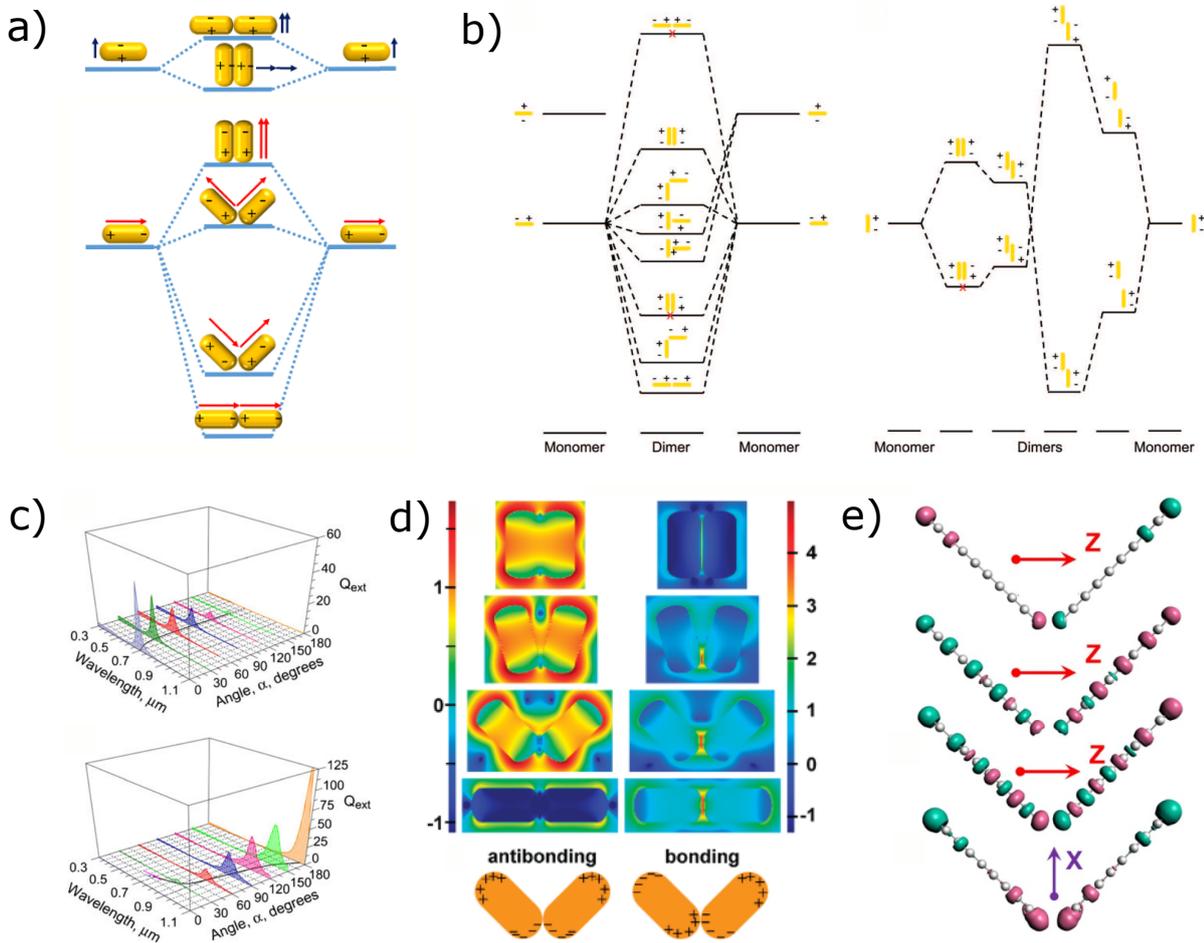


Figure 34: Modèle d'hybridation des modes plasmons de NBs d'or : **a)** cas du couplage des modes transverse (haut) et longitudinaux (bas) [164] et **b)** cas de différentes géométries de dimères. [156] Les traits bas correspondent à l'état fondamental de l'objet regardé et les supérieurs aux états excités. **c)** Calculs par approximation dipolaire discrète du champ électrique local en fonction de l'angle bissecteur α (noté Φ dans le cadre de nos travaux) en excitant le mode antiliant (haut) ou le mode liant (bas). [165] **d)** Cartographie du champ électrique local par TD-DFT en fonction de l'angle bissecteur en excitant le mode antiliant (gauche) ou le mode liant (droite). [159] **e)** Calculs TD-DFT pour un dimère de chaînes de dix nanosphères d'argent. [166]

Par la suite, nous appuyons nos travaux sur ce modèle d'hybridation, que nous limitons aux ordres faibles de couplage des modes dipolaires longitudinaux de chaque NB impliqué au sein du dimère. Dans un premier temps, nous décidons de détailler un cas concret afin de montrer l'intérêt de décrire le comportement optique d'un dimère de NBs d'or à l'aide de ce couple de modes hybrides plasmoniques.

Expérimentalement, Wu *et al.* observent ces deux modes¹⁵ en champ sombre : en faisant tourner l'onde excitatrice autour du dimère (incidence $\psi = 60^\circ$, rotation $0^\circ < \varphi < 180^\circ$, polarisation P contenue dans le plan d'incidence ou S perpendiculaire à ce dernier), ils constatent la présence de deux bandes d'extinction d'intensité variable, centrées sur 672 et 853 nm, et respectivement associées aux modes anti-liant et liant (Figure 35.a). [167] En polarisation S, la bande à 672 nm atteint son maximum quand la polarisation est parallèle à la bissectrice du dimère ($\varphi = 0^\circ$) et son minimum quand elle lui est orthogonale ($\varphi = 90^\circ$) : **le mode anti-liant s'excite selon la bissectrice** du dimère. C'est exactement l'inverse pour la bande à 853 nm : **le mode liant s'excite selon la normale à la bissectrice** du dimère. Cela se voit très clairement en traçant l'intensité de ces deux pics en fonction de l'angle de rotation de l'excitation : les deux modes de résonances sont orthogonaux. Un comportement similaire est observé en fixant cette fois les paramètres d'irradiation et en faisant varier l'angle bissecteur du dimère de NBs d'or (Figure 35.b).

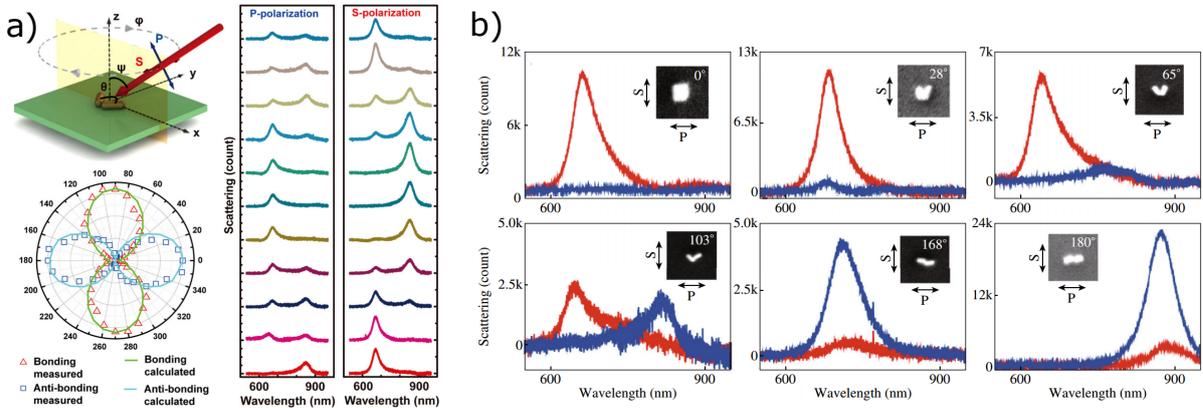


Figure 35: **a)** Évolution des spectres de diffusion à polarisation fixe (S ou P) en faisant tourner l'onde excitatrice autour du dimère de NBs d'or (incidence $\psi = 60^\circ$, rotation $0^\circ < \varphi < 180^\circ$). Dépendance angulaire des modes anti-liant et liant, expérimentalement et par calcul. **b)** Réponse optique de dimères de NBs d'or de géométrie variée en polarisation S (rouge) ou P (bleu). Image MEB des dimères étudiés incrustées. Travaux de Wu *et al.* [167]

Wu *et al.* fondent leur réflexion sur les états hybrides anti-liant A_1 et liant B_1 , respectivement de haute et faible énergies. Les distributions de charges obtenues par calculs démontrent l'association d'un **point froid** (champ électrique peu intense) au mode de résonance anti-liant A_1 et d'un **point chaud** (champ électrique intense) au mode de résonance liant B_1 (Figure 36.a-b). Un diagramme d'hybridation permet une meilleure représentation de ces modes hybrides de résonance (Figure 36.c), dont l'intensité relative est fortement dépendante de l'angle bissecteur Φ du dimère (Figure 36.d). Cette dépendance trouve sa source dans la théorie de Mie-Gans, [168] décrivant la section efficace d'absorption σ_{abs} d'un objet ellipsoïdal allongé en fonction de la polarisabilité α , elle-même décrite par le rapport entre le dipôle induit et le champ électrique incident. Brièvement, $\sigma_{abs} = k.Im(\alpha)$ avec k le vecteur d'onde de l'onde incidente, menant à une dépendance du mode anti-liant A_1 en $\cos(\Phi/2)$ et du mode liant B_1 en $\sin(\Phi/2)$.

15. NBs : $L = 40$ nm, $\varnothing = 24$ nm, $RA = 2,9$. Distance interparticules : $d = 1$ nm. Angle bissecteur : $\Phi = 80^\circ$. NBs liés avec une cystéine en solution aqueuse. Dépôts sur verre.

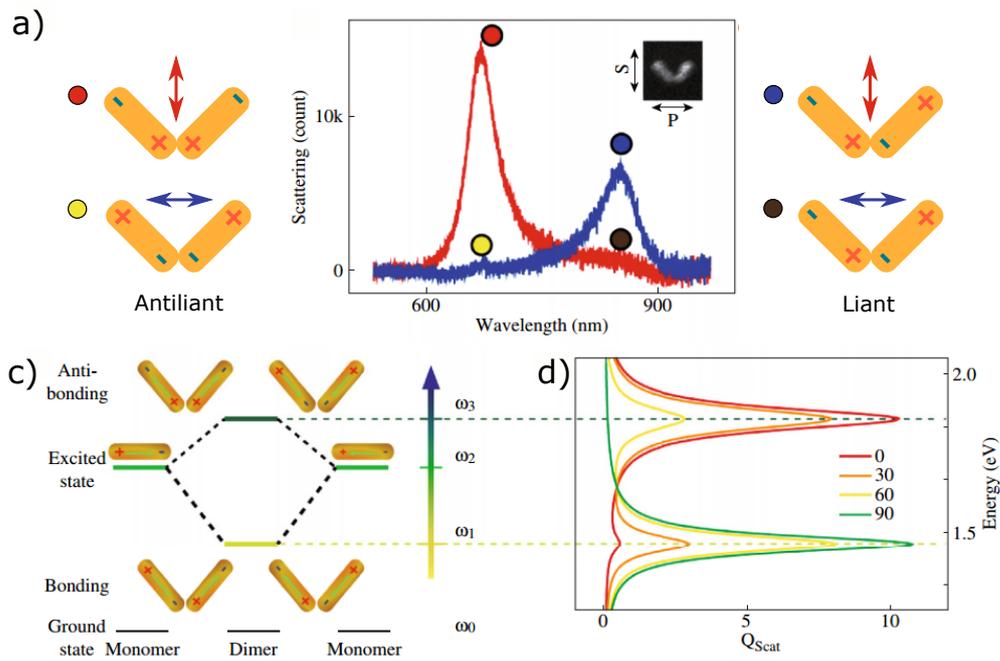


Figure 36: **a)** Spectres de diffusion typiques obtenus en polarisations S (rouge) ou P (bleu) pour un dimère de NBs d'or. Image MEB du dimère étudié en insert. **b)** Distribution de charges obtenues par calculs TD-DFT, en polarisation S (*point rouge* à 672 nm; *point noir* à 853 nm) et en polarisation P (*point jaune* à 672 nm; *point bleu* à 853 nm). **c)** Modèle d'hybridation décrivant les modes hybrides plasmoniques. **d)** Coefficient de diffusion théorique des modes anti-liant et liant pour différents angles d'incidence (0° selon la bissectrice du dimère, 30° , 60° et 90° selon la normale à la bissectrice du dimère). Travaux de *Wu et al.* [167]

Chapitre 2

Étude spectroscopique de l'effet de la méthylation sur des composés terarylène

Sommaire

2.1 Méthylation d'un terarylène	55
2.1.1 Propriétés physico-chimiques à l'état fondamental	55
2.1.2 Modélisation des orbitales atomiques et des transitions électroniques	59
2.1.3 Dynamique d'ouverture du cycle	64
2.1.3.1 Composé non chargé 1	64
2.1.3.2 Composé mono-chargé 2	67
2.1.3.3 Comparaison des composés 1 et 2	69
2.2 Double méthylation d'un terarylène	71
2.2.1 Propriétés physico-chimiques à l'état fondamental	71
2.2.2 Modélisation des orbitales atomiques et des transitions électroniques	74
2.2.3 Dynamique d'ouverture du cycle	76
2.3 Série analogue	80
2.3.1 Modélisation des orbitales atomiques et des transitions électroniques	80
2.3.2 Dynamique d'ouverture du cycle du composé non-chargé 1'	83
2.3.3 Dynamique d'ouverture du cycle des composés mono-chargé 2' et bi-chargé 3'	85
2.3.4 Mécanismes	88
2.4 Conclusion et perspectives	89

Dans le cadre de ce chapitre, nous étudions l'effet de la méthylation d'un terarylène, engendrant la substitution de groupes pyridine par des groupes pyridinium et pouvant être unique (composé mono-chargé) ou double (composé bi-chargé). Cette étude est poussée jusqu'à la proposition de mécanismes décrivant la réaction photochrome de cycloréversion $FF \rightarrow FO$.

Les trois composés étudiés sont les suivants (Figures 37) :

- composé non chargé **1** : 5-méthyl-5'-(2-méthyl-5-(pyridin-4-yl)thiophen-3-yl)-2,2'-diphényl-4,4'-bithiazole
- composé mono-chargé mono-méthylé **2** : 5-méthyl-5'-(2-méthyl-5-(méthylpyridin-4-yl)thiophen-3-yl)-2,2'-diphényl-4,4'-bithiazole
- composé bi-chargé bi-méthylé **3** : 4,5-(2-méthyl-5-(méthylpyridin-4-yl)thiophen-3-yl)-2-phénylthiazole

La nomenclature associée aux DAEs est précisée en annexe page 201. Les composés **1** et **2** sont de type P et le composé **3** est de type T (annexe page 205). Tous trois sont de type positif (les isomères FO et FF sont respectivement incolore et coloré) et n'émettent pas de fluorescence.

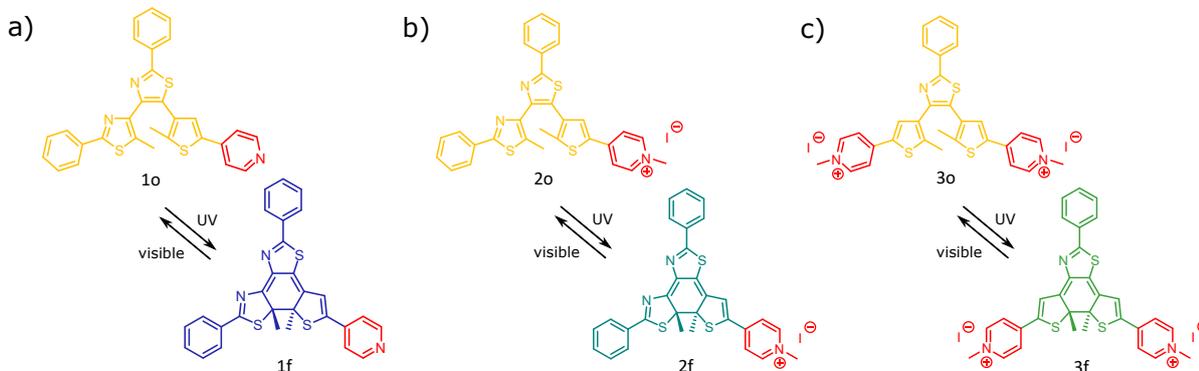


Figure 37: Formules des térarylènes **a)** non chargé **1**, **b)** mono-chargé **2** et **c)** bi-chargé **3**

Nous explorons à l'aide des spectroscopies stationnaire et transitoire, appuyées par des calculs TD-DFT :

- l'effet de la méthylation de **1**, pour passer d'un composé non-chargé à un composé mono-chargé (section 2.1) ;
- l'effet de la méthylation de **2**, pour passer d'un composé mono-chargé à un composé bi-chargé (section 2.2) ;
- une série analogue **1'-2'-3'** de térarylènes, pour confronter les conclusions des sections précédentes (section 2.3).

Les études sont toutes réalisées dans l'acétonitrile, solvant solubilisant bien ces molécules et miscible avec l'eau (intéressant pour une mise au contact future des DAEs avec des NBs d'or). Une attention toute particulière est portée à la réaction de cycloréversion FF \rightarrow FO pour laquelle nous proposons des mécanismes réactionnels. Nous rappelons que la majorité des mécanismes proposés dans la littérature (voir page 27) peuvent se résumer par le schéma suivant, décrivant deux voies possibles de désexcitation : une voie "classique" $S_1 \rightarrow CI \rightarrow S_0$ permettant la cycloréversion d'un certain nombre de molécules de la FF $1-\chi$ (dont le rendement quantique de cycloréversion rend compte) et / ou une voie non radiative $S_1 \rightarrow S_0$. [41]

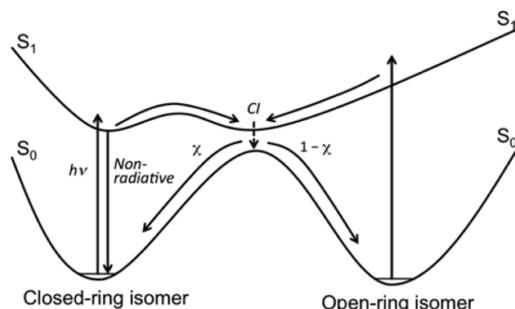


Figure 38: Schéma représentatif de la majorité des mécanismes réactionnels associés à la réaction photochrome des DAEs [41]

- ❶ Tous les photochromes présentés dans ce chapitre ont été obtenus par le Dr. Pei Yu, la Dr. Anne Léaustic et le Dr. Nicolò Baggi (ICMMO, Orsay, France).
- ❷ Les résultats d'absorption transitoire résolue en temps s'inscrivent dans une collaboration avec le Dr. Michel Sliwa et le Dr. Lucas M. Uriarte (LASIRE, Lille, France).

2.1 Méthylation d'un térarylène

Le but de cette première section est d'étudier l'influence de la méthylation du composé **1**, donnant le composé **2**. Celle-ci s'effectuant sur un groupement pyridine, elle engendre l'apparition d'une charge positive sur le bras latéral droit de la molécule (Figure 39.a-b).

2.1.1 Propriétés physico-chimiques à l'état fondamental

Les spectres d'absorption des formes ouvertes **1o** et **2o** ont des bandes d'absorption dans l'UV dont les maxima sont associés à des coefficients d'absorption molaires supérieurs à 25 000 L.mol⁻¹.cm⁻¹ (Figure 39.c-d et Tableau 2). Une irradiation UV peut donc induire la photocyclisation et l'obtention des formes fermées associées **1f** et **2f**. Les spectres d'absorption des FFs présentent également des bandes d'absorption dans l'UV, d'intensité différente de celle des FOs, accompagnées de deux bandes dans le visible : leurs maxima sont de 386 et 620 nm pour **1o** et 417 et 679 nm pour **2o**, associés à des coefficients d'absorption molaire compris entre 16 000 et 30 000 L.mol⁻¹.cm⁻¹ environ. **La méthylation du composé 1 engendre un décalage vers les hautes longueurs d'onde des bandes d'absorption de la FF.** Comme mentionné page 28, cela est dû à l'augmentation du caractère électro-attracteur des bras latéraux du térarylène. [30,61–64] Les spectres d'absorption de ces différents isomères expliquent les couleurs observées des solutions : incolore pour **1o** et **2o**, bleue pour **1f** et verte pour **2f**.

Par ailleurs, comme expliqué page 19, un EPS est atteint suite à l'irradiation UV de la solution de FO car toutes les molécules de FO ne sont pas converties en FF. Les spectres des FFs **1f** et **2f** résultent de l'utilisation combinée de spectroscopie stationnaire et RMN ou en utilisant la méthode de Fischer (annexe page 179).

	Composé 1		Composé 2	
	Longueur d'onde / nm	ϵ / L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹	Longueur d'onde / nm	ϵ / L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹
FO	275	35 060	247	28 238
	313	38 800	316	24 992
FF	271	30 572	245	24 904
	309	28 235	316	27 132
	386	30 118	417	16 414
	620	17 108	679	17 191

Tableau 2: Coefficients d'absorption molaire des composés **1** et **2**

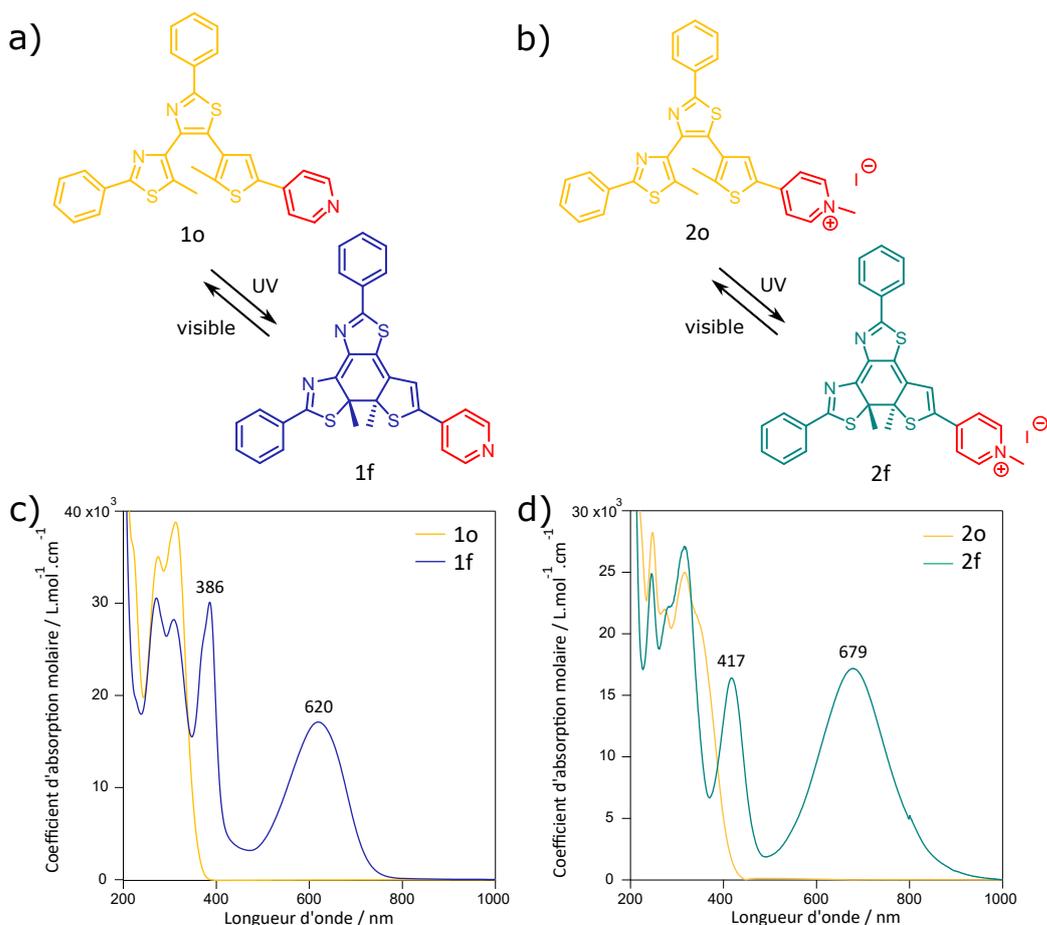


Figure 39: Formules des térarylènes **a)** non chargé **1** et **b)** mono-charge **2**. Spectres d'absorption dans l'acétonitrile des composés **c)** **1** et **d)** **2**. Les spectres des FF **1f** et **2f** sont respectivement obtenus en utilisant la méthode de Fischer [169] ou en combinant spectroscopie stationnaire et RMN.

La **résistance à la fatigue** permet de caractériser la résistance de la molécule photochrome aux stimuli lumineux, étant le nombre de cycles FO → EPS → FO que peut réaliser la molécule sans dégradation majeure. [5] Cette expérience peut s'effectuer en utilisant n'importe quelle longueur d'onde absorbée par les isomères FO et FF. Il est toutefois intéressant de limiter la dose UV reçue par la FO afin de ne pas dégrader la molécule au fur et à mesure des cycles FO → EPS → FO. Dans le cas des composés **1** et **2**, ces derniers ne présentent **pas de dégradation majeure** suite à de multiples cycles d'irradiation (Figure 40). En effet, après sept photocyclisations (313 nm, 2,10 mW) et six cycloréversions (365 nm, 0,68 mW), 95% du signal du composé **1** est récupéré. En ce qui concerne le composé **2**, après sept photocyclisations (365 nm, 0,68 mW) et six cycloréversions (575 nm, 64,7 mW), 99 % du signal est récupéré.

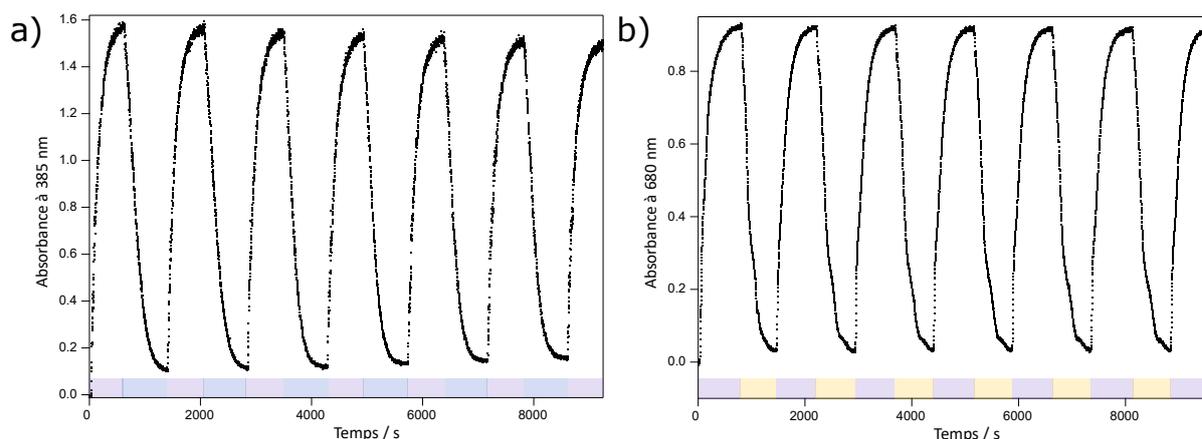


Figure 40: Résistance à la fatigue des composés **a) 1** et **b) 2** dans l'acétonitrile. Les composés sont convertis de manière cyclique de leur forme ouverte à leur forme fermée (irradiation à 314 nm avec 2,10 mW pour **1** et à 365 nm avec 0,68 mW pour **2**) puis de leur forme fermée à leur forme ouverte (irradiation à 365 nm avec 0,68 mW pour **1** et à 575 nm avec 64,7 mW pour **2**).

La vitesse et l'efficacité (taux de conversion, proportion de la FF dans l'EPS, voir page 19) de la réaction photochrome est sensible à la longueur d'onde et la puissance d'irradiation. Comme expliqué page 20, la grandeur la plus adaptée pour caractériser la photokinétique de conversion est le rendement quantique de photochromisme, puisqu'il quantifie son efficacité. [5] Les composés **1** et **2** sont irradiés à différentes longueurs d'onde : 314 nm pour la photocyclisation FO \rightarrow FF et 546, 576 et 640 nm pour la cycloréversion FF \rightarrow FO (Figure 41). Utiliser plusieurs longueurs d'onde dans le visible au niveau de la bande d'absorption de plus basse énergie des FFs permet d'étudier l'impact de l'énergie apportée sur une même transition électronique.

Pour chaque conversion, nous réalisons un ajustement numérique de l'évolution de l'absorbance à 620 nm pour **1** et 680 nm pour **2** à l'aide de l'équation photokinétique (1.1.2) pour déterminer les rendements quantiques de photocyclisation $\Phi_{FO \rightarrow FF}$ et de cycloréversion $\Phi_{FF \rightarrow FO}$ (Figures 42 et 43). Le montage expérimental et le traitement de données acquises est plus précisément détaillé page 171. Ces derniers ainsi que les taux de conversion pour $\lambda_{irr} = 314$ nm sont décrits dans le Tableau 3.

Longueur d'onde d'irradiation / nm	Composé 1			Composé 2		
	$\Phi_{1o \rightarrow 1f}$	$\Phi_{1f \rightarrow 1o}$	Taux de conversion / %	$\Phi_{2o \rightarrow 2f}$	$\Phi_{2f \rightarrow 2o}$	Taux de conversion / %
314	0,26	0,02	95	0,50	0,03	94
546	-	0,014	-	-	0,006	-
576	-	0,010	-	-	0,005	-
640	-	0,010	-	-	0,003	-

Tableau 3: Rendements quantique dans l'acétonitrile des réactions de fermeture et d'ouverture de cycle de **1** et **2** dans l'acétonitrile, et taux de conversion après irradiation UV.

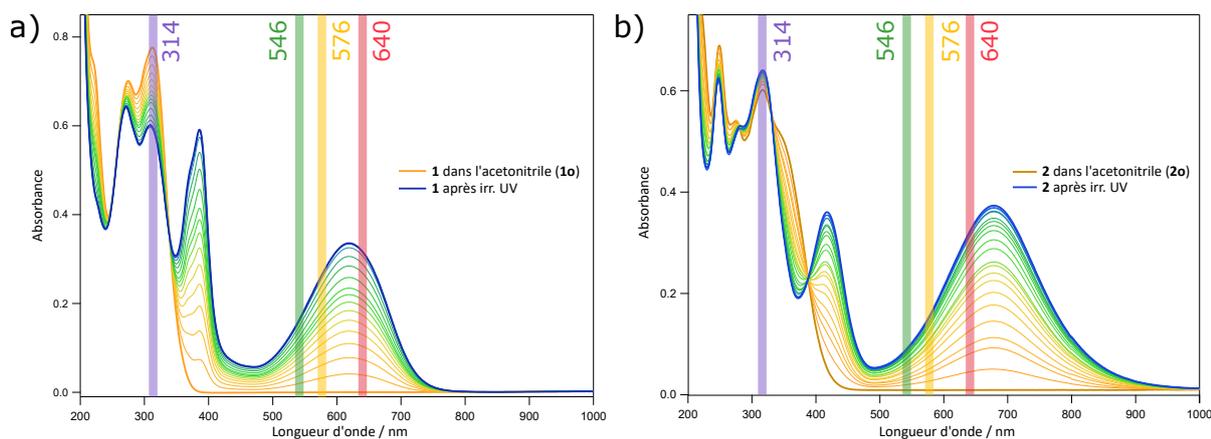


Figure 41: Spectres d'absorption successifs dans l'acétonitrile en irradiant a) à 335 nm pendant 370 s avec $2,29 \text{ mW.cm}^{-2}$ pour **1** et b) à 365 nm pendant 160 s avec $1,5 \text{ mW.cm}^{-2}$ pour **2**. Les spectres extrêmes orange et bleue correspondent respectivement aux FO et EPS. Les longueurs d'onde mises en valeur 314, 546, 576 et 640 nm correspondent à celles utilisées pour les expériences de photocinétique.

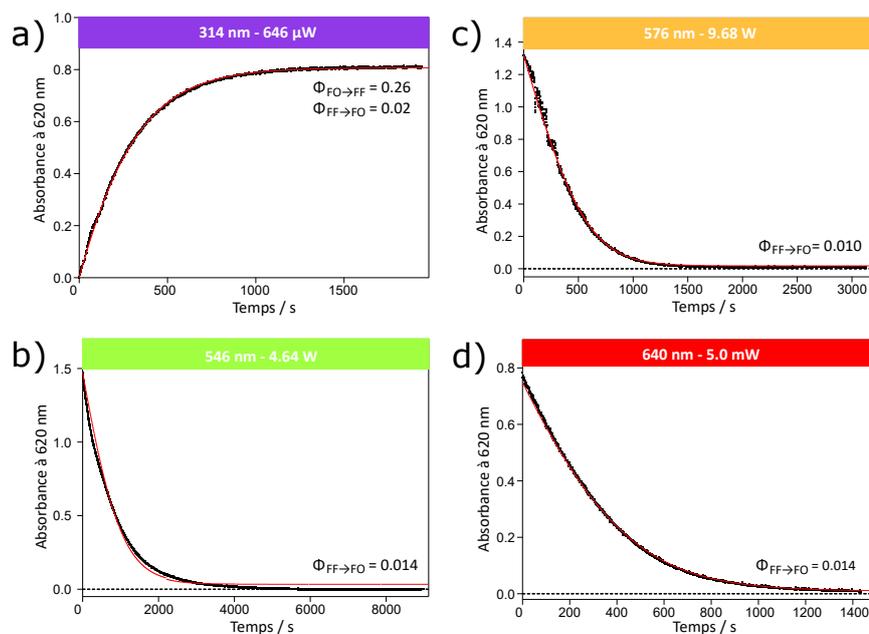


Figure 42: Profils d'absorbance dans l'acétonitrile à 620 nm (points noirs) en fonction du temps pour le composé **1** pour des irradiations à a) 314 nm (fermeture de cycle) et b) 546 nm, c) 576 nm et d) 640 nm (ouverture de cycle). Modélisation numérique en trait plein rouge.

En ce qui concerne le **rendement quantique de photocyclisation** $\Phi_{FO \rightarrow FF}$, celui-ci **augmente de 0,26 à 0,50** en méthylant le composé **1**. La **photoconversion à l'EPS est très efficace** pour les deux composés puisque le taux de conversion avoisine les 95%. Les valeurs des rendements quantiques sont de l'ordre de celles décrites pour des térarylènes mais leur augmentation avec la méthylation ne peut être rationalisée via la littérature puisqu'aucune tendance ne ressort de cette dernière. [63,64,170,171]

Les données RMN (annexe page 206) indiquent un ratio 1 :1 entre les conformères parallèle et anti-parallèle. La stabilisation du conformère anti-parallèle (pour rappel le seul à pouvoir réagir) et donc une proportion plus grande de celui-ci dans la solution de la FO [27, 45, 57, 58, 172, 173] ne peuvent ainsi pas expliquer l'augmentation de $\Phi_{FO \rightarrow FF}$ en passant de **1** à **2**. Nous suggérons donc que l'augmentation du rendement quantique de photocyclisation $\Phi_{FO \rightarrow FF}$ trouve sa source dans des différences entre les surfaces d'énergie potentielle de l'état excité des composés **1** et **2**. [174]

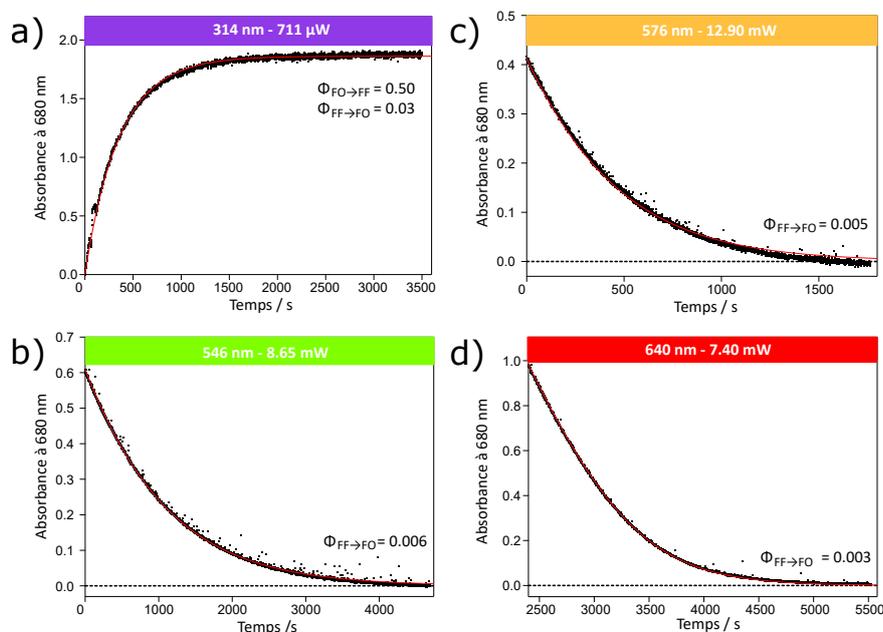


Figure 43: Profils d'absorbance dans l'acétonitrile à 620 nm (points noirs) en fonction du temps pour le composé **2** pour des irradiations à **a)** 314 nm (fermeture de cycle) et **b)** 546 nm, **c)** 576 nm et **d)** 640 nm (ouverture de cycle). Modélisation numérique en trait plein rouge.

En ce qui concerne le **rendement quantique de cycloréversion** $\Phi_{FF \rightarrow FO}$, celui-ci est très faible car de l'ordre de **0,01**. Cette valeur est corroborée par celles de la littérature qui donnent en général des rendements quantiques de quelques pourcents. [57, 63, 64] La méthylation du composé **1** engendre une **diminution de $\Phi_{FF \rightarrow FO}$ d'un facteur 2 voire 3**, ce que confirment des études réalisées sur la comparaison pyridine / pyridinium. [63, 64, 170] Cela suggère qu'une **proportion plus importante de molécules emprunte la voie de désexcitation non radiative $^2A \rightarrow ^1A$** plutôt que celle impliquant l'intersection conique $^2A/^1A$ IC (notée "IC" à l'avenir). [41] Nous montrons cette compétition entre deux voies dans la section 2.1.3 à venir. En regardant cette fois l'évolution de $\Phi_{FF \rightarrow FO}$ pour un même composé en augmentant l'énergie ($\lambda_{irr} = 640$ nm puis 576 nm et 546 nm), le composé **1** ne semble pas être impacté alors que le composé **2** présente une augmentation du rendement quantique. Nous l'expliquons par le fait qu'un plus grand apport en énergie favorise le passage de la barrière énergétique à l'état excité, conduisant à l'intersection conique IC qui permet la réouverture du cycle. [175]

2.1.2 Modélisation des orbitales atomiques et des transitions électroniques

Les modélisations moléculaires sont effectuées avec le logiciel Gaussian 16 et les résultats sont visualisés avec le logiciel Gaussview 6 (annexe page 175).

Les **géométries des formes ouvertes et fermées** des composés **1** et **2** sont obtenues par calculs DFT dans le vide avec la fonctionnelle B3LYP et la base 6-311G(++ , d, p) (Figure 44). Les plans contenant les bras latéraux des FOs sont quasi perpendiculaires à celui contenant le cycle central (angle

dièdre de 123° , moyenne des mesures entre les atomes 1-2-3-4 et 3-4-5-6) alors que les FFs sont quasi planes (angle dièdre de 174°), à l'exception des méthyles substituant les carbones réactifs qui sont perpendiculaires aux cycles aryles. Les distances entre carbones réactifs sont quasiment identiques pour les deux composés, à savoir de l'ordre de $3,8 \text{ \AA}$ en FO et $1,5 \text{ \AA}$ en FF.

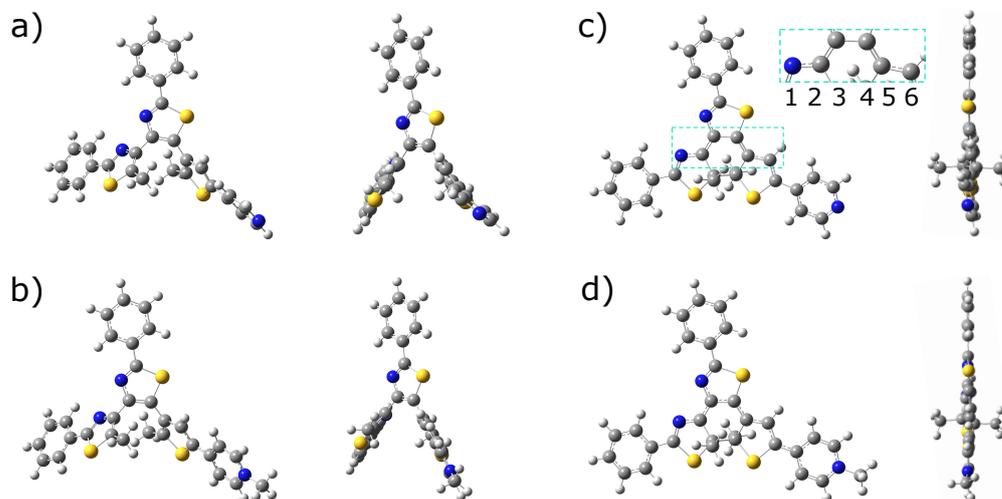


Figure 44: Géométries optimisées par TD-DFT des formes ouvertes des composés **a) 1** et **b) 2**, ainsi que **c-d)** de leurs formes fermées respectives. Fonctionnelle : B3LYP. Base : 6-311G(++ , d, p). Milieu : vide.

À partir de ces géométries optimisées, nous cherchons à savoir quelle est la **fonctionnelle la plus adaptée pour la modélisation des spectres d'absorption, des orbitales moléculaires et l'énergie fondamentale des térarylènes étudiés**. Nous testons alors par TD-DFT dans le vide avec la base 6-311G(++ , d, p) les fonctionnelles suivantes : B3LYP, CAM - B3LYP, M06 - 2X et PBEPBE (Figure 45). B3LYP et PBEPBE sont des fonctionnelles hybrides régulièrement utilisées pour caractériser des chromophores, et CAM-B3LYP et M06-2X sont des fonctionnelles tout particulièrement adaptées pour rendre compte d'un transfert de charge au sein de la molécule. Tant pour les FOs que les FFs, CAM-B3LYP et M06-2X se démarquent, ce qui pouvait s'attendre de par leur capacité accrue à traduire un transfert de charge, capacité d'autant plus intéressante que le composé **2** est mono-chargé. Nous choisissons **CAM-B3LYP** entre ces deux fonctionnelles pour la suite des études TD-DFT puisque c'est celle utilisée par *Baggi et al.* dans le cadre de l'étude d'un composé très semblable à **1** et **2**. [64]

Afin de rendre compte du solvant environnant la molécule, nous réitérons ces calculs avec un modèle CPCM (*conductor-like screening model polarizable continuum model*) et un modèle IEFPCM (*integral equation formalism polarizable continuum model*). [176,177] Ces deux modèles sont classiquement utilisés et donnent des résultats extrêmement similaires (annexe page 207). Si le modèle IEFPCM est censé améliorer le modèle CPCM, aucune différence notable entre les résultats n'est constatée. [177] Nous choisissons donc d'utiliser **modèle de solvant CPCM** pour la suite des études TD-DFT.

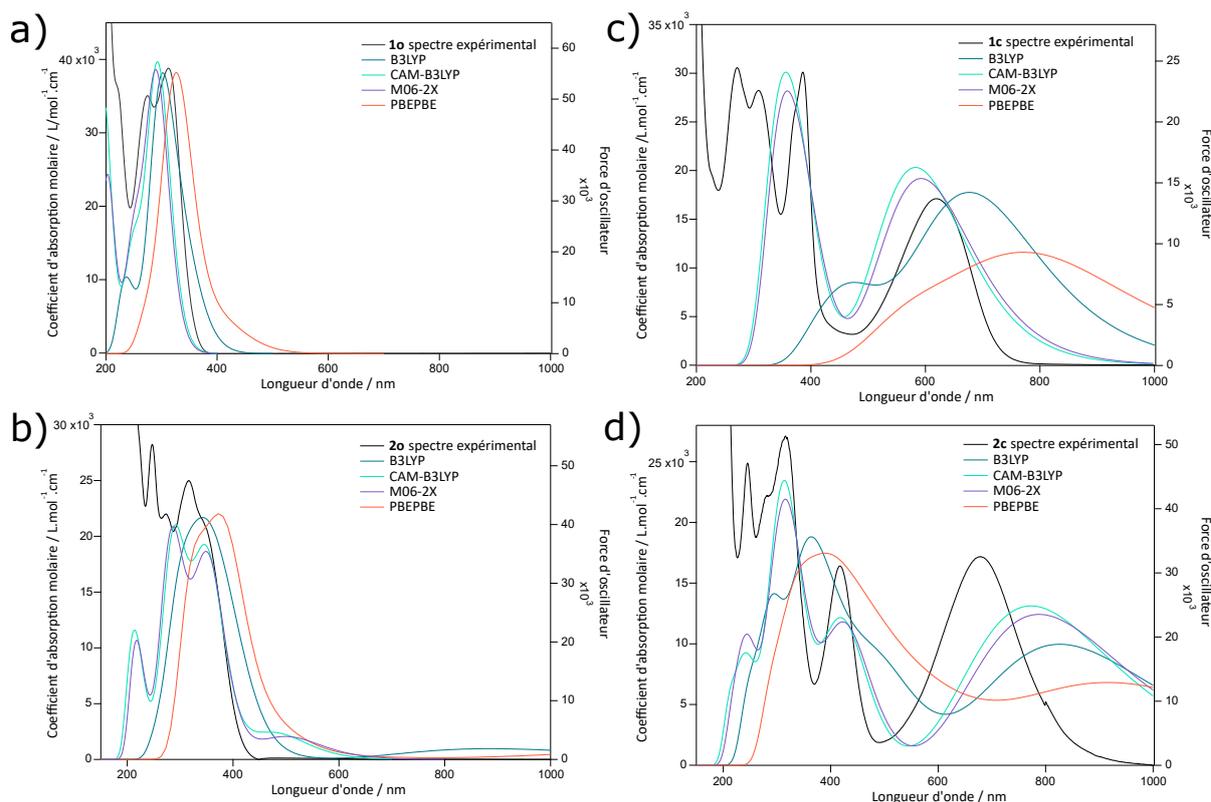


Figure 45: Spectres d'absorption théoriques obtenus par TD-DFT des formes ouverte et fermée des composés **1** et **2** pour différentes fonctionnelles : B3LYP (courbe bleue), CAM-B3LYP (courbe verte), M06-2X (courbe violette) et PBEPBPE (courbe orange). Courbes noires : spectre d'absorption expérimental des molécules **a) 1o**, **b) 2o**, **c) 1f** et **d) 2f**. Base : 6-311G(++ , d, p). Milieu : vide.

C'est donc avec la fonctionnelle CAM-B3LYP et la base 6-311G(++ , d, p) dans un modèle de solvant acétonitrile CPCM que nous déterminons les orbitales moléculaires (géométries et énergies) et les transitions électroniques associées aux FOs et FFs des composés non-chargé **1** et mono-chargé **2** (Figure 46 et Tableaux 4 - 5).

Dans le cas des FOs **1o** et **2o**, les trois transitions électroniques de plus basse énergie mettent toutes en jeu la HOMO comme orbitale de départ. La première de ces transitions est la HOMO \rightarrow LUMO à 308 nm pour **1o** et 358 nm pour **2o**. Elle est accompagnée d'un transfert de charge du bras latéral portant le thiazole (gauche) à celui portant le thiophène (droite), **transfert de charge accru dans le cas de 2o de par la présence du GEA pyridinium mono-chargé**, se traduisant par une localisation des densités de charge plus forte sur le bras thiophène et par un décalage vers les hautes longueurs d'onde de la transition électronique. Cela explique ainsi l'apparition d'un épaulement dans le spectre d'absorption expérimental en passant de **1o** à **2o** (bande principale à 312 nm pour **1o** et à 316 nm avec un épaulement centré sur 350 nm pour **2o**). Les deux autres transitions sont des HOMO \rightarrow LUMO+1 et HOMO \rightarrow LUMO+2, présentant elles aussi un transfert de charge mais avec un effet bathochrome moins marqué que dans le cas de la transition de plus basse énergie (passage de 296 à 312 nm pour la HOMO \rightarrow LUMO+1 et invariance à 293 nm pour la HOMO \rightarrow LUMO+2).

Dans le cas des FFs **1f** et **2f**, quatre orbitales moléculaires sont impliquées, à savoir les orbitales HOMO-1, HOMO, LUMO et LUMO+1. Comme pour les FOs, la première de ces transitions est la HOMO \rightarrow LUMO à 601 nm pour **1f** et 790 nm pour **2f**. Les densités de charge deviennent plus diffuses,

quittant le cycle central pour s'étaler sur les deux bras latéraux, de manière plus marquée dans le cas de **2f**. Cela est en accord avec la littérature. [64] Les deux autres transitions sont des HOMO → LUMO+1 et HOMO-1 → LUMO, passant respectivement de 384 à 443 nm et de 344 à 393 nm. De nouveau, un **transfert de charge enrichissant les bras latéraux** explique le décalage vers les hautes longueurs d'onde des bandes d'absorption expérimentales, de 386 à 417 nm pour la bande dans le proche UV et de 620 à 679 nm pour la bande dans le visible.

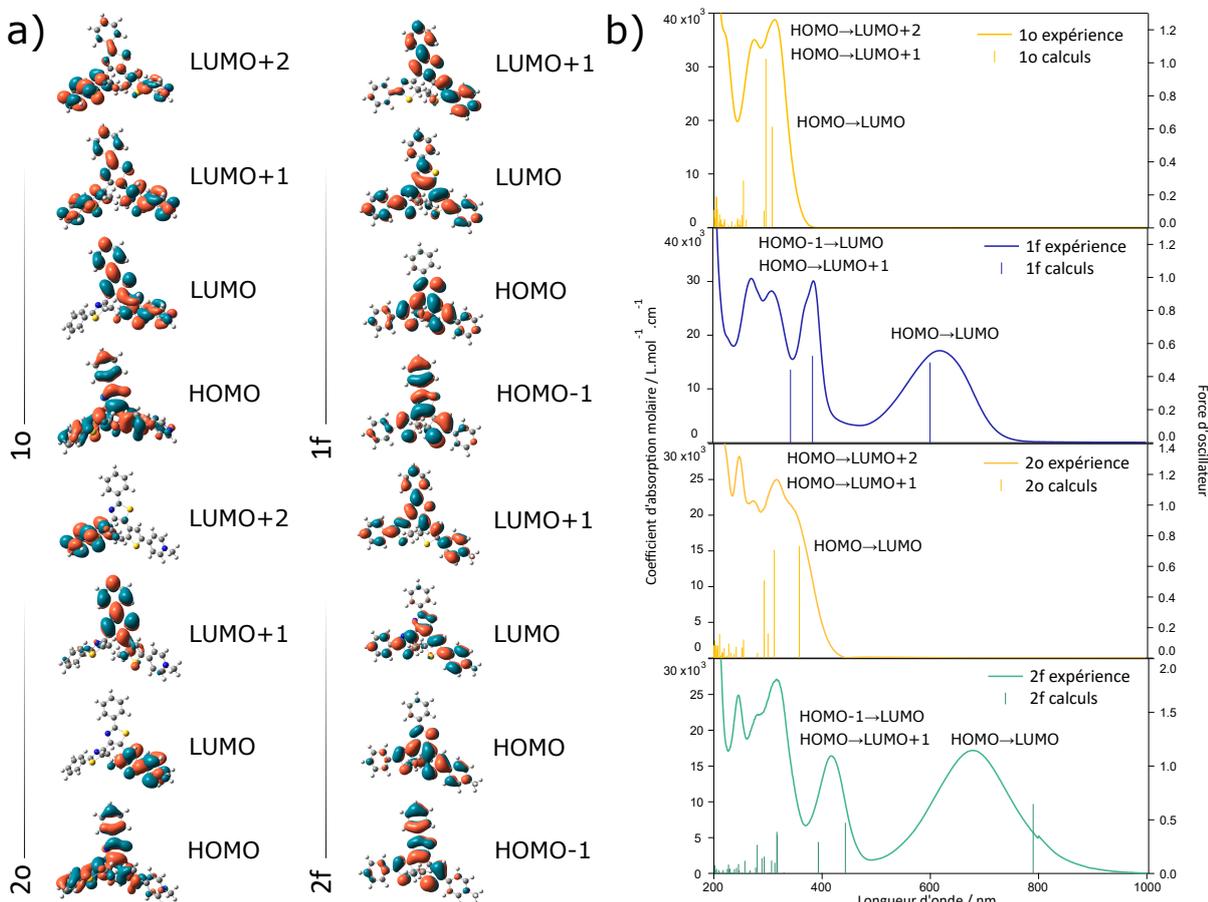


Figure 46: a) Orbitales moléculaires et b) transitions électroniques associées aux formes ouverte et fermée des composés **1** et **2**. Base : 6-311G(++ , d, p). Fonctionnelle : CAM-B3LYP. Milieu : solvant acétonitrile, modèle CPCM.

	1o			1f		
		λ_{max}		λ_{max1}		λ_{max2}
Expérience		312		386		620
Calculs	293	296	308	344	384	601
HOMO → LUMO	23%	13%	56%	0%	0%	69%
HOMO → LUMO+1	0%	48%	21%	0%	68%	0%
HOMO → LUMO+2 ou HOMO-1 → LUMO	46%	20%	17%	66%	10%	0%
Force d'oscillateur	0,10	1,02	0,61	0,44	0,53	0,49

Tableau 4: Données expérimentales et calculées associées aux transitions électroniques pour le composé **1**. Longueurs d'onde en nm.

	2o			2f		
		λ_{max1}	λ_{max2}	λ_{max1}		λ_{max2}
Expérience		316	350	417		679
Calculs	293	312	358	393	443	790
HOMO → LUMO	0%	32%	53%	0%	0%	70%
HOMO → LUMO+1	0%	40%	0%	0%	70%	0%
HOMO → LUMO+2 ou HOMO-1 → LUMO	55%	0%	0%	66%	0%	0%
Force d'oscillateur	0,50	0,71	0,73	0,29	0,47	0,65

Tableau 5: Données expérimentales et calculées associées aux transitions électroniques pour le composé **2**. Longueurs d'onde en nm.

Le composé **1f** est stable à 50 ° C alors que le composé **2f** ne l'est pas car effectuant un retour spontané (annexe page 209). Dans les mêmes conditions de calculs décrites précédemment,¹⁶ nous obtenons les énergies fondamentales des FOs et FFs des composés **1** et **2** (Tableau 6). Nous constatons une stabilisation globale des isomères FO et FF en méthylant le composé **1**.

L'énergie d'activation de la molécule est reliée à la différence d'énergie entre FF et FO (ΔE) : plus ΔE est élevé, plus l'énergie d'activation est faible et plus la FF est instable. Dans le cas des composés **1** et **2**, $\Delta E_{1f-1o} \approx -0,89$ kcal.mol⁻¹ et $\Delta E_{2f-2o} \approx -0,75$ kcal.mol⁻¹. Les valeurs de ΔE_{1f-1o} et ΔE_{2f-2o} sont très faibles (légèrement supérieures à l'énergie apportée par l'agitation thermique 0,59 kcal.mol⁻¹) et leur différence n'est **pas suffisamment significative pour nous permettre de porter une conclusion sur la stabilité des FFs**, même si sa diminution va dans le sens d'une **légère déstabilisation de 1 suite à l'introduction du GEA pyridinium**. [30, 178]

Composé 1			Composé 2		
$E_{1o} /$ kcal.mol ⁻¹	$E_{1f} /$ kcal.mol ⁻¹	$\Delta E_{1f-1o} /$ kcal.mol ⁻¹	$E_{2o} /$ kcal.mol ⁻¹	$E_{2f} /$ kcal.mol ⁻¹	$\Delta E_{2f-2o} /$ kcal.mol ⁻¹
-56950,1566	-56951,0478	-0,8912	-57864,5896	-57865,3357	-0,74607

Tableau 6: Énergies fondamentales des formes ouverte et fermée des composés **1** et **2**. Base : 6-311G(++ , d, p). Fonctionnelle : CAM-B3LYP. Milieu : solvant acétonitrile, modèle CPCM.

16. fonctionnelle CAM-B3LYP, base 6-311G(++ , d, p), modèle de solvant acétonitrile CPCM

2.1.3 Dynamique d'ouverture du cycle

Au-delà de l'efficacité de la réaction de cycloréversion $FF \rightarrow FO$ et de la stabilité de la FF, ce sont les mécanismes rentrant en jeu et leurs temps caractéristiques qui permettent de décrire en profondeur cette réaction. Comme décrit page 26, plusieurs études décrivent bien la dynamique réactionnelle de cycloréversion de DAEs. Expérimentalement, l'absorption transitoire résolue en temps permet le mieux de caractériser cette réaction afin d'en proposer un mécanisme.

Le montage expérimental [179,180] est détaillé page 172. Brièvement, il consiste en un **faisceau à 630 nm qualifié de "pompe" qui excite l'échantillon** (FWHM 0,16 fs, 1 kHz, 2,2 μ J par pulse) et un **faisceau de lumière blanche qualifié de "sonde" qui permet de mesurer la réponse de l'échantillon à l'excitation**. Une partie de ce faisceau sonde sert de référence. Une ligne de retard engendre un décalage temporel Δt entre les faisceaux pompe et sonde au niveau de l'échantillon. Le faisceau sonde est dirigé vers un spectrographe couplé à une caméra CCD.

En ce qui concerne l'échantillon, la solution de photochrome est placée dans une cellule à circulation permettant de rafraîchir la solution entre chaque excitation pompe. Les spectres de différence d'absorption pour un délai fixé Δt sont enregistrés entre 333 et 732 nm, en faisant varier Δt pour chaque spectre. Ils sont présentés en utilisant **Δ Absorbance, différence d'absorbance entre l'intensité du faisceau de sonde en présence de pompe et l'intensité du faisceau de sonde sans pompe**. Afin de constamment régénérer l'EPS au sein de la solution, la cuve contenant la solution de photochrome est insérée au sein d'une cellule à circulation avec réservoir continûment irradié (365 nm, 190 mW) pour observer l'EPS.

Les données expérimentales sont analysées par une analyse globale des déclins (somme d'exponentielles convoluées par la réponse instrumentale) sur le logiciel Igor Pro 7.06 après correction de la GVD (*group velocity dispersion*) du faisceau sonde. Des pics présents autour de 630 nm (retirés pour une meilleure visibilité des résultats) et de 420 nm résultent du fondamental et d'harmoniques secondaires du laser d'excitation. La présence de pics entre 500 et 560 nm pour des temps sous quelques centaines de femtosecondes s'explique par le signal Raman stimulé amplifié du solvant.

2.1.3.1 Composé non chargé 1

Les premières mesures concernent le composé non chargé **1**. Suite à son excitation à 630 nm, une **bande négative** se développe jusque 0,1 ps, attribuable à la **dépopulation de l'état fondamental S_0** puisque centrée à 620 nm, maximum de la bande d'absorption de **1f** associée à la transition HOMO \rightarrow LUMO (Figure 47.a et 47.e). Simultanément, des **bandes positives traduisant la population de l'état excité** apparaissent à basses (maxima à 345 et 402 nm dans une gamme 330 - 560 nm) et hautes (> 680 nm) longueurs d'onde. Leur croissance a lieu jusqu'à 0,4 ps, accompagnée d'un épaulement à 450 nm.

Dans un second temps, entre 0,4 et 1 ps, la bande négative n'évolue pas alors que l'intensité des bandes positives diminue, accompagnée d'une disparition de l'épaulement à 450 nm (Figure 47.b). Puis entre 1 et 6 ps, les bandes positives continuent leur décroissance avec un léger effet hypsochrome pour l'une d'entre elles (405 à 400 nm), et cette fois-ci, la bande négative évolue avec une diminution de son intensité (Figure 47.c). À 100 ps, toutes ces bandes ont disparu, attestant du retour à l'état fondamental des molécules et de la cycloréversion **1f** \rightarrow **1o** d'une minorité d'entre elles puisque $\Phi_{1f \rightarrow 1o} \approx 1\%$ (Figure 47.d).

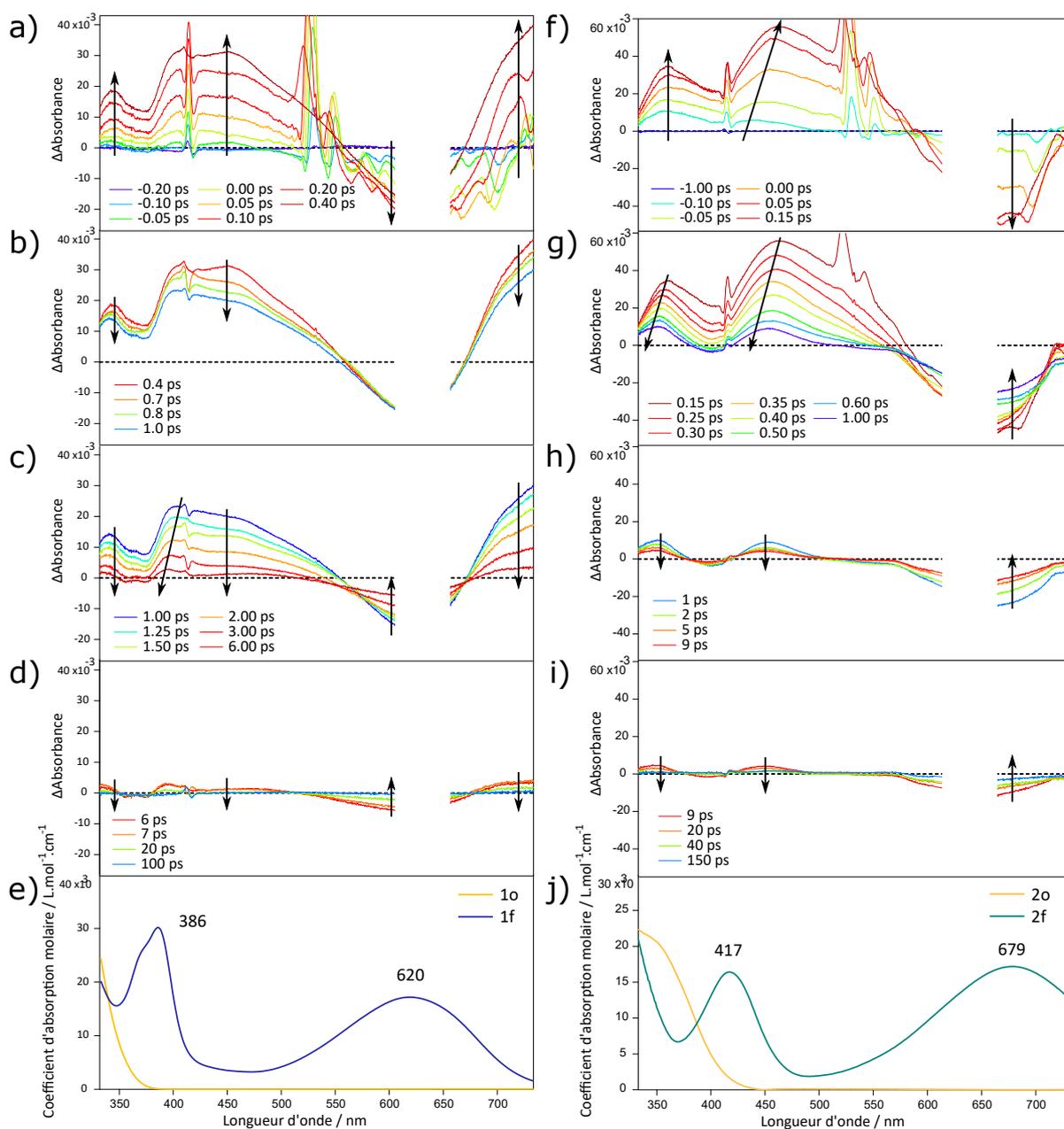


Figure 47: **a-d** Spectres d'absorption transitoire résolue en temps associés à la cycloréversion du composé **1** et **e**) spectres d'absorption stationnaire de ses deux isomères. **f-j**) De même pour le composé **2**. Solvant : acétonitrile. Absorption transitoire : excitation des composés à 630 nm, FWHM 160 fs.

Pour comprendre la dynamique de la cycloréversion **1f** → **1o**, nous modélisons les profils temporels des principales bandes (345, 450, 595 et 725 nm) par un modèle à triple exponentielles convoluées par une fonction gaussienne représentant la largeur de l'impulsion pompe, puisque trois gammes temporelles se dégagent de nos précédentes observations (Figure 48). Pour le profil temporel à 595 nm associé à la bande négative, celle-ci n'évoluant pas entre 0,4 et 1 ps, nous utilisons deux exponentielles. **La dynamique**

réactionnelle de cycloréversion est alors décrite par trois constantes de temps : **0,14, 1,72 et 23,08 ps** (Tableau 7). Nous attribuons la première constante de temps ($\tau_1 = 0,14$ ps) à la **conversion interne** ${}^1\mathbf{B} \rightarrow {}^2\mathbf{A}$ au sein de l'état excité, entre 0,4 et 1 ps (Figure 47.b). La stabilité de la bande négative traduit un processus s'effectuant au sein de l'état excité et l'évolution des bandes positives avec la disparition de l'épaule à 450 nm est compatible avec un réarrangement géométrique de la molécule. Nous associons la seconde constante de temps ($\tau_2 = 1,72$ ps) à la dépopulation de l'état excité et ainsi à la **repopulation de l'état fondamental** ${}^1\mathbf{A}$ (\mathbf{S}_0), entre 1 et 6 ps (Figure 47.c). Cette repopulation s'effectue directement ou par le passage par une intersection conique ${}^2\mathbf{A} / {}^1\mathbf{A}$ notée IC à l'avenir, avec une faible proportion des molécules allant vers $\mathbf{1o}$ plutôt que $\mathbf{1f}$ en regard du rendement quantique de cycloréversion $\Phi_{1f \rightarrow 1o} \approx 1$ %. Nous attribuons la troisième constante de temps ($\tau_3 = 23,08$ ps) à une **relaxation vibrationnelle au sein de l'état fondamental** ${}^1\mathbf{A}$ (Figure 47.d).

Longueur d'onde / nm	τ_1	τ_2	τ_3
345	0,16	1,26	22,30
450	0,15	1,12	27,78
595	-	2,97	21,69
725	0,11	1,51	20,56
Moyenne	0,14	1,72	23,08

Tableau 7: Constantes de temps (en ps) associées à la dynamique d'ouverture de cycle du composé **1**, déterminées en modélisant les données expérimentales par une somme de trois (ou deux pour 595 nm) exponentielles convoluées par une gaussienne à longueur d'onde fixe

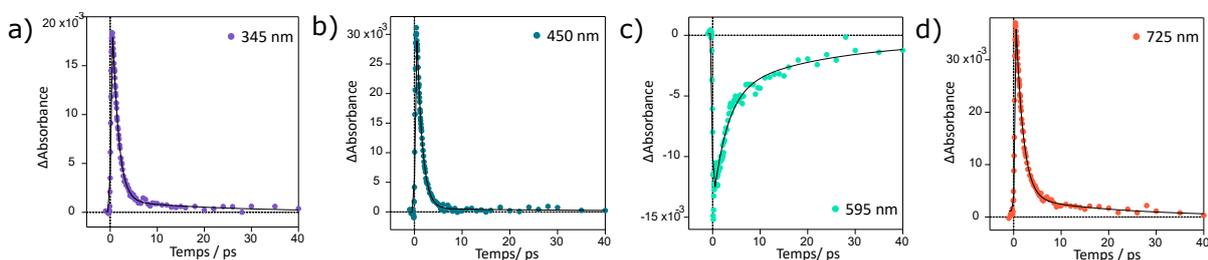


Figure 48: Profils temporels à **a)** 345 nm, **b)** 450 nm, **c)** 595 nm et **d)** 725 nm pour le composé **1**. Points : points expérimentaux. Courbe noire : ajustement numérique.

Une élévation de température favorisant la population d'état vibrationnels excités de l'état fondamental ${}^1\mathbf{A}$, nous nous penchons sur la différence entre le spectre d'absorption de $\mathbf{1f}$ à haute température (50°) et celui de $\mathbf{1f}$ à basse température (10°). La forme de ce spectre correspond à celle du spectre d'absorption transitoire à 6 ps (Figure 49), renforçant l'attribution d'une relaxation vibrationnelle au sein de l'état fondamental ${}^1\mathbf{A}$ à la troisième constante de temps ($\tau_3 = 23,08$ ps).

Ce mécanisme est typique des DAEs mais les constantes de temps déterminées le sont moins (Figure 50). Nous reviendrons sur cela par la suite, par comparaison avec les résultats associés au composé **2**.

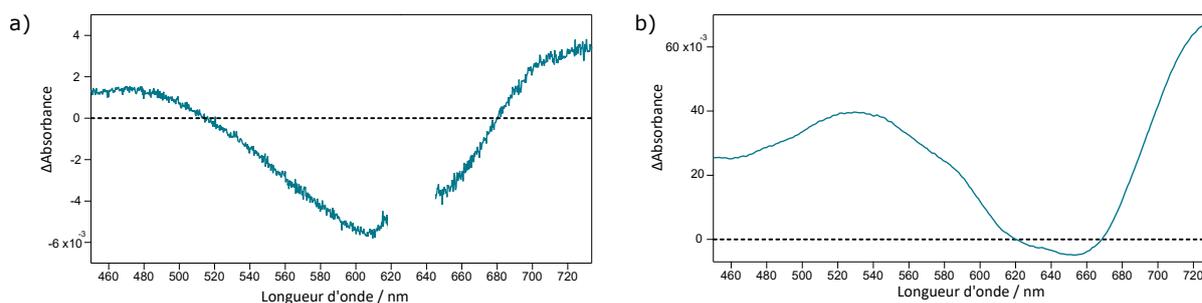


Figure 49: a) Spectre d'absorption transitoire du composé **1** à 6 ps. b) Différence des spectres d'absorption à 50° et 10° de **1f** dans l'acétonitrile.

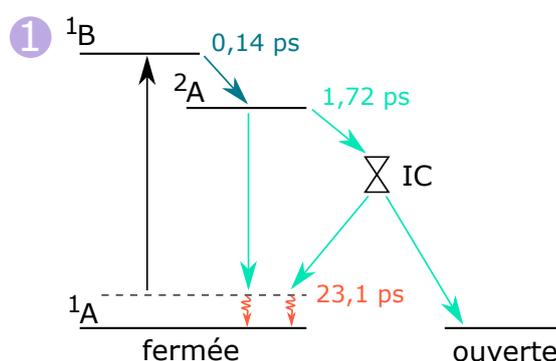


Figure 50: Mécanisme hypothétique décrivant la dynamique d'ouverture du cycle du composé **1** dans l'acétonitrile sous excitation à 630 nm. **1B** et **2A** : états excités. IC : intersection conique. **1A** : état fondamental.

2.1.3.2 Composé mono-chargé **2**

Afin d'étudier l'effet de la méthylation sur le térarylène, nous réalisons une étude similaire sur le composé mono-chargé **2**. Ainsi, suite à l'excitation de ce dernier à 630 nm, une bande négative se développe jusque 0,15 ps, attribuable à la dépopulation de l'état fondamental S_0 puisque centrée à 660 nm, proche du maximum de la bande d'absorption de **2f** associée à la transition HOMO \rightarrow LUMO (Figure 47.f et 47.j). Simultanément, deux bandes positives traduisant la population de l'état excité apparaissent, avec des maxima à 360 et 460 nm. Leur croissance se réalise jusqu'à 0,15 ps, accompagnée d'un épaulement à 550 nm qui apparaît plus tardivement et d'un léger effet bathochrome.

Dans un second temps, entre 0,15 et 1 ps, l'intensité des bandes positives diminue d'un facteur six, accompagnée d'une disparition de l'épaulement à 550 nm (Figure 47.g). Et cette fois-ci, au contraire du composé **1**, un effet hypsochrome se produit pour les bandes positives et la bande négative évolue puisque son intensité est divisée par deux. Puis entre 1 ps et 150 ps, toutes les bandes disparaissent, attestant du retour à l'état fondamental des molécules et de la cycloréversion **2f** \rightarrow **2o** d'une minorité puisque $\Phi_{2f \rightarrow 2o} < 1\%$ (Figure 47.h-i).

La cycloréversion **2f** \rightarrow **2o** est modélisée à partir des profils temporels des principales bandes (340, 460, 600 et 670 nm) par un modèle à triple exponentielles convoluées par une fonction gaussienne représentant la largeur de l'impulsion pompe, puisque trois gammes temporelles se dégagent, comme pour le composé **1** (Figure 51). La dynamique réactionnelle de cycloréversion est alors décrite par trois constantes de temps : 0,24, 1,73 et 14,68 ps (Tableau 8). Nous attribuons la première

constante de temps ($\tau_1 = 0,24$ ps) à la conversion interne $^1B \rightarrow ^2A$ au sein de l'état excité, entre 0,15 et 1 ps (Figure 47.g). Nous expliquons de plus la diminution de l'intensité de la bande négative par une **voie de désexcitation non radiative $^1B \rightarrow ^1A$, permettant d'immédiatement retourner dans l'état fondamental 1A** , et l'effet hypsochrome associé aux bandes positives par un réarrangement géométrique au sein de l'état 2A . Nous associons ensuite la seconde constante de temps ($\tau_2 = 1,73$ ps) à la poursuite de la dépopulation de l'état excité, entre autres via l'intersection conique IC, et ainsi à la repopulation de l'état fondamental par la voie classique observée pour le composé **1**, entre 1 et 9 ps (Figure 47.h). Nous attribuons la troisième constante de temps ($\tau_3 = 14,68$ ps) à la relaxation vibrationnelle au sein de l'état fondamental 1A (Figure 47.i). De nouveau, la différence entre le spectre d'absorption de **2f** à haute température (50°) à celui de **2f** à basse température (10°) renforce cette dernière attribution (Figure 52). En faisant le rapport des coefficients pré-exponentiels associés à τ_1 et τ_2 dans le cas de l'ajustement numérique à 670 nm (longueur d'onde permettant de suivre la repopulation de l'état fondamental 1A), **nous estimons à 69% le nombre de molécules empruntant la voie de désexcitation non radiative $^1B \rightarrow ^1A$ et à 31% le nombre de celles empruntant la voie classique incluant IC.**

Longueur d'onde / nm	τ_1	τ_2	τ_3
340	0,35	2,60	14,62
406	0,22	2,16	15,66
600	0,21	1,02	12,34
670	0,18	1,12	16,11
Moyenne	0,24	1,73	14,68

Tableau 8: Constantes de temps (en ps) associées à la dynamique d'ouverture de cycle du composé **2**, déterminées en modélisant les données expérimentales par une somme de trois exponentielles convoluées par une gaussienne à longueur d'onde fixe

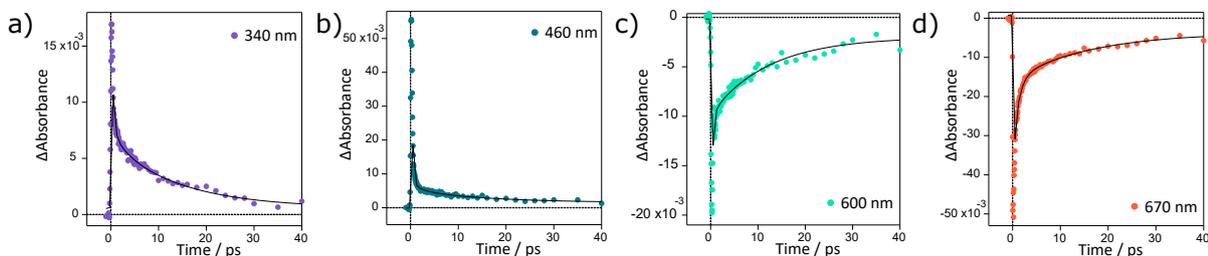


Figure 51: Profils temporels à **a)** 340 nm, **b)** 460 nm, **c)** 600 nm et **d)** 670 nm pour le composé **2**. Points : points expérimentaux. Courbe noire : ajustement numérique.

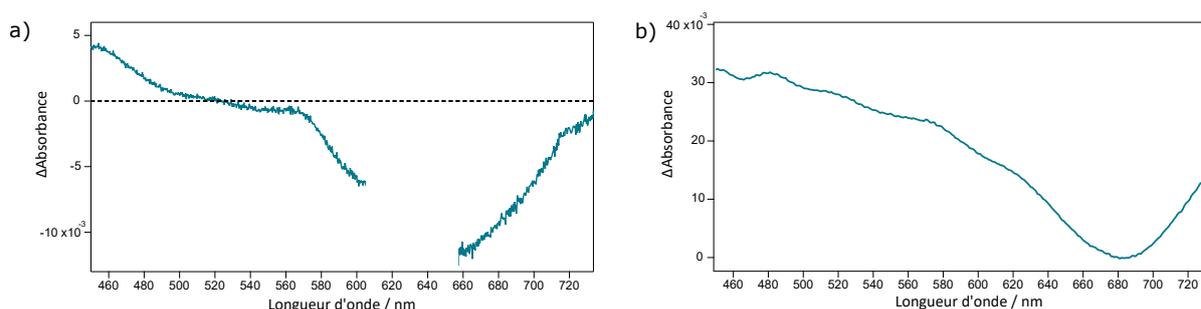


Figure 52: **a)** Spectre d'absorption transitoire du composé **2** à 9 ps. **b)** Différence des spectres d'absorption à 50° et 10° de **2f** dans l'acétonitrile.

2.1.3.3 Comparaison des composés 1 et 2

Suite à l'étude de la cycloréversion des composés **1** et **2** par absorption transitoire, nous proposons des mécanismes proches pour la dynamique d'ouverture du cycle de ces composés (Figure 53).

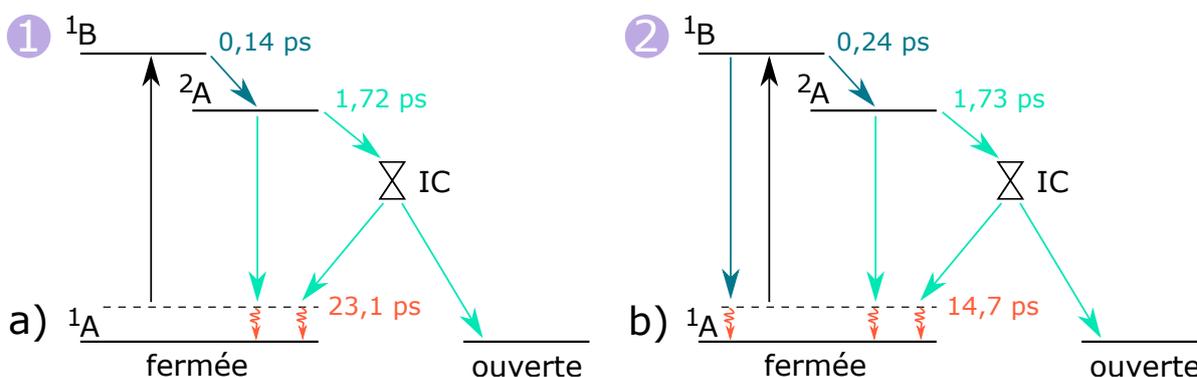


Figure 53: Mécanismes hypothétiques décrivant la dynamique d'ouverture du cycle des composés **a)** **1** et **b)** **2** dans l'acétonitrile sous excitation à 630 nm. 1B et 2A : états excités. IC : intersection conique. 1A : état fondamental.

Nous retrouvons certaines hypothèses que nous venons de formuler dans la littérature :

- un effet hypsochrome traduit une conversion interne $^1B \rightarrow ^2A$, suivie d'un réarrangement géométrique au sein de l'état 2A ; [42, 43]
- les relaxations vibrationnelles au sein de l'état fondamental 1A (S_0) sont associées à des constantes de temps allant de 18 à 90 ps dans la littérature. [39, 44] Pour les temps les plus longs, ils sont expliqués par un transfert thermique lent avec le solvant.

Parmi les rares études par absorption transitoire sur les térarylènes, *Nagasaka et al.* trouvent des constantes de temps dans le n-hexane de 0,76 ps, 1,7 ps et 25,4 ps, obtenues en modélisant aussi les données expérimentales par un modèle à triple exponentielles convoluées par une fonction gaussienne représentant la largeur de l'impulsion pompe. [45] Ces valeurs sont proches de celles que nous avons déterminées pour les composés **1** et **2**. Le mécanisme proposé diffère néanmoins de celui que nous proposons : une relaxation vibrationnelle au sein de l'état 2A est associée à la seconde constante de temps et le passage de la barrière énergétique pour rejoindre l'intersection conique puis le retour dans l'état fondamental sont associés à la troisième constante de temps. Pour les DAEs porteurs de groupes dithiénylyle ou dibenzothiénylyle avec un cycle central hexafluoropentène, trois constantes de temps sont majoritairement communiquées, de l'ordre de 0,1 - 0,5 ps, 3 ps et 6 - 12 ps. [36, 37, 39, 41–43] Il nous

est impossible de rejoindre ce mécanisme dans le cas des composés **1** et **2** puisque nous constatons une repopulation de l'état fondamental dès la première fenêtre temporelle (0,4 - 1 ps pour **1** et 0,15 - 1 ps pour **2**).

Les dynamiques d'ouverture de cycle de 1f et 2f à 630 nm sont donc tout à fait originales, avec des constantes de temps inhabituellement faibles.

À l'inverse des DAEs présentant un cycle central hexafluoropentène flexible, les térarylènes **1** et **2** ont un groupement aryle central plutôt rigide. Cela engendre selon *Honick et al.* un aplatissement de la surface d'énergie potentielle de l'état excité 2A et donc une **diminution de la barrière énergétique permettant de rejoindre l'intersection conique IC d'intérêt pour l'ouverture du cycle.** [44] *Honick et al.* expliquent également que la substitution des groupements aryles latéraux par un GEA renforce cet effet. C'est ce qui pourrait expliquer la dynamique de cycloréversion inhabituellement rapide du composé **1**, permettant de réaliser la relaxation vibrationnelle au sein de 2A puis le passage de la barrière énergétique pour rejoindre IC d'un coup (Figure 53.a). Néanmoins, cette dynamique devrait être renforcée par la méthylation de **1** et se traduire par une diminution de τ_2 , ce que nous n'observons pas puisque τ_2 reste constant (1,72 ps et 1,73 ps).

En ce qui concerne la double voie de désexcitation de **2f**, certains travaux décrivent une **voie de désexcitation non radiative** dans le cas de térarylènes à cycle central rigide et à GEA, tout comme pour un DAE à cycle central hexafluoropentène et à groupes latéraux benzothiophényles. [38, 41, 44] Bien que non totalement caractérisée, cette voie est corroborée par des études théoriques qui expliquent que la voie classique $^2A \rightarrow IC \rightarrow ^1A$ n'est pas la seule possible puisque d'autres intersections coniques existent. [33, 34, 181] Même si la barrière énergétique permettant de rejoindre l'intersection conique classique est fortement diminuée dans le cas des composés **1** et **2**, comme expliqué précédemment, **69% des molécules empruntent une voie non radiative $^1B \rightarrow ^1A$** (Figure 53.b). Ceci expliquerait la diminution du rendement quantique de cycloréversion $\Phi_{FF \rightarrow FO}$ d'un facteur 2 voire 3, mentionnée page 59, puisque les molécules empruntant cette seconde voie de désexcitation n'ont pas l'opportunité d'ouvrir leur cycle réactif.

- ✔ Bonne résistance à la fatigue des composés non-chargé **1** et mono-chargé **2**
- ✔ Transfert de charge accru et localisation préférentielle des densités électroniques sur le bras latéral chargé en méthylant le composé **1**, engendrant un effet bathochrome (transition de plus basse énergie des FFs passant de 620 à 679 nm entre autres)
- ✔ Photocyclisation des composés **1** et **2** très efficace (taux de conversion dépassant les 95%). Le rendement quantique $\Phi_{FO \rightarrow FF}$ est multiplié par un facteur 2, passant de 0,26 à 0,50 grâce à la méthylation. Nous suggérons que cela provient de différences entre les surfaces d'énergie potentielle de l'état excité de ces deux molécules.
- ✔ Dynamique d'ouverture de cycle classique pour le composé **1** :
 - conversion interne $^1B \rightarrow ^2A$ associée à une constante de temps $\tau_1 = 0,14$ ps ;
 - repopulation de l'état fondamental 1A (S_0), directement ou avec le passage par une intersection conique IC, associée à une constante de temps $\tau_2 = 1,72$ ps ;
 - relaxation vibrationnelle au sein de l'état fondamental 1A associée à une constante de temps $\tau_3 = 23,08$ ps.

Dans le cas du composé **2**, se rajoute une voie de désexcitation non radiative $^1B \rightarrow ^1A$, associée à la première constante de temps $\tau_1 = 0,24$ ps. Les deux autres constantes de temps ($\tau_2 = 1,73$ ps et $\tau_3 = 14,68$ ps) sont associées aux deux autres processus précédemment décrits.

Cette voie secondaire de désexcitation, empruntée par 69% des molécules, ne permet pas à ces dernières d'ouvrir leur cycle, expliquant la diminution d'un facteur 2 voire 3 du rendement quantique de cycloréversion $\Phi_{FF \rightarrow FO}$ (ordre de 0,01) en présence du GEA pyridinium. L'augmentation de $\Phi_{FF \rightarrow FO}$ avec l'énergie d'excitation s'explique quant à elle par une probabilité accrue de surpasser la barrière énergétique permettant de rejoindre l'intersection conique IC.

2.2 Double méthylation d'un térarylène

Dans la continuité de l'étude de l'effet de la méthylation de **1**, nous souhaitons étudier l'impact d'une double méthylation de celui-ci. À la différence de la méthylation de **1**, celle de **2** est plus complexe car elle impacte aussi le cycle latéral gauche puisqu'un thiophène remplace maintenant le cycle thiazole (Figure 54).

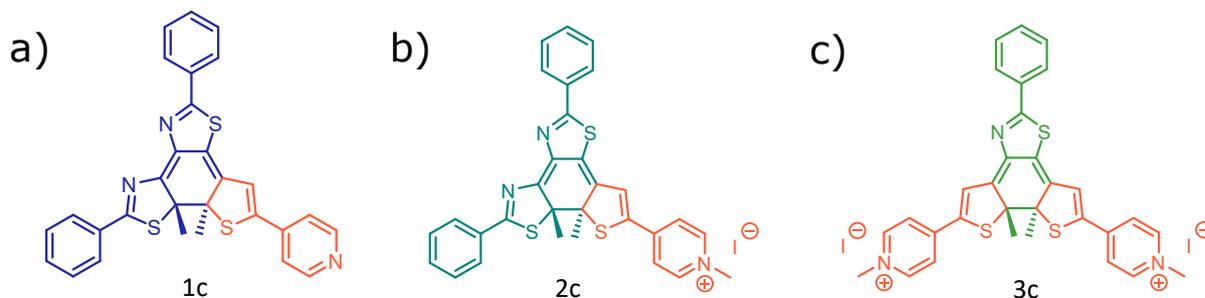


Figure 54: Représentation des FFs des térarylènes a) non chargé **1**, b) mono-chargé **2** et c) bi-chargé **3**

2.2.1 Propriétés physico-chimiques à l'état fondamental

i Cette section s'inscrit dans le cadre du stage de M1 de quatre mois d'Arthur Langlard au laboratoire (PPSM, Gif-sur-Yvette, France).

De même que pour les spectres d'absorption des formes ouvertes **1o** et **2o**, celui de **3o** a des bandes d'absorption dans l'UV dont les maxima sont associés à des coefficients d'absorption molaire supérieurs à $45\,000\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ (Figure 55 et Tableau 9). Une irradiation UV peut donc induire la photocyclisation et l'obtention de la forme fermée associée **3f**. Le spectre d'absorption de la FF¹⁷ présente également des bandes d'absorption dans l'UV, d'intensité différente de celle de la FO, accompagnées de deux bandes dans le visible : leurs maxima sont 458 et 766 nm, associés à des coefficients d'absorption molaire compris entre $40\,000$ et $50\,000\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ environ, dont le caractère métastable de la FF (photochromisme de type T) rend particulièrement difficile la mesure. **La méthylation du composé 1 engendre un décalage vers les hautes longueurs d'onde des bandes d'absorption de la FF.** Les spectres d'absorption de ces différents isomères expliquent les couleurs observées des solutions : incolore **3o** et verte pour **3f**.

L'effet bathochrome est plus marqué en passant de **2** à **3** qu'en passant de **1** à **2** : les décalages optiques sont de 41 nm pour la bande proche de l'UV et de 87 nm pour la bande proche de l'IR, alors qu'ils étaient de 31 et 59 nm respectivement dans le cas de la méthylation de **1**. **Le rajout d'un second GEA sur les bras latéraux de la molécule engendre un décalage supplémentaire vers les hautes longueurs d'onde des bandes d'absorption.**

17. Obtenu avec la méthode de Fischer (annexe page 179)

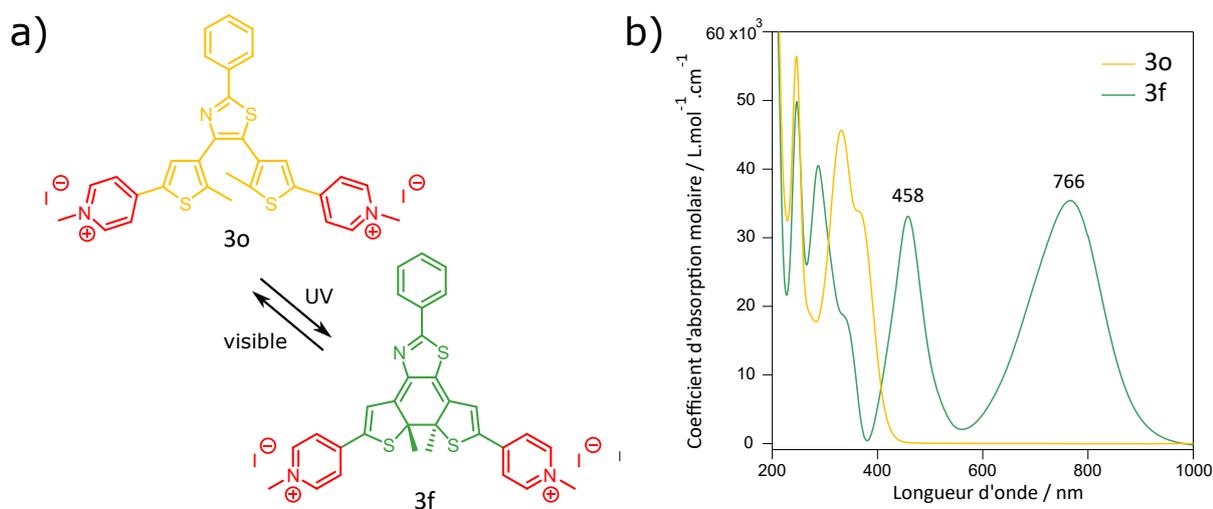


Figure 55: **a)** Formule du térarylène bi-chargé **3** ainsi que **b)** les spectres d'absorption de ses isomères dans l'acétonitrile. Le spectre de **3f** est obtenu utilisant la méthode de Fischer.

	Longueur d'onde / nm	ϵ / L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹
FO	246	56 441
	331	45 676
FF	247	49 809
	287	40 531
	458	33 113
	766	35 419

Tableau 9: Coefficients d'absorption molaire du composé **3**

La résistance à la fatigue du composé **3**, pour rappel de type T alors que les composés **1** et **2** sont de type P, est moins bonne que celle des composés **1** et **2** (Figure 56). Pour la réaliser dans les mêmes conditions que précédemment (sept cycles), nous limitons drastiquement la dose UV pour ne pas engendrer la photodégradation de cette molécule découverte plus fragile (59 μ W à 365 nm au lieu de 0,68 mW pour le composé **2**). Nous n'atteignons donc pas l'EPS après chaque irradiation UV. De même pour les cycloréversions, nous limitons l'irradiation visible (4,2 mW à 485 nm). Se rajoute à cela une absorption à 765 nm qui ne revient pas à zéro après la première cycloréversion et augmente même au fur et à mesure des irradiations visibles. Cela s'explique par l'apparition progressive d'une espèce chimique dont le spectre d'absorption est proche de ceux des isomères du composé **3**, engendrant une augmentation de l'absorbance résiduelle au fur et à mesure des cycles d'irradiation. Ce produit de photodégradation est encore présent 24h après l'expérience mais disparaît au bout de quelques jours, et montre une similitude avec le composé **3** puisque présente un comportement de type T.

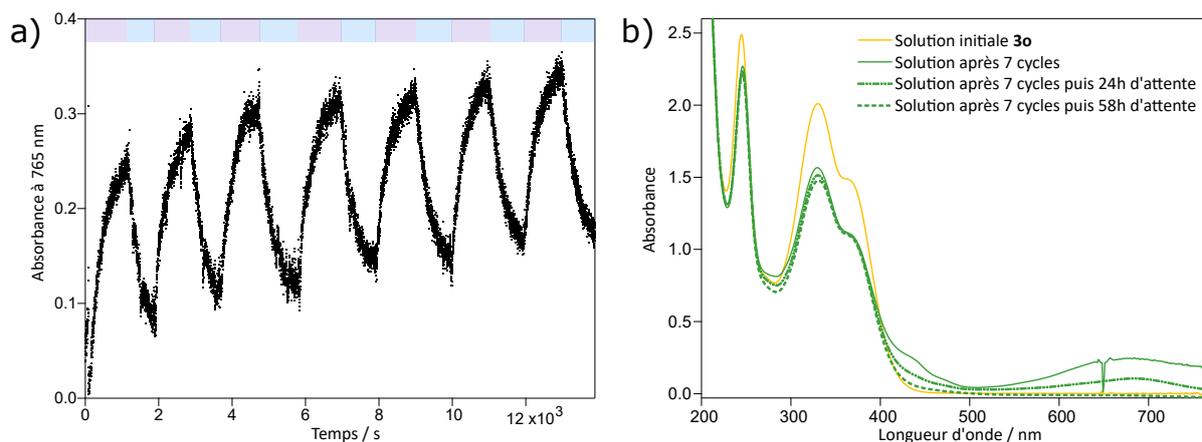


Figure 56: **a)** Résistance à la fatigue du composé **3** dans l'acétonitrile. Le composé est converti de manière cyclique de **3o** à **3f** (irradiation à 365 nm avec 59 μ W) puis de **3f** à **3o** (irradiation à 485 nm avec 4,2 mW). **b)** Évolution du spectre d'absorption de la solution après sept cycles d'irradiation suivis de 24 h et 58 h d'attente.

Pour quantifier l'efficacité du photochromisme, nous déterminons les rendements quantiques de photocyclisation $\Phi_{3o \rightarrow 3f}$ sous irradiation à 280, 334 et 365 nm et ceux de cycloréversion $\Phi_{3f \rightarrow 3o}$ à 434 et 485 nm (Figure 57 et Tableau 10). Pour chaque conversion, nous ajustons numériquement l'évolution de l'absorbance à 457 nm à l'aide de l'équation photocinétique 1.4. Le composé **3** étant de type T ($k = 8,96 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, voir annexe page 205), peu stable et menant à la formation d'un produit de dégradation, les modélisations sont difficiles à réaliser ; nous multiplions donc les mesures pour chaque longueur d'onde (entre 2 et 4 essais) et donnons dans le tableau une moyenne lorsque les résultats sont proches ou une plage de données lorsque les résultats sont significativement éloignés.

En ce qui concerne le rendement quantique de photocyclisation $\Phi_{3o \rightarrow 3f}$, celui-ci semble du même ordre de grandeur que celui du composé **2** (0,50), voire peut-être plus élevé. La réaction de photocyclisation est très efficace puisque le taux de conversion avoisine les 84% à 365 nm. Les valeurs des rendements quantiques sont de l'ordre de celles décrites pour des térarylènes. [63, 64, 170, 171] En ce qui concerne le rendement quantique de cycloréversion $\Phi_{3f \rightarrow 3o}$, celui-ci est similaire à celui du composé **2** (de l'ordre de 0,01). Cette valeur est corroborée par la littérature qui décrit des rendements quantiques de quelques pourcents. [57, 63, 64] **Les méthylations unique et double du composé 1 ont donc les mêmes conséquences sur l'efficacité du photochromisme, à l'exception de la formation d'un produit de dégradation pour le composé 3 sous UV.**

Longueur d'onde d'irradiation / nm	$\Phi_{3o \rightarrow 3f}$	$\Phi_{3f \rightarrow 3o}$
280	0,30	0,17 - 0,28
334	0,58 - 1	n.d
365	0,6 - 1	n.d
434	-	0,005 - 0,070
485	-	0,006

Tableau 10: Rendements quantiques de photochromisme des réactions de fermeture et d'ouverture de cycle de **3** dans l'acétonitrile, et taux de conversion après irradiation UV. n.d : donnée n'ayant pas pu être déterminée.

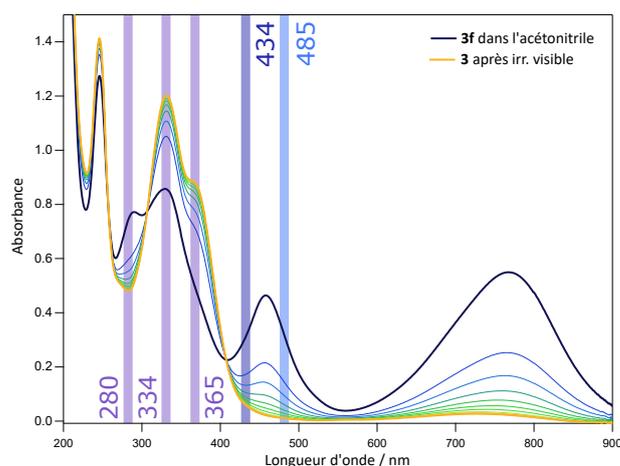


Figure 57: Spectres d'absorption successifs en irradiant à 485 nm pendant 406 s avec 3,4 mW pour **3** dans l'acétonitrile. Les courbes extrêmes orange et bleue correspondent respectivement aux FO et EPS. Les longueurs d'onde mises en valeur 280, 334, 365, 434 et 485 nm correspondent à celles utilisées pour les expériences de photocinétique.

2.2.2 Modélisation des orbitales atomiques et des transitions électroniques

Comme pour les composés **1** et **2**, les géométries des formes FO et FF du composé **3** sont obtenues par calculs DFT dans le vide avec la fonctionnelle B3LYP et la base 6-311G(++ , d, p) (Figure 58). Les plans contenant les bras latéraux de **3o** sont quasi perpendiculaires à celui contenant le cycle central (angle dièdre de 136°) alors que **3f** est plane (angle dièdre de 172°), à l'exception des méthyles substituant les carbones réactifs qui sont perpendiculaires aux cycles aryles. La distance entre les atomes de carbone réactifs est de l'ordre de 3,8 Å pour **3o** et 1,5 Å pour **3f**. Nous retrouvons les mêmes résultats que pour les composés **1** et **2**.

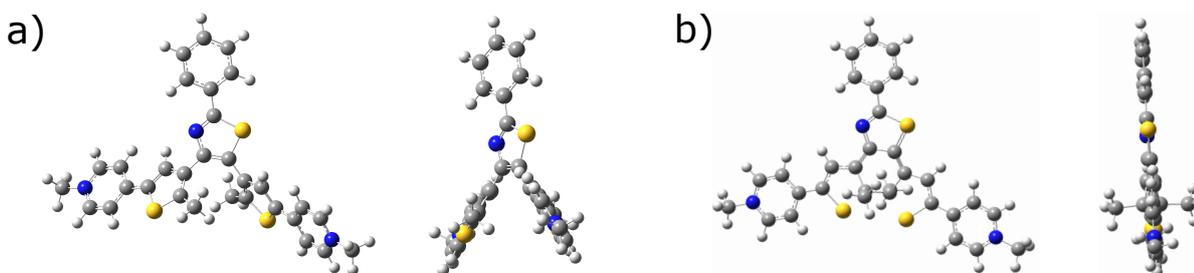


Figure 58: Géométries optimisées par DFT des formes **a)** ouverte et **b)** fermée du composé **3**. Base : 6-311G(++ , d, p). Fonctionnelle : B3LYP. Milieu : vide.

Dans le cas de **3o**, les trois transitions électroniques de plus basse énergie mettent toutes en jeu la HOMO comme orbitale de départ. La première de ces transitions est de nouveau la HOMO \rightarrow LUMO à 354 nm. Elle est accompagnée d'un transfert de charge du centre de la molécule vers les bras chargés portant les GEAs pyridinium, avec une densité de charge majoritaire sur le bras latéral droit. Si la méthylation de **1** engendrait un décalage vers les hautes longueurs d'onde (de 308 à 358 nm), **la double méthylation n'apporte en revanche aucune modification supplémentaire sur la HOMO \rightarrow LUMO**. Les deux autres transitions sont des HOMO \rightarrow LUMO+1 à 304 nm et HOMO \rightarrow LUMO+2

à 311 nm, présentant elles aussi un transfert de charge. Par rapport à **2o**, l'orbitale moléculaire ayant une densité de charge majoritaire sur le bras latéral gauche est abaissée en énergie ; initialement LUMO+2 pour **2o** elle devient LUMO+1 pour **3o**, réduisant l'écart énergétique avec la HOMO de 17,73 à 13,39 kcal/mol⁻¹. Cela s'explique par le rajout d'un GEA sur ce bras latéral gauche, favorisant la localisation des densités de charge sur ce dernier.

Dans le cas de **3f**, quatre orbitales moléculaires sont impliquées, à savoir les orbitales HOMO-1, HOMO, LUMO et LUMO+1. Comme pour **3o**, la première de ces transitions est la HOMO → LUMO à 856 nm. Les densités de charge deviennent plus diffuses, quittant le cycle central pour s'étaler sur les deux bras latéraux. À l'inverse du cas des FOs, **une seconde méthylation impacte la HOMO → LUMO en engendrant un effet bathochrome supplémentaire** (transition à 601 nm pour **1f**, 790 nm pour **2f** et maintenant 856 nm pour **3f**). Les deux autres transitions sont des HOMO → LUMO+1 et HOMO-1 → LUMO, passant respectivement de 443 à 465 nm et de 393 à 441 nm. De nouveau, un transfert de charge enrichissant les bras latéraux explique le décalage vers les hautes longueurs d'onde des bandes d'absorption expérimentales, de 417 à 458 nm pour la bande dans le proche UV et de 679 à 766 nm pour la bande dans le visible.

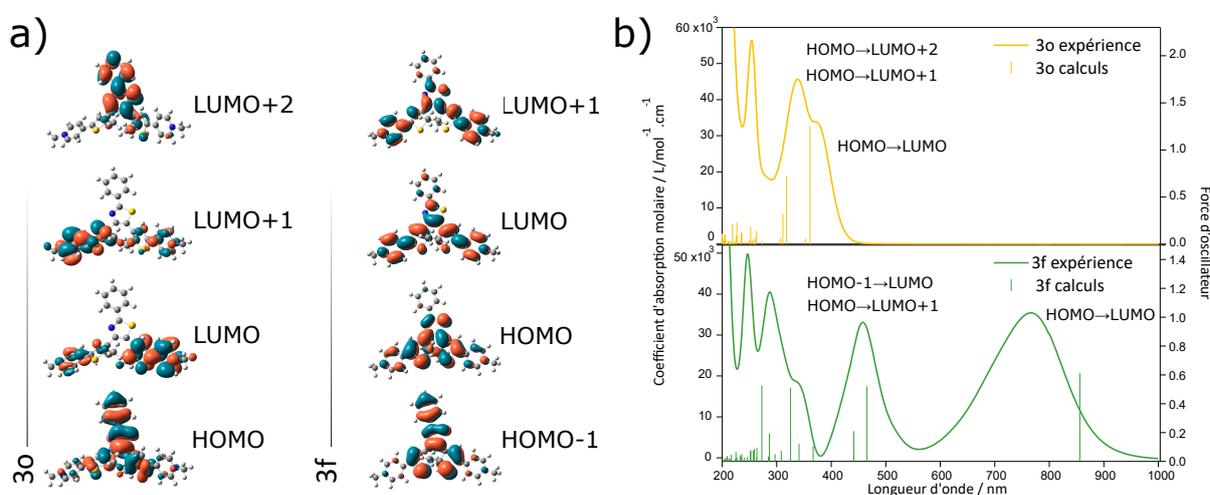


Figure 59: **a)** Orbitales moléculaires et **b)** transitions électroniques associées aux formes ouverte et fermée du composé **3**. Base : 6-311G(++ , d, p). Fonctionnelle : CAM-B3LYP. Milieu : solvant acétonitrile, modèle CPCM.

	3o			3f		
	λ_{max1}	λ_{max2}		λ_{max1}	λ_{max2}	
Expérience	331	366		458	766	
Calculs	304	311	354	441	465	856
HOMO → LUMO	17%	32%	51%	0%	0%	70%
HOMO → LUMO+1	31%	0%	17%	18%	67%	0%
HOMO → LUMO+2 ou HOMO-1 → LUMO	24%	44%	0%	65%	19%	0%
Force d'oscillateur	0,32	0,72	1,25	0,21	0,52	0,61

Tableau 11: Données expérimentales et calculées associées aux transitions électroniques ayant lieu pour le composé **3**. Base : 6-311G(++ , d, p). Fonctionnelle : CAM-B3LYP. Milieu : solvant acétonitrile, modèle CPCM. Longueur d'ondes en nm.

Le composé **3** est de type T. Dans les mêmes conditions de calculs décrites précédemment,¹⁸ nous obtenons les énergies fondamentales des FO et FF de ce composé (Tableau 12). Nous constatons une stabilisation supplémentaire des isomères FO et FF en méthylant le composé **2**.

L'énergie d'activation de la molécule est reliée à la différence d'énergie entre FF et FO (ΔE) : plus ΔE est élevé, plus l'énergie d'activation est faible et plus la FF est instable. Dans le cas des composés **1** et **2**, $\Delta E_{1f-1o} \approx -0,89$ kcal.mol⁻¹ et $\Delta E_{2f-2o} \approx -0,75$ kcal.mol⁻¹. Ici, $\Delta E_{3f-3o} \approx -0,83$ kcal.mol⁻¹. Les valeurs de ces ΔE est très faible (légèrement supérieures à l'énergie apportée par l'agitation thermique 0,59 kcal.mol⁻¹) et leur différence n'est **pas suffisamment significative pour nous permettre de porter une conclusion sur la stabilité des FFs**.

E_{3o} / kcal.mol ⁻¹	E_{3f} / kcal.mol ⁻¹	ΔE_{3f-3o} / kcal.mol ⁻¹
- 58933.0034	- 58933.8311	-0,8277

Tableau 12: Énergies fondamentales des formes ouverte et fermée du composé **3**. MBase : 6-311G(+++, d, p). Fonctionnelle : CAM-B3LYP. Milieu : solvant acétonitrile, modèle CPCM.

2.2.3 Dynamique d'ouverture du cycle

Comme pour les composés non chargé **1** et mono-chargé **2**, au delà de l'efficacité de la réaction de cycloréversion FF \rightarrow FO et la stabilité de la FF, ce sont les mécanismes rentrant en jeu et leurs temps caractéristiques qui permettent de décrire en profondeur cette réaction. Nous utilisons de nouveau l'absorption transitoire. Les spectres de différence d'absorption pour un délai fixé Δt sont enregistrés entre 333 et 732 nm en faisant varier Δt pour chaque spectre. Ils sont présentés en utilisant **Δ Absorbance, différence d'absorbance entre l'intensité du faisceau de sonde en présence de pompe et l'intensité du faisceau de sonde sans pompe**.

Ainsi, suite à l'excitation à 630 nm du composé **3**, une bande négative se développe jusque 0,2 ps, attribuable à la dépopulation de l'état fondamental S_0 (Figure 60.a). Simultanément, deux bandes positives traduisant la population de l'état excité apparaissent, avec des maxima à 365 et 480 nm. Leur croissance est accompagnée d'un épaulement à 530 nm et d'un léger effet bathochrome. Le léger renforcement vers les ΔA négatifs autour de 450 nm correspond à la dépopulation de l'état fondamental S_0 puisque l'isomère **3f** a une bande d'absorption à 458 nm.

Dans un second temps, entre 0,2 et 1,6 ps, **l'intensité des bandes positives diminue d'un facteur 3 pour celle centrée à 365 nm et d'un facteur 12 pour celle plus large située entre 460 et 600 nm**, accompagnée d'une disparition de l'épaulement à 530 nm (Figure 60.b). **Et tout comme pour le composé 2, la bande négative évolue puisque son intensité est divisée par quatre et un effet hypsochrome se produit pour les bandes positives**. Puis entre 1 ps et 100 ps, toutes les bandes disparaissent, attestant du retour à l'état fondamental des molécules et de la cycloréversion de certaines puisque $\Phi_{3f \rightarrow 3o} < 1$ % (Figure 60.c).

18. fonctionnelle CAM-B3LYP, base 6-311G(+++, d, p), modèle de solvant acétonitrile CPCM

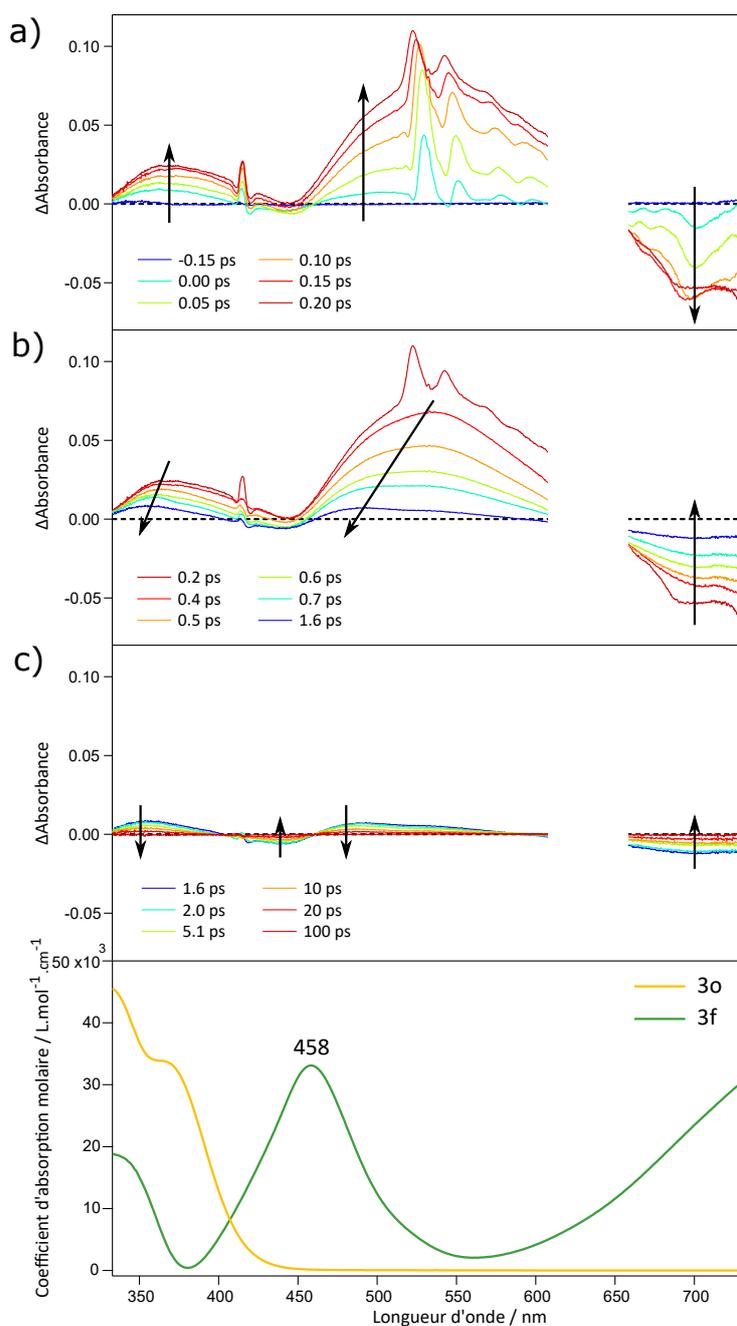


Figure 60: Spectres d'absorption transitoire résolue en temps associés à la cycloréversion du composé **3**. Solvant : acétonitrile. Absorption transitoire : excitation à 630 nm, FWHM 160 fs.

Nous analysons les observations précédentes en modélisant les profils temporels des principales bandes (365, 440, 500 et 725 nm) par un modèle à double exponentielles¹⁹ convoluées par une fonction gaussienne représentant la largeur de l'impulsion pompe, puisque cette fois-ci seulement deux gammes tem-

19. Trois exponentielles ont également été essayées mais donnent des résultats aberrants.

porelles se dégagent, au lieu de trois pour pour les composés **1** et **2** (Figure 61). **La dynamique réactionnelle de cycloréversion est alors décrite par deux constantes de temps : 0,33 et 14,45 ps** (Tableau 13). Nous attribuons la première constante de temps ($\tau_1 = 0,33$ ps) à la conversion interne $^1B \rightarrow ^2A$ au sein de l'état excité et à la désexcitation de la molécules par la voie non radiative $^1B \rightarrow ^1A$ (Figure 60.b). Nous associons la seconde constante de temps ($\tau_2 = 14,45$ ps) à la désexcitation par la voie classique directe ou via l'intersection conique $^2A \rightarrow IC \rightarrow ^1A$ et à une relaxation vibrationnelle au sein de l'état fondamental 1A (Figure 60.c). En faisant le rapport des coefficients pré-exponentiels associés à τ_1 et τ_2 dans le cas de l'ajustement numérique à 725 nm (longueur d'onde permettant de suivre la repopulation de l'état fondamental 1A), **nous estimons à 89% le nombre de molécules empruntant la voie de désexcitation non radiative $^1B \rightarrow ^1A$ et à 11% le nombre de celles empruntant la voie classique entre autres via IC.** Fonctionnaliser le térarylène d'intérêt **1** par un second GEA accroît donc d'autant plus le nombre de molécules empruntant la voie de désexcitation non radiative $^1B \rightarrow ^1A$: 69% pour le composé mono-chargé **2** et 89% pour le composé bi-chargé **3**.

Longueur d'onde / nm	τ_1	τ_2
365	0,47	13,35
440	0,19	13,90
500	0,30	18,24
725	0,34	12,32
Moyenne	0,33	14,45

Tableau 13: Constantes de temps (en ps) associées à la dynamique d'ouverture de cycle du composé **3**, déterminées en modélisant les données expérimentales par une somme de deux exponentielles convoluées par une gaussienne à longueur d'onde fixe

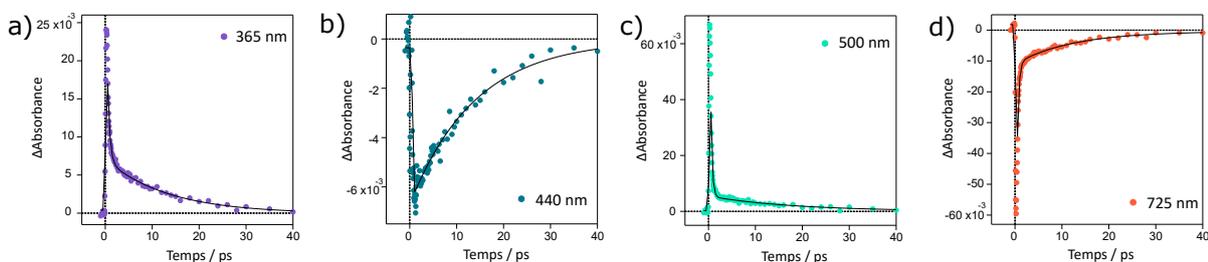


Figure 61: Profils temporels à a) 365, b) 440, c) 500 et d) 725 nm pour le composé **3**. Points : points expérimentaux. Courbe noire : ajustement numérique.

Suite à ces observations et modélisations, nous proposons donc un mécanisme proche de celui des composés **1** et **2** pour la dynamique d'ouverture de cycle du composé **3** (Figure 62). Cette fois-ci, seulement deux constantes de temps sont déterminées : la désexcitation de la molécule par la voie classique $^2A \rightarrow ^1A$ (S_0), avec ou sans l'intersection conique, et la relaxation vibrationnelle au sein de l'état fondamental ne semblent pas résolues en temps. Comme le montrent les études théoriques, [33,34] **la surface d'énergie potentielle de l'état excité est propre à chaque DAE**, ce qui veut dire un positionnement de l'intersection conique IC et une intensité de la barrière énergétique variables d'un DAE à un autre. Cela expliquerait le fait que nous déterminions trois constantes de temps pour les composés **1** et **2** et seulement deux pour le composé **3**.

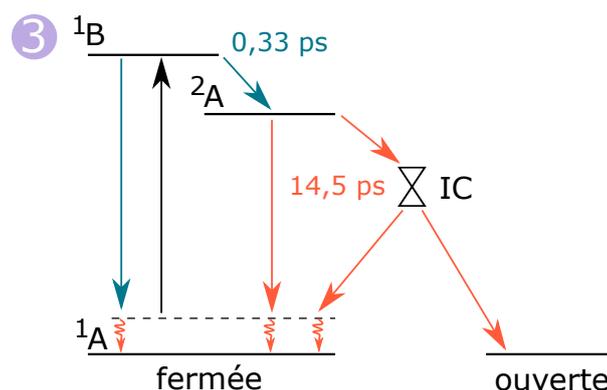


Figure 62: Mécanisme hypothétique décrivant la dynamique d'ouverture du cycle du composé **3** dans l'acétonitrile sous excitation à 630 nm. 1B et 2A : états excités. IC : intersection conique. 1A : état fondamental.

- ✔ Moins bonne résistance à la fatigue du composé bi-chargé **3**. Formation d'un produit de dégradation lors de la cycloréversion.
- ✔ Transfert de charge et localisation préférentielle des densités électroniques sur les bras latéraux chargés. Abaissement énergétique de l'orbitale moléculaire de **3o** dont les densités de charges sont localisées sur le bras latéral nouvellement chargé (gauche). Effet bathochrome sur les transitions énergétiques de plus basses énergies de **3f** (passant de 679 à 766 nm entre autres).
- ✔ Pas de différence entre une mono- ou une bi-méthylation du composé **1** sur les rendements quantiques de photochromisme
- ✔ Dynamique d'ouverture de cycle similaire à celle du composé **2**, avec cette fois-ci seulement deux constantes de temps ($\tau_1 = 0,33$ ps et $\tau_2 = 14,45$ ps)
- ✔ Non résolution expérimentale des processus de désexcitation par voie classique et de relaxation vibrationnelle, probablement expliqué par la modification de la surface de potentielle de l'état excité dû au rajout d'un second GEA
- ✔ Utilisation accrue de la voie de désexcitation non radiative $^1B \rightarrow ^1A$ (S_0) par les molécules (89% au lieu de 69%), sous 1,6 ps

2.3 Série analogue

Afin de rationaliser les résultats obtenus, nous réalisons une étude partielle (calculs TD-DFT et absorption transitoire résolue en temps) dans les mêmes conditions sur une série analogue **1'** - **2'** - **3'** similaire à la série **1** - **2** - **3**, ayant deux cycles latéraux thiazole (Figure 63).

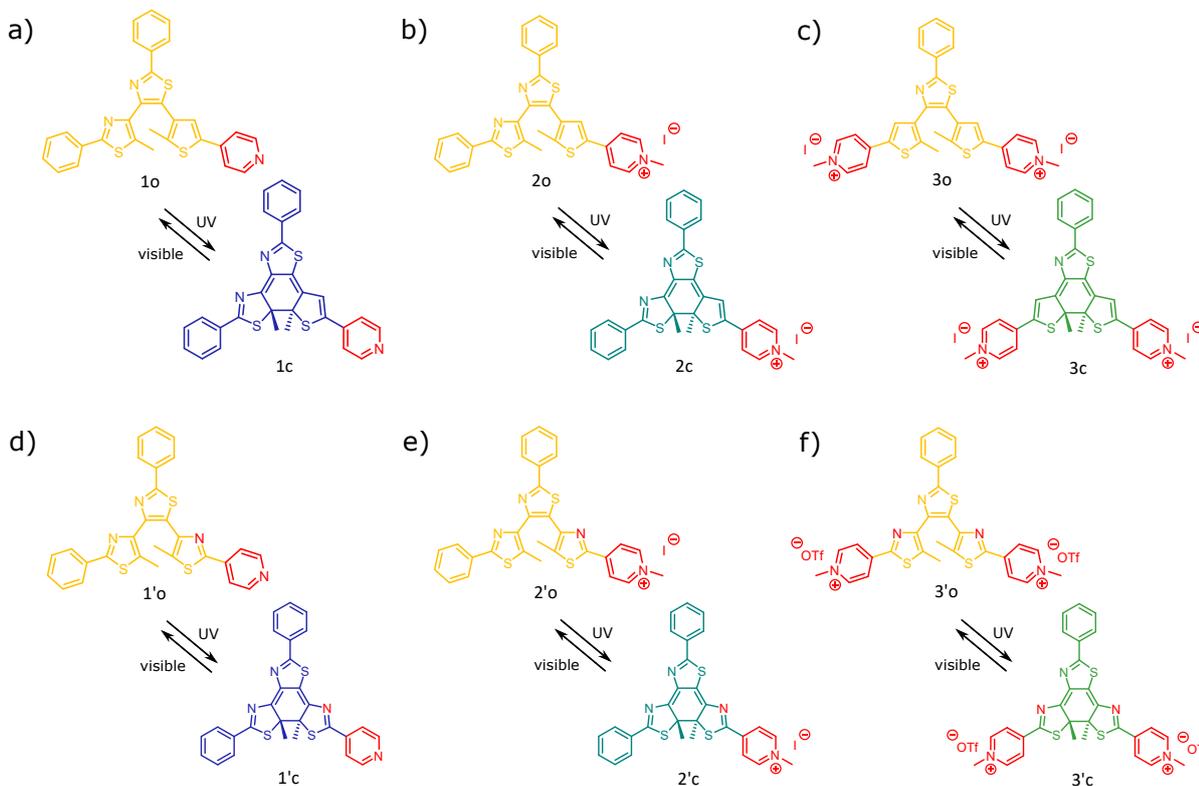


Figure 63: Représentation des térarylènes de la première série a) **1**, b) **2** et c) **3** précédemment étudiés et de ceux de la série comparative, à savoir les composés d) non-chargé **1'**, e) mono-chargé **2'** et f) bi-chargé **3'**

2.3.1 Modélisation des orbitales atomiques et des transitions électroniques

Les calculs sont réalisés par TD-DFT avec la base 6-311G(++ , d, p) et de la fonctionnelle CAM-B3LYP à l'aide du modèle de solvant acétonitrile CPCM. Ils montrent de nouveau (Figures 65 et 64 et annexe page 208) :

- un effet bathochrome tant pour les FOs que les FFs en méthylation le composé **1'** une ou deux fois ;
- un transfert de charge impliqué au sein des transitions de plus basses énergies : HOMO \rightarrow LUMO, HOMO \rightarrow LUMO+1 et HOMO \rightarrow LUMO+2 pour les FOs, et HOMO \rightarrow LUMO, HOMO \rightarrow LUMO+1 et HOMO-1 \rightarrow LUMO pour les FFs ;
- la stabilisation de l'orbitale moléculaire dont la densité de charge est localisée sur le bras nouvellement chargé (gauche) pour **3'o** ;
- une modification non significative de la différence d'énergie entre FF et FO (ΔE) en substituant les cycles latéraux par un ou deux GEA pyridinium ($\Delta E = 0,85 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour **1'** et $0,63$ et $0,64 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour **2'** et **3'** respectivement).

Ainsi les mono- et bi-méthylations des composés non-chargés **1** et **1'** donnent sensiblement les mêmes résultats en ce qui concerne les transitions électroniques de plus basses énergies et la stabilité de la molécule.

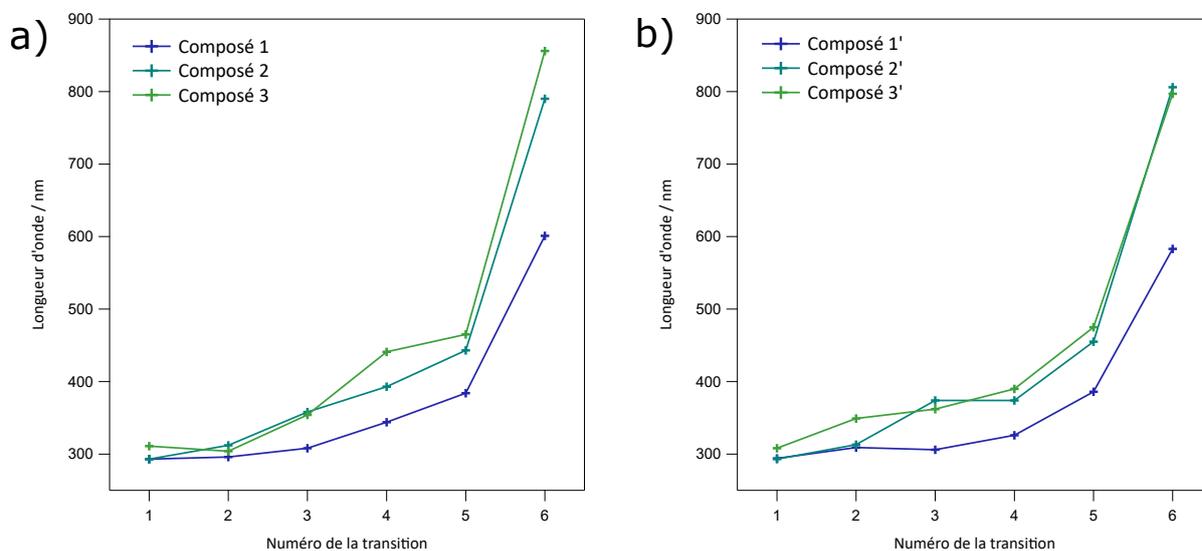


Figure 64: Longueur d'onde des différentes transitions électroniques de plus basses énergies pour les FOs et FFs des composés **a)** de la première série et **b)** de la seconde. Numéros des transitions associées aux FOs : 1 pour HOMO \rightarrow LUMO+2, 2 pour HOMO \rightarrow LUMO+1 et 3 pour HOMO \rightarrow LUMO. Numéros des transitions associées aux FFs : 4 pour HOMO-1 \rightarrow LUMO, 5 pour HOMO \rightarrow LUMO+1 et 6 pour HOMO \rightarrow LUMO.

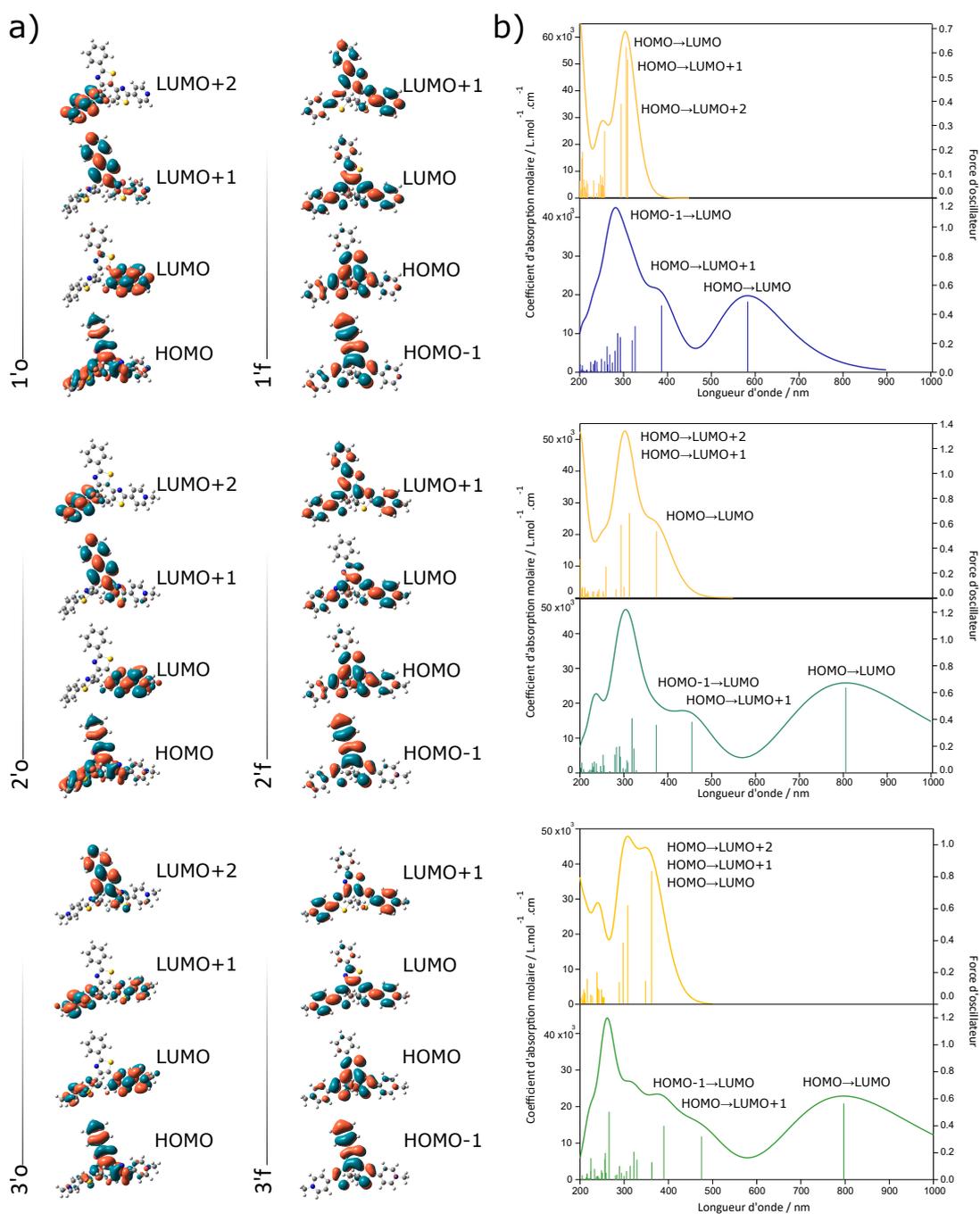


Figure 65: **a)** Orbitales moléculaires et **b)** transitions électroniques associées aux formes ouverte et fermée des composés **1'**, **2'** et **3'**. \triangle Par rapport aux sections précédentes concernant la série **1 - 2 - 3**, les courbes consistent en l'enveloppe théorique des transitions électroniques calculées et non en le spectre d'absorption expérimental. Base : 6-311G(++ , d, p). Fonctionnelle : CAM-B3LYP. Milieu : solvant acétonitrile, modèle CPCM.

2.3.2 Dynamique d'ouverture du cycle du composé non-chargé 1'

Comme pour les composés de la série **1 - 2 - 3**, les mécanismes rentrant en jeu et leurs temps caractéristiques qui permettent de décrire en profondeur la réaction de cycloréversion d'un DAE. Nous utilisons l'absorption transitoire dans les conditions précédemment décrites (FWHM 0,16 fs, 1 kHz, 2,2 μ J par pulse). Les spectres de différence d'absorption pour un délai fixé Δt sont enregistrés entre 333 et 732 nm en faisant varier Δt pour chaque spectre. Ils sont présentés en utilisant Δ **Absorbance**, **différence d'absorbance entre l'intensité du faisceau de sonde en présence de pompe et l'intensité du faisceau de sonde sans pompe**. Pour rappel, des pics présents autour de 630 nm (retirés pour une meilleure visibilité des résultats) et de 420 nm résultent du fondamental et d'harmoniques secondaires du laser d'excitation. La présence de pics entre 500 et 560 nm pour des temps sous quelques centaines de femtosecondes s'explique par le signal Raman stimulé amplifié du solvant.

Suite à l'excitation à 630 nm du composé **1'**, une bande négative se développe jusque 0,5 ps, attribuable à la dépopulation de l'état fondamental S_0 (Figure 66.a). Simultanément, des bandes positives traduisant la population de l'état excité apparaissent à basses (maxima à 360, 400 et 478 nm) et hautes (700 nm) longueurs d'onde.

Dans un second temps, entre 0,50 et 1,15 ps, la bande négative évolue extrêmement peu alors que l'intensité des bandes positives diminue (Figure 66.b). Puis entre 1,15 et 4,80 ps, les bandes positives continuent leur décroissance avec un léger effet hypsochrome pour les deux de plus haute énergie, et cette fois-ci, la bande négative évolue avec une diminution de son intensité d'un facteur 3 (Figure 66.c). À 4,80 ps, la bande centrée à 478 nm a déjà disparu et à 150 ps, celle centrée sur 600 nm également (à un très faible résidu près), attestant de la repopulation de l'état fondamental (Figure 66.d).

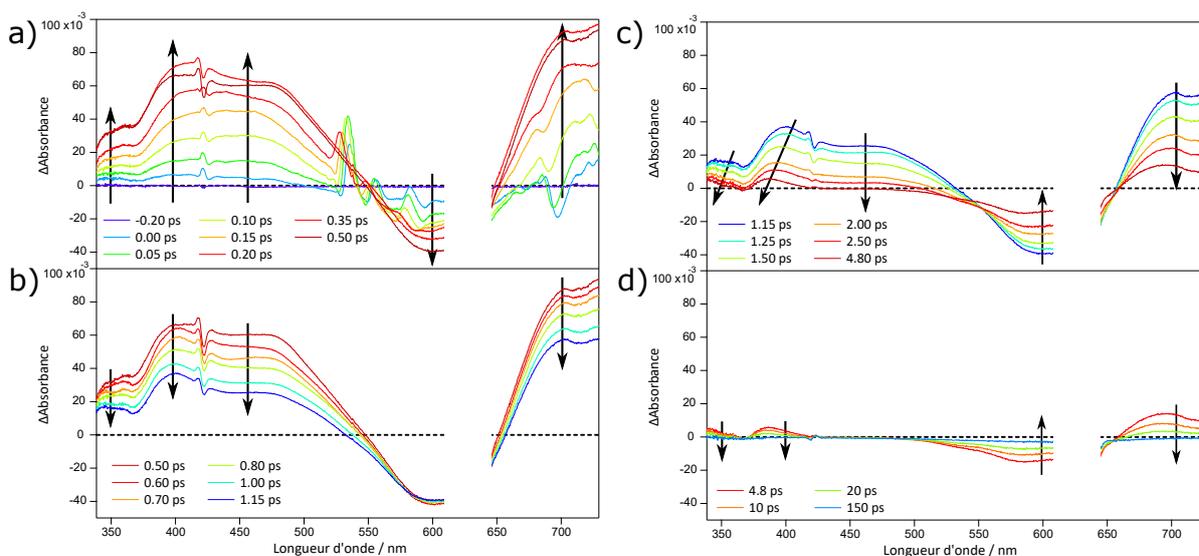


Figure 66: Spectres d'absorption transitoire résolue en temps associés à la cycloréversion du composé non chargé **1'**. Solvant : acétonitrile. Absorption transitoire : excitation à 630 nm, FWHM 160 fs.

Nous ajustons les profils temporels des principales bandes (400, 460, 600 et 700 nm) par un modèle à triple exponentielles convoluées par une fonction gaussienne représentant la largeur de l'impulsion pompe, puisque trois gammes temporelles se dégagent de nos précédentes observations (Figure 67). Pour le profil temporel à 460 nm associé à la bande positive disparaissant avant 4,80 ps, nous utilisons un modèle à deux exponentielles. Pour celui à 600 nm associé à la bande négative, même si son évolution entre 0,50 et 1,15 ps est minime, une modélisation avec deux exponentielles donne des constantes de temps incohérentes. **La dynamique réactionnelle de cycloréversion est alors décrite par trois constantes de temps : 0,21, 0,94 et 16,88 ps** (Tableau 14). Nous attribuons la première constante de temps ($\tau_1 = 0,21$ ps) à la conversion interne ${}^1B \rightarrow {}^2A$ au sein de l'état excité, entre 0,4 et 1 ps (Figure 66.b). Nous associons la seconde constante de temps ($\tau_2 = 0,94$ ps) à la dépopulation de l'état excité et ainsi à la **repopulation de l'état fondamental 1A (S_0) par les voies non-radiative directe et via l'intersection conique ${}^2A \rightarrow IC \rightarrow {}^1A$** , cette dernière permettant l'isomérisation de la molécule, entre 1,15 et 4,80 ps (Figure 66.c). Nous attribuons la troisième constante de temps ($\tau_3 = 16,88$ ps) à une relaxation vibrationnelle au sein de l'état fondamental 1A (Figure 66.d).

Longueur d'onde / nm	τ_1	τ_2	τ_3
400	0,12	0,85	19,30
460	0,14	0,70	-
600	0,48	1,11	15,43
700	0,09	1,11	15,92
Moyenne	0,21	0,94	16,88

Tableau 14: Constantes de temps (en ps) associées à la dynamique d'ouverture de cycle du composé **1'**, déterminées en modélisant les données expérimentales par une somme de trois (ou deux pour 460 nm) exponentielles convoluées par une gaussienne à longueur d'onde fixe

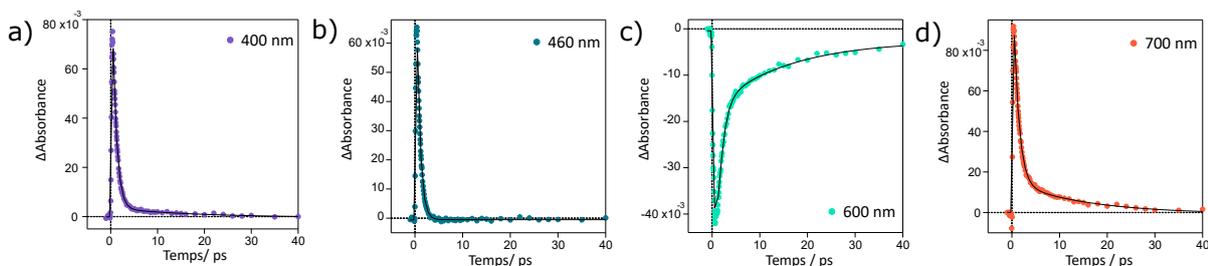


Figure 67: Profils temporels à a) 400, b) 460, c) 600 et d) 700 nm pour le composé **1'**. Points : points expérimentaux. Courbe noire : ajustement numérique.

Nous proposons donc un **mécanisme proche de celui du composé 1**, décrit page 67, pour la dynamique d'ouverture du cycle du composé **1'** (Figure 68) avec des constantes de temps similaires : 0,21 ps au lieu de 0,14 ps pour la première, 0,94 ps au lieu de 1,72 ps pour la seconde et 16,88 ps au lieu de 23,08 ps pour la troisième. Comme le montrent les études théoriques, [33, 34] la surface d'énergie potentielle de l'état excité est propre à chaque DAE : une barrière énergétique plus faible pour le composé **1'** par rapport au composé **1** pourrait expliquer cette diminution du τ_2 . De même, chaque DAE a une surface d'énergie potentielle de l'état fondamental propre, ce qui justifierait la différence entre les τ_3 .

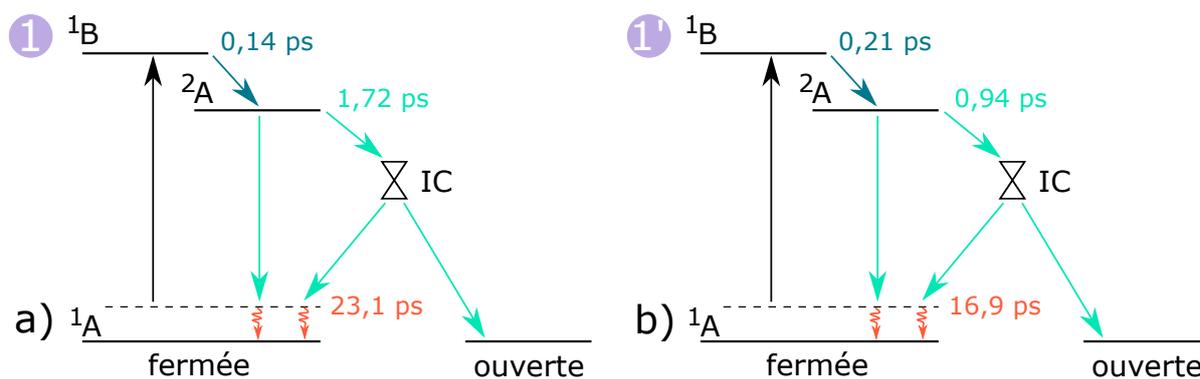


Figure 68: Mécanismes hypothétiques décrivant la dynamique d'ouverture du cycle des composés **a) 1** et **b) 1'** dans l'acétonitrile sous excitation à 630 nm. 1B et 2A : états excités. IC : intersection conique. 1A : état fondamental.

2.3.3 Dynamique d'ouverture du cycle des composés mono-chargé **2'** et bi-chargé **3'**

De manière similaire à celle du composés non-chargé **1'**, nous excitions les composés mono-chargé **2'** et bi-chargé **3'** à 630 nm. Une bande négative se développe jusque 0,25 ps et 0,30 ps respectivement, attribuable à la dépopulation de l'état fondamental S_0 (Figure 69.a et d). Simultanément, deux bandes positives traduisant la population de l'état excité apparaissent, avec des maxima à 365 et 480 nm pour **2'** et 375 et 545 nm pour **3'**.

- Dans un second temps, entre 0,25 (resp. 0,30 ps) et 1 ps, l'intensité des bandes positives diminue :
- d'un facteur 3 pour celle centrée à 365 nm et d'un facteur 10 pour celle centrée à 480 nm (Figure 69.b) pour le composé **2'**. L'intensité de la bande négative est elle divisée par 2,5 et un effet hypsochrome se produit pour les bandes positives ;
 - d'un facteur 5 pour celle centrée à 375 nm et d'un facteur 25 pour celle plus large centrée à 545 nm (Figure 69.e) pour le composé **3'**. L'intensité de la bande négative est elle divisée par 5 et un effet hypsochrome se produit pour les bandes positives.

Puis entre 1 ps et 150 ps (resp. 100 ps), toutes les bandes disparaissent, traduisant la repopulation de l'état fondamental (Figure 69.c et f).

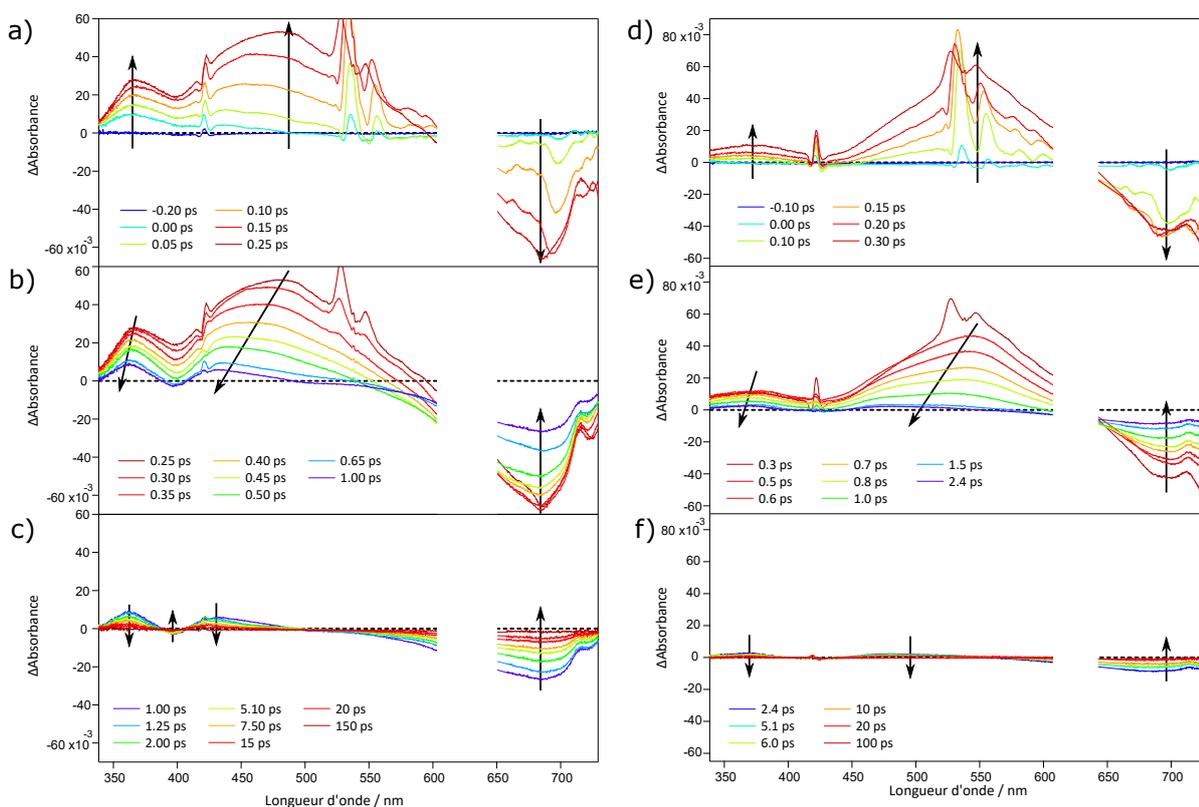


Figure 69: Spectres d'absorption transitoire résolue en temps associés à la cycloréversion des composés mono-chargé **2'** et bi-chargé **3'**. Solvant : acétonitrile. Absorption transitoire : excitation à 630 nm, FWHM 160 fs.

Nous modélisons les profils temporels des principales bandes (365, 400, 440 et 685 nm) par un modèle à double exponentielles²⁰ convoluées par une fonction gaussienne représentant la largeur de l'impulsion pompe, puisque cette fois-ci seulement deux gammes temporelles se dégagent, au lieu de trois pour le composé **1'** (Figure 70 et 71). Pour le profil temporel de **3'** à 570 nm associé à la bande positive disparaissant avant 1 ps, nous utilisons un modèle à une exponentielle. **La dynamique réactionnelle de cycloréversion est alors décrite par deux constantes de temps : 0,24 et 8,98 ps pour le composé 1' et 0,46 et 20,06 ps pour le composé 3'** (Tableau 15). Nous attribuons la première constante de temps ($\tau_1 = 0,24$ ou $0,46$ ps) à la conversion interne ${}^1B \rightarrow {}^2A$ au sein de l'état excité et à la désexcitation de la molécules par la voie de désexcitation non radiative ${}^1B \rightarrow {}^1A$ (S_0) (Figure 69.b et e). Nous associons la seconde constante de temps ($\tau_2 = 8,98$ ou $20,06$ ps) à la désexcitation de la molécules par la voie classique, entre autres vira l'intersection conique ${}^2A \rightarrow IC \rightarrow {}^1A$ permettant la cycloréversion, et à une relaxation vibrationnelle au sein de l'état fondamental 1A (Figure 69.c et f).

20. Trois exponentielles ont également été essayées mais donnent des résultats aberrants.

Composé 2'			Composé 3'		
Longueur d'onde / nm	τ_1	τ_2	Longueur d'onde / nm	τ_1	τ_2
365	0,30	12,30	360	0,52	19,09
400	0,15	6,82	470	0,43	29,24
440	0,19	8,16	570	0,33	-
685	0,33	8,65	700	0,57	11,84
Moyenne	0,24	8,98	Moyenne	0,46	20,06

Tableau 15: Constantes de temps (en ps) associées à la dynamique d'ouverture de cycle des composés **2'** et **3'**, déterminées en modélisant les données expérimentales par une somme de deux (ou une pour 570 nm) exponentielles convoluées par une gaussienne à longueur d'onde fixe

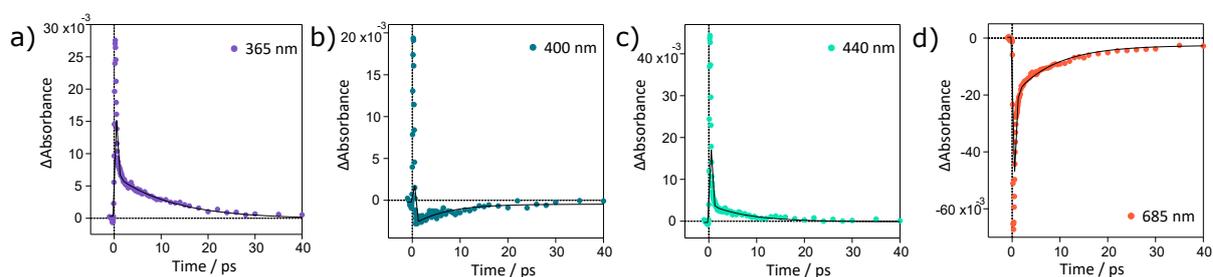


Figure 70: Profils temporels à a) 365, b) 400, c) 440 et d) 685 nm pour le composé **2'**. Points : points expérimentaux. Courbe noire : ajustement numérique.

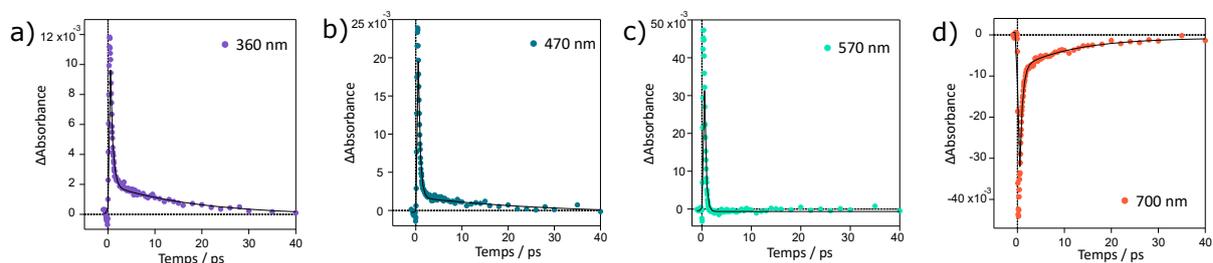


Figure 71: Profils temporels à a) 360, b) 470, c) 570 et d) 700 nm pour le composé **3'**. Points : points expérimentaux. Courbe noire : ajustement numérique.

En faisant le rapport des coefficients pré-exponentiels associés à τ_1 et τ_2 dans le cas de l'ajustement numérique à 685 nm pour le composé **2'** et à 700 nm pour le composé **3'** (longueurs d'onde permettant de suivre la repopulation de l'état fondamental 1A), nous estimons à **82% et 88% respectivement le nombre de molécules empruntant la voie de désexcitation non radiative $^1B \rightarrow ^1A$** et à 18% et 12 % respectivement le nombre de celles empruntant la voie classique $^2A \rightarrow ^1A$ (avec ou sans intersection conique). Comme dans le cas des composés mono-chargé **2** et bi-chargé **3**, fonctionnaliser le térarylène d'intérêt **1'** par un second GEA accroît d'autant plus le nombre de molécules empruntant la voie de désexcitation non radiative $^1B \rightarrow ^1A$ (Tableau 16).

Dans le cas du composé bi-chargé **3** décrit page 79, deux constantes de temps avaient également été déterminées. De nouveau, il semblerait que la désexcitation de la molécule par la voie classique, comprenant entre autres $^2A \rightarrow IC \rightarrow ^1A$ (S_0), et la relaxation vibrationnelle au sein de l'état fondamental

ne soient pas résolues en temps. Comme le montrent les études théoriques, [33,34] **la surface d'énergie potentielle de l'état excité est propre à chaque DAE**, ce qui veut dire un positionnement des intersections coniques IC et IC' et une intensité de la barrière énergétique variables d'un DAE à un autre. Cela expliquerait le fait que nous déterminions trois constantes de temps pour les composés **1**, **2** et **1'** et seulement deux pour les composés **3**, **2'** et **3'**. Nous proposons donc un **mécanisme proche de celui du composé 3** pour la dynamique d'ouverture du cycle des composés **2'** et **3'** (Figure 72.e-f).

	Composés mono-chargés		Composés bi-chargés	
	Composé 2	Composé 2'	Composé 3	Composé 3'
Voie non-radiative ${}^2A \rightarrow IC' \rightarrow {}^1A$	69%	82%	89%	88%
Voie classique ${}^2A \rightarrow IC \rightarrow {}^1A$	31%	18%	11%	12%

Tableau 16: Proportion de molécules empruntant les voies de désexcitation non-radiative ${}^2A \rightarrow IC' \rightarrow {}^1A$ ou classique ${}^2A \rightarrow IC \rightarrow {}^1A$

2.3.4 Mécanismes

Nous résumons dans la figure 72 les mécanismes hypothétiques décrivant la dynamique d'ouverture du cycle des composés non-chargés **1** et **1'**, mono-chargés **2** et **2'** et bi-chargés **3** et **3'**.

- ✔ Effet bathochrome sur les transitions énergétiques de plus basses énergies tant en FO qu'en FF en rajoutant un ou deux GEA pyridinium au composé **1'**. Transfert de charge et localisation préférentielle de la densité électronique sur les bras latéraux chargés pour les composés **2'** et **3'**.
- ✔ Comportement classique des composés non-chargés **1** et **1'** avec des constantes de temps $\tau_1 < 1$ ps (conversion interne ${}^1B \rightarrow {}^2A$), $\tau_2 \approx 1$ ps (désexcitation de la molécule par la voie classique, non radiative ${}^2A \rightarrow {}^1A$ ou faisant intervenir une intersection conique ${}^2A \rightarrow IC \rightarrow {}^1A$ (S_0), et $\tau_3 > 16$ ps (relaxation vibrationnelle au sein de 1A)
- ✔ Apparition d'une voie non-radiative supplémentaire de désexcitation ${}^1B \rightarrow {}^1A$ (S_0 en substituant les cycles latéraux par un ou deux GEA pyridinium (composés mono-chargés **2** et **2'** et bi-chargés **3** et **3'**)
- ✔ Non résolution expérimentale des processus de désexcitation par voie classique et de relaxation vibrationnelle pour les composés mono-chargé **2'** et bi-chargés **3** et **3'**, probablement expliqué par la modification de la surface de potentielle de l'état excité dû au rajout d'un ou deux GEAs
- ✔ Utilisation accrue de la voie de désexcitation non radiative ${}^1B \rightarrow {}^1A$ (S_0) par les molécules en passant du composé **2'** au composé **3'** (88% au lieu de 82%), sous 2,5 ps

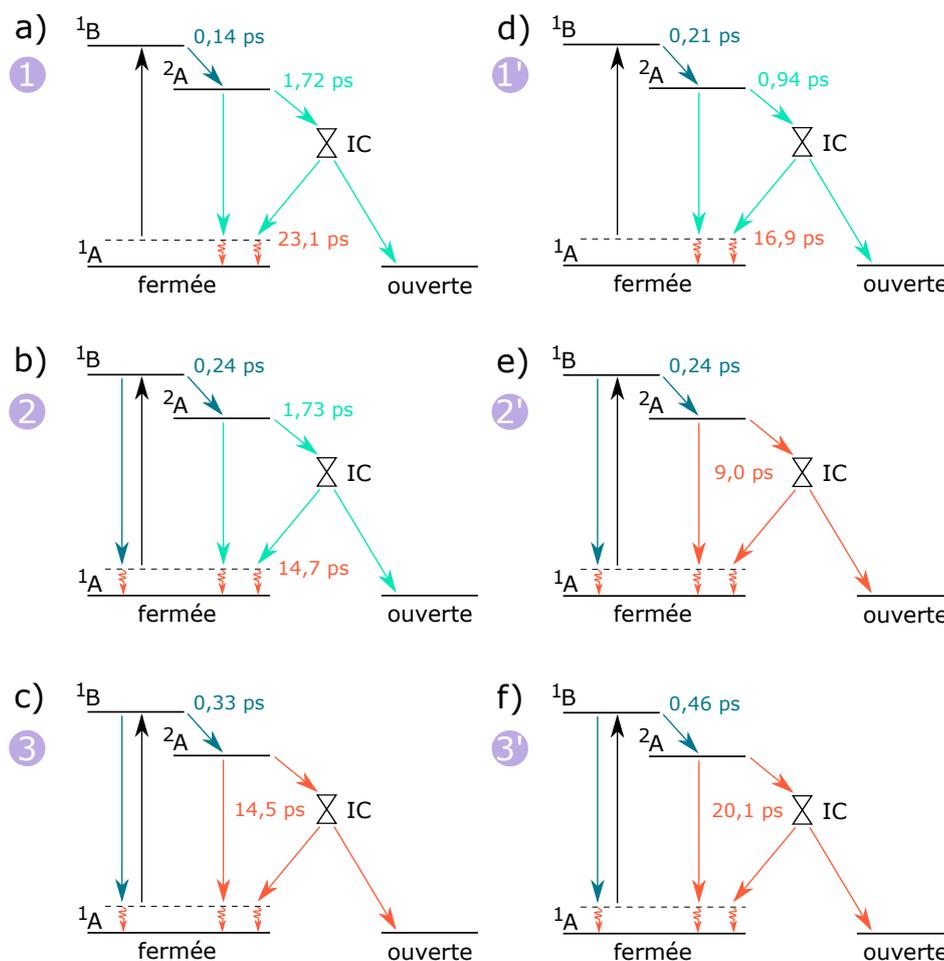


Figure 72: Mécanismes hypothétiques décrivant la dynamique d'ouverture du cycle des composés **1**, **b) 2**, **c) 3**, **d) 1'**, **e) 2'** et **f) 3'** dans l'acétonitrile sous excitation à 630 nm. $1B$ et $2A$: états excités. IC : intersection conique. $1A$: état fondamental.

2.4 Conclusion et perspectives

Ce chapitre porte sur l'étude de la méthylation de nouveaux térarylènes non chargés **1** et **1'**, devenant mono-chargés (**2** et **2'**) ou bi-chargés (**3** ou **3'**) suite à une ou deux méthylations sur les cycles latéraux. Les séries **1** - **2** - **3** et **1'** - **2'** - **3'** diffèrent par le nombre de cycles latéraux thiazole (un et deux respectivement).

Nous comparons tout d'abord les composés non chargé **1** et mono-chargé **2** de type P. La méthylation du cycle latéral thiophène de la molécule **1** n'impacte pas sa très bonne résistance à la fatigue (moins de 5% de pertes de signal après sept cycles de photo-conversion). Les calculs donnent un écart énergétique entre FO et FF non significatif, ne permettant pas de formuler de conclusion quand à l'effet de la méthylation sur la stabilité du DAE. Les transitions électroniques majeures de plus basses énergies ayant lieu suite à une excitation lumineuse sont des transitions :

- HOMO \rightarrow LUMO, HOMO \rightarrow LUMO+1 et HOMO \rightarrow LUMO+2 pour les FOs **1o** et **2o** ;
- HOMO \rightarrow LUMO, HOMO \rightarrow LUMO+1 et HOMO-1 \rightarrow LUMO pour les FFs **1f** et **2f**.

La méthylation du cycle pyridine engendre un effet bathochrome pour toutes ces transitions électroniques. Entre autres, la bande d'absorption de plus basse énergie des FFs passe de 620 à 679 nm. Les

représentations des orbitales moléculaires démontrent de plus qu'un transfert de charge a majoritairement lieu, accru dans le cas de **2** avec une localisation préférentielle des densités de charge sur le bras mono-chargé pour la LUMO. Ensuite, la photocyclisation FO \rightarrow FF de ces deux composés est très efficace (taux de conversion supérieur à 95%) et son rendement quantique $\Phi_{FO \rightarrow FF}$ est multiplié par un facteur 2 suite à la méthylation. Enfin, en ce qui concerne la cycloréversion FF \rightarrow FO, son rendement quantique $\Phi_{FF \rightarrow FO}$ est de l'ordre de 0,01 et diminue d'un facteur 2 voire 3 en méthylant la molécule **1**. Nous expliquons cette évolution grâce à des études par absorption transitoire résolue en temps. En effet, le composé **1** présente une dynamique de réouverture de cycle classique des DAEs, à savoir conversion interne $^1B \rightarrow ^2A$ suite à une excitation de **1f** à 630 nm, désexcitation $^2A \rightarrow ^1A$ non radiative directe et via une intersection conique $^2A \rightarrow IC \rightarrow ^1A$, puis relaxation vibrationnelle au sein de l'état fondamental 1A (S_0). Ces trois processus sont associés aux constantes de temps suivantes : 0,14, 1,72 et 23,08 ps. Pour le composé **2** se rajoute une voie non-radiative de désexcitation $^1B \rightarrow ^1A$. Cette voie est associée à la première constante de temps de 0,24 ps cette fois, les deux autres étant 1,73 et 14,68 ps. Cette voie non-radiative de désexcitation ne permet pas aux molécules l'empruntant (69%) de réaliser l'ouverture du cycle réactif, ce qui explique la diminution de $\Phi_{FF \rightarrow FO}$. Est également observée une augmentation de $\Phi_{2f \rightarrow 2o}$ avec l'énergie de l'onde excitatrice, expliquée par une probabilité plus élevée de surmonter la barrière énergétique pour rejoindre l'intersection conique IC classique et donc de réaliser une ouverture du cycle.

En ce qui concerne le composé bi-chargé **3** de type T, nous constatons une moins bonne résistance à la fatigue, avec la formation d'un produit de dégradation lors de la cycloréversion. Les mêmes transitions énergétiques que pour les composés **1** et **2** rentrent en jeu, avec toujours une prépondérance de transferts de charge. L'orbitale moléculaire portant les densités de charge sur le bras nouvellement chargé est d'ailleurs abaissée. De nouveau, la méthylation engendre un effet bathochrome pour toutes les transitions électroniques majeures de plus basses énergies. Entre autres, la bande d'absorption de plus basse énergie des FFs passe de 679 à 766 nm. Ensuite, la bi-méthylation ne semble pas impacter les rendements quantiques de photochromisme du composé **2**. Enfin, seulement deux constantes de temps (0,33 et 14,45 ps) sont observées en absorption transitoire résolue en temps, conséquence d'une non résolution expérimentale des processus de désexcitation par voie classique, impliquant entre autres l'intersection conique $^2A \rightarrow IC \rightarrow ^1A$, et de relaxation vibrationnelle au sein de l'état fondamental 1A . La proportion de molécules empruntant la voie non radiative $^1B \rightarrow ^1A$ est accrue (89%).

La comparaison de la série précédente **1** - **2** - **3** à une autre analogue **1'** - **2'** - **3'** (remplacement du cycle thiophène du bras latéral droit par un cycle thiazole). Tout d'abord, des effets bathochromes suite à chaque méthylation sont de nouveau constatés. Les mêmes transitions énergétiques que pour les composés de la première série rentrent en jeu, avec encore une prépondérance de transferts de charge. Ensuite, le composé non-chargé **1'** présente le même comportement que son équivalent **1** avec des constantes de temps du même ordre de grandeur (0,21, 0,94 et 16,88 ps). Les composés **2'** (constantes de temps 0,24 et 8,98 ps) et **3'** (constantes de temps 0,46 et 20,06 ps) rendent compte quant à eux de la présence d'une voie non radiative de désexcitation supplémentaire $^1B \rightarrow ^1A$ comme pour le composé **3**, empruntée par 82% et 88% des molécules respectivement.

Les perspectives de ces travaux sont dans un premier temps de poursuivre l'étude de ces composés en spectroscopie stationnaire pour voir l'impact de la température et du solvant sur les rendements quantiques de photochromisme. Des études préliminaires sont déjà faites concernant l'influence de la température sur les rendements quantiques de photochromisme des composés **1** et **2** (annexe page 209). En effet, les composés **1** et **2** sont de type P alors que le composé de type **3** est de type T ; et le composé **2** présente un comportement de type T lorsque chauffé à 50 °C.

Afin de mieux comprendre la compétition entre les voies de désexcitation classique et non radiative supplémentaire $^1B \rightarrow ^1A$, réaliser des expériences d'absorption transitoire résolue en temps pour ces six molécules dans le cadre d'une collaboration avec le Pr. Hiroshi Miyasaka (Osaka University, Osaka, Japon) permettrait de compléter les résultats en obtenant un signal dans le proche infra-rouge puisque les spectres de différence d'absorption pour un délai fixé Δt sont enregistrés entre 376 et 987 nm (montage décrit en annexe page 174). Au cours de cette thèse, le composé **2** dans l'acétonitrile à température

ambiante a pu être étudié et sera présenté dans le chapitre suivant ; la crise sanitaire liée à la Covid-19 a mis en difficulté la poursuite de ce travail. Rétérer ces expériences dans différents solvants apporterait également de nouveaux éléments pour déterminer plus précisément les processus mis en jeu.

Cette meilleure compréhension ouvrirait ainsi la voie à une conception de nouveaux térarylènes, dont le type de photochromisme P ou T pourrait être anticipé.

Chapitre 3

Matériau hybride photo-commutable

Sommaire

3.1	Fonctionnalisation de nanobâtonnets d'or	94
3.1.1	Synthèse de nanobâtonnets d'or	94
3.1.2	Fonctionnalisation par des polyélectrolytes	96
3.2	Synthèse du matériau hybride photo-commutable	100
3.3	Mise en évidence du photochromisme au sein du matériau hybride photo-commutable	103
3.4	Cinétique de photoconversion pour le matériau hybride photo-commutable	108
3.5	Étude de la cycloréversion du matériau hybride photo-commutable par absorption transitoire résolue en temps	110
3.6	Conclusion et perspectives	117

Dans le cadre de ce chapitre, nous étudions un nouveau matériau hybride (MH) reposant sur des interactions électrostatiques entre une couche de polyélectrolyte recouvrant une NP métallique et des DAEs. Cette technique, actuellement non décrite dans la littérature, permettrait de finement contrôler la distance entre composantes plasmonique et organique pour mettre le DAE dans l'intense champ proche de la NP, sans pour autant la greffer directement pour ne pas risquer un blocage de la réaction photochrome. Les DAEs utilisés devant être chargés, nous utilisons les composés **2** et **3** du chapitre précédent ; c'est d'ailleurs la conception d'un tel système hybride qui a guidé le choix d'étudier cette série de DAEs non-chargé **1**, mono-chargé **2** et bi-chargé **3**. Une perspective possible d'utilisation du MH pouvant être au sein de systèmes biologiques, nous nous tournons vers l'or pour son excellente stabilité chimique et sa biocompatibilité. Nous préférons à la nanosphère un nanobâtonnet d'or, puisque présentant deux résonances plasmoniques modulables dans la fenêtre du visible voire du proche infra-rouge (Figure 73).

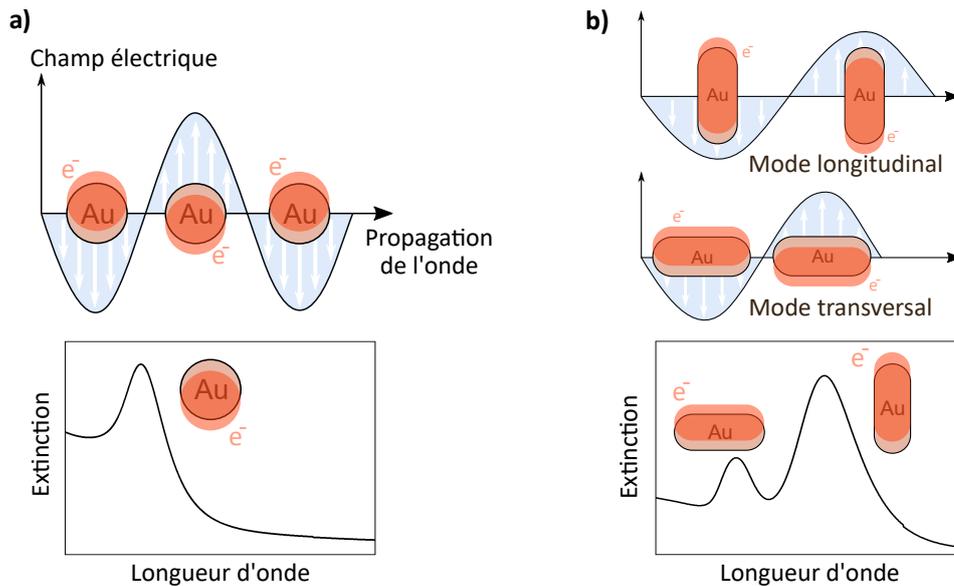


Figure 73: Illustration de **a)** la résonance plasmonique unique d'une NS d'or et **b)** de la double résonance plasmonique d'un NB d'or. Source : rapport de stage de M1 d'Arthur Langlard.

3.1 Fonctionnalisation de nanobâtonnets d'or

3.1.1 Synthèse de nanobâtonnets d'or

La première synthèse contrôlée de NPs est considérée comme celle de Michael Faraday en 1857, qui prépara des NSs d'or en suspension dans une solution aqueuse, par réduction d'acide chloraurique HAuCl_4 . [182] Afin de développer des NPs plus complexes présentant une anisotropie telle que celle des NBs d'or, la communauté scientifique se tourne principalement vers l'utilisation du tensioactif CTAB (bromure de cethyltriméthylammonium), permettant de stabiliser les NPs synthétisées. [183–186] Les protocoles s'affinent : *Scarabelli et al.* optimisent la synthèse de NBs d'or avec du nitrate d'argent et des agents réducteurs [187] et *Nikoobakht et al.* démontrent l'intérêt d'utiliser deux tensioactifs différents pour mieux contrôler l'anisotropie des NPs synthétisées. [186]

Nous synthétisons ici des NBs d'or par voie colloïdale en utilisant deux tensioactifs (CTAB et oléate de sodium NaOL) en suivant le protocole de *Murray et al.*. Cette synthèse repose sur le mélange d'une solution de germes d'or, siège d'une réduction forte $\text{Au}^{3+} \rightarrow \text{Au}^0$ par ajout de tétrahydroborate de sodium NaBH_4 , et d'une solution de croissance, siège d'une réduction faible $\text{Au}^{3+} \rightarrow \text{Au}^+$ par présence de NaOL. Cette synthèse implique également des ions Ag^+ pour catalyser la croissance des NBs d'or, de l'acide chlorhydrique HCl pour ajuster le pH de la solution et de l'acide ascorbique $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ pour finaliser la réduction des ions Au^+ sur les germes d'or. Cette synthèse est détaillée page 168. La concentration de la solution est de $7,2 \cdot 10^{10}$ NB.mL⁻¹. Les NBs d'or obtenus sont **mono-cristallins** avec une distance inter-atomique de 1,9 Å, déterminée par mesure sur les images de microscopie électronique à transmission (Figure 74.a-c).

La polydispersité des solutions de NBs d'or est plutôt faible. Par exemple, sur un échantillon de 7 888 NPs, la largeur moyenne est de $41,03 \pm 12,91$ nm et la longueur moyenne de $104,28 \pm 12,91$ nm, soit des polydispersités de 15% et 12% respectivement (Figure 74.d). Le fait d'avoir deux dimensions caractéristiques engendre deux résonances plasmons : une **résonance transverse** λ_T de haute énergie et une **résonance longitudinale** λ_L de basse énergie (Figure 74.e).

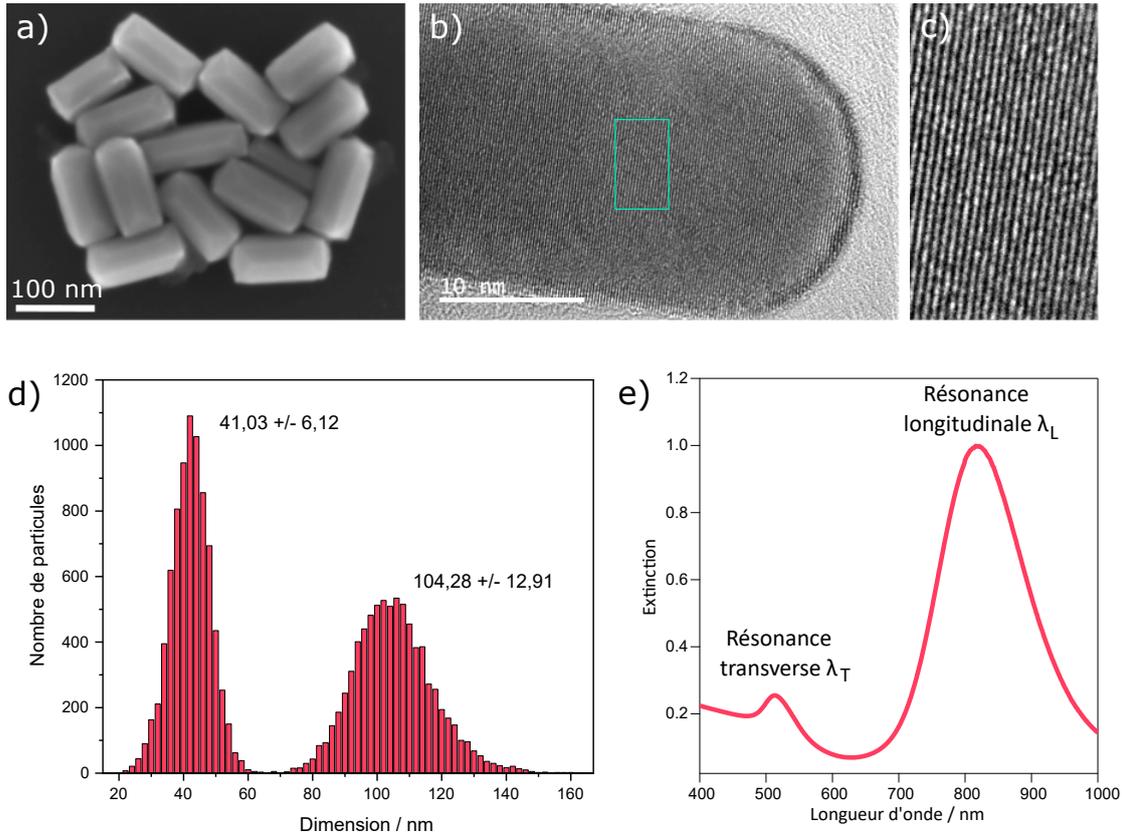


Figure 74: Images de microscopies **a)** à balayage et **b-c)** à transmission de NBs d'or, l'image **c)** étant un agrandissement de la partie de l'image **b)** encadrée en vert. **d)** Distribution de taille d'une population de NBs d'or (7888 particules mesurées, $L = 104,28$ nm, $\varnothing = 41,03$ nm, $RA = 2,54$). **e)** Type de spectre d'extinction obtenu pour une solution de NBs d'or, avec deux résonances plasmon (transverse et longitudinale).

Les NBs d'or peuvent avoir différents rapports d'aspect noté RA (longueur divisée par largeur). Ce rapport dépend de la quantité de catalyseur, du pH et de la quantité de germes utilisés durant la synthèse. Nous développons un **programme**²¹ **faisant appel à l'intelligence artificielle et à l'apprentissage automatique afin de déterminer les dimensions moyennes de NBs d'or à partir des images de microscopie électronique brutes**, et donc le RA. Ce programme est détaillé page 187.

Comparer les spectres d'extinction de plusieurs synthèses de NBs d'or permet de constater que la résonance transverse λ_T est peu impactée par la variation de ce rapport alors que la longitudinale λ_L l'est beaucoup plus, augmentant avec lui (Figure 75). Les ajustements linéaires sont les suivants :

$$\lambda_T = -6,95 * RA + 557,51 \quad (3.1)$$

$$\lambda_L = 83,80 * RA + 507,18 \quad (3.2)$$

Ainsi, **la position des résonances plasmons peut être modifiée en jouant sur les paramètres de la synthèse des NBs d'or.**

21. collaboration avec l'ingénieur Corentin Jégat (entreprise Pixel sur mer, Lorient, France)

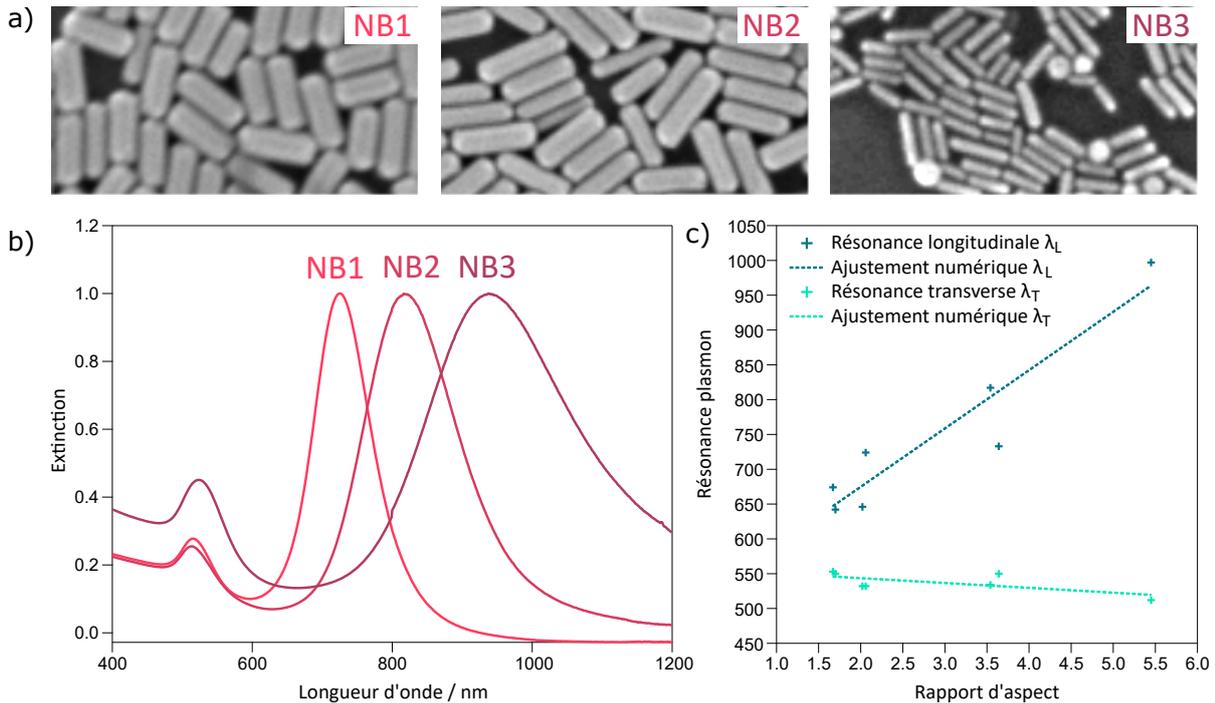


Figure 75: **a)** Images de microscopie électronique à balayage de trois synthèses de NBs d'or (solvant eau) et **b)** spectres d'extinction. **c)** Positionnement des résonances plasmon transverse (vert) et longitudinale (bleu) en fonction du rapport d'aspect des NBs d'or. Ajustements numériques : $\lambda_T = -6,95 \cdot RA + 557,51$ et $\lambda_L = 83,80 \cdot RA + 507,18$.

- ✔ Synthèses de NBs d'or et caractérisation par spectroscopie d'extinction et par microscopie électronique à balayage et à transmission
- ✔ Développement d'un programme faisant appel à l'intelligence artificielle et à l'apprentissage automatique pour la détermination automatique des dimensions moyennes de NBs d'or

3.1.2 Fonctionnalisation par des polyélectrolytes

Dans l'optique de la réalisation de MH à composante métallique (NB d'or) et organique (DAE), nous nous penchons sur la fonctionnalisation couche par couche de polyélectrolytes afin de maîtriser la distance entre ces deux composantes. Les NBs d'or synthétisés par voie colloïdale sont entourés d'une bicouche de CTAB et de NaOL. En retirant celle-ci par centrifugation, nous obtenons des NBs de surface directement accessibles NB-0C. La zétamétrie permet d'accéder à la charge de surface de ces NPs, représentée par le potentiel zéta ζ . Cette technique est détaillée page 169. Quel que soit le RA des NBs d'or, la charge de surface de ces derniers est positive (Figure 77.a).

La charge positive de surface des NBs d'or permet de fonctionnaliser ces derniers par un polyélectrolyte négatif, lui-même ensuite fonctionnalisable par un polyélectrolyte positif. Ce processus de fonctionnalisation couche par couche repose simplement sur les interactions électrostatiques. Chaque couche a une épaisseur d'environ 2 nm. Dans le cadre de nos travaux, nous mettons les NB-0C au contact d'une solution de poly-4-styrènesulfonate de sodium (PSS, $M = 70\,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) pendant 45 minutes sous agitation avant de centrifuger la solution pour retirer l'excès de PSS puis redispersons les objets avec une solution de chlorure de sodium NaCl à $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (pour éviter toute agrégation des

NPs en solution). Nous obtenons ainsi des NBs d'or fonctionnalisés par une couche de polyélectrolyte négatif (NB-1C) et, en faisant de même avec le poly-chlorure de diallyldiméthylammonium (PDADMAC, $M < 100\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), nous obtenons des NBs d'or fonctionnalisés par une couche de PSS et une couche de polyélectrolyte positif NB-2C (Figure 76). L'alternance PSS / PDADMAC peut se poursuivre pour réaliser des couches supplémentaires. Ce protocole de fonctionnalisation est détaillé page 168. Ces deux polyélectrolytes ont été choisis pour leur charge et leur masse molaire, en regard des dimensions moyennes de NBs d'or utilisés, afin d'avoir une couche fine et homogène d'épaisseur moyenne de 2 nm. [188]

La zétamétrie [189] permet de contrôler l'ajout de chaque couche de polyélectrolyte : le potentiel zêta ζ passe en effet de $21,7 \pm 8,5\text{ mV}$ à $-19,0 \pm 10,9\text{ mV}$ en rajoutant une couche de PSS, puis à $56,8 \pm 6,6\text{ mV}$ en rajoutant une couche de PDADMAC et enfin à $-60,3 \pm 5,9\text{ mV}$ en rajoutant une deuxième couche de PSS. Nous constatons que **le potentiel zêta change de signe avec chaque nouvelle fonctionnalisation**, alternant entre des valeurs négatives lors d'ajout de PSS et des valeurs positives lors d'ajout de PDADMAC (Figure 77.b). La valeur absolue du potentiel zêta **augmente avec chaque nouvelle couche**, traduisant une stabilisation accrue des NBs d'or à chaque étape. [190] Par ailleurs, la centrifugation nécessaire à l'extraction de l'excès de polyélectrolyte à chaque ajout de nouvelle couche menant régulièrement à une légère agrégation des NPs au fond du tube, une exposition de ces dernières aux ultrasons afin de les redisperser en solution est réalisée. Cette étape ne détériore en aucun cas la couche de polyélectrolyte, comme le montrent des expositions plus ou moins longues aux ultrasons de différents échantillons de NB-1C (Figure 78). Dans le cadre de cet échantillon, les potentiels zêta relevés pour différents temps d'exposition aux ultrasons oscillent tous autour de $22,5\text{ mV}$, avec un écart moyen de 25% à leur valeur initiale à la fin de la série d'ultrasons, écart moyen inférieur à la variation du potentiel zêta suite au rajout d'une nouvelle couche de polyélectrolyte.

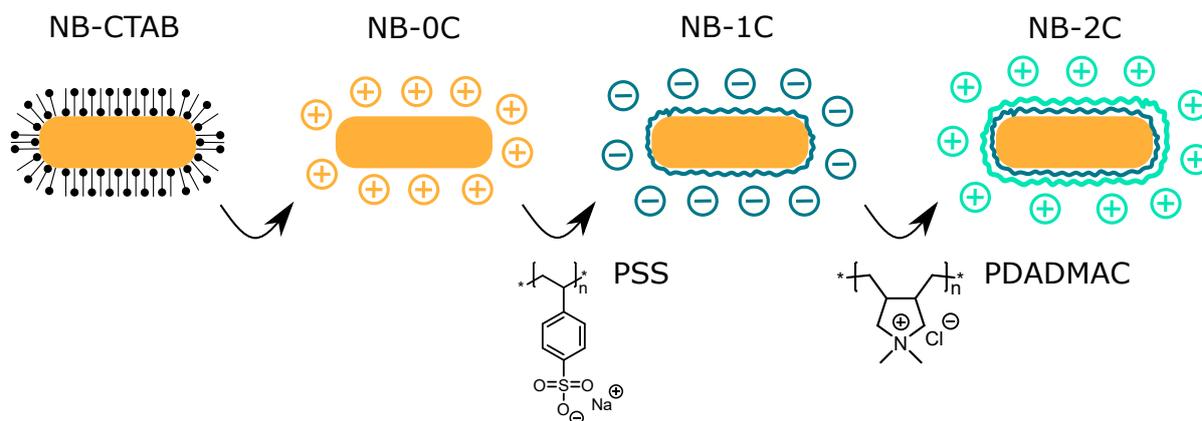


Figure 76: Principe de la fonctionnalisation couche par couche de NBs d'or par des polyélectrolytes négativement chargé PSS et positivement chargé PDADMAC

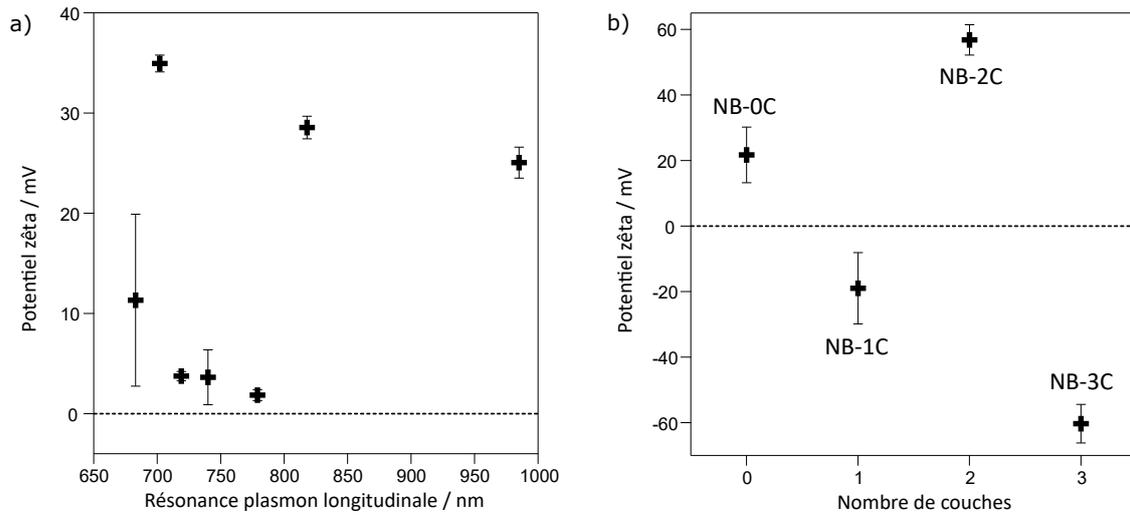


Figure 77: Potentiel zêta a) de NB-0C de différents rapport d'aspect et b) de NBs d'or entourés de X couches de polyélectrolyte, avec $X = \{0, 1, 2, 3\}$. Solvant : eau.

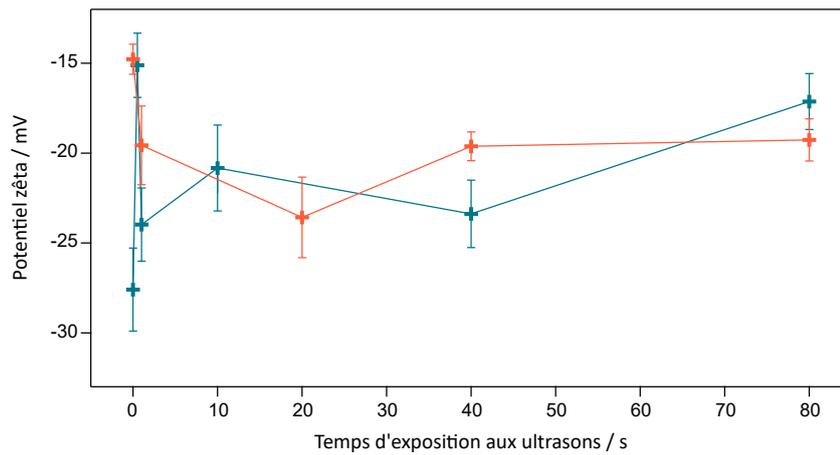


Figure 78: Résistance d'une couche de polyélectrolyte aux ultrasons. Chaque couleur représente un échantillon différent de NB-1C. Solvant : eau.

Ce processus d'ajout couche par couche de polyélectrolyte modifie non seulement la charge de surface des NBs mais aussi l'indice de réfraction du milieu les environnant. Nous calculons l'indice de réfraction entourant les NBs d'or dans plusieurs cas (mono- ou bi-couche de CTAB²², sans tensioactif ou avec polyélectrolytes). *Reineck et al.* démontrant une décroissance en $\frac{1}{d^3}$ du champ électrique local avec la distance à la surface d'une nanoparticule d , nous limitons nos calculs à une zone de 0 à 10 nm d'écart à la surface du NB d'or. [68] D'après *Casas et al.*, une bicouche de CTAB a une épaisseur de 3,9 nm et chaque couche de polyélectrolyte une épaisseur de 2 nm. [191] Nous utilisons alors la formule suivante

22. simplification de la bicouche composée majoritairement de CTAB mais aussi d'oléate de sodium NaOL

pour déterminer les indices de réfraction des différents environnements d'intérêt :

$$IR = \underbrace{1,333 * \frac{(V_{tot} - \sum_i V_{couche})}{V_{tot}}}_{solvant} + \underbrace{\sum_i IR_{couche} * \frac{V_{couche}}{V_{tot}}}_{couches} \quad (3.3)$$

avec 1,333 l'indice de réfraction de l'eau, V_{tot} le volume d'une épaisseur de 10 nm autour du NB, V_{couche} le volume occupé par une couche de polyelectrolyte et IR_{couche} l'indice de réfraction du CTAB, du PSS ou du PDADMAC (donnés dans le Tableau 17).

Milieu	Eau	CTAB	PSS	PDADMAC
Indice de réfraction	1,333	1,435	1,395	1,417

Tableau 17: Indice de réfraction des différents milieux entourant les NBs d'or

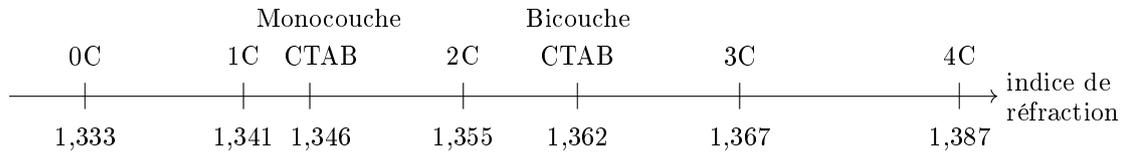


Figure 79: Indices de réfraction relatifs (épaisseur 10 nm) des différents milieux environnant le NB d'or, XC décrivant des NBs d'or entourés de X couches de polyelectrolyte.

Nous observons par spectroscopie stationnaire un **effet bathochrome tant en solution que par dépôt sur lame de verre** (Figure 80). Les plasmons de surface sont très sensibles à un changement d'indice de réfraction de leur milieu environnant puisque $n^2 = \varepsilon/\varepsilon_0$ avec n l'indice de réfraction, ε la permittivité diélectrique du milieu et ε_0 la permittivité diélectrique du vide. Ainsi, la variation des indices de réfraction expliquent l'effet bathochrome observé à chaque ajout d'une nouvelle couche de polyelectrolyte. L'exception observée en solution lors de l'ajout d'une première couche de PSS (effet hypsochrome, passage de 866 à 853 nm) se justifie par l'efficacité imparfaite de l'étape de centrifugation, laissant une monocouche de tensioactif à la surface.

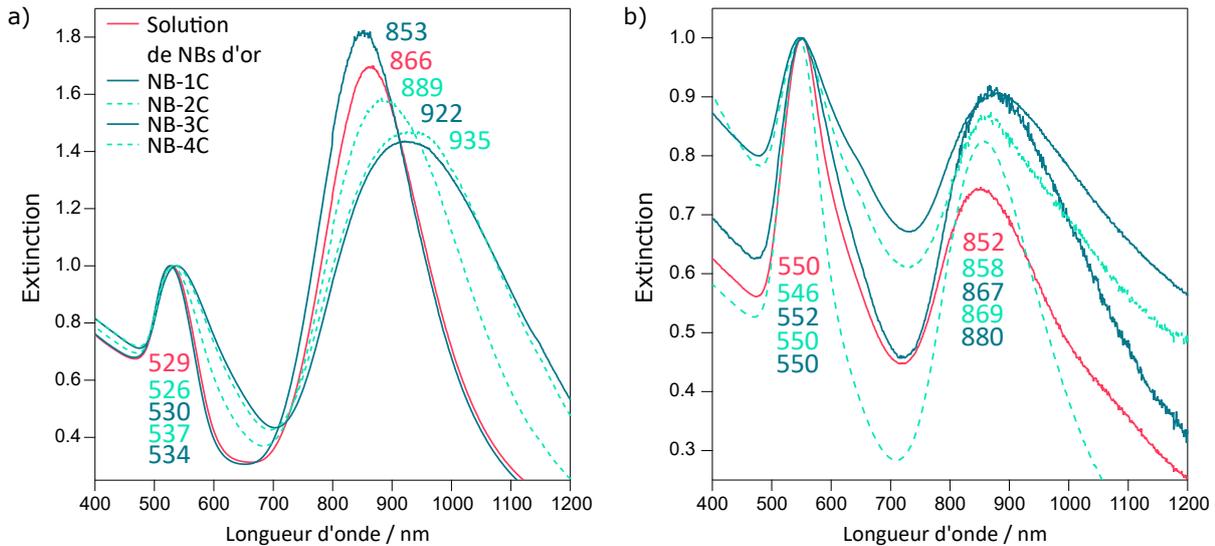


Figure 80: Spectres d'extinction des NBs d'or **a)** en solution (eau pour la solution initiale et NaCl 1 mM pour les NBs fonctionnalisés) et **b)** déposés sur lame de verre. Solution de NBs d'or (rouge) : solution obtenue à la fin de la synthèse, dans laquelle les NBs sont recouverts de tensioactifs. NB-XC (vert et bleu) : NBs d'or entourés de X couches de polyélectrolyte.

- ✔ Fonctionnalisation de NBs d'or avec des polyélectrolytes pour l'obtention de couches chargées de 2 nm d'épaisseur

- ✔ Effet bathochrome tant en solution que sur lame de verre et changement du signe de la charge de surface à chaque ajout de nouvelle couche

- ✔ Résistance des couches de polyélectrolyte aux ultrasons

- ❗ Ce processus de fonctionnalisation couche par couche et son impact sur la position spectrale des résonances plasmoniques de NBs d'or a fait l'objet d'une publication : [1]

C. Jégat, and G. Laurent, Layer-by-layer functionalization of gold nanorods by polyelectrolytes to control surface spacer and precisely tune the surface plasmon resonance position. *Chemistry Letters*, 50(3) :426-430, 2021

3.2 Synthèse du matériau hybride photo-commutable

Afin de mettre à proximité d'un NB d'or des molécules photochromes, nous adaptons le processus de fonctionnalisation de NPs par des polyélectrolytes décrit précédemment : plus précisément, nous remplaçons un polyélectrolyte par des molécules photochromes chargées. Le but étant d'avoir une distance minimale entre la NP et les molécules, deux choix sont possibles : le remplacement du PSS (première couche) par une molécule photochrome chargée négativement ou le remplacement du PDADMAC (deuxième couche) par une molécule photochrome chargée positivement. Afin d'éviter le blocage de la photoconversion par une mise au contact directe de la NP et de la molécule photochrome, nous choisissons de **fonctionnaliser les NBs d'or par une couche négative de PSS puis de fonctionnaliser ces objets par des molécules photochromes chargées positivement, le PSS ayant un double rôle de liant et d'espaceur** (Figure 81.a).

Comme expliqué en introduction, les diaryléthènes (DAEs) se démarquent au sein des molécules

photochromes de par leurs excellentes stabilité thermique et résistance à la fatigue, appuyées par de très bons taux de conversion (supérieurs à 90%). Ces caractéristiques nous poussent à utiliser cette classe de molécules pour réaliser un matériau hybride photo-commutable. S'offrent à nous les DAEs de la série principale **1 - 2 - 3** étudiés au chapitre précédent, plus précisément **les composés 2 et 3 puisque tous deux sont chargés positivement** (Figure 81.b-c). Leur structure est très similaire : le composé **2** présente un groupe pyridinium sur l'un de ses cycles latéraux alors que le composé **3** en présente deux. Ils ont par contre des types de photochromisme différents : le composé **2** est de type P (isomère **2c** stable) alors que le composé **3** est de type T (cycloréversion **3c** → **3o** spontanée par retour thermique).

La synthèse du matériau hybride s'inspire directement du processus d'ajout de couches successives de polyélectrolyte : nous mettons les NB-0C au contact d'une solution de PSS pendant 45 minutes sous agitation avant de centrifuger la solution pour retirer l'excès de PSS ; puis redispersons les objets avec une solution de molécules photochromes²³ dans de l'acétonitrile (environ $1,5 \cdot 10^{-4}$ M) ; nous laissons enfin au contact NB-1C et DAEs pendant 45 minutes sous agitation avant de centrifuger la solution et de redisperser les objets avec une solution de chlorure de sodium NaCl à 1 mM (pour éviter toute aggrégation des NPs en solution). Cette synthèse est détaillée page 169. Les matériaux hybrides résultant de l'utilisation des composés **2** et **3** sont notés MH-DAE2 et MH-DAE3 respectivement. Le polyélectrolyte a un double rôle de liant et d'espaceur, pour éviter le blocage de la réaction photochrome pouvant se produire lors des greffages de DAEs directes sur la surface de NPs.

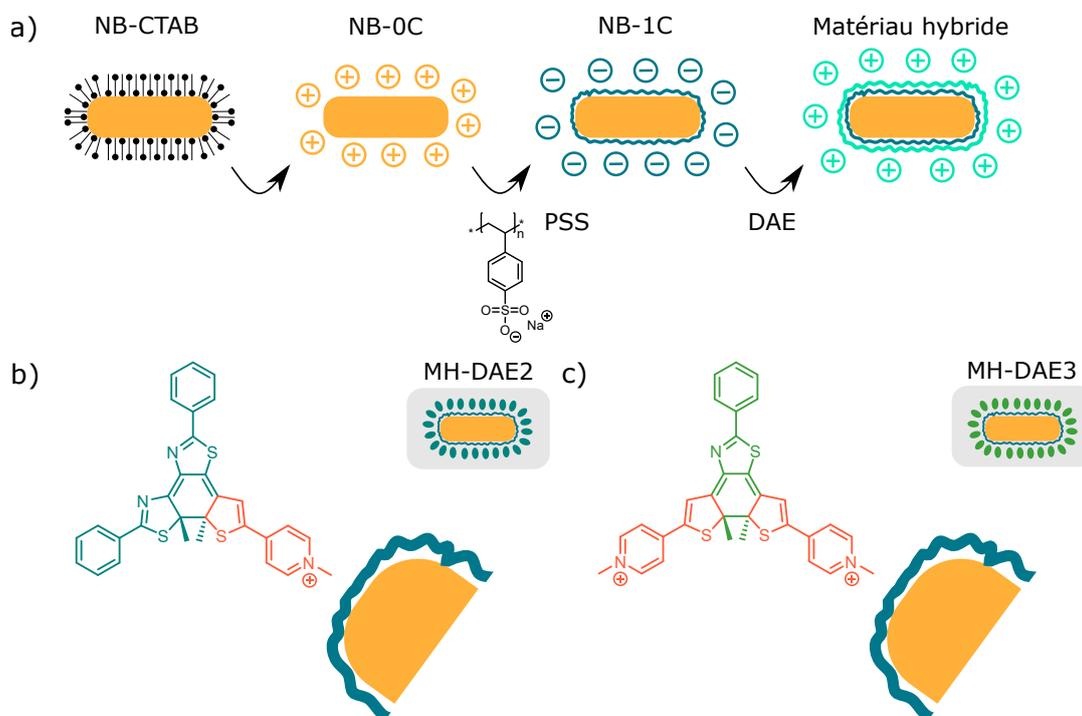


Figure 81: **a)** Principe de la synthèse du matériau hybride photo-commutable et représentations schématiques de ce dernier en utilisant **b)** le composé mono-chargé **2** ou **c)** le composé bi-chargé **3**. Les encarts grisés illustrent une version simplifiée de ces représentations.

23. sous forme ouverte ou fermée, les deux sont possibles

Comme dans le cas de l'adsorption de polyélectrolytes, celle de DAEs peut se vérifier par zétamétrie (Figure 82). Suite à l'adsorption du PSS, la charge de surface devient négative (passage de $\zeta = 25,84 \pm 0,52$ mV pour NB-0C et $-39,71 \pm 1,04$ mV pour NB-1C en moyenne). Puis nous constatons une **augmentation de la charge de surface en synthétisant les matériaux hybrides MH-DEA2** ($\zeta = -31,4 \pm 0,32$ mV) et MH-DEA3 ($\zeta = -3,88 \pm 0,49$ mV). Si la charge de surface augmente comme attendu, elle ne devient pas pour autant positive. Nous formulons plusieurs hypothèse pour l'expliquer : (i) un nombre de monomères chargés du PSS plus important que celui des DAEs présents sur le NB-1C et / ou (ii) une greffe de certains DAEs au sein de pores créés par le polyélectrolyte au sein de sa couche, annulant leur contribution à la charge de surface. Par ailleurs, **utiliser un DAE bi-chargé plutôt que mono-chargé permet d'accroître la charge de surface**. L'écart de potentiel zéta pour MH-DAE2 et MH-DAE3 reste toutefois à modérer puisque le nombre de DAEs adsorbés à chaque synthèse de matériau hybride est très variable. Enfin, de même que pour la couche de PSS, nous vérifions la stabilité aux ultrasons du matériau hybride, avec le composé **3** qui est le plus fragile des deux DAEs utilisés. Nous constatons une diminution du potentiel zéta de MH-DAE3 avec 5 puis 10 secondes d'exposition aux ultrasons, puisque celui-ci passe de $-3,88 \pm 0,49$ mV à une moyenne de $-19,85 \pm 1,11$ mV. Cela traduit une **dégradation de la couche de DAEs suite aux expositions aux ultrasons**.

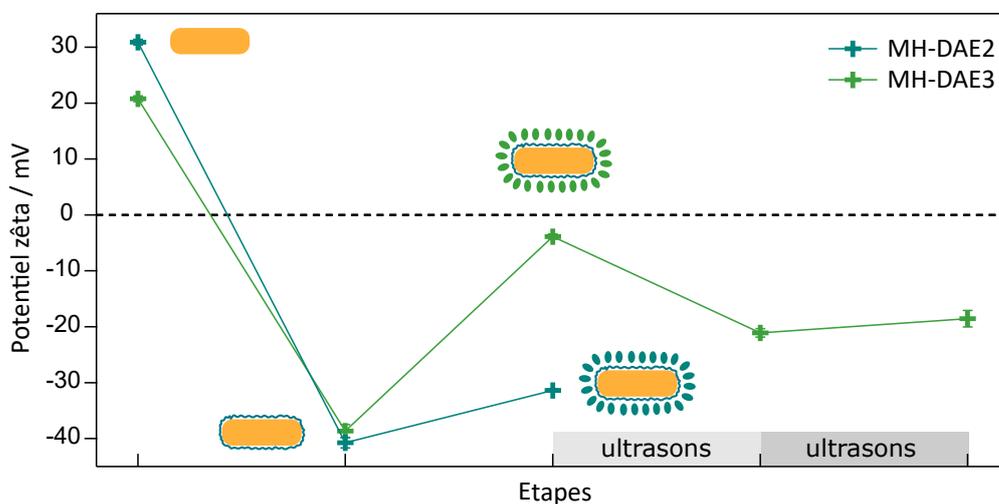


Figure 82: Potentiel zéta de NB-0C, NB-1C, MH-DAE2 et MH-DAE3. Dans le cas de ce dernier, les deux mesures supplémentaires correspondent à des expositions de 5 s aux ultrasons. Solvant : eau.

- ✔ Synthèse du matériau hybride photo-commutable par adsorption reposant sur des interactions électrostatiques avec le polyélectrolyte entourant le NB d'or
- ✔ Augmentation de la charge de surface suite à la greffe des DAEs
- ✘ Fragilité (faible résistance aux ultrasons) de la couche de DAEs

3.3 Mise en évidence du photochromisme au sein du matériau hybride photo-commutable

Lors de la synthèse du matériau hybride MH-DAE2 (resp. MH-DAE3), les molécules photochromes **2** (resp. **3**) sont adsorbées sur la couche de polyélectrolyte recouvrant le NB d'or. Pour rappel, ces composés en solution ferment leur cycle réactif sous irradiation UV (photocyclisation FO \rightarrow FF) et le ré-ouvrent sous irradiation visible (cycloréversion FF \rightarrow FO). Nous souhaitons dans un premier temps **voir si ces réactions se produisent toujours lorsque les DAEs sont impliqués dans le matériau hybride.**

Dans le cas du matériau hybride MH-DAE2, une solution d'EPS du composé **2** est utilisée : le composé photochrome est donc majoritairement sous forme fermée. Le spectre d'extinction de la solution de MH-DAE2 est constitué de plusieurs bandes dans l'UV, de deux dans le visible centrées sur 417 et 679 nm et de deux autres dans le visible centrées sur 513 et 875 nm (Figure 83.a, spectre bleu). Ces deux dernières sont attribuables aux résonances plasmons du NB-1C (Figure 83.c, spectre rouge). Quant à celles centrées sur 417 et 679 nm, elles correspondent aux bandes d'absorption dans le visible du composé **2f** (Figure 83.c, spectre vert). Suite à une irradiation visible (543 nm, 96 min, 10,12 mW.cm⁻²), l'intensité des bandes présentes dans l'UV augmente, celle des résonances plasmoniques n'évolue pas et celle des bandes d'absorption de **2f** dans le visible diminue jusqu'à ce que ces bandes ne soient plus visibles (Figure 83.a, spectre orange). L'exact opposé se produit en réalisant une seconde irradiation, cette fois UV (370 nm, 34 min, 472 μ W.cm⁻²) : l'intensité des bandes présentes dans l'UV diminue et celles des bandes d'absorption de **2f** dans le visible augmente. **Les réactions de cycloréversion FF \rightarrow FO et de photocyclisation FO \rightarrow FF se produisent au sein du matériau hybride MH-DAE2.**

Dans le cas du matériau hybride MH-DAE3, une solution de **3o** est utilisée : le composé photochrome est donc initialement en forme ouverte. Ce choix différent de celui fait pour le MH-DAE2 est fait à cause de la nature de type T du composé **3**. Le spectre d'extinction de la solution de MH-DAE3 est constitué de plusieurs bandes dans l'UV dont une centrée sur 334 nm et de deux autres dans le visible centrées sur 530 et 941 nm (Figure 83.d, spectre orange). Ces deux dernières sont attribuables aux résonances plasmons du NB-1C (Figure 83.f, spectre rouge). Suite à une irradiation UV (335 nm, 240 s, 8,43 mW.cm⁻²), l'intensité de la bande UV centrée sur 334 nm diminue, celle des résonances plasmoniques n'évolue pas et deux nouvelles bandes apparaissent dans le visible, centrées sur 458 et 766 nm (Figure 83.a, spectre bleu). Elles correspondent aux bandes d'absorption dans le visible du composé **3f** (Figure 83.f, spectre vert). L'exact opposé se produit en laissant reposer l'échantillon à l'obscurité : l'intensité de la bande UV centrée sur 334 nm augmente et celles des bandes d'absorption de **3f** dans le visible diminue jusqu'à ce que ces bandes ne soient plus détectables (Figure 83.e). **Les réactions de cycloréversion FF \rightarrow FO et de photocyclisation FO \rightarrow FF se produisent également au sein du matériau hybride MH-DAE3 et le composé **3** conserve son photochromisme de type T.**

La soustraction des spectres d'extinction après et avant irradiation UV (FO \rightarrow FF), et avant et après irradiation visible (FF \rightarrow FO), illustre le fait que les modifications du spectre d'extinction du MH se font très majoritairement au niveau des bandes d'absorption dans le visible de la FF du DAE (Figure 84).

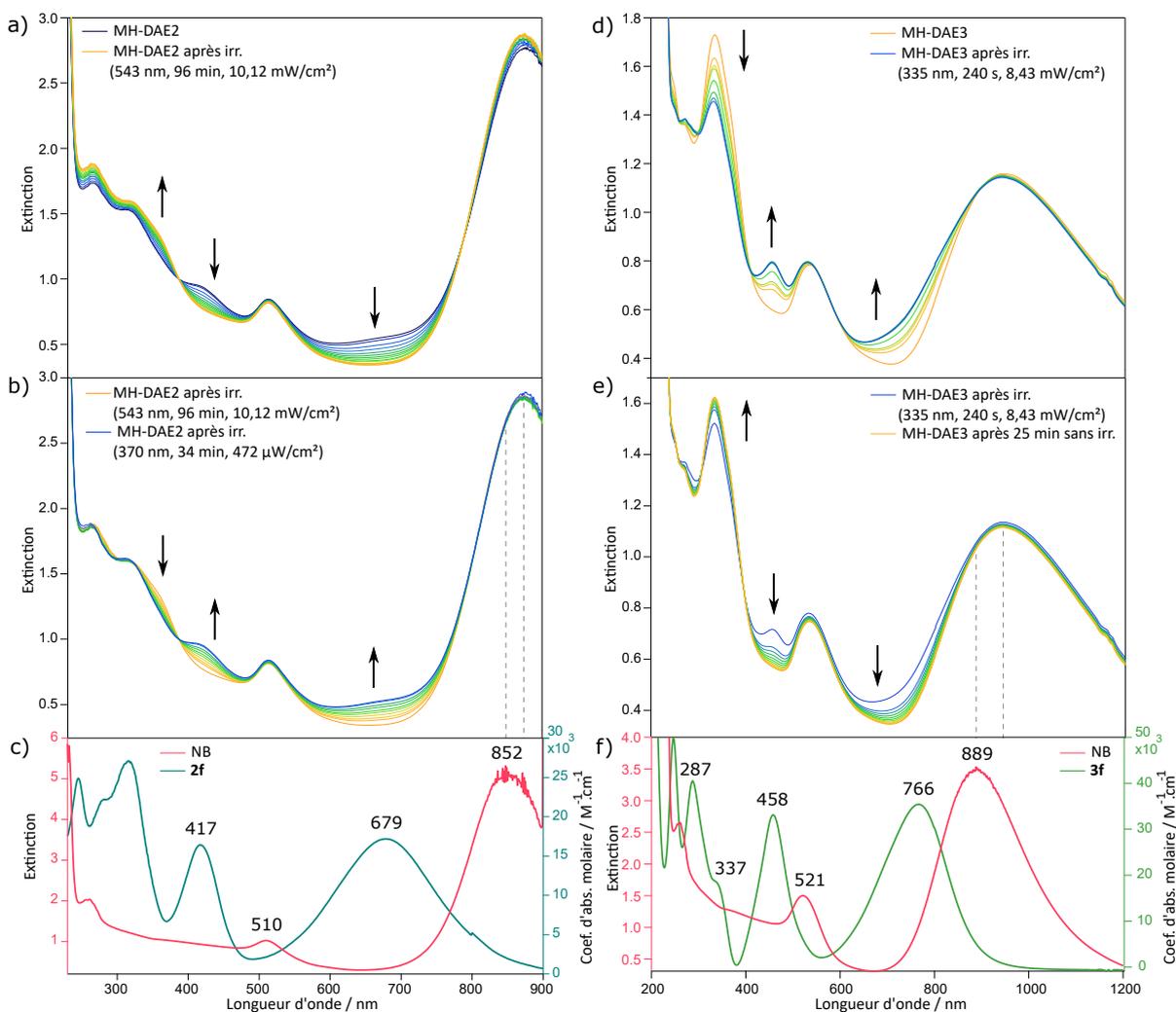


Figure 83: Réaction photochrome au sein du matériau hybride. Spectres d'extinction des matériaux hybrides MH-DAE2 et MH-DAE3 (eau). Réactions de **a)** cycloréversion (543 nm, 96 min, $10,12 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$) et de **b)** photocyclisation (370 nm, 34 min, $472 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$) pour MH-DAE2. **c)** Spectre d'extinction de NB-1C ($\text{NaCl } 1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) et d'absorption de **2f** (acétonitrile). Réactions de **d)** photocyclisation (335 nm, 240 s, $8,43 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$) et de **e)** cycloréversion (25 minutes sans irradiation) pour MH-DAE3. **f)** Spectre d'extinction de NB-1C ($\text{NaCl } 1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) et d'absorption de **3f** (acétonitrile).

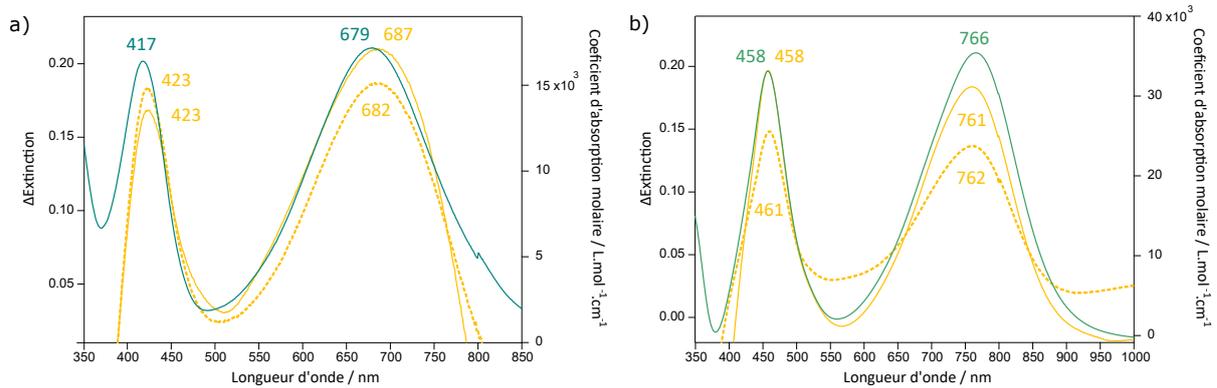


Figure 84: Différence entre les spectres d'extinction après et avant irradiation UV (trait plein jaune) et avant et après irradiation visible (pointillés jaunes) pour les matériaux hybrides **a)** MH-DAE2 et **b)** MH-DAE3 dans l'eau. Spectres d'absorption de la FF des molécules photochromes **2** et **3** dans l'acétonitrile (vert).

Yamaguchi et al. estiment le **nombre de DAEs présents à la surface de chaque NB** à partir de la différence entre les spectres d'absorption après et avant irradiation UV (resp. avant et après irradiation visible, Tableau 18). [95] La concentration en NBs d'or étant connue (page 94), il est possible de déterminer le nombre de DAEs par NB d'or en considérant une adsorption homogène et totale des DAEs dont provient de signal d'absorption : **environ 84 000 pour MH-DAE2 et 43 000 pour MH-DAE3**. Ce facteur 2 entre les MHs peut s'expliquer par les charges présentes sur les DAEs : le composé **2** étant mono-chargé, il peut s'adsorber par un de ses bras et se positionner "perpendiculairement" à la surface du NB ; le composé **3** étant bi-chargé, il peut se greffer par l'intermédiaire de ses deux bras et ainsi occuper plus de place sur la surface du NB que le composé **2**, ce qui expliquerait un nombre plus faible de DAEs greffés pour une même surface disponible.

	Concentration / mol.L^{-1}	Nombre de DAEs par NB d'or
MH-DAE2	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$84 \cdot 10^3$
MH-DAE3	$5,2 \cdot 10^{-6}$	$43 \cdot 10^3$

Tableau 18: Concentration en solution des DAEs des échantillons MH-DAE2 et MH-DAE3 ainsi que nombre de DAEs par NB d'or

Le rajout de ces DAEs sur NB d'or impacte les résonances plasmons car engendre **un effet bathochrome** suite à leur adsorption : la résonance transverse se décale de 3 nm (resp. 9 nm) vers les hautes longueurs d'onde et la résonance longitudinale de 23 nm (resp. 52 nm) pour les matériaux hybrides MH-DAE2 et MH-DAE3 respectivement (Figure 83). Cela est en accord avec la sensibilité des résonances plasmons à l'indice de réfraction local et **prouve l'adsorption des DAEs sur les NBs d'or fonctionnalisés**. [88] De plus, la fonctionnalisation par des DAEs impacte plus la résonance longitudinale que la résonance transverse, réponse similaire à celle de la modification du rapport d'aspect des NBs d'or (Figure 75). En comparant l'effet bathochrome ayant lieu pour les deux matériaux hybrides, il apparaît plus marqué dans le cas de MH-DAE3 que de MH-DAE2. Nous l'expliquons par le meilleur recouvrement entre la bande d'absorption de la FF et la résonance plasmon longitudinale (Figure 83.c et f), et non par le nombre de DAEs présents en surface puisque deux fois plus faible que pour MH-DAE2.

L'intérêt de dispositifs incorporant des DAEs est de pouvoir réaliser la réaction photochrome plusieurs fois et à des intervalles de temps plus ou moins longs. Nous nous penchons sur cette question avec le matériau hybride MH-DAE3, incorporant le moins stable et le plus fragile des deux composés chargés. Après un premier cycle FO \rightarrow EPS \rightarrow FO nous irradiions le système dans l'UV (334 nm, 7 min, 41 μW) puis le laissons au repos à l'obscurité pendant 35 minutes (Figure 85.a-b). Nous constatons de nouveau l'apparition puis la disparition des bandes d'absorption de **3f** : **MH-DAE3 est capable de réaliser deux cycles FO \rightarrow EPS \rightarrow FO à la suite**. Puis nous le laissons reposer pendant 12 h à l'obscurité et réitérons une irradiation UV (334 nm, 50 s, 42 μW) et une attente au repos à l'obscurité pendant 43 minutes. Là encore, les bandes d'absorption de **3f** apparaissent puis disparaissent : **MH-DAE3 est capable de réaliser un cycle FO \rightarrow EPS \rightarrow FO supplémentaire 12 h après le précédent**.

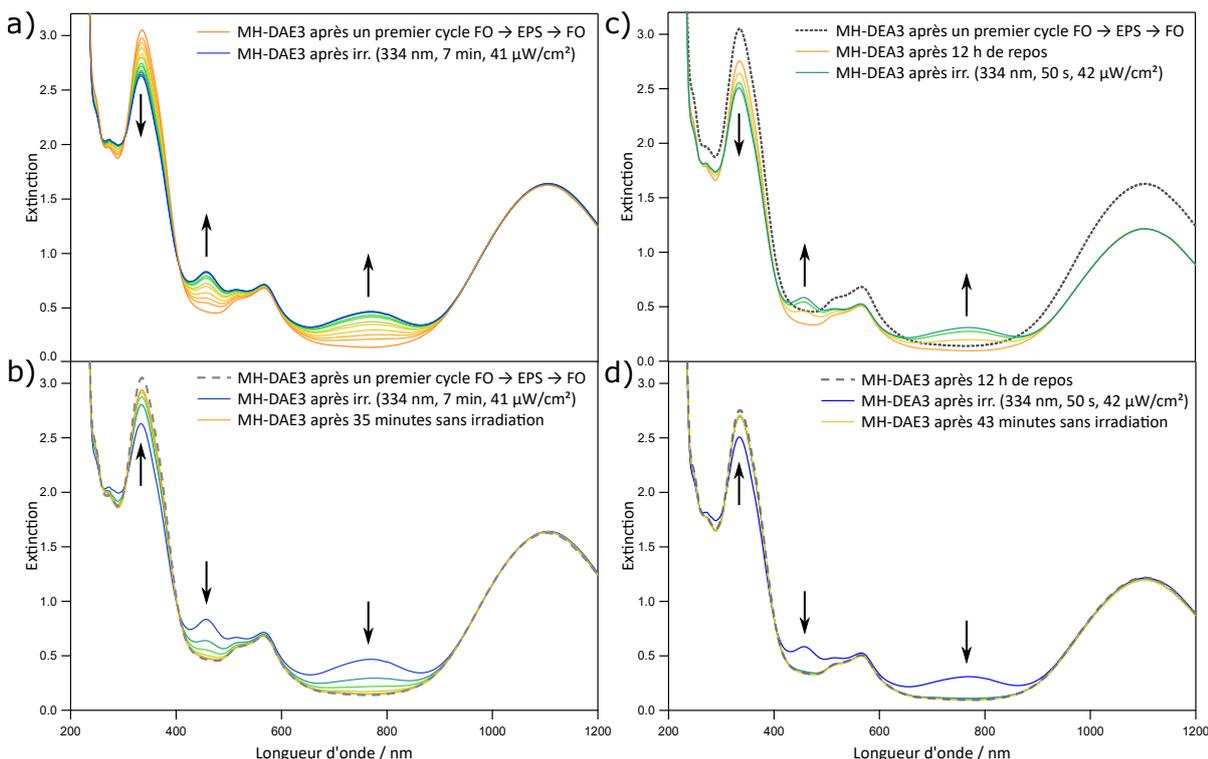


Figure 85: Résistance du matériau hybride MH-DAE3 à un second cycle FO \rightarrow EPS \rightarrow FO. Réactions **a)** de photocylation (334 nm, 7 min, 41 $\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$) et **b)** de cycloréversion (35 minutes sans irradiation à température ambiante). Résistance du matériau hybride MH-DAE3 à 12h de repos après un premier cycle FO \rightarrow EPS \rightarrow FO. Réactions **a)** de photocylation (334 nm, 50 s, 42 $\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$) et **b)** de cycloréversion (43 minutes sans irradiation à température ambiante). NBs d'or utilisés : $\lambda_T = 550$ nm et $\lambda_L = 1080$ nm. Solvant : eau.

Dans les exemples précédents, la résonance plasmon longitudinale λ_L du NB d'or était assez éloignée du maximum d'absorption de la bande de plus basse énergie du DAE : $\Delta\lambda = 173$ nm (resp. 123 nm) pour MH-DAE2 (resp. MH-DAE3) en figure 83 et $\Delta\lambda = 314$ nm pour MH-DAE3 en Figure 85. Or, c'est le recouvrement entre ces deux bandes qui permet l'interaction entre ces composantes plasmoniques et organiques (Figure 86.a). Nous souhaitons étudier l'impact de sa maximisation. Ainsi, nous synthétisons de nouveau le matériau hybride MH-DAE3 de la figure 83, avec cette fois des NBs d'or de résonance plasmonique longitudinale $\lambda_L = 743$ nm, au lieu de 889 nm précédemment ; le recouvrement avec la bande d'absorption de plus basse énergie de **3f** est bien plus important puisqu'il vaut $\Delta\lambda = 23$ nm (Figure 86.b). Comme précédemment, le composé photochrome est initialement en forme ouverte au

sein de MH-DAE3. Une irradiation UV (335 nm, 190 s, 1,7 mW) engendre la photocyclisation puis la cycloréversion se fait spontanément pendant 27 minutes sans irradiation (Figure 86.c). La réaction photochrome se fait également avec un recouvrement plus important entre la bande d'absorption du DAE et la résonance plasmonique longitudinale. Nous décidons d'utiliser le rapport δ défini comme suit pour comparer ces deux MHs :

$$\delta = \frac{\text{Intensité de la bande caractéristique du DAE centrée sur 458 nm}}{\text{Intensité de la résonance plasmonique } \lambda_T} \quad (3.4)$$

Pour le matériau hybride tel que $\Delta\lambda = 123$ nm, la bande associée au DAE et la résonance transverse sont d'intensité similaire et $\delta = 0,96$. Pour le matériau hybride tel que $\Delta\lambda = 23$ nm, la bande associée au DAE est d'intensité plus importante que celle de la résonance transverse et $\delta = 2,35$. **Maximiser le recouvrement entre la bande d'absorption du DAE et la résonance plasmonique du NB d'or permet de maximiser le signal du DAE.**

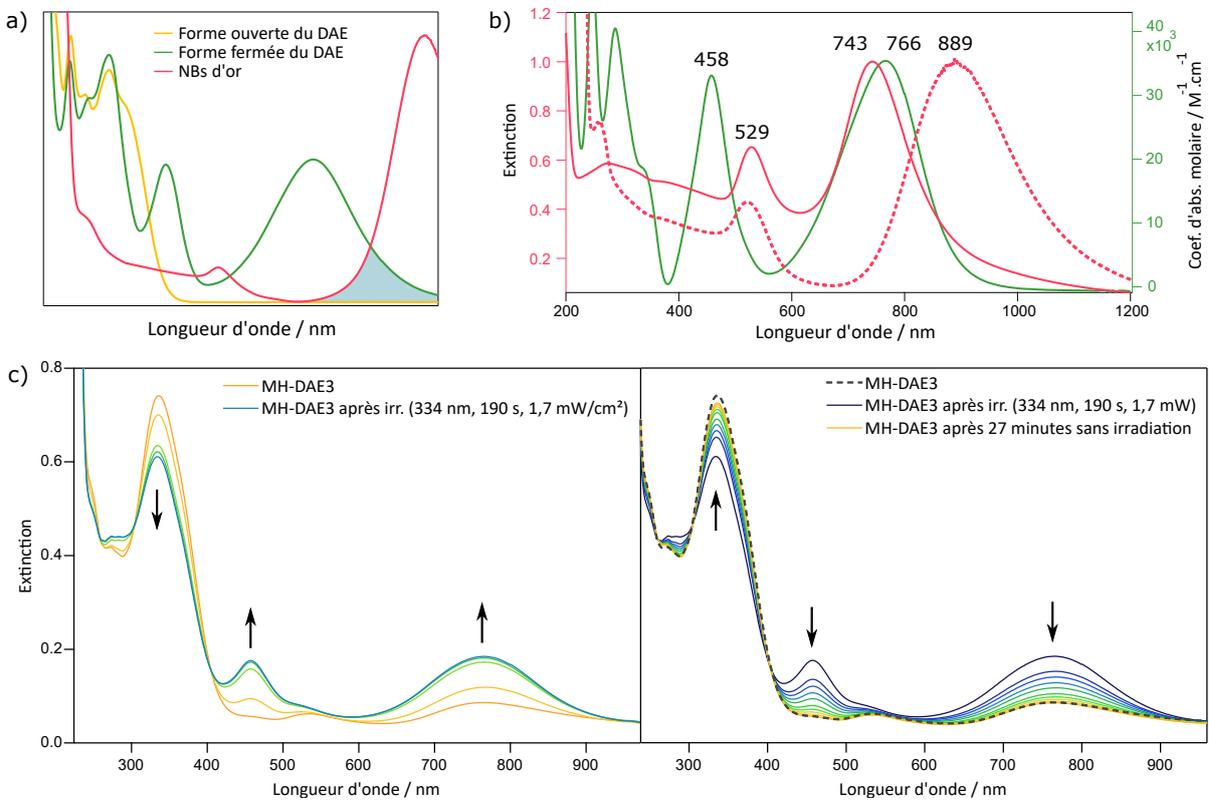


Figure 86: **a)** Illustration simplifiée du recouvrement entre bande d'absorption de la FF du DAE et résonance plasmonique longitudinale du NB d'or. **b)** Spectre d'absorption de la FF du composé **3** dans l'acétonitrile (vert) et spectres d'extinction de solutions de NBs d'or (rouge) dans l'eau. Pointillés rouge : NBs d'or utilisés pour la figure 83.b. Trait plein rouge : NBs d'or utilisés ici. **c)** Réactions de photocyclisation (334 nm, 50 s, 42 $\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$) et de cycloréversion (43 minutes sans irradiation à température ambiante) du matériau hybride MH-DAE3 (eau).

- ✔ Décalage vers les hautes longueurs d'onde des résonances plasmoniques du NB d'or suite à la greffe des DAEs
- ✔ Réactions de photoconversion du DAE possibles au sein du matériau hybride, tant avec le composé mono-chargé **2** qu'avec le composé bi-chargé **3**
- ✔ Réactions de photoconversion du DAE répétables plusieurs fois d'affilée ou après un temps de repos de plus d'une dizaine d'heures
- ✔ Maximisation du signal du DAE en maximisant le recouvrement entre la bande d'absorption de plus basse énergie de la forme fermée du DAE et la résonance plasmonique longitudinale du NB d'or

3.4 Cinétique de photoconversion pour le matériau hybride photo-commutable

❗ Cette section s'inscrit dans le cadre du stage de M1 de quatre mois d'Arthur Langlard au laboratoire (PPSM, Gif-sur-Yvette, France).

La réaction photochrome au sein du matériau hybride étant possible et détectable, il est intéressant d'en étudier sa cinétique. Puisque le matériau hybride met en jeu le polyélectrolyte PSS en plus du NB d'or et des DAEs (page 100), il est nécessaire de vérifier dans un premier temps que celui-ci n'impacte pas le fonctionnement des composés photochromes. Nous réalisons donc la photocyclisation (365 nm, 570 μW) et la cycloréversion (575 nm, 68 mW) du composé **2** dans un mélange acétonitrile (ACN) et eau (Figure 87, courbes bleues), mais aussi dans un mélange ACN et NaCl (1 mmol.L⁻¹) puisque la solution de NaCl est le solvant utilisé pour la solubilisation des matériaux hybrides (Figure 87, courbes vertes), ces deux expériences servant de références. Nous faisons de même dans un mélange ACN et solution de PSS (10 mg.mL⁻¹) afin de voir l'influence du polyélectrolyte sur la réaction photochrome (deux échantillons, courbes violettes et oranges). Si les EPS atteints après l'irradiation UV sont légèrement différents, probablement à cause d'une concentration variable de **2** d'un échantillon à un autre, **les cinétiques de photocyclisation et de cycloréversion sont peu impactées par la présence du PSS**. Nous supposons qu'il en va de même pour le composé **3**.

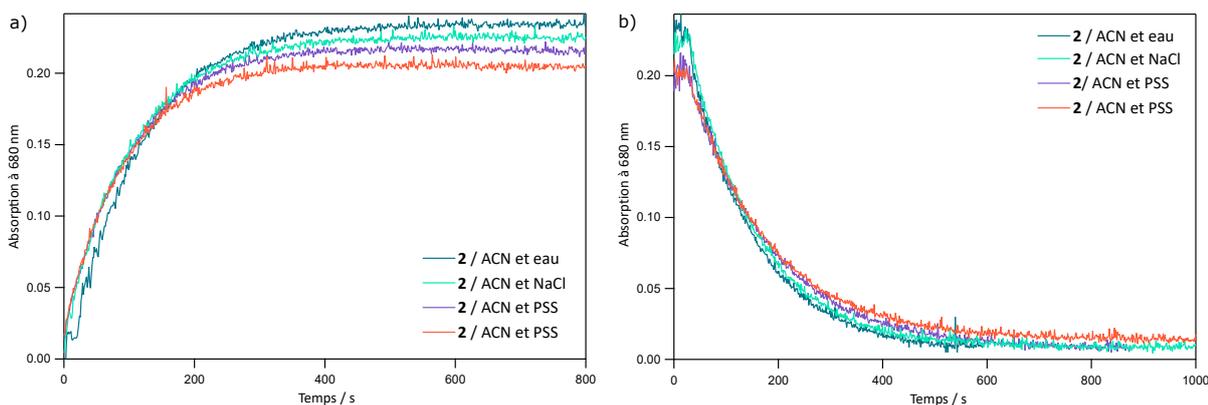


Figure 87: Réactions **a**) de photocyclisation (365 nm, 570 μW) et **b**) de cycloréversion (575 nm, 68 mW) du composé **2** dans des mélanges acétonitrile (ACN) et eau (bleu), ACN et NaCl 1mmol.L⁻¹ (vert) et ACN et solution de PSS, solvant NaCl, à 10 mg.mL⁻¹ (violet et orange).

Puisque le polyélectrolyte influence très peu la cinétique de photoconversion du DAE, étudier le MH en l'irradiant en continu permet de caractériser l'influence du NB d'or sur la cinétique de photoconversion du DAE adsorbé à sa surface (fonctionnalisée par le polyélectrolyte). Nous tentons de déterminer la constante de vitesse du retour thermique et les rendements quantiques de conversion $\Phi_{FO \rightarrow FF}$ et $\Phi_{FF \rightarrow FO}$ du composé **3** impliqué dans le matériau hybride MH-DAE3, MH présentant la variation d'absorbance la plus marquée. Malgré des intensités faibles, nous parvenons à obtenir des données exploitables.

La photocyclisation du DAE au sein de MH-DAE3 est faite à 365 nm avec 63 μW (Figure 89.a), longueur d'onde d'irradiation utilisée dans le chapitre précédent pour le composé **3** seul dans l'acétonitrile (Figure 57). Aucune différence n'est observée entre le DAE seul en solution ou au sein de MH-DAE3 en superposant les points expérimentaux relevant de l'évolution du signal à 485 nm.

La cycloréversion du DAE au sein de MH-DAE3 est faite dans un premier temps sans irradiation à température ambiante afin de déterminer la constante de vitesse du retour thermique (Figure 88). Celle-ci est de $1,07 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, plus faible que la valeur de $2,50 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ pour le composé **3** seul dans l'eau (annexe page 201). **La diminution de la constante de retour thermique du DAE pourrait être engendrée par une gêne stérique liée au polyélectrolyte entourant le NB d'or.** La cycloréversion est également faite en irradiant à 485 nm avec 1,4 W (Figure 89.b). Nous constatons une cinétique plus lente que pour le DAE seul en solution, qui pourrait être de nouveau la conséquence d'une gêne stérique liée au polyélectrolyte. *Noda et al.*, qui observent en solution une exaltation de la cinétique de cycloréversion d'un poly-DAE greffé sur un NB d'or, mentionnent une exaltation moindre qu'en phase solide et proposent comme explication le fait que les DAEs ne sont pas tous orientés selon la direction du champ électrique local de la NP (longueur du NB car longueur d'onde d'excitation proche de celle de la résonance plasmon longitudinale), engendrant l'excitation d'une partie des DAEs et non de leur totalité. [87] Ce raisonnement pourrait s'appliquer dans notre cas, puisque les DAEs ont une orientation fixe de par leur adsorption et qu'irradier à 485 nm excite la résonance plasmon transverse ($\lambda_T = 528 \text{ nm}$) et non le DAE directement ($\lambda_{max} = 458 \text{ nm}$).

Ces résultats préliminaires sont à compléter en augmentant l'intensité du signal du DAE et en comprenant mieux les réactions et interactions ayant lieu au sein du matériau hybride.

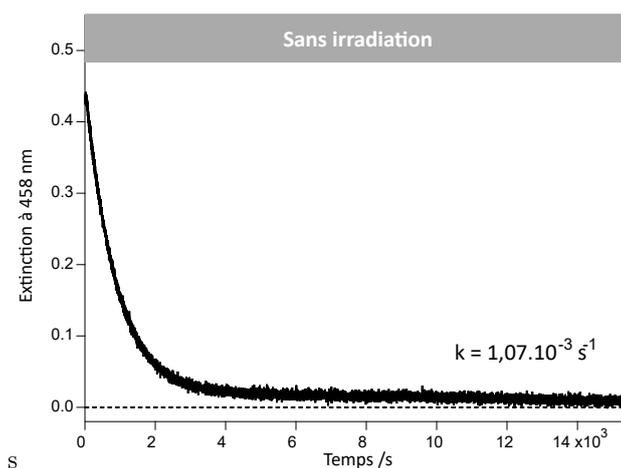


Figure 88: Réaction de cycloréversion sans irradiation de MH-DAE3. NB : $\lambda_T = 550 \text{ nm}$ et $\lambda_L = 1080 \text{ nm}$.

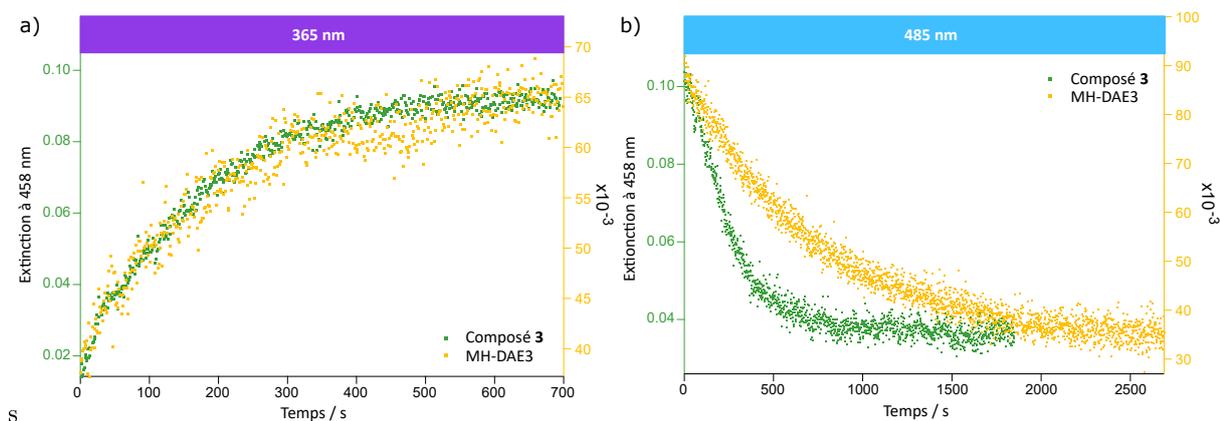


Figure 89: Réactions **a)** de photocyclisation (365 nm) et **b)** de cycloréversion (485 nm) des composés **3** (vert, 42 μ W puis 1,3 mW) et MH-DAE3 (jaune, 63 μ W puis 1,4 mW). NB : $\lambda_T = 528$ nm et $\lambda_L = 740$ nm.

- ✓ Cinétique de photocyclisation du DAE seul en solution très peu impactée par la présence du polyélectrolyte
- ✓ Cinétique de photocyclisation similaire entre le composé **3** seul en solution (acétonitrile) et au sein de MH-DAE3 (eau)
- ✗ Constante de retour thermique du composé **3** diminuée dans le cadre du matériau hybride MH-DAE3, probablement à cause d'une gêne stérique liée au polyélectrolyte, gênant l'ouverture du cycle réactif du DAE
- ✗ Cinétique de cycloréversion sous irradiation visible ralentie entre le composé **3** seul en solution (acétonitrile) et au sein de MH-DAE3 (eau), probablement à cause d'une gêne stérique liée au polyélectrolyte ou à cause d'une excitation exclusive des DAEs orientés selon la direction du champ électrique local de la NP

3.5 Étude de la cycloréversion du matériau hybride photo-commutable par absorption transitoire résolue en temps

i Cette section s'inscrit dans le cadre d'une collaboration avec le Pr. Hiroshi Miyasaka, le Dr. Hikaru Sotome et le Dr. Tatsuhiro Nagasaka (Osaka University, Osaka, Japon).

L'absorption transitoire s'est révélée être un outil de caractérisation puissant pour les composés photochromes étudiés au chapitre précédent, permettant de déterminer les constantes de temps associées aux différents processus de désexcitation de la molécule et de proposer des mécanismes d'ouverture du cycle réactif pour tous ces composés (Figure 72). Nous souhaitons recourir de nouveau à cette technique dans le cadre du matériau hybride. Le composé **3** étant de type T et peu stable, nous travaillons avec le composé **2** de type P bistable.

Le montage expérimental d'absorption transitoire résolue en temps est légèrement différent de celui utilisé pour les caractérisations du chapitre précédent, décrit plus précisément en annexe (page 174). [45] Les spectres d'absorption sont enregistrés entre 376 et 987 nm (chacun résultat moyen de 3 000 acquisitions), en faisant varier Δt pour chaque spectre. Ils sont présentés en utilisant Δ Absorbance, différence d'absorbance entre l'intensité du faisceau de sonde en présence de pompe et l'intensité du faisceau de

sonde sans pompe. Afin de constamment régénérer l'EPS au sein de la solution, la cuve contenant la solution de photochrome est continuellement irradiée.

Pour caractériser le matériau hybride, il faut d'abord avoir la référence de ses briques élémentaires sur ce montage expérimental, à savoir le NB d'or et le DAE seuls. Nous excitons ainsi une solution de **2f** dans l'acétonitrile à 620 nm et enregistrons Δ Absorbance entre 376 et 987 nm (Figure 90). Nous constatons l'apparition de deux bandes positives sous 600 nm et au dessus de 750 nm jusque 0,2 ps traduisant la population de l'état excité, accompagnée de celle d'une bande négative centrée sur 679 nm traduisant la dépopulation de l'état fondamental. Puis ces bandes disparaissent entre 0,2 et 52 ps. Pour comprendre la dynamique de la cycloréversion **2f** \rightarrow **2o**, nous modélisons les profils temporels des principales bandes (450, 650, 830 et 880 nm) par un modèle à double exponentielles convoluées à une fonction gaussienne représentant la largeur de l'impulsion pompe (Figure 91). **La dynamique réactionnelle de cycloréversion de 2 est alors décrite par deux constantes de temps : $\tau_1 = 0,19$ et $\tau_2 = 8,91$ ps** (Tableau 19). Dans le chapitre 2, nous obtenions trois constantes de temps de 0,24, 1,73 et 14,68 ps (Tableau 8) ; $\tau_1 = 0,19$ ps est en accord avec la première constante de 0,24 ps et $\tau_2 = 8,91$ ps correspond à une "moyenne" des deux autres²⁴. Ainsi, **la première constante de temps est associée à la conversion interne $^1B \rightarrow ^2A$ et à la voie non-radiative de désexcitation $^2A \rightarrow IC' \rightarrow ^1A$ (cohérent avec l'effet hypsochrome et la disparition partielle de la bande centrée sur 679 nm) tandis que la seconde est associée à la voie classique de désexcitation $^2A \rightarrow IC \rightarrow ^1A$ et à la relaxation vibrationnelle au sein de l'état 1A (S_0)**. Nous avons ainsi la référence du DAE impliqué dans le matériau hybride MH-DAE2.

Longueur d'onde / nm	τ_1 / ps	τ_2 / ps
450	0,23	14,79
650	0,22	9,11
830	0,16	6,59
880	0,16	5,14
Moyenne	0,19	8,91

Tableau 19: Constantes de temps (en ps) associées à la dynamique d'ouverture de cycle du composé **2** dans l'acétonitrile, déterminées en modélisant les données expérimentales par une somme de deux exponentielles convoluées par une gaussienne à longueur d'onde fixe

24. $1,73 + 14,68 = 8,21$

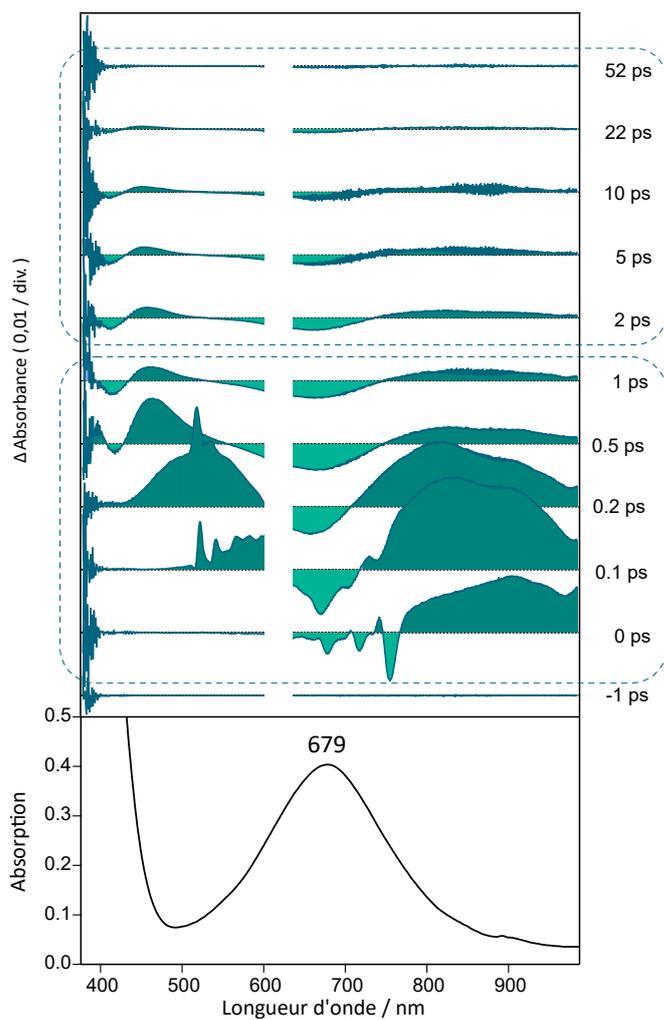


Figure 90: Spectres d'absorption transitoire résolue en temps associée à la cycloréversion du composé **2**. Solvant : acétonitrile. Absorption transitoire : excitation à 620 nm, FWHM 140 fs. Pour plus de lisibilité, le signal du laser a été retiré. Partie basse : spectre d'absorption de l'EPS du composé **2** dans l'acétonitrile.

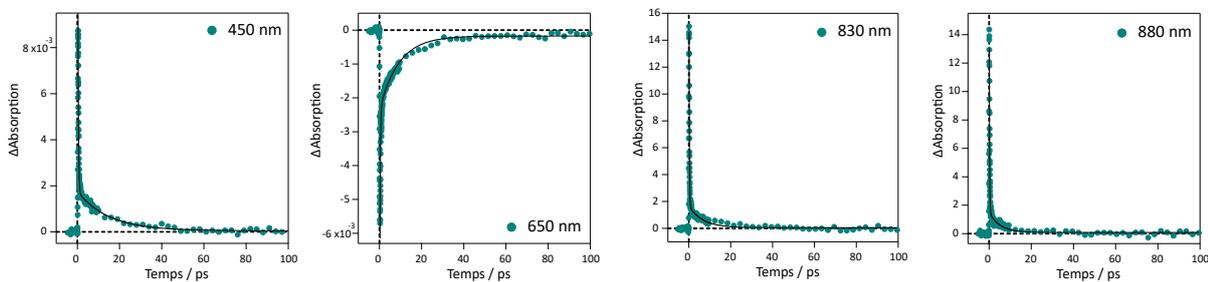


Figure 91: Profils temporels à 450 nm, 650 nm, 830 nm et 880 nm pour le composé **2** dans l'acétonitrile

De même, nous excitons une solution de NB-0C dans l'eau à 620 nm et enregistrons ΔA entre 376 et 987 nm (Figure 92). Nous constatons l'apparition de deux bandes négatives centrées sur 514 et 691 nm jusque 0,5 ps, traduisant la dépopulation de l'état fondamental des NBs d'or et en accord avec le positionnement des résonances plasmons. Se rajoute à ceci l'apparition d'une bande positive s'étalant sur toute la gamme de longueurs d'onde d'étude, traduisant la population de l'état excité et en accord avec le continuum énergétique des NBs d'or (structure orbitalaire s'apparentant à une bande de valence et une bande de conduction). Puis ces bandes disparaissent entre 0,5 ps et 2 ns. Pour comprendre la dynamique de désexcitation de NB-0C, nous modélisons les profils temporels des principales bandes (570, 686, 780 et 800 nm) par un modèle à double exponentielles convoluées par une fonction gaussienne représentant la largeur de l'impulsion pompe (Figure 93). **La dynamique de désexcitation de NB-0C est alors décrite par deux constantes de temps : $\tau_1 = 4,99$ ps et $\tau_2 = 606,34$ ps** (Tableau 20). Nous suggérons que **la première constante de temps traduit une désexcitation par transfert énergétique au sein de la NP et que la seconde rend compte d'une désexcitation par transfert thermique avec le solvant.** [192, 193] Nous avons ainsi la référence du NB-0C impliqué dans le matériau hybride MH-DAE2.

Longueur d'onde / nm	τ_1 / ps	τ_2 / ps
570	5,21	655,29
686	5,10	765,30
780	4,92	487,69
800	4,73	517,08
Moyenne	4,99	606,34

Tableau 20: Constantes de temps (en ps) associées à la dynamique de désexcitation du NB-0C dans l'eau, déterminées en modélisant les données expérimentales par une somme de deux exponentielles convoluées par une gaussienne à longueur d'onde fixe

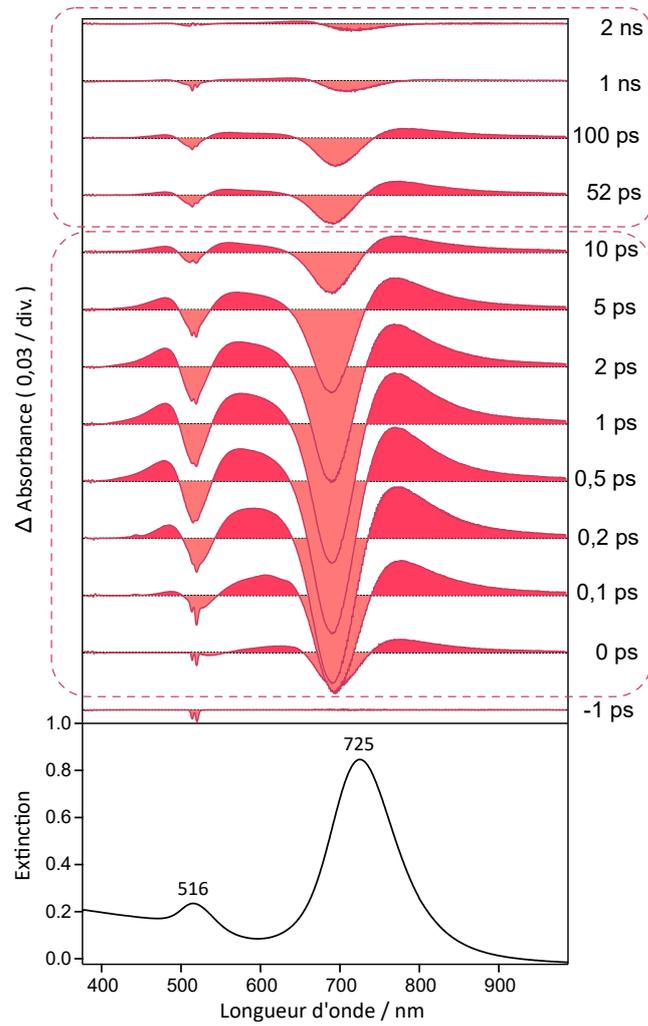


Figure 92: Spectres d'absorption transitoire résolue en temps associée à la désexcitation de NB-0C. Solvant : eau. Absorption transitoire : excitation à 620 nm, FWHM 140 fs. Partie basse : spectre d'extinction de NB-0C dans l'eau.

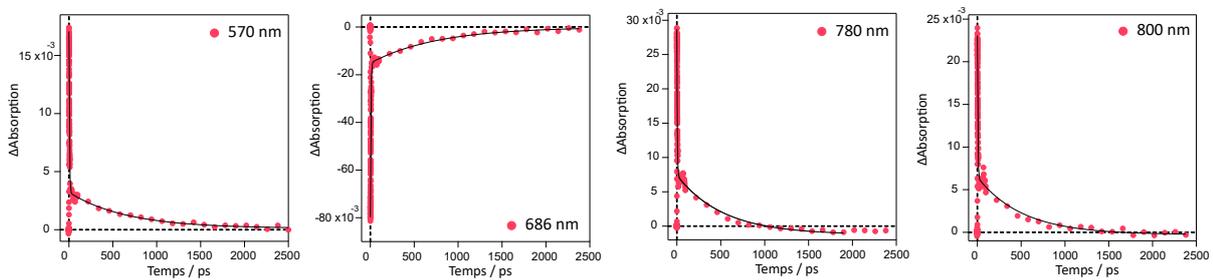


Figure 93: Profils temporels à 570 nm, 686 nm, 780 nm et 800 nm pour NB-0C dans l'eau

Enfin, maintenant que les références NB-0C et DAE seules sont acquises, nous excitons une solution de MH-DAE2 dans l'eau à 620 nm et enregistrons les spectres d'absorption entre 376 et 987 nm (Figure 94). Nous constatons l'apparition de deux bandes négatives centrées sur 524 et 695 nm jusque 0,5 ps, traduisant la dépopulation de l'état fondamental des NBs d'or et en accord avec le positionnement des résonances plasmons. Quant à celle centrée sur 780 nm, elle correspond à un signal Raman du solvant. Se rajoutent à ces bandes négatives des bandes positives : l'une d'elle apparaît à 600 nm vers 0,1 ps et disparaît peu après 0,5 ps, traduisant la population de l'état excité du DAE, et une autre apparaît au delà de 800 nm vers 0 ps et disparaît peu après 0,1 ps. Plus aucun signal n'est présent au delà de 52 ps. Pour comprendre la dynamique de désexcitation de MH-DAE2, nous modélisons les profils temporels des principales bandes (480, 520, 690, 830 et 880 nm) par un modèle à double exponentielles convoluées par une fonction gaussienne représentant la largeur de l'impulsion pompe (Figure 171 et 95). Plusieurs constantes de temps se dégagent (Tableau 21).

Tout d'abord, nous retrouvons à 830 et 880 nm la seconde constante de temps du DAE seul : une "moyenne" de 11,95 ps pour MH-DAE2 et 8,91 ps pour le DAE. En revanche, la première constante de temps est bien plus faible : 0,01 ps pour MH-DAE2 et 0,19 ps pour le DAE. **Il semblerait ainsi que la conversion interne $^1B \rightarrow ^2A$, la voie classique de désexcitation $^2A \rightarrow IC \rightarrow ^1A$ et la voie non radiative de désexcitation $^2A \rightarrow IC' \rightarrow ^1A$ soient exaltées dans le cas du matériau hybride.** La constante de 0,01 ps est sous la limite de résolution du montage expérimental, rendant difficile la comparaison des comportements du composé **2** et du MH-DAE2.

Ensuite, nous trouvons à 520 nm une première constante de temps similaire à celle du NB-0C : 4,14 ps pour MH-DAE2 et 4,99 ps pour NB-0C en solution (annexe page 211). Cela pourrait être cohérent puisque la résonance transverse λ_T centrée sur 516 nm coïncide avec cette longueur d'onde d'étude. Néanmoins, la seconde constante de temps est bien trop élevée, nous obligeant à considérer cette première constante de temps avec beaucoup de précautions.

Enfin, les deux autres longueurs d'onde d'étude 480 et 690 nm font intervenir la composante plasmonique et la composante organique DAE, rendant trop complexe l'interprétation des constantes de temps obtenues suite aux ajustements numériques (annexe page 211).

Longueur d'onde / nm	τ_1 / ps	τ_2 / ps
830	0,01	15,63
880	0,01	8,26
Moyenne	0,01	11,95

Tableau 21: Constantes de temps (en ps) associées à la dynamique de désexcitation de MH-DAE2 dans l'eau, déterminées en modélisant les données expérimentales par une somme de deux exponentielles convoluées par une gaussienne à longueur d'onde fixe

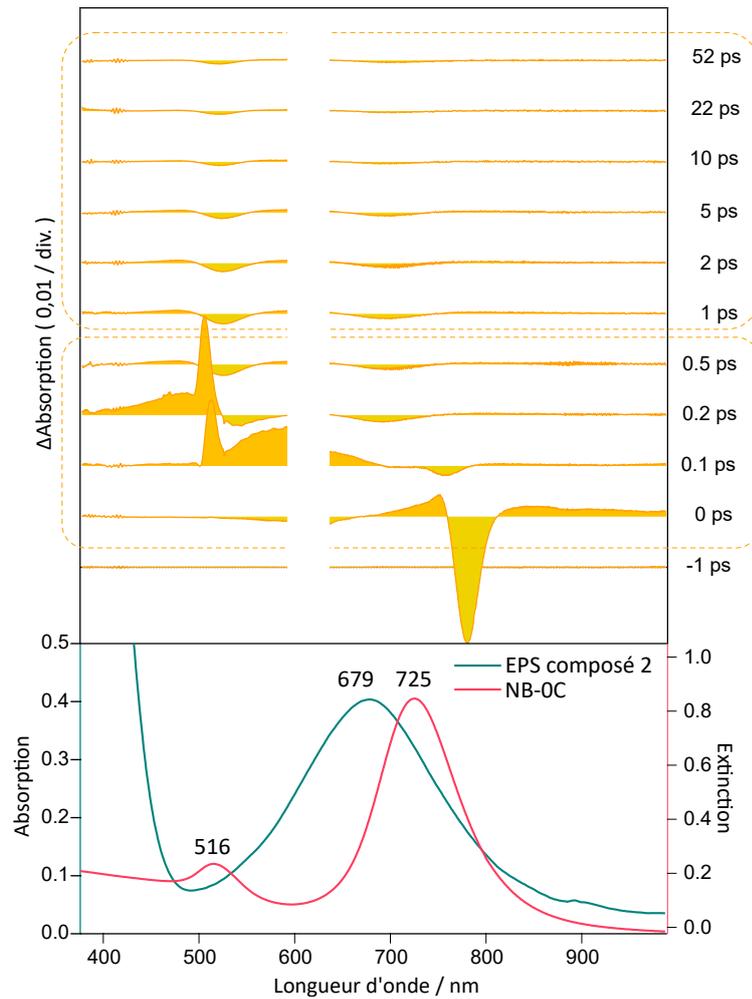


Figure 94: Spectres d'absorption transitoire résolue en temps associé à la cycloréversion du composé **2** au sein de MH-DAE2. Solvant : acétonitrile. Absorption transitoire : excitation à 620 nm, FWHM 140 fs. Pour plus de lisibilité, le signal du laser a été retiré. Partie basse : spectre d'extinction de NB-OC dans l'eau (rouge) et spectre d'absorption de l'EPS du composé **2** dans l'acétonitrile.

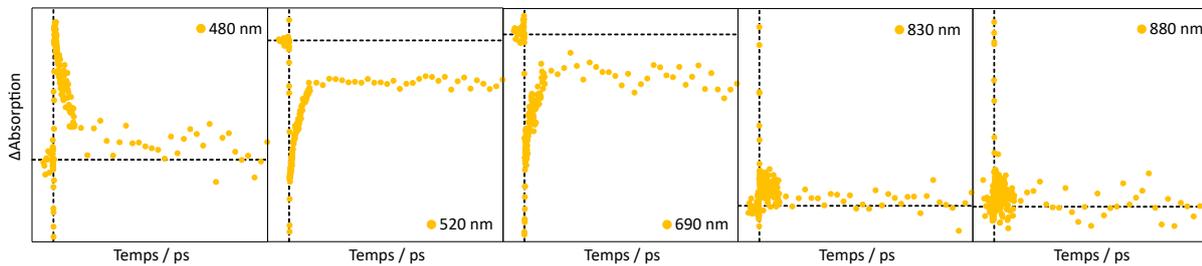


Figure 95: Agrandissement des profils temporels à 480 nm, 520 nm, 690 nm, 830 et 880 nm pour MH-DAE2 dans l'eau. Abscisse : de -10 à 100 ps. Ordonnées : voir Figure 171.

Nous suggérons ainsi un mécanisme de cycloréversion du composé **2** similaire tant en solution que lorsqu'il est impliqué au sein du matériau hybride MH-DAE2 (Figure 96) : la relaxation vibrationnelle au sein de l'état 1A (S_0) n'est pas impactée par la présence de la nanoparticule alors que la conversion interne $^1B \rightarrow ^2A$, la voie classique de désexcitation $^2A \rightarrow IC \rightarrow ^1A$ et la voie non radiative de désexcitation $^2A \rightarrow IC' \rightarrow ^1A$ sont exaltées.

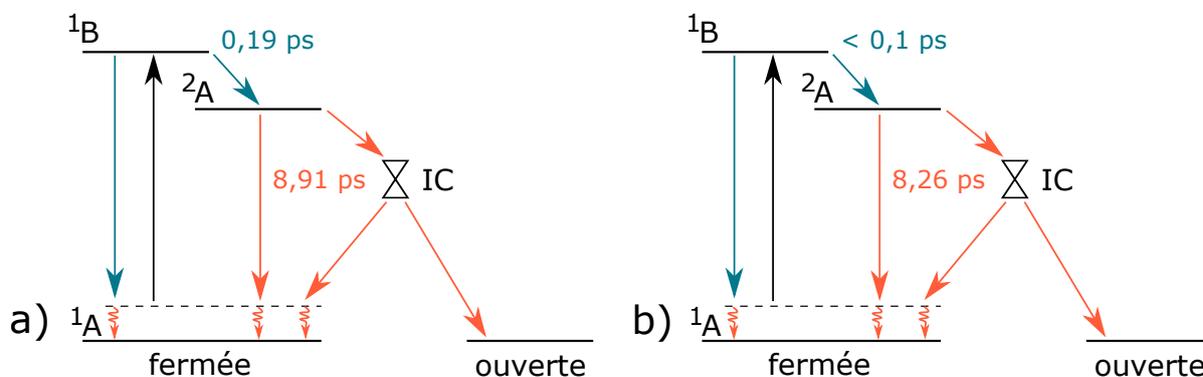


Figure 96: Mécanisme hypothétique décrivant la dynamique d'ouverture du cycle du composé **2 a)** seul en solution (acétonitrile) ou **b)** impliqué au sein du matériau hybride MH-DAE2 (eau), sous excitation à 620 nm. 1B et 2A : états excités. IC et IC' : intersections coniques. $^1A(S_0)$: état fondamental.

- ✔ Caractérisation par absorption transitoire des briques élémentaires du matériau hybride :
 - composé **2** : $\tau_1 = 0,19$ ps, associée à la conversion interne $^1B \rightarrow ^2A$ et à la voie non radiative de désexcitation $^2A \rightarrow IC' \rightarrow ^1A$, et $\tau_2 = 8,91$ ps, associée à la voie classique de désexcitation $^2A \rightarrow IC \rightarrow ^1A$ et à la relaxation vibrationnelle au sein de l'état 1A (S_0), en cohérence avec les résultats décrits dans le chapitre 2 obtenu avec un autre montage expérimental ;
 - NB-OC : $\tau_1 = 4,99$ ps, traduisant une désexcitation par transfert énergétique au sein de la NP, et $\tau_2 = 606,34$ ps, rendant compte d'une désexcitation par transfert thermique avec le solvant.
- ✔ Caractérisation par absorption transitoire du matériau hybride : signaux liés aux deux briques élémentaires. Expression majoritaire de NB-OC autour de 520 nm et expression majoritaire du DAE au delà de 800 nm, permettant de comparer les constantes de temps à celles des briques élémentaires.
- ✔ Exaltation de la conversion interne $^1B \rightarrow ^2A$ et de la voie non radiative de désexcitation $^2A \rightarrow IC' \rightarrow ^1A$ du DAE lorsqu'il est au sein du matériau hybride (τ_1 inférieur à la limite de résolution du montage expérimental)

3.6 Conclusion et perspectives

Ce chapitre porte sur la synthèse et l'étude d'un nouveau MH à composantes plasmonique (NB d'or) et organique (DAE), liées par une couche de polyélectrolyte de 2 nm d'épaisseur.

Nous présentons tout d'abord des caractérisations de synthèses de NBs d'or (résonances plasmons et microscopie électronique) ainsi qu'une nouvelle méthode de détermination de leurs dimensions (largeur et longueur) s'appuyant sur l'intelligence artificielle et l'apprentissage automatique. Puis nous illustrons une technique de fonctionnalisation couche par couche de NBs d'or par des polyélectrolytes. Les adsorptions des couches de PSS (charge négative) et de PDADMAC (charge positive) mènent à des dépôts successifs de couches de 2 nm d'épaisseur, engendrant un décalage vers les hautes longueurs d'onde des résonances plasmons.

Nous décrivons ensuite la synthèse d'un nouveau MH à composantes plasmonique (NB d'or) et or-

ganique (DAE), fondée sur le même principe que le dépôt couche par couche de polyélectrolytes. En effet, les DAEs utilisés sont mono-chargé (composé **2**) ou bi-chargé (composé **3**), et ont été étudiés dans le chapitre précédent page 53. La surface des NBs d'or étant positive, la réalisation d'une couche de PSS permet l'adsorption par interaction électrostatique des DAEs (entre 10 000 et 100 000 molécules par NB). Le polyélectrolyte a un double rôle de liant et d'espaceur, pour éviter le blocage de la réaction photochrome pouvant se produire lors des greffes de DAEs directes sur la surface de NPs. La caractérisation des MHs se fait par zétamétrie (augmentation de la charge de surface suite à l'adsorption des DAEs) et par spectroscopie UV-visible. Cette dernière technique illustre la photocyclisation sous irradiation UV et la cycloréversion sous irradiation visible des DAEs au sein du MH par apparition puis disparition des bandes d'absorption associées à la FF du DAE utilisé. Les cycles d'irradiation peuvent être réitérés immédiatement ou après plus de dix heures de repos. Maximiser le recouvrement entre les bandes d'absorptions du DAE et les résonances plasmons du NB permet de maximiser le signal lié au DAE au sein du MH. S'ajoute à cela un décalage vers les hautes longueurs d'onde des résonances plasmons engendré par la présence des DAEs sur la surface des NBs d'or.

De premiers essais de caractérisation de la cinétique de la réaction photochrome ne montrent aucune modification de la cinétique de photocyclisation des DAEs adsorbés sur NB d'or (MH-DAE3). En revanche, la cinétique de cycloréversion est plus lente, à la fois par retour thermique et sous irradiation visible. Nous l'expliquons par une gêne stérique du polyélectrolyte sur les DAEs. Afin de mieux comprendre les processus mis en jeu, nous étudions la cycloréversion de MH-DAE2 par absorption transitoire, sur un montage expérimental légèrement différent de celui utilisé dans le cadre du chapitre 2. Les briques élémentaire du MH sont caractérisées. Nous déterminons deux constantes de temps pour le composé **2** (0,19 et 8,91 ps), que nous associons à la conversion interne $^1B \rightarrow ^2A$ ainsi qu'à la voie non radiative de désexcitation $^2A \rightarrow IC' \rightarrow ^1A$ pour la première, et à la voie classique de désexcitation $^2A \rightarrow IC \rightarrow ^1A$ ainsi qu'à la relaxation vibrationnelle au sein de l'état 1A (S_0) pour la seconde. Ces attributions sont en cohérence avec les résultats décrits dans le chapitre 2 à la page 67 obtenu avec un autre montage expérimental. Nous déterminons deux constantes de temps (4,99 et 606,34 ps) pour le NB d'or, que nous associons à une désexcitation par transfert énergétique au sein de la NP pour la première et à une désexcitation par transfert thermique avec le solvant pour la seconde. L'étude du MH est plus complexe : les signaux caractéristiques des briques élémentaires plasmoniques et organiques sont toujours présents mais s'interpénètrent sur de nombreuses gammes de longueurs d'onde. L'expression majoritaire du DAE au delà de 800 nm permet cependant de déterminer deux constantes de temps principalement attribuables au DAE, traduisant un exaltation de la conversion interne $^1B \rightarrow ^2A$ et de la voie non radiative de désexcitation $^2A \rightarrow IC' \rightarrow ^1A$ du DAE au sein du matériau hybride.

Ces résultats préliminaires ouvrent la voie à un nouveau type de matériau hybride reposant sur les interactions électrostatiques. Les premiers de ces travaux consistent en l'optimisation du nombre de molécules en surface et du signal d'absorption du MH au niveau des bandes d'absorption caractéristiques du DAE greffé. L'effet de la nature du DAE est tout particulièrement à élucider pour mieux comprendre les interactions stéréochimiques entre les composantes plasmoniques et organiques. Les principales difficultés rencontrées sont liées à la complexité du système (NB d'or, polyélectrolyte et DAE en FO et FF), d'autant plus lorsque le DAE est de type T. Une meilleure maîtrise de la synthèse du MH permettrait de mieux caractériser la cinétique de la réaction photochrome et les processus de désexcitation mis en jeu au sein de ces systèmes. Il serait également intéressant d'étudier l'effet de la distance entre le DAE et la NP dans de tels systèmes en réalisant trois couches de polyélectrolytes (négatif - positif - négatif) et de synthétiser des MHs à partir de DAEs négatifs (ce qui nécessiterait deux couches de polyélectrolyte, négatif - positif). Des calculs impliquant DAE et clusters d'atomes d'or pourraient également renforcer les études futures. [194–196]

Chapitre 4

Organisation de nanobâtonnets d'or sur surface

Sommaire

4.1	Dépôts de nanobâtonnets d'or sur surfaces non modifiées	120
4.2	Dépôts de nanobâtonnets d'or sur surfaces modifiées : boîtes lithographiées	123
4.2.1	Principe	123
4.2.2	Boîtes de dimensions de l'ordre de celles du nanobâtonnet	124
4.2.3	Boîtes de dimensions supérieures à celles du nanobâtonnet	125
4.3	Dépôts de nanobâtonnets d'or sur surfaces modifiées : bandes hydrophiles et hydrophobes	128
4.3.1	Principe	128
4.3.2	Évaporation d'une goutte de solution	130
4.3.2.1	Études préliminaires	130
4.3.2.2	Maximisation de l'interaction entre nanobâtonnets d'or et surface	132
4.3.2.3	Maximisation du nombre de nanobâtonnets d'or déposés	133
4.3.3	Optimisation de la vitesse d'évaporation	135
4.4	Conclusion et perspectives	139

Les travaux portant sur l'organisation de NPs métalliques sur surfaces sont nombreux et variés comme décrit en introduction page 37. Les approches principales sont :

- fonctionnalisation des NPs (thiols, polystyrène, ADN) ;
- ajustement de la composition du solvant (concentration en surfactant, rajout d'ions) ;
- fonctionnalisation de la surface (thiols, polélectrolytes, SAMs à contraste chimique) ;
- structuration de la surface (couche polymère sélectivement creusée ou plissée, résines photosensibles) ;
- contrainte sur les NPs par incorporation au sein d'une matrice support (films polymères, électrofilage, cristaux liquides).

Deux paramètres principaux importants pour l'organisation des NPs ressortent de ces études : l'affinité des NPs métalliques avec la surface et l'orientation de leur dépôt.

Dans le cadre de ce chapitre, nous souhaitons développer une méthode simple et rapide permettant de contrôler le dépôt de NBs d'or (position et orientation des NPs, distance interparticules, densité du dépôt, caractère monocouche...) et d'obtenir des assemblages de NBs de taille étendue (cm^2). Nous explorons :

- des méthodes simples de dépôt pour obtenir des NBs répartis de manière non homogène et non maîtrisée sur wafer de silicium afin d'avoir un échantillon de référence pour décrire le comporte-

ment électromagnétique d'un NB isolé ou en dimère / trimère (chapitre suivant page 141), brique élémentaire d'assemblages plus étendus (section 4.1) ;

- l'utilisation de résine photosensible positive pour la réalisation de boîtes lithographiées permettant l'assemblage de NBs (section 4.2) ;
- la modification de monocouche auto-assemblée par lithographie optique pour la réalisation de lignes hydrophiles et hydrophobes permettant l'assemblage de NBs (section 4.3).

Nous portons une attention toute particulière à la sélectivité du dépôt des NBs d'or, c'est-à-dire à leur dépôt exclusivement sur les zones de la surface désirées, au caractère mono-couche de ce dernier et à l'organisation relative des NPs entre elles (assemblages côte-côte ou tête-à-tête).

4.1 Dépôts de nanobâtonnets d'or sur surfaces non modifiées

Comme mentionné précédemment, l'objectif de cette section est l'obtention de NBs répartis de manière non homogène et non orientée sur wafer de silicium. Cette surface est choisie pour sa faible rugosité de surface, facilitant l'organisation des NPs. Des méthodes basiques de dépôt sont envisagées : évaporation de goutte sur surface posée à l'horizontale, immersion de la surface ou dip-coating²⁵ (Figure 97).

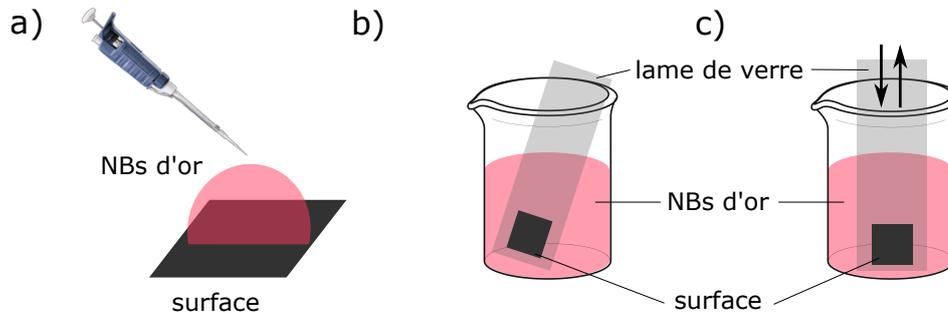


Figure 97: Schémas explicatifs des méthodes **a)** d'évaporation de goutte, **b)** d'immersion de surface et **c)** de dip-coating.

Les premiers tests effectués consistent en l'**évaporation d'une goutte de 20 μ L de nanobâtonnets d'or libres de tout surfactant NB-0C** (grâce à une centrifugation réalisée au préalable). Cette méthode permet d'obtenir des amas ellipsoïdaux de particules et à caractère monocouche (Figure 98). Ces amas sont intéressants pour caractériser l'échantillon (mesure de largeur et de longueur moyennes) mais ne conviennent pas dans le cadre d'une étude des propriétés photophysiques de NPs individuelles ou de dimère / trimère de NPs puisque celles-ci sont trop nombreuses au sein de l'agrégat.

25. terme communément utilisé au sein de la communauté pour parler de la méthode de trempage

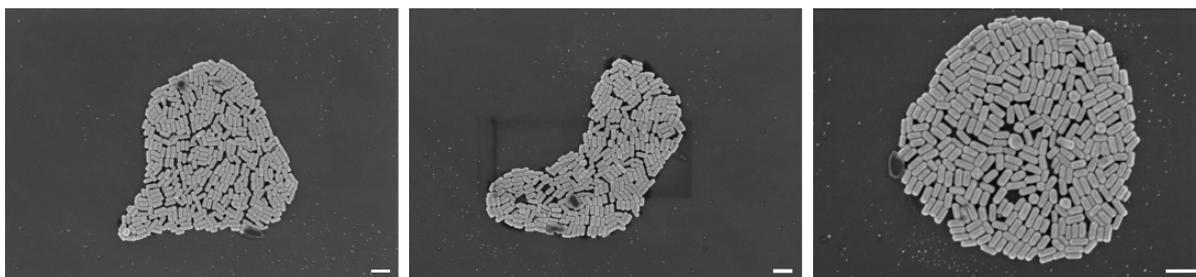


Figure 98: Images de microscopie électronique à balayage (MEB) de NBs d'or sur wafer de silicium ($RA = 2,5$). Dépôt réalisé par évaporation d'une goutte de 20 μL de solution de NB-0C. Barre d'échelle : 200 nm.

Différents tests permettent de se diriger vers l'**utilisation de NBs fonctionnalisés par une couche de polyélectrolyte NB-1C**²⁶ afin d'utiliser la répulsion ayant lieu entre les NPs pour limiter la formation de gros amas. À l'exception d'amas totalement informes, présentant encore du polyélectrolyte malgré une étape de nettoyage par plasma de dioxygène, c'est un succès : de nombreux NBs d'or isolés ou accolés en agrégats de faible taille (2 - 5 particules) se trouvent sur toute la surface, avec des géométries très variées notamment pour les dimères (Figure 99). Afin d'optimiser encore un peu plus ce type de dépôt, une **immersion du wafer de silicium dans la solution de NB-1C jusqu'à évaporation totale** est essayée et se trouve être tout à fait adaptée (Figure 100). On retrouve en effet sur la surface le même type d'objets recherchés, cette fois plus espacés et non pollués par la présence de gros amas informes qui pourraient parasiter une étude optique future de par leur signal bien plus intense que celui des objets d'intérêt. Des tests sont également réalisés par **dip coating** mais ne permettent d'obtenir qu'une très faible densité de dépôt de NPs. De telles surfaces (Figure 100) permettent ainsi d'avoir une **répartition aléatoire de NBs d'or isolés ou sous forme petits agrégats (dimère, trimère, ...)** nécessaire pour la caractérisation photophysique d'objets isolés (voir chapitre 5 page 141).

26. pour rappel, le polyélectrolyte poly-4-styrenosulfate de sodium (PSS) peut s'adsorber sur la surface du NBs d'or car chargé négativement

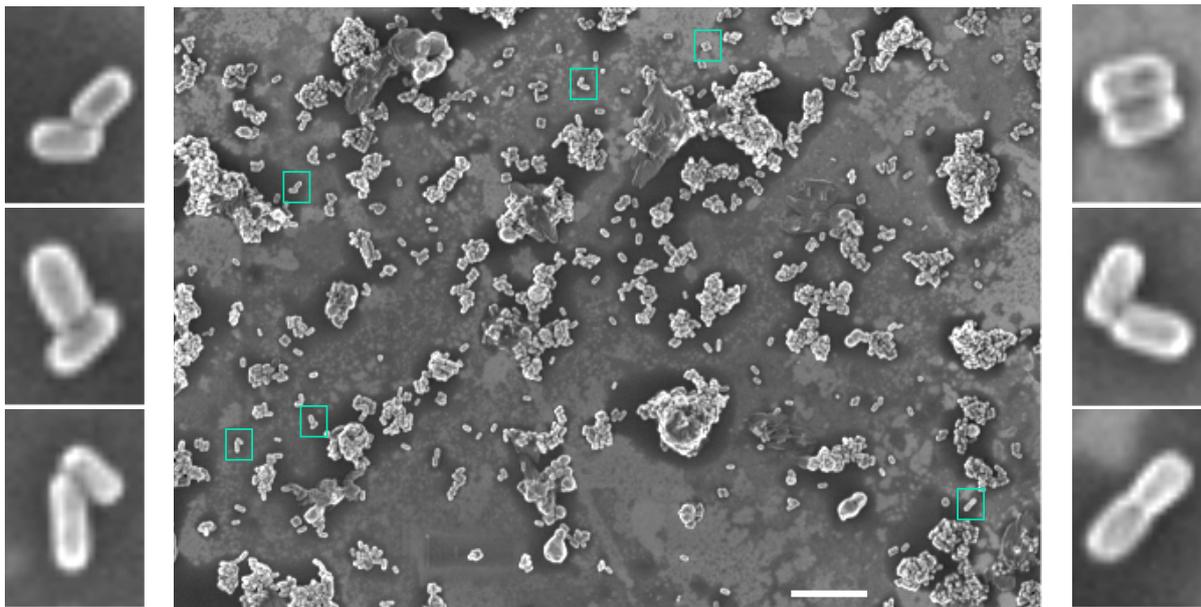


Figure 99: Images MEB de NBs d'or sur wafer de silicium ($RA = 2,5$). Dépôt réalisé par évaporation d'une goutte de $20 \mu\text{L}$ de solution de NB-1C. Barre d'échelle : $1 \mu\text{m}$.

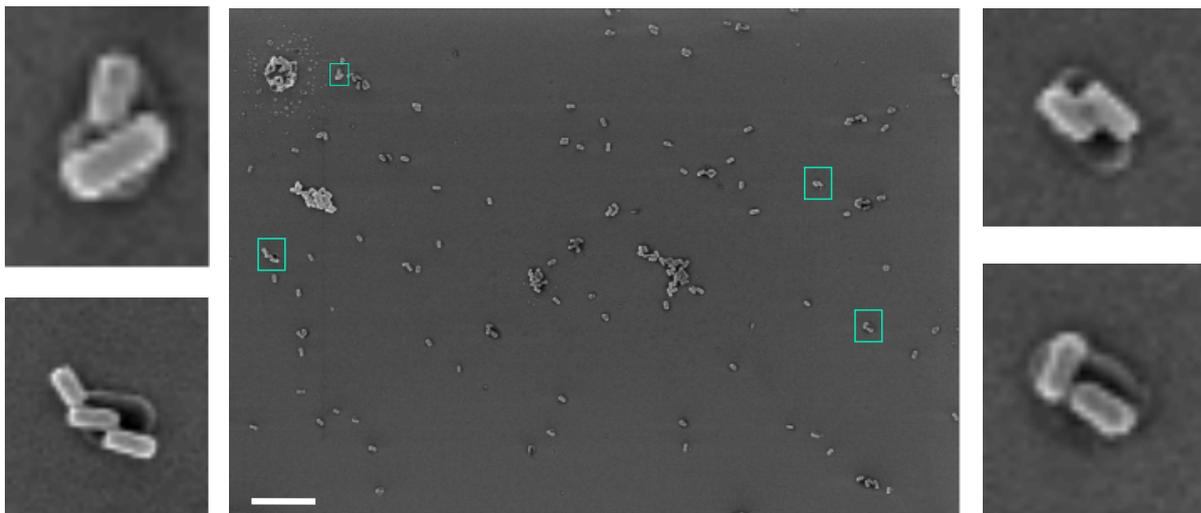


Figure 100: Images MEB de NBs d'or sur wafer de silicium ($RA = 2,5$). Dépôt réalisé par immersion de la surface dans une solution de NB-1C. Barre d'échelle : $1 \mu\text{m}$.

- ✔ Réalisation simple de surfaces présentant des NBs d'or isolés ou sous forme de petits agrégats (dimère, trimère, ...) sur wafer de silicium pour une étude des propriétés photophysiques de tels objets (voir chapitre suivant page 141), briques élémentaires d'assemblages de NPs

Méthode : utilisation de NBs d'or fonctionnalisés par une couche de polyélectrolyte NB-1C et dépôt par évaporation d'une goutte de solution sur la surface ou par immersion de la surface dans cette même solution

- ✘ Pas de maîtrise de l'orientation relative des NPs entre elles

4.2 Dépôts de nanobâtonnets d'or sur surfaces modifiées : boîtes lithographiées

i Cette partie s'inscrit dans une collaboration avec le Pr. Nordin Felidj (ITODYS, Paris, France).

4.2.1 Principe

Afin de réaliser des assemblages multi-dimensionnels de NBs, l'**utilisation de résine photosensible positive pour la réalisation de boîtes lithographiées** est explorée. Nous souhaitons obtenir une sélectivité du dépôt à travers la structuration de surface et la fonctionnalisation du fond des boîtes lithographiées, permettant alors simplement de jouer sur leurs paramètres (longueur et largeur) afin d'engendrer une organisation entre les NPs. L'objectif est la réalisation d'une monocouche de NBs d'or en configuration côte-à-côte selon la largeur de la boîte et tête-à-tête selon sa longueur.

Suite à la réalisation de **boîtes lithographiées de 100 nm de profondeur sur couche d'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO)** à l'ITODYS²⁷ (Figure 101), ont lieu : une étape d'activation chimique avec un mélange eau H_2O , peroxyde d'hydrogène H_2O_2 , ammoniacque NH_3 pour enrichir la surface en groupes hydroxy OH ; une étape de silanisation avec du (3-aminopropyl)triéthoxysilane (APTMS) pour que la surface ait une meilleure affinité avec les NBs ; une étape de mise en contact d'une solution de NB-OC pour greffer les particules sur la surface (dans les boîtes et sur la surface de PMMA) ; une étape finale de révélation pour retirer la couche de PMMA et les NBs présents sur elle. Ces étapes sont détaillées page 176. L'objectif est d'avoir un dépôt de NBs d'or sous forme de monocouche organisée au sein des boîtes lithographiées et non ailleurs, dépôt que nous qualifions de sélectif.

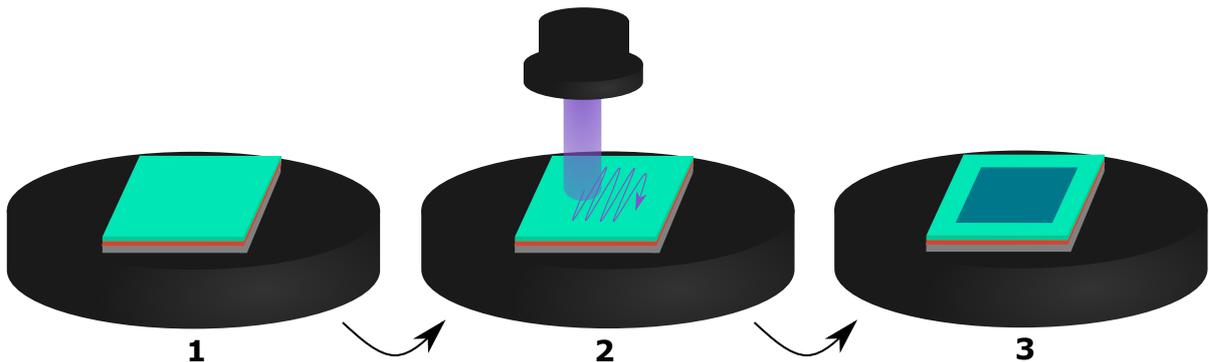


Figure 101: Méthode de dépôt développée dans la section 4.2 : utilisation de résine photosensible positive pour la réalisation de boîtes lithographiées. Une couche d'APTMS (orange) est déposée sur ITO (gris clair) puis fonctionnalisée par une matrice de PMMA (vert) avant irradiation laser. Cet ensemble est irradié par un faisceau d'électrons (20 kV , $300 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$). Les zones irradiées de la matrice polymère sont ensuite retirées lors d'une étape de révélation, engendrant la formation de trous délimités par le passage du faisceau d'électrons dits "boîtes lithographiées" (bleu).

Afin de vérifier que l'étape finale de révélation ne retire pas également les NBs adsorbés au fond des boîtes, nous immergeons une surface d'ITO simplement fonctionnalisée par de l'APTMS et des NB-OC dans de l'acétone chauffée à 50°C pendant 45 minutes (Figure 102). Les spectres d'extinction sont similaires, le très léger décalage spectral vers les basses longueurs d'onde au niveau de la bande de couplage entre NBs d'or (de 492 à 493 nm) pouvant être expliqué par un réarrangement mineur entre NPs sur la surface.

²⁷. Travail effectué par la Dr. Sarra Gam Derouich, responsable de la plateforme de microscopie électronique à balayage et lithographie

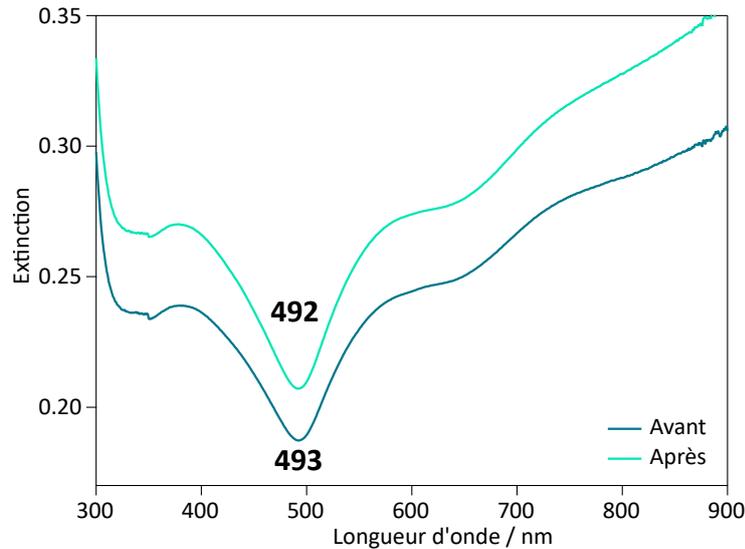


Figure 102: Effet de l'immersion dans de l'acétone à 50 ° C pendant 45 minutes d'une surface d'ITO fonctionnalisée par APTMS et NB-0C (AR = 2,6). Spectres d'extinction avant (bleu) et après (vert) immersion.

4.2.2 Boîtes de dimensions de l'ordre de celles du nanobâtonnet

Les premières boîtes lithographiées sont réalisées avec des dimensions proches de celles des NBs d'or utilisés²⁸ (Figure 103) afin de contraindre au maximum les NPs et favoriser leur orientation. Les boîtes sont réparties en deux groupes :

- des boîtes pouvant accueillir des NBs côte-côte (ligne A : $60 < L < 110$ nm et $80 < \Xi < 120$ nm) ;
- des boîtes pouvant accueillir des NBs tête-à-tête (ligne S : $250 < L < 300$ nm et $60 < \Xi < 80$ nm).

Nous déposons des NBs d'or par évaporation d'une goutte de solution de NB-0C sur la surface afin de laisser le temps aux NPs de se déposer selon une orientation préférentielle dictée par l'interaction entre la NP et la surface et par la dimensions des boîtes. Le résultat est inattendu : les NPs sont présentes sur toute la surface, de manière non ordonnée, à la fois isolées ou en agrégats de faible taille (Figure 104). Au delà de dimères et trimères, des chaînes de NBs d'or sont présentes. Cela semble prometteur pour la réalisation d'assemblages 1D mais n'induit cependant **pas de sélectivité du dépôt**.

28. $L = 82$ nm, $\varnothing = 31$ nm, RA = 2,6

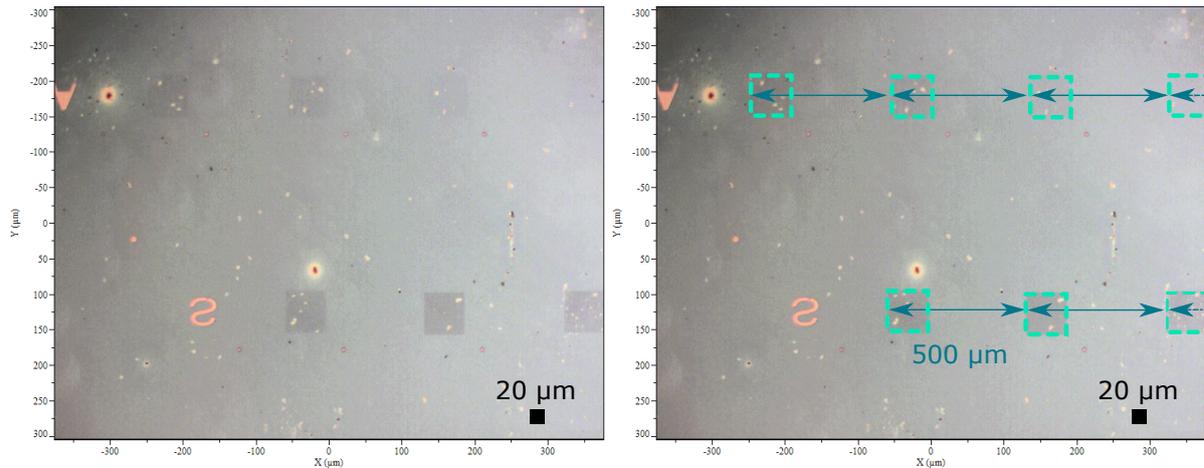


Figure 103: Image par agrandissement optique des boîtes lithographiées sur ITO, espacées de 500 μm . Sur la ligne A : 60*80, 70*90, 80*100, 90*110 et 110*120 (unité : nm). Sur la ligne S : 250*60, 280*70, 290*75 et 300*80 (unité : nm). Afin de mieux visualiser les boîtes lithographiées, l'image de droite (duplicata de l'image de gauche) présente des pointillés verts entourant celles-ci.

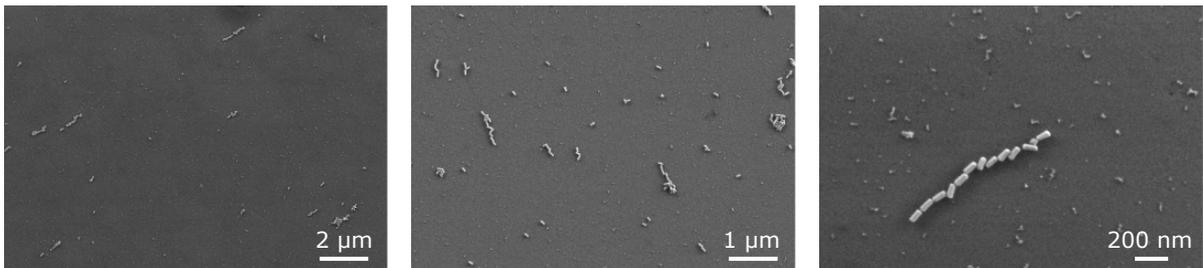


Figure 104: Images de microscopie électronique à balayage de dépôts de NBs d'or ($AR = 2,6$) sur ITO présentant les boîtes lithographiées décrites en figure 103, par évaporation d'une goutte de NB-0C.

4.2.3 Boîtes de dimensions supérieures à celles du nanobâtonnet

La sélectivité du dépôt étant la priorité, nous décidons d'utiliser des surfaces présentant des boîtes lithographiées bien plus grandes :

- certaines avec des boîtes de 25 μm de côté, dites "grandes boîtes" ;
- d'autres avec des boîtes de 0.25, 0.5, 1, 2 et 2.5 μm de côté, dites "petites boîtes".

Après quelques tentatives, la méthode du **dépôt par évaporation d'une goutte de solution de NBs d'or NB-0C** sur la surface est abandonnée, la densité de particules présentes à la surface étant beaucoup trop importante (Figure 105.a).

Afin de drastiquement diminuer la densité de NBs d'or présents sur la surface, la méthode de **l'immersion des surfaces dans la solution de NB-0C pendant 24 - 48h** est utilisée. Cette méthode de dépôt repose quasi-essentiellement sur l'affinité entre les NPs et la surface puisque l'immersion totale de l'échantillon supprime la contrainte liée à l'évaporation du solvant.

Quelle que soit la dimension des boîtes utilisées, la présence de NPs sur toute la surface est encore constatée, même si cette fois leur densité est bien moindre. Sont notamment observés des assemblages de formes variées, à caractère multicouche, s'étalant parfois en un surprenant motif de chapelets interconnectés (Figure 105.b). La sélectivité du dépôt n'est donc toujours pas obtenue.

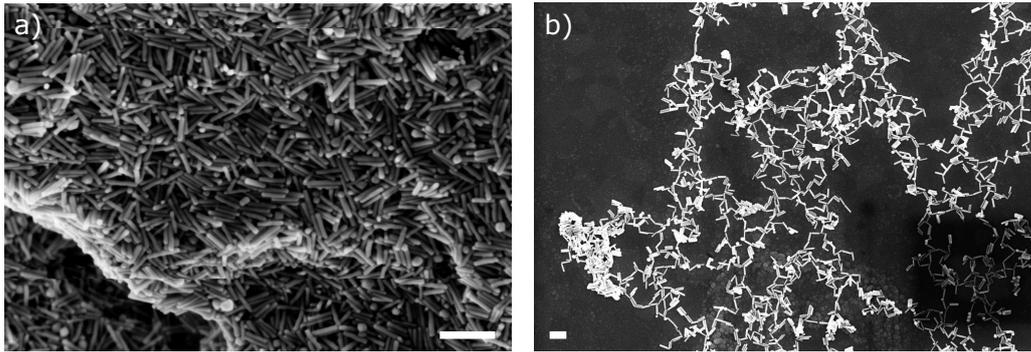


Figure 105: Images de microscopie électronique à balayage de dépôts de nanobâtonnets d'or ($RA = 2,6$) sur ITO présentant les boîtes lithographiées décrites en figure 103, **a**) par évaporation d'une goutte de NB-0C et **b**) par immersion de la surface dans une solution de NB-0C. Barre d'échelle : 200 nm.

En revanche, les assemblages de NBs d'or au sein des boîtes lithographiées se retrouvent enfin. Dans le cas des grandes boîtes ($25 \mu\text{m}$ de côté), ils sont facilement identifiables de par leur fort taux de couverture de la surface de la boîte, engendrant un contour fortement anguleux de l'amas (Figure 106), non constaté dans le cas de dépôts sur surface non fonctionnalisée de NBs d'or (Figure 98). Dans le cas des petites boîtes (0.25 à $2.5 \mu\text{m}$ de côté), l'identification est un peu plus complexe de par leur taille plus faible et un taux de couverture de leur surface moindre, engendrant des contours moins bien définis des assemblages (Figure 107).

Malgré ces avancées encourageantes, de gros inconvénients sont présents : **le dépôt au sein des boîtes n'est pas homogène, présente un caractère multicouche et de nombreux amas de NBs non désirés polluent la surface**, dans des endroits qui étaient pourtant recouverts de matrice de PMMA, censée les emmener avec elle lors de l'étape de révélation.

Cette voie n'est pas poursuivie puisque **de trop nombreux paramètres sont encore à ajuster, rien que pour résoudre le problème de sélectivité**. Nous sommes donc bien loin de l'objectif principal de ce chapitre, à savoir une organisation de NPs au sein d'assemblages multi-dimensionnels à grande échelle.

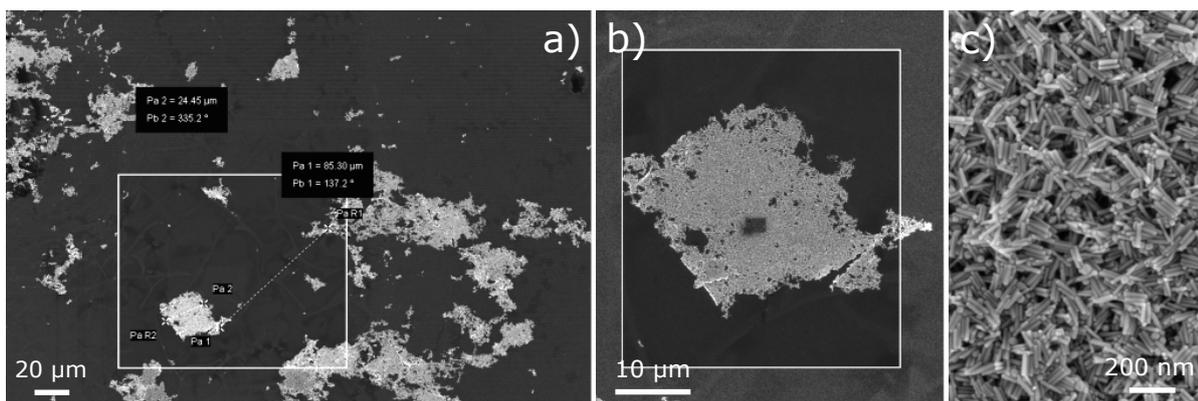


Figure 106: **a**) Image de microscopie électronique à balayage de dépôts de NBs d'or ($RA = 2,6$) sur ITO présentant les boîtes lithographiées décrites en figure 103, par immersion de la surface dans une solution de NB-0C. **b-c**) Agrandissements sur la population d'une boîte lithographique de $25 \mu\text{m}$ de côté.

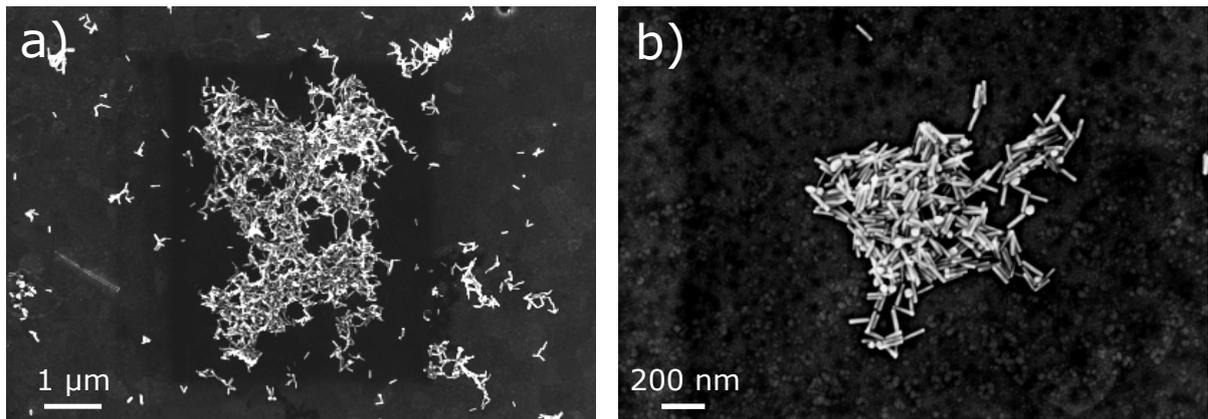


Figure 107: Images de microscopie électronique à balayage de dépôts de NBs d'or (RA = 2,6) sur ITO présentant les boîtes lithographiées décrites en figure 103, par immersion de la surface dans une solution de NB-0C. Population de boîtes lithographiées de **a)** 2,5 µm et **b)** 0,5 µm de côté.

- ✔ Assemblage 3D de NBs d'or dans des boîtes lithographiées de dimensions supérieures à celles des NPs utilisées (25 µm de côté et de 0.25 à 2.5 µm de côté) sur ITO

Méthode : immersion de la surface d'ITO, présentant les boîtes lithographiées activées chimiquement et fonctionnalisées par APTMS, dans une solution de NB-0C

- ✘ Non sélectivité du dépôt de NBs au sein de boîtes lithographiées de dimensions de l'ordre de celles des NBs utilisés
- ✘ Non sélectivité du dépôt de NBs d'or dans les boîtes lithographiées des boîtes lithographiées de dimensions supérieures à celles des NPs utilisées, avec la présence de nombreux amas de NPs sur toute la surface
- ✘ Non organisation des NBs d'or au sein des assemblages réalisés dans les boîtes lithographiées

Perspective : changement de technique de dépôt de NPs

4.3 Dépôts de nanobâtonnets d'or sur surfaces modifiées : bandes hydrophiles et hydrophobes

❗ Cette partie s'inscrit dans une collaboration avec le Dr. Olivier Soppera (IS2M, Mulhouse, France).

4.3.1 Principe

Jusqu' alors dans ces travaux, le plus gros problème rencontré dans le dépôt organisé de NBs d'or sur surface est la sélectivité. Afin de résoudre cela, la **modification de monocouche auto-assemblée (SAM) par lithographie optique** pour la réalisation de lignes hydrophiles et hydrophobes est explorée. Nous espérons drastiquement améliorer la sélectivité du dépôt en jouant cette fois sur la fonctionnalisation chimique de la surface et non sur sa structuration, mais aussi organiser²⁹ les NPs en les contraignant dans des zones allongées et étroites.

Nous réalisons des **monocouches auto-assemblées (SAMs) d'hexadécyltrichlorosilane (HTS) hydrophobes sur wafer de silicium** dont nous changeons sélectivement les propriétés grâce à la lithographie optique (Figure 108). Plus précisément, la surface est recouverte d'un masque binaire, constitué d'une lame de silice fondue et d'un réseau de chrome (600 lignes / mm, période = 1.66 μm), puis irradiée par un laser UV profond ($\lambda = 193 \text{ nm}$). La dose et le temps d'exposition (moins de 5 minutes) varient en fonction de l'expérience. Alors que les parties de la SAM recouvertes par les zones opaques du masque voient leur caractère hydrophobe inchangé, celles alignées sur les zones transparentes du masque sont soumises à l'irradiation UV et deviennent hydrophiles. Les surfaces ainsi traitées offrent maintenant une **alternance de zones hydrophiles et hydrophobes**, de largeur moyenne $\square = 850 \text{ nm}$ (Figure 109.a).

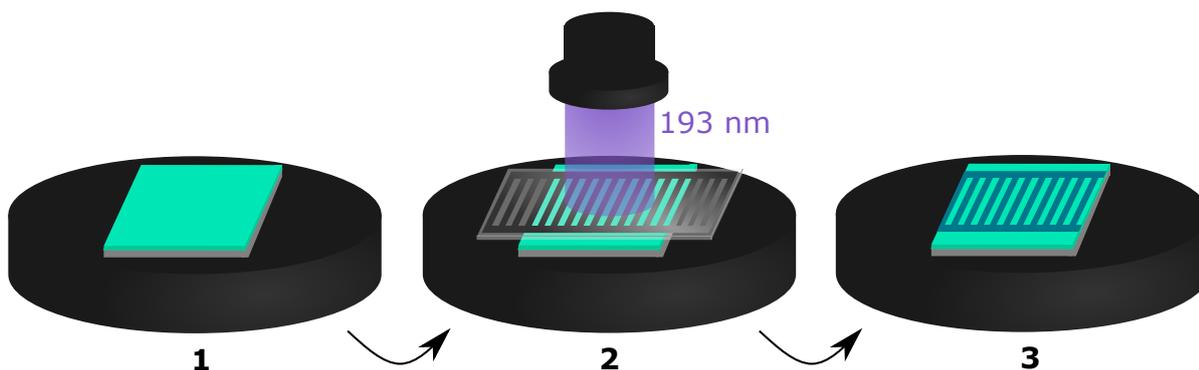


Figure 108: Méthode de dépôt développée dans la section 4.3 : modification de monocouche auto-assemblée par lithographie optique. Une SAM d'HTS hydrophobe (vert) sur wafer de silicium (gris clair) est irradiée par un faisceau excimer ($\lambda = 193 \text{ nm}$), et reçoit une dose finale de 40 J.cm^{-2} . Un masque binaire constitué d'une lame de silice fondue et d'un réseau de chrome (600 lignes / mm, période = 1.66 μm) est inséré entre l'échantillon et la source d'irradiation afin de permettre la création d'un contraste chimique. Les zones de la SAM non irradiées restent hydrophobes tandis que celles irradiées deviennent hydrophiles (bleu).

29. alignements côte-à-côte et tête-à-tête

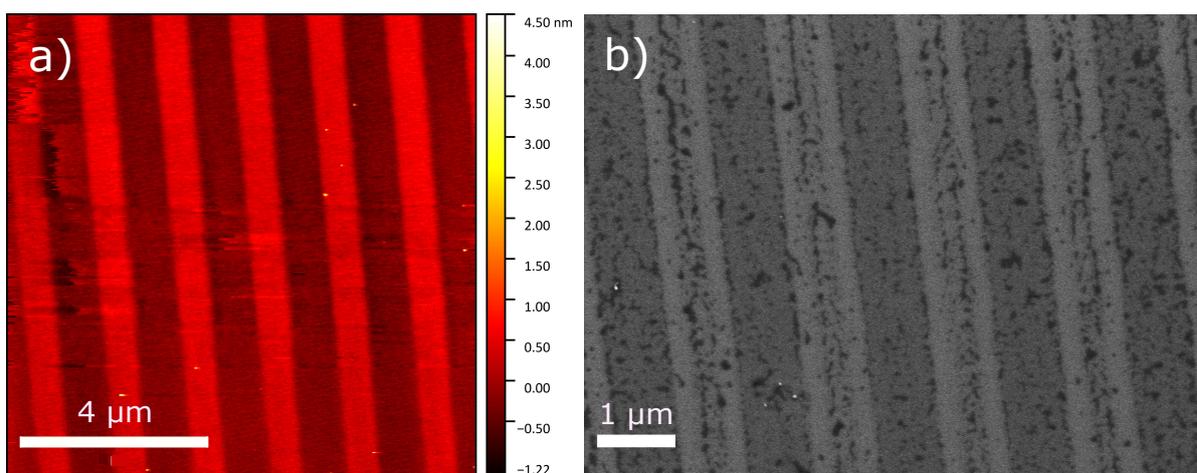


Figure 109: **a)** Image de microscopie à force atomique (mode tapping) d'une surface résultant du traitement UV. Rouge clair : lignes hydrophobes de largeur 750 nm. Rouge foncé : lignes hydrophiles, de largeur 850 nm. **b)** Image de microscopie électronique à balayage d'une surface résultant du traitement UV, mise au contact d'une solution de polyélectrolyte PSS par immersion.

Les premiers essais de mise en contact de NBs d'or NB-0C avec une telle surface, quelle que soit la méthode de dépôt, sont des échecs. Trop peu de particules sont présentes à la surface. Nous réalisons alors qu'un objet chargé a en principe plus d'affinité avec les lignes hydrophiles de la surface³⁰ et décidons de réitérer les essais en fonctionnalisant les NBs d'or par une couche de polyélectrolyte puis en déposant une goutte de solution de NB-1C sur la surface chauffée à 50 ° C. Le résultat est immédiatement satisfaisant : **le PSS s'adsorbe très préférentiellement sur les zones hydrophiles** (Figures 109.b), au point de réaliser des rouleaux ayant incrusté le motif de la surface (annexe page 213), **et induit la sélectivité du dépôt des particules qu'il recouvre** (Figure 110).

Ainsi, en combinant fonctionnalisation des NPs et fonctionnalisation de surface, **le problème de la sélectivité du dépôt de NPs est résolu**. Le but est maintenant de réaliser les agrégats de NBs d'or les plus organisés possibles.

Pour toute la fin de ce chapitre, nous utilisons la même solution de NBs d'or, tels que $L = 116$ nm, $\varnothing = 57$ nm et $RA = 2,0$ nm.

30. Les nanobâtonnets NB-0C non recouverts de surfactant ont eux aussi une charge de surface (positive) mais celle-ci est bien plus faible qu'un polyélectrolyte.

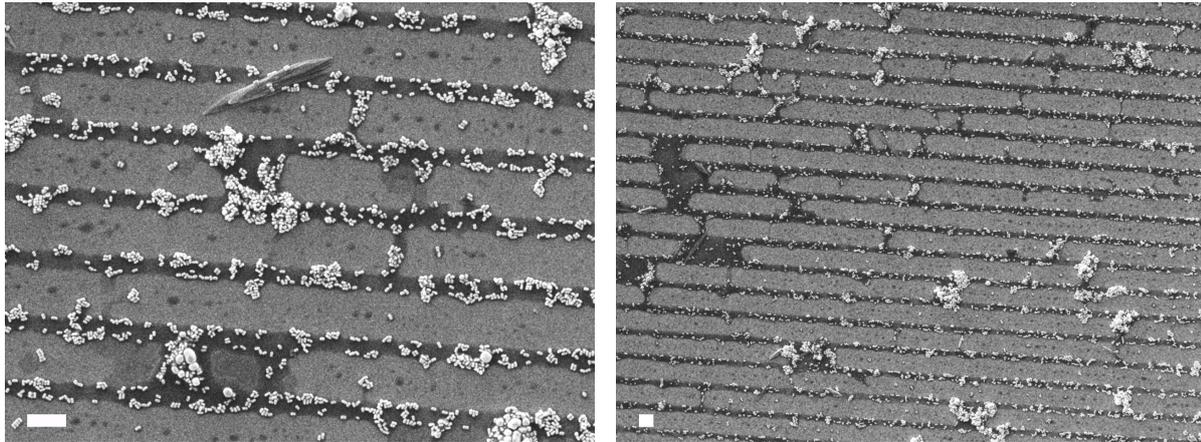


Figure 110: Images de microscopie électronique à balayage d'un dépôt de NB-1C sur surface fonctionnalisée (RA = 2,0 nm), par évaporation d'une goutte de solution de NB-1C (40 μL) à 50 ° C. Barre d'échelle : 1 μm .

4.3.2 Évaporation d'une goutte de solution

4.3.2.1 Études préliminaires

Les premiers essais consistent en l'évaporation d'une goutte de solution de NB-1C sur wafer de silicium fonctionnalisé déposé sur plaque chauffante réglée à 50 ° C (Figure 111). Cette température est un bon compromis pour avoir une évaporation rapide et une orientation finale liée à l'affinité entre NPs et surface, et non à une disparition brutale du solvant. Une étude par microscopie à force atomique révèle une densité plus ou moins importante des particules sur la surface et surtout des **assemblages de grande dimension** déjà bien marqués au niveau des fronts d'évaporation successifs de la goutte (annexe page 214). Cette grande échelle d'alignement se retrouve également en microscopie électronique, avec des **zones d'une centaine de μm de côté** (Figure 112). Ces premiers essais soulèvent de nombreux points d'attention tels que la densité des NPs et la vitesse de dépôt de celles-ci.

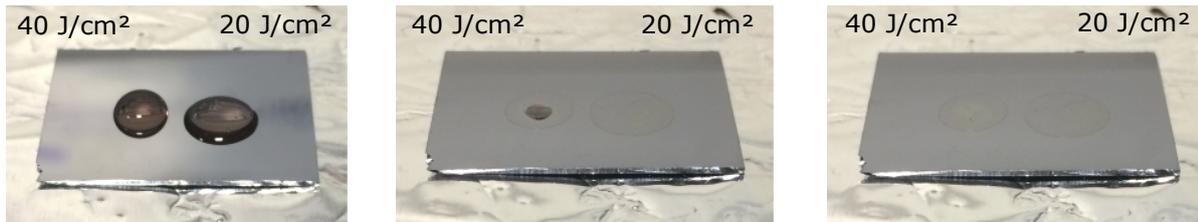


Figure 111: Photographies du processus d'évaporation d'une goutte de solution de NB-1C (40 μL) à 50 ° C sur wafer de silicium fonctionnalisé. Dose : 40 $\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ à gauche et 20 $\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ à droite.

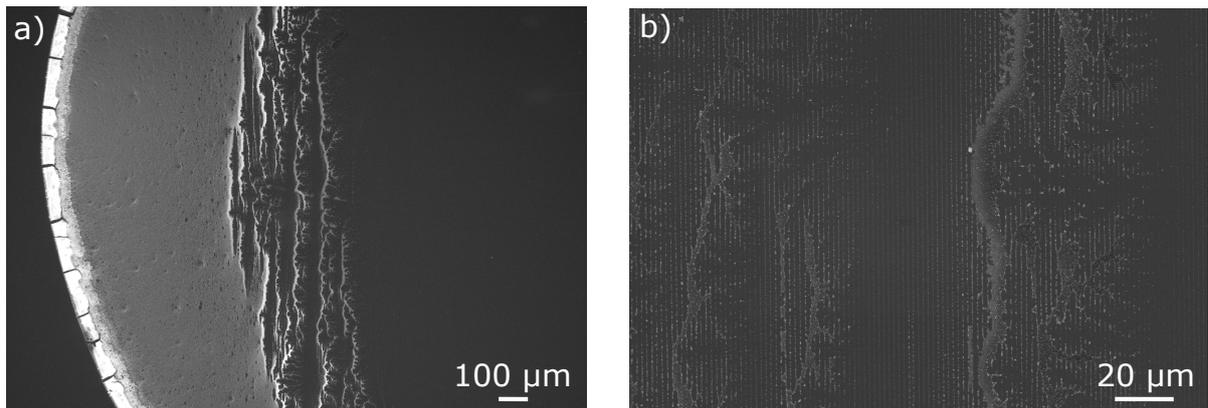


Figure 112: Images de microscopie à balayage électronique d'un dépôt de NB-1C sur wafer de silicium fonctionnalisé (40 J.cm^{-2}), par évaporation d'une goutte de solution de NB-1C (40 μL) à 50° C . **a)** Front d'évaporation de la goutte. **b)** Agrandissement de l'image de gauche, entre les fronts d'évaporation successifs.

Malgré une largeur de 850 nm pour les lignes hydrophiles permettant de nombreuses orientations, les NBs s'orientent préférentiellement selon la direction de celles-ci, en se plaçant plutôt au centre des lignes (annexe page 215). Cela est en accord avec le schéma de dépôt de NPs sur lignes hydrophiles encadrées de lignes hydrophobes présenté par *Ahmed et al.* (Figure 29.a) [139] : la goutte de solution de NB-1C recouvrant initialement toute la surface fonctionnalisée se scinde en plusieurs au cours du processus d'évaporation, recouvrant sélectivement des lignes hydrophiles sur lesquelles ce processus continue jusqu'à dépôt total des NBs présents en solution.

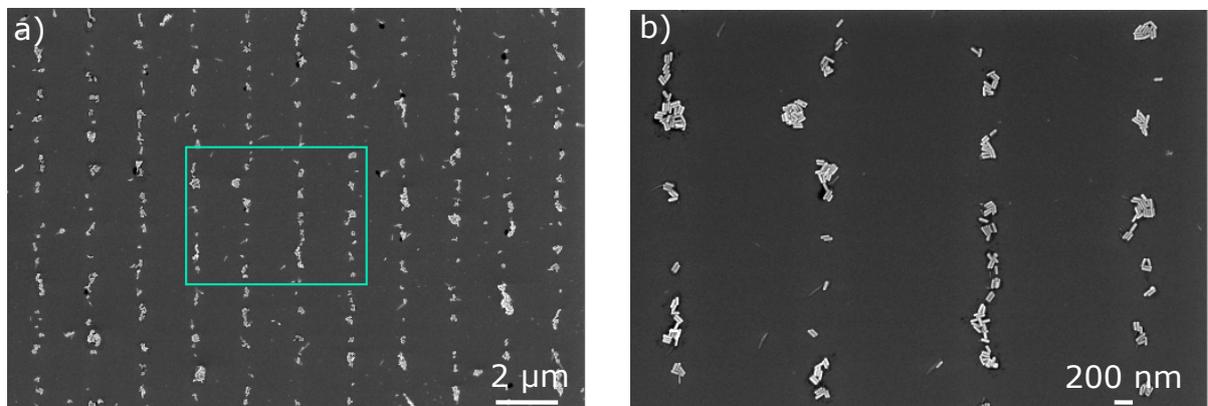


Figure 113: **a)** Image de microscopie électronique à balayage d'un dépôt de NB-1C sur wafer de silicium fonctionnalisé (40 J.cm^{-2}), par évaporation d'une goutte de solution NB-1C (40 μL) à 50° C . **b)** Agrandissement de l'image de gauche.

4.3.2.2 Maximisation de l'interaction entre nanobâtonnets d'or et surface

L'idée initiale étant de contraindre l'orientation des NBs d'or dans des zones allongées et étroites, il semble tout à fait logique de vouloir maîtriser la largeur des bandes hydrophiles sur lesquelles viennent se déposer les particules. Cela est réalisé en modifiant la dose d'irradiation UV. En effet, **nous constatons une augmentation de la largeur des bandes hydrophiles et une diminution de celle des bandes hydrophobes en augmentant la dose d'irradiation** (Figure 114). Cela est cohérent avec la technique utilisée : plus l'énergie surfacique est importante, plus l'entièreté de la zone non couverte par le réseau de chrome sera irradiée, menant même à des débordements à très haute dose. Une dose de 20 J.cm^{-2} semble la plus indiquée pour contraindre les NBs d'or tandis qu'une dose de 40 J.cm^{-2} est idéale pour avoir un équilibre entre zones hydrophiles et hydrophobes.

Dose / J.cm^{-2}	Largeur des lignes hydrophobes / nm	Largeur des lignes hydrophiles / nm
30	1000	400
35	950	600
40	750	850

Tableau 22: Dimensions moyennes des agrégats de NBs d'or obtenus par dépôt de NB-1C sur wafer de silicium fonctionnalisé (40 J.cm^{-2}), par évaporation d'une goutte de $40 \mu\text{L}$ d'une solution de NB-1C à 50°C

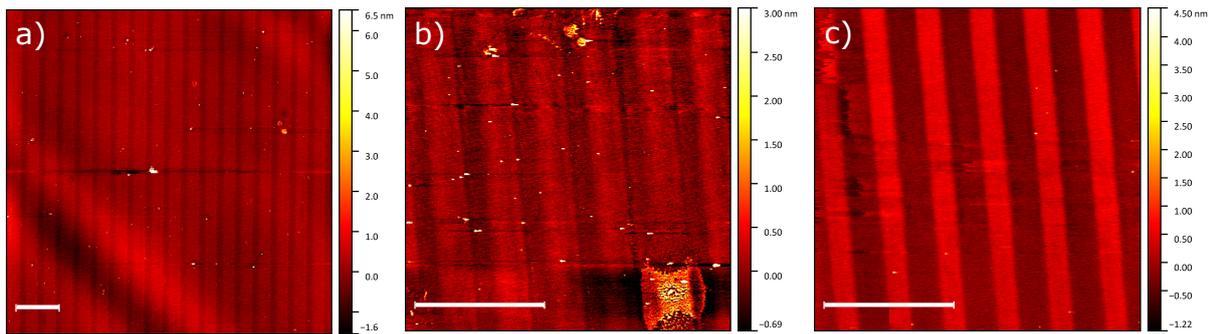


Figure 114: Images de microscopie à force atomique de wafers de silicium fonctionnalisés irradiés avec **a)** 30, **b)** 35 et **c)** 40 J.cm^{-2} . Largeurs des bandes hydrophobes (rouge clair) et hydrophiles (rouge foncé) : **a)** 1000 et 400, **b)** 950 et 600 et **c)** 750 et 850 nm respectivement. Barre d'échelle : $4 \mu\text{m}$.

Des NBs d'or NB-1C sont déposés sur de telles surfaces afin d'étudier l'impact des largeurs des bandes hydrophiles et hydrophobes sur les assemblages obtenus (Figure 115). Localement (dizaine de bandes, $< 150 \mu\text{m}$), aucun effet n'est constaté sur la sélectivité du dépôt ou l'organisation de particules. Mais à grande échelle (centaine de bandes, $> 500 \mu\text{m}$), nous constatons très clairement une **limitation de la formation d'agrégats s'étalant sur plusieurs dizaines de μm lorsque la dose d'irradiation UV est augmentée**. Ceci s'explique par l'augmentation du contraste chimique en augmentant la dose d'irradiation. Ainsi, si limiter la largeur des zones hydrophiles semblait être une bonne idée afin de contraindre l'orientation des NBs, il semble au contraire plus avantageux de maximiser le contraste chimique des zones hydrophiles, quelle que soit leur largeur, afin de maximiser le rôle de l'affinité entre la fonctionnalisation de la NP (polyélectrolyte) et celle de surface.

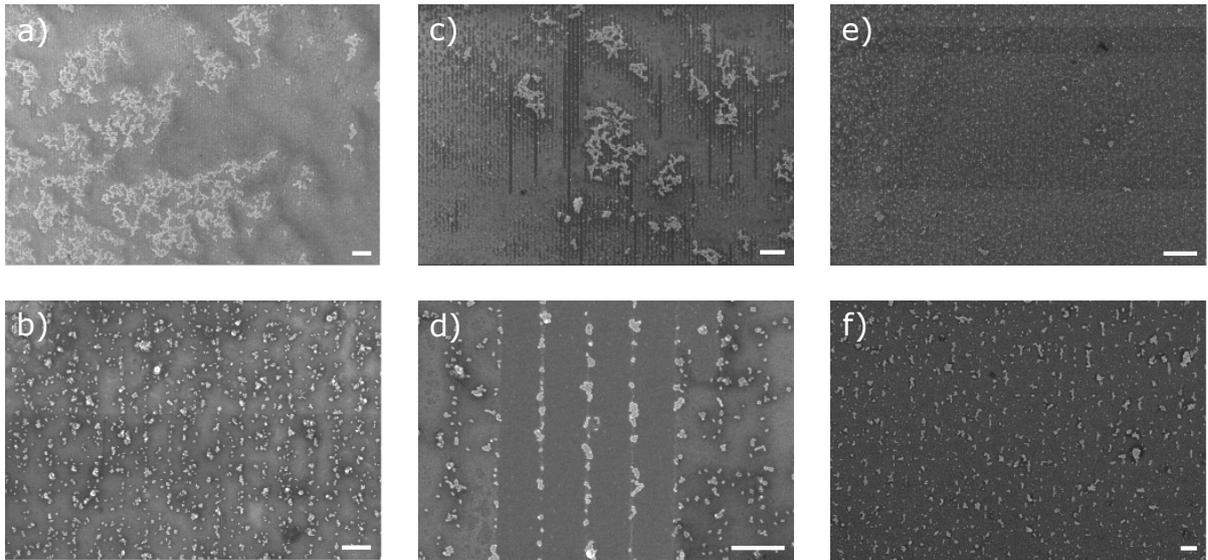


Figure 115: Images de microscopie électronique à balayage de dépôts de NB-1C sur wafer de silicium fonctionnalisé, par évaporation d'une goutte de 40 μL d'une solution NB-1C à 50 ° C. Surfaces irradiées au préalable avec une dose de **a-b)** 20, **c-d)** 35 et **e-f)** 40 $\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$. Barres d'échelle : **a-c)** 10 μm et **d-f)** 2 μm .

4.3.2.3 Maximisation du nombres de nanobâtonnets d'or déposés

Suite à cette étude, la dose d'irradiation est fixée à 40 $\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$. La méthode actuelle consistant en l'évaporation d'une goutte de solution de NB-1C, il est intéressant d'étudier l'effet du volume de la goutte utilisée. En faisant varier celui-ci de 10 à 40 μL , nous constatons très logiquement une **augmentation de la densité en particules en augmentant le volume de la goutte**, sans pour autant arriver à des agrégats étendus de plusieurs dizaines de NPs (Figure 116).

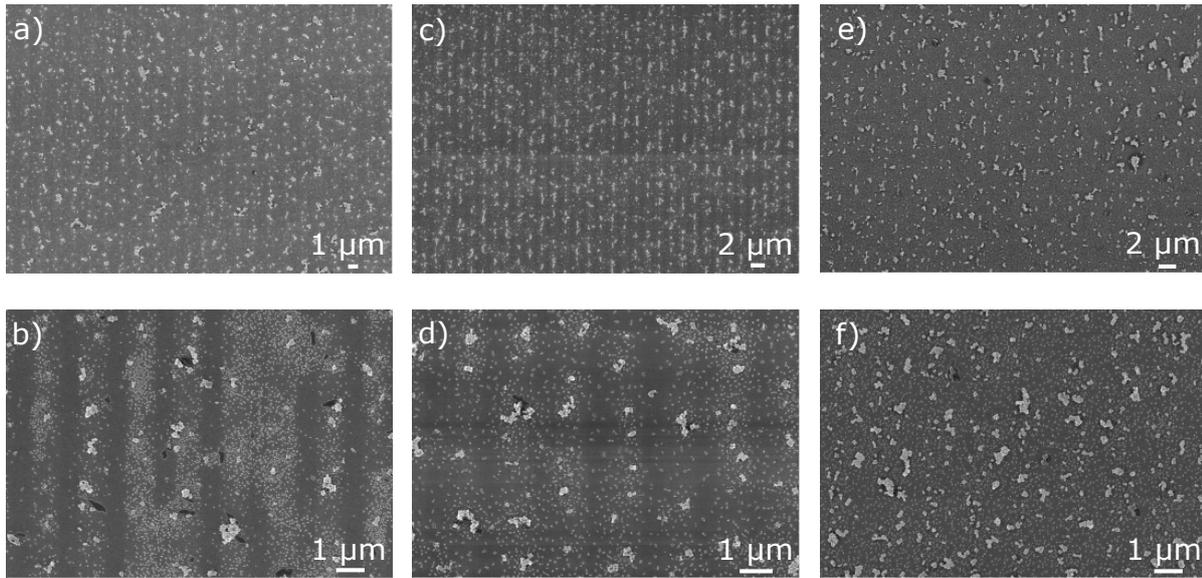


Figure 116: Images de microscopie électronique de dépôts de NB-1C sur wafer de silicium fonctionnalisé (40 J.cm^{-2}), par évaporation d'une goutte de solution de NB-1C à 50° C de volume **a-b)** $10 \mu\text{L}$, **c-d)** $20 \mu\text{L}$ et **e-f)** $40 \mu\text{L}$.

En conséquence des précédentes études, la dose d'irradiation est fixée à 40 J.cm^{-2} et le volume de la goutte à $40 \mu\text{L}$. Toujours dans une logique d'augmenter la densité en NBs d'or sur la surface pour réaliser des agrégats étendus, il est intéressant d'étudier l'effet de la concentration en NB-1C. Trois concentrations sont testées : celle utilisée de manière générale dans nos protocoles de fonctionnalisation de NBs d'or par une couche de polylélectrolyte ($7,2 \cdot 10^{10} \text{ NB.mL}^{-1}$) et deux autres, plus faible et plus élevée ($3,6 \cdot 10^{10}$ et $14,4 \cdot 10^{10} \text{ NB.mL}^{-1}$ respectivement).

À l'inverse des essais précédents, aucune tendance claire ne ressort : les agrégats s'affinent et s'allongent en passant de $3,6 \cdot 10^{10}$ à $7,2 \cdot 10^{10} \text{ M}$, mais s'épaississent et raccourcissent en passant de $7,2 \cdot 10^{10}$ à $14,4 \cdot 10^{10} \text{ NB.mL}^{-1}$ (Figure 117 et Tableau 23). Ainsi, **un compromis doit être trouvé entre faible concentration et forte concentration en NBs**, à la fois pour des questions de longueur et largeur d'agrégats mais aussi de sélectivité du dépôt.

Cette méthode de dépôt est un succès pour obtenir des agrégats étendus de nanobâtonnets d'or sur wafer de silicium, avec des assemblages de ces agrégats sur plusieurs dizaines de μm . Néanmoins, la sélectivité du dépôt n'est pas optimale, puisque les configurations côte-à-côte des particules se rompent assez régulièrement au sein des agrégats et ces derniers présentent à certains endroits un **caractère multicouche**.

Concentration / $10^{10} \text{ NB.mL}^{-1}$	Largeur moyenne / μm	Longueur moyenne / μm
3,6	0,5	1,5
7,2	0,4	6,0
14,4	0,6	2,5

Tableau 23: Dimensions moyennes des agrégats de NBs d'or obtenus par dépôt de NB-1C sur wafer de silicium fonctionnalisé (40 J.cm^{-2}), par évaporation d'une goutte de $40 \mu\text{L}$ d'une solution de NB-1C à 50° C

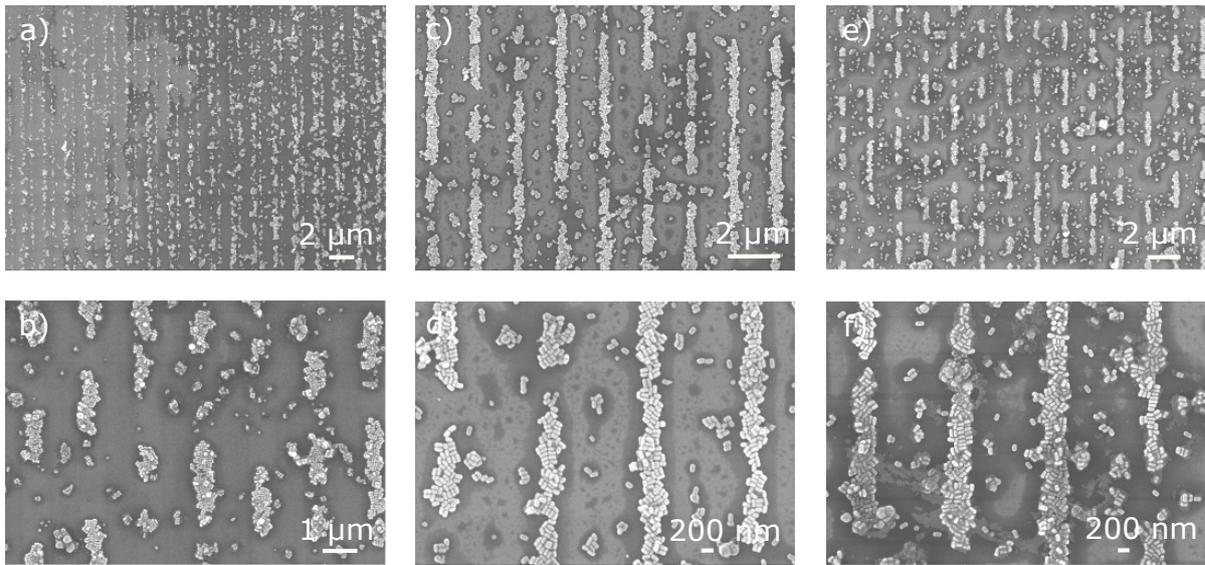


Figure 117: Images de microscopie électronique de dépôts de NB-1C sur wafer de silicium fonctionnalisé (40 J.cm^{-2}), par évaporation d'une goutte de $40 \mu\text{L}$ d'une solution de NB-1C à 50°C à **a-b**) $3,6.10^{10}$, **c-d**) $7,2.10^{10}$ et **e-f**) $14,4.10^{10} \text{ NB.mL}^{-1}$.

4.3.3 Optimisation de la vitesse d'évaporation

Nous fixons à présent les paramètres suivants : dose d'irradiation de 40 J.cm^{-2} , volume de la goutte de $40 \mu\text{L}$ et concentration de la solution à $7,2.10^{10} \text{ NB.mL}^{-1}$.

Afin d'améliorer l'organisation relative des NPs (côte-à-côte ou tête-à-tête) et le caractère monocouche des assemblages de NBs d'or, le spin coating³¹ est envisagé. Les premiers essais sont un échec : la densité en NBs d'or sur la surface est quasi nulle. Il apparaît visuellement que la goutte ne s'étale pas sur la surface et est très rapidement éjectée. Nous tentons de forcer la mise en contact de la solution de NBs d'or par l'utilisation d'un **réservoir hydrophile autour de la zone accueillant les bandes hydrophiles et hydrophobes** (Figure 118).

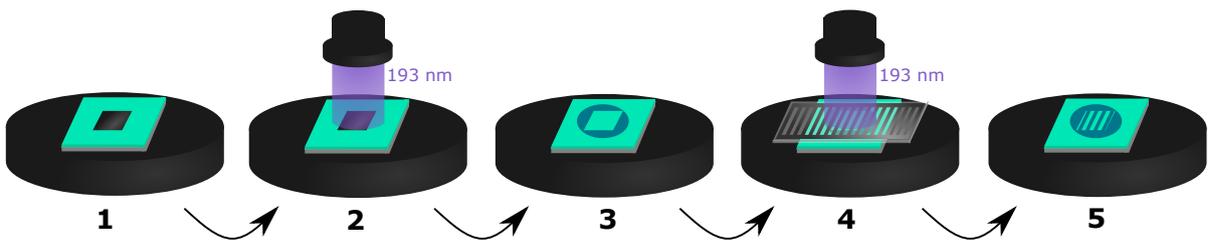


Figure 118: Schéma explicatif du procédé de rajout d'un réservoir hydrophile autour de la zone présentant les bandes hydrophiles et hydrophobes. **1-2**) Un bout de papier aluminium est déposé sur la SAM d'HTS pour en protéger une partie lors de son exposition directe aux UV. **3**) En résulte la formation d'un réservoir hydrophile entourant la zone précédemment protégée par l'aluminium (toujours hydrophobe). **4-5**) Une nouvelle irradiation dans les conditions habituelles (c'est-à-dire avec masque binaire) permet de réaliser l'alternance de lignes hydrophiles et hydrophobes au sein de cette zone initialement protégée.

31. terme communément utilisé au sein de la communauté pour parler de la méthode de la tournette

Les premiers tests avec réservoir hydrophile permettent de dégager la succession des étapes suivantes, associée par la suite à la dénomination "méthode de dépôt par spin coating" dans un souci de simplification (Figure 119) :

- trois minutes de mise en contact sans rotation afin de jouer sur l'affinité entre les fonctionnalisations des NPs (polyélectrolyte) et de la surface (lignes hydrophiles) ;
- étalement de la solution de NB-1C en faisant tourner l'échantillon pendant 60 s afin de créer un film fin de solution allant jusqu'à une succession de micro-gouttelettes sur les zones hydrophiles, comme mentionné page 131 dans le cadre de l'évaporation d'une goutte ;
- évaporation des résidus de solution non éjectés en déposant la surface sur une plaque chauffante (50°C), un souffle d'air comprimé diminuant drastiquement la densité des NBs d'or présents en surface.

L'**effet de la vitesse de rotation** est étudié en testant les vitesses suivantes : 400, 600, 800 et 1000 rpm (annexe page 215). De faibles vitesses ne sont pas adaptées car elles ne mènent pas à la formation d'assemblages suffisamment fournis en NBs. À l'inverse, des vitesses supérieures ou égales à 800 rpm permettent de les obtenir. Les dimensions moyennes des agrégats les composant sont sensiblement les mêmes mais **une vitesse de rotation trop élevée semble détériorer la sélectivité du dépôt**. Nous l'expliquons par le fait que le mouvement d'éjection des NPs prend le pas sur leur affinité avec la surface, limitant la spécificité de leur dépôt. C'est donc une vitesse de 800 rpm qui permet d'obtenir les meilleurs assemblages de NBs d'or. Les agrégats les composant sont en moyenne légèrement plus larges que ceux obtenus par la méthode d'évaporation de goutte ($0,6\ \mu\text{m}$ au lieu de $0,4\ \mu\text{m}$) et moins longs ($2,5\ \mu\text{m}$ au lieu de $6,0\ \mu\text{m}$) (Figure 119 et tableau 24).³² Cela est peut-être dû à la forme des micro-gouttelettes de solution sur zones hydrophiles. Si ces agrégats peuvent sembler moins intéressants que ceux obtenus via la méthode précédente de par leur longueur moyenne plus faible, ils sont en réalité très prometteurs puisque plus réguliers : la **sélectivité du dépôt** est très clairement améliorée, les **alignements côte-à-côte des particules** sont beaucoup plus conséquents au sein des assemblages (6 à 10 NBs) et ces derniers présentent un parfait **caractère monocouche**. Nous l'expliquons par une évaporation optimisée du solvant via l'étape de spin-coating qui permet la réalisation d'un fin film de solution à la surface et donc :

- une interaction maximisée entre les NPs et la surface menant à une meilleure sélectivité du dépôt ;
- une répartition plus homogène des NPs menant à un dépôt en mono-couche ;
- une maximisation de la répulsion électrostatique entre les NPs fonctionnalisées par polyélectrolyte menant à une meilleure orientation relative de celles-ci (côte-à-côte et tête-à-tête).

Vitesse de rotation (rpm)	Largeur moyenne (μm)	Longueur moyenne (μm)
800	0,6	2,5

Tableau 24: Dimensions moyennes des agrégats de nanobâtonnets d'or obtenus par dépôt de NB-1C sur wafer de silicium fonctionnalisé ($40\ \text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$), par spin coating (800 rpm, $a = 9$, $t = 60\ \text{s}$)

³². Les dimensions moyennes variant entre le tableau 24 et le tableau 29 en annexe page 215 diffèrent puisque les échantillons n'ont pas été réalisés le même jour et diffèrent en SAM utilisée et en température ambiante par exemple.

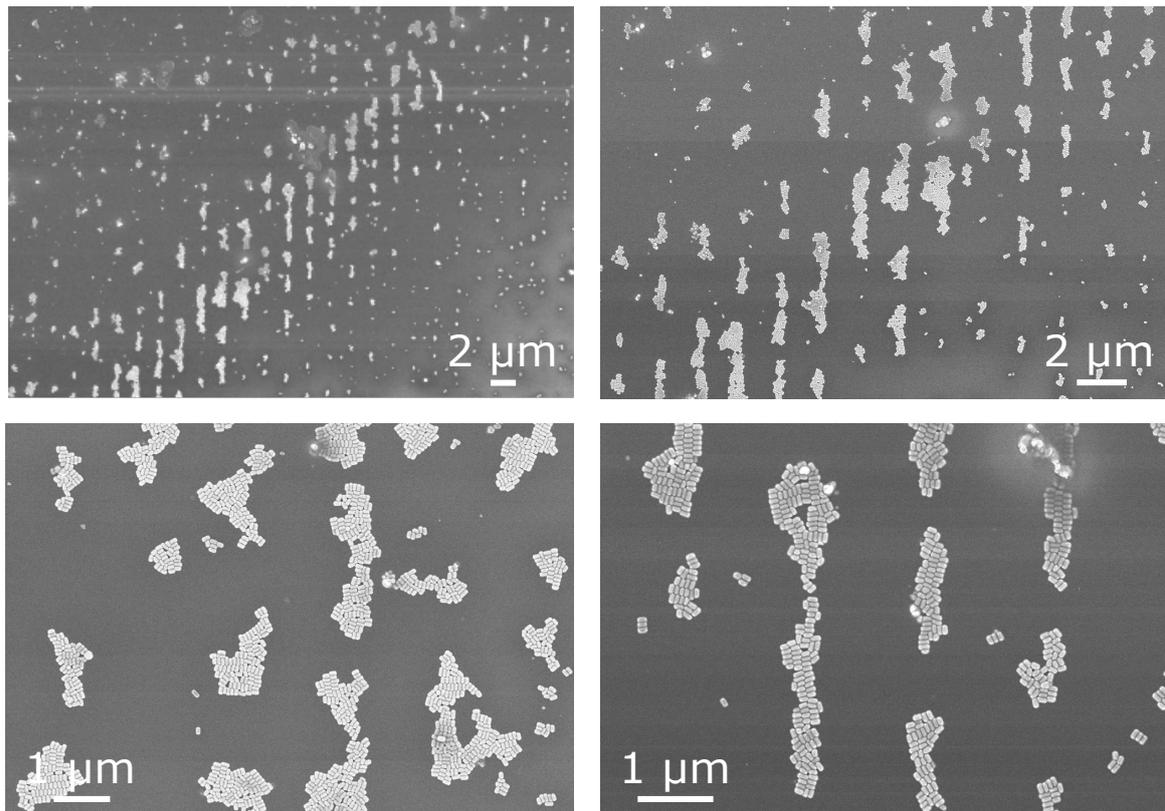


Figure 119: Images de microscopie électronique à balayage d'un dépôt de NB-1C sur wafer de silicium fonctionnalisé par spin coating (800 rpm, $\alpha = 9$, $t = 60$ s)

En étudiant plus précisément l'échantillon, nous constatons que **deux populations d'agrégats existent** aux sein des assemblages :

- de courts agrégats de longueur moyenne de $2 \mu\text{m}$ dans des zones où le front de la goutte est parallèle aux bandes hydrophiles (Figure 120.a-b) ;
- de longs agrégats de longueur moyenne de $6 \mu\text{m}$ dans des zones où le front de la goutte est perpendiculaire aux bandes hydrophiles (Figure 120.c-d).

Par manque de temps, l'analyse de ce phénomène n'a pas pu être approfondie. Nous suggérons que l'évaporation d'un front de goutte perpendiculaire aux bandes hydrophiles laisse plus de possibilités aux NBs d'or pour interagir avec la surface de par la continuité de l'évaporation tout du long de la bande, par rapport à celle d'un front de goutte parallèle aux bandes hydrophiles dont le phénomène d'évaporation du solvant et de dépôt des NBs d'or ne se produit en continu que sur la largeur des bandes.

Des tests sur des variations de doses utilisées pour réaliser le réservoir et les bandes hydrophiles³³ ne montrent quant à eux aucun impact sur les assemblages de NBs d'or obtenus.

33. Dose pour le réservoir / dose pour les bandes hydrophiles ($\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$) : 10/40, 20/40, 30/40, 40/40, 40/30 et 40/20

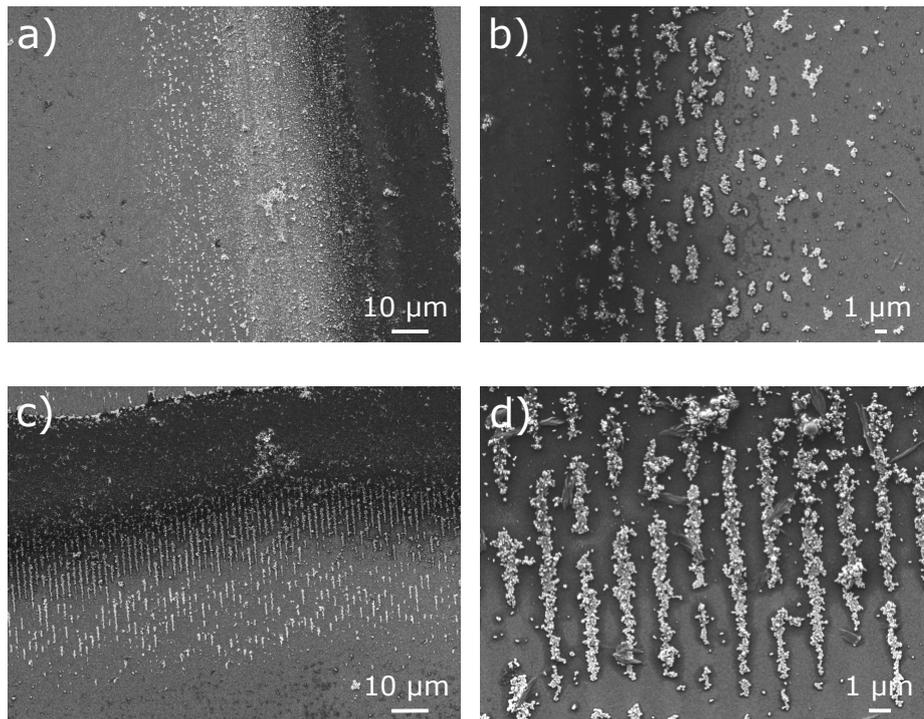


Figure 120: Images de microscopie électronique à balayage d'un dépôt de NB-1C sur wafer de silicium fonctionnalisé par spin coating (800 rpm, $a = 9$, $t = 60$ s). **a-b)** Zones où le front de la goutte est parallèle aux bandes hydrophiles. **c-d)** Zones où le front de la goutte est perpendiculaire aux bandes hydrophiles.

- ✔ Nouvelle méthode d'assemblage de NBs d'or sur wafer de silicium fonctionnalisé (lignes hydrophiles de largeur moyenne $\square = 850$ nm), sur des zones d'une centaine de μm de côté réalisées dans un temps très court (moins de 5 minutes)

Méthode : combinaison de la fonctionnalisation par PSS des NBs et de la réalisation d'une alternance de lignes hydrophobes / hydrophiles sur SAM de HTS par lithographie optique

Dépôt par évaporation d'une goutte de solution de NB-1C à 50 ° C

- ✔ Assemblages de NBs d'or de 0,4 μm de large et 6,0 μm de long en moyenne

Paramètres : dose d'irradiation de 40 J.cm^{-2} , volume de goutte de 40 μL et concentration de la solution de $7,2 \cdot 10^{10}$ NB.mL^{-1}

- ✔ Sélectivité du dépôt par interaction entre la fonctionnalisation de la NP (polyélectrolyte) et la fonctionnalisation de surface (lignes hydrophiles), maximisée par une dose d'irradiation suffisamment élevée pour profiter d'un contraste chimique entre lignes hydrophiles et hydrophobes optimal mais pouvant être déservie par une concentration en NPs trop importante

- ✘ Courts alignements côte-à-côte des particules au sein des assemblages et caractère multicouche : nécessité d'améliorer le processus d'évaporation du solvant

Dépôt par spin coating

- ✔ Assemblages de NBs d'or de 0,6 μm de large et 2,5 μm de long (voire le double ou triple dans certains cas) en moyenne

Paramètres optimaux : 3 minutes de mise en contact sans rotation, éjection par spin coating (800 rpm, $a = 9$, $t = 60\text{s}$) puis évaporation des résidus de solution sur plaque chauffante à 50 °C

- ✔ Sélectivité du dépôt accrue par rapport au dépôt par évaporation d'une goutte car interaction maximisée entre les NPs
- ✔ Caractère monocouche du dépôt car répartition plus homogène des NPs
- ✔ Longues organisations côte-à-côte des particules (6 à 10 NPs) car maximisation de la répulsion électrostatique entre les NPs fonctionnalisées par polyélectrolyte

❗ Ce processus de dépôt sélectif des NBs d'or a fait l'objet d'une publication : [2]
C. Jégat, E. Rollin, L. Douillard, O. Soppera, K. Nakatani and G. Laurent, Patterning gold nanorod assemblies by deep-UV lithography. *Journal of Physical Chemistry C*, 126(32) :13729-13738, 2022

4.4 Conclusion et perspectives

Ce chapitre porte sur l'organisation de NBs d'or sur surface. Parmi les nombreuses techniques présentes dans la littérature pour l'obtention d'assemblages de NPs, certaines se détachent de par la possibilité de maîtriser la distance interparticules (assemblage par fonctionnalisation) et d'autre de par leur maîtrise du dépôt des NPs sur surface (assemblage à l'aide d'un gabarit ou à l'interface solution / surface). Des approches toutes particulièrement ingénieuses permettent l'obtention d'assemblages 1D, 2D voire 3D bien contrôlés, mais au détriment de la simplicité et de l'accessibilité des techniques mises en jeu. Les principales méthodes concernent la fonctionnalisation des NPs, la composition du solvant, la fonctionnalisation de la surface, la structuration de la surface et la contrainte sur les NPs par incorporation au sein d'une matrice support. Les paramètres principaux ressortant de ces études sont l'affinité des NPs métalliques avec la surface et l'orientation de leur dépôt.

Nous proposons une méthode relativement simple et rapide permettant de combiner : le contrôle du dépôt de NBs d'or et la réalisation d'assemblages de taille étendue (centaines de μm de côté), et ce sur wafer de silicium. Nous portons une attention toute particulière à la sélectivité du dépôt des NBs d'or, c'est-à-dire à leur dépôt exclusivement sur les zones de la surface désirées, au caractère mono-couche de ce dernier et à l'organisation relative des NPs entre elles (assemblages côte-côte ou tête-à-tête).

Nous proposons tout d'abord une méthode d'obtention de NBs isolés ou en dimère / trimère répartis de manière non homogène et non orientée sur wafer de silicium, afin d'avoir un échantillon de référence pour décrire le comportement électromagnétique d'une brique élémentaire d'assemblages plus étendus. Celle-ci consiste en l'immersion de la surface dans une solution de NB-1C jusqu'à évaporation totale de la solution.

Nous illustrons ensuite la possibilité de réaliser des assemblages de NBs d'or au sein de boîtes lithographiées (des grandes de 25 μm de côté mais aussi des petites de 0,25 à 2,5 μm de côté) sur ITO. Néanmoins, il n'y a pas de sélectivité du dépôt et les assemblages ne présentent ni organisation des NBs ni caractère monocouche.

Nous proposons enfin une nouvelle méthode d'assemblages de NBs d'or sur wafer de silicium permettant d'obtenir ces derniers sur des zones d'une centaine de μm de côté. Celle-ci combine fonctionnalisation des NBs par un polyélectrolyte et fonctionnalisation de la surface par la réalisation d'une alternance de lignes hydrophobes / hydrophiles sur SAM d'HTS par lithographie optique, avec des temps d'irradiations très courts (moins de 5 minutes). Deux techniques de dépôts permettent de former les assemblages

de NBs d'or (moins de 1 μm de large et quelques μm de long) : (i) évaporation d'une goutte de solution de NB-1C à 50 ° C et (ii) mise en contact de cette même solution pendant 3 minutes sur la surface puis éjection par spin coating (800 rpm, $a = 9$, $t = 60$ s) suivie d'une évaporation des résidus de solution sur plaque chauffante à 50 ° C. Les agrégats de NBs d'or constituant l'assemblage, se forment sur les lignes hydrophiles par affinité du PSS qui les entoure avec celles-ci. Afin de maximiser les interactions entre NPs et surface, une dose d'irradiation suffisamment élevée doit être utilisée (40 J.cm^{-2}) pour profiter d'un contraste chimique entre lignes hydrophobes et hydrophiles bien marqué. Par ailleurs, augmenter le volume de la goutte et la concentration de la solution de NBs d'or permet d'atteindre une densité importante de NPs, mais une trop forte concentration fait perdre en sélectivité du dépôt. Si les agrégats obtenus par la première technique sont satisfaisants, ceux obtenus par la seconde le sont plus encore : sélectivité du dépôt, organisation côte-à-côte longue et caractère monocouche. Cela s'explique par la formation d'un film fin de solution lors de l'étape de spin coating, permettant (i) une interaction maximisée entre les NPs et la surface menant à une meilleure sélectivité du dépôt, (ii) une répartition plus homogène des NPs menant à un dépôt en mono-couche et (iii) une maximisation de la répulsion électrostatique entre les NPs fonctionnalisées par polyélectrolyte menant à une meilleure orientation relative de celles-ci (côte-à-côte et tête-à-tête).

Les perspectives de ce travail sont dans un premier temps la transposabilité de cette méthode sur d'autres substrats que le wafer de silicium, tels que l'ITO ou le verre pour faire de la spectroscopie sous microscope afin de caractériser les propriétés optiques de tels assemblages. Tant que la mono-couche auto-assemblée peut se faire sur le substrat, cette méthode pourra être utilisée. Ensuite, l'amélioration des assemblages 2D en accolant les NPs de manière continue sur toute la longueur de la ligne hydrophile serait très intéressante, en jouant sur le rapport d'aspect des NBs utilisés ou en utilisant la lithographie interférométrique pour avoir des lignes de largeur très fine (inférieure à 50 nm), couplée ou non à des masques à motifs plus complexes (quadrillages, arrondis, ...) afin de varier les géométries d'assemblage. Des travaux similaires pourraient également être faits en déposant sélectivement les NBs d'or sur les lignes hydrophobes cette fois.

Chapitre 5

Caractérisation d'assemblages de nanobâtonnets d'or

Sommaire

5.1	Systèmes d'études et conditions opératoires	143
5.1.1	Microscopie LEEM/PEEM	143
5.1.2	Systèmes d'étude	145
5.1.3	Étude en longueur d'onde	146
5.2	Caractérisation d'un nanobâtonnet d'or isolé	148
5.3	Caractérisation d'un dimère de nanobâtonnets d'or	150
5.3.1	Étude d'un dimère de nanobâtonnets d'or à géométrie fixe	150
5.3.2	Étude de dimères de nanobâtonnets d'or à géométries variées	154
5.4	Caractérisation d'assemblages de nanobâtonnets d'or	157
5.4.1	Couplage plasmonique entre nanobâtonnets d'or sur surfaces non modifiées	157
5.4.2	Couplage plasmonique entre nanobâtonnets d'or sur surfaces modifiées	158
5.5	Conclusion et perspectives	159

Dans le cadre de chapitre, nous souhaitons étudier des assemblages de NBs d'or tels que ceux décrits dans le chapitre précédent page 137. Il est nécessaire de pouvoir caractériser dans un premier temps leurs briques élémentaires (NB isolé et dimère de NBs). La technique du champ sombre utilisée par *Wu et al.* dans l'exemple décrit en introduction page 51 [167] est performante mais se heurte à un problème de résolution spatiale. C'est entre autres pourquoi les images de dimères présentées dans les figures 35 et 36 sont des images de microscopie électronique à balayage, technique rajoutée à celle du champ lointain pour pouvoir lier topographie et signature optique. La limite de résolution du champ sombre dépend de la longueur d'onde incidente λ puisque décrite par $\lambda/2n$ avec n l'indice de réfraction du milieu. Ainsi, en utilisant des longueurs d'onde du visible pour exciter les NBs d'or via leurs résonances plasmoniques ($\lambda_T \approx 500$ nm et $\lambda_L \approx 750$ nm), la résolution est de l'ordre de 250 nm. Les NBs d'or que nous synthétisons par voie colloïdale ayant une longueur de l'ordre de 100 nm, il est impossible d'avoir recourt à cette technique pour discriminer deux NBs au sein d'un dimère.

Nous souhaitons utiliser une technique permettant d'obtenir à la fois une topographie de la surface et des informations sur le champ proche optique sans bouger l'échantillon et avec une meilleure résolution que celle du champ sombre. Plusieurs techniques présentent une meilleure résolution spatiale : la spectroscopie de perte d'énergie des électrons EELS, [197, 198] la microscopie à cathodoluminescence [199, 200] ou encore la microscopie électronique en champ proche photo-induite PINEM. [201, 202] S'ajoute à celles-ci la **microscopie à photoémission d'électrons PEEM** qui permet de drastiquement améliorer cette résolution spatiale. [203–206] Cette technique repose comme celle du champ sombre sur une absorption de photons, processus engendrant cette fois

non pas une émission de photons mais une photoémission d'électrons. En effet, la source excitatrice utilisée n'étant pas continue mais pulsée (durée d'impulsion de l'ordre de la centaine de fs), elle permet **l'apport d'une énergie bien plus conséquente en un temps bien plus court** et ainsi un processus de multi-absorption suivie d'une photoémission d'électrons. Ce phénomène, bien plus sélectif, engendre une meilleure résolution spatiale. Celle-ci est de plus accrue par le type de particules collectées : là où deux photons vont difficilement être séparables en champ sombre, deux électrons vont davantage l'être en PEEM (longueur d'onde de De Broglie plus courte pour un électron que pour un photon). Un ensemble de lentilles électromagnétiques permet la discrétisation des électrons en fonction de leur énergie cinétique, et donc **l'augmentation de la résolution spatiale, qui se retrouve alors comparable à celle d'un microscope électronique (20 nm environ)**.

Par ailleurs :

- l'excitation d'une résonance plasmon de NP métallique amplifie le phénomène de photoémission d'électrons ayant lieu dans le champ proche du métal. **Caractériser la photoémission d'un NB d'or en mode PEEM permet alors de cartographier son champ électrique local (spatialement et en intensité)** sans bouger l'échantillon. [145] L'équation suivante rend compte de ce phénomène : [207]

$$R \approx \frac{2}{\pi^2} \frac{e^2 E_F^2}{\hbar} \frac{1}{(\hbar\omega)^3} \int_{surface} |E_{\perp}|^2 dS \quad (5.1)$$

avec R le taux de photoémission d'électrons (électrons.s⁻¹), e la charge élémentaire (C), $\hbar\omega$ l'énergie d'un photon incident (eV), E_F le niveau de Fermi de la NP métallique (eV) et E_{\perp} la composante normale à la surface du champ proche de la NP (V.m⁻¹).

- cette technique possède un second mode (LEEM) permettant de **topographier la surface**. La cartographie d'imagerie du champ électrique local de la NP peut donc être précisément associée aux éléments de surface de la NP (centre ou extrémités par exemple).

Dans le cadre de ce chapitre, nous souhaitons caractériser le champ proche optique d'assemblages étendus de NBs d'or, et donc le couplage plasmonique ayant lieu entre les NPs impliquées. Une première étape d'étude nécessaire concerne celle de NBs d'or isolés ou sous forme de dimère, car briques élémentaires d'assemblages plus conséquents. Comme illustré en introduction (page 46), l'étude de dimères de NPs métalliques à forme et symétrie fixe (ici NBs identiques) peut se faire en faisant varier l'angle bissecteur Φ et la distance interparticules d. Nous utilisons la microscopie LEEM/PEEM afin de coupler topographie de surface et étude du champ électrique local des NBs d'or impliqués.

Par la suite, nous développons :

- les systèmes d'études expérimentales et théoriques ainsi que les conditions opératoires (section 5.1) ;
- les études menées sur un NB d'or isolé (section 5.2) ;
- les études menées sur un dimère de NBs d'or à géométrie fixe et sur dimères de NBs d'or de géométries variées (section 5.3) ;
- les études menées sur des assemblages de NBs d'or (section 5.4).

i Ce chapitre s'inscrit dans une collaboration avec le Dr. Ludovic Douillard (SPEC, CEA Saclay, Gif-sur-Yvette, France).

5.1 Systèmes d'études et conditions opératoires

5.1.1 Microscopie LEEM/PEEM

Comme mentionné précédemment, le microscope utilisé présente deux modes (Figure 121) :

- le mode de microscopie à électrons de faible énergie LEEM (*low-energy electron microscopy*) permettant d'obtenir une **image topographique** de la surface à champ large ($5 \mu\text{m}$) avec une résolution spatiale de 10 nm (Figure 122.a). Un canon à électrons fournit ces derniers, qui sont rétrodiffusés par l'échantillon;
- le mode de microscopie à photoémission d'électrons PEEM (*photoemission electron microscopy*) permettant de réaliser une **image du champ proche optique** avec une résolution spatiale de 20 nm (Figure 122.b). Suite à une excitation laser pulsée de l'ordre de la centaine de fs et une absorption multi-photonique, des électrons sont photoémis. Leur nombre est proportionnel à l'intensité du champ local.

Il est possible de passer du mode LEEM au mode PEEM sans bouger l'échantillon et donc de **corrélérer spatialement les images obtenues dans les deux modes**. Ces expériences nécessitent des conditions d'ultravide ($10^{-10} - 10^{-11} \text{ mbar}$) pour un bon guidage des électrons au sein de la colonne d'imagerie.

Le montage (annexe page 177) est en Y pour permettre des études en rétrodiffusion. [206] Les électrons récupérés (rétrodiffusés en LEEM et photoémis en PEEM) sont accélérés par un fort champ électrique (tension entre 15 kV et 20 kV sur une distance de quelques millimètres). L'image en résultant est amplifiée des centaines voire des milliers de fois grâce à l'enchaînement d'une série de lentilles électromagnétiques et/ou électrostatiques (grossissement du champ de vue) et d'un détecteur sensible aux électrons (amplification du signal). Un écran fluorescent permet de traduire ces derniers en photons, afin d'obtenir une image par l'intermédiaire d'une caméra CCD.

Des aberrations chromatiques (électrons ayant des vitesses différentes) et sphériques (électrons ayant des angles différents) peuvent engendrer une perte de résolution. Depuis les années 2000, des montages dits de deuxième et troisième générations ont donc été développés, permettant de corriger de mieux en mieux les différentes aberrations : les montages de deuxième génération ont intégré un filtre CCD et ceux de troisième génération, un séparateur magnétique pour diriger les électrons sur un miroir courbe, permettant d'obtenir aujourd'hui une cartographie précise du champ électromagnétique.

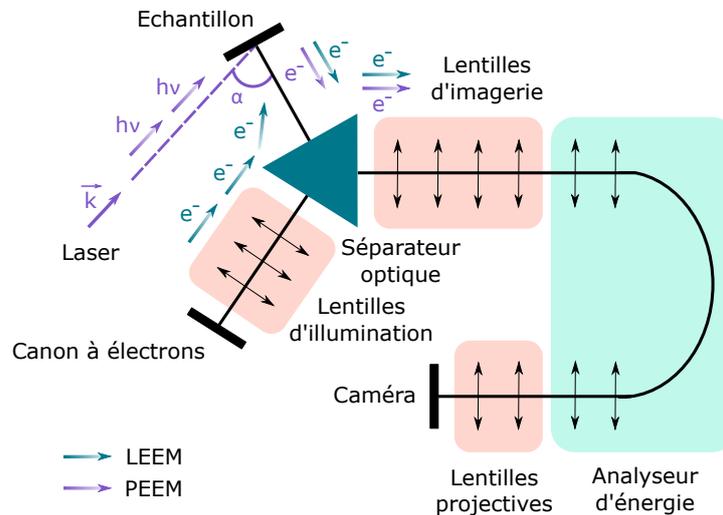


Figure 121: Schéma du montage expérimental permettant de travailler en mode LEEM avec le canon à électrons (bleu) ou en mode PEEM avec le laser (violet). L'incidence du laser est variable (angle α avec la normale à la surface).

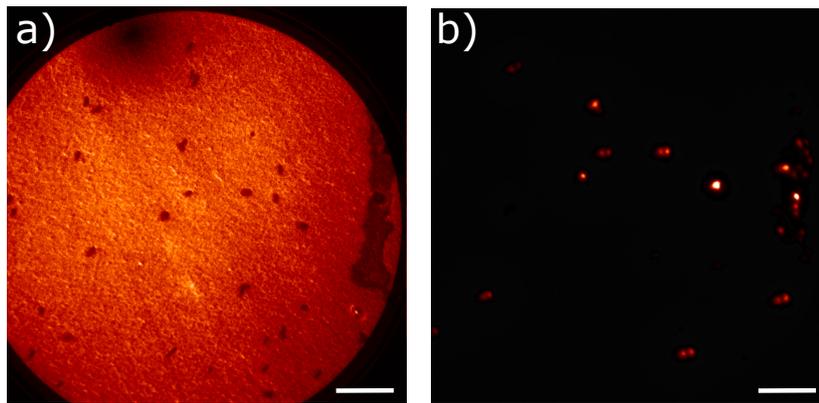


Figure 122: Exemple d'images de NBs d'or obtenues en mode **a)** LEEM et **b)** PEEM ($\lambda_{exc} = 710$ nm). Barre d'échelle : 500 nm.

Le mode LEEM nécessite l'exposition de la surface à des électrons lents (énergie de quelques eV) et la collecte d'électrons de provenances différentes. En effet, trois processus peuvent avoir lieu dans le cadre du mode LEEM :

- rétrodiffusion élastique des électrons incidents (Figure 123.a) ;
- diffusion inélastique d'électrons secondaires (Figure 123.b). Un électron vient choquer un électron et lui transmettre une partie de son énergie. L'électron va alors quitter l'atome.
- processus Auger (Figure 123.c). Comme précédemment, un électron vient choquer un électron, cette fois-ci d'une couche atomique interne. Le trou résultant de l'éjection de l'électron associé se recombine ensuite à un électron venu d'une couche atomique de plus haute énergie. Le différentiel en énergie dégagée est transmis à un électron de la couche atomique externe, ainsi éjecté de l'atome. Ce processus est non radiatif et extrêmement minoritaire.

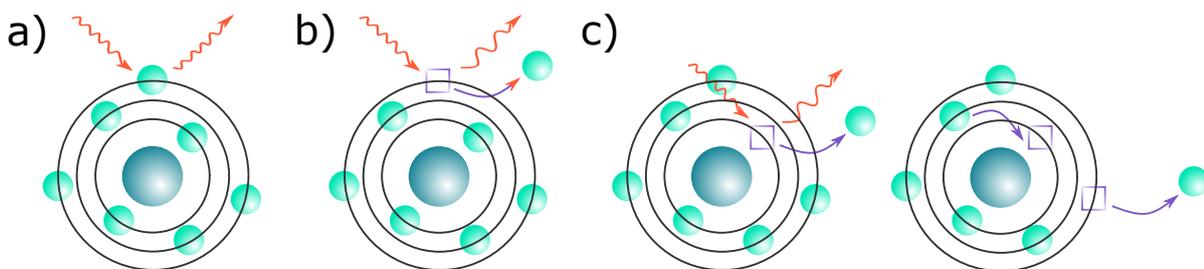


Figure 123: Processus pouvant intervenir dans le mode LEEM. **a)** Rétrodiffusion élastique d'électrons. **b)** Diffusion inélastique d'électrons secondaires. **c)** Processus Auger.

En mode PEEM, le substrat est excité avec un laser sous incidence rasante (angle $\alpha = 72,5^\circ$ avec la normale à la surface). Les paramètres fondamentaux du faisceau incident sont maintenus constants (intensité, largeur d'impulsion et focalisation) afin de réaliser des études pas-à-pas tant en longueur d'onde (pas de 5 nm) qu'en polarisation (pas de 5°). Pour réaliser les études en polarisation, nous faisons varier par rotation de la lame demi-onde la polarisation initiale P jusqu'à une polarisation S, dans un sens et dans l'autre.

5.1.2 Systèmes d'étude

Le support sur lequel sont déposées les NPs doit être conducteur pour focaliser les électrons sur la surface en mode LEEM. Nous étudions donc la photoémission de NBs d'or³⁴ isolés et sous forme de dimères sur lame de verre fonctionnalisée par une couche d'ITO (40 nm d'épaisseur). En ce qui concerne les dépôts organisés³⁵ obtenus par lithographie sous UV profond (page 135), la surface utilisée est une plaque de silicium semi-conductrice.

En mode PEEM, les NBs d'or sont excités sous incidence rasante ($\alpha = 72,5^\circ$) tels que :

$$\vec{k} = (\sin\alpha, 0, -\cos\alpha) \quad (5.2)$$

$$\vec{E}_i = (\cos\theta, 0, \sin\theta) \quad (5.3)$$

avec \vec{k} le vecteur d'onde, \vec{E}_i le champ électrique incident et θ l'angle de polarisation (Figure 124.a). En se plaçant dans le plan (XY) contenant les objets, faire varier l'angle de polarisation revient à faire tourner la projection dans ce dernier du champ électrique incident \vec{E} , de composantes selon les orientations de polarisations de référence P et S :

$$E_P = E_0 \cdot \cos\theta \cdot \cos\alpha \quad (5.4)$$

$$E_S = E_0 \cdot \sin\theta \quad (5.5)$$

Le traitement des données expérimentales est décrit en annexe (page 191). Brièvement, celui-ci contient les étapes suivantes :

- soustraction du bruit de fond pour chaque image (une par angle de polarisation) ;
- repositionnement des images les unes par rapport aux autres afin de compenser les dérives d'image résultant de la dérive instrumentale ;
- intégration du signal de photoémission pour chaque objet d'intérêt ;
- traitement mathématique³⁶ pour obtenir la **dépendance angulaire du signal de photoémission en fonction de l'angle de polarisation dans le plan de surface θ** .

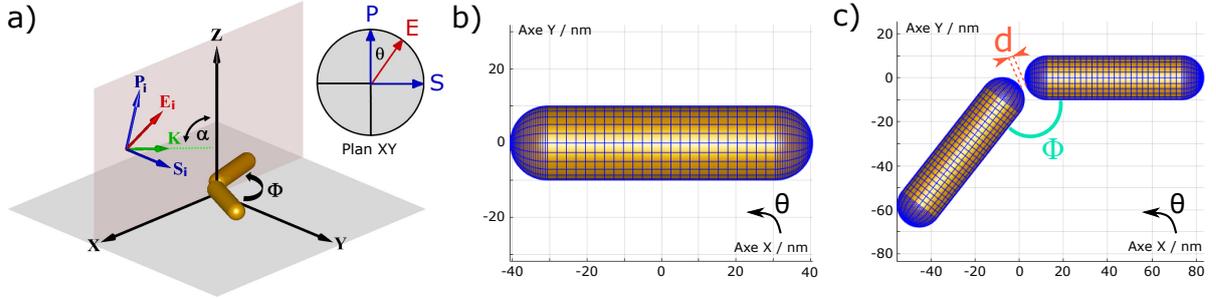


Figure 124: **a)** Représentation des principaux paramètres de calculs : angle d'incidence du laser α , angle de polarisation dans le plan θ , angle bissecteur du dimère Φ , vecteur d'onde (vert), champ électrique (rouge) et ses composantes (bleu). Objets modélisés : **b)** NB d'or isolé et **c)** dimère de NBs d'or. Distance interparticules d .

34. NBs : $L = 81$ nm, $\varnothing = 20$ nm, $RA = 4,1$

35. NBs : $L = 116$ nm, $\varnothing = 57$ nm, $RA = 2,0$

36. Travail d'automatisation des étapes finales du traitement de données réalisé à l'aide du Dr. Clément Polèse (ancien doctorant au PPSM, 2017 - 2022)

Afin de pouvoir rationaliser les résultats expérimentaux, nous menons également des calculs théoriques. Nous développons un script mathématique sous Matlab (annexe page 193), en utilisant la boîte à outils MNPBEM qui s'appuie sur la méthode des éléments frontières (*boundary element method* BEM). [208, 209] Cela permet de simuler des objets à fonction diélectrique homogène, délimités par une interface continue. **Nous utilisons ce script pour étudier le comportement d'un NB d'or isolé et d'un dimère de NBs d'or**, briques élémentaires d'assemblages de NBs. Ils sont modélisés au sein d'un milieu homogène d'indice de réfraction représentatif de la présence de la surface d'ITO et du vide majoritaire environnant (1,4), avec un paramètre de discrétisation $n = 25$, une fonction diélectrique de l'or prise dans la littérature [210] et des dimensions $L = 81$ nm et $\varnothing = 20$ nm ($RA = 4,1$). Ce script est décrit en annexe (page 193) et en voici quelques éléments :

- chaque objet est découpé en éléments de surface, et ce de manière renforcée aux pointes des NBs afin de bien définir leur extrémité ;
- les paramètres d'excitation sont fixes (angle d'incidence α , longueur d'onde et polarisations P et S dans le plan XY) et une boucle d'itération fait tourner dans le plan (XY) l'objet étudié³⁷ afin de simuler la rotation de la polarisation (et donc E_i) ;
- le champ électrique total est calculé en sommant ses contributions normales à chaque élément de surface, portées à la puissance 6 pour rendre compte du processus non linéaire de photoémission [211] ;
- les descriptions en termes de champ électrique ou de sections efficaces d'absorption sont équivalentes, comme expliqué en introduction page 28.

5.1.3 Étude en longueur d'onde

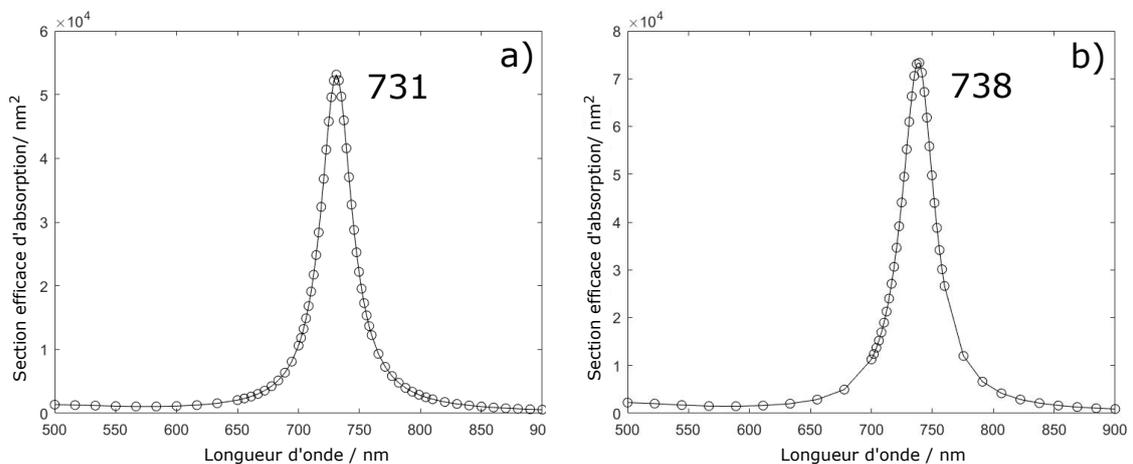
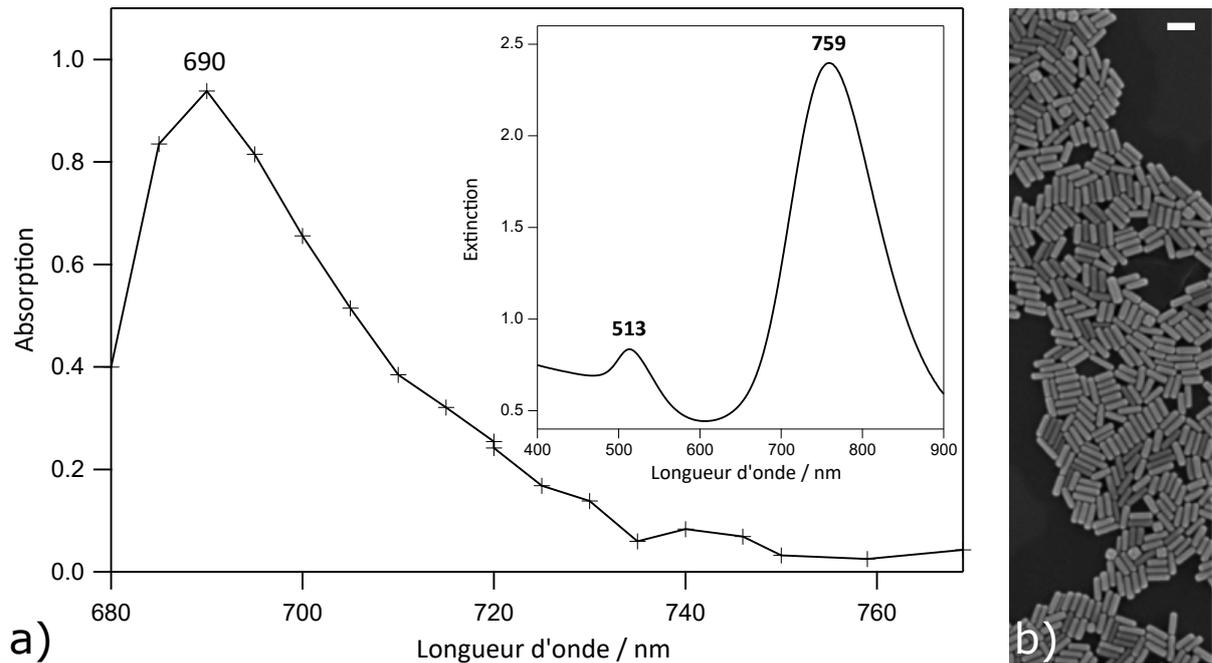
Nous utilisons très largement le mode PEEM, n'ayant recours au mode LEEM que pour réaliser une image topographique de référence de la surface étudiée.

Afin d'être dans des conditions optimales pour étudier les dépôts de faible taille sur ITO (NBs d'or isolés ou en dimère), nous réalisons en mode PEEM une **étude en longueur d'onde**, à savoir enregistrer l'intensité de photoémission de la surface d'intérêt à polarisation fixe (P) et en faisant varier la longueur d'onde de 680 nm à 770 nm par pas de 5 nm (Figure 125). **Un maximum de photoémission apparaît à 690 nm.** Ceci est en accord avec la résonance longitudinale des NBs d'or utilisés $\lambda_L = 759$ nm (pour rappel, l'excitation d'une résonance plasmon de NP métallique amplifie le phénomène de photoémission d'électrons ayant lieu dans son champ proche, liant les deux phénomènes). Le décalage spectral de 69 nm observé s'explique par une mesure en solution (phénomènes d'absorption et de diffusion) pour le spectre d'extinction alors que la mesure PEEM se fait sur substrat et en ultra-vide (phénomène d'absorption uniquement). Certains gros agrégats de NBs d'or polluent la surface et émettent très intensément ; afin de ne pas aveugler la caméra CCD, nous choisissons une longueur d'onde de travail en périphérie de ce maximum ($710 < \lambda < 730$ nm en fonction des expériences) pour mener les études en polarisation.

Les **études théoriques en longueur d'onde** d'un NB d'or isolé et d'un dimère de NBs d'or représentatifs de ceux exploités expérimentalement³⁸ rendent compte d'un maximum de photoémission à mi-chemin entre celui obtenu expérimentalement (690 nm) et la résonance longitudinale des NBs utilisés en solution (759 nm) : 731 nm et 738 nm respectivement, très similaires (Figure 126). **Cela conforte le résultat expérimental.** N'ayant pas de problème d'aveuglement de caméra par calculs, nous effectuons ceux-ci avec la longueur d'onde associée au maximum de photoémission.

37. Plus facile à coder, cela revient au même que fixer l'objet et faire tourner la polarisation.

38. NBs d'or expérimentaux utilisés précédemment décrits en Figure 125. La géométrie du dimère est la suivante : $\Phi = 128^\circ$, $d = 4$ nm.



- ✔ Détermination de la gamme de longueur d'onde d'étude pour les expériences de microscopie à photoémission d'électrons PEEM : $710 \text{ nm} < \lambda < 730 \text{ nm}$.
- ✔ Automatisation des étapes finales de traitement des données expérimentales acquises en mode PEEM.
- ✔ Réalisation d'un code sous Matlab permettant de modéliser les résultats expérimentaux à venir pour un NB d'or isolé et un dimère de NBs d'or.

Les résultats à venir concernent la caractérisation d'un NB d'or isolé (section 5.2), d'un dimère de NBs d'or (section 5.3) et d'assemblages de NBs d'or (section 5.4). Les résultats expérimentaux sont confrontés aux calculs théoriques dans le cadre d'un NB isolé et d'un dimère de NBs.

À partir de maintenant, tous les angles indiqués θ sont :

- expérimentalement, l'angle de polarisation du laser dans le plan de la surface ;
- en calculs, l'angle de rotation de l'objet dans le sens trigonométrique à partir de sa position initiale.

Les orientations pour $\theta = 0^\circ$ dépendent du système étudié (Figure 127) : la direction de la projection dans le plan XY du vecteur d'onde définit l'orientation $\theta = 0^\circ$ dans le cas des expériences de PEEM alors que la direction principale du NB isolé ou la bissectrice du dimère définissent l'orientation $\theta = 0^\circ$ pour les calculs.

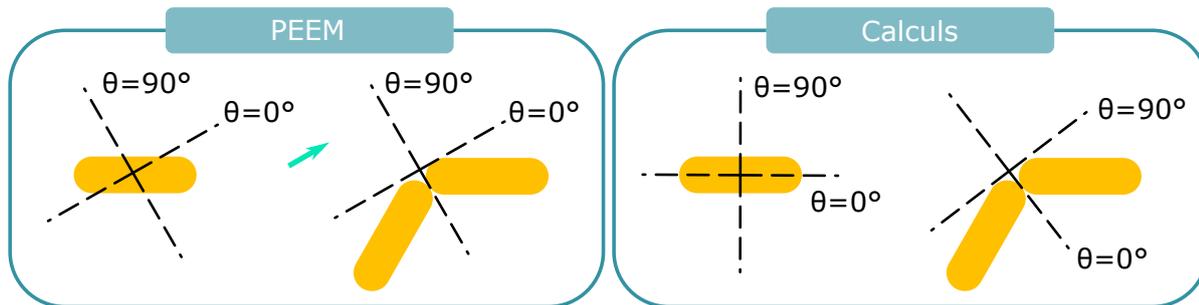


Figure 127: Orientations correspondant à $\theta = 0^\circ$ et 90° dans le cas d'un NB d'or isolé et d'un dimère de NBs d'or, pour les expériences de PEEM et pour les calculs. PEEM : l'orientation $\theta = 0^\circ$ correspond à la direction de la projection dans le plan XY du vecteur d'onde (vert). Calculs : l'orientation $\theta = 0^\circ$ correspond à la direction principale du NB isolé ou à la bissectrice du dimère.

5.2 Caractérisation d'un nanobâtonnet d'or isolé

Avant de caractériser des assemblages de NBs d'or, quelles que soient leur taille et l'organisation des NPs en son sein, il est nécessaire de caractériser leur brique élémentaire : un NB d'or isolé. Si cette étude est déjà présente dans la littérature, [146,211] il est néanmoins nécessaire de la faire afin d'avoir une référence avec les NBs d'or et le montage expérimental utilisés durant cette thèse. Une image en mode LEEM permet de s'assurer du caractère individuel d'un tel objet avant de réaliser une étude en polarisation en mode PEEM (Figure 122.a). Nous décrivons dans cette section les résultats associés à un NB d'or en particulier, résultat retrouvé sur une cinquantaine de NBs isolés.

La réponse en mode PEEM d'un NB d'or consiste en **deux zones de photoémission, correspondant aux extrémités de la NP**, ce que confirment les calculs et la littérature (Figure 128.a-b). [148] L'intensité de photoémission, intégrée sur toute la NP, varie avec l'angle de polarisation dans le plan θ et traduit une réponse dipolaire, également confirmée par les calculs (Figures 128.c-d et 129). Cette signature optique est modélisée par une fonction $\cos(\theta)^6$ (Figure 177 page 217). Les processus de photoémission étant modélisés par des fonctions $\cos(\theta)^{2n}$, avec n le nombre de photons absorbés nécessaires pour la photoémission d'un électron, cela indique qu'**une triple absorption engendre le processus de photoémission d'un NB d'or isolé**. Cela est en accord avec la littérature. [211] Des calculs supplémentaires, découpant le NB en trois zones (pointes et centre), montrent que la même signature angulaire se retrouve à chaque extrémité du NB d'or (Figure 130) et qu'une similaire se retrouve au centre du NB d'or mais extrêmement faible (facteur 10^5 par rapport à celui des extrémités) : le mode de résonance a deux ventres aux extrémités de la NP et un nœud au centre. D'autre part, la réponse

maximale de cet objet est expérimentalement associée à $\theta = -51^\circ$ et par calculs à $\theta = 0^\circ$: **la photoémission d'un NB d'or est maximale à ses pointes lorsque ce dernier est excité selon son axe principal.**

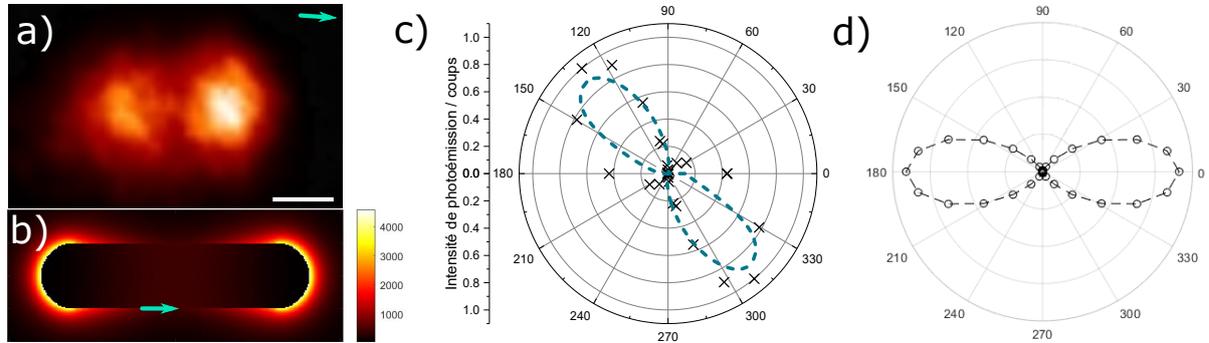


Figure 128: Cartographie du champ électrique d'un NB d'or isolé : **a)** signal expérimental en mode PEEM ($\theta = -50^\circ$, $\lambda = 710$ nm) et **b)** calculé $|E|^2$ ($\theta = 0^\circ$, $\lambda = 731$ nm). Barre d'échelle : 50 nm. Dépendance angulaire de l'intensité de photoémission : **c)** signal expérimental normalisé (croix noires) et **d)** signal calculé normalisé (cercles noirs). Pointillés bleus : $\cos(\theta)^6$. Vecteur vert : projection dans le plan de surface du champ électrique incident. Coordonnée angulaire : angle de polarisation dans le plan θ . Coordonnée radiale : intensité normalisée du signal de photoémission.

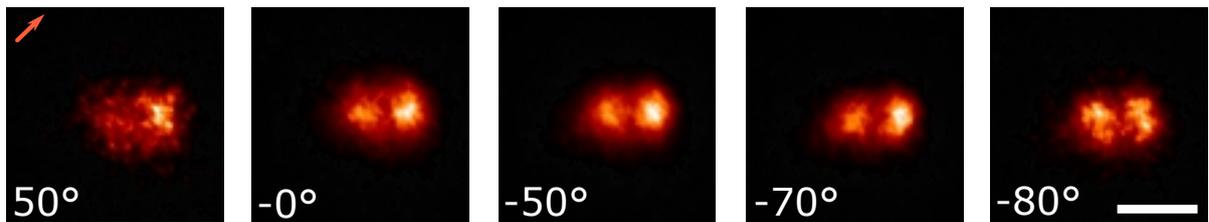


Figure 129: Évolution de l'intensité de photoémission d'un NB d'or isolé en fonction de l'angle de polarisation dans le plan du laser incident θ , noté sur chaque image ($\lambda = 710$ nm). Vecteur orange : projection dans le plan de surface du vecteur d'onde. Barre d'échelle : 100 nm.

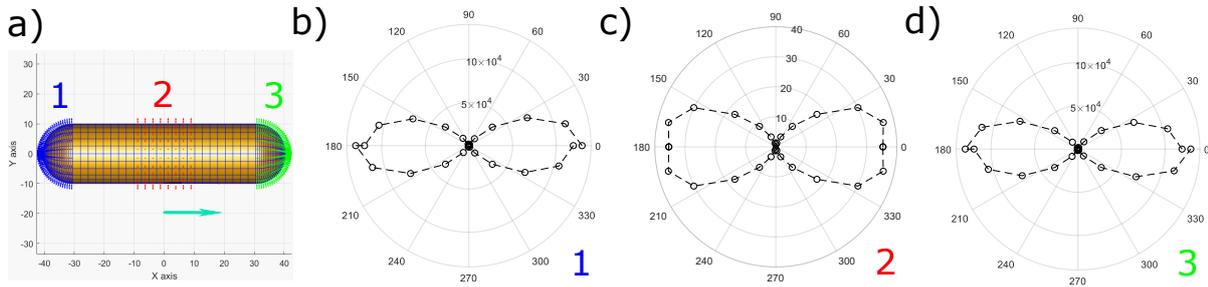


Figure 130: **a)** Zones d'étude sur un NB d'or théorique : extrémités notées 1 et 3, centre noté 2. Dépendance angulaire de l'intensité de photoémission dans les zones **b) 1**, **c) 2** et **d) 3** ($\lambda = 731$ nm). Vecteur vert : projection dans le plan de surface du champ électrique incident. Vecteurs bleu, rouges et verts fluo : vecteurs élémentaires normaux aux éléments de surface. Coordonnée angulaire : angle de polarisation dans le plan θ . Coordonnée radiale : intensité normalisée du signal de photoémission.

- ✔ Caractérisation de la réponse PEEM d'un NB d'or isolé :
 - photoémission maximale pour un champ électrique orienté selon l'axe principal du NB, se produisant aux extrémités de la NP ;
 - mode dipolaire ajustable par un $\cos(\theta)^6$, traduisant une triple absorption de photon pour la photoémission d'un électron.

5.3 Caractérisation d'un dimère de nanobâtonnets d'or

La réponse de référence d'un NB d'or isolé étant acquise, l'étape suivante est la caractérisation des interactions entre deux NBs. Nous souhaitons tout d'abord mettre en évidence les zones de photoémission au sein d'un dimère de NBs d'or à géométrie fixe et corréler expériences de PEEM et calculs théoriques. Puis nous voulons étudier l'impact de l'angle bissecteur Φ et de la distance interparticules d sur ces résultats, en nous penchant sur des dimères de géométries variées.

5.3.1 Étude d'un dimère de nanobâtonnets d'or à géométrie fixe

Nous décrivons dans cette section les résultats associés à un dimère de NBs d'or, d'angle bissecteur $\Phi = 128^\circ$ et de distance interparticules $d = 4$ nm estimés en mode LEEM (Figure 131.a). L'étude en polarisation en mode PEEM montre la présence de **trois zones de forte photoémission** : deux aux extrémités libres des NBs d'or impliqués et une troisième, plus conséquente, au niveau de la zone de contact de ces deux particules (Figure 131.b). Ces observations sont en accord avec la photoémission d'un NB d'or isolé puisque le phénomène se produit aux pointes des NBs d'or. De même que pour un NB d'or isolé, l'intensité de photoémission varie avec l'angle de polarisation dans le plan θ (Figure 132).

S'il est facile de savoir quel angle permet d'obtenir une intensité maximale de photoémission pour un NB d'or isolé à longueur d'onde d'excitation fixée, cela l'est moins dans le cadre d'un dimère. En effet, les objets impliqués ont des axes principaux différents (sauf dans le cas d'une configuration côte-à-côte et tête-à-tête). Comme expliqué en introduction (page 49), la littérature décrit deux modes hybrides de résonances : un anti-liant A_1 de plus haute énergie que le mode de résonance de la particule isolée et un liant B_1 de plus basse énergie. [156, 164] En calculant la section efficace d'absorption en fonction de la longueur d'onde pour un dimère de NBs d'or, d'angle bissecteur $\Phi = 90^\circ$ ³⁹ et de distance interparticules $d = 5$ nm, en faisant varier la polarisation dans le plan θ , nous observons également ces deux modes :

³⁹. L'angle $\Phi = 90^\circ$ est choisi comme géométrie de référence pour décrire le modèle d'hybridation, plus universelle que $\Phi = 128^\circ$.

deux bandes d'absorption principales se dégagent, l'une centrée sur 710 nm et l'autre sur 820 nm, respectivement associées aux modes anti-liant A_1 et liant B_1 (Figure 131.c). Comme attendu, elles encadrent bien la résonance plasmon longitudinale du monomère ($\lambda = 731$ nm). La dépendance angulaire du dimère en excitant à 731 nm est d'ailleurs une combinaison de celles des modes hybrides (Figure 133). En fonction de θ , leurs intensités relatives varient : **une excitation selon la bissectrice du dimère ($\theta = 0^\circ$) favorise A_1 alors qu'une excitation selon la normale à la bissectrice ($\theta = 90^\circ$) favorise B_1 .**

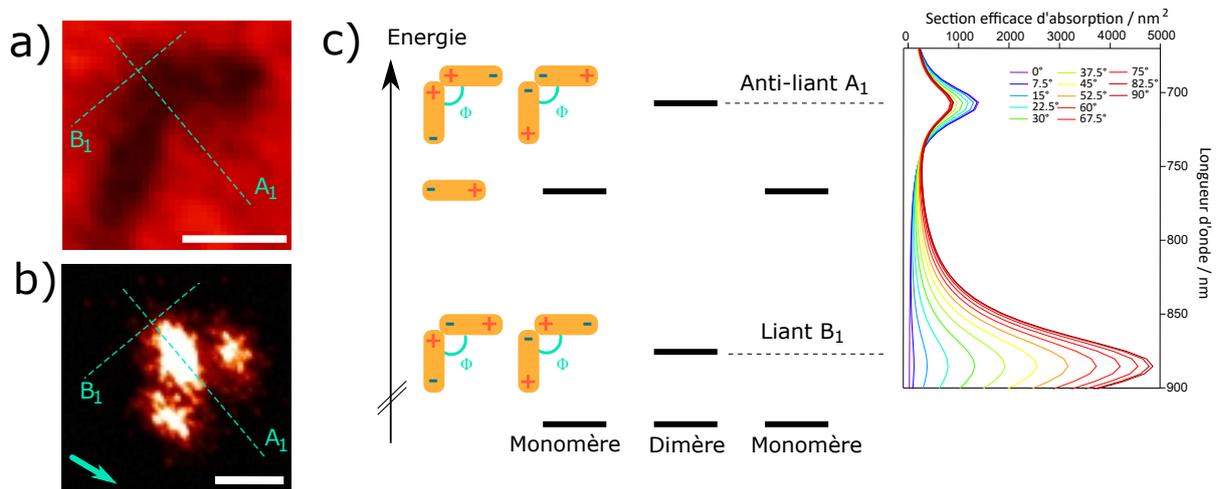


Figure 131: Images **a)** LEEM et **b)** PEEM ($\lambda = 730$ nm) d'un dimère de NBs d'or. Pointillés verts : orientations préférentielles d'excitation pour les modes A_1 et B_1 . Vecteur vert : projection dans le plan de surface du champ électrique incident. Barre d'échelle : 100 nm. **c)** Diagramme énergétique décrivant les modes hybrides anti-liant A_1 et liant B_1 d'un dimère par rapport au mode unique du monomère. Section efficace d'absorption d'un dimère de NBs d'or ($\Phi = 128^\circ$, $d = 1$ nm) en fonction de la longueur d'onde pour différents angles de polarisation dans le plan θ .

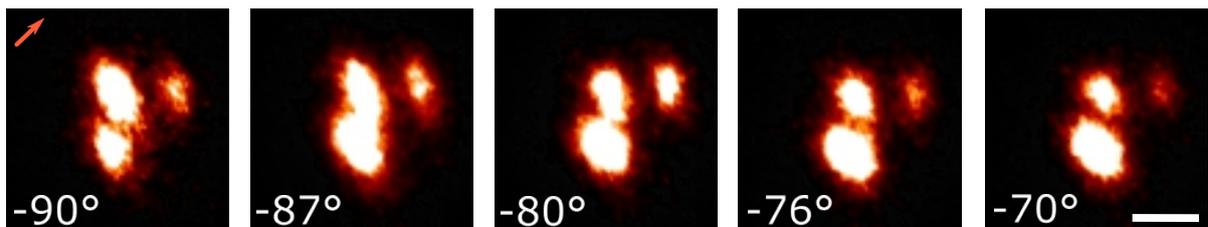


Figure 132: Évolution de l'intensité de photoémission d'un dimère de NBs d'or en faisant varier l'angle de polarisation dans le plan du laser incident θ , noté sur chaque image ($\lambda = 730$ nm). Vecteur orange : projection dans le plan de surface du vecteur d'onde. Barre d'échelle : 100 nm.

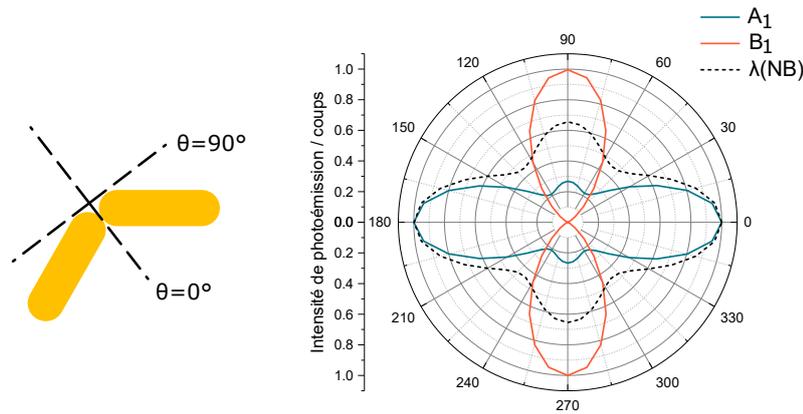


Figure 133: Dépendance angulaire de l'intensité normalisée de photoémission des modes anti-liant A_1 (bleu) et liant B_1 (orange) du dimère de NBs d'or ainsi qu'en l'excitant à 731 nm, résonance plasmonique longitudinale des NBs d'or le composant (pointillés). Coordonnée angulaire : angle de polarisation dans le plan θ . Coordonnée radiale : intensité normalisée du signal de photoémission.

Le dimère de NBs d'or que nous étudions en polarisation par PEEM a pour signature optique un **mode dipolaire** (Figure 134.c). Un $\cos(\theta)$ ⁶ rend compte de la majorité des points expérimentaux : une **triple absorption** de photons engendre là encore la photoémission d'un électron, comme pour le monomère. Les calculs menés confirment cette tendance (Figure 134.f). L'écart à l'ajustement numérique de certains points expérimentaux s'explique par le fait que le dimère n'est pas parfait : les NBs d'or ne sont pas de dimensions identiques (rappel page 94) et leur disposition relative n'est pas exactement celle de la Figure 124.c, puisque les deux NPs se recouvrent légèrement entre elles (Figure 131.a) et peuvent aussi appartenir à des plans légèrement décalés de par un possible résidu de tensioactif en dessous. Cela peut aussi s'expliquer par un changement de focalisation suite à la rotation de la lame demi-onde.

Le maximum de photoémission est observé pour $\theta = -87^\circ$: cela correspond à une excitation selon la bissectrice du dimère, donc du mode anti-liant A_1 (Figure 134.a). Un minimum de photoémission est observé pour $\theta = 62^\circ$: cela correspond à une excitation selon la normale à la bissectrice, donc du mode liant B_1 (Figure 134.b). La photoémission maximale est intuitivement attendue en excitant le mode liant mais dans le cadre de cette expérience nous excitions à $\lambda = 730$ nm, soit quasi exclusivement le mode anti-liant A_1 . Il est donc tout à fait normal d'obtenir un maximum de photoémission en l'excitant, et peu de signal pour une excitation selon la normale à la bissectrice puisque le mode liant B_1 est très peu excité à 730 nm. En résumé, nous étudions le comportement du point froid. C'est ce que confirment les calculs réalisés à $\lambda = 704$ nm pour uniquement exciter le mode anti-liant A_1 ⁴⁰ : le signal est maximal pour $\theta = 0^\circ$ (excitation de A_1) et minimal pour $\theta = 90^\circ$ (excitation de B_1). Ainsi, **nous observons en PEEM les modes hybrides de résonance d'un dimère de NBs d'or**, en accord avec les observations en champ sombre détaillées dans la littérature. [167]

Les expériences menées par PEEM démontrent une **très bonne résolution**, permettant d'étudier plus précisément les différentes zones de photoémission au sein du dimère de NBs d'or. Expérimentalement, nous retrouvons des comportements dipolaires représentatifs de la majorité des points expérimentaux associés à la photoémission s'effectuant aux extrémités libres des objets et à la zone de contact de ceux-ci (Figure 135). Proposer des conclusions plus poussées nécessite l'étude de dimères de NBs d'or de géométries plus variées, en faisant varier l'angle bissecteur Φ et la distance interparticules d .

40. Nous rappelons que, comme pour le NB isolé, la référence expérimentale $\theta = 0^\circ$ est associée à une excitation selon la projection dans le plan du vecteur d'onde \vec{k} . Alors que par calculs, cette référence est associée à une excitation selon l'axe principal de l'objet, ici la bissectrice du dimère.

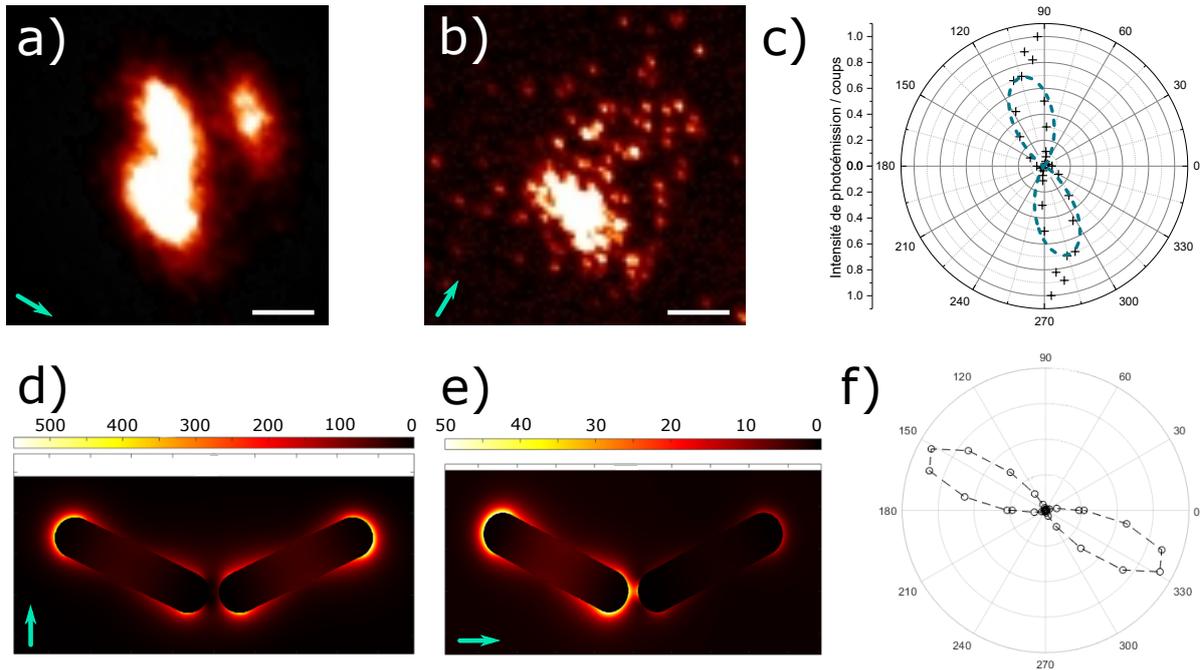


Figure 134: Expérimentalement : intensité de photoémission d'un dimère de NBs d'or ($\Phi = 128^\circ$, $d = 4$ nm) en mode PEEM ($\lambda = 730$ nm) en excitant les modes **a)** anti-liant A_1 ($\theta = -87^\circ$) et **b)** liant B_1 ($\theta = 0^\circ$). **c)** Dépendance angulaire de l'intensité normalisée de photoémission (croix noires). Barre d'échelle : 100 nm. Pointillés bleus : $\cos(\theta)^6$. Par calculs : champ calculé $|E|^2$ ($\lambda = 704$ nm) en excitant les modes **d)** anti-liant A_1 ($\theta = 0^\circ$) et **e)** liant B_1 ($\theta = 90^\circ$). **f)** Dépendance angulaire de l'intensité normalisée de photoémission (cercles noirs). Vecteur vert : projection dans le plan de surface du champ électrique incident. Coordonnée angulaire : angle de polarisation dans le plan θ . Coordonnée radiale : intensité normalisée du signal de photoémission.

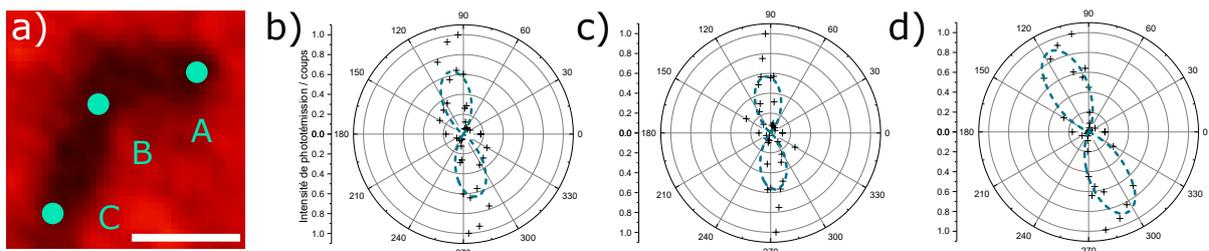


Figure 135: **a)** Image LEEM du dimère de NBs d'or étudié ($\Phi = 128^\circ$, $d = 4$ nm). Barre d'échelle : 100 nm. Points verts : zones de photoémission. Dépendance angulaire de l'intensité normalisée de photoémission (croix noires) pour les zones **b)** A, **c)** B et **d)** C. Pointillés bleus : $\cos(\theta)^6$. Coordonnée angulaire : angle de polarisation dans le plan θ . Coordonnée radiale : intensité normalisée du signal de photoémission.

- ✔ Caractérisation de la réponse PEEM d'un dimère de NBs d'or ($\Phi = 128^\circ$, $d = 4$ nm) :
 - trois zones de photoémission : extrémités libres et zone de contact ;
 - mode dipolaire ;
 - triple absorption de photon pour la photoémission d'un électron.
- ✔ Observation des modes hybrides de couplage anti-liant A_1 et liant B_1 : photoémission maximale lorsque le champ électrique est orienté selon la bissectrice, par excitation principale du mode anti-liant A_1 .
- ✔ Étude par calcul de l'influence de l'angle de polarisation dans le plan θ sur la section efficace d'absorption du dimère de NBs d'or.

5.3.2 Étude de dimères de nanobâtonnets d'or à géométries variées

Naturellement, les dimères de NBs d'or ne sont pas tous similaires à celui précédemment étudié, différant principalement de par leur angle bissecteur Φ et leur distance interparticules d . Cette section s'attache à présenter des résultats obtenus par calculs permettant de comprendre l'influence de ces deux paramètres sur les modes hybrides de résonance anti-liant A_1 et liant B_1 d'un tel objet.

En ce qui concerne l'angle bissecteur Φ (avec $d = 1$ nm), sa valeur ($0^\circ \leq \Phi \leq 170^\circ$) a **peu d'influence sur la position spectrale** des modes hybrides. En effet, le mode anti-liant A_1 reste proche de 704 nm et le mode liant B_1 autour de 884 nm (Figure 136.a et 137). Cela est en accord avec la littérature [159, 212] et explique l'évolution de la section efficace d'absorption en faisant varier la polarisation à géométrie fixe de dimère (Figure 131.c) : une excitation autour de la bissectrice du dimère ($\theta = 0^\circ$) maximise la bande au delà de 800 nm associée au mode liant et une excitation autour de la normale à la bissectrice ($\theta = 90^\circ$) maximise celle proche de 700 nm associée au mode anti-liant. En revanche, Φ **impacte beaucoup plus fortement la section efficace d'absorption** de chaque mode : de faibles angles ($0^\circ \leq \Phi \leq 70^\circ$) favorisent le mode anti-liant A_1 et l'apparition d'un point froid alors que des angles plus élevés ($70^\circ \leq \Phi \leq 170^\circ$) favorisent le mode liant B_1 et l'apparition d'un point chaud (Figure 136.b et Figure 137). Ceci est en accord avec la littérature. [165] De plus, à excitations optimales et pour $d = 1$ nm, exciter le mode liant est préférable pour maximiser le champ électrique local puisque la section efficace maximale calculée de A_1 est de 3559 nm² alors que celle de B_1 atteint 5239 nm². Nous obtenons des résultats compatibles avec ceux de la littérature. [159] Nous constatons par ailleurs que l'évolution du mode anti-liant A_1 avec l'angle bissecteur Φ suit une fonction en $\cos(\Phi/2)$ alors que celle du mode liant B_1 suit un $\sin(\Phi/2)$, toujours en accord avec la littérature (Figure 136.c). [168]

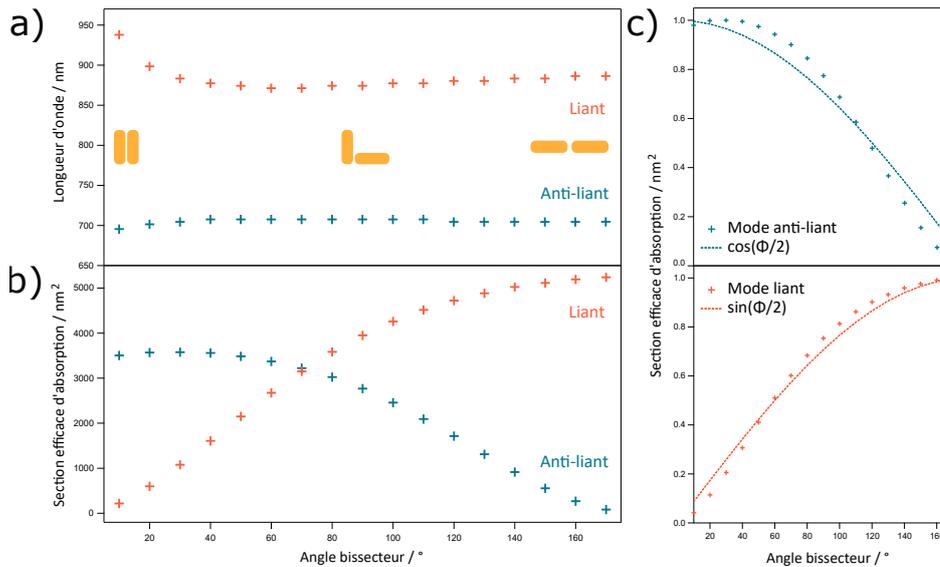


Figure 136: Influence de l'angle bissecteur Φ d'un dimère de NBs d'or ($d = 1$ nm) sur **a)** la position spectrale des états propres A_1 et B_1 et **b)** la section efficace d'absorption des modes anti-liant A_1 (bleu) et liant B_1 (orange). Présence de représentations schématiques de dimères de NBs d'or pour $\theta = \{0, 90, 180\}^\circ$. **c)** Comparaison de l'évolution de la section efficace d'absorption normalisée pour les modes hybrides avec $\cos(\Phi/2)$ et $\sin(\Phi/2)$.

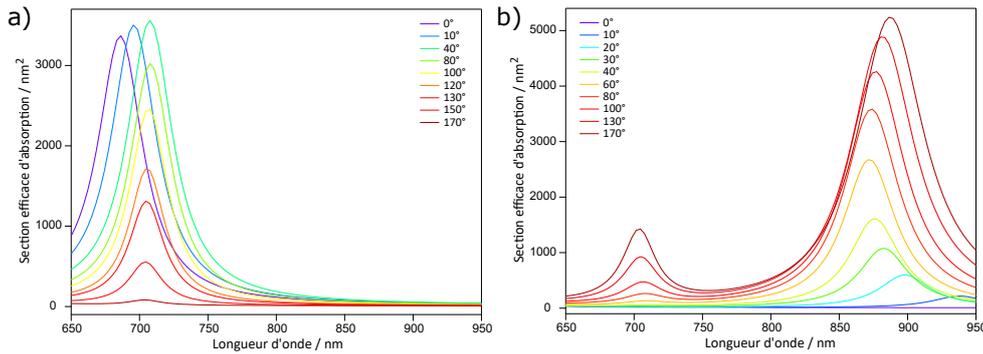


Figure 137: Section efficace d'absorption d'un dimère de NBs d'or ($d = 5$ nm) en fonction de la longueur d'onde pour différents angles bissecteurs Φ . **a)** Cas d'une excitation selon la bissectrice du dimère ($\theta = 0^\circ$). **b)** Cas d'une excitation selon la normale à la bissectrice du dimère ($\theta = 90^\circ$).

Du côté de la distance interparticules d ($\Phi = 90^\circ$,⁴¹ excitation du mode liant B_1 $\theta = 90^\circ$), celle-ci impacte fortement la section efficace d'absorption du dimère de NBs d'or : **plus les particules sont proches, plus le couplage plasmonique est élevé** (Figure 138.a). Nous observons une augmentation de 30% en faisant varier la distance interparticules de 10,5 nm à 0,5 nm, traduisant une amélioration du couplage entre les deux NBs d'or. Cela se retrouve également en regardant l'influence de la distance interparticules sur l'écart relatif du maximum de résonance de B_1 à la référence du NB d'or isolé $(\lambda - \lambda_0)/\lambda_0 = \Delta\lambda/\lambda_0$, avec $\lambda_0 = 731$ nm la longueur d'onde permettant le maximum de photoémission en mode PEEM pour le monomère (Figure 126.a) : plus les particules sont proches, plus $\Delta\lambda/\lambda_0$ est élevé (passage de 9% à 24%), traduisant une augmentation du couplage plasmonique entre les particules et un éloignement du comportement d'un NB d'or isolé (Figure 138.b). Ceci est en accord avec la littérature. [156,213–215]

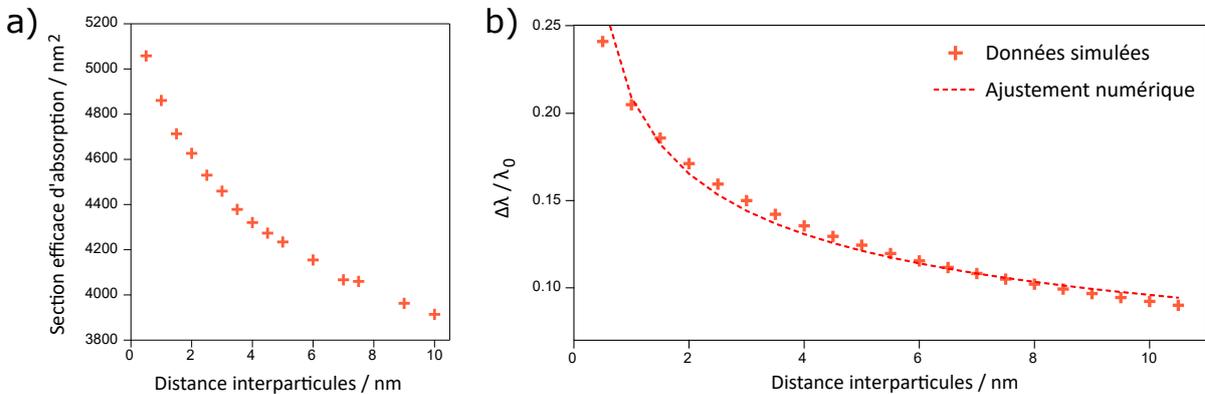


Figure 138: Influence de la distance interparticules d d'un dimère de NBs d'or ($\Phi = 90^\circ$, excitation de B_1 $\theta = 90^\circ$) sur **a)** la section efficace d'absorption et **b)** l'écart relatif $\Delta\lambda/\lambda_0$ du mode liant B_1 à la résonance plasmon de référence d'un NB d'or isolé λ_0 . Modèle numérique : $\Delta\lambda/\lambda_0 = 0,209 \cdot x^{-0,338}$.

41. Comme pour la figure 131.c, l'angle $\Phi = 90^\circ$ est choisi comme géométrie de référence, plus universelle que $\Phi = 128^\circ$.

Dans un dernier temps, nous nous penchons sur des cas précis proches du dimère expérimental étudié ($\Phi = 128^\circ$ et $d = 4$ nm, voir page 150). Avoir précédemment étudié l'impact de l'angle bissecteur Φ et de la distance interparticules d va nous permettre de rationaliser ces cas à venir. Afin d'y associer des dépendances angulaires de l'intensité de photoémission⁴², nous calculons celle-ci pour des dimères présentant un couple (angle bissecteur Φ / distance interparticule d) fixe, avec $\Phi = \{90, 128, 154, 180\}$ en $^\circ$ et $d = \{1, 4, 10, 20\}$ en nm en faisant varier θ (annexe page 218, Figures 178 - 186). **Un mode dipolaire est très largement retrouvé comme signature optique de la zone de contact entre les NBs impliqués dans le dimère.**

À angle bissecteur Φ fixe, nous constatons une relative stabilité du couplage plasmonique pour $4 < d < 20$ nm et une intense augmentation de celui-ci en réduisant la distance interparticules de 4 à 1 nm⁴³ (points "zone contact", somme des zones 2 et 3). Cela est en accord avec un développement du couplage plasmonique entre NPs en rapprochant celles-ci. En ce qui concerne la photoémission aux extrémités libres des NBs impliqués dans le dimère (zones 1 et 4), celle-ci s'affaiblit lorsque la distance interparticules diminue : **en rapprochant les NBs, la photoémission ayant lieu aux extrémités des NBs de manière équiprobable se concentre de plus en plus sur la zone de contact des NBs**, de par la substitution du mode de résonance d'un NB isolé par des modes hybrides.

À distance interparticules d fixe⁴⁴, deux groupes de données se dégagent pour la zone de contact entre NBs : un premier pour $d = \{10, 20\}$ nm et un second pour $d = \{1, 4\}$ nm. Ce premier présente la même évolution que les points associés aux extrémités libres (zones 1 et 4) : l'intensité de photoémission est relativement stable quand Φ augmente. Le champ électromagnétique local d'un NB décroissant exponentiellement avec la distance à la surface, jusqu'à être quasi nul à partir de 10 nm, il est normal d'observer un comportement d'extrémités libres pour les zones 2 et 3 puisqu'éloignées de $d = \{10, 20\}$ nm. En revanche, le second groupe $d = \{1, 4\}$ nm présente une évolution inverse : **l'intensité de photoémission diminue quand Φ augmente**. Cela est **cohérent avec la décroissance du mode anti-liant A_1 en $\cos(\Phi/2)$** illustrée précédemment (Figure 137), le mode hybride étant pour rappel celui excité à cette longueur d'onde d'étude. Il est à noter que dans le cas particulier de $\Phi = 180^\circ$, le couplage des modes transverses rajoute sa contribution à celles des modes hybrides longitudinaux, mais cette dernière est négligeable puisque faisant intervenir le mode anti-liant. [164] Elle l'aurait en revanche beaucoup moins été dans le cas de $\Phi = 0^\circ$ puisqu'impliquant le mode liant.

- ✔ Étude de l'influence de l'angle bissecteur Φ sur un dimère de NBs d'or : impact négligeable sur la position spectrale des modes hybrides mais élevé sur la section efficace d'absorption de ceux-ci (dépendance en $\cos(\Phi/2)$ pour le mode anti-liant A_1 et en $\sin(\Phi/2)$ pour le mode liant B_1).
- ✔ Étude de l'influence de la distance interparticules d sur un dimère de NBs d'or : plus les particules sont proches, plus le couplage plasmonique est élevé.

42. $\lambda = 731$ nm : seul le mode anti-liant A_1 est excité

43. le point associé à $d = 1$ nm pour $\Phi = 90^\circ$ ne devant pas être considéré pour cause d'interpénétration des deux particules modélisées

44. les points associés à $\Phi = 90^\circ$ pour $d = 1$ nm ne devant de nouveau pas être considérés

5.4 Caractérisation d'assemblages de nanobâtonnets d'or

La caractérisation d'un dimère de NBs d'or étant faite, nous pouvons maintenant étudier des assemblages de NBs d'or puisque ceux-ci sont une combinaison de dimères. Ces structures sont très complexes car elles présentent une polydispersité des NPs impliquées mais aussi une multiplicité d'orientation relative des NPs (angles bissecteurs Φ variés) et de distances interparticules d .

5.4.1 Couplage plasmonique entre nanobâtonnets d'or sur surfaces non modifiées

Le premier type d'assemblages de NBs d'or étudié correspond à des organisations non maîtrisées de ces objets sur ITO, surface ne présentant aucune fonctionnalisation pouvant engendrer une sélectivité du dépôt (voir section 4.2 du chapitre 4). L'assemblage que nous présentons dans cette section est allongé et contient environ une cinquantaine de NBs d'or en regard de sa forme et de la barre d'échelle en mode LEEM (Figures 139.a-b). Une étude en polarisation en mode PEEM montre la présence de **nombreuses zones de photoémission au sein de l'assemblage** (Figure 140). Celles-ci peuvent être séparées en deux groupes : un premier comprenant des **modes dipolaires** (Figures 139.a et c) et un second comprenant des **signatures plus complexes** (Figures 139.b et d). Ces groupes sont respectivement représentatifs de 56% et 44% des zones de photoémission. La présence de modes dipolaires, de nouveau modélisables par un $\cos(\theta)^6$ rendant compte d'une triple-absorption, est en accord avec la signature de dimères décrite dans la section précédente et traduit un couplage plasmonique au sein de assemblages de NBs d'or. La présence de signatures plus complexes n'est quant à elle pas surprenante puisque de nombreuses interactions simultanées entre NBs d'or se produit au sein de l'assemblage, toutes d'intensités et de polarisations préférentielles différentes (angles bissecteurs Φ et distances interparticules d très variés), impliquant un nombre plus ou moins élevé de NPs. Malgré le caractère aléatoire et complexe de cet assemblage, l'étude PEEM en polarisation nous permet de cartographier les zones de fort couplage interparticules.

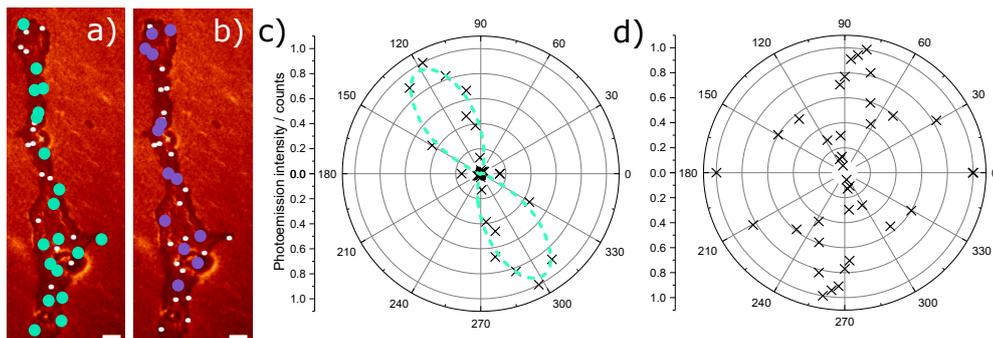


Figure 139: **a-b)** Image LEEM de l'assemblage de NBs d'or étudié. Barre d'échelle : 200 nm. Les points blancs représentent les zones de photoémission et sont divisés en deux groupes : celui de modes dipolaires (points verts) et celui de signatures plus complexes (points violets). Dépendance du signal de photoémission de l'assemblage en fonction de l'angle de polarisation dans le plan du laser θ ($\lambda = 725$ nm), représentatives **c)** du premier groupe et **d)** du second. Pointillés verts : $\cos(\theta)^6$. Coordonnée angulaire : angle de polarisation dans le plan θ . Coordonnée radiale : intensité normalisée du signal de photoémission.

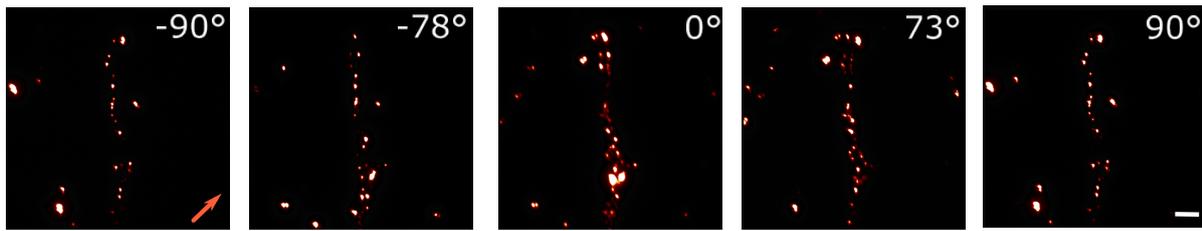


Figure 140: Évolution de l'intensité de photoémission d'un assemblage non organisé de NBs d'or en faisant varier l'angle de polarisation dans le plan du laser incident θ , noté sur chaque image ($\lambda = 710$ nm). Vecteur orange : projection dans le plan de surface du vecteur d'onde. Barre d'échelle : 500 nm.

5.4.2 Couplage plasmonique entre nanobâtonnets d'or sur surfaces modifiées

Le second type d'assemblages étudié correspond à des organisations de NBs d'or sur wafer de silicium fonctionnalisé par lithographie d'UV profond, présentant des lignes hydrophiles et hydrophobes soumises à la méthode dite de "spin coating" (voir section 4.4 du chapitre 4). La périodicité de $1,6 \mu\text{m}$ se retrouve en mode LEEM (Figure 141). Les assemblages étendus contenant un nombre faible ou élevé de NBs d'or⁴⁵ sont caractérisés par modes LEEM et PEEM (Figure 142). La superposition de ces deux modes permet de constater que **pour une polarisation linéaire donnée, seul un sous-ensemble des zones de contact entre NPs est le lieu de photoémission**. Cela s'explique très simplement par l'excitation non simultanée de tous les modes liants au sein de l'assemblage de NBs d'or, de par leurs orientations relatives et leurs distances interparticules variées. Par manque de temps, les dépendances du signal de photoémission de l'assemblage en fonction de l'angle de polarisation dans le plan du laser θ ne sont pas réalisées. De nouveau, l'étude PEEM en polarisation nous permet de cartographier les zones de fort couplage interparticules.

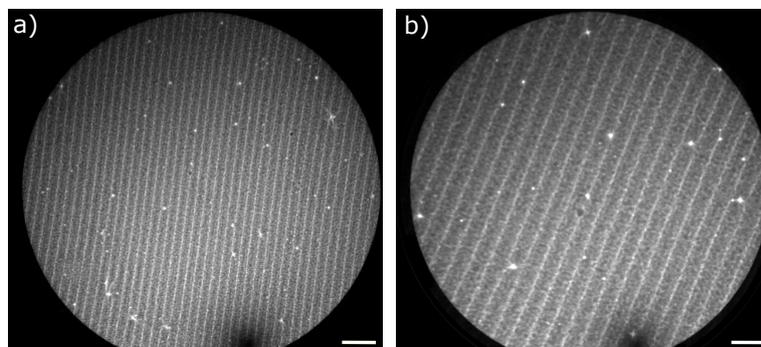


Figure 141: Images LEEM de la surface fonctionnalisée par lignes hydrophiles et hydrophobes. Barres d'échelle : a) $6,4 \mu\text{m}$ et b) $3,2 \mu\text{m}$.

45. longueur moyenne de $0,6$ et $2,5 \mu\text{m}$ respectivement

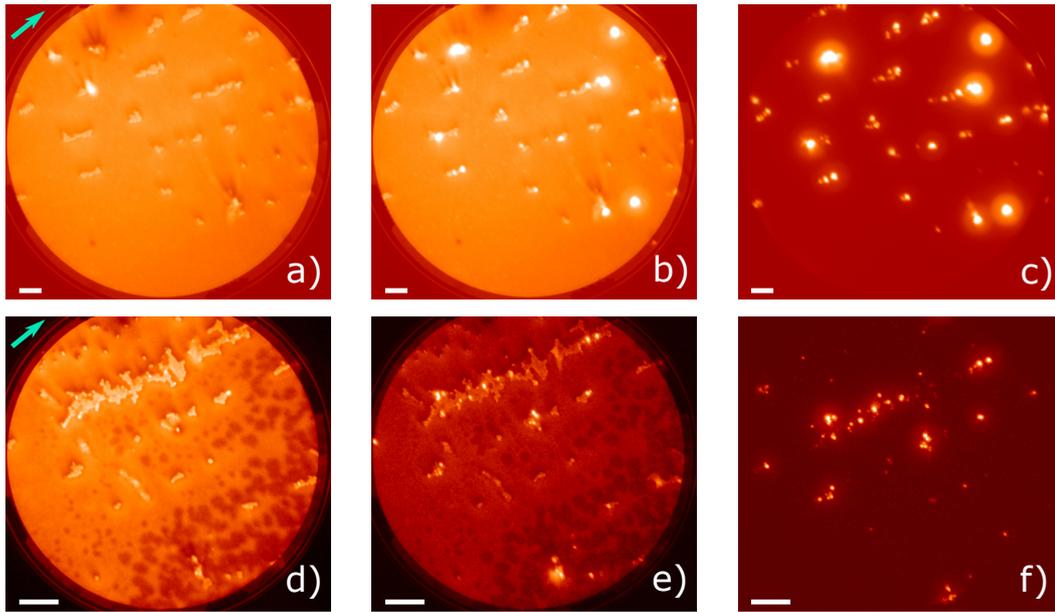


Figure 142: Étude LEEM/PEEM d'agrégats de nanobâtonnets d'or sur wafer de silicium fonctionnalisé par lithographie d'UV profond. Pour de petits agrégats : images obtenues en **a)** mode LEEM, **b)** superposition des deux modes et **c)** mode PEEM. Pour des agrégats plus étendus : images obtenues en **d)** mode LEEM, **e)** superposition des deux modes et **f)** mode PEEM. En mode PEEM : $\lambda = 680$ nm. Vecteur vert : projection dans le plan de surface du vecteur d'onde. Barre d'échelle : **a-c)** 100 nm et **d-f)** 400 nm.

- ✓ Étude d'assemblages de NBs d'or non organisés sur ITO : nombreuses zones de photoémission présentant des signatures de mode dipolaire ou plus complexes dans un rapport s'approchant de 6 :4.
- ✓ Étude d'assemblages de NBs d'or sur wafer de silicium fonctionnalisé par lithographie d'UV profond, présentant des lignes hydrophiles et hydrophobes : photoémission se produisant sur 20% des zones de contact entre NPs sous irradiation fixe.

5.5 Conclusion et perspectives

- ❗ La majorité de ce chapitre a fait l'objet d'une publication : [2]
C. Jégat, E. Rollin, L. Douillard, O. Soppera, K. Nakatani and G. Laurent, Patterning gold nanorod assemblies by deep-UV lithography. *Journal of Physical Chemistry C*, 126(32) :13729-13738, 2022

Ce chapitre porte sur la caractérisation du couplage plasmonique au sein d'assemblages de NBs d'or. La littérature décrit des études sur NBs d'or isolés ou en dimères, réalisées par calculs et / ou en champ sombre. Cette dernière technique, expérimentale, permet de caractériser l'intensité de photoémission mais se heurte à un problème de résolution spatiale (environ 250 nm). De plus, la topographie des objets étudiés se doit d'être faite dans un second temps par microscopie électronique à balayage.

Le but des travaux de ce chapitre est d'utiliser la technique du LEEM/PEEM (microscopie à électrons de faible énergie / microscopie à photoémission d'électrons) pour étudier des NBs d'or isolés ou en assemblages de tailles variées, méthode qui couple topographie de surface et étude du champ électrique local des NBs d'or avec une résolution spatiale bien plus élevée (20 nm) que celle d'autres techniques.

Le montage utilisé permet des études via deux modes d'imagerie : le mode LEEM qui repose sur l'étude d'électrons rétrodiffusés par l'échantillon, menant à l'obtention d'une image topographique de la surface, et le mode PEEM qui repose sur l'étude d'électrons photoémis par l'échantillon, permettant de caractériser le champ électrique local des objets étudiés puisque le phénomène de photoémission est lié à l'intensité de ce dernier. Le passage d'un mode à un autre rend possible une corrélation parfaite entre topographie de surface et signaux de photoémission, sans bouger l'échantillon. De plus, le mode PEEM permet de réaliser des études en longueur d'onde et en polarisation. Dans un second temps, le but était de caractériser le couplage plasmonique en sein d'assemblages de NBs d'or, forts de la caractérisation précédente de leurs briques élémentaires (NB d'or isolé et dimères de NBs d'or).

Nous expliquons tout d'abord le choix de la longueur d'onde de travail pour les études PEEM majoritairement menées dans les sections suivantes. Grâce à une étude en longueur d'onde en mode PEEM réalisée sur des dépôts de NBs d'or non organisés sur ITO, nous déterminons un maximum de photoémission pour $\lambda = 690$ nm. Cela est cohérent avec la résonance plasmon longitudinale des mêmes NBs d'or en solution (759 nm), le décalage spectral vers les faibles longueurs d'ondes étant expliqué par l'étude de l'absorption en PEEM et de l'extinction par spectroscopie stationnaire. Les calculs corroborent cela, avec des maxima de photoémission à 731 nm pour un NB d'or isolé et à 738 nm pour un dimère de NBs d'or. Les expériences PEEM menées par la suite sont donc réalisées avec $710 \text{ nm} < \lambda < 730 \text{ nm}$ pour rester proche du maximum sans pour autant aveugler la caméra de détection.

Nous décrivons ensuite la réponse PEEM d'un NB d'or isolé. Deux zones de photoémission se trouvent aux pointes de l'objet. Leur intensité varie avec l'angle de polarisation dans le plan θ , traduisant un mode dipolaire. Une fonction $\cos(\theta)$ ⁶ rend bien compte des points expérimentaux, nous permettant de conclure qu'une triple absorption de photons est nécessaire à la photoémission d'un électron. De plus, la photoémission est maximale lorsque le NB est excité selon son axe principal. Les calculs confirment ces observations. Nous retrouvons bien ce qui est décrit dans la littérature.

Nous étudions par la suite expérimentalement un dimère de NBs d'or d'angle bissecteur $\Phi = 128^\circ$ et de distance interparticules $d = 4$ nm. Trois zones de photoémission sont observées grâce à la résolution spatiale accrue du mode PEEM par rapport au champ sombre : deux aux extrémités libres des NPs et une plus intense dans leur zone de contact. Comme pour le NB d'or isolé, leur intensité varie avec l'angle de polarisation dans le plan θ , rendant de nouveau compte d'un mode dipolaire et d'une triple absorption photonique. Afin d'expliquer les angles associés aux photoémissions minimale et maximale, des calculs sont menés et leur conclusion est la suivante : une excitation selon la bissectrice du dimère ($\theta = 0^\circ$) favorise un mode anti-liant A_1 alors qu'une excitation selon la normale à la bissectrice du dimère ($\theta = 90^\circ$) favorise un mode liant B_1 . C'est ce que nous observons expérimentalement, avec une réponse maximale du mode anti-liant en excitant le dimère selon sa bissectrice avec $\lambda = 730$ nm. Nous retrouvons bien ce qui est décrit dans la littérature, notamment lors des expériences en champ sombre. Mais surtout, nous pouvons aller plus loin grâce à la résolution spatiale bien plus élevée du mode PEEM : nous profitons en effet de la visualisation bien définie des trois zones de photoémission pour étudier leur dépendance angulaire propre. Pour chaque zone, un mode dipolaire est retrouvé pour la majorité des points expérimentaux. Les calculs renforcent cette observation, en illustrant néanmoins la possibilité d'avoir des réponses angulaires plus complexes. Nous avons également mené des études par calculs sur des dimères de NBs d'or à géométries variées, en regardant l'influence de l'angle bissecteur Φ et de la distance interparticules d sur la réponse optique de l'objet. Dans le cas de l'angle bissecteur Φ , sa valeur a peu d'impact sur la position spectrale des modes hybrides mais beaucoup plus sur leur section efficace d'absorption ; celle-ci varie en $\cos(\Phi/2)$ pour le mode anti-liant A_1 et en $\sin(\Phi/2)$ pour le mode liant B_1 . De faibles angles favorisent également l'expression du mode anti-liant A_1 alors que des angles plus élevés favorisent l'expression du mode liant B_1 . Dans le cas de la distance interparticules, une diminution de celle-ci en excitant le mode liant B_1 montre tout logiquement une augmentation du couplage plasmonique entre les NBs d'or. Un mode dipolaire est très largement observé pour la photoémission provenant de la zone de couplage des dimères étudiés, traduisant un fort couplage plasmonique entre les NBs d'or impliqués.

Nous expliquons enfin les observations faites en mode PEEM sur des assemblages de NBs d'or à l'aide des conclusions apportées dans la section précédente. En effet, un assemblage de NBs d'or est en

première approximation une combinaison de dimères d'angles bissecteurs Φ et de distances interparticules variés. Pour des assemblages de NBs d'or non organisés sur ITO (contenant une cinquantaine de NPs), nous observons de nombreuses zones de photoémission, dont l'intensité fluctue avec l'angle de polarisation dans le plan θ . Leurs réponses optiques peuvent être réparties en deux groupes : un premier consistant en un mode dipolaire représentatif de la majorité des points expérimentaux et un second consistant en une réponse plus complexe, dans un rapport s'approchant de 6 :4. Pour des assemblages de NBs d'or sur wafer de silicium fonctionnalisé par lithographie, présentant des lignes hydrophiles et hydrophobes, la résolution spatiale élevée permet de constater en superposant modes LEEM et PEEM que la photoémission d'électron ne se réalise pas sur toutes les zones de contact entre NBs d'or sous irradiation fixe. Ces résultats (signatures plus complexes et photoémission non systématique en zones de contact) sont totalement en accord avec la structure complexe de l'assemblage : la variété en longueur, largeur et degré de cristallinité des NPs et la multiplicité des orientations préférentielles d'excitation des modes liant B_1 de chaque dimère impliqué au sein de l'assemblage mènent à une combinaison riche de modes hybrides.

Ces travaux ouvrent la voie à de multiples extensions en faisant varier la nature des dimères : dimères bimétalliques, [216, 217] dimères à excitation et réponse optique dans l'infra-rouge, [218] ou encore dimères énantiomères engendrant une chiralité [219, 220] ; mais aussi en étendant les études vers des trimères [157, 212, 221] ou des analogues de plus grandes dimensions.

La première perspective directe de nos travaux est de réitérer les expériences en polarisation sur les assemblages étendus avec une polarisation circulaire afin d'observer la photoémission de toutes les zones de photoémission à la fois. La seconde consiste en l'étude d'assemblages présentant un plus grand nombre de NBs d'or et / ou une organisation plus poussée des NBs entre eux (côte-à-côte et tête-à-tête) pour voir l'impact de ces modifications sur les modes liant et anti-liant ; ces expériences permettraient de caractériser le couplage plasmonique ayant lieu au sein des assemblages, tant en efficacité qu'en distance de délocalisation sur la structure en fonction des dimensions de l'assemblage et de la qualité de l'organisation réciproque des NPs. Cela ouvrirait la voie à des caractérisations similaires sur des assemblages 2D de NPs métalliques, pour lesquels les modes liant et anti-liant seraient assimilables par extension à des bandes de valence et de conduction. La troisième perspective est l'obtention de résonances de Fano, qui sont des résonances proches de l'infra-rouge très fines et très sensibles à l'environnement de l'objet d'étude, conséquence d'un couplage entre les résonances localisées et la résonance délocalisée au sein d'un assemblage de NPs métalliques. [222–225] Des assemblages de NBs d'or présentant de telles résonances seraient alors extrêmement sensibles à la moindre modification de leur environnement, par exemple à l'isomérisation de DAEs déposés sur la surface des NPs.

Conclusion générale et perspectives

Les objectifs de ce travail étaient :

- la conception et l'étude en solution d'un nouveau MH réversible photo-commutable reposant sur les interactions électrostatiques entre ses composantes (NB d'or et DAEs) ;
- la réalisation et la caractérisation d'assemblages organisés et étendus de NBs d'or pour transposer les propriétés du MH en solution à l'échelle macroscopique en phase solide.

Le **chapitre 1** est un état de l'art non exhaustif illustrant (i) les concepts de photochromisme et les propriétés spécifiques des diaryléthènes, (ii) les travaux décrits dans la littérature concernant des matériaux hybrides combinant diaryléthènes et nanoparticules d'or, (iii) différentes techniques pour l'auto-assemblage de nanoparticules métalliques et (iv) le concept de couplage plasmonique entre NPs. Ce chapitre permet de mieux comprendre les propriétés des composantes plasmonique et organiques mises en jeu et les choix effectués concernant les techniques d'assemblage de NPs métalliques et de caractérisation des objets macroscopiques en résultant.

La conception d'un MH reposant sur les interactions électrostatiques entre NB d'or, polyélectrolyte et DAEs nécessite l'utilisation de DAEs positivement chargés. Le **chapitre 2** illustre la caractérisation de deux séries analogues de térarylènes non chargés (références), mono-chargés et bi-chargés, l'augmentation de la charge provenant de méthylation successive de la molécule. Les composés de type P **1** et **2** présentent une bonne résistance à la fatigue et un taux de conversion élevé (supérieur à 95%), caractéristiques légèrement dégradées pour le composé **3** de type T. Les méthylation successive pour passer de **1** à **2** puis **3** engendrent un effet bathochrome concernant les bandes d'absorption dans le visible de leurs formes fermées (FFs), associées à des transferts de charge. L'étude de la cycloréversion de ces DAEs par spectroscopies stationnaire et résolue en temps montre une compétition entre une désexcitation par une voie classique ${}^2A \rightarrow$ intersection conique $IC \rightarrow {}^1A$ permettant l'ouverture du cycle (rendement quantique inférieur à 1%) et une voie non radiative ${}^2A \rightarrow$ intersection conique $IC' \rightarrow {}^1A$. Cette dernière est empruntée par 69% des molécules pour **2**, proportion augmentée à 89% suite à la méthylation supplémentaire pour avoir **3**. Les constantes de temps associées aux composés **1** et **2** de type P sont de l'ordre de 0,2 ps (conversion interne ${}^1B \rightarrow {}^2A$, et voie non radiative ${}^2A \rightarrow IC' \rightarrow {}^1A$ pour **2**), 1,7 ps (voie classique ${}^2A \rightarrow IC \rightarrow {}^1A$) et 15 ps (relaxation vibrationnelle au sein de 1A). Seulement deux sont déterminées pour le composé **3** (0,3 et 14 ps environ), à cause d'une non résolution expérimentale des processus de désexcitation par voie classique ${}^2A \rightarrow IC \rightarrow {}^1A$ et de relaxation vibrationnelle au sein de l'état fondamental 1A . La série analogue **1'** - **2'** - **3'** renforce ces conclusions avec trois constantes de temps déterminées pour **1'** et deux pour **2'** et **3'**, la voie non radiative ${}^2A \rightarrow IC' \rightarrow {}^1A$ étant empruntée par 82% et 88% des molécules pour **2'** et **3'** respectivement.

Le **chapitre 3** présente la conception et l'étude d'un nouveau matériau hybride réversible photo-commutable combinant un nanobâtonnet d'or et de multiples molécules de DAEs chargés. La NP est recouverte d'une couche de polyélectrolyte de 2 nm d'épaisseur par dépôt reposant sur des interactions électrostatiques ; la couche de composés mono-chargé **2** ou bi-chargé **3** est réalisée sur le même principe de dépôt couche par couche. Cette fonctionnalisation se traduit par un décalage vers les hautes longueurs d'onde des résonances plasmoniques du NB et nous estimons entre 10 000 et 100 000 le nombre

de NPs greffées sur le NB d'or fonctionnalisés. Le photochromisme des DAEs est conservé et mis en évidence par spectroscopie stationnaire : sous irradiation UV, seule l'intensité des bandes d'extinction associées aux bandes d'absorption des DAEs augmente, et inversement sous irradiation visible. Plusieurs cycles d'irradiation peuvent se succéder, immédiatement ou après plusieurs heures de repos, et maximiser le recouvrement entre bande d'absorption de plus basse énergie du DAE et résonance plasmonique longitudinale du NB permet d'augmenter l'intensité du signal lié au DAE. La photocyclisation du DAE au sein du MH-DAE3 n'est pas impactée tandis que la cinétique de cycloréversion est ralentie, à la fois par retour thermique et sous irradiation visible, ce que nous expliquons par une gêne stérique liée au polyélectrolyte. La dynamique de la cycloréversion du DAE au sein du MH-DAE2 est de plus étudiée par spectroscopie résolue en temps, illustrant une signature complexe résultant d'interactions réciproques entre les composantes plasmonique et organiques ainsi qu'une exaltation de la conversion interne ${}^1\text{B} \rightarrow {}^2\text{A}$ et de la voie non radiative ${}^2\text{A} \rightarrow \text{IC}' \rightarrow {}^1\text{A}$ du composé **2** (première constante de temps sous la limite de résolution du montage expérimental).

Afin de transposer les propriétés de ce MH en solution à l'échelle macroscopique en phase solide, il est nécessaire d'optimiser la surface siège d'une telle interaction. Le **chapitre 4** porte sur le développement d'une nouvelle méthode de réalisation d'assemblages organisés et étendus de NBs d'or. Des bandes hydrophiles sont réalisées sur surface auto-assemblée hydrophobe par lithographie par rayonnement ultraviolet profond. Les NBs d'or viennent s'y déposer sélectivement, dirigés par l'affinité entre le polyélectrolyte les entourant pour les bandes hydrophiles. Cette sélectivité dépend de la dose d'irradiation, du volume et de la concentration de la goutte de solution de NPs. L'organisation des assemblages de nanobâtonnets d'or (moins de 1 μm de large et quelques μm de long) se fait sur des zones d'une centaine de μm de côté. Combiner la mise en contact de la solution et de la surface pendant quelques minutes, étalement de la solution par spin coating puis évaporation des restes de solution permet d'optimiser la sélectivité du dépôt, son caractère mono-couche et les orientations côte-à-côte et tête-à-tête des NBs d'or.

Le **chapitre 5** rend compte de l'étude de NBs d'or isolés, de dimères de NBs d'or et de leurs précédents assemblages par microscopie à photo-émission d'électrons, permettant l'acquisition d'une cartographie du champ proche et la caractérisation des couplages plasmoniques (position et intensité), et par des calculs théoriques. Pour un NB d'or isolé, une excitation selon son axe principal engendre la résonance maximale de son mode plasmonique longitudinal et un maximum de photoémission à chacune de ses extrémités. Cette dernière varie en fonction de l'angle de polarisation du laser θ , suivant un $\cos(\theta)^6$ (mode dipolaire) et traduisant une triple absorption photonique. Pour un dimère de NBs d'or d'angle bissecteur $\Phi = 128^\circ$ et de distance interparticules $d = 4$ nm, trois zones de photoémission sont observées (extrémités libres et zone de contact). Une dépendance similaire en θ est constatée. Des modes hybrides anti-liant A_1 (excitation maximale selon la bissectrice) et liant B_1 (excitation maximale selon la normale à la bissectrice) expliquent les observations expérimentales. D'autres géométries de dimères sont également étudiées par calculs : l'angle bissecteur Φ impacte la section efficace d'absorption des modes hybrides et une minimisation de la distance interparticules d maximise le couplage entre les NBs. Pour les assemblages organisés et attendus, de nombreuses zones de photoémission sont observées, traduisant un couplage plasmonique réparti tout au long des structures.

De tels systèmes autonomes (MH réversible photo-commutable en solution) sont très prometteurs car modulables et pilotables grâce à un stimulus écoresponsable : la lumière. Le choix des NBs d'or utilisés et des molécules photochromes permet de moduler le recouvrement entre bande d'absorption du DAE et résonance plasmonique de la NP. Tout d'abord, il est nécessaire de poursuivre les études des DAEs chargés, notamment en température et en solvant, pour mieux comprendre la compétition entre les voies de désexcitation non radiatives, classique ${}^2\text{A} \rightarrow \text{IC} \rightarrow {}^1\text{A}$ et supplémentaire ${}^2\text{A} \rightarrow \text{IC}' \rightarrow {}^1\text{A}$. Le type de photochromisme (P ou T) du DAE semble en effet lié à celle-ci. Ceci permettrait en partie de rationaliser les propriétés du MH. Ensuite, en ce qui concerne ce dernier, la caractérisation des cinétiques et dynamiques de la réaction photochrome est à compléter. Il serait également intéressant d'étudier l'effet de la distance entre le DAE et la NP dans de tels systèmes en réalisant trois couches

de polyélectrolytes (négatif - positif - négatif) et de synthétiser des MHs à partir de DAEs négatifs (ce qui nécessiterait deux couches de polyélectrolyte, négatif - positif). Enfin, pour transposer les propriétés du MH en solution à l'échelle macroscopique en phase solide, des expériences avec film de DAEs sur les assemblages organisés et étendus de NBS d'or réalisés sont à envisager. En effet, la maîtrise du passage de l'échelle nanométrique à macroscopique avec des propriétés spécifiques ouvre une nouvelle voie dans l'optoélectronique moléculaire, l'imagerie médicale et les matériaux adaptatifs autonomes.

Annexe 1

Matériel et méthodes

Sommaire

1.1 Produits chimiques	168
1.2 Synthèses	168
1.2.1 Synthèse de nanobâtonnets d'or	168
1.2.2 Fonctionnalisation de nanobâtonnets d'or par des polyélectrolytes	168
1.2.3 Synthèse du matériau hybride photo-commutable	169
1.3 Zétamétrie	169
1.4 Spectroscopie stationnaire	170
1.4.1 Photoconversion des molécules photochromes	170
1.4.2 Détermination de rendements quantiques de photochromisme	171
1.5 Absorption transitoire résolue en temps	172
1.5.1 Montage d'absorption transitoire UV-visible femtoseconde au LASIRE (Lille, France)	172
1.5.2 Montage d'absorption transitoire UV-visible femtoseconde à Osaka University (Osaka, Japon)	174
1.6 Modélisation moléculaire	175
1.7 Échantillons solides de nanobâtonnets d'or fonctionnalisés ou non par polyélectrolyte	175
1.7.1 Échantillons pour la caractérisation de la synthèse de nanobâtonnets d'or	175
1.7.2 Échantillons pour la caractérisation de nanobâtonnets d'or fonctionnalisés par polyélectrolyte	176
1.8 Dépôt de NBs d'or au sein de boîtes lithographiées	176
1.9 Dépôt de NBs sur lignes hydrophiles	176
1.9.1 Synthèse de mono-couches auto-assemblées	176
1.9.2 Lithographie par UV profond	176
1.9.3 Dépôt des NBs d'or	177
1.10 Microscopies	177
1.10.1 Microscopie à force atomique	177
1.10.2 Microscopie électronique à balayage	177
1.10.3 Microscopie électronique à transmission	177
1.10.4 Microscopie à électron de faible énergie (LEEM) et à photoémission d'électrons (PEEM)	177
1.11 Mise en forme des données	178

1.1 Produits chimiques

Les produits chimiques ont été commandés chez Sigma-Aldrich et utilisés sans purification supplémentaire.

1.2 Synthèses

1.2.1 Synthèse de nanobâtonnets d'or

Solution de croissance. 3,5 g de CTAB et 0,617 g de NaOL sont dissous dans 125 mL d'eau millipore, en chauffant à 50 ° C. Une solution de AgNO₃ à 4 mM ($M = 169,87 \text{ g.mol}^{-1}$) est réalisée; le volume ajouté au mélange précédent dépend du rapport d'aspect désiré sous agitation. En parallèle, une solution d'or Au³⁺ est préparée en dissolvant 50 mg d'HAuCl₄ dans 130 mL d'eau ultra-pure ($\rho = 18,2 \text{ M}\Omega.\text{cm}$). 5 mL de cette solution sont mis de côté et dilués par un facteur 2 avec de l'eau ultra-pure (solution S₁). Les 125 mL restant sont ajoutés à la solution de croissance après 15 minutes de repos de celle-ci. La solution devient jaune puis transparents après 1h30 de repos.

Solution de germes. 0,36 g de CTAB sont dissous dans 5 mL d'eau ultra-pure, en chauffant à 50 ° C. 5 mL de la solution S₁ sont ajoutés. La solution devient jaune. Une solution de NaBH₄ à 0,01 M ($M = 37,83 \text{ g.mol}^{-1}$) est réalisée; 0,6 mL de cette solution sont mélangés à 0,4 mL d'eau ultra-pure (solution S₂). S₂ est versée dans la solution de germe en agitant fortement. La solution devient brune et est laissée au repos jusqu'à utilisation.

Mélange des deux solutions. Quelques millilitres d'une solution de HCl à 37 % sont ajoutés à la solution de croissance sous agitation (le volume dépend du rapport d'aspect désiré). Après 15 minutes de repos, sont insérés 0,625 mL d'une solution d'acide ascorbique à 0,064 M ($M = 176,12 \text{ g.mol}^{-1}$). Puis quelques centaines de μL de la solution de germes sont ajoutés à la solution de croissance en agitant fortement, le volume dépendant du rapport d'aspect désiré. La solution est enfin laissée au repos pendant environ 14h.

1.2.2 Fonctionnalisation de nanobâtonnets d'or par des polyélectrolytes

Préparation des NBs d'or. 6 mL d'une solution de NBs d'or sont centrifugés deux fois à 6 000 tours par minute (ACR = 3461 g, centrifugeuse EBA 20) pendant 20 minutes et redispersés dans 6 mL d'eau ultra-pure (NB-0C).

Réalisation d'une première couche. Les 6 mL de NB-0C sont mélangés avec 1,34 mL d'une solution de PSS à 10 mg.mL⁻¹ ($M = 70\,000 \text{ g.mol}^{-1}$) pendant 45 minutes sous agitation à température ambiante. S'en suit une centrifugation de la solution à 12 000 tours par minute (ACR = 15 455 g, centrifugeuse Universal 320) pendant 10 minutes et une redispersion des particules dans 6 mL d'une solution de NaCl à 1 mM (NB-1C).

Réalisation d'une seconde couche. Les 6 mL de NB-1C sont mélangés avec 1,5 mL de PDADMAC (liquide, $M < 100\,000 \text{ g.mol}^{-1}$) pendant 45 minutes sous agitation à température ambiante. S'en suit une centrifugation de la solution à 12 000 tours par minute (ACR = 15 455 g) pendant 10 minutes et une redispersion des particules dans 3 mL d'une solution de NaCl à 1 mM (NB-2C).

Réalisation de couches supplémentaires. Les ajouts de couches de chiffre impair suivent le protocole décrit pour la première couche et pour celles de chiffre pair, celui décrit pour la seconde couche.

i Ce processus de fonctionnalisation couche par couche et son impact sur la position spectrale des résonances plasmoniques de NBs d'or a fait l'objet d'une publication : [1]
C. Jégat, and G. Laurent, Layer-by-layer functionalization of gold nanorods by polyelectrolytes to control surface spacer and precisely tune the surface plasmon resonance position. *Chemistry Letters*, 50(3) :426-430, 2021

1.2.3 Synthèse du matériau hybride photo-commutable

Préparation des NBs d'or. 16 mL d'une solution de NBs d'or sont centrifugés deux fois à 6 000 tours par minute (ACR = 3461 g, centrifugeuse EBA 20) pendant 20 minutes et redispersés dans 16 mL d'eau ultra-pure (NB-0C).

Réalisation de la couche de polyélectrolyte. Les 16 mL de NB-0C sont mélangés avec 3,5 mL d'une solution de PSS à 10 mg.mL^{-1} ($M = 70\,000 \text{ g.mol}^{-1}$) pendant 45 minutes sous agitation à température ambiante. S'en suit une centrifugation de la solution à 12 000 tours par minute (ACR = 15 455 g, centrifugeuse Universal 320) pendant 10 minutes. Le surnageant est retiré des tubes de centrifugation.

Réalisation de la couche de DAEs. Les flocules de NB-1C restant au fond des tubes de centrifugation sont redispersés en utilisant 3 mL d'une solution de DAE sous forme ouverte ou fermée dans l'acétonitrile (environ $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$). Ce mélange est agité pendant 45 minutes à température ambiante. S'en suivent une centrifugation de la solution à 10 000 tours par minute (ACR = 10 733 g, centrifugeuse Universal 320) pendant 5 minutes et une redispersion des particules HM-DAE dans 3 mL d'une solution de NaCl à 1 mM (NB-2C).

⚠ Ne pas utiliser d'ultrasons si les flocules de HM-DAE sont difficiles à redisperser, sous peine de détruire la couche de DAEs.

1.3 Zétamétrie

La zétamétrie (Zetasizer Nano Z, MALVERN) est une technique électrocinétique permettant de déterminer le potentiel zêta ζ de la particule étudiée. L'application d'un champ électrique \vec{E} entre les deux électrodes présentes aux extrémités du capillaire engendre un déplacement des particules chargées en suspension (Figure 143). Est alors mesurée leur vitesse de déplacement \vec{v} (laser HeNe gaz à 632,8 nm, 4 mW) ce qui permet de déterminer la mobilité électrophorétique μ_e des particules grâce à la relation :

$$\vec{v} = \mu_e \cdot \vec{E} \quad (1.1)$$

Enfin, le potentiel zêta ζ est obtenu avec la formule de Henry :

$$\mu_e = \frac{2}{3} \cdot \frac{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \cdot \zeta}{\eta} \cdot f(\kappa a) \quad (1.2)$$

liant la mobilité électrophorétique précédemment déterminée au potentiel zêta souhaité, avec ε_0 et ε_r les permittivités du vide et du milieu, η la viscosité de la solution et $f(\kappa a)$ une fonction dépendant du rayon de courbure de la particule a et de la constante de Debye et Hückel κ .

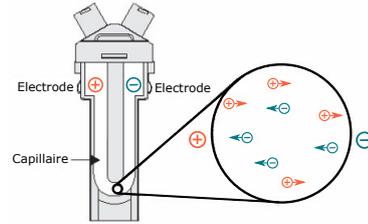


Figure 143: Schéma d'une cellule de zétamétrie

1.4 Spectroscopie stationnaire

Les solutions de NBs d'or, de molécules photochromes et de matériaux hybrides sont insérées dans une cuve en quartz à quatre faces. Les spectres d'extinction sont acquis à l'aide de spectrophotomètres à double faisceau Cary 4 000 ou Cary 5 000 (Agilent Technologies).

1.4.1 Photoconversion des molécules photochromes

Afin d'induire la photoconversion des DAEs, une lampe Xe/Hg LC8 L9566 (Hamamatsu) combinée à des filtres interférentiels (Figure 144) ou une diode laser LX OBIS 640 (Coherent) sont utilisés. Les mesures de puissances associées sont réalisées à l'aide d'une photodiode PD300-UV combinée à un wattmètre Nova II (Ophir), en doublant la mesure avec un filtre passe haut dans le cas de filtres interférentiels ne coupant pas totalement les longueurs d'onde au delà de 600 nm. Les puissances sont données en $W.cm^{-2}$ ou W en fonction du condenseur utilisé. La photoconversion peut se faire sous irradiation UV ou visible. Est défini un cycle de photoconversion comme la succession d'une irradiation permettant la photocyclisation FO \rightarrow FF du DAE (irradiation UV) et la cycloréversion FF \rightarrow FO du DAE (irradiation visible) (Figure 145.a). La résistance à la fatigue d'un DAE est étudiée en réalisant plusieurs cycles de photoconversion (Figure 145.b).

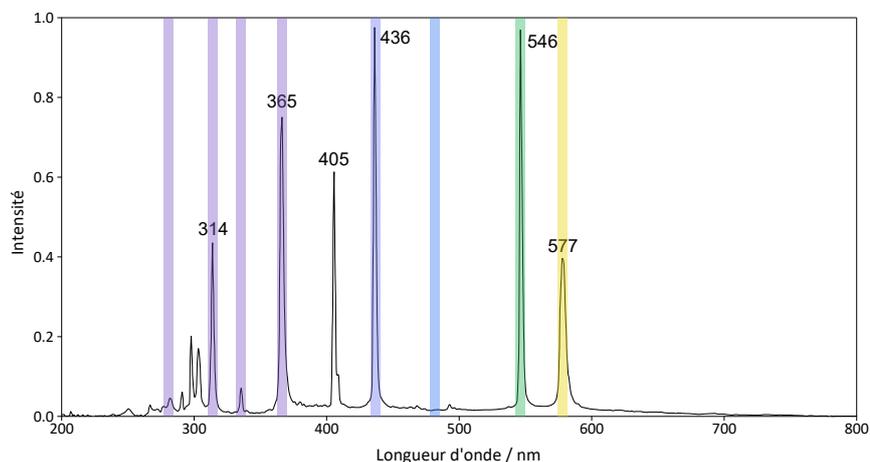


Figure 144: Spectre d'émission de la lampe Xe/Hg et longueurs d'onde sélectionnées par l'intermédiaire de filtres interférentiels

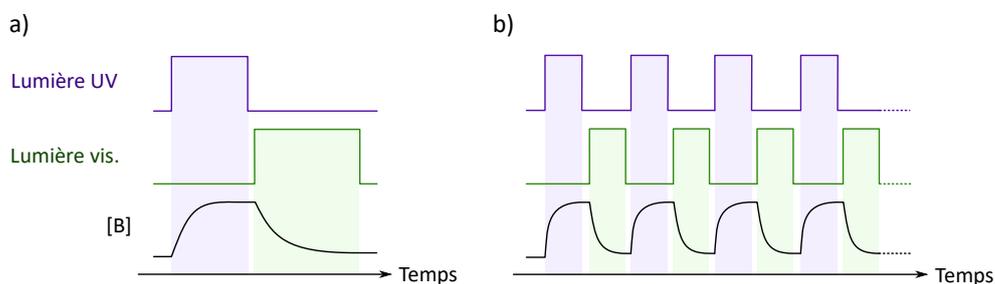


Figure 145: Séquences d'irradiations UV et visible pour **a)** un ou **b)** plusieurs cycles de photoconversion. Source : rapport de stage de M1 d'Arthur Langlard.

1.4.2 Détermination de rendements quantiques de photochromisme

Le montage expérimental permettant de déterminer les rendements quantiques de photochromisme implique une irradiation en continue (voir précédemment) et une lumière blanche provenant d'une lampe Xe CL8 afin d'acquérir des spectres d'absorption tout au long de la photoconversion du DAE (Figure 146). Les faisceaux provenant de ces deux lampes sont orthogonaux au niveau de l'échantillon et fonctionnent de manière continue tout au long de l'expérience. Un spectrographe (Roper Scientific) et une caméra CCD (Princeton Instrument) permettent l'acquisition des spectres d'absorption.

Pour chaque échantillon, un spectre d'absorption UV visible de la FO du DAE est d'abord enregistré à l'aide de spectrophotomètres à double faisceau Cary 4 000 ou Cary 5 000 (Agilent Technologies). Puis l'échantillon est irradié en continu (UV) dans le montage expérimental ici décrit pour induire la photoconversion $FO \rightarrow FF$ jusqu'à la stabilisation en EPS lorsque cela est possible. Un spectre de la solution est enregistré sous Cary 4 000 ou 5 000 avant d'irradier de nouveau l'échantillon en continu (visible) pour induire la cycloréversion $FF \rightarrow FO$ jusqu'à stabilisation du signal. Un dernier spectre de la solution est enregistré sous Cary 4 000 ou 5 000.

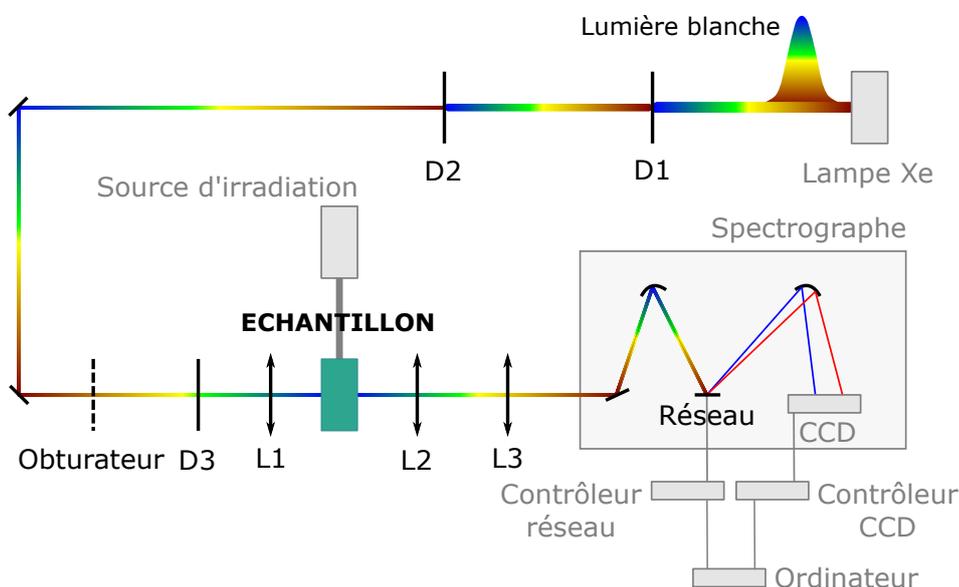


Figure 146: Montage expérimental permettant de déterminer les rendements quantiques de photochromisme

Une procédure développée par le Dr. Rémi Métivier (PPSM, Gif-sur-Yvette, France) sous le logiciel Igor permet de résoudre les équations photocinétiques par une méthode itérative d'analyse numérique d'approximation de solutions d'équations différentielles. Brièvement, la variation de la concentration de la FF est donnée par :

$$\frac{d[FF]}{dt} = \phi_{FO \rightarrow FF} I_{FO}(t) - \phi_{FF \rightarrow FO} I_{FF}(t) - k_{FF \rightarrow FO} [FF](t) \quad (1.3)$$

où $I_i(t) = \gamma I_0 \phi_{i \rightarrow j} [\lambda](t) \varepsilon_i \frac{1 - 10^{-A(t)}}{A(t)}$ est la quantité de lumière absorbée par l'espèce i . En fixant initialement les paramètres $\phi_{FO \rightarrow FF}$, $\phi_{FF \rightarrow FO}$, $k_{FF \rightarrow FO}$, I_0 , ε_{FO} et ε_{FF} , l'équation (1.3) est résolue numériquement par la méthode d'Euler. Les concentrations initiales des FO et FF sont connues, ce qui permet de calculer l'absorbance totale A de la solution et donc la quantité de lumière absorbée par les FO et FF. Les nouvelles concentrations des FO et FF sont données par l'équation (1.4) en suivant le schéma d'Euler explicite :

$$[FF](t + \Delta t) = [FF](t) + [\phi_{FO \rightarrow FF} I_{FO}(t) - \phi_{FF \rightarrow FO} I_{FF}(t) - k_{FF \rightarrow FO} [FF](t)] \Delta t \quad (1.4)$$

En répétant de manière itérative ces étapes, l'évolution des concentrations des espèces en solution est calculée. L'algorithme calcule ensuite l'absorbance totale de la solution au cours du temps grâce aux concentrations de FO et FF obtenues. La courbe d'absorbance ainsi simulée est similaire à la courbe obtenue expérimentalement⁴⁶. L'algorithme ajuste ensuite les paramètres $\phi_{FO \rightarrow FF}$, $\phi_{FF \rightarrow FO}$ et simule à nouveau un profil temporel d'absorbance jusqu'à ce qu'il s'ajuste à la courbe expérimentale.

1.5 Absorption transitoire résolue en temps

1.5.1 Montage d'absorption transitoire UV-visible femtoseconde au LASIRE (Lille, France)

i Ce montage optique est utilisé dans le cadre d'une collaboration avec le Dr. Michel Sliwa et le Dr. Lucas M. Uriarte (LASIRE, Lille, France).

Le montage expérimental [179, 180] consiste en un laser pulsé Ti :saphire (1 kHz, 0,8 mJ, Millennia VS Spectra Physics, Mira 900 Coherent, Libra Coherent) fournissant des impulsions de 160 fs à 800 nm dont le faisceau est divisé en deux parties :

- une première (90 %) dirigée vers un oscillateur paramétrique amplifié (OPA) pour obtenir un faisceau à 630 nm qualifié de "pompe" qui permet d'exciter l'échantillon (FWHM 160 fs, 1 kHz, 2,2 μ J par pulse) ;
- une seconde (10 %) dirigée vers un cristal de CaF₂ (épaisseur de 2 mm) pour obtenir un faisceau de lumière blanche qualifié de "sonde" afin de mesurer la réponse de l'échantillon à l'excitation. Une partie de ce faisceau sonde sert de référence.

Une ligne de retard présente avant le cristal de CaF₂ permet d'avoir un décalage temporel Δt entre les faisceaux pompe et sonde au niveau de l'échantillon. Afin d'éviter tout effet de photosélection, les polarisations des impulsions pompe et sonde sont fixées à 54,7° l'une par rapport à l'autre. Le faisceau sonde est enfin dirigé vers un spectrographe couplé à une caméra CCD (Pylon Princeton Instrument), refroidie par azote liquide à -120°.

En ce qui concerne l'échantillon, la solution de photochrome est placée dans une cellule à circulation (épaisseur 1 mm) permettant de rafraîchir la solution entre chaque excitation pompe. Les spectres de différence d'absorption pour un délai fixé Δt sont enregistrés entre 333 et 732 nm (chacun résultat moyen de 1 200 acquisitions⁴⁷), en faisant varier Δt pour chaque spectre. Ils sont présentés en utilisant

46. Au préalable corrigée grâce aux spectres enregistré sous Cary 4 000 ou 5 000

47. Chaque spectre est la moyenne de 600 accumulations, chaque accumulation étant la différence d'absorbance calculée du spectre de sonde avec pompe moins celui de sonde sans pompe

Δ Absorbance, différence d'absorbance entre celle mesurée en présence de pompe et celle mesurée sans pompe. Un hacheur optique présent sur le chemin optique du faisceau pompe (550 Hz) permet d'acquérir les spectres avec et sans pompe. Afin de constamment régénérer l'EPS au sein de la solution, la cuve contenant la solution de photochrome est insérée au sein d'une cellule à circulation avec réservoir continûment irradié (LED Thorlabs à 365 nm, 190 mW).

Les données expérimentales sont analysées par une analyse globale des déclin (somme d'exponentielles convoluées par la réponse instrumentale) sur le logiciel Igor Pro 7.06 après correction de la GVD (*group velocity dispersion*, dispersion liée à la vitesse de groupe) du faisceau sonde.

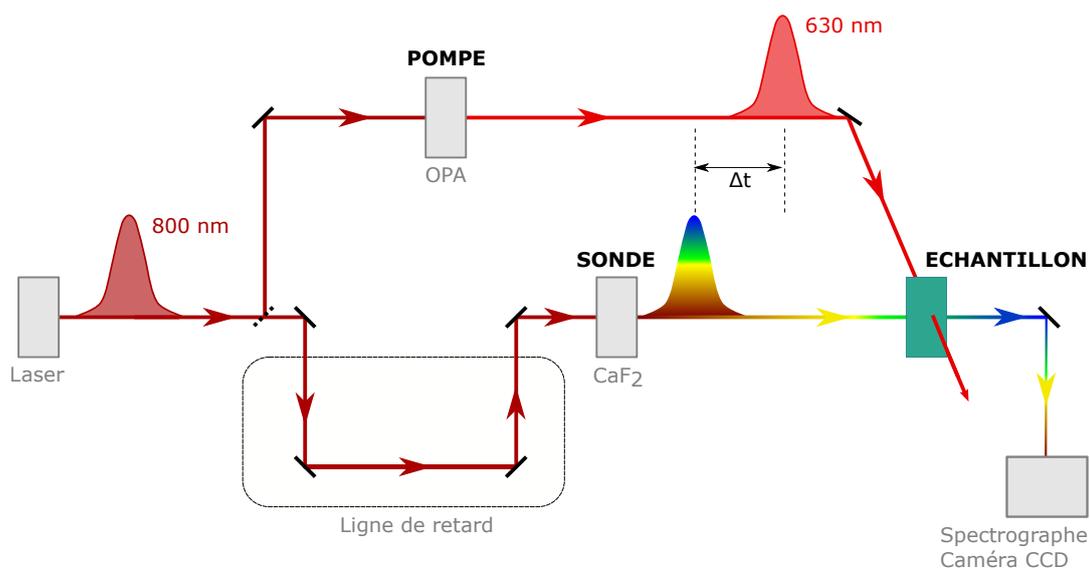


Figure 147: Représentation schématique du montage d'absorption transitoire résolue en temps (LASIRE, Lille, France)

1.5.2 Montage d'absorption transitoire UV-visible femtoseconde à Osaka University (Osaka, Japon)

i Ce montage optique est utilisé dans le cadre d'une collaboration avec le Pr. Hiroshi Miyasaka, le Dr. Hikaru Sotome et le Dr. Tatsuhiro Nagasaka (Osaka University, Osaka, Japon).

Le montage expérimental [45] consiste en un laser pulsé Ti :sapphire (80 MHz, 820 mW, Tsunami, Spectra-Physics) fournissant des impulsions de 100 fs à 802 nm, guidé vers un amplificateur régénératif à taux de répétition de 1 kHz (Spitfire, Spectra-Physics), dont le faisceau est divisé en deux parties :

- une première dirigée vers un OPA (TOPAS-Prime, Light-Conversion) pour obtenir un faisceau à 620 nm qualifié de "pompe" qui permet d'exciter l'échantillon (FWHM 140 fs, 1 kHz, 68 nJ par pulse) ;
- une seconde dirigée vers un OPA (TOPAS-Prime, Light-Conversion) pour obtenir un faisceau à 1 180 nm, traversant ensuite un cristal de CaF₂ (épaisseur de 2 mm) pour obtenir un faisceau de lumière blanche qualifié de "sonde" afin de mesurer la réponse de l'échantillon à l'excitation. Une partie de ce faisceau sonde sert de référence.

Une ligne de retard présente sur le chemin optique du faisceau pompe permet d'avoir un décalage temporel Δt entre celui-ci et le faisceau sonde au niveau de l'échantillon. Afin d'éviter tout effet de photosélection, les polarisations des impulsions pompe et sonde sont fixées à 54,7° l'une par rapport à l'autre. Le faisceau sonde est enfin dirigé vers un spectrographe couplé à une caméra CCD.

En ce qui concerne l'échantillon, la solution de photochrome est placée dans une cellule à circulation (épaisseur 2 mm) permettant de rafraîchir la solution entre chaque excitation pompe. Les spectres de différence d'absorption pour un délai fixé Δt sont enregistrés entre 376 et 987 nm (chacun résultat moyen de 3 000 acquisitions⁴⁸), en faisant varier Δt pour chaque spectre. Ils sont présentés en utilisant Δ Absorbance, différence d'absorbance entre l'intensité du faisceau de sonde en présence de pompe et l'intensité du faisceau de sonde sans pompe. Un hacheur optique présent sur le chemin optique du faisceau pompe (550 Hz) permet d'acquérir les spectres avec et sans pompe. Afin de constamment régénérer l'EPS au sein de la solution, la cuve contenant la solution de photochrome est continuellement irradiée (lampe xenon LAX-103 (Asahi Spectra, 400–700 nm) équipée d'un modulateur LAX-VIS 400–700 (Asahi Spectra)).

Les données expérimentales sont analysées par une analyse globale des déclins (somme d'exponentielles convoluées par la réponse instrumentale) sur le logiciel Igor Pro 7.06 après correction de la GVD (*group velocity dispersion*, dispersion liée à la vitesse de groupe) du faisceau sonde.

48. Chaque spectre est la moyenne de 1 500 accumulations, chaque accumulation étant la différence d'absorbance entre celle mesurée avec pompe et celle mesurée sans pompe

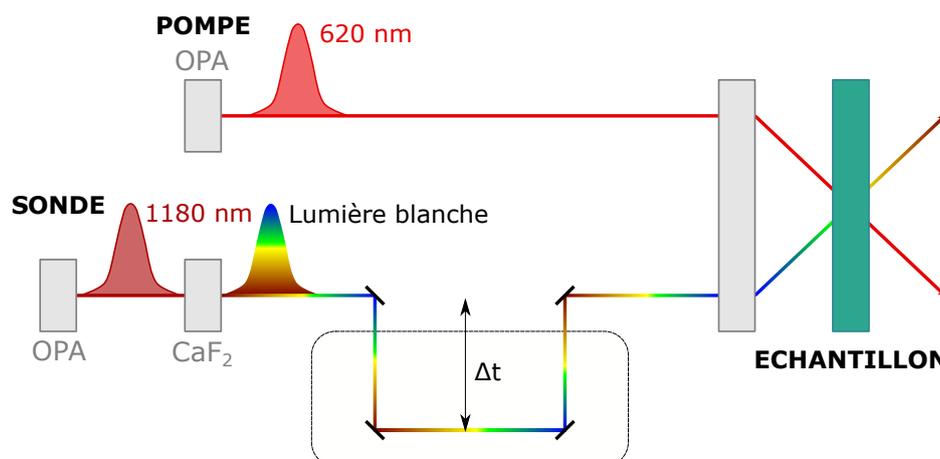


Figure 148: Représentation schématique du montage d'absorption transitoire résolue en temps (Osaka University, Osaka, Japon)

1.6 Modélisation moléculaire

Mésocentres de calculs. Les modélisations moléculaires sont effectuées avec le logiciel Gaussian 16 au mésocentre ENS Paris-Saclay / Centrale Supélec / Université Paris-Saclay ("Fusion" avant février 2020 puis "Ruche" après février 2020). Les résultats sont visualisés avec le logiciel Gaussview 6.

Optimisation de géométrie. Les géométries sont optimisées par méthode hybride de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec la fonctionnelle de Becke-3-Lee-Yang-Parr (B3LYP), la base de Pople 6-311G(++ , d,p) et dans le vide.

Détermination des orbitales moléculaires et transitions énergétiques. Les orbitales moléculaires et transitions énergétiques sont calculées par méthode hybride de la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT), avec la fonctionnelle CAM-B3LYP (*Coulomb-Attenuating Method-Becke-3-Lee-Yang-Parr*), la base de Pople 6-311G(++ , d,p) et dans le modèle de solvant CPCM (*conductor-like screening model polarizable continuum model*).

1.7 Échantillons solides de nanobâtonnets d'or fonctionnalisés ou non par polyélectrolyte

1.7.1 Échantillons pour la caractérisation de la synthèse de nanobâtonnets d'or

Préparation des NBs d'or. 8 mL d'une solution de NBs d'or sont centrifugés trois fois à 6 000 tours par minute (ACR = 3461 g, centrifugeuse EBA 20) pendant 20 minutes et redispersés dans 8 mL d'eau ultra-pure pour les deux premières fois puis dans 1 mL pour la troisième.

Dépôt des NBs d'or. Un wafer de silicium doublé d'un scotch double face conducteur est collé sur un porte échantillon pour MEB. 20 µL de la solution de NB-OC est déposée sur le wafer de silicium. L'échantillon est laissé à température ambiante jusqu'à évaporation totale du solvant. Un traitement par plasma d'oxygène (300 mTorr, 2 minutes, Harrick) permet de détruire les résidus de surfactant.

1.7.2 Échantillons pour la caractérisation de nanobâtonnets d'or fonctionnalisés par polyélectrolyte

Caractérisation par AFM. Un wafer de silicium doublé d'un scotch double face conducteur est collé sur une lame de verre (épaisseur de 0,1 cm). 20 μL de la solution NB-1C est déposée sur le wafer de silicium. L'échantillon est laissé à température ambiante jusqu'à évaporation totale du solvant. Un traitement par plasma d'oxygène (300 mTorr, 10 minutes, Harrick) permet de détruire les résidus de polyélectrolyte.

Caractérisation par spectroscopie UV-visible. Quelques millilitres de (3-aminopropyl)tri-éthoxysilane (APTMS) sont déposés sur une lame de verre (épaisseur de 0,1 cm) et étalés avec une fine lame de microscope. La solution de NB-1C est ensuite ajoutée au goutte à goutte jusqu'à avoir une tension superficielle de goutte élevée. L'échantillon est laissé à température ambiante jusqu'à évaporation totale du solvant. Un traitement par plasma d'oxygène (300 mTorr, 10 minutes, Harrick) permet de détruire les résidus de polyélectrolyte.

1.8 Dépôt de NBs d'or au sein de boîtes lithographiées

Préparation des surfaces. Les surfaces présentant les boîtes lithographiées sont immergées pendant 30 minutes dans un mélange H_2O , H_2O_2 , NH_3 (5 :1 :1) à 70 ° C et rincées à l'eau distillée, puis pendant 30 minutes dans un mélange d'APTMS (97%) et d'isopropanol (1 :9) et rincées à l'isopropanol avant de rester 30 minutes dans une étuve.

Préparation des NBs d'or. 10 mL de NBs d'or sont centrifugés deux fois à 6 000 tours par minute ($\text{ACR} = 3461 \text{ g}$, centrifugeuse EBA 20) pendant 15 minutes puis redispersés dans 10 mL d'eau ultra-pure la première fois et 2 mL la seconde.

Dépôt des NBs d'or. 40 μL de la solution de NBs d'or sont déposés sur la surface. L'échantillon est laissé à température ambiante jusqu'à évaporation totale du solvant. La surface est ensuite immergée pendant 30 minutes dans de l'acétone chauffée à 70 ° C.

1.9 Dépôt de NBs sur lignes hydrophiles

❗ Ces dépôts sont réalisés dans le cadre d'une collaboration avec le Dr. Olivier Soppera (IS2M, Mulhouse, France).

1.9.1 Synthèse de mono-couches auto-assemblées

Un wafer de silicium est lavé avec de l'éthanol puis séché par air comprimé. Après 30 minutes dans un stérilisateur de désinfection UV-ozone, la surface est immergée pendant environ 12 heures dans un mélange de cyclohexane (50 mL), chloroforme (50 mL) et d'hexadecyltrichlorosilane (HTS, 40 μL), puis dans un mélange cyclohexane / chloroforme (1 :1) pendant 10 minutes. Après séchage de la surface par air comprimé, celle-ci est nettoyée avec de l'éthanol et de nouveau séchée par air comprimé.

1.9.2 Lithographie par UV profond

Un laser excimère à 193 nm (115 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, taux de répétition 50 Hz, 1,3 kV, 2,5 mJ, Excistar 200, Coherent) irradie la surface (1 cm^2) recouverte en son centre par un papier aluminium (0,3 cm^2) jusqu'à atteinte d'une dose de 40 $\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$. Le papier aluminium est retiré et un masque binaire constitué d'une lame de silice fondue et d'un réseau de chrome (600 lignes / mm, période = 1.66 μm) est déposé sur la surface. L'irradiation est répétée. Le temps d'exposition est contrôlé par un obturateur mécanique.

Un élargisseur de faisceau permet d'élargir et homogénéiser le faisceau d'irradiation. L'échantillon est déposé sur une plateforme dont la position est modulable en X, Y et Z.

1.9.3 Dépôt des NBs d'or

Préparation des NBs d'or. 6 mL de NBs d'or sont centrifugés deux fois à 6 000 tours par minute pendant 20 minutes puis redispersés dans 6 mL d'eau ultra-pure. Les NBs sont mélangés à 1,34 mL d'une solution de PSS ($10 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$) pendant 45 minutes puis centrifugés à 10 000 tours par minute pendant 10 min et redispersés dans 6 mL d'eau ultra-pure.

Dépôt des NBs d'or par goutte. La surface est placée sur une plaque chauffante réglée à 50° C puis 40 μL de la solution de NB-1C sont déposés sur la zone irradiée. L'échantillon est laissé au repos jusqu'à évaporation totale du solvant puis passé 15 minutes dans un stérilisateur de désinfection UV-ozone.

Dépôt des NBs d'or par spin coating. La surface est placée sur la tournette du spin coating (Suss microbic Delta 6). 40 μL de la solution de NB-1C sont déposés sur la zone irradiée puis, après 3 minutes d'attente, la surface est soumise à une rotation de 800 tours par minutes ($a = 9$) pendant 60 secondes. Les restes de solutions sont évaporés en déposant la surface sur une plaque chauffante (50° C).

1.10 Microscopies

1.10.1 Microscopie à force atomique

Laboratoire PPSM (Gif-sur-Yvette, France). AFM Nanowizard 3 (JPK Instruments) avec tête installée sur microscope optique inversée. Les mesures sont faites en mode contact intermittent (tapping) en conditions ambiantes. Les microleviers en silicium (Nanosensors, PPP-NCHR) sont à raideur nominale de $40 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ et à fréquence de 300 kHz environ.

Laboratoire IS2M (Mulhouse, France). AFM PicoPlus 5500 (Agilent). Les mesures sont faites en mode contact intermittent (tapping) en conditions ambiantes.

1.10.2 Microscopie électronique à balayage

Laboratoire ICMMO (Orsay, France). Certaines images sont réalisées par François Brisset à l'aide d'un Zeiss supra 40 MEB FEG avec colonne Gemini.

Laboratoire IS2M (Mulhouse, France). JEOL JSM-7900F

1.10.3 Microscopie électronique à transmission

Laboratoire IS2M (Mulhouse, France). JEOL ARM200F

1.10.4 Microscopie à électron de faible énergie (LEEM) et à photoémission d'électrons (PEEM)

Le microscope utilisé (PEEM/LEEM III, Elmitec GmbH.) présente deux modes :

- le mode de microscopie à électrons de faible énergie LEEM (*low-energy electron microscopy*) permettant d'obtenir une image topographique de la surface à champ large ($5 \mu\text{m}$) avec une résolution spatiale de 10 nm. Un canon à électrons fournit ces derniers, qui sont rétrodiffusés par l'échantillon;
- le mode de microscopie à photoémission d'électrons PEEM (*photoemission electron microscopy*) permettant de réaliser une image du champ proche optique avec une résolution spatiale de 20 nm. Le laser Ti :saphire (fréquence de répétition 80 MHz, largeur d'impulsion 150 fs, Chameleon

Ultra II, Coherent Inc.) délivre des photons d'énergie comprise entre 1,80 et 1,24 eV (690 - 1000 nm) et est couplé à un oscillateur paramétrique optique (Chameleon OPO, Coherent InC.) pour descendre jusqu'à 520 nm. La puissance maximale obtenue à la surface de l'échantillon est comprise entre 50 MW.cm^{-2} et 1 GW.cm^{-2} .

Il est possible de passer du mode LEEM au mode PEEM sans bouger l'échantillon et donc de corrélérer spatialement les images obtenues dans les deux modes. Ces expériences nécessitent des conditions d'ultra-vide (10^{-10} - 10^{-11} mbar) pour un bon guidage des électrons au sein de colonne d'imagerie.

Le montage est en Y pour permettre des études en rétrodiffusion. Les électrons récupérés (rétrodiffusés en LEEM et photoémis en PEEM) sont accélérés par un fort champ électrique (tension entre 15 kV et 20 kV sur une distance de quelques millimètres). L'image en résultant est amplifiée des centaines voire des milliers de fois grâce à l'enchaînement d'une série de lentilles électromagnétiques et/ou électrostatiques (grossissement du champ de vue) et d'un détecteur sensible aux électrons (amplification du signal, galette de microcanaux, $\times 1.10^7$). Un écran fluorescent permet de traduire ces derniers en photons, afin d'obtenir une image par l'intermédiaire d'une caméra CCD.

En mode PEEM, le substrat est excité avec un laser sous incidence rasante (angle $\alpha = 72,5^\circ$ avec la normale à la surface). Les paramètres fondamentaux du faisceau incident sont maintenus constants (intensité, largeur d'impulsion et focalisation) afin de réaliser des études pas-à-pas tant en longueur d'onde (pas de 5 nm) qu'en polarisation (pas de 5°). Pour réaliser les études en polarisation, nous faisons varier par rotation de la lame demi-onde la polarisation initiale P jusqu'à une polarisation S, dans un sens et dans l'autre.

1.11 Mise en forme des données

Type de mise en forme	Logiciel
Représentation des molécules	ChemDraw 20.1
Tracé des graphes	Igor Pro 7.06
Traitement d'images MEB	Image J
Traitement d'images AFM	JPK
Traitement d'images LEEM / PEEM	ImaGo
Réalisation du masque pour intégration du signal PEEM	Gimp 2.10.8
Modélisation moléculaire	Gaussian 16 et Gaussview 6
Simulation du champ proche de NBs d'or	Matlab
Mise en forme des figures	Inkscape
Écriture du manuscrit	Texmaker

Annexe 2

Détermination de coefficients d'absorption molaire par la méthode de Fischer

❶ Cette annexe s'inscrit dans le cadre du stage de M1 de quatre mois d'Arthur Langlard au laboratoire (PPSM, Gif-sur-Yvette, France).

2.1 Méthode de Fischer

La détermination des coefficients d'absorption molaire ε d'espèces photoactives telles que les diaryléthènes est une des premières étapes de la caractérisation de ces composés. L'obtention de ε_{FO} passe par une mesure du spectre d'absorbance de l'isomère FO pur. Lorsque la réaction $FO \rightarrow FF$ est quantitative, la solution est irradiée pour convertir l'intégralité de la FO vers la FF puis un nouveau spectre d'absorbance est pris pour obtenir les valeurs ε_{FF} .

Si la FF absorbe également à la longueur d'onde d'irradiation, **celle-ci conduit à un mélange d'isomères FO et FF (état photostationnaire EPS)**. À la différence du cas précédemment décrit, si un spectre de la solution initiale fournit toujours les valeurs de ε_{FO} , l'absorbance de la solution après irradiation correspond à une combinaison linéaire des coefficients d'absorption molaire des isomères FO et FF (l'additivité des absorbances provient de la loi de Beer-Lambert) :

$$\frac{d[FF]^{\lambda_{irr}}}{dt} = \gamma I_0 F * [\varepsilon_{FO}(\lambda_{irr}) \cdot \phi_{FO \rightarrow FF} [FO]^{\lambda_{irr}} - \varepsilon_{FF}(\lambda_{irr}) \cdot \phi_{FF \rightarrow FO} \cdot [FF]^{\lambda_{irr}}] \quad (2.1)$$

$$\frac{dy^{\lambda_{irr}}}{dt} = \gamma I_0 F * [\varepsilon_{FO}(\lambda_{irr}) \phi_{FO \rightarrow FF} ((1 - y^{\lambda_{irr}}) - \varepsilon_{FF}(\lambda_{irr}) \phi_{FF \rightarrow FO} y^{\lambda_{irr}})] \quad (2.2)$$

avec $y = [FF]/C_0$ et en notant $[FO] + [FF] = C_0$ et $y^{\lambda_{irr}} = [FF]^{\lambda_{irr}}/C_0$. Les coefficients d'absorption molaire à la longueur d'onde d'irradiation λ_{irr} sont notés $\varepsilon(\lambda_{irr})$.⁴⁹.

49. La notation adoptée pour distinguer les différentes longueurs d'ondes considérées est la suivante : $X^{\lambda_{irr}}$ lorsque la grandeur X dépend des conditions d'irradiation λ_{irr} (taux de conversion et concentrations par exemple) et $X(\lambda)$ si elle dépend de la longueur d'onde λ (coefficient d'absorption molaire par exemple). Les grandeurs dépendantes des conditions d'irradiation et définies pour une longueur d'onde combinent les deux notations et sont notées $X^{\lambda_{irr}}(\lambda)$.

À l'EPS, $dy/dt = 0$ donc :

$$\varepsilon_{FO}(\lambda_{irr}) \cdot \phi_{FO \rightarrow FF} (1 - y^{\lambda_{irr}}) = \varepsilon_{FF}(\lambda_{irr}) \cdot \phi_{FF \rightarrow FO} \cdot y^{\lambda_{irr}} \quad (2.3)$$

La composition de cet état d'équilibre ne dépend pas de l'intensité de l'irradiation et est donné par :

$$y^{\lambda_{irr}} = \frac{\varepsilon_{FO}(\lambda_{irr}) \cdot \phi_{FO \rightarrow FF}}{\varepsilon_{FO}(\lambda_{irr}) \cdot \phi_{FO \rightarrow FF} + \varepsilon_{FF}(\lambda_{irr}) \cdot \phi_{FF \rightarrow FO}} \quad (2.4)$$

L'absorbance de la solution vaut alors :

$$A(\lambda) = \varepsilon_{FO}(\lambda)C_0l + [\varepsilon_{FF}(\lambda)C_0l - \varepsilon_{FO}(\lambda)C_0l] \cdot y^{\lambda_{irr}} \quad (2.5)$$

Si la composition y de l'EPS peut être déterminée par un moyen tel que la RMN, il est alors possible de déterminer les valeurs ε_{FF} à partir de ε_{FO} et de C_0 . **Dans le cas où il n'est pas possible de mesurer la composition de l'EPS, la méthode de Fischer permet de déterminer les valeurs des coefficients d'absorption molaire de la FF seule. [169] Cette méthode requiert deux longueurs d'onde d'irradiation pour atteindre deux EPSs distincts.**

À l'EPS, $d[FF]/dt = 0$ donc d'après l'expression (2.1) :

$$\varepsilon_{FO}(\lambda_{irr}) \cdot \phi_{FO \rightarrow FF} \cdot [FO]^{\lambda_{irr}} = \varepsilon_{FF}(\lambda_{irr}) \cdot \phi_{FF \rightarrow FO} \cdot [FF]^{\lambda_{irr}} \quad (2.6)$$

Alors,

$$\frac{[FO]^{\lambda_{irr}}}{[FF]^{\lambda_{irr}}} = \frac{\varepsilon_{FF}(\lambda_{irr}) \cdot \phi_{FF \rightarrow FO}}{\varepsilon_{FO}(\lambda_{irr}) \cdot \phi_{FO \rightarrow FF}} = \frac{\phi_{FF \rightarrow FO}}{\phi_{FO \rightarrow FF}} \frac{A_{FF}(\lambda_{irr})lC_0}{A_{FO}(\lambda_{irr})lC_0} = \frac{\phi_{FF \rightarrow FO}}{\phi_{FO \rightarrow FF}} \frac{A_{FF}(\lambda_{irr})}{A_{FO}(\lambda_{irr})} \quad (2.7)$$

où $A_i(\lambda = \lambda_{irr}) = \varepsilon_i(\lambda_{irr})lC_0$ correspond à l'absorbance à la longueur d'onde d'irradiation de la solution si elle contenait le composé i seul. Lorsque deux longueurs d'ondes d'irradiation λ_1 et λ_2 différentes sont utilisées, les deux EPSs obtenus ont des compositions différentes. Le rapport de équations (2.7) pour λ_1 et λ_2 donne :

$$\frac{\frac{[FO]^{\lambda_1}}{[FF]^{\lambda_1}}}{\frac{[FO]^{\lambda_2}}{[FF]^{\lambda_2}}} = \frac{\frac{\phi_{FF \rightarrow FO}(\lambda_1)}{\phi_{FO \rightarrow FF}(\lambda_1)} \frac{A_{FF}(\lambda_1)}{A_{FO}(\lambda_1)}}{\frac{\phi_{FF \rightarrow FO}(\lambda_2)}{\phi_{FO \rightarrow FF}(\lambda_2)} \frac{A_{FF}(\lambda_2)}{A_{FO}(\lambda_2)}} = \frac{A_{FF}(\lambda_1)}{A_{FO}(\lambda_1)} \quad (2.8)$$

Dans son modèle, Fischer suppose que le ratio $\phi_{FF \rightarrow FO}/\phi_{FO \rightarrow FF}$ est indépendant de la longueur d'onde d'irradiation. Le ratio des concentrations des isomères FO et FF en fonction du taux de conversion $\alpha^{\lambda_{irr}}$ de la transformation $FO \rightarrow FF$ est donné par $\frac{[FO]^{\lambda_{irr}}}{[FF]^{\lambda_{irr}}} = \frac{1 - \alpha^{\lambda_{irr}}}{\alpha^{\lambda_{irr}}}$. L'équation (2.8) devient alors :

$$\frac{\frac{[FO]^{\lambda_1}}{[FF]^{\lambda_1}}}{\frac{[FO]^{\lambda_2}}{[FF]^{\lambda_2}}} = \frac{\frac{1 - \alpha^{\lambda_1}}{\alpha^{\lambda_1}}}{\frac{1 - \alpha^{\lambda_2}}{\alpha^{\lambda_2}}} = \frac{A_{FF}(\lambda_1)}{A_{FO}(\lambda_1)} \quad (2.9)$$

L'absorbance de la solution à n'importe quelle longueur d'onde λ et pour n'importe quel taux de conversion $\alpha^{\lambda_{irr}}$ est donnée par $A^{\lambda_{irr}}(\lambda) = A_{FO}(\lambda)(1 - \alpha^{\lambda_{irr}}) + A_{FF}(\lambda)\alpha^{\lambda_{irr}}$. Alors **l'absorbance de l'isomère FF est :**

$$A_{FF}(\lambda) = A_{FO}(\lambda) + \frac{A^{\lambda_{irr}}(\lambda) - A_{FO}(\lambda)}{\alpha^{\lambda_{irr}}} \quad (2.10)$$

Cela permet de reformuler l'expression (2.9) valable à l'EPS en insérant (2.10) pour les deux longueurs d'onde d'irradiation λ_1 et λ_2 :

$$\frac{\frac{1 - \alpha^{\lambda_1}}{\alpha^{\lambda_1}}}{\frac{1 - \alpha^{\lambda_2}}{\alpha^{\lambda_2}}} = \frac{\frac{A_{FO}(\lambda_1) + \frac{A^{\lambda_1}(\lambda_1) - A_{FO}(\lambda_1)}{\alpha^{\lambda_1}}}{A_{FO}(\lambda_1)}}{\frac{A_{FO}(\lambda_2) + \frac{A^{\lambda_2}(\lambda_2) - A_{FO}(\lambda_2)}{\alpha^{\lambda_2}}}{A_{FO}(\lambda_2)}} = \frac{1 + \frac{A^{\lambda_1}(\lambda_1) - A_{FO}(\lambda_1)}{\alpha^{\lambda_1} A_{FO}(\lambda_1)}}{1 + \frac{A^{\lambda_2}(\lambda_2) - A_{FO}(\lambda_2)}{\alpha^{\lambda_2} A_{FO}(\lambda_2)}} = \frac{1 + \frac{\Delta A^{\lambda_1}(\lambda_1)}{\alpha^{\lambda_1} A_{FO}(\lambda_1)}}{1 + \frac{\Delta A^{\lambda_2}(\lambda_2)}{\alpha^{\lambda_2} A_{FO}(\lambda_2)}} \quad (2.11)$$

Il est possible d'écrire cette expression avec un seul taux de conversion car la valeur de α^{λ_1} est liée à la valeur de α^{λ_2} . En effet, d'après la formule (2.10) on peut définir un ratio n tel que :

$$n^{\lambda_1, \lambda_2} = \frac{\Delta A^{\lambda_1}(\lambda)}{\Delta A^{\lambda_2}(\lambda)} = \frac{[A_{FF}(\lambda) - A_{FO}(\lambda)] \alpha^{\lambda_1}}{[A_{FF}(\lambda) - A_{FO}(\lambda)] \alpha^{\lambda_2}} = \frac{\alpha^{\lambda_1}}{\alpha^{\lambda_2}} \quad (2.12)$$

La valeur de n^{λ_1, λ_2} est identique quelle que soit la longueur d'onde utilisée pour la mesure mais il est préférable de la déterminer là où l'écart entre l'absorbance de la solution initiale et de la solution après irradiation est le plus élevé afin de minimiser les incertitudes de mesure (Figure 149). Alors l'expression (2.11) devient :

$$\frac{1 - n^{\lambda_1, \lambda_2} \alpha^{\lambda_2}}{n^{\lambda_1, \lambda_2} (1 - \alpha^{\lambda_2})} = \frac{1 + \frac{\Delta A^{\lambda_1}(\lambda_1)}{n^{\lambda_1, \lambda_2} \alpha^{\lambda_2} A_{FO}(\lambda_1)}}{1 + \frac{\Delta A^{\lambda_2}(\lambda_2)}{\alpha^{\lambda_2} A_{FO}(\lambda_2)}} = \frac{\alpha^{\lambda_2} + \frac{\Delta A^{\lambda_1}(\lambda_1)}{n^{\lambda_1, \lambda_2} A_{FO}(\lambda_1)}}{\alpha^{\lambda_2} + \frac{\Delta A^{\lambda_2}(\lambda_2)}{A_{FO}(\lambda_2)}}$$

De cette équation peut être extrait α^{λ_2} **qui s'écrit** :

$$\alpha^{\lambda_2} = \frac{\frac{A^{\lambda_1}(\lambda_1) - A_{FO}(\lambda_1)}{A_{FO}(\lambda_1)} - \frac{A^{\lambda_2}(\lambda_2) - A_{FO}(\lambda_2)}{A_{FO}(\lambda_2)}}{1 + \frac{A^{\lambda_1}(\lambda_1) - A_{FO}(\lambda_1)}{A_{FO}(\lambda_1)} - n^{\lambda_1, \lambda_2} \left(1 + \frac{A^{\lambda_2}(\lambda_2) - A_{FO}(\lambda_2)}{A_{FO}(\lambda_2)} \right)} \quad (2.13)$$

Cette dernière expression contient uniquement des grandeurs mesurables.

Une fois la valeur de α^{λ_2} calculée, celle-ci peut être insérée dans l'expression (2.10) pour obtenir l'absorbance de la FF seule en solution :

$$A_{FF}(\lambda) = A_{FO}(\lambda) + \frac{A^{\lambda_2}(\lambda) - A_{FO}(\lambda)}{\alpha^{\lambda_2}} \quad (2.14)$$

Si la molécule est irradiée en un point isobestique à la longueur d'onde $\lambda_2 = \lambda_{\text{isob}}$, la variation de l'absorbance en ce point est nulle, et donc $A^{\lambda_{\text{isob}}}(\lambda_{\text{isob}}) - A_{FO}(\lambda_{\text{isob}}) = 0$. L'expression (2.13) de α_2 se simplifie donc en :

$$\alpha^{\lambda_2} = \alpha^{\lambda_{\text{isob}}} = \frac{\frac{A^{\lambda_1}(\lambda_1) - A_{FO}(\lambda_1)}{A_{FO}(\lambda_1)}}{1 + \frac{A^{\lambda_1}(\lambda_1) - A_{FO}(\lambda_1)}{A_{FO}(\lambda_1)} - n^{\lambda_1, \lambda_{\text{isob}}}} \quad (2.15)$$

et alors

$$A_{FF}(\lambda) = A_{FO}(\lambda) + (A^{\lambda_{\text{isob}}}(\lambda) - A_{FO}(\lambda)) \left(1 + \frac{A_{FO}(\lambda_1)}{A^{\lambda_1}(\lambda_1) - A_{FO}(\lambda_1)} (1 - n^{\lambda_1, \lambda_{\text{isob}}}) \right) \quad (2.16)$$

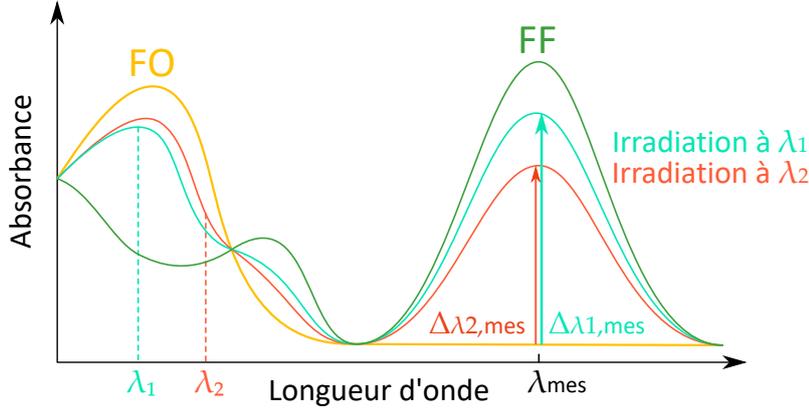


Figure 149: La méthode de Fischer [169] consiste à irradier la solution avec deux longueurs d'ondes λ_1 et λ_2 pour obtenir deux taux de conversions différents qui se traduisent par les valeurs de $\Delta_{\lambda_i, \text{mes}} = A^{\lambda_i}(\lambda_{\text{mes}}) - A_{FO}^{\lambda_i}(\lambda_{\text{mes}})$. La valeur de n^{λ_1, λ_2} est obtenue en faisant le rapport de ces deux grandeurs, ce qui permet d'obtenir le taux de conversion α_2 . Il est ensuite possible d'obtenir l'absorbance de la FF seule. Source : rapport de stage de M1 d'Arthur Langlard.

2.2 Méthode de Rau

Pour un photochrome de type T, la FF revient spontanément vers la FO avec une constante thermique $k_{FF \rightarrow FO}$. L'évolution des concentrations des FO et FF est décrite par l'équation différentielle suivante :

$$\frac{d[FO]^{\lambda_{irr}}}{dt} = -\frac{d[FF]^{\lambda_{irr}}}{dt} = -\phi_{FO \rightarrow FF}(\lambda_{irr}) \cdot I_{FO}(t) + \phi_{FF \rightarrow FO}(\lambda_{irr}) \cdot I_{FF}(t) + k_{FF \rightarrow FO} [FF]^{\lambda_{irr}} \quad (2.17)$$

avec $\phi_{i \rightarrow j}$ le rendement quantique pour la transformation $i \rightarrow j$, I_i l'énergie absorbée par l'espèce i en moles de photons par unité de volume par seconde et $k_{FF \rightarrow FO}$ la constante de vitesse thermique pour une réaction du premier ordre.

La méthode de Rau permet de traiter de tels systèmes. [226] L'équation différentielle (2.17) s'écrit comme la somme d'une composante photocinétique et d'une composante thermique :

$$\frac{d[FF]^{\lambda_{irr}}}{dt} = \gamma \frac{1 - 10^{-A(\lambda_{irr}, t)}}{A(\lambda_{irr}, t)} I_0 (\varepsilon_{FO}(\lambda_{irr}) \cdot \phi_{FO \rightarrow FF}(\lambda_{irr}) \cdot [FO]^{\lambda_{irr}} - \varepsilon_{FF}(\lambda_{irr}) \cdot \phi_{FF \rightarrow FO}(\lambda_{irr}) \cdot [FF]^{\lambda_{irr}} - k_{FF \rightarrow FO} \cdot [FF]^{\lambda_{irr}}) \quad (2.18)$$

En notant $G(t) = \gamma \frac{1 - 10^{-A(\lambda_{irr}, t)}}{A(\lambda_{irr}, t)} I_0$, $C_0 = [FO] + [FF]$ la concentration totale, y la fraction molaire de la FF et $Q = \varepsilon_{FO}(\lambda_{irr}) \cdot \phi_{FO \rightarrow FF}(\lambda_{irr}) + \varepsilon_{FF}(\lambda_{irr}) \cdot \phi_{FF \rightarrow FO}(\lambda_{irr})$, l'équation précédente devient :

$$\begin{aligned} \frac{d[FF]^{\lambda_{irr}}}{dt} &= G(t) [\varepsilon_{FO}(\lambda_{irr}) \cdot \phi_{FO \rightarrow FF}(\lambda_{irr}) \cdot [FO]^{\lambda_{irr}} - \varepsilon_{FF}(\lambda_{irr}) \cdot \phi_{FF \rightarrow FO}(\lambda_{irr}) \cdot [FF]^{\lambda_{irr}}] - k_{FF \rightarrow FO} [FF]^{\lambda_{irr}} \\ \frac{dy^{\lambda_{irr}}}{dt} &= G(t) \left(\varepsilon_{FO}(\lambda_{irr}) \cdot \phi_{FO \rightarrow FF}(\lambda_{irr}) \frac{[FO]^{\lambda_{irr}}}{C_0} - \varepsilon_{FF}(\lambda_{irr}) \cdot \phi_{FF \rightarrow FO}(\lambda_{irr}) \frac{[FF]^{\lambda_{irr}}}{C_0} \right) - k_{FF \rightarrow FO} y^{\lambda_{irr}} \\ &= G(t) [\varepsilon_{FO}(\lambda_{irr}) \cdot \phi_{FO \rightarrow FF}(\lambda_{irr}) \cdot (1 - y^{\lambda_{irr}}) - \varepsilon_{FF}(\lambda_{irr}) \cdot \phi_{FF \rightarrow FO}(\lambda_{irr}) \cdot y^{\lambda_{irr}}] - k_{FF \rightarrow FO} y^{\lambda_{irr}} \\ &= G(t) \cdot \varepsilon_{FO}(\lambda_{irr}) \cdot \phi_{FO \rightarrow FF}(\lambda_{irr}) - [G(t)Q + k_{FF \rightarrow FO}] y^{\lambda_{irr}} \end{aligned} \quad (2.19)$$

À l'état photostationnaire, $\frac{dy}{dt} = 0$ et donc le terme $\varepsilon_{FO} \cdot \phi_{FO \rightarrow FF}$ s'écrit :

$$\frac{dy^{\lambda_{irr}}}{dt} = 0 \Leftrightarrow \varepsilon_{FO}(\lambda_{irr}) \cdot \phi_{FO \rightarrow FF}(\lambda_{irr}) = \frac{G(t \rightarrow +EPS)Q + k_{FF \rightarrow FO}}{G(t \rightarrow +EPS)} y(t \rightarrow EPS) \quad (2.20)$$

$$\Leftrightarrow \varepsilon_{FO}(\lambda_{irr}) \cdot \phi_{FO \rightarrow FF}(\lambda_{irr}) = \frac{G_{EPS} \cdot Q + k_{FF \rightarrow FO}}{G_{EPS}} y_{EPS} \quad (2.21)$$

L'absorbance totale A_{EPS} à l'EPS peut s'écrire en fonction de y_{EPS} , pour toute longueur d'onde :

$$A_{EPS} = lC_0 [\varepsilon_{FO} \cdot (1 - y_{EPS}) + \varepsilon_{FF} \cdot y_{EPS}] = l[\varepsilon_{FF} - \varepsilon_{FO}] y_{EPS} C_0 + \varepsilon_{FO} \cdot lC_0 \quad (2.22)$$

Ce qui permet d'obtenir :

$$A_{EPS} - \varepsilon_{FO} \cdot lC_0 = y_{EPS} C_0 l (\varepsilon_{FF}(\lambda_{irr}) - \varepsilon_{FO}(\lambda_{irr})) \quad (2.23)$$

$$A_{EPS} - A_{FO} \stackrel{(2.21)}{=} \frac{G_{EPS} \cdot \varepsilon_{FO}(\lambda_{irr}) \cdot \phi_{FO \rightarrow FF}(\lambda_{irr})}{G_{EPS} \cdot Q + k_{FF \rightarrow FO}} C_0 l (\varepsilon_{FF}(\lambda_{irr}) - \varepsilon_{FO}(\lambda_{irr})) \quad (2.24)$$

$$\frac{1}{A_{EPS} - A_{FO}} = \frac{G_{EPS} \cdot Q + k_{FF \rightarrow FO}}{G_{EPS} \cdot \varepsilon_{FO}(\lambda_{irr}) \cdot \phi_{FO \rightarrow FF}(\lambda_{irr}) C_0 l (\varepsilon_{FF}(\lambda_{irr}) - \varepsilon_{FO}(\lambda_{irr}))} \quad (2.25)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{Q}{\varepsilon_{FO}(\lambda_{irr}) \cdot \phi_{FO \rightarrow FF}(\lambda_{irr}) C_0 l (\varepsilon_{FF}(\lambda_{irr}) - \varepsilon_{FO}(\lambda_{irr}))} \\ &+ \frac{k_{FF \rightarrow FO}}{\varepsilon_{FO}(\lambda_{irr}) \cdot \phi_{FO \rightarrow FF}(\lambda_{irr}) C_0 l (\varepsilon_{FF}(\lambda_{irr}) - \varepsilon_{FO}(\lambda_{irr}))} \frac{1}{G_{EPS}} \end{aligned} \quad (2.26)$$

En redéveloppant la valeur de G on obtient l'expression :

$$\begin{aligned} \frac{1}{A_{EPS} - A_{FO}} &= \frac{Q}{\underbrace{A_{FO}(\lambda_{irr}) \cdot \phi_{FO \rightarrow FF}(\lambda_{irr}) \cdot (\varepsilon_{FF} - \varepsilon_{FO})}_{Z_\infty}} \\ &+ \frac{k_{FF \rightarrow FO}}{\underbrace{A_{FO}(\lambda_{irr}) \cdot \phi_{FO \rightarrow FF}(\lambda_{irr}) \cdot (\varepsilon_{FF} - \varepsilon_{FO})}_{\psi}} \frac{A_{EPS}}{1 - 10^{-A_{EPS}}} \frac{1}{\gamma I_0} \end{aligned} \quad (2.27)$$

Il existe alors une dépendance linéaire entre $\frac{1}{A_{EPS} - A_{FO}}$ et $\frac{A_{EPS}}{1 - 10^{-A_{EPS}}} \frac{1}{\gamma I_0}$ (Figure 150). Lorsque I_0 tend vers $+\infty$, le terme ψ s'annule et le terme Z_∞ est égal à $\frac{1}{A_{EPS} - A_{FO}}$, ce qui permet d'obtenir l'expression suivante :

$$\frac{1}{A_{EPS} - A_{FO}} = \frac{1}{A_{EPS}(I_0 \rightarrow EPS) - A_{FO}} + b \frac{A_{EPS}}{1 - 10^{-A_{EPS}}} \frac{1}{\gamma I_0} \quad (2.28)$$

La grandeur $A_{EPS}(I_0 \rightarrow EPS)$ correspond à l'absorbance de l'EPS pour une puissance d'irradiation infinie, c'est-à-dire sans retour thermique. Il s'agit alors de l'absorbance de l'équilibre entre les isomères FO et FF caractérisé uniquement par les rendements quantiques et les coefficients d'absorption molaire. Cette régression linéaire peut être effectuée à n'importe quelle longueur d'onde de mesure.

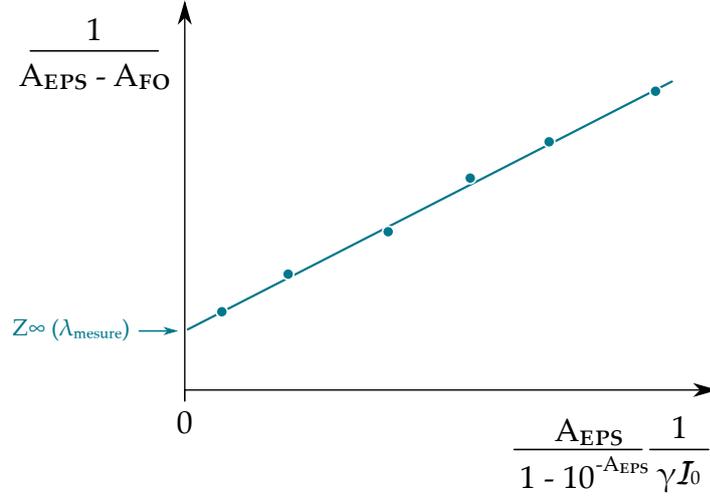


Figure 150: Chaque puissance d'irradiation I_0 permet d'atteindre un EPS. Une régression linéaire sur l'absorbance à une longueur d'onde de mesure donnée λ_{mesure} de tous ces états permet d'obtenir l'ordonnée à l'origine Z_∞ , qui correspond à un EPS fictif où la puissance d'irradiation est infinie. Celle-ci permet ensuite d'accéder à $A_{EPS}(I_0 \rightarrow EPS)$. Il est possible de faire cette régression linéaire pour plusieurs longueurs d'onde afin d'obtenir un spectre de $A_{EPS}(I_0 \rightarrow EPS)$. Source : rapport de stage de M1 d'Arthur Langlard.

2.3 Décomposition d'un mélange FO + FF

L'utilisation des méthodes de Rau [226] et de Fischer [169] n'a pas permis dans le cadre de nos travaux de déterminer les valeurs des coefficients d'absorption de la FF dans la région de l'ultra-violet, compte tenu des mesures très bruitées dans cette région spectrale. Néanmoins ceux obtenus dans le visible suffisent pour déterminer la composition d'un mélange FO + FF. En considérant α le taux de conversion de la photoconversion FO \rightarrow FF, **l'absorbance du mélange s'exprime en fonction du taux de conversion** :

$$A(\lambda) = (1 - \alpha) \varepsilon_{FO}(\lambda)lC_0 + \alpha\varepsilon_{FF}(\lambda)lC_0 \quad (2.29)$$

$$= \varepsilon_{FO}(\lambda)lC_0 - \alpha\varepsilon_{FO}(\lambda)lC_0 + \alpha\varepsilon_{FF}(\lambda)lC_0$$

$$\alpha = \frac{A(\lambda) - \varepsilon_{FO}(\lambda)lC_0}{\varepsilon_{FF}(\lambda)lC_0 - \varepsilon_{FO}(\lambda)lC_0} \quad (2.30)$$

La valeur de C_0 est déterminée grâce à l'absorbance initiale de la solution ne contenant que la FO : $C_0 = A_{FO}(\lambda_{FO}) / [l \cdot \varepsilon_{FO}(\lambda_{FO})]$. Celle-ci peut être obtenue à une longueur d'onde λ_{FO} sans nécessité de connaître ε_{FF} (Figure 151).

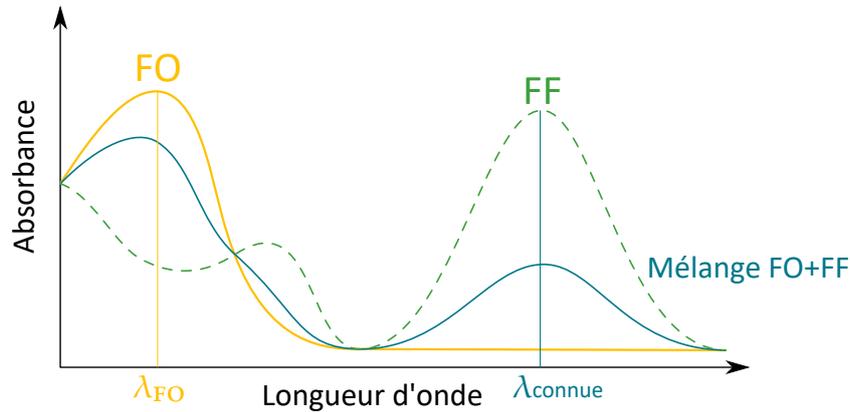


Figure 151: Spectres d'absorbance de la FO (jaune), de la FF (vert) et d'un EPS (bleu). La mesure de l'absorbance de la solution initiale à la longueur d'onde λ_{FO} permet d'obtenir la concentration C_0 . La mesure de l'absorbance d'un EPS (bleu) à la longueur d'onde λ_{connue} où $\varepsilon_{FO}(\lambda_{connue})$ et $\varepsilon_{FF}(\lambda_{connue})$ sont connus permet d'obtenir le taux de conversion α . Les valeurs $\varepsilon_{FF}(\lambda)$ sont alors extraites du mélange FO + FF. Source : rapport de stage de M1 d'Arthur Langlard.

En remplaçant C_0 en utilisant son expression $C_0 = A_{FO}(\lambda_{FO}) / [l \cdot \varepsilon_{FO}(\lambda_{FO})]$, l'équation (2.30) devient :

$$\alpha = \frac{A(\lambda) - \frac{\varepsilon_{FO}(\lambda)}{\varepsilon_{FO}(\lambda_{FO})} A_{FO}(\lambda_{FO})}{\frac{\varepsilon_{FF}(\lambda)}{\varepsilon_{FO}(\lambda_{FO})} A_{FO}(\lambda_{FO}) - \frac{\varepsilon_{FO}(\lambda)}{\varepsilon_{FO}(\lambda_{FO})} A_{FO}(\lambda_{FO})} = \frac{\frac{A(\lambda)}{A_{FO}(\lambda_{FO})} - \frac{\varepsilon_{FO}(\lambda)}{\varepsilon_{FO}(\lambda_{FO})}}{\frac{\varepsilon_{FF}(\lambda)}{\varepsilon_{FO}(\lambda_{FO})} - \frac{\varepsilon_{FO}(\lambda)}{\varepsilon_{FO}(\lambda_{FO})}} \quad (2.31)$$

Le taux de conversion α est ensuite déterminé à la longueur d'onde λ_{connue} pour laquelle $\varepsilon_{FO}(\lambda_{connue})$ et $\varepsilon_{FF}(\lambda_{connue})$ sont connus. Ce taux de conversion est indépendant de λ . Il est alors possible de réutiliser sa valeur pour toutes les longueurs d'onde.

L'équation (2.29) exprimant l'absorption du mélange FO + FF en fonction de α permet enfin d'exprimer $\varepsilon_{FF}(\lambda)$ pour déterminer le spectre d'absorbance de la FF :

$$\varepsilon_{FF}(\lambda) = \frac{A(\lambda) - (1 - \alpha) \varepsilon_{FO}(\lambda) l C_0}{\alpha l C_0} = \frac{A(\lambda) - (1 - \alpha) \frac{\varepsilon_{FO}(\lambda)}{\varepsilon_{FO}(\lambda_{FO})} A_{FO}(\lambda_{FO})}{\alpha A_{FO}(\lambda_{FO})} \varepsilon_{FO}(\lambda_{FO}) \quad (2.32)$$

Annexe 3

Automatisation de la détermination des dimensions de nanobâtonnets d'or

i Cette annexe s'inscrit dans une collaboration avec l'ingénieur Corentin Jégat (entreprise Pixel sur mer, Lorient, France).

Chaque image de microscopie électronique réalisée afin de déterminer les dimensions moyennes (longueur et largeur) de NBs d'or contient en moyenne 800 particules. Dix images sont acquises afin d'avoir une bonne représentativité de l'échantillon, soit un total de 8 000 particules. Sur ces 8 000 particules doivent être manuellement mesurées l'une après l'autre la longueur et la largeur sous le logiciel de traitement d'image ImageJ, en traçant un trait et en enregistrant sa dimension dans un tableur. L'opération est redondante et longue puisqu'elle nécessite 16 000 mesures manuelles.

Afin de gagner du temps, nous avons développé un programme faisant appel à l'**intelligence artificielle** et à l'**apprentissage automatique**. Celui-ci permet de **déterminer longueur et largeur moyennes de NBs d'or à partir des images de microscopie électronique brutes**, ne nécessitant donc pas d'étape préliminaire de retrait du bandeau comprenant échelle, conditions opératoires et logo du laboratoire.

La première étape consiste en l'**obtention d'une image binaire**. L'image brute de microscopie électronique est dans un premier temps agrandie d'un facteur quatre puis divisée en des zones élémentaires de taille bien plus faible. La taille optimale Δ de ces zones élémentaires variant d'un échantillon de NBs d'or à un autre, des optimisations sont réalisées sur plusieurs échantillons afin d'utiliser pour chaque nouvel échantillon de résonance plasmon longitudinale λ_L une régression linéaire $\Delta = f(\lambda_L)$. Un seuillage gaussien adaptatif est ensuite appliqué à chaque zone élémentaire afin de binariser l'image (Figure 152).⁵⁰ C'est là tout l'intérêt de la discrétisation de l'image en zones élémentaires : binariser de manière optimale en tenant compte des spécificités de chacune d'entre elles (Figure 153).

50. https://docs.opencv.org/3.4/d7/d4d/tutorial_py_thresholding.html

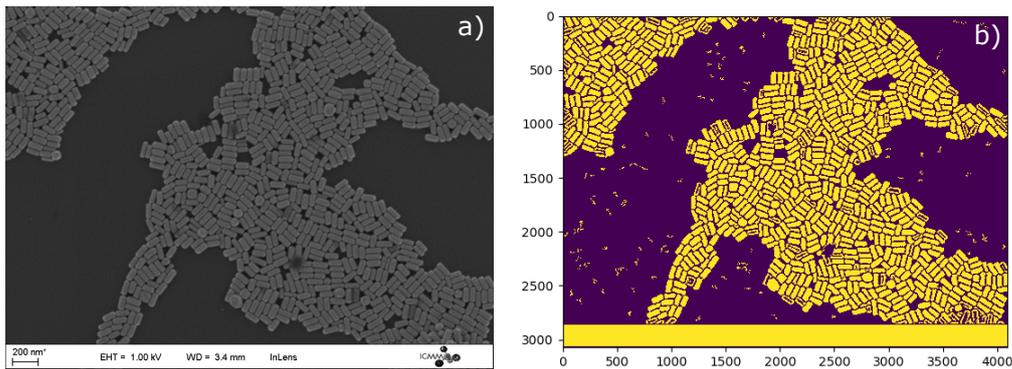


Figure 152: Exemple de traitement d'image par seuillage gaussien. **a)** Image initiale et **b)** image après utilisation d'un seuillage gaussien adaptatif.

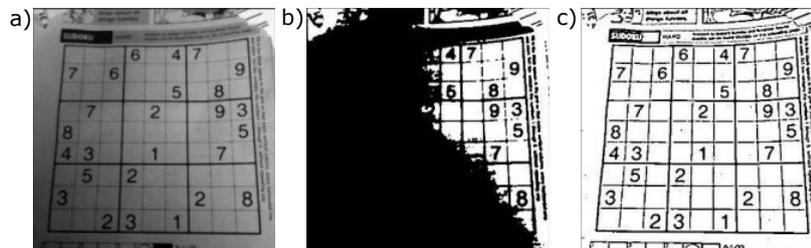


Figure 153: Exemple général de traitement d'image par seuillage gaussien. **a)** Image initiale, **b)** image après utilisation d'un seuillage gaussien général et **c)** image après utilisation d'un seuillage gaussien adaptatif.

La seconde étape consiste en la **correction de l'image binarisée**. En effet, le seuillage gaussien adaptatif :

- confond parfois les zones centrales d'un NB, plus sombres, avec la surface de l'échantillon solide (Figure 154.a). Cela entraîne pour certaines particules un trou au milieu de la surface les représentant, augmentant alors considérablement les incertitudes associées aux futures longueurs et largeurs moyennes déterminées par le programme.
- fusionne parfois certaines surfaces représentant les NBs (Figure 154.b).

L'étape de correction permet de résoudre la majorité des cas problématiques par un travail de suppression partielle des surfaces trouées et d'érosion puis dilatation des surfaces fusionnées (Figure 154.c). C'est ce dernier processus qui permet de plus de nettoyer la zone correspondant à la surface de l'échantillon solide, polluée jusque là par des artefacts.

La troisième étape consiste en l'**affinage des surfaces supports** pour les calculs de longueurs et largeurs. Chaque surface présente suite à l'étape de correction est ainsi numérotée (Figure 155.a), décrite par un ensemble de données (position, centre et dimensions de la boîte l'encadrant, surface, nombres de pixels...) et traduite en sept moments de Hu⁵¹. Puis, surface par surface, le programme va vérifier qu'elles ne sont pas à cheval sur la bordure de l'image initiale ou tronquées suite à l'étape de binarisation : grâce à un travail d'**apprentissage automatique** réalisé en amont,⁵² le programme peut **déterminer si la surface est à garder ou non** à partir de la combinaison des moments de Hu.

51. invariants par translation, rotation et déformation

52. Brièvement, ce travail consiste à apprendre au programme à reconnaître des surfaces traduisant fidèlement un NB d'or en étudiant de nombreuses images de microscopie électronique.

Ainsi, si la surface est à moins de 80 pixels de la bordure de l'image ou tronquée, elle est supprimée (Figure 155.b).

La dernière étape consiste en la **détermination des longueur et largeur moyennes des NBs d'or**. Grâce aux données de centre et d'orientation de chaque boîte entourant les surfaces, le programme peut mesurer leur largeur et leur longueur (Figure 155.b). Deux dernières améliorations sont alors effectuées :

- un facteur correctif de 0,9 est appliqué afin de compenser la surévaluation réalisée suite aux étapes précédentes ;
- toutes les surfaces présentant des longueurs inférieures à $0,5*\delta$ ou supérieures à $1,5*\delta$, avec δ la médiane, sont supprimées afin de retirer les dernières surfaces artificiellement créées par l'étape d'érosion puis dilation.

Même si les ajustements sont nombreux, c'est bien la majorité des NBs d'or présents sur l'image de microscopie électronique initiale qui sont utilisés pour la détermination de leurs longueur et largeur moyennes (Figure 155.c).

Le fichier final contient le nombre de NPs utilisées ainsi que les longueur, largeur et rapport d'aspect moyens.

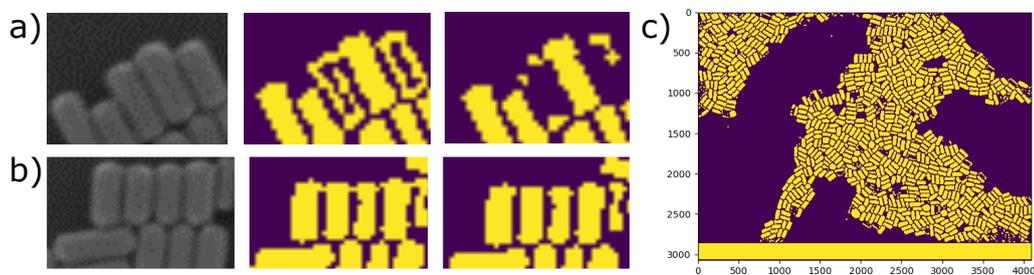


Figure 154: Exemple de corrections suite au seuillage gaussien adaptatif. **a)** Zoom sur un cas de correction de trous, **b)** zoom sur un cas de défusion et **c)** image suite aux corrections.

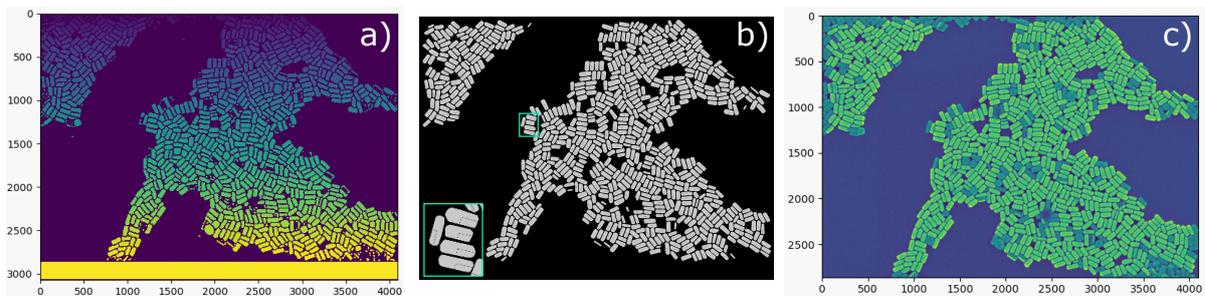


Figure 155: Exemple de fin de traitement des images de microscopie électronique. **a)** Image après numérotation des zones : le gradient de couleurs représente la numérotation croissante des premières zones (violette / bleues) jusqu'aux dernières (orange / jaunes). **b)** Image après application de l'apprentissage automatique. Encart illustrant la détermination des longueur et largeur de chaque boîte entourant la zone d'étude. **c)** Image de microscopie électronique initiale avec les nanobâtonnets utilisés pour la détermination de leurs longueur et largeur moyennes (verts) et ceux retirés au court des étapes précédentes (bleus).

Annexe 4

Traitement des données de microscopie LEEM/PEEM

i Cette annexe s'inscrit dans une collaboration avec le Dr. Ludovic Douillard (SPEC, CEA Saclay, Gif-sur-Yvette, France).

Les études en longueur d'onde ou en polarisation en mode PEEM permettent d'obtenir un lot d'images, chacune associée à la variable d'intérêt (λ_{exc} ou θ). Le processus de traitement de ces images pour obtenir les dépendances de l'intensité de photoémission en fonction de cette variable est décrit ci-dessous.

Dans un premier temps, nous soustrayons le bruit de fond pour chaque image, à l'aide d'une image de référence sans excitation. Ensuite, nous devons repositionner les images les unes par rapport aux autres pour annuler les décalages résultant de la ligne de mesure : une image est choisie comme celle de référence et toutes les autres sont translatées afin qu'une zone de photoémission ait les mêmes coordonnées (X,Y) d'une image à une autre (Figure 156.a). Nous réalisons ainsi une pile d'images, dont les zones de photoémission sont invariantes selon X et Y. Par la suite, nous réalisons un masque, à savoir une image binaire constitué de pixels blancs sur fond noir (Figure 156.b). Chaque pixel rend compte de la position d'une zone de photoémission. Enfin, nous intégrons le signal associé à chaque pixel, sur toute la pile d'images PEEM (Figure 156.c). Pour chaque image, les données collectées sont réparties selon le tableau suivant :

Numéro du pixel	X	Y	Intégration du signal	Écart type
1	X_1	Y_1	I_1	E_1
...
N	X_N	Y_N	I_N	E_N

avec X la coordonnée horizontale et Y la coordonnées verticale du pixel de référence.

Cela permet d'obtenir, après plusieurs traitements mathématiques⁵³, l'intensité de photoémission pour chaque valeur de la variable d'intérêt (λ_{exc} ou θ). Dans le cas d'une étude en polarisation, c'est ainsi que nous déterminons les diagrammes azimutaux décrivant la dépendance de l'intensité de photoémission en fonction de l'angle de polarisation θ .

53. Par exemple, dans le cas des études en polarisation, l'angle associé à chaque image est celui de la lame demi-onde, angle qu'il faut projeter dans le plan de la surface. Certaines images sont également acquises avec des temps d'acquisition différents ; il faut en faire des moyennes.

i La procédure de traitement des données acquises étant longue et la quantité de données très importante, nous avons automatisé la partie finale du traitement. Avec l'aide du Dr. Clément Polèse (ancien doctorant au PPSM, 2017 - 2022), nous avons développé une macro IGOR permettant de tracer les diagrammes azimutaux à partir des zones brutes suite au processus d'intégration de la pile.

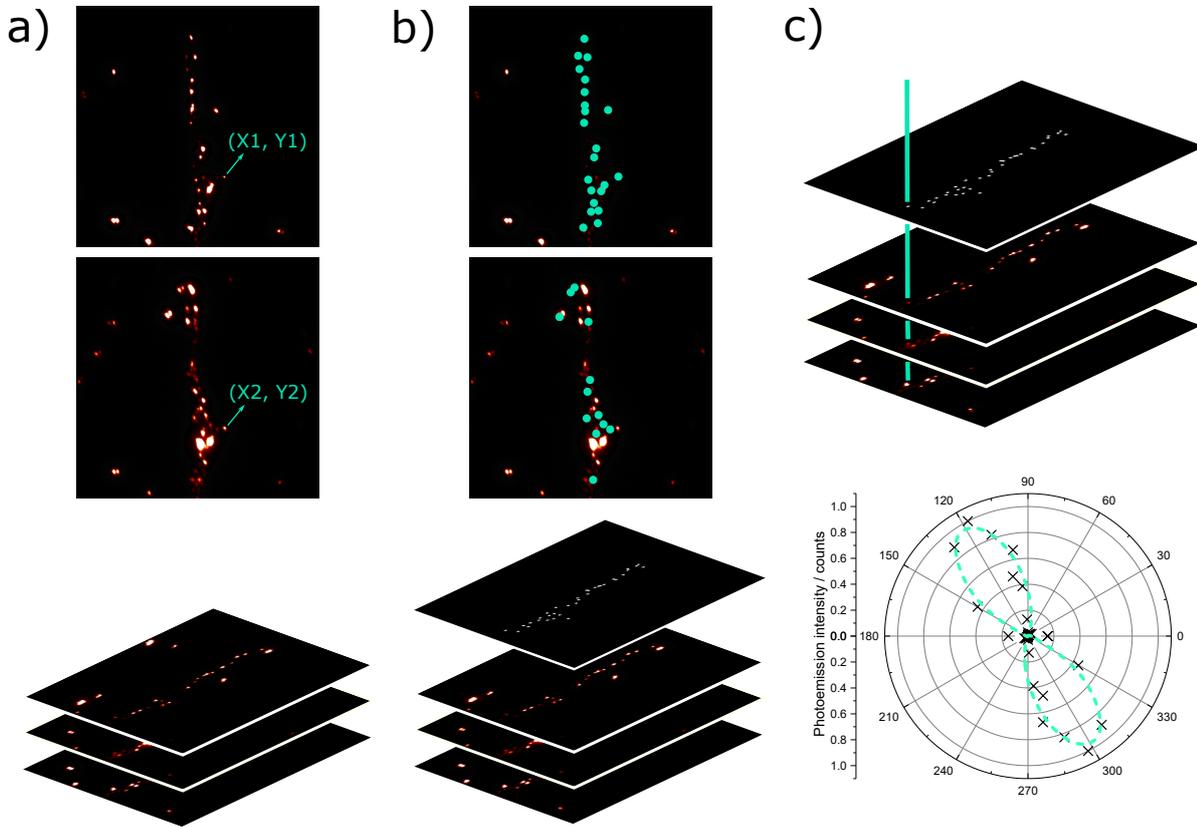


Figure 156: Traitement des données PEEM. Après soustraction du bruit de fond : **a)** réalisation de la pile d'images, **b)** réalisation du masque d'intégration et **c)** intégration du signal de la zone d'intérêt sur toute la pile.

Annexe 5

Étude théorique du signal de photoémission de NBs d'or isolés ou en dimère

❶ Cette annexe s'inscrit dans une collaboration avec le Dr. Ludovic Douillard (SPEC, CEA Saclay, Gif-sur-Yvette, France). Seule une comparaison des résultats expérimentaux avec ceux présents dans la bibliographie était initialement prévue pour le chapitre 5. Mais la crise sanitaire impacta fortement nos travaux, dès la fin du premier tiers de thèse. Toute expérience devenue impossible, nous avons développé des codes Matlab permettant de modéliser par le calcul la dépendance angulaire en θ de $|E_{\perp}|^6$ de NBs d'or isolés ou sous forme de dimères, en utilisant la boîte à outils MNPBEM qui s'appuie sur la méthode des éléments frontières (*boundary element method* BEM). [208, 209]

5.1 Définition du problème

5.1.1 Initialisation de la simulation

Initialisation de la boîte de commandes : **clc**

Initialisation des variables : **clearvars**

Chargement des constantes diélectriques utilisées pour définir le NB d'or dans un environnement diélectrique homogène (pas de substrat) :

$$\mathbf{epstab} = \mathbf{epsconst}(1.4), \mathbf{epstable}('goldJC.dat') \quad (5.1)$$

La valeur 1.4 est une moyenne⁵⁴ des indices de réfraction du vide (1.0) et du substrat ITO (1.67). La table *goldJC.dat* permet d'avoir accès aux indices de réfraction de l'or. [210]

Définition des options de la simulation :

$$\mathbf{op} = \mathbf{bemoptions}('sim', 'ret', 'interp', 'curv', 'refine', \mathbf{3}, 'npol', \mathbf{20}, 'RelCutoff', \mathbf{3}, 'waitbar', \mathbf{0}); \quad (5.2)$$

Les paramètres sont les suivants :

— permet la prise en compte des effets de retard (choix suivant) : **sim** ;

— choix entre approximation quasistatique (**stat**) ou effet de retard (**ret**) : **ret** ;

54. $0,4*1,0 + 0,6*1,67 = 1,4$ avec les coefficients 0,4 et 0,6 choisis pour représenter au mieux l'influence de chaque milieu

- permet de définir le type de contour (choix suivant) : **interp** ;
- choix entre contours plans (**flat**) ou courbés (**curv**) de la particule : **curv** ;
- permet de définir le nombre de points d'intégration pour les éléments dans et hors la diagonale de la fonction de Green : **refine** ;
- définition du nombre de points : **3** ;
- permet de montrer le progrès de l'initialisation de la fonction de Green : **waitbar** ;
- choix de ce suivi : **0**.

5.1.2 Paramétrisation

- Onde excitatrice

Angle d'incidence de l'onde excitatrice : **alpha** = **72,5** pour l'angle en degrés et **theta** = **pi / 180** * **reshape(alpha, [], 1)** pour l'angle en radians.

Direction et polarisation de l'onde excitatrice :

$$\mathbf{dir} = [\sin(\mathbf{theta}), 0 * \mathbf{theta}, -\cos(\mathbf{theta})] \quad (5.3)$$

$$\mathbf{pol} = [\cos(\mathbf{theta}), 0 * \mathbf{theta}, \sin(\mathbf{theta})] \quad (5.4)$$

Longueur d'onde d'excitation longitudinale en nm : **enei** = **731**.

- Objet étudié

Définition de la géométrie cylindrique de l'objet :

$$\mathbf{tirod}(\mathbf{a}, \mathbf{lg}, [\mathbf{n1}, \mathbf{n2}, \mathbf{n3}], 'interp', 'curv') \quad (5.5)$$

Paramètres clefs :

- longueur du cylindre en nm : **lg** = **81** ;
- diamètre du cylindre en nm : **a** = **20** ;
- paramètres de discrétisation de la surface du GNR (**n1**, **n2**, **n3**) :
 - circonférence du NB : **n1** = **25** ;
 - angles polaires des extrémités : **n2** = **n1** ;
 - partie centrale du NB : **n3** = **n1**.

La particule **p0** est créée selon l'axe vertical **z** et centrée sur l'origine :

$$\mathbf{p0} = \mathbf{tirod}(\mathbf{a}, \mathbf{lg}, [\mathbf{n1}, \mathbf{n2}, \mathbf{n3}], 'interp', 'curv') \quad (5.6)$$

Le maillage est nettoyé avec **p0 = clean(p0)** puis normalisé avec **p0 = norm(p0)**.

Afin d'obtenir la particule selon l'axe horizontal **x**, on utilise :

$$\mathbf{p0} = \mathbf{rot}(\mathbf{p0}, 90, [0 \ 1 \ 0]) \quad (5.7)$$

qui fait intervenir le nom de la particule, l'angle de rotation en degrés et l'axe autour duquel va tourner la particule.

5.1.3 Zones de calculs

Enregistrement du nombre d'éléments de surface de la particule sous **NbElts** :

$$\mathbf{NbElts} = \mathbf{size}(\mathbf{p0.pos}(:, 1)) \quad (5.8)$$

Création d'une matrice remplie d'autant de zéros que d'éléments de surface de la particule pour accueillir les données calculées par la suite :

$$\mathbf{Transparence1} = \mathbf{zeros}(\mathbf{NbElts}) \quad (5.9)$$

Boucle de calcul pour remplacer les 0 par des 1 dans la matrice pour les éléments de surface remplissant une condition choisie :

```

for ii = 1 :NbElts
if p0.pos( ii, 1 ) > 30
Transparence1(ii) = 1;
end
end

```

Ici la condition permet de prendre en compte par la suite les éléments de surface composant la pointe droite du NB. Deux autres conditions ont aussi été utilisées :

- $\mathbf{p0.pos}(\mathbf{ii}, \mathbf{1}) < -30$ pour les éléments de surface composant la pointe gauche du NB, condition associée à la matrice **Transparence2** ;
- $\mathbf{abs}(\mathbf{p0.pos}(\mathbf{ii}, \mathbf{1})) < 10$ pour les éléments de surface composant le centre du NB, condition associée à la matrice **Transparence3**.

Dans le cas du dimère, trois matrices supplémentaires identiques sont créées afin d'enregistrer les données pour le second NB :

- $\mathbf{Transparence3} = \mathbf{Transparence1}$;
- $\mathbf{Transparence4} = \mathbf{Transparence2}$;
- $\mathbf{Transparence6} = \mathbf{Transparence5}$.

5.2 Paramètres supplémentaires pour la boucle de calculs

5.2.1 Cas d'un NB isolé

Définition du nombre d'angles dans le plan utilisés : $\mathbf{NbAngles} = 15$.

Variation de la valeur de l'angle entre 0° et 180° par pas réguliers :

```

NbAngles = round(NbAngles);
MinAngle = 0;
MaxAngles = 180;
Angle = linspace(MinAngle, MaxAngles, NbAngles);

```

Extension de la matrice **Angle** contenant les angles en degrés pour rajouter de la place pour les angles entre 180° et 360° : $\mathbf{Angle}(\mathbf{end} + \mathbf{1} : \mathbf{2} * \mathbf{NbAngles}) = \mathbf{nan}$.

Définition et extension d'une matrice contenant les angles en radians : $\mathbf{AngleRdbis} = \mathbf{linspace}(\mathbf{MinAngle} * (\mathbf{pi}/180), \mathbf{MaxAngles} * (\mathbf{pi}/180), \mathbf{NbAngles})$ puis $\mathbf{AngleRdbis}(\mathbf{end} + \mathbf{1} : \mathbf{2} * \mathbf{NbAngles}) = \mathbf{nan}$.

Définition d'une matrice remplie de zéros contenant $2 * \mathbf{NbAngles}$ lignes et 11 colonnes pour sauvegarder les données relevant du calcul à venir :

$$\mathbf{SignalPEEM} = \mathbf{zeros}(2 * \mathbf{NbAngles}, 11) \quad (5.10)$$

5.2.2 Cas d'un dimère de NBs

La partie suivante ne nécessite aucune explication supplémentaire :

```

NbAngles = 19 ;
NbAngles = round(NbAngles) ;
MinAngle = 0 ;
MaxAngles = 180 ;
Angle = linspace(MinAngle, MaxAngles, NbAngles) ;
Angle(end + 1 : 2*NbAngles) = nan ;
AngleRdbis = linspace(MinAngle * (pi/180), MaxAngles * (pi/180), NbAngles) ;
AngleRdbis(end + 1 : 2*NbAngles) = nan ;

```

Dans le cas du dimère, il faut définir la taille de la zone de contact en nm :

$$\text{ContactArea} = 1 \quad (5.11)$$

A chaque rotation des NBs, il faut également permettre un bon remplacement des particules l'une par rapport à l'autre afin de toujours garder la même configuration de dimère. On définit pour cela l'angle de désalignement⁵⁵ à l'axe horizontal x du second NB :

$$\text{AngleDesalignement} = 0 \quad (5.12)$$

$$\text{AngleDesalignementRd} = \text{AngleDesalignement} * (\text{pi} / 180) \quad (5.13)$$

Définition d'une matrice remplie de zéros contenant $2 * \text{NbAngles}$ lignes et 17 colonnes pour sauvegarder les données relevant du calcul à venir :

$$\text{SignalPEEM} = \text{zeros}(2 * \text{NbAngles}, 17) \quad (5.14)$$

5.3 Boucle de calculs

5.3.1 Initialisation

Affichage dans la zone *Command Window* de l'indice d'itération et de l'angle associé avec **disp(Indice)** et **disp(Angle(Indice))**.

Sauvegarde de l'angle concerné en radians et de son complémentaire à $+\pi$:

$$\text{SignalPEEM}(\text{Indice}, 1) = \text{AngleRdbis}(\text{Indice}) \quad (5.15)$$

$$\text{SignalPEEM}(\text{Indice} + \text{NbAngles}, 1) = \text{AngleRdbis}(\text{Indice}) + \text{pi} \quad (5.16)$$

5.3.2 Définition de la particule

Cas d'un NB isolé

Rotation du NB décrit par $\mathbf{p0}$ autour de l'axe vertical z (donc dans le plan de la surface x0y) d'un angle en degrés égal à celui de l'itération :

$$\mathbf{p1} = \text{rot}(\mathbf{p0}, \text{Angle}(\text{Indice}), [0 \ 0 \ 1]) \quad (5.17)$$

Le maillage est nettoyé de tout traitement de la précédente itération avec $\mathbf{p1} = \text{clean}(\mathbf{p1})$ puis normalisé avec $\mathbf{p1} = \text{norm}(\mathbf{p1})$.

⁵⁵. Rentrer 0 pour deux NBs tête-à-tête; en augmentant l'angle de désalignement, le NB le plus à gauche va pivoter vers le bas.

La comparticule est l'objet tenant compte de la particule mais aussi des constantes diélectriques et des contours; c'est elle qui est utilisée dans les calculs et elle est défini telle que :

$$\mathbf{p} = \text{comparticule}(\text{epstab}, \mathbf{p1}, [2, 1], 1, \text{op}) \quad (5.18)$$

Les paramètres intervenant sont les suivants :

- lecture des constante diélectriques importées : **estab**;
- particule utilisée : **p1**;
- constantes diélectriques utilisées à l'intérieur et à l'extérieur du contour : celles de l'or à l'intérieur, d'où un appel à la deuxième donnée de **estab**, et celle de l'environnement à l'extérieur, d'où un appel à la première donnée de **estab**;
- définition du type de contour, ouvert (0) ou fermé (1) : **1**;
- renvoi au choix des contours plans ou courbés : **op**.

Cas d'un dimère de NBs

Définition de deux NBs

Définition des deux NBs à partir de p_0 : $\mathbf{p1} = \mathbf{p0}$ et $\mathbf{p2} = \mathbf{p0}$.

Traitement de p1

Rotation du NB décrit par p_1 autour de l'axe vertical z (donc dans le plan de la surface xOy) d'un angle en degrés égal à celui de l'itération :

$$\mathbf{p1} = \text{rot}(\mathbf{p1}, \text{Angle(Indice)}, [0 \ 0 \ 1]) \quad (5.19)$$

Re-positionnement pour avoir la zone de contact entre p_1 et p_2 centrée sur l'origine :

$$\mathbf{p1} = \text{shift}(\mathbf{p1}, [((\text{lg} + \text{ContactArea}) / 2) * \cos(\text{AngleRdbis(Indice)}), ((\text{lg} + \text{ContactArea}) / 2) * \sin(\text{AngleRdbis(Indice)}), 0]) \quad (5.20)$$

Le maillage est nettoyé de tout traitement de la précédente itération avec $\mathbf{p1} = \text{clean}(\mathbf{p1})$ puis normalisé avec $\mathbf{p1} = \text{norm}(\mathbf{p1})$.

Traitement de p2

Rotation du NB décrit par p_2 autour de l'axe vertical z (donc dans le plan de la surface xOy) d'un angle en degrés égal à celui de l'itération sommé à celui de désalignement :

$$\mathbf{p2} = \text{rot}(\mathbf{p2}, (\text{Angle(Indice)} + \text{AngleDesalignement}), [0 \ 0 \ 1]) \quad (5.21)$$

Repositionnement pour avoir la zone de contact entre p_1 et p_2 centrée sur l'origine :

$$\mathbf{p2} = \text{shift}(\mathbf{p2}, [-((\text{lg} + \text{ContactArea}) / 2) * \cos(\text{AngleRdbis(Indice)} + \text{AngleDesalignementRd}), -((\text{lg} + \text{ContactArea}) / 2) * \sin(\text{AngleRdbis(Indice)} + \text{AngleDesalignementRd}), 0]) \quad (5.22)$$

Le maillage est nettoyé de tout traitement de la précédente itération avec $\mathbf{p2} = \text{clean}(\mathbf{p2})$ puis normalisé avec $\mathbf{p2} = \text{norm}(\mathbf{p2})$.

Définition de la comparticule

La comparticule est l'objet tenant compte de la particule mais aussi des constantes diélectriques et des contours; c'est elle qui est utilisée dans les calculs et elle est défini telle que :

$$\mathbf{p} = \text{comparticule}(\text{epstab}, \mathbf{p1}, \mathbf{p2}, [2, 1; 2, 1], 1, 2, \text{op}) \quad (5.23)$$

Les paramètres associés sont définis précédemment dans la cas d'un NB isolé.

5.3.3 Affichage de la comparticule

Cas d'un NB isolé

La grille d'affichage est celle du plan de surface $x0y$ avec $\text{view}(0, 90)$. La particule peut être affichée avec en plus :

- des flèches normales aux éléments de surface en rouge ;
- la direction du champ en vecteur noir ;
- la polarisation en vecteur cyan.

Dans le cas de l'étude de l'intensité de photoémission à certains endroit de la nanoparticule, il est plus intéressant d'afficher les zones remplissant les conditions associées aux différentes matrices **TransparenceX** avec en plus la direction du champ en vecteur cyan et la polarisation en vecteur noir.

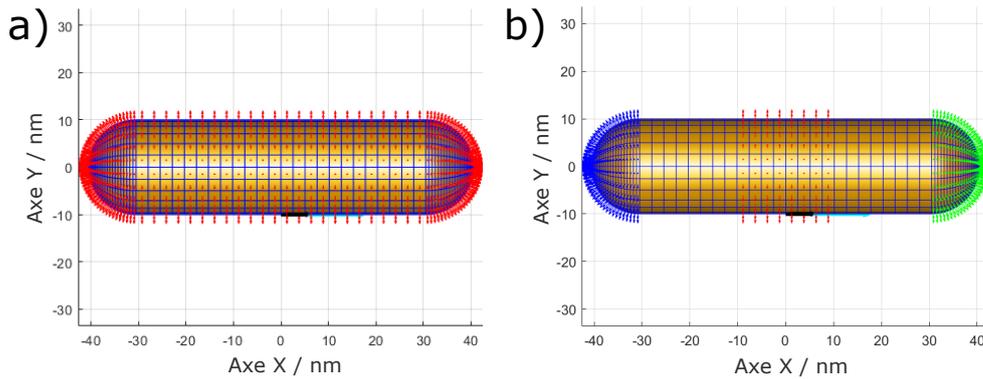


Figure 157: Affichage de la comparticule pour un NB isolé avec **a)** tous les vecteurs normaux aux éléments de surface et **c)** ceux constituant les trois zones d'étude plus précises.

Cas d'un dimère de NBs

Le même principe s'applique au dimère, avec cette fois des vecteurs associés à $p1$ ou $p2$.

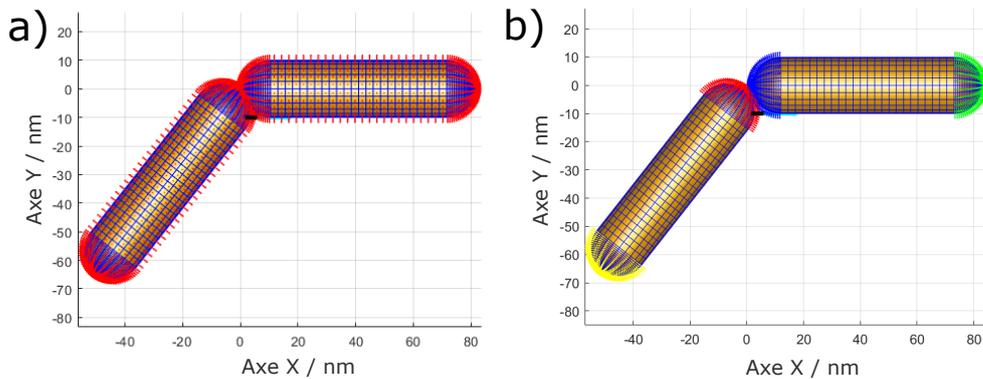


Figure 158: Affichage de la comparticule pour un dimère de NBs avec **a)** tous les vecteurs normaux aux éléments de surface et **c)** ceux constituant les trois zones d'étude plus précises.

5.3.4 Calcul du champ électromagnétique

Cas d'un NB isolé

Appel du solveur afin de calculer le champ électromagnétique suite à une excitation avec :

$$\mathbf{bem} = \mathbf{bemsolver}(\mathbf{p}, \mathbf{op}) \quad (5.24)$$

L'onde électromagnétique incidente est décrite telle que :

$$\mathbf{exc} = \mathbf{planewave}(\mathbf{pol}, \mathbf{dir}, \mathbf{op}) \quad (5.25)$$

La charge de surface est décrite telle que :

$$\mathbf{sig} = \mathbf{bem} \setminus \mathbf{exc}(\mathbf{p}, \mathbf{enei}) \quad (5.26)$$

Définition du champ électromagnétique extérieur en tant que matrice (nx3) :

$$\mathbf{e}_{ext} = \mathbf{subsref}(\mathbf{bem.field}(\mathbf{sig}, \mathbf{2}) + \mathbf{exc.field}(\mathbf{p}, \mathbf{enei}), \mathbf{substruct}('.', 'e')) \quad (5.27)$$

Ce champ présente trois composantes selon les axes x, y et z en tant que matrices (nx1) :

$$\mathbf{Ex}_{ext} = \mathbf{e}_{ext}(:, \mathbf{1}) \quad (5.28)$$

$$\mathbf{Ey}_{ext} = \mathbf{e}_{ext}(:, \mathbf{2}) \quad (5.29)$$

$$\mathbf{Ez}_{ext} = \mathbf{e}_{ext}(:, \mathbf{3}) \quad (5.30)$$

Pour chaque élément de surface, on réalise le produit scalaire tridimensionnel entre le vecteur normal à la surface et le champ électromagnétique puis on prend la norme du résultat :

$$\mathbf{ee}_{extperp} = \mathbf{vecnorm}(\mathbf{dot}(\mathbf{p1.nvec}, \mathbf{e}_{ext}, \mathbf{3})) \quad (5.31)$$

L'intensité de photoémission se traduit par l'élévation à la puissance 6 de cette composante perpendiculaire, de dimension (nx1), du champ associé à chaque élément de surface donc :

$$\mathbf{ee}_{extperp} = \mathbf{ee}_{extperp}^6 \quad (5.32)$$

On multiplie ensuite ce résultat par la surface de l'élément de surface concerné afin de réaliser par la suite une intégrale de surface :

$$\mathbf{ee}_{extperp} = \mathbf{ee}_{extperp} .* \mathbf{p1.area} \quad (5.33)$$

Celle-ci est enregistrée dans la matrice d'accueil **SignalPEEM**, à la ligne correspondant à l'angle d'itération et dans la colonne prévue pour accueillir cette donnée, avec :

$$\mathbf{SignalPEEM}(\mathbf{Indice}, \mathbf{4}) = \mathbf{sum}(\mathbf{ee}_{extperp} .* \mathbf{Transparence1}(:)) / \mathbf{sum}(\mathbf{p1.area} .* \mathbf{Transparence1}(:)) \quad (5.34)$$

Plus précisément, $\mathbf{sum}(\mathbf{ee}_{extperp} .* \mathbf{Transparence1}(:))$ traduit la prise en compte de toutes les composantes perpendiculaires aux éléments de surfaces associés à la matrice **Transparence1** (ici ceux pour $x > 30$) ; chacune divisée par la surface associée de chacun de ces éléments de surface.

Cette donnée est également enregistrée dans la ligne associée à l'angle d'itération $+\pi$ afin d'avoir une symétrisation des résultats dans le futur diagramme polaire.

Le même procédé de double enregistrement est réalisé en utilisant les autres matrices **TransparenceX** associées aux autres zones d'étude. Dans le cas de la zone de contact, les résultats associés aux

deux pointes des GNRs impliquées sont sommés.

Cas d'un dimère de NBs

La même technique est utilisée, en appliquant tous les calculs (avant l'enregistrement dans la matrice **SignalPEEM**) à la compparticule p pour bien prendre en compte les deux NBs à la fois.

Le champ pour chaque NB peut ensuite être défini :

$$\mathbf{ee1}_{extperp} = \mathbf{ee}_{extperp}([1 \ :1728], :) \quad (5.35)$$

$$\mathbf{ee2}_{extperp} = \mathbf{ee}_{extperp}([1729 \ :3456], :) \quad (5.36)$$

Cela permet ensuite l'enregistrement de chaque intégrale, soit pour le NB n° 1 soit pour le NB n° 2, en utilisant $\mathbf{ee1}_{extperp}$ ou $\mathbf{ee2}_{extperp}$ combinés avec la bonne matrice **TransparenceX** pour la zone d'étude d'intérêt.

5.3.5 Normalisation et exportation des données

Les données de la matrice **SignalPEEM** peuvent par la suite être normalisées puis stockées dans le reste des colonnes de cette même matrice.

Celle-ci est ensuite exportée en format *.mat* avec :

$$\text{save} ('SignalPEEM.mat', 'SignalPEEM') \quad (5.37)$$

5.3.6 Tracé des diagrammes polaires

Les données des calculs précédents sont chargées avec **load SignalPEEM.mat**. Le tracé des diagrammes polaires se font ensuite avec :

$$\text{polarplot}(\text{SignalPEEM}(:, 1), \text{SignalPEEM}(:, 8), '-xk') \quad (5.38)$$

ou pour rajouter un $\cos(\text{Angle})^6$:

$$\text{polarplot}(\text{SignalPEEM}(:, 1), \text{SignalPEEM}(:, 8), '-xk', \text{SignalPEEM}(:, 1), \cos(\text{SignalPEEM}(:, 1)).^6, '-b') \quad (5.39)$$

Les paramètres utilisés sont les suivants :

- angles de rotation de l'objet avec **SignalPEEM(:, 1)**;
- données d'intégration du champ électromagnétique avec **SignalPEEM(:, 8)** (changer le numéro de colonne pour prendre le set de données associé à la zone d'étude d'intérêt) ;
- cosinus de l'angle à la puissance 6 avec **cos(SignalPEEM(:, 1)).^6**.

Annexe 6

Résultats complémentaires du chapitre 2

6.1 Molécules photochromes

6.1.1 Nomenclature des diaryléthènes

Les diaryléthènes caractérisés par spectroscopie stationnaire, calculs TD-DFT et absorption transitoire résolue en temps sont nommés page 53 en accord avec la nomenclature des DAEs (Figure 159).

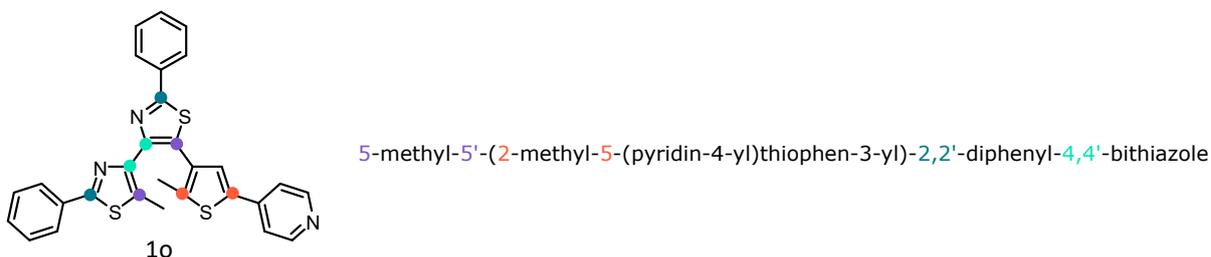


Figure 159: Explications de la nomenclature des terarylènes étudiés, avec **1o** comme support

6.2 Détermination des coefficients d'absorption molaires des FFs des composés **1** et **3**

i Cette section s'inscrit dans le cadre du stage de M1 de quatre mois d'Arthur Langlard au laboratoire (PPSM, Gif-sur-Yvette, France).

Les coefficients d'absorption molaires du composé mono-chargé **2** dans l'acétonitrile sont déterminés par RMN. Nous utilisons une autre méthode pour les composés non chargé **1** et bi-chargé **3** car le composé **1** n'est pas assez soluble dans l'acétonitrile pour atteindre les concentrations requises pour la RMN et le composé **3** n'est pas assez stable sur les échelles de temps de la mesure RMN car de type T avec un retour en FO en moins de 30 minutes (voir page 206). Ainsi, à l'aide de la loi de Beer-Lambert, nous déterminons ceux de leurs FOs en réalisant des solutions de différentes concentrations connues. Puis nous utilisons la méthode de Fischer [169] décrite en annexe page 179 pour obtenir ceux de leurs

FFs⁵⁶, combinée à la méthode de Rau pour le composé **3** de type T afin d'éliminer la composante thermique de l'EPS (Figure 160). [226]

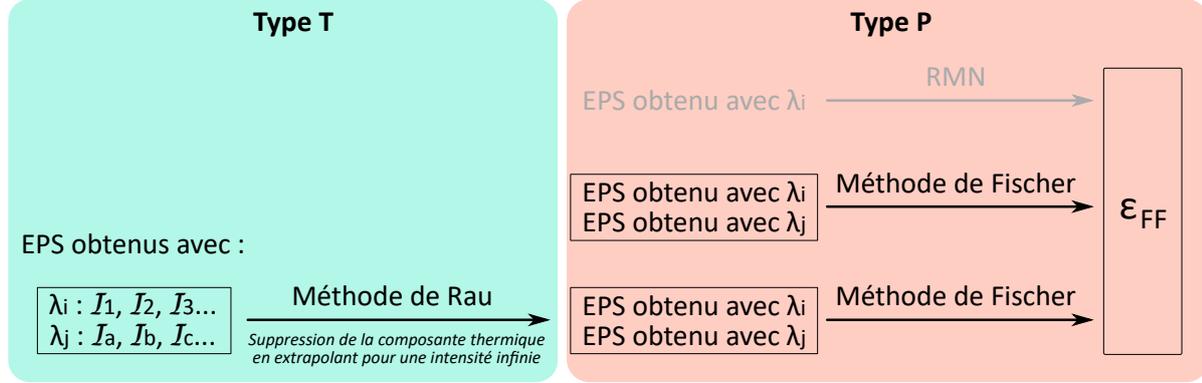


Figure 160: Application des méthodes de Fischer [169] et de Rau [226]. Source : rapport de stage de M1 d'Arthur Langlard.

6.2.0.1 Composé 1 de type P

La méthode de Fischer seule est utilisée pour un photochrome de type P. Le taux de conversion α^{λ_i} associé à l'irradiation de **1o** par une longueur d'onde λ_i se détermine grâce à deux spectres d'absorption de solutions identiques irradiées à deux longueurs d'onde différentes (Figure 161). Les longueurs d'ondes étudiées sont $\lambda_1 = 334$ nm et $\lambda_2 = 365$ nm, avec une irradiane de $1,5 \text{ mW.cm}^{-2}$. Les spectres d'absorption sont enregistrés avec un spectrophotomètre Cary 5000. Le ratio n est défini tel que :

$$n^{\lambda_1, \lambda_2} = \frac{\Delta A^{\lambda_1}(\lambda)}{\Delta A^{\lambda_2}(\lambda)} \quad (6.1)$$

Ainsi pour le composé **1**, $n^{\lambda_1, \lambda_2} = 1,881$ à 386 nm. Cela permet de déterminer le taux de conversion pour l'irradiation à λ_2 avec :

$$\alpha^{\lambda_2} = \frac{\frac{A^{\lambda_1}(\lambda_1) - A_{FO}(\lambda_1)}{A_{FO}(\lambda_1)} - \frac{A^{\lambda_2}(\lambda_2) - A_{FO}(\lambda_2)}{A_{FO}(\lambda_2)}}{1 + \frac{A^{\lambda_1}(\lambda_1) - A_{FO}(\lambda_1)}{A_{FO}(\lambda_1)} - n^{\lambda_1, \lambda_2} \left(1 + \frac{A^{\lambda_2}(\lambda_2) - A_{FO}(\lambda_2)}{A_{FO}(\lambda_2)} \right)} \quad (6.2)$$

Le taux de conversion α^{λ_2} est calculé à $0,500$. Nous déduisons alors le spectre d'absorption de **1f** (Figure 39.c) grâce à l'équation :

$$A_{FF}(\lambda) = A_{FO}(\lambda) + \frac{A^{\lambda_2}(\lambda) - A_{FO}(\lambda)}{\alpha^{\lambda_2}} \quad (6.3)$$

⁵⁶. Cette méthode spectroscopique nécessite des concentrations plus faibles de un à deux ordres de grandeur par rapport à la RMN.

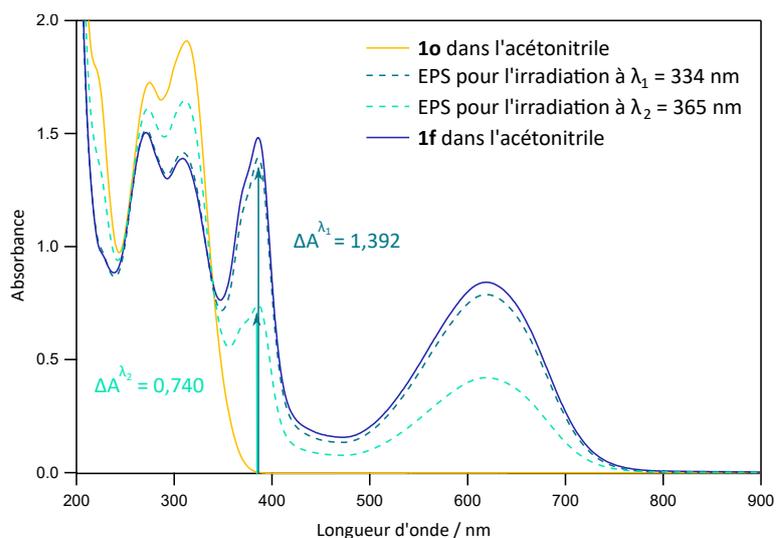


Figure 161: Principe des méthodes de Fischer [169] et de Rau [226]. Source : rapport de stage de M1 d'Arthur Langlard.

6.2.0.2 Composé 3 de type T

Dans le cas d'un composé de type T, la méthode de Rau s'ajoute à la méthode de Fischer afin d'extrapoler le comportement de l'EPS pour une puissance infinie à partir de l'irradiation d'une solution de **3o** avec différentes puissances. Nous irradiions donc à 405 nm une solution de **3o** dans l'acétonitrile ($5,27 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹) avec des puissances croissantes : 212, 300, 494 et 1 080 μ W (Figure 162).

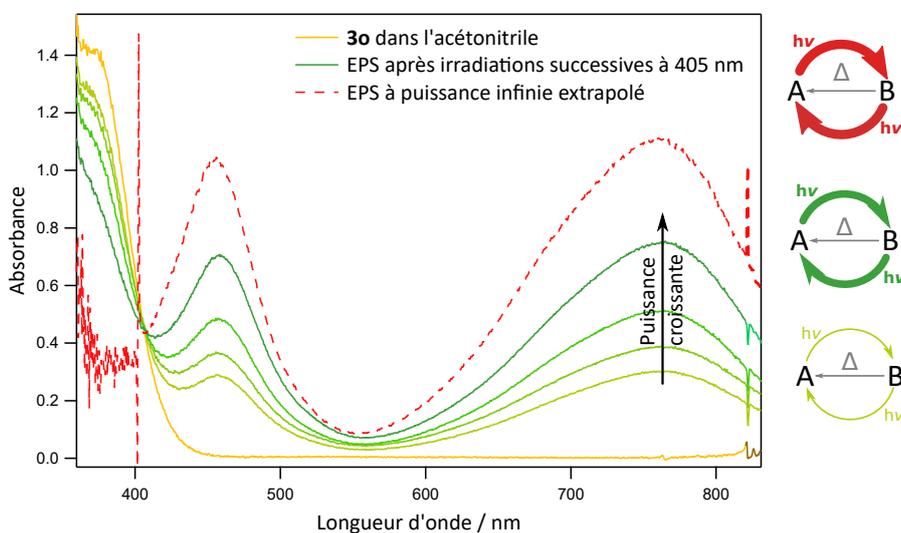


Figure 162: Irradiations successives à 405 nm d'une solution de **3o**. Source : rapport de stage de M1 d'Arthur Langlard.

L'absorbance de l'EPS suit l'équation :

$$\underbrace{\frac{1}{A_{EPS} - A_{FO}}}_{\Delta} = \frac{1}{A_{EPS}(\mathcal{I}_0 \rightarrow EPS) - A_{FO}} + b \underbrace{\frac{A_{EPS}}{1 - 10^{-A_{EPS}}} \frac{1}{\gamma \mathcal{I}_0}}_{\beta} \quad (6.4)$$

L'EPS extrapolé (pour une puissance infinie) se fait par une régression linéaire en traçant Δ en fonction de β . Les résultats obtenus pour le spectre de l'EPS extrapolé doivent être corrigés car non exploitables sous 400 nm et source d'incertitude entre 500 et 600 nm car absorbance plus faible qu'autour des maxima à 450 et 760 nm (Figure 162). En faisant le rapport Δ^1/Δ^2 entre l'absorbance de l'EPS extrapolé et de l'EPS obtenu pour la puissance maximale utilisée, nous constatons qu'il varie avec la longueur d'onde à laquelle est réalisée la régression linéaire (Figure 163.a). La mesure de ce rapport étant considérée comme la plus fiable à 760 nm, nous utilisons cette valeur de Δ^1/Δ^2 pour recalculer l'EPS à puissance infinie. Cela donne des données exploitables dans l'UV. La méthode de Fischer nécessitant deux longueurs d'onde d'irradiation, nous répétons la méthode de Rau avec une seconde longueur d'onde (365 nm) avec des puissances croissantes de 21, 30, 52 et 100 μW (Figure 163.b). Le spectre de l'EPS extrapolé est là aussi de nouveau corrigé avec le rapport Δ^1/Δ^2 à 760 nm.

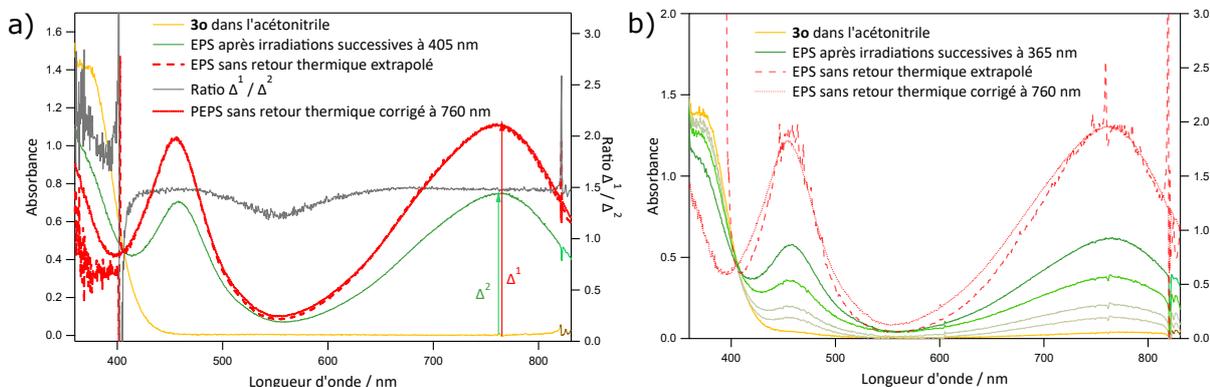


Figure 163: **a)** Correction de l'EPS extrapolé. **b)** Irradiations successives à 365 nm d'une solution de **3o**. Source : rapport de stage de M1 d'Arthur Langlard.

Nous réitérons l'expérience avec une seconde solution de **3o** dans l'acétonitrile ($6,22 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) en irradiant à 405 nm avec 192, 273, 555, 770, 895, 1 025 et 1 151 μW et à 434 nm avec 303, 543, 823, 980, 1 149 et 1 326 μW (Figure 164). Le but est de constater la reproductibilité du procédé. Pour l'étude du composé **3** à 365 et 405 nm, $n^{\lambda_1, \lambda_{\text{isob}}} = 1,139$ à 760 nm et le taux de conversion pour l'irradiation à λ_{isob} vaut 0,734. Pour l'étude du composé **3** à 434 et 405 nm, $n^{\lambda_1, \lambda_{\text{isob}}} = 1,090$ à 760 nm et le taux de conversion pour l'irradiation à λ_{isob} vaut 0,913. Avec ces taux de conversion α^{λ_2} , nous déterminons le spectre d'absorption de la FF seule en solution comme expliqué page 202 dans le cas du composé **1** de type P.

Il est ainsi possible de déterminer les coefficients d'absorption molaires de **3f** à partir d'une solution de **3o**, de 200 à 1000 nm (Figure 165).

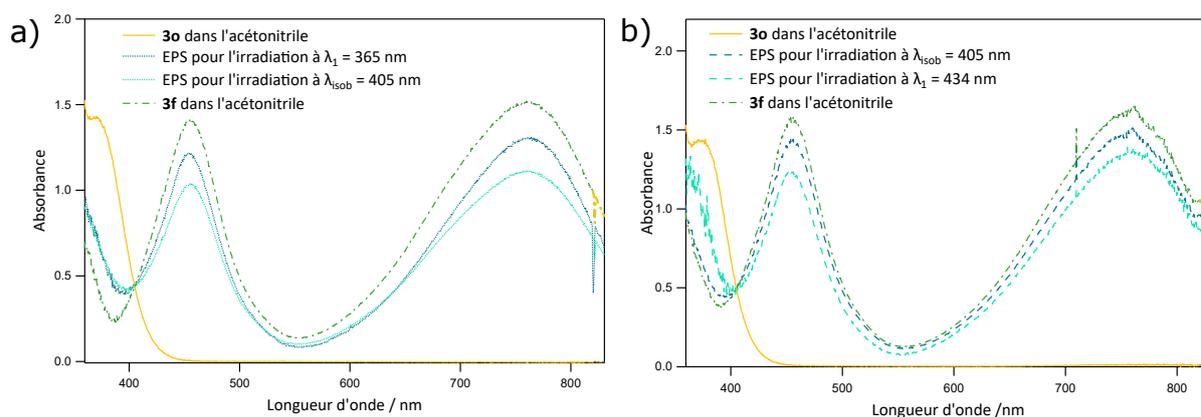


Figure 164: Méthode de Fischer appliquée aux données provenant des expériences a) à 365 et 405 nm et b) à 434 et 405 nm. Source : rapport de stage de M1 d'Arthur Langlard.

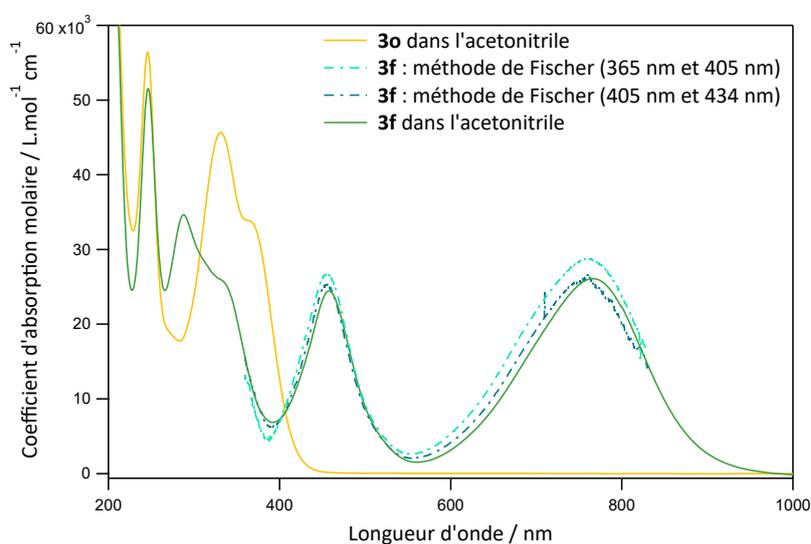


Figure 165: Détermination des coefficients d'absorption molaires de **3f** (trait plein vert) à partir d'une solution de **3o** (trait plein jaune). Le résultat est en accord avec les deux tests préalablement réalisés sur une fenêtre optique moins large (pointillés).

6.3 Quantification du retour thermique du composé **3**

Le composé bi-chargé **3** est de type T. Suite à une irradiation à 335 nm (470 μW) pendant 30 minutes pour atteindre l'EPS, la solution est laissée au repos et un spectre d'absorption pris toutes les secondes (Figure 166). Un ajustement numérique de l'évolution temporelle de l'absorbance à 770 nm avec une fonction exponentielle permet de déterminer la constante de retour thermique $k = 8,96 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

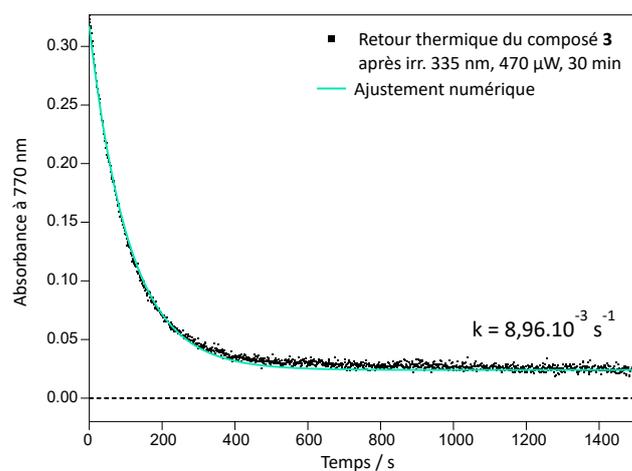


Figure 166: Détermination de la constante de retour thermique du composé **3** suite à une irradiation à 335 nm (470 μ W) pendant 30 minutes

6.3.1 Spectres RMN ^1H des composés **1** et **2**

Les données de résonance magnétique nucléaire (RMN) du proton indiquent un ratio 1 :1 entre les conformères parallèle et anti-parallèle pour les composés **1** et **2**, via les deux pics entre 2 et 3 ppm (Figures 167 et 168).

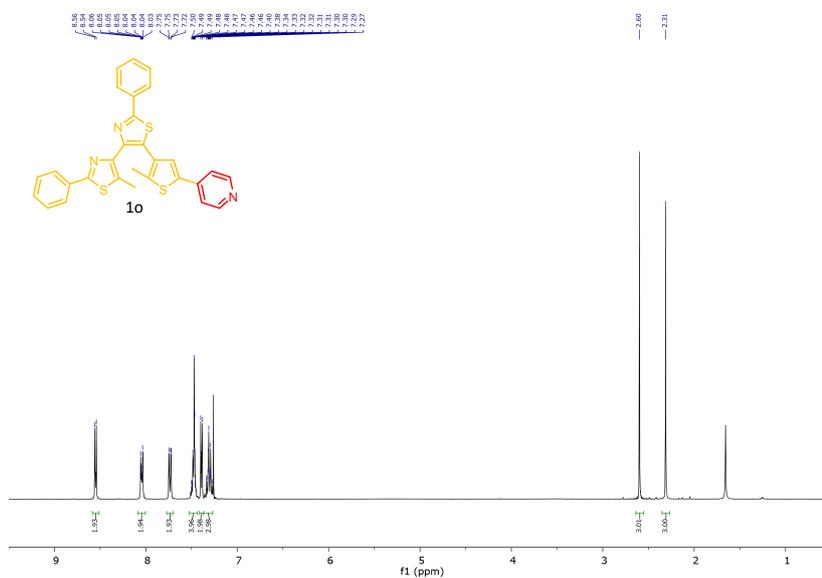
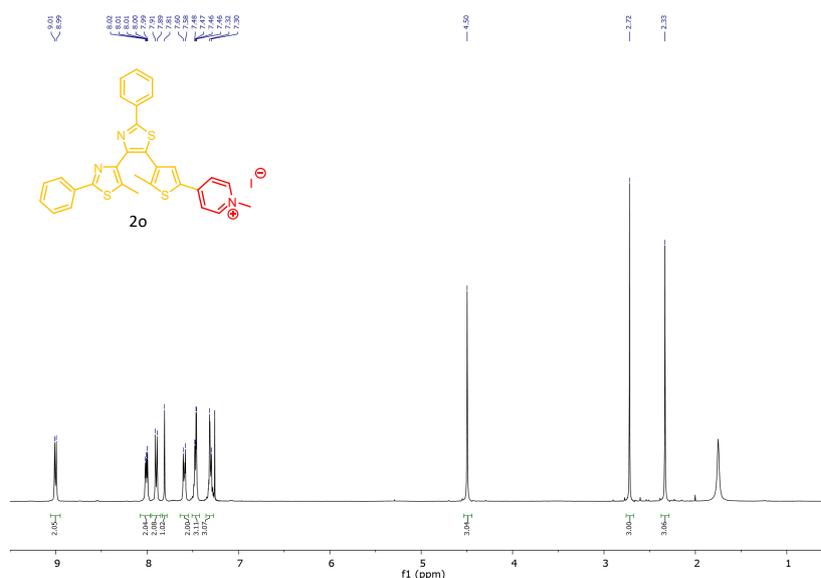


Figure 167: Spectre RMN ^1H du composé **1**

Figure 168: Spectre RMN ^1H du composé **2**

6.4 Comparaison des modèles de solvant CPCM et IEFPCM

Afin de calculer les orbitales moléculaires et les transitions électroniques des DAEs étudiés en prenant en compte le solvant (acétonitrile), nous comparons les modèles de solvant CPCM et IEFPCM en utilisant la base 6-311G(++ , d, p) (Figure 169). Quelle que soit la fonctionnelle utilisée (B3LYP, CAM-B3LYP, M06-2X ou PBEPBE), différences entre les deux modèles de solvants sont minimales.

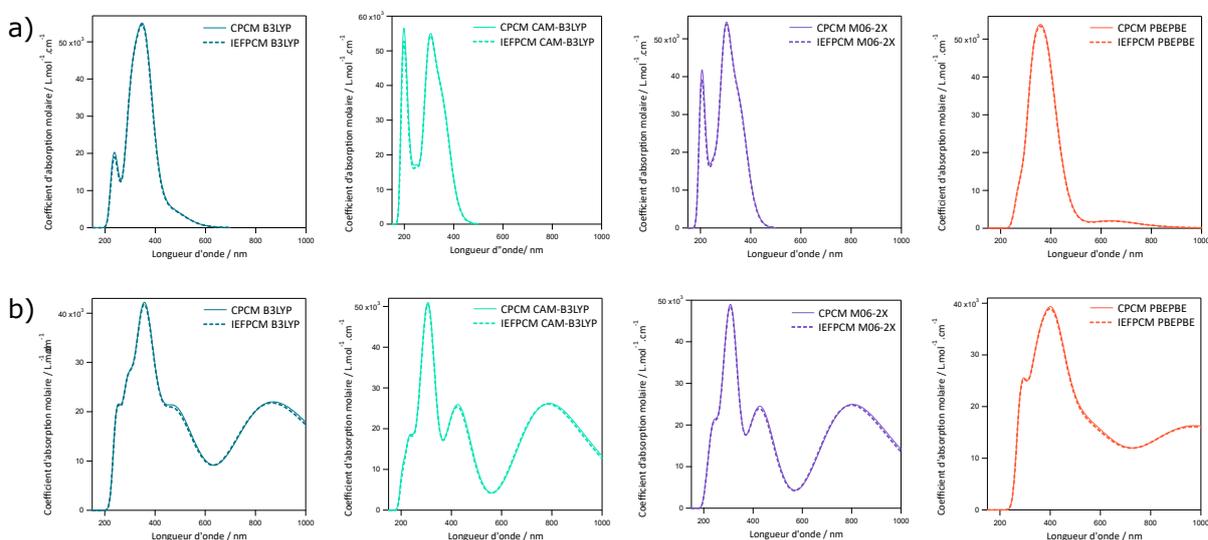


Figure 169: Spectres d'absorption obtenus par TD-DFT des formes **a)** ouverte et **b)** fermée du composé **2** pour différentes fonctionnelles (B3LYP, CAM-B3LYP, M06-2X et PBEPBE) et différents modèles de solvant (CPCM et IEFPCM, acétonitrile). Base : 6-311G(++ , d, p).

6.5 Modélisation des transitions électroniques

Nous déterminons avec la fonctionnelle CAM-B3LYP et la base 6-311G(++ , d, p) dans un modèle de solvant acétonitrile CPCM les transitions électroniques associées aux FOs et FFs des composés non-chargé **1'**, mono-chargé **2'** et bi-chargé **3'** (Tableaux 25 - 27).

	1'o			1'f		
	λ_{max1}	λ_{max2}	λ_{max3}	λ_{max1}	λ_{max2}	λ_{max3}
Calculs	294	306	309	326	386	583
HOMO → LUMO	0%	51%	27%	0%	0%	69%
HOMO → LUMO+1	0%	24%	57%	0%	69%	0%
HOMO → LUMO+2 ou HOMO-1 → LUMO	55%	0%	0%	49%	0%	0%
Force d'oscillateur	0,39	0,62	0,57	0,32	0,46	0,49
$\Delta E / \text{kcal.mol}^{-1}$	0,85					

Tableau 25: Données expérimentales et calculées associées aux transitions électroniques ayant lieu pour le composé **1'**. Différence énergétique de l'état fondamental des formes fermée **1'f** et ouverte **1'o**. Base : 6-311G(++ , d, p). Fonctionnelle : CAM-B3LYP. Milieu : solvant acétonitrile, modèle CPCM.

	2'o			2'f		
	λ_{max1}	λ_{max2}	λ_{max3}	λ_{max1}	λ_{max2}	λ_{max3}
Calculs	293	313	374	374	455	806
HOMO → LUMO	0%	16%	60%	0%	0%	70%
HOMO → LUMO+1	0%	58%	0%	0%	69%	0%
HOMO → LUMO+2 ou HOMO-1 → LUMO	55%	0%	0%	63%	0%	0%
Force d'oscillateur	0,59	0,68	0,54	0,34	0,38	0,64
$\Delta E / \text{kcal.mol}^{-1}$	0,63					

Tableau 26: Données expérimentales et calculées associées aux transitions électroniques ayant lieu pour le composé **2'**. Différence énergétique de l'état fondamental des formes fermée **2'f** et ouverte **2'o**. Base : 6-311G(++ , d, p). Fonctionnelle : CAM-B3LYP. Milieu : solvant acétonitrile, modèle CPCM.

	3'o			3'f		
	λ_{max1}	λ_{max2}	λ_{max3}	λ_{max1}	λ_{max2}	λ_{max3}
Calculs	308	349	362	390	475	797
HOMO → LUMO	0%	0%	60%	0%	0%	70%
HOMO → LUMO+1	13%	57%	0%	0%	69%	0%
HOMO → LUMO+2 ou HOMO-1 → LUMO	65%	0%	0%	64%	0%	0%
Force d'oscillateur	0,62	0,15	0,83	0,40	0,32	0,56
$\Delta E / \text{kcal.mol}^{-1}$	0,64					

Tableau 27: Données expérimentales et calculées associées aux transitions électroniques ayant lieu pour le composé **3'**. Différence énergétique de l'état fondamental des formes fermée **3'f** et ouverte **3'o**. Base : 6-311G(++ , d, p). Fonctionnelle : CAM-B3LYP. Milieu : solvant acétonitrile, modèle CPCM.

6.6 Étude en température des composés **1** et **2**

Les composés **1** et **2** sont irradiés dans l'UV puis dans le visible à différentes températures comprises entre 10 et 50 ° C pour étudier l'influence de celle-ci sur les rendements quantiques de photochromisme. Dans le cas du composé **1**, les rendements quantiques de photoconversion et de cycloréversion augmentent avec la température. Dans le cas du composé **2**, le rendement quantique de photocyclisation semble peu impacté par la température et celui de cycloréversion augmente avec elle.

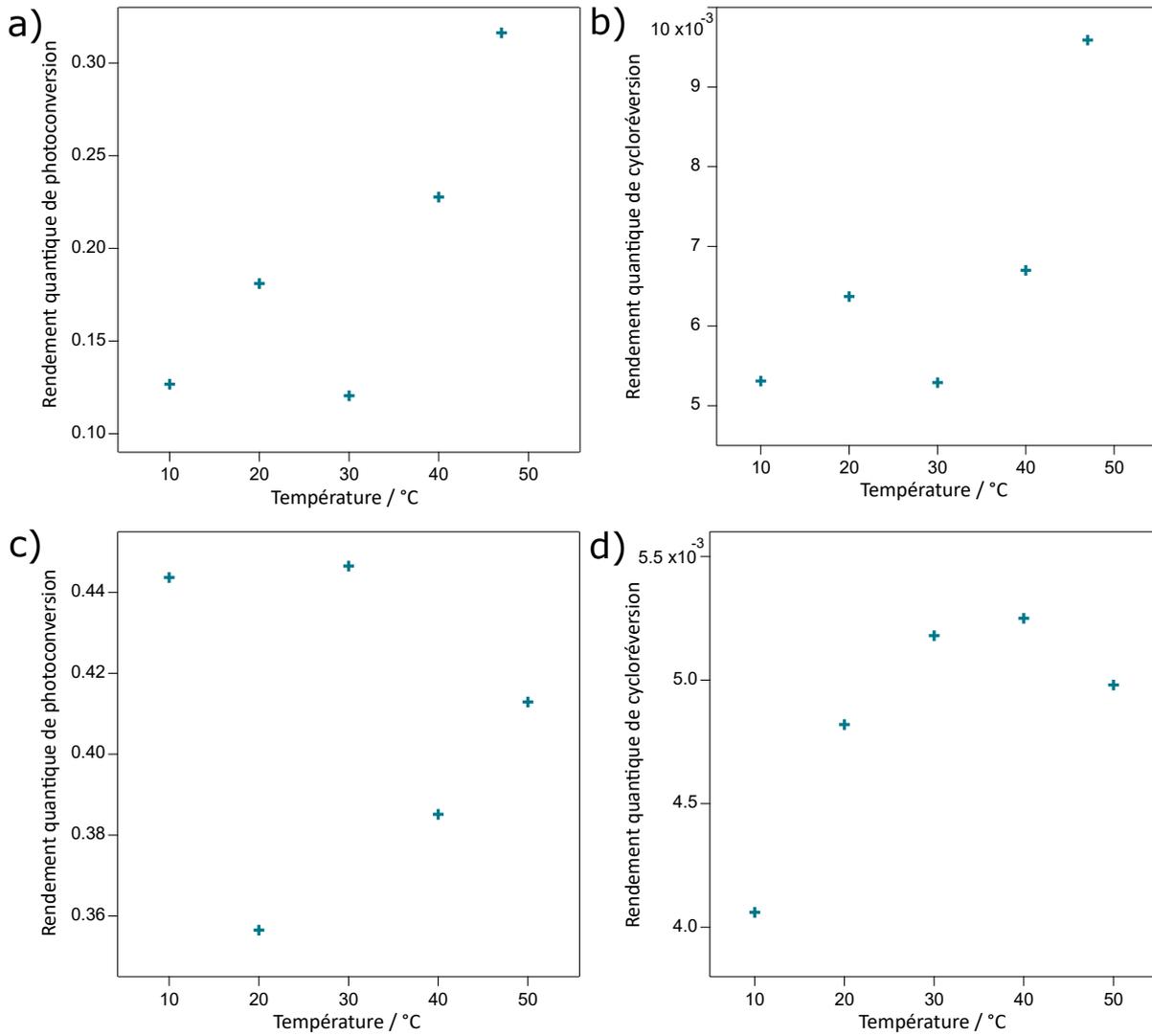


Figure 170: Influence de la température sur le rendement quantique **a)** de photoconversion (314 nm, 3,1 mW) et **b)** de cycloréversion (640 nm, 7,8 mW) de **1** ainsi que sur le rendement quantique **a)** de photoconversion (314 nm, 0,8 mW) et **b)** de cycloréversion (640 nm, 7,0 mW) de **2**

Annexe 7

Résultats complémentaires du chapitre 3

Longueur d'onde / nm	τ_1	τ_2
480	7,28	7540,30
520	4,14	24634
690	3,56	37650

Tableau 28: Constantes de temps (en ps) associées à la dynamique de désexcitation de MH-DAE2 dans l'eau, déterminées en modélisant les données expérimentales par une somme de deux exponentielles convoluées par une gaussienne à longueur d'onde fixe

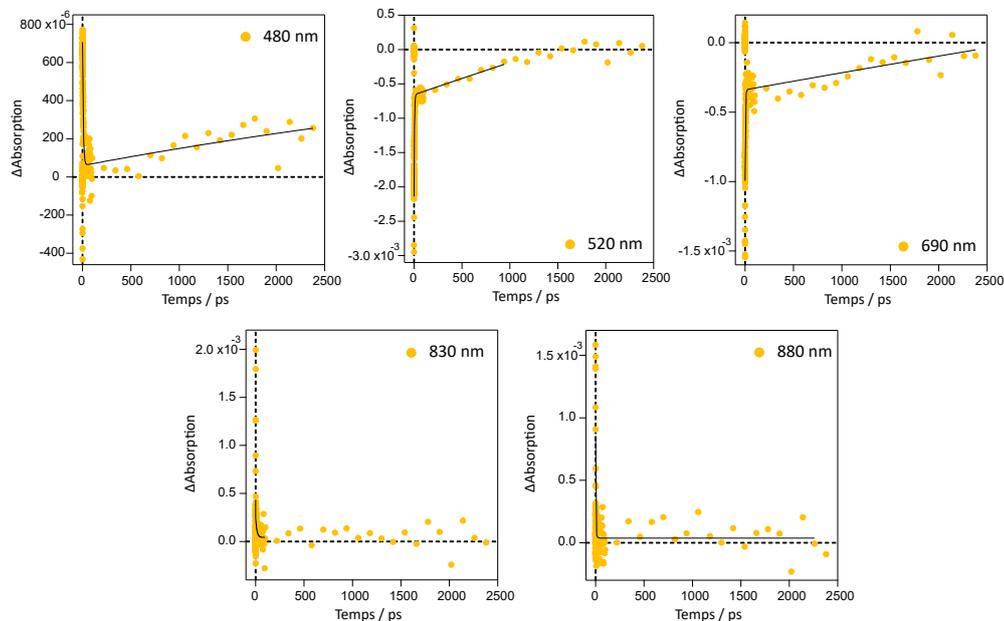


Figure 171: Profils temporels à 480 nm, 520 nm, 690 nm, 830 et 880 nm pour MH-DAE2 dans l'eau

Annexe 8

Résultats complémentaires du chapitre 4

8.1 Affinité préférentielle du polyélectrolyte PSS

Nous déposons une goutte de solution de PSS sur wafer de silicium à contraste hydrophile / hydrophobe chauffé à 50 ° C. Le PSS s'adsorbe très préférentiellement sur les zones hydrophiles au point de réaliser des rouleaux ayant incrusté le motif de la surface (Figure 172).

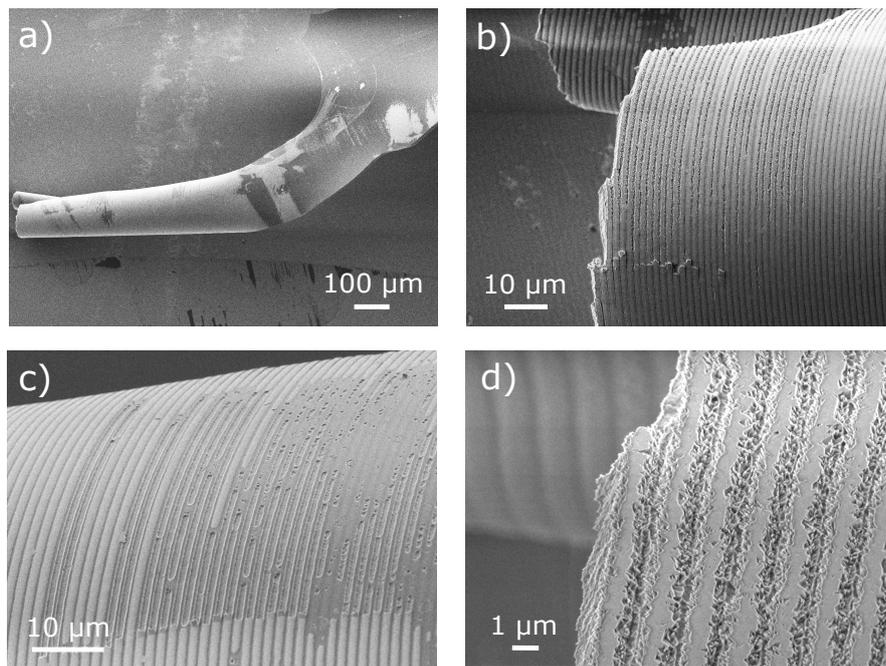


Figure 172: **a)** Image de microscopie électronique à balayage d'un dépôt de PSS sur surface fonctionnalisée, par évaporation d'une goutte de solution de PSS à 50 ° C. **b)** Zoom de l'image a. **c)** Zoom de l'image b, sur le corps du rouleau. **d)** Zoom de l'image b, sur l'extrémité du rouleau.

8.2 Densité variable des assemblages de nanobâtonnets d'or

L'évaporation d'une goutte de solution de NB-1C sur wafer de silicium fonctionnalisé chauffé à 50 ° C montre par microscopie à force atomique une variation de la densité des NPs sur la surface (Figure 173) et des assemblages de grande dimension plus marqués au niveau des fronts d'évaporation successifs de la goutte (Figure 173). Les NBs d'or s'orientent préférentiellement selon l'orientation des lignes hydrophiles (Figure 175).

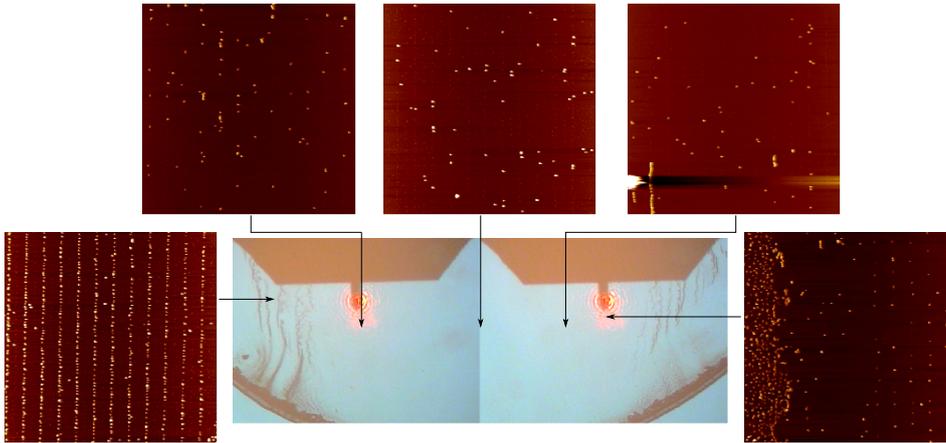


Figure 173: Images de microscopie à force atomique d'un dépôt de NB-PSS sur wafer de silicium fonctionnalisé (40 J.cm^{-2}), par évaporation d'une goutte de solution de NB-PSS ($40 \mu\text{L}$) à 50 ° C. L'image centrale est une visualisation de la surface par grossissement optique.

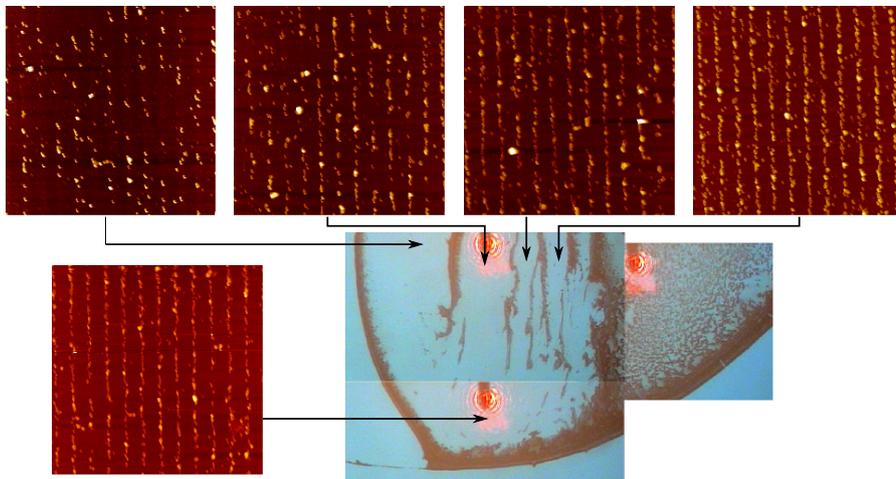


Figure 174: Images de microscopie à force atomique d'un dépôt de NB-PSS sur wafer de silicium fonctionnalisé (40 J.cm^{-2}), par évaporation d'une goutte de solution de NB-PSS ($40 \mu\text{L}$) à 50 ° C. L'image centrale est une visualisation de la surface par grossissement optique.

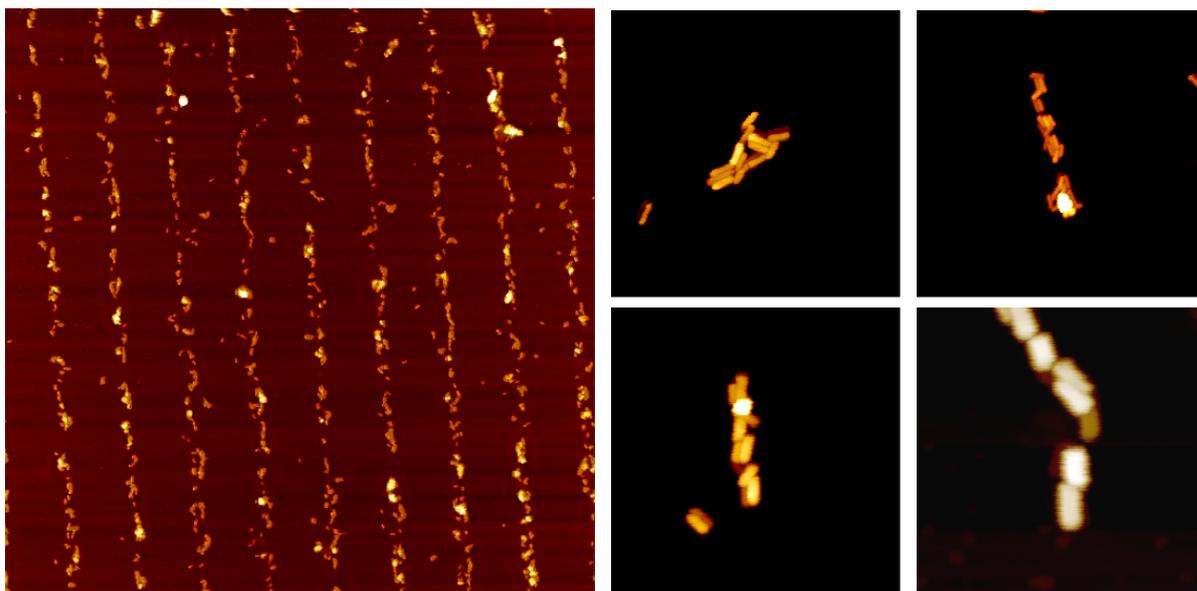


Figure 175: Images de microscopie à force atomique d'un dépôt de NB-PSS sur wafer de silicium fonctionnalisé (40 J.cm^{-2}), par évaporation d'une goutte de solution NB-PSS ($40 \mu\text{L}$) à 50°C .

8.3 Impact de la vitesse de rotation de la tournette sur les dimensions des assemblages de NBs d'or

Nous étudions l'impact de la vitesse de rotation sur la formation d'assemblages des NBS d'or en testant les vitesses suivantes : 400, 600, 800 et 1000 rpm (Figure 176 et tableau 29).

Vitesse de rotation / rpm	Largeur moyenne / μm	Longueur moyenne / μm
800	0,56	3,5
1000	0,58	3,9

Tableau 29: Dimensions moyennes des assemblages de NBs d'or obtenus par dépôt de NB-1C sur wafer de silicium fonctionnalisé par spin coating (accélération = 9, $t = 60 \text{ s}$) avec une vitesse de 800 ou 1000 rpm. Dose : 40 J.cm^{-2} . Concentration : $7,2.10^{10} \text{ NB.mL}^{-1}$.

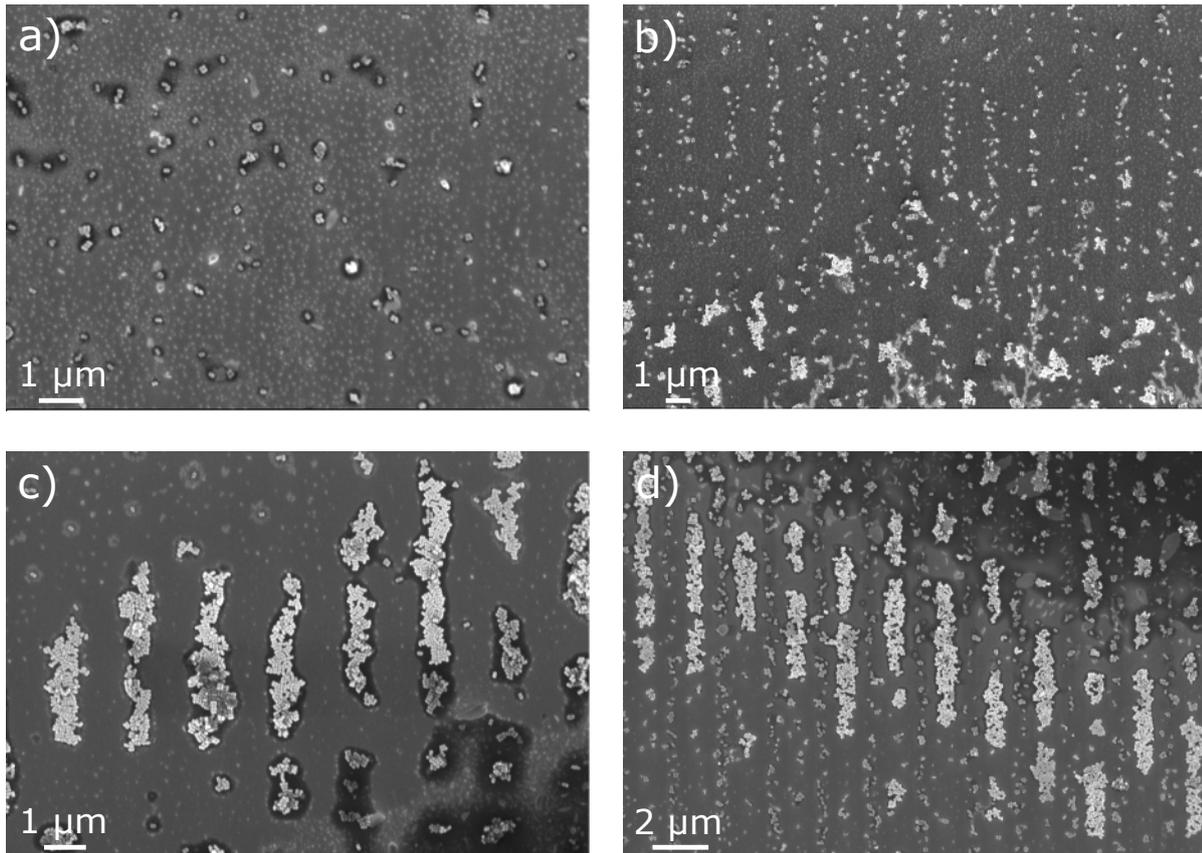


Figure 176: Images de microscopie électronique à balayage d'assemblages de NBs d'or obtenus par dépôt de NB-1C sur wafer de silicium fonctionnalisé par spin coating (accélération = 9, $t = 60$ s) avec une vitesse de **a)** 400, **b)** 600, **c)** 800 et **d)** 1000 rpm. Dose : 40 J.cm^{-2} . Concentration : $7,2 \cdot 10^{10} \text{ NB.mL}^{-1}$.

Annexe 9

Résultats complémentaires du chapitre 5

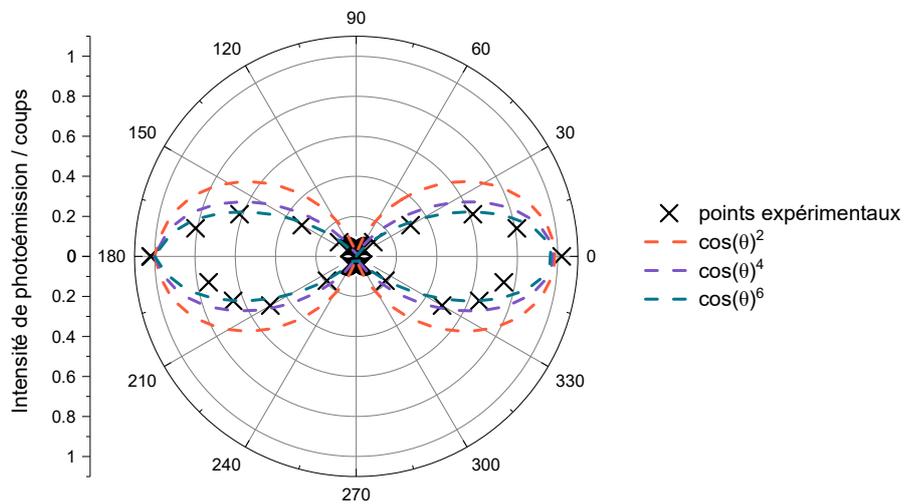


Figure 177: Dépendances angulaires de l'intensité de photoémission en θ pour un NB d'or isolé. Ajustement numériques : $\cos(\theta)^2$ (orange), $\cos(\theta)^4$ (violet) et $\cos(\theta)^6$ (bleu).

Les zones 1 et 4 correspondent aux extrémités libres de NBs d'or impliqué au sein du dimère et les zones 2 et 3 à celles se faisant face (zone de contact). Les points "zone contact" correspondent à la somme des intensités obtenues pour les zones 2 et 3.

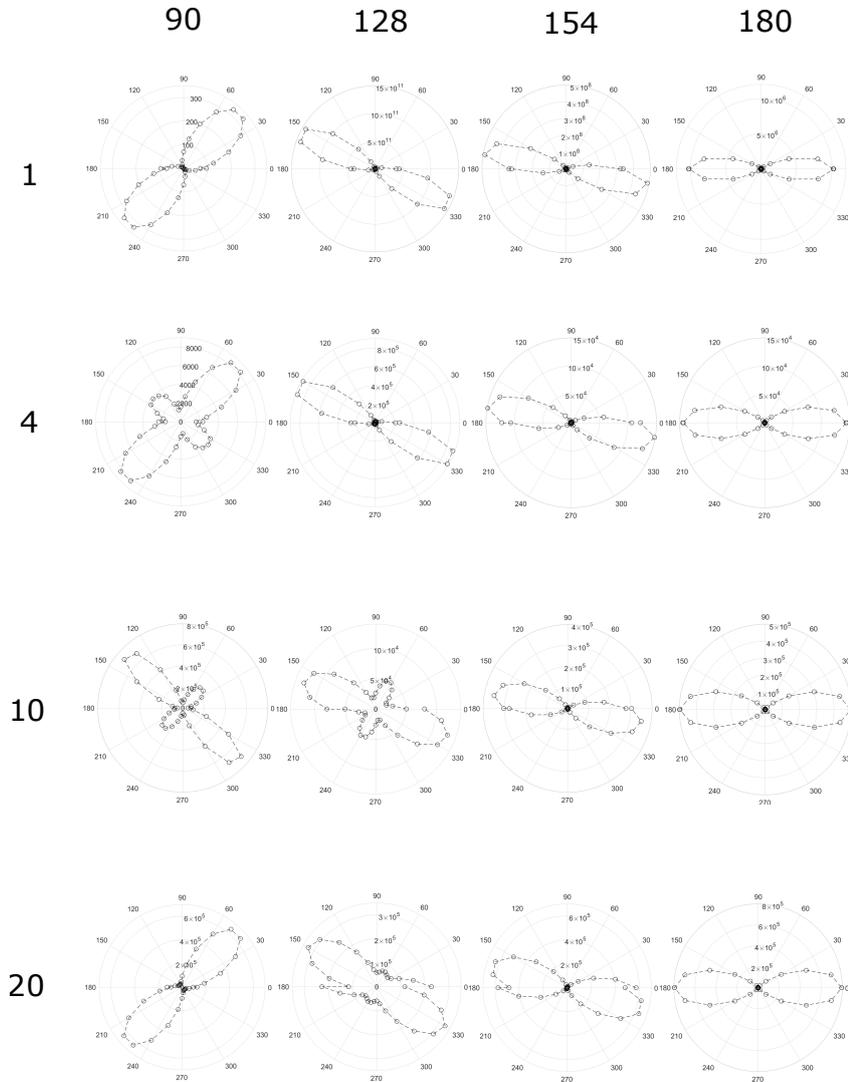


Figure 178: Dépendances angulaires de l'intensité de photoémission en fonction de θ pour la zone de contact de dimères de NBs d'or présentant un couple (angle bissecteur Φ / distance interparticule d) fixe, avec $\Phi = \{90, 128, 154, 180\}$ en $^\circ$ et $d = \{1, 4, 10, 20\}$ en nm

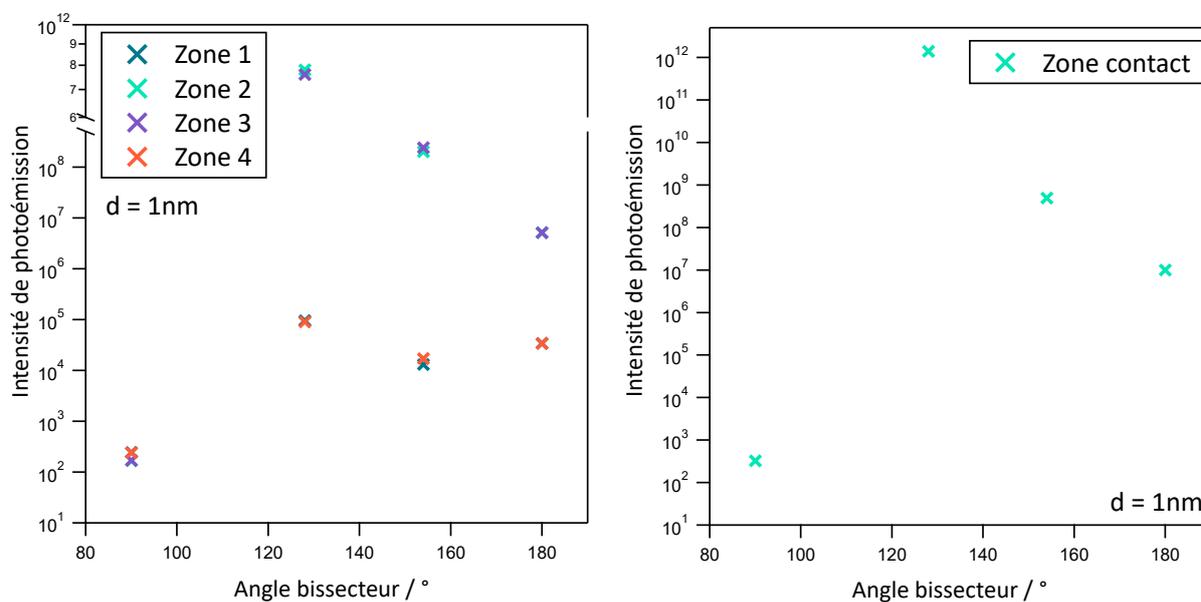


Figure 179: Maxima de l'intensité de photoémission en fonction de l'angle bissecteur Φ pour $d = 1$ nm.

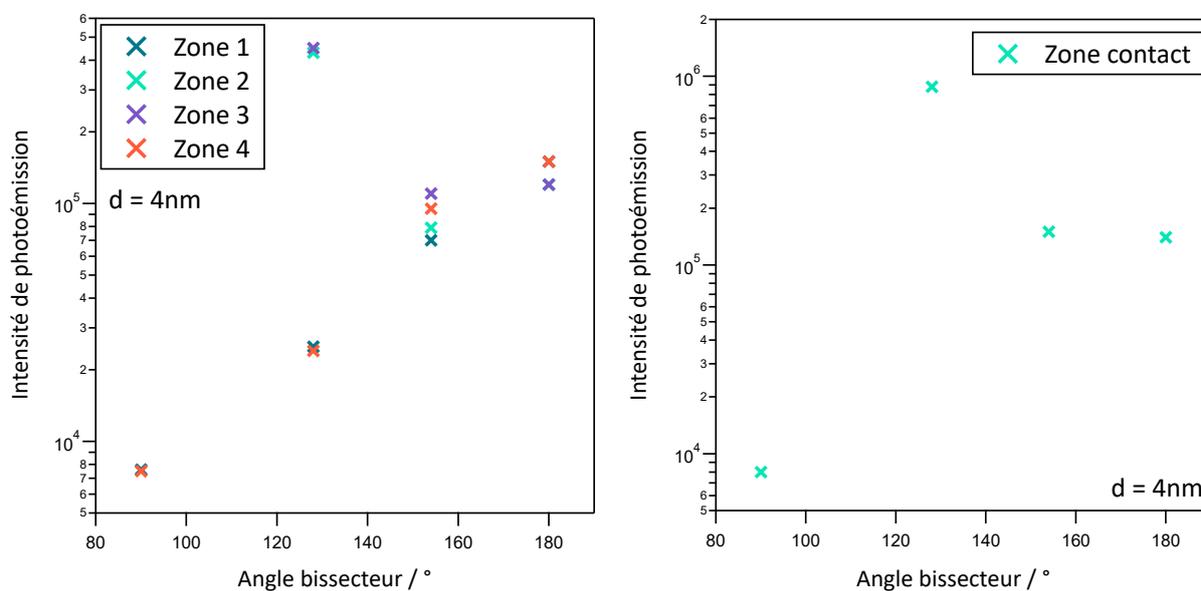
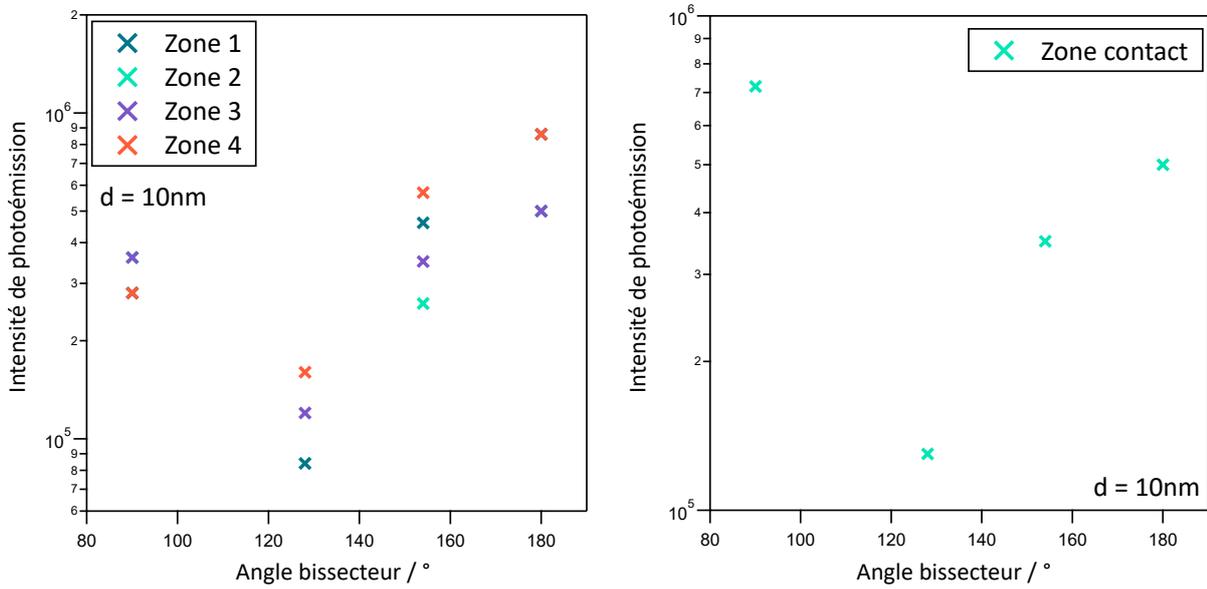
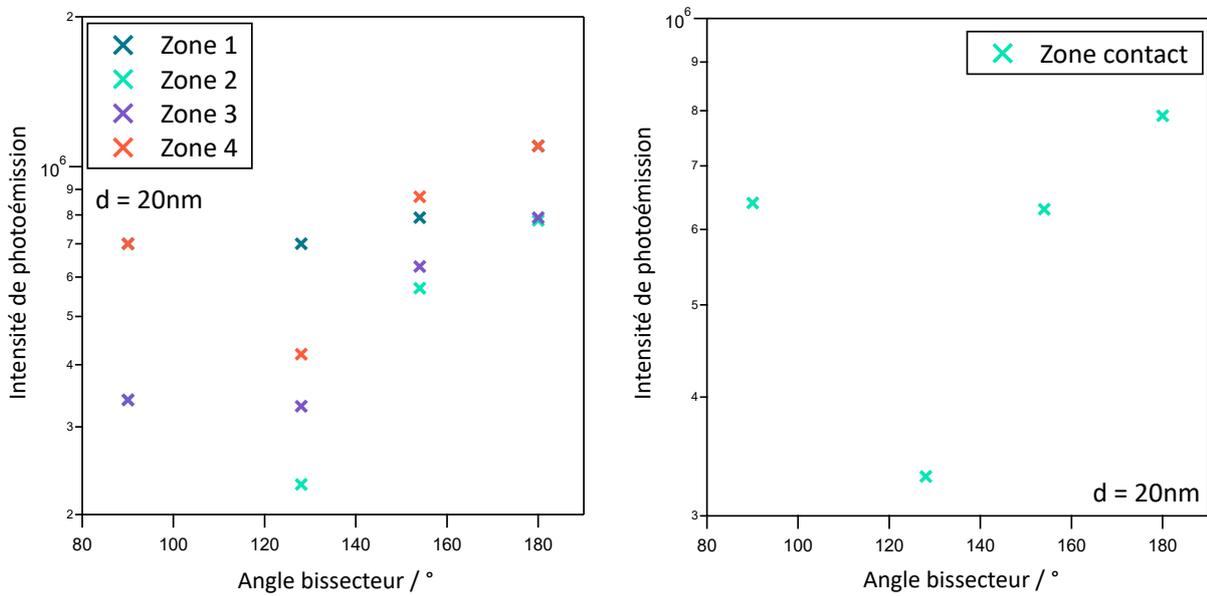


Figure 180: Maxima de l'intensité de photoémission en fonction de l'angle bissecteur Φ pour $d = 4$ nm.

Figure 181: Maxima de l'intensité de photoémission en fonction de l'angle bissecteur Φ pour $d = 10\text{ nm}$.Figure 182: Maxima de l'intensité de photoémission en fonction de l'angle bissecteur Φ pour $d = 20\text{ nm}$.

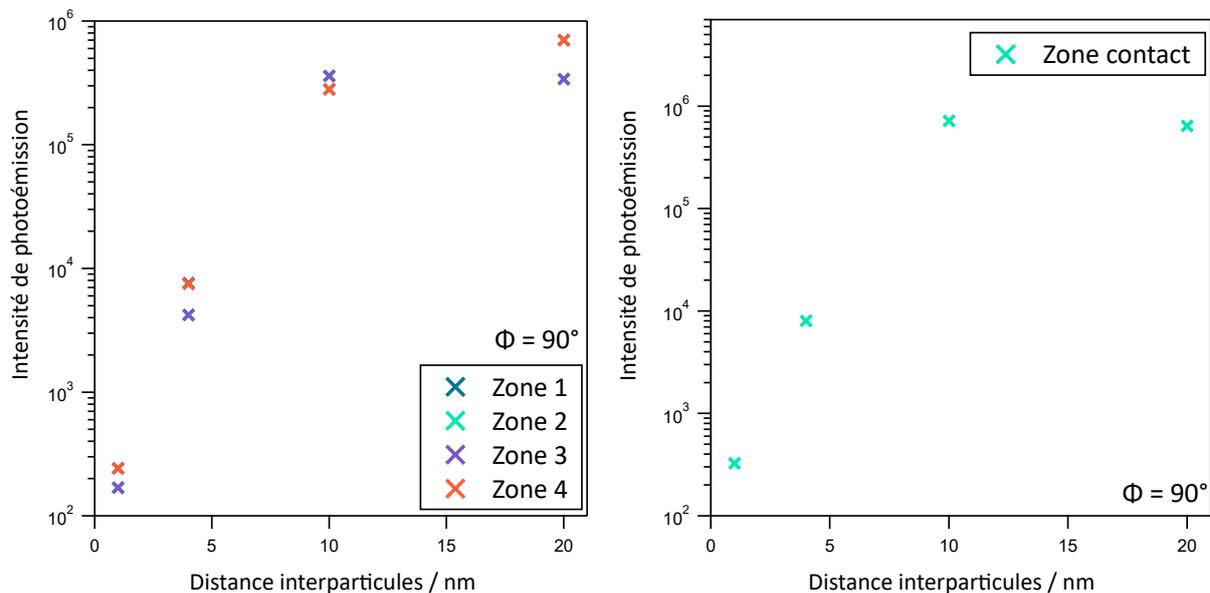


Figure 183: Maxima de l'intensité de photoémission en fonction de la distance interparticules d pour $\Phi = 90^\circ$.

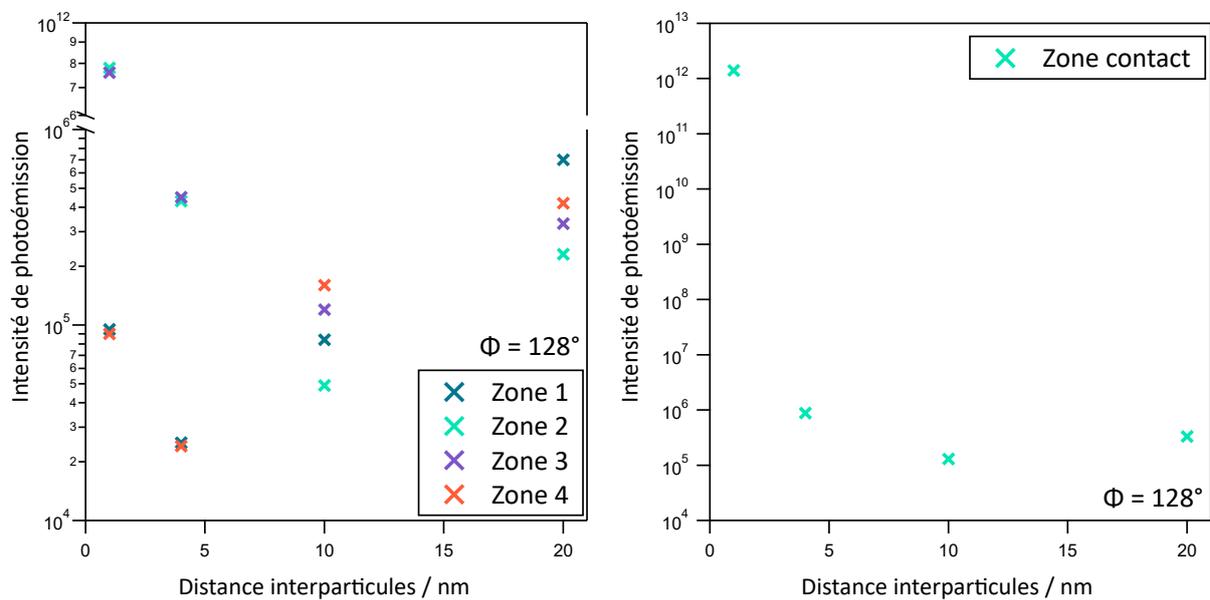


Figure 184: Maxima de l'intensité de photoémission en fonction de la distance interparticules d pour $\Phi = 128^\circ$.

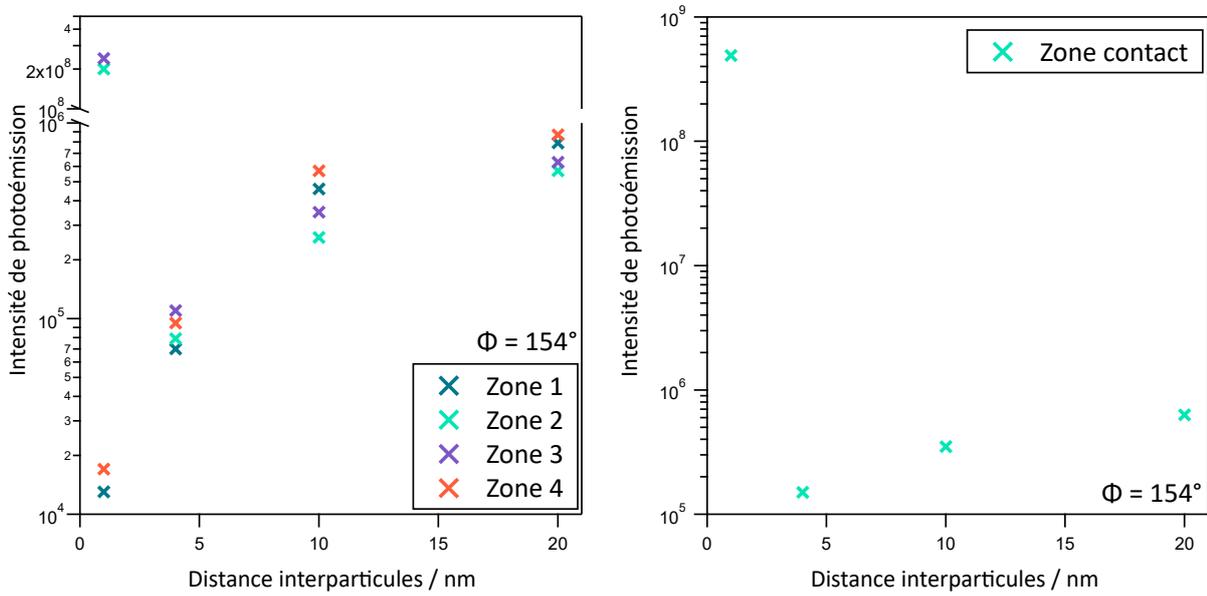


Figure 185: Maxima de l'intensité de photoémission en fonction de la distance interparticules d pour $\Phi = 154^\circ$.

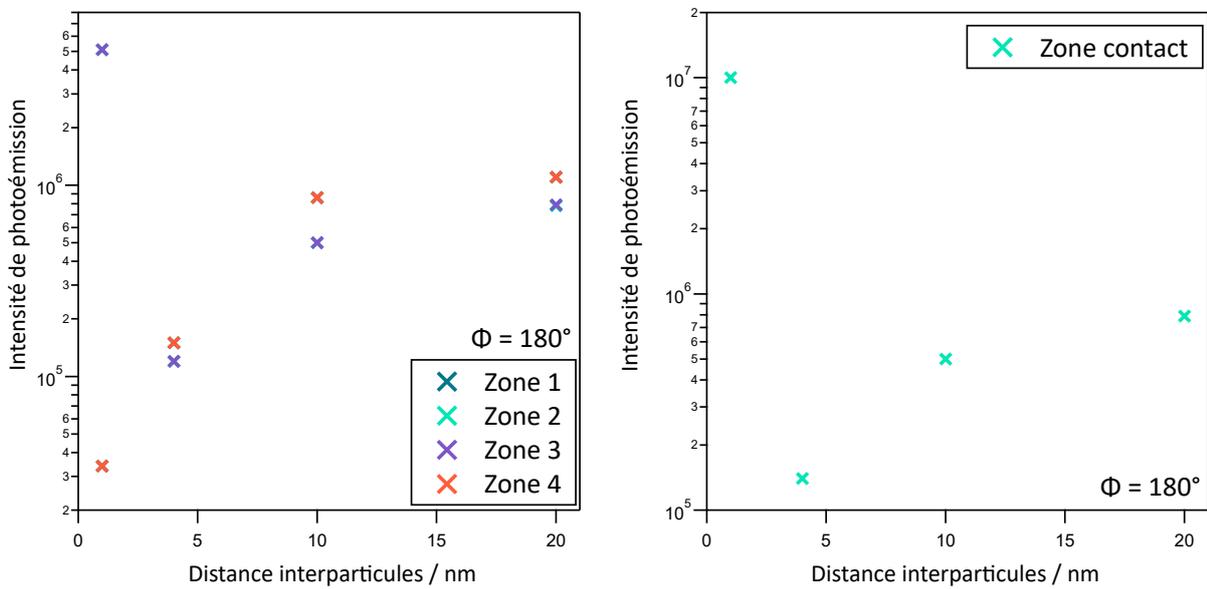


Figure 186: Maxima de l'intensité de photoémission en fonction de la distance interparticules d pour $\Phi = 180^\circ$.

Références bibliographiques

- [1] Céline Jégat and Guillaume Laurent. Layer-by-layer Functionalization of Gold Nanorods by Polyelectrolytes to Control Surface Spacer and Precisely Tune the Surface Plasmon Resonance Position. *Chemistry Letters*, 50(3) :426–430, 2021.
- [2] Céline Jégat, Edouard Rollin, Ludovic Douillard, Olivier Soppera, Keitaro Nakatani, and Guillaume Laurent. Patterning Gold Nanorod Assemblies by Deep-UV Lithography. *Journal of Physical Chemistry C*, 126(32) :13729–13738, 2022.
- [3] Masahiro Irie. Photochromism : Memories and Switches - Introduction. *Chem Rev*, 100(5) :1685–1716, 2000.
- [4] Ben L. Feringa. *Molecular switches*. Wiley-VCH, 2001.
- [5] He Tian and Junji Zhang. *Photochromic materials*. Wiley-VCH, 2016.
- [6] Yasushi Yokoyama and Keitaro Nakatani. *Photon-working switches*. Springer, 2017.
- [7] Hiroshi Miyasaka, Kenji Matsuda, Jiro Abe, and Tsuyoshi Kawai. *Photosynergetics responses in molecules and molecular aggregates*. Springer, 2020.
- [8] Satoshi Kawata and Yoshimasa Kawata. Three-Dimensional Optical Data Storage Using Photochromic Materials. *Chem Rev*, 100(29) :1777–1788, 2000.
- [9] Yongbiao Zhai, Jia Qin Yang, Ye Zhou, Jing Yu Mao, Yi Ren, Vellaisamy A.L. Roy, and Su Ting Han. Toward non-volatile photonic memory : Concept, material and design. *Materials Horizons*, 5(4) :641–654, 2018.
- [10] Masahiro Irie, Yasushi Yokoyama, and Takahiro Seki. *New frontiers in photochromism*. Springer, 2013.
- [11] Panče Naumov, Stanislav Chizhik, Manas K. Panda, Naba K. Nath, and Elena Boldyreva. Mechanically Responsive Molecular Crystals. *Chemical Reviews*, 115(22) :12440–12490, 2015.
- [12] Qi Yu, Briana Aguila, Jia Gao, Peixin Xu, Qizhe Chen, Jie Yan, Dong Xing, Yao Chen, Peng Cheng, Zhenjie Zhang, and Shengqian Ma. Photomechanical Organic Crystals as Smart Materials for Advanced Applications. *Chemistry - A European Journal*, 25(22) :5611–5622, 2019.
- [13] Ivan Aprahamian. The Future of Molecular Machines. *ACS Central Science*, 6(3) :347–358, 2020.
- [14] Daichi Kitagawa, Christopher J. Bardeen, and Seiya Kobatake. Symmetry Breaking and Photo-mechanical Behavior of Photochromic Organic Crystals. *Symmetry*, 12(9) :1478, sep 2020.
- [15] Qingkai Qi, Chong Li, Xiaogang Liu, Shan Jiang, Zhaochao Xu, Richmond Lee, Mingqiang Zhu, Bin Xu, and Wenjing Tian. Solid-State Photoinduced Luminescence Switch for Advanced Anticounterfeiting and Super-Resolution Imaging Applications. *Journal of the American Chemical Society*, 139(45) :16036–16039, 2017.
- [16] Zhiqiang Li, Xiao Liu, Guannan Wang, Bin Li, Hongzhong Chen, Huanrong Li, and Yanli Zhao. Photoresponsive supramolecular coordination polyelectrolyte as smart anticounterfeiting inks. *Nature Communications*, 12(1) :1–8, 2021.

- [17] Benoît Roubinet, Mariano L. Bossi, Philipp Alt, Marcel Leutenegger, Heydar Shojaei, Sebastian Schnorrenberg, Shamil Nizamov, Masahiro Irie, Vladimir N. Belov, and Stefan W. Hell. Carboxylated Photoswitchable Diarylethenes for Biolabeling and Super-Resolution RESOLFT Microscopy. *Angewandte Chemie - International Edition*, 55(49) :15429–15433, 2016.
- [18] Benoît Roubinet, Michael Weber, Heydar Shojaei, Mark Bates, Mariano L. Bossi, Vladimir N. Belov, Masahiro Irie, and Stefan W. Hell. Fluorescent Photoswitchable Diarylethenes for Biolabeling and Single-Molecule Localization Microscopies with Optical Superresolution. *Journal of the American Chemical Society*, 139(19) :6611–6620, 2017.
- [19] Masahiro Irie, Tuyoshi Fukaminato, Kenji Matsuda, and Seiya Kobatake. Photochromism of diarylethene molecules and crystals : Memories, switches, and actuators. *Chemical Reviews*, 114(24) :12174–12277, 2014.
- [20] Tivadar Feczko and Bojana Voncina. Organic Nanoparticulate Photochromes. *Current Organic Chemistry*, 17(16) :1771–1789, 2013.
- [21] Katsuya Mutoh, Yoichi Kobayashi, and Jiro Abe. Efficient Coloration and Decoloration Reactions of Fast Photochromic 3 H – Naphthopyrans in PMMA- b -PBA Block Copolymer. *Dyes and Pigments*, 137 :307–311, 2017.
- [22] Michel Frigoli and Georg H. Mehl. A photochromic liquid crystal system. *ChemPhysChem*, 4(1) :101–103, 2003.
- [23] R. B. Woodward and R. Hoffman. Stereochemistry of electrocyclic reactions. *Journal of the American Chemical Society*, 87(2) :395–397, 1965.
- [24] Masahiro Irie. *Diarylethene molecular photoswitches*. Wiley-VCH, 2021.
- [25] Wesley R. Browne, Jaap J.D. De Jong, Tibor Kudernac, Martin Walko, Linda N. Lucas, Kingo Uchida, Jan H. Van Esch, and Ben L. Feringa. Oxidative electrochemical switching in dithienylcyclopentenes, part 1 : Effect of electronic perturbation on the efficiency and direction of molecular switching. *Chemistry - A European Journal*, 11(21) :6414–6429, 2005.
- [26] Martin Herder, Bernd M. Schmidt, Lutz Grubert, Michael Pätzelt, Jutta Schwarz, and Stefan Hecht. Improving the fatigue resistance of diarylethene switches. *Journal of the American Chemical Society*, 137(7) :2738–2747, 2015.
- [27] Tadatsugu Yamaguchi and Masahiro Irie. Photochromism of bis(2-alkyl-1-benzothiophen-3-yl)perfluorocyclopentene derivatives. *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 178(2-3 SPEC. ISS.) :162–169, 2006.
- [28] Ruiji Li, Takuya Nakashima, Olivier Galangau, Shunsuke Iijima, Rui Kanazawa, and Tsuyoshi Kawai. Photon-Quantitative 6 π -Electrocyclization of a Diarylbenzo[b]thiophene in Polar Medium. *Chemistry - An Asian Journal*, 10(8) :1725–1730, 2015.
- [29] Robert Göstl, Björn Kobin, Lutz Grubert, Michael Pätzelt, and Stefan Hecht. Sterically crowding the bridge of dithienylcyclopentenes for enhanced photoswitching performance. *Chemistry - A European Journal*, 18(45) :14282–14285, 2012.
- [30] Sylvain L. Gilat, Stephen H. Kawai, and Jean-Marie -M Lehn. Light-Triggered Molecular Devices : Photochemical Switching Of optical and Electrochemical Properties in Molecular Wire Type Diarylethene Species. *Chemistry - A European Journal*, 1(5) :275–284, 1995.
- [31] Hiroaki Shoji, Daichi Kitagawa, and Seiya Kobatake. Alkyl substituent effects in photochemical and thermal reactions of photochromic thiophene-S,S-dioxidized diarylethenes. *New Journal of Chemistry*, 38(3) :933–941, 2014.
- [32] J. Clayden, N. Greeves, and S. Warren. *Organic chemistry*. De Boeck, 2013.
- [33] Martial Boggio-Pasqua, Marcella Ravaglia, Michael J. Bearpark, Marco Garavelli, and Michael A. Robb. Can Diarylethene Photochromism be Explained by a Reaction Path Alone? A CASSCF Study with Model MMVB Dynamics. *Journal of Physical Chemistry A*, 107(50) :11139–11152, 2003.

- [34] David Mendive-Tapia, Aurélie Perrier, Michael J. Bearpark, Michael A. Robb, Benjamin Lasorne, and Denis Jacquemin. New insights into the by-product fatigue mechanism of the photo-induced ring-opening in diarylethenes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(34) :18463–18471, 2014.
- [35] Hiroshi Miyasaka, Masataka Murakami, Tadashi Okada, Yasushi Nagata, Akira Itaya, Seiya Kobatake, and Masahiro Irie. Picosecond and femtosecond laser photolysis studies of a photochromic diarylethene derivative : Multiphoton gated reaction. *Chemical Physics Letters*, 371(1-2) :40–48, 2003.
- [36] Sangdeok Shim, Taiha Joo, Sung Chul Bae, Kwang S. Kim, and Eunyoung Kim. Ring opening dynamics of a photochromic diarylethene derivative in solution. *Journal of Physical Chemistry A*, 107(40) :8106–8110, 2003.
- [37] Yukihide Ishibashi, Toshiyuki Umesato, Seiya Kobatake, Masahiro Irie, and Hiroshi Miyasaka. Femtosecond laser photolysis studies on temperature dependence of cyclization and cycloreversion reactions of a photochromic diarylethene derivative. *Journal of Physical Chemistry C*, 116(7) :4862–4869, 2012.
- [38] Yukihide Ishibashi, Tetsuro Katayama, and Hiroshi Miyasaka. Chapter12 : Ultra-fast Dynamics and Mechanisms of One-Photon and Multiphoton Photochromic Reactions. In *New Frontiers in Photochromism*, pages 225–246. Springer, Tokyo, 2013.
- [39] Cassandra L. Ward and Christopher G. Elles. Controlling the excited-state reaction dynamics of a photochromic molecular switch with sequential two-photon excitation. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 3(20) :2995–3000, 2012.
- [40] Tiago Buckup, Christopher Sarter, Hans Robert Volpp, Andres Jäschke, and Marcus Motzkus. Ultrafast Time-Resolved Spectroscopy of Diarylethene-Based Photoswitchable Deoxyuridine Nucleosides. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 6(23) :4717–4721, 2015.
- [41] Yukihide Ishibashi, Toshiyuki Umesato, Mika Fujiwara, Kanako Une, Yusuke Yoneda, Hikaru Sotome, Tetsuro Katayama, Seiya Kobatake, Tsuyoshi Asahi, Masahiro Irie, and Hiroshi Miyasaka. Solvent Polarity Dependence of Photochromic Reactions of a Diarylethene Derivative As Revealed by Steady-State and Transient Spectroscopies. *Journal of Physical Chemistry C*, 120(2) :1170–1177, 2016.
- [42] Hikaru Sotome, Tatsuhiro Nagasaka, Kanako Une, Soichiro Morikawa, Tetsuro Katayama, Seiya Kobatake, Masahiro Irie, and Hiroshi Miyasaka. Cycloreversion Reaction of a Diarylethene Derivative at Higher Excited States Attained by Two-Color, Two-Photon Femtosecond Pulsed Excitation. *Journal of the American Chemical Society*, 139(47) :17159–17167, 2017.
- [43] Hikaru Sotome, Kanako Une, Tatsuhiro Nagasaka, Seiya Kobatake, Masahiro Irie, and Hiroshi Miyasaka. A dominant factor of the cycloreversion reactivity of diarylethene derivatives as revealed by femtosecond time-resolved absorption spectroscopy. *Journal of Chemical Physics*, 152(3), 2020.
- [44] Chana R. Honick, Garvin M. Peters, Jamie D. Young, John D. Tovar, and Arthur E. Bragg. Core structure dependence of cycloreversion dynamics in diarylethene analogs. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 22(6) :3314–3328, 2020.
- [45] Tatsuhiro Nagasaka, Hikaru Sotome, Soichiro Morikawa, Lucas Martinez Uriarte, Michel Sliwa, Tsuyoshi Kawai, and Hiroshi Miyasaka. Restriction of the conrotatory motion in photo-induced 6π electrocyclic reaction : formation of the excited state of the closed-ring isomer in the cyclization. *RSC Advances*, 10(34) :20038–20045, 2020.
- [46] Tsuyoshi Kawai, Taisuke Iseda, and Masahiro Irie. Photochromism of triangle terthiophene derivatives as molecular re-router. *Chemical Communications*, 4(1) :72–73, 2004.
- [47] Shangjun Chen, Yuheng Yang, Yue Wu, He Tian, and Weihong Zhu. Multi-addressable photochromic terarylene containing benzo[b]thiophene-1,1-dioxide unit as ethene bridge : Multifunctional molecular logic gates on unimolecular platform. *Journal of Materials Chemistry*, 22(12) :5486–5494, 2012.

- [48] Kingo Uchida, Takayuki Ishikawa, Michinori Takeshita, and Masahiro Irie. Thermally Irreversible Photochromic Systems. Reversible Photocyclization of 1,2-Diselenenylethene and 1,2-Diindolyethene Derivatives. *Tetrahedron*, 54 :6627–6638, 1998.
- [49] Shizuka Takami, Tsuyoshi Kawai, and Masahiro Irie. Photochromism of dithiazolyethenes having methoxy groups at the reaction centers. *European Journal of Organic Chemistry*, (22) :3796–3800, 2002.
- [50] Takuya Nakashima, Kazuhiko Atsumi, Shigekazu Kawai, Tetsuya Nakagawa, Yasuchika Hasegawa, and Tsuyoshi Kawai. Photochromism of thiazole-containing triangle terarylenes. *European Journal of Organic Chemistry*, (19) :3212–3218, 2007.
- [51] Kaori Morinaka, Takashi Ubukata, and Yasushi Yokoyama. Structurally versatile novel photochromic bisarylindenone and its acetal : Achievement of large cyclization quantum yield. *Organic Letters*, 11(17) :3890–3893, 2009.
- [52] Yue Wu, Yongshu Xie, Qiong Zhang, He Tian, Weihong Zhu, and Alexander D.Q. Li. Quantitative photoswitching in bis(dithiazole)ethene enables modulation of light for encoding optical signals. *Angewandte Chemie - International Edition*, 53(8) :2090–2094, 2014.
- [53] Tetsuya Nakagawa, Yasuchika Hasegawa, and Tsuyoshi Kawai. Photoresponsive europium(III) complex based on photochromic reaction. *Journal of Physical Chemistry A*, 112(23) :5096–5103, 2008.
- [54] Yue Wu, Weihong Zhu, Wei Wan, Yongshu Xie, Ye Tian, and Alexander D.Q. Li. Reversible photoswitching specifically responds to mercury(II) ions : The gated photochromism of bis(dithiazole)ethene. *Chemical Communications*, 50(91) :14205–14208, 2014.
- [55] Juliette Guérin, Anne Léaustic, Stéphanie Delbaere, Jérôme Berthet, Régis Guillot, Cyril Ruckebusch, Rémi Métivier, Keitaro Nakatani, Maylis Orio, Michel Sliwa, and Pei Yu. A multifunctional photoswitch : 6π electrocyclization versus esipt and metalation. *Chemistry - A European Journal*, 20(38) :12279–12288, 2014.
- [56] Juliette Guérin, Anne Léaustic, Jérôme Berthet, Rémi Métivier, Régis Guillot, Stéphanie Delbaere, Keitaro Nakatani, and Pei Yu. Light-Controlled Release and Uptake of Zinc Ions in Solution by a Photochromic Terthiazole-Based Ligand. *Chemistry - An Asian Journal*, 12(8) :853–859, 2017.
- [57] Sayo Fukumoto, Takuya Nakashima, and Tsuyoshi Kawai. Intramolecular hydrogen bonding in a triangular dithiazolyl-azaindole for efficient photoreactivity in polar and nonpolar solvents. *European Journal of Organic Chemistry*, (26) :5047–5053, 2011.
- [58] Sayo Fukumoto, Takuya Nakashima, and Tsuyoshi Kawai. Photon-quantitative reaction of a dithiazolylarylene in solution. *Angewandte Chemie - International Edition*, 50(7) :1565–1568, 2011.
- [59] Takuya Nakashima, Yoshiyuki Kajiki, Sayo Fukumoto, Maki Taguchi, Satoshi Nagao, Shun Hirota, and Tsuyoshi Kawai. Efficient oxidative cycloreversion reaction of photochromic dithiazolythiazole. *Journal of the American Chemical Society*, 134(48) :19877–19883, 2012.
- [60] Jan Patrick Calupitan, Takuya Nakashima, Yuichiro Hashimoto, and Tsuyoshi Kawai. Fast and Efficient Oxidative Cycloreversion Reaction of a π -Extended Photochromic Terarylene. *Chemistry - A European Journal*, 22(29) :10002–10008, 2016.
- [61] Brian Gorodetsky, Hema D. Samachetty, Robert L. Donkers, Mark S. Workentin, and Neil R. Branda. Reductive electrochemical cyclization of a photochromic 1,2-dithienylcyclopentene dication. *Angewandte Chemie - International Edition*, 43(21) :2812–2815, 2004.
- [62] Brian Gorodetsky and Neil R Branda. Bidirectional ring-opening and ring-closing of cationic 1,2-dithienylcyclopentene molecular switches triggered with light or electricity. *Advanced Functional Materials*, 17(5) :786–796, 2007.

- [63] Anne Léaustic, Elodie Anxolabéhère-Mallart, François Maurel, Stéphanie Midelton, Régis Guillot, Rémi Métivier, Keitaro Nakatani, and Pei Yu. Photochromic and reductive electrochemical switching of a dithiazolyethene with large redox modulation. *Chemistry - A European Journal*, 17(7) :2246–2255, 2011.
- [64] Nicolò Baggi, Anne Léaustic, Sihem Groni, Elodie Anxolabéhère-Mallart, Régis Guillot, Rémi Métivier, François Maurel, and Pei Yu. A Photo- and Redox-Driven Two-Directional Terthiazole-Based Switch : A Combined Experimental and Computational Investigation. *Chemistry - A European Journal*, 27(50) :12866–12876, 2021.
- [65] Rafal Klajn, J. Fraser Stoddart, and Bartosz A. Grzybowski. Nanoparticles functionalised with reversible molecular and supramolecular switches. *Chemical Society Reviews*, 39(6) :2203–2237, 2010.
- [66] M. A. Garcia. Surface plasmons in metallic nanoparticles : Fundamentals and applications. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 45 :283001, 2012.
- [67] Vincenzo Amendola, Roberto Pilot, Marco Frascioni, Onofrio M. Maragò, and Maria Antonia Iatì. Surface plasmon resonance in gold nanoparticles : A review. *Journal of Physics Condensed Matter*, 29(20), 2017.
- [68] Philipp Reineck, Daniel Gómez, Soon Hock Ng, Matthias Karg, Toby Bell, Paul Mulvaney, and Udo Bach. Distance and wavelength dependent quenching of molecular fluorescence by Au@SiO₂ core-shell nanoparticles. *ACS Nano*, 7(8) :6636–6648, 2013.
- [69] Shuming Nie and Steven R. Emory. Probing single molecules and single nanoparticles by surface-enhanced Raman scattering. *Science*, 275(5303) :1102–1106, 1997.
- [70] Ramón A. Alvarez-Puebla, Eugene R. Zubarev, Nicholas A. Kotov, and Luis M. Liz-Marzán. Self-assembled nanorod supercrystals for ultrasensitive SERS diagnostics. *Nano Today*, 7(1) :6–9, 2012.
- [71] Diego M. Solís, José M. Taboada, Fernando Obelleiro, Luis M. Liz-Marzán, and F. Javier García De Abajo. Optimization of Nanoparticle-Based SERS Substrates through Large-Scale Realistic Simulations. *ACS Photonics*, 4(2) :329–337, 2017.
- [72] Manu M. Joseph, Nisha Narayanan, Jyothi B. Nair, Varsha Karunakaran, Adukkadan N. Ramya, Palasseri T. Sujai, Giridharan Saranya, Jayadev S. Arya, Vineeth M. Vijayan, and Kaustabh Kumar Maiti. Exploring the margins of SERS in practical domain : An emerging diagnostic modality for modern biomedical applications. *Biomaterials*, 181 :140–181, 2018.
- [73] Mingwang Li, Yuanyuan Qiu, Chenchen Fan, Kai Cui, Yongming Zhang, and Zeyu Xiao. Design of SERS nanoprobe for Raman imaging : materials, critical factors and architectures. *Acta Pharmaceutica Sinica B*, 8(3) :381–389, 2018.
- [74] Wanwan Li and Xiaoyuan Chen. Gold nanoparticles for photoacoustic imaging. *Nanomedicine*, 10(2) :299–320, 2015.
- [75] Javier Reguera, Dorleta Jiménez De Aberasturi, Malou Henriksen-Lacey, Judith Langer, Ana Espinosa, Boguslaw Szczupak, Claire Wilhelm, and Luis M. Liz-Marzán. Janus plasmonic-magnetic gold-iron oxide nanoparticles as contrast agents for multimodal imaging. *Nanoscale*, 9(27) :9467–9480, 2017.
- [76] Krishnendu Saha, Sarit S. Agasti, Chaekyu Kim, Xiaoning Li, and Vincent M. Rotello. Gold nanoparticles in chemical and biological sensing. *Chemical Reviews*, 112(5) :2739–2779, 2012.
- [77] Ana Espinosa, Alberto Curcio, Sonia Cabana, Guillaume Radtke, Matthieu Bugnet, Jelena Kolosnjaj-Tabi, Christine Péchoux, Carmen Alvarez-Lorenzo, Gianluigi A. Botton, Amanda K.A. Silva, Ali Abou-Hassan, and Claire Wilhelm. Intracellular Biodegradation of Ag Nanoparticles, Storage in Ferritin, and Protection by a Au Shell for Enhanced Photothermal Therapy. *ACS Nano*, 12(7) :6523–6535, 2018.

- [78] N. Hassan, M. L. Cordero, R. Sierpe, M. Almada, J. Juárez, M. Valdez, A. Riveros, E. Vargas, A. Abou-Hassan, J. M. Ruso, and M. J. Kogan. Peptide functionalized magneto-plasmonic nanoparticles obtained by microfluidics for inhibition of β -amyloid aggregation. *Journal of Materials Chemistry B*, 6(31) :5091–5099, 2018.
- [79] Kenji Matsuda, Hidehiro Yamaguchi, Takeshi Sakano, Masumi Ikeda, Naoki Tanifuji, and Masahiro Irie. Conductance photoswitching of diarylethene-gold nanoparticle network induced by photochromic reaction. *Journal of Physical Chemistry C*, 112(43) :17005–17010, 2008.
- [80] Tibor Kudernac, Nathalie Katsonis, Wesley R. Browne, and Ben L. Feringa. Nano-electronic switches : Light-induced switching of the conductance of molecular systems. *Journal of Materials Chemistry*, 19(39) :7168–7177, 2009.
- [81] Sense Jan Van Der Molen, Jianhul Liao, Tibor Kudernac, Jon S. Agustsson, Laetitia Bernard, Michel Calame, Bart J. Van Wees, Ben L. Feringa, and Christian Schönenberger. Light-controlled conductance switching of ordered metal-molecule-metal devices. *Nano Letters*, 9(1) :76–80, 2009.
- [82] Binil Itty Ipe, S. Mahima, and K. George Thomas. Light-induced modulation of self-assembly on spiropyran-capped gold nanoparticles : A potential system for the controlled release of amino acid derivatives. *Journal of the American Chemical Society*, 125(24) :7174–7175, 2003.
- [83] Deepti S. Sidhaye, Sudhir Kashyap, Murali Sastry, Srinivas Hotha, and B. L.V. Prasad. Gold nanoparticle networks with photoresponsive interparticle spacings. *Langmuir*, 21(17) :7979–7984, 2005.
- [84] Ben L. Feringa. The Art of Building Small : From Molecular Switches to Motors (Nobel Lecture). *Angewandte Chemie - International Edition*, 56(37) :11060–11078, 2017.
- [85] Tibor Kudernac, Sense Jan Van Der Molen, Bart J. Van Wees, and Ben L. Feringa. Uni- and bi-directional light-induced switching of diarylethenes on gold nanoparticles. *Chemical Communications*, (34) :3597–3599, 2006.
- [86] Hiroyasu Nishi, Tsuyoshi Asahi, and Seiya Kobatake. Enhanced one-photon cycloreversion reaction of diarylethenes near individual gold nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry C*, 115(11) :4564–4570, 2011.
- [87] Syogo Noda, Seiju Hasegawa, Hiroyuki Hamada, Seiya Kobatake, and Kohei Imura. Plasmon enhanced optical responses of diarylethene molecules adsorbed on gold nanorods. *Chemistry Letters*, 48(6) :537–540, 2019.
- [88] Arnaud Spangenberg, Rémi Métivier, Ryohei Yasukuni, Kunihiro Shibata, Arnaud Brosseau, Johan Grand, Jean Aubard, Pei Yu, Tsuyoshi Asahi, and Keitaro Nakatani. Photoswitchable interactions between photochromic organic diarylethene and surface plasmon resonance of gold nanoparticles in hybrid thin films. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(24) :9670–9678, 2013.
- [89] Médéric Lequeux, Johan Grand, and Guillaume Laurent. Importance of Gold Nanorods' Aggregation in Surface Plasmon Coupling with a Photochromic Film in Hybrid Structures. *Plasmonics*, 10(6) :1863–1868, 2015.
- [90] Hidehiro Yamaguchi, Masumi Ikeda, Kenji Matsuda, and Masahiro Irie. Photochromism of diarylethenes on gold and silver nanoparticles. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 79(9) :1413–1419, 2006.
- [91] Hiroyasu Nishi, Tsuyoshi Asahi, and Seiya Kobatake. Plasmonic enhancement of gold nanoparticles on photocycloreversion reaction of diarylethene derivatives depending on particle size, distance from the particle surface, and irradiation wavelength. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(14) :4898–4905, 2012.
- [92] K. Ouhenia-Ouadahi, R. Yasukuni, P. Yu, G. Laurent, C. Pavageau, J. Grand, J. Guérin, A. Léautic, N. Félidj, J. Aubard, K. Nakatani, and R. Métivier. Photochromic-fluorescent-plasmonic nanomaterials : Towards integrated three-component photoactive hybrid nanosystems. *Chemical Communications*, 50(55) :7299–7302, 2014.

- [93] Hiroyasu Nishi, Tsuyoshi Asahi, and Seiya Kobatake. Light-controllable surface plasmon resonance absorption of gold nanoparticles covered with photochromic diarylethene polymers. *Journal of Physical Chemistry C*, 113(40) :17359–17366, 2009.
- [94] Hiroyasu Nishi and Seiya Kobatake. Photochromism and optical property of gold nanoparticles covered with low-polydispersity diarylethene polymers. *Macromolecules*, 41(11) :3995–4002, 2008.
- [95] Hidehiro Yamaguchi, Kenji Matsuda, and Masahiro Irie. Excited-state behavior of a fluorescent and photochromic diarylethene on silver nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry C*, 111(10) :3853–3862, 2007.
- [96] Wei Zhou, Hanwei Gao, and Teri W. Odom. Toward broadband plasmonics : Tuning dispersion in rhombic plasmonic crystals. *ACS Nano*, 4(2) :1241–1247, 2010.
- [97] Joachim R. Krenn. Nanoparticle waveguides - Watching energy transfer. *Nature Materials*, 2(4) :210–211, 2003.
- [98] Fiorenzo Vetrone and Federico Rosei. A low-loss origami plasmonic waveguide - DNA assembles silver and gold nanoparticles for fast and efficient energy transfer. *Science*, 357(6350) :452–453, 2017.
- [99] Eva-maria Roller, Lucas V Besteiro, Claudia Pupp, Larousse Khosravi Khorashad, Alexander O Govorov, and Tim Liedl. Hot spot-mediated non-dissipative and ultrafast plasmon passage. *Nature Physics*, 13(8) :761–765, 2017.
- [100] Tolga Ergin, Nicolas Stenger, Patrice Brenner, John B. Pendry, and Martin Wegener. Three-dimensional invisibility cloak at optical wavelengths. *Science*, 328(5976) :337–339, 2010.
- [101] Stefan A. Maier, Mark L. Brongersma, Pieter G. Kik, and Harry A. Atwater. Observation of near-field coupling in metal nanoparticle chains using far-field polarization spectroscopy. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 65(19) :1–4, 2002.
- [102] William L. Barnes, Alain Dereux, and Thomas W. Ebbesen. Surface plasmon subwavelength optics. *Nature*, 424(6950) :824–830, 2003.
- [103] W. H. Weber and G. W. Ford. Propagation of optical excitations by dipolar interactions in metal nanoparticle chains. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 70(12) :1–8, 2004.
- [104] Daniel E. Gómez, Yongsop Hwang, Jiao Lin, Timothy J. Davis, and Ann Roberts. Plasmonic Edge States : An Electrostatic Eigenmode Description. *ACS Photonics*, 4(7) :1607–1614, 2017.
- [105] Prashant K. Jain, Susie Eustis, and Mostafa A. El-Sayed. Plasmon coupling in nanorod assemblies : Optical absorption, discrete dipole approximation simulation, and exciton-coupling model. *Journal of Physical Chemistry B*, 110(37) :18243–18253, 2006.
- [106] B Willingham, D. W. Brandl, and P. Nordlander. Plasmon hybridization in nanorod dimers. *Applied Physics B : Lasers and Optics*, 93(1) :209–216, 2008.
- [107] Martin Mayer, Pavel L. Potapov, Darius Pohl, Anja Maria Steiner, Johannes Schultz, Bernd Relinghaus, Axel Lubk, Tobias A.F. König, and Andreas Fery. Direct Observation of Plasmon Band Formation and Delocalization in Quasi-Infinite Nanoparticle Chains. *Nano Letters*, 19(6) :3854–3862, 2019.
- [108] Jacob B. Khurgin. How to face the loss in plasmonics and metamaterials. *Nature Nanotechnology*, 10(1) :2–6, 2015.
- [109] L. Bruchhaus, P. Mazarov, L. Bischoff, J. Gierak, A. D. Wieck, and H. Hövel. *Comparison of technologies for nano device prototyping with a special focus on ion beams : A review*, volume 4. 2017.
- [110] Enrique Carbó-Argibay, Benito Rodríguez-González, Sergio Gómez-Graña, Andrés Guerrero-Martínez, Isabel Pastoriza-Santos, Jorge Pérez-Juste, and Luis M. Liz-Marzán. The crystalline structure of gold nanorods revisited : Evidence for higher-index lateral facets. *Angewandte Chemie - International Edition*, 49(49) :9397–9400, 2010.

- [111] Marek Grzelczak, Jan Vermant, Eric M Furst, and Luis M Liz-marza. Directed Self-Assembly of Nanoparticles. *ACS Nano*, 4(7) :3591–3605, 2010.
- [112] Zhihong Nie, Alla Petukhova, and Eugenia Kumacheva. Properties and emerging applications of self-assembled structures made from inorganic nanoparticles. *Nature Nanotechnology*, 5(1) :15–25, 2010.
- [113] Leonid Vigderman, Bishnu P. Khanal, and Eugene R. Zubarev. Functional gold nanorods : Synthesis, self-assembly, and sensing applications. *Advanced Materials*, 24(36) :4811–4841, 2012.
- [114] Go Kawamura, Yong Yang, and Masayuki Nogami. Facile assembling of gold nanorods with large aspect ratio and their surface-enhanced Raman scattering properties. *Applied Physics Letters*, 90(26) :98–101, 2007.
- [115] S. M.H. Abtahi, Nathan D. Burrows, Fred A. Idesis, Catherine J. Murphy, Navid B. Saleh, and Peter J. Vikesland. Sulfate-Mediated End-to-End Assembly of Gold Nanorods. *Langmuir*, 33(6) :1486–1495, 2017.
- [116] Zhihong Nie, Daniele Fava, Eugenia Kumacheva, Shan Zou, Gilbert C. Walker, and Michael Rubinstein. Self-assembly of metal-polymer analogues of amphiphilic triblock copolymers. *Nature Materials*, 6(8) :609–614, 2007.
- [117] Shawn J. Tan, Michael J. Campolongo, Dan Luo, and Wenlong Cheng. Building plasmonic nanostructures with DNA. *Nature Nanotechnology*, 6(5) :268–276, 2011.
- [118] Dhriti Nepal, Kyoungweon Park, and Richard A. Vaia. High-yield assembly of soluble and stable gold nanorod pairs for high-temperature plasmonics. *Small*, 8(7) :1013–1020, 2012.
- [119] Nicolas Goubet, Hervé Portalès, Cong Yan, Imad Arfaoui, Pierre Antoine Albouy, Alain Mermet, and Marie Paule Pileni. Simultaneous growths of gold colloidal crystals. *Journal of the American Chemical Society*, 134(8) :3714–3719, 2012.
- [120] Mathias Brust, Donald Bethell, Christopher J. Kiely, and David J. Schiffrin. Self-assembled gold nanoparticle thin films with nonmetallic optical and electronic properties. *Langmuir*, 14(19) :5425–5429, 1998.
- [121] Jorge Pérez-Juste, Benito Rodríguez-González, Paul Mulvaney, and Luis M. Liz-Marzán. Optical control and patterning of gold-nanorod-poly(vinyl alcohol) nanocomposite films. *Advanced Functional Materials*, 15(7) :1065–1071, 2005.
- [122] Chuan Ling Zhang, Kong Peng Lv, Huai Ping Cong, and Shu Hong Yu. Controlled assemblies of gold nanorods in PVA nanofiber matrix as flexible free-standing SERS substrates by electrospinning. *Small*, 8(5) :648–653, 2012.
- [123] Vasilios Georgakilas, Dimitrios Gournis, Vasilios Tzitzios, Lucia Pasquato, Dirk M. Guldi, and Maurizio Prato. Decorating carbon nanotubes with metal or semiconductor nanoparticles. *Journal of Materials Chemistry*, 17(26) :2679–2694, 2007.
- [124] Miguel A. Correa-Duarte, Jorge Pérez-Juste, Ana Sánchez-Iglesias, Michael Giersig, and Luis M. Liz-Marzán. Aligning Au Nanorods by Using Carbon Nanotubes as Templates. *Angewandte Chemie*, 117(28) :4449–4452, 2005.
- [125] Wang Zhimin, Li Zhan-xian, and Liu Zhaohui. Photostimulated reversible attachment of gold nanoparticles on multiwalled carbon nanotubes. *Journal of Physical Chemistry C*, 113(10) :3899–3902, 2009.
- [126] Guangyuan Si, Yanhui Zhao, Eunice Sok Ping Leong, and Yan Jun Liu. Liquid-crystal-enabled active plasmonics : A review. *Materials*, 7(2) :1296–1317, 2014.
- [127] Delphine Coursault, Johan Grand, Bruno Zappone, Habib Ayeb, Georges Lévi, Nordin Félidj, and Emmanuelle Lacaze. Linear self-assembly of nanoparticles within liquid crystal defect arrays. *Advanced Functional Materials*, 24(11) :1461–1465, 2012.

- [128] Syou P.heng Do, Amine Missaoui, Alessandro Coati, Delphine Coursault, Haifa Jeridi, Andrea Resta, Nicolas Goubet, Michal M. Wojcik, Arnaud Choux, Sébastien Royer, Emrick Briand, Bertrand Donnio, Jean Louis Gallani, Brigitte Pansu, Emmanuel Lhuillier, Yves Garreau, David Babonneau, Michel Goldmann, Doru Constantin, Bruno Gallas, Bernard Croset, and Emmanuelle Lacaze. From Chains to Monolayers : Nanoparticle Assembly Driven by Smectic Topological Defects. *Nano Letters*, 20(3) :1598–1606, 2020.
- [129] Pascale Maury, Maryana Escalante, David N. Reinhoudt, and Jurriaan Huskens. Directed assembly of nanoparticles onto polymer-imprinted or chemically patterned templates fabricated by nanoimprint lithography. *Advanced Materials*, 17(22) :2718–2723, 2005.
- [130] Jean Claude Tinguely, Gaëlle Charron, Stéphanie Lau-Truong, Andreas Hohenau, Johan Grand, Nordin Félidj, Jean Aubard, and Joachim R. Krenn. Template-assisted deposition of CTAB-functionalized gold nanoparticles with nanoscale resolution. *Journal of Colloid and Interface Science*, 394(1) :237–242, 2013.
- [131] Xiaozhu Zhou, Yu Zhou, Jessie C Ku, Chuan Zhang, and Chad A Mirkin. Capillary Force-Driven, Large-Area Alignment of Multi-segmented Nanowires. *ACS Nano*, 8(2) :1511–1516, 2014.
- [132] Valentin Flauraud, Massimo Mastrangeli, Gabriel D. Bernasconi, Jeremy Butet, Duncan T.L. Alexander, Elmira Shahrabi, Olivier J.F. Martin, and Juergen Brugger. Nanoscale topographical control of capillary assembly of nanoparticles. *Nature Nanotechnology*, 12(1) :73–80, 2017.
- [133] Rana Ashkar, Michael J.A. Hore, Xingchen Ye, Bharath Natarajan, Nicholas J. Greybush, Thomas Lam, Cherie R. Kagan, and Christopher B. Murray. Rapid Large-Scale Assembly and Pattern Transfer of One-Dimensional Gold Nanorod Superstructures. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 9(30) :25513–25521, 2017.
- [134] Christoph Hanske, Eric H. Hill, David Vila-Liarte, Guillermo González-Rubio, Cristiano Matricardi, Agustín Mihi, and Luis M. Liz-Marzán. Solvent-Assisted Self-Assembly of Gold Nanorods into Hierarchically Organized Plasmonic Mesostructures. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 11(12) :11763–11771, 2019.
- [135] Ye Yu, Charlene Ng, Tobias A.F. König, and Andreas Fery. Tackling the Scalability Challenge in Plasmonics by Wrinkle-Assisted Colloidal Self-Assembly. *Langmuir*, 35(26) :8629–8645, 2019.
- [136] Alexandra Schweikart, Andrea Fortini, Alexander Wittermann, Matthias Schmidt, and Andreas Fery. Nanoparticle assembly by confinement in wrinkles : experiment and simulations. *Soft Matter*, 23(6) :5860–5863, 2010.
- [137] Chaoyun Luo, Chanchan Xu, Le Lv, Hai Li, Xiaoxi Huang, and Wei Liu. Review of recent advances in inorganic photoresists. *RSC Advances*, 10(14) :8385–8395, 2020.
- [138] Fabrice Stehlin, Yannick Bourgin, Arnaud Spangenberg, Yves Jourlin, Olivier Parriaux, Stéphanie Reynaud, Fernand Wieder, and Olivier Soppera. Direct nanopatterning of 100 nm metal oxide periodic structures by Deep-UV immersion lithography. *Optics Letters*, 37(22) :4651–4653, 2012.
- [139] Waqqar Ahmed, Christian Glass, E. Stefan Kooij, and Jan M. Van Ruitenbeek. Tuning the oriented deposition of gold nanorods on patterned substrates. *Nanotechnology*, 25(3) :035301, 2014.
- [140] Benjamin Leuschel, Agnieszka Gwiazda, Wajdi Heni, Frédéric Diot, Shang Yu Yu, Clémentine Bidaud, Laurent Vonna, Arnaud Ponche, Hamidou Haidara, and Olivier Soppera. Deep-UV photoinduced chemical patterning at the micro- and nanoscale for directed self-assembly. *Scientific Reports*, 8(1) :1–15, 2018.
- [141] Xiao M. Yang, Richard D. Peters, Tae K. Kim, and Paul F. Nealey. Patterning of self-assembled monolayers with lateral dimensions of 0.15 μm using advanced lithography. *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures*, 17(6) :3203, 1999.
- [142] Xiao M. Yang, Richard D. Peters, Paul F. Nealey, Harun H. Solak, and Franco Cerrina. Guided self-assembly of symmetric diblock copolymer films on chemically nanopatterned substrates. *Macromolecules*, 33(26) :9575–9582, 2000.

- [143] Hiroyuki Sugimura, Kazuya Ushiyama, Atsushi Hozumi, and Osamu Takai. Micropatterning of alkyl- and fluoroalkylsilane self-assembled monolayers using vacuum ultraviolet light. *Langmuir*, 16(3) :885–888, 2000.
- [144] O. Schmidt, M. Bauer, C. Wiemann, R. Porath, M. Scharfe, O. Andreyev, G. Schönhense, and M. Aeschlimann. Time-resolved two photon photoemission electron microscopy. *Applied Physics B : Lasers and Optics*, 74(3) :223–227, 2002.
- [145] Atsushi Kubo, Ken Onda, Hrvoje Petek, Zhijun Sun, Yun S. Jung, and Hong Koo Kim. Femtosecond imaging of surface plasmon dynamics in a nanostructured silver film. *Nano Letters*, 5(6) :1123–1127, 2005.
- [146] Tian Ming, Lei Zhao, Zhi Yang, Huanjun Chen, Lingdong Sun, Jianfang Wang, and Chunhua Yan. Strong polarization dependence of plasmon-enhanced fluorescence on single gold nanorods. *Nano Letters*, 9(11) :3896–3903, 2009.
- [147] A. Mikkelsen, J. Schwenke, T. Fordell, G. Luo, K. Klünder, E. Hilner, N. Anttu, A. A. Zakharov, E. Lundgren, J. Mauritsson, J. N. Andersen, H. Q. Xu, and A. L’Huillier. Photoemission electron microscopy using extreme ultraviolet attosecond pulse trains. *Review of Scientific Instruments*, 80(12) :1–8, 2009.
- [148] Quan Sun, Kosei Ueno, Han Yu, Atsushi Kubo, Yasutaka Matsuo, and Hiroaki Misawa. Direct imaging of the near field and dynamics of surface plasmon resonance on gold nanostructures using photoemission electron microscopy. *Light : Science and Applications*, 2(DECEMBER) :1–8, 2013.
- [149] Chawki Awada, Traian Popescu, Ludovic Douillard, Fabrice Charra, Antoine Perron, Hélène Yockell-Lelièvre, Anne Laure Baudrion, Pierre Michel Adam, and Renaud Bachelot. Selective excitation of plasmon resonances of single Au triangles by polarization-dependent light excitation. *Journal of Physical Chemistry C*, 116(27) :14591–14598, 2012.
- [150] Sarra Mitiche, Sylvie Marguet, Fabrice Charra, and Ludovic Douillard. Near-Field Localization of Single Au Cubes : A Group Theory Description. *Journal of Physical Chemistry C*, 121(8) :4517–4523, 2017.
- [151] Calin Hrelescu, Tapan K. Sau, Andrey L. Rogach, Frank Jäckel, Guillaume Laurent, Ludovic Douillard, and Fabrice Charra. Selective excitation of individual plasmonic hotspots at the tips of single gold nanostars. *Nano Letters*, 11(2) :402–407, 2011.
- [152] Nir Zohar, Lev Chuntonov, and Gilad Haran. The simplest plasmonic molecules : Metal nanoparticle dimers and trimers. *Journal of Photochemistry and Photobiology C : Photochemistry Reviews*, 21 :26–39, 2014.
- [153] Miao Hsuan Chien, Li Wei Nien, Bo Kai Chao, Jia Han Li, and Chun Hway Hsueh. Effects of the rotation angle on surface plasmon coupling of nanoprisms. *Nanoscale*, 8(6) :3660–3670, 2016.
- [154] Man Nung Su, Quan Sun, Kosei Ueno, Wei Shun Chang, Hiroaki Misawa, and Stephan Link. Optical Characterization of Gold Nanoblock Dimers : From Capacitive Coupling to Charge Transfer Plasmons and Rod Modes. *Journal of Physical Chemistry C*, 122(31) :18005–18011, 2018.
- [155] Jinsheng Liu, Caixia Kan, Yuling Li, Haiying Xu, Yuan Ni, and Daning Shi. Plasmonic Properties of the End-to-End and Side-by-Side Assembled Au Nanorods. *Plasmonics*, 10(1) :117–124, 2015.
- [156] Alison M Funston, Carolina Novo, Tim J Davis, and Paul Mulvaney. Plasmon Coupling of Gold Nanorods at Short Distances and in Different Geometries. *Nano Letters*, 9(4) :1651–1658, 2009.
- [157] Kyle D. Osberg, Nadine Harris, Tuncay Ozel, Jessie C. Ku, George C. Schatz, and Chad A. Mirkin. Systematic study of antibonding modes in gold nanorod dimers and trimers. *Nano Letters*, 14(12) :6949–6954, 2014.
- [158] Liane S Slaughter, Yanpeng Wu, Britain A. Willingham, Peter Nordlander, and Stephan Link. Effects of symmetry breaking and conductive contact on the plasmon coupling in gold nanorod dimers. *ACS Nano*, 4(8) :4657–4666, 2010.

- [159] Lei Shao, Kat Choi Woo, Huanjun Chen, Zhao Jin, Jianfang Wang, and Hai Qing Lin. Angle-and energy-resolved plasmon coupling in gold nanorod dimers. *ACS Nano*, 4(6) :3053–3062, 2010.
- [160] Yiqin Chen, Yueqiang Hu, Jingyi Zhao, Yunsheng Deng, Zhaolong Wang, Xing Cheng, Dangyuan Lei, Yongbo Deng, and Huigao Duan. Topology Optimization-Based Inverse Design of Plasmonic Nanodimer with Maximum Near-Field Enhancement. *Advanced Functional Materials*, 30(23) :1–8, 2020.
- [161] W. Ding, R. Bachelot, R. Espiau de Lamaestre, D. Macias, A.-L. Baudrion, and P. Royer. Understanding near/far-field engineering of optical dimer antennas through geometry modification. *Optics Express*, 17(23) :21228, 2009.
- [162] Achim Gelessus, Walter Thiel, and Wolfgang Weber. Multipoles and symmetry. *Journal of Chemical Education*, 73(6) :505–508, 1995.
- [163] Titus Sandu. Near-field and extinction spectra of rod-shaped nanoantenna dimers. *Proceedings of the Romanian Academy Series A*, 15(4) :338–345, 2014.
- [164] Monalisa Garai, Nengyue Gao, and Qing Hua Xu. Single-Particle Spectroscopic Studies on Two-Photon Photoluminescence of Coupled Au Nanorod Dimers. *Journal of Physical Chemistry C*, 122(40) :23102–23110, 2018.
- [165] Nicholas Stokes, Michael B Cortie, Timothy J Davis, and Andrew M. McDonagh. Plasmon Resonances in V-Shaped Gold Nanostructures. *Plasmonics*, 7(2) :235–243, 2012.
- [166] Fahri Alkan and Christine M. Aikens. Understanding the Effect of Symmetry Breaking on Plasmon Coupling from TDDFT. *Journal of Physical Chemistry C*, 125(22) :12198–12206, 2021.
- [167] Jian Wu, Xuxing Lu, Qiannan Zhu, Junwei Zhao, Qishun Shen, Li Zhan, and Weihai Ni. Angle-resolved plasmonic properties of single gold nanorod dimers. *Nano-Micro Letters*, 6(4) :372–380, 2014.
- [168] R. Gans. Über die Form ultramikroskopischer Goldteilchen. *Annalen der Physik*, 342 :881–900, 1912.
- [169] Ernst Fischer. The calculation of photostationary states in systems A - B when only A is known, 1967.
- [170] Kenji Matsuda, Yoshihiro Shinkai, Tadatsugu Yamaguchi, Kazuko Nomiyama, Munetoshi Isayama, and Masahiro Irie. Very High Cyclization Quantum Yields of Diarylethene Having Two N-Methylpyridinium Ions. *Chemistry Letters*, 32(12) :1178–1179, 2003.
- [171] Koji Yumoto, Masahiro Irie, and Kenji Matsuda. Control of the photoreactivity of diarylethene derivatives by quaternarization of the pyridylethynyl group. *Organic Letters*, 10(10) :2051–2054, 2008.
- [172] Masahiro Irie, Kazuyuki Sakemura, Masakazu Okinaka, and Kingo Uchida. Photochromism of Dithienylethenes with Electron-Donating Substituents. *Journal of Organic Chemistry*, 60(25) :8305–8309, 1995.
- [173] Olivier Galangau, Takuyama Nakashima, François Maurel, and Tsuyoshi Kawai. Substituent effects on the photochromic properties of benzothiophene-based derivatives. *Chemistry - A European Journal*, 21(23) :8471–8482, 2015.
- [174] Shinichiro Nakamura, Takao Kobayashi, Atsushi Takata, Kingo Uchida, Yukako Asano, Akinori Murakami, Alexander Goldberg, Dominique Guillaumont, Satoshi Yokojima, Seiya Kobatake, and Masahiro Irie. Quantum yields and potential energy surfaces : A theoretical study. *Journal of Physical Organic Chemistry*, 20(11) :821–829, 2007.
- [175] Takaki Sumi, Yuta Takagi, Akira Yagi, Masakazu Morimoto, and Masahiro Irie. Photoirradiation wavelength dependence of cycloreversion quantum yields of diarylethenes. *Chemical Communications*, 50(31) :3928–3930, 2014.

- [176] Yu Takano and K. N. Houk. Benchmarking the conductor-like polarizable continuum model (CPCM) for aqueous solvation free energies of neutral and ionic organic molecules. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 1(1) :70–77, 2005.
- [177] A. Klamt, C. Moya, and J. Palomar. A Comprehensive Comparison of the IEFPCM and SS(V)PE Continuum Solvation Methods with the COSMO Approach. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 11(9) :4220–4225, 2015.
- [178] Shinichiro Nakamura and Masahiro Irie. Thermally Irreversible Photochromic Systems. A Theoretical Study. *Journal of Organic Chemistry*, 53(26) :6136–6138, 1988.
- [179] Ayako Tokunaga, Lucas Martinez Uriarte, Katsuya Mutoh, Eduard Fron, Johan Hofkens, Michel Sliwa, and Jiro Abe. Photochromic Reaction by Red Light via Triplet Fusion Upconversion. *Journal of the American Chemical Society*, 141(44) :17744–17753, 2019.
- [180] Margot Jacquet, Lucas M. Uriarte, Frédéric Lafalet, Martial Boggio-Pasqua, Michel Sliwa, Frédérique Loiseau, Eric Saint-Aman, Saioa Cobo, and Guy Royal. All Visible Light Switch Based on the Dimethyldihydropyrene Photochromic Core. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 11(7) :2682–2688, 2020.
- [181] Yukako Asano, Akinori Murakami, Takao Kobayashi, Alexander Goldberg, Dominique Guillamont, Satoshi Yabushita, Masahiro Irie, and Shinichiro Nakamura. Theoretical study on the photochromic cycloreversion reactions of dithienylethenes ; on the role of the conical intersections. *Journal of the American Chemical Society*, 126(38) :12112–12120, 2004.
- [182] M. Faraday. *Philosophical Transactions*. 1857.
- [183] Yu Ying Yu, Ser Sing Chang, Chien Liang Lee, and C. R. Chris Wang. Gold nanorods : electrochemical synthesis and optical properties. *Journal of Physical Chemistry B*, 101(34) :6661–6664, 1997.
- [184] Nikhil R. Jana, Latha Gearheart, and Catherine J. Murphy. Wet chemical synthesis of high aspect ratio cylindrical gold nanorods. *Journal of Physical Chemistry B*, 105(19) :4065–4067, 2001.
- [185] N. R. Jana, L. Gearheart, and C. J. Murphy. Seed-mediated growth approach for shape-controlled synthesis of spheroidal and rod-like gold nanoparticles using a surfactant template. *Advanced Materials*, 13(18) :1389–1393, 2001.
- [186] Babak Nikoobakht and Mostafa A. El-Sayed. Preparation and growth mechanism of gold nanorods (NRs) using seed-mediated growth method. *Chemistry of Materials*, 15(10) :1957–1962, 2003.
- [187] Leonardo Scarabelli, Marek Grzelczak, and Luis M. Liz-Marzán. Tuning gold nanorod synthesis through prereduction with salicylic acid. *Chemistry of Materials*, 25(21) :4232–4238, 2013.
- [188] Gleb B. Sukhorukov, Edwin Donath, Heinz Lichtenfeld, Eberhard Knippel, Monika Knippel, Axel Budde, and Helmuth Möhwald. Layer-by-layer self assembly of polyelectrolytes on colloidal particles. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 137(1-3) :253–266, 1998.
- [189] A. V. Delgado, F. González-Caballero, R. J. Hunter, L. K. Koopal, and J. Lyklema. Measurement and interpretation of electrokinetic phenomena : (IUPAC technical report). *Pure and Applied Chemistry*, 77(10) :1753–1805, 2005.
- [190] Aneta Sikora, Dorota Bartczak, Daniel Geißler, Vikram Kestens, Gert Roebben, Yannic Ramaye, Zoltan Varga, Marcell Palmai, Alexander G. Shard, Heidi Goenaga-Infante, and Caterina Minelli. A systematic comparison of different techniques to determine the zeta potential of silica nanoparticles in biological medium. *Analytical Methods*, 7(23) :9835–9843, 2015.
- [191] Justin Casas, Meenakshi Venkataramasubramani, Yanyan Wang, and Liang Tang. Replacement of cetyltrimethylammoniumbromide bilayer on gold nanorod by alkanethiol crosslinker for enhanced plasmon resonance sensitivity. *Biosensors and Bioelectronics*, 49 :525–530, 2013.
- [192] Xiaoli Wang, Yannick Guillet, Periasamy R. Selvakannan, Hynd Remita, and Bruno Palpant. Broadband spectral signature of the ultrafast transient optical response of gold nanorods. *Journal of Physical Chemistry C*, 119(13) :7416–7427, 2015.

- [193] Margherita Zavelani-Rossi, Dario Polli, Serguei Kochtcheev, Anne Laure Baudrion, Jérémie Béal, Vikas Kumar, Egle Molotokaite, Marco Marangoni, Stefano Longhi, Giulio Cerullo, Pierre Michel Adam, and Giuseppe Della Valle. Transient optical response of a single gold nanoantenna : The role of plasmon detuning. *ACS Photonics*, 2(4) :521–529, 2015.
- [194] Aurélie Perrier, François Maurel, and Jean Aubard. Theoretical study of the electronic and optical properties of photochromic dithienylethene derivatives connected to small gold clusters. *Journal of Physical Chemistry A*, 111(39) :9688–9698, 2007.
- [195] Aurélie Perrier, Stéphane Tesson, Denis Jacquemin, and François Maurel. On the photochromic properties of dithienylethenes grafted on gold clusters. *Computational and Theoretical Chemistry*, 990 :167–176, 2012.
- [196] Arnaud Fihey, Benedikt Kloss, Aurélie Perrier, and François Maurel. Density functional theory study of the conformation and optical properties of hybrid Aun-dithienylethene systems ($n = 3, 19, 25$). *Journal of Physical Chemistry A*, 118(26) :4695–4706, 2014.
- [197] Jaysen Nelayah, Mathieu Kociak, Odile Stéphan, F. Javier García De Abajo, Marcel Tencé, Luc Henrard, Dario Taverna, Isabel Pastoriza-Santos, Luis M. Liz-Marzán, and Christian Colliex. Mapping surface plasmons on a single metallic nanoparticle. *Nature Physics*, 3(5) :348–353, 2007.
- [198] D. Rossouw, M. Couillard, J. Vickery, E. Kumacheva, and G. A. Botton. Multipolar plasmonic resonances in silver nanowire antennas imaged with a subnanometer electron probe. *Nano Letters*, 11(4) :1499–1504, 2011.
- [199] Mark W Knight, Lifei Liu, Yumin Wang, Lisa Brown, Shaunak Mukherjee, Nicholas S King, Henry O Everitt, Peter Nordlander, and Naomi J Halas. Aluminum Plasmonic Nanoantennas. *Nano Letters*, 12 :6000–6004, 2012.
- [200] Toon Coenen, Benjamin J.M. Brenny, Ernst Jan Vesseur, and Albert Polman. Cathodoluminescence microscopy : Optical imaging and spectroscopy with deep-subwavelength resolution. *MRS Bulletin*, 40(4) :359–365, 2015.
- [201] Aycan Yurtsever and Ahmed H. Zewail. Direct visualization of near-fields in nanoplasmonics and nanophotonics. *Nano Letters*, 12(6) :3334–3338, 2012.
- [202] L. Piazza, T. T.A. Lummen, E. Quiñonez, Y. Murooka, B. W. Reed, B. Barwick, and F. Carbone. Simultaneous observation of the quantization and the interference pattern of a plasmonic near-field. *Nature Communications*, 6, 2015.
- [203] M. Cinchetti, A. Gloskovskii, S. A. Nepjiko, G. Schönhense, H. Rochholz, and M. Kreiter. Photoemission electron microscopy as a tool for the investigation of optical near fields. *Physical Review Letters*, 95(4) :1–4, 2005.
- [204] Martin Aeschlimann, Michael Bauer, Daniela Bayer, Tobias Brixner, F. Javier García De Abajo, Walter Pfeiffer, Martin Rohmer, Christian Spindler, and Felix Steeb. Adaptive subwavelength control of nano-optical fields. *Nature*, 446(7133) :301–304, 2007.
- [205] Liviu I. Chelaru and Frank J. Meyer zu Heringdorf. In situ monitoring of surface plasmons in single-crystalline Ag-nanowires. *Surface Science*, 601(18) :4541–4545, 2007.
- [206] L. Douillard, F. Charra, C. Fiorini, P. M. Adam, R. Bachelot, S. Kostcheev, G. Lerondel, M. Lamy De La Chapelle, and P. Royer. Optical properties of metal nanoparticles as probed by photoemission electron microscopy. *Journal of Applied Physics*, 101(8) :083518, 2007.
- [207] Jacob B Khurgin. Hot carriers generated by plasmons : where they are born, where they are going and how they die. page FTh1C.1, 2019.
- [208] Vincent L.Y. Loke, M. Pinar Mengüç, and Timo A. Nieminen. Discrete-dipole approximation with surface interaction : Computational toolbox for MATLAB. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 112(11) :1711–1725, 2011.
- [209] Ulrich Hohenester and Andreas Trügler. MNPBEM - A Matlab toolbox for the simulation of plasmonic nanoparticles. *Computer Physics Communications*, 183(2) :370–381, 2012.

- [210] P. B. Johnson and R. W. Christy. Optical Constant of the Nobel Metals. *Physica L Re View B*, 6(12) :4370–4379, 1972.
- [211] C. Awada, G. Barbillon, F. Charra, L. Douillard, and J. J. Greffet. Experimental study of hot spots in gold/glass nanocomposite films by photoemission electron microscopy. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 85(4), 2012.
- [212] Simone Panaro, Adnan Nazir, Carlo Liberale, Gobind Das, Hai Wang, Francesco De Angelis, Remo Proietti Zaccaria, Enzo Di Fabrizio, and Andrea Toma. Dark to Bright Mode Conversion on Dipolar Nanoantennas : A Symmetry-Breaking Approach. *ACS Photonics*, 1(4) :310–314, 2014.
- [213] K. H. Su, Q. H. Wei, X. Zhang, J. J. Mock, D. R. Smith, and S. Schultz. Interparticle coupling effects on plasmon resonances of nanogold particles. *Nano Letters*, 3(8) :1087–1090, 2003.
- [214] Prashant K Jain, Wenyu Huang, and Mostafa A El-sayed. On the Universal Scaling Behavior of the Distance Decay of Plasmon Coupling in Metal Nanoparticle Pairs : A Plasmon Ruler Equation. *Nano Letters*, 7(7) :2080–2088, 2007.
- [215] Cheng Ping Huang, Xiao Gang Yin, Ling Bao Kong, and Yong Yuan Zhu. Interactions of nanorod particles in the strong coupling regime. *Journal of Physical Chemistry C*, 114(49) :21123–21131, 2010.
- [216] Mohamed A Basyooni, Ashour M Ahmed, and Mohamed Shaban. Plasmonic hybridization between two metallic nanorods. *Optik*, 172(May) :1069–1078, 2018.
- [217] Hadiya Mecheri Abdulla, Reshmi Thomas, and Rotti Srinivasamurthy Swathi. Overwhelming Analogies between Plasmon Hybridization Theory and Molecular Orbital Theory Revealed : The Story of Plasmonic Heterodimers. *Journal of Physical Chemistry C*, 122(13) :7382–7388, 2018.
- [218] Pablo Alonso-Gonzalez, Pablo Albella, Federico Golmar, Libe Arzuviaga, Félix Casanova, Luis E. Hueso, Javier Aizpurua, and Rainer Hillenbrand. Visualizing the near-field coupling and interference of bonding and anti-bonding modes in infrared dimer nanoantennas. *Optics Express*, 21(1) :1270–1280, 2013.
- [219] Sergei V Zhukovsky, Christian Kremers, and Dmitry N Chigrin. Plasmonic rod dimers as elementary planar chiral meta-atoms. In *Optics Letters*, volume 36, pages 2278–2280, 2010.
- [220] Wei Ma, Hua Kuang, Libing Wang, Liguang Xu, Wei Shun Chang, Huanan Zhang, Maozhong Sun, Yinyue Zhu, Yuan Zhao, Liqiang Liu, Chuanlai Xu, Stephan Link, and Nicholas A. Kotov. Chiral plasmonics of self-Assembled nanorod dimers. *Scientific Reports*, 3 :1–6, 2013.
- [221] Nicholas J Greybush, Victor Pacheco-Penã, Nader Engheta, Christopher B Murray, and Cherie R Kagan. Plasmonic Optical and Chiroptical Response of Self-Assembled Au Nanorod Equilateral Trimers. *ACS Nano*, 13(2) :1617–1624, 2019.
- [222] Kat Choi Woo, Lei Shao, Huanjun Chen, Yao Liang, Jianfang Wang, and Hai Qing Lin. Universal scaling and fano resonance in the plasmon coupling between gold nanorods. *ACS Nano*, 5(7) :5976–5986, 2011.
- [223] Andrea Lovera, Benjamin Gallinet, Peter Nordlander, and Olivier J.F. Martin. Mechanisms of Fano Resonances in Coupled Plasmonic Systems. *ACS Nano*, 7(5) :4527–4536, 2013.
- [224] Zhong Jian Yang, Zhong Hua Hao, Hai Qing Lin, and Qu Quan Wang. Plasmonic Fano resonances in metallic nanorod complexes. *Nanoscale*, 6(10) :4985–4997, 2014.
- [225] Kevin C Smith, Agust Olafsson, Xuan Hu, Steven C Quillin, Juan Carlos Idrobo, Robyn Collette, Philip D Rack, Jon P Camden, and David J Masiello. Direct observation of infrared plasmonic fano antiresonances by a nanoscale electron probe. *Physical Review Letters*, 123(17) :1–11, 2019.
- [226] Hermann Rau. Photochemical quantum yields in the A (hv) - B (hv,delta) system when only the spectrum of A is known. *Journal of Physical Chemistry*, 94(17) :6523–6524, 1990.

Titre : Étude spectroscopique de matériaux hybrides photo-commutables et caractérisation d'auto-assemblages à propriétés exaltées de nanobâtonnets d'or par microscopie électronique

Mots clés : Photochromisme, plasmon de surface, matériau hybride, lithographie d'UV profond, spectroscopie, microscopie électronique

Résumé : Le développement de systèmes hybrides combinant nanoparticules métalliques et molécules organiques est d'un intérêt majeur car ils présentent des propriétés optiques inédites grâce à la synergie entre ces composantes. De nombreux domaines peuvent en profiter : imagerie, électronique, revêtements et détection dans des systèmes biologiques. Les enjeux actuels de tels systèmes portent sur la compréhension des propriétés à l'échelle nanométrique et leur transposition à l'échelle macroscopique. Les travaux réalisés au cours de cette thèse reposent sur l'utilisation de nanobâtonnets d'or et de molécules photochromes, plus précisément de diaryléthènes. Les nanobâtonnets d'or possèdent un pouvoir d'exaltation unique (plasmon de surface) tandis que les diaryléthènes ont un rôle d'interrupteur moléculaire réversible piloté par la lumière (photo-conversion entre deux formes de propriétés optiques différentes). Nous avons conçu et étudié en solution des matériaux hybrides réversibles photo-commutables combinant un nanobâtonnet d'or et de multiples molécules de diaryléthènes, greffés à la surface grâce à un procédé reposant sur des interactions électrostatiques. Les molécules utilisées sont char-

gées et ont été caractérisées par spectroscopies stationnaire et résolue en temps, et modélisées par calculs TD-DFT. Les propriétés de la nanoparticule (positionnement de la bande plasmon) et de la molécule (dynamique de la photo-conversion) sont impactées par leurs interactions réciproques au sein du matériau hybride. Pour transposer ces propriétés à l'échelle macroscopique, nous avons développé une nouvelle méthode reposant sur l'utilisation de la lithographie par rayonnement ultraviolet profond et une fonctionnalisation spécifique des particules. Ceci nous permet de réaliser des assemblages organisés étendus de nanobâtonnets d'or présentant de forts couplages. Ces derniers sont étudiés par microscopie à photo-émission d'électrons pour acquérir une cartographie du champ proche et caractériser les couplages plasmoniques (position et intensité). De tels systèmes autonomes sont très prometteurs car modulables et pilotables grâce à un stimulus écoresponsable : la lumière. La maîtrise du passage de l'échelle nanométrique à macroscopique avec des propriétés spécifiques ouvre une nouvelle voie dans l'optoélectronique moléculaire, l'imagerie médicale et les matériaux adaptatifs autonomes.

Title : Spectroscopic study of photo-switchable hybrid materials and characterization of self-assembled gold nanorods with enhanced properties by electronic microscopy

Keywords : Photochromism, surface plasmon, hybrid material, deep-UV lithography, spectroscopy, electronic microscopy

Abstract : New hybrid systems involving metallic nanoparticles and organic molecules are a prime matter of interest because of their new properties coming from the synergy between the hybrid building blocks. Many fields can take advantage of them : imaging, electronics, coating detection in biological systems. The key points of such devices are understanding the properties at the nanometric scale and upscaling them to the macroscopic scale. This PhD work rely on the use of gold nanorods and photochromic compounds, more precisely diarylethenes. Gold nanorods exhibit unique enhancement ability thanks to surface plasmon, while diarylethenes are reversible molecular photo-switches (photo-conversion between two isomers having different optical properties). We developed and studied in solution hybrid reversible photo-switchable materials combining a gold nanorod and several molecules of diarylethenes, grafted to the surface thanks to a process based on electrostatic interactions. The molecules we use are charged and

we characterized them by steady-state and time-resolved spectroscopies, supported by TD-DFT calculations. Both nanoparticles' (plasmon resonance) and molecules' (photo-conversion dynamics) properties change as a result of their mutual interactions inside the hybrid material. In order to transpose these properties to the macroscopic scale, we developed a new method combining deep-UV lithography and specific nanoparticle functionalization. Hence we got large-scale organized gold nanorods self-assemblies showing huge plasmonic coupling and studied them by photo-emission electron microscopy to characterize their local field and the plasmonic couplings (position and intensity). Such autonomous devices are very promising because triggered by light, one of the most eco-responsible stimulus. Mastering the upscaling of specific properties from nanoscopic to macroscopic scale opens new ways in molecular opto-electronics, medical imaging and adaptative autonomous materials.