



**HAL**  
open science

# Nanoarchitectures magnétiques photostructurables

Florent Rodriguez

► **To cite this version:**

Florent Rodriguez. Nanoarchitectures magnétiques photostructurables. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Nantes Université, 2022. Français. NNT : 2022NANU4057 . tel-04046971

**HAL Id: tel-04046971**

**<https://theses.hal.science/tel-04046971v1>**

Submitted on 27 Mar 2023

**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.

# THESE DE DOCTORAT DE

NANTES UNIVERSITE

ECOLE DOCTORALE N° 596  
*Matière, Molécules, Matériaux*  
Spécialité : Sciences des matériaux

Par

**Florent RODRIGUEZ**

## **Nanoarchitectures magnétiques photostructurables**

Thèse présentée et soutenue à Nantes, le 24 novembre 2022  
Unités de recherche : CEISAM – UMR CNRS 6230 et IMN – UMR CNRS 6502

### **Rapporteurs avant soutenance :**

Céline FIORINI-DEBUISSCHERT - Directrice de recherche, CEA Saclay  
Jérôme FRESNAIS - Chargé de recherche CNRS, Sorbonne Université

### **Composition du Jury :**

Présidente : Anne BLEUZEN - Professeure des Universités, Université Paris-Saclay

Examineurs : Nicolas DELPOUVE - Maître de conférences, Normandie Université  
Anne BLEUZEN - Professeure des Universités, Université Paris-Saclay

Directeur de thèse : Eléna ISHOW - Professeure des Universités, Nantes Université  
Co-directeur de thèse : Jean-Luc DUVAİL - Professeur des Universités, Nantes Université

### **Invités :**

Éric RIVIÈRE - Ingénieur de Recherche, Université Paris-Saclay  
Marie-Christine SAINTE CATHERINE - Responsable scientifique & innovation, AID Paris



## Remerciements

Ces travaux ont pu être menés au sein des laboratoires Chimie et Interdisciplinarité : Synthèse, Analyse, Modélisation (CEISAM – UMR CNRS 6230) et de l'Institut des Matériaux Jean-Rouxel de Nantes (IMN – UMR CNRS 6502) de Nantes Université. Je tiens tout d'abord à remercier le Professeur Jean-Michel Bouler, directeur du CEISAM, et le Dr. Florent Boucher, directeur de l'IMN, pour m'avoir accueilli dans leur laboratoire respectif durant ces 3 années ainsi que les responsables des équipes IMF (Ingénierie des Matériaux Fonctionnels) et PMN (Physique des Matériaux et Nanostructures), à savoir le Dr. Bruno Bujoli et le Dr. Laurent Cario.

Je tiens ensuite à exprimer ma reconnaissance envers mes directeurs de thèse, les professeurs Eléna Ishow et Jean-Luc Duvail. Merci de m'avoir accompagné durant ces trois années, de vous être montrés disponible, à l'écoute et de m'avoir prodigué de nombreux conseils et enseignements qui m'ont fait gagner en maturité. Je vous remercie également de m'avoir offert l'opportunité de participer à un grand nombre de conférences tout au long de ma thèse. Merci à tous les deux pour votre bonne humeur, votre enthousiasme et je vous souhaite le meilleur au niveau personnel et professionnel dans tout ce que vous entreprendrez.

Je remercie les membres du jury d'avoir accepté de lire ce manuscrit et de juger mes travaux, à savoir les deux rapporteurs de thèse, la Dr. Céline Fiorini-Debuisschert et le Dr. Jérôme Fresnais, ainsi que les examinateurs, la Pr. Anne Bleuzen et le Dr. Nicolas Delpouve. Merci également aux membres invités, le Dr. Éric Rivière et la Dr. Marie-Christine Sainte Catherine.

Je tiens à remercier tous les collaborateurs avec qui nous avons eu l'occasion de travailler durant ces 3 ans et qui se sont toujours montrés très enthousiastes concernant nos expériences, à savoir la Pr. Sophie Laurent de l'université de Mons en Belgique qui m'a accueilli dans son équipe après seulement un mois de thèse pour la synthèse de nanoparticules magnétiques, ainsi que le doctorant Thomas Vangijzegem. Merci au Pr. Olivier Fruchart de l'Institut Néel de Grenoble de m'avoir accueilli pour effectuer des mesures MFM (Microscopie à Force Magnétique), au Dr. Nicolas Delpouve de l'université de Rouen pour les mesures DSC (Differential Scanning Calorimetry, Calorimétrie différentielle à balayage en français), au Pr. François Lagugné-Labarthe de Western University au Canada pour des mesures de Génération de Second Harmonique (SHG) ainsi qu'au Dr. Joachim Jelken pour les mesures nanomécaniques par Microscopie à Force Atomique (AFM). Un très grand merci aux Dr. Éric Rivière et Dr. Yu Pei de l'Université Paris-Saclay pour les mesures de magnétométrie SQUID. Enfin, je tiens à remercier la Dr. Adèle Laurent du laboratoire CEISAM pour les calculs théoriques, le Dr. Bertrand Garnier de Polytech Nantes pour les mesures thermiques et Carole La du Laboratoire de Planétologie et Géologie de Nantes (LPGN) pour les dosages par spectrométrie ICP (Plasma à Couplage Inductif).

Merci à tous les membres des laboratoires CEISAM et IMN avec qui j'ai eu l'occasion de travailler, pour leur aide et leur disponibilité, à savoir le Dr. Virginie Silvestre pour les caractérisations RMN, Julie Hémez pour les analyses par spectrométrie de masse, François-Xavier Lefèvre pour la formation à l'AFM. Un très grand merci à Nicolas Stéphant, Nicolas Gautier et au Dr. Eric Gautron du Centre de Micro-Caractérisation (CMC) pour les caractérisations par microscopie électronique. Merci au Pr. Christophe Payen pour les mesures de magnéto-métrie effectuées à l'IMN, ainsi qu'aux Pr. Bernard Humbert et Dr. Jean-Yves Mevellec pour les analyses par spectroscopie Raman. Enfin, je tiens à remercier Karine Gautier et Nathalie Glinel-Resson pour leur disponibilité et leur efficacité pour la gestion de mon quotidien administratif. J'étends mes remerciements à tous les autres membres du CEISAM et de l'IMN.

Un grand merci à tous les étudiants du laboratoire avec qui j'ai eu l'occasion de discuter durant ces 3 ans, à commencer par les stagiaires de l'équipe : Elodie, Etienne, Clara, Lois et Alexis qui ont rendu les journées meilleures grâce à leur bonne humeur permanente. Merci également aux doctorants de l'équipe IMF : Maxence, Mildrède, Marina, Vincent, Thibaut, Baptiste, Hichem, Charlotte, Federica et Léa.

Merci également aux personnes que j'ai eu l'occasion de rencontrer à l'école résidentielle en nanosciences et nanotechnologies à Erquy, en particulier Matthias, Nicolas, Louise et Marion, qui m'ont fait passer un séjour inoubliable.

Je remercie mes amis de longue date Alexandre, Vincent, Elias, Lucille, Antonin, Hannah, Camille, Léna, Anne, Clément, Victor, Mazarine et William pour leur soutien permanent ainsi que mes amis du groupe chimistes P7 avec qui j'ai toujours passé d'excellents moments, les deux Cécile, Matthieu, Laure, Wendy, Julian, Justin, Gildwen et Théo.

Un merci tout particulier à celle qui a toujours su trouver les mots justes et qui m'a apporté beaucoup de bonheur au cours de cette dernière année de thèse, merci à toi Juliette.

Mes derniers remerciements vont évidemment à ma famille, plus particulièrement à mon père, à Guillaume et à ma sœur, qui m'ont toujours soutenu, encouragé et accompagné malgré la distance, merci infiniment. Une très grosse pensée pour ma mère qui aurait été fière de moi.

## Liste des abréviations

**AFM** : Atomic Force Microscopy (Microscopie à Force Atomique)

**CVD** : Chemical Vapor Deposition (Dépôt chimique en phase vapeur)

**DCM** : Dichlorométhane

**DIPC** : N,N'-diisopropylcarbodiimide

**DLS** : Dynamic Light Scattering (Diffusion dynamique de la lumière)

**DMF** : Diméthylformamide

**DPTS** : 4-*p*-toluènesulfonique de 4-(diméthylamino)pyridinium

**DRX** : Diffraction des rayons X

**DSC** : Differential Scanning Calorimetry (Calorimétrie différentielle à balayage)

**EDG** : Electron donating group (Groupe donneur d'électron)

**EDS** : Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy (Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie)

**EELS** : Electron Energy Loss Spectroscopy (Spectroscopie de perte d'énergie des électrons)

**EWG** : Electron-withdrawing group (groupe accepteur d'électron)

**FFT** : Fast Fourier Transform (Transformée de Fourier rapide)

**FIB** : Focused Ions Beam (Faisceau d'ions focalisés)

**HABI** : Hexaarylbisimidazole

**HRMS** : High-Resolution Mass Spectrometry (Spectrométrie de masse haute résolution)

**ICP- AES** : Spectroscopie d'Emission Atomique – Plasma à Couplage Inductif

**IRTF** : Infrarouge à Transformée de Fourier

**LRMS** : Low Resolution Mass Spectrometry (Spectrométrie de masse basse résolution)

**MEB** : Microscopie Electronique à Balayage

**MET** : Microscopie Electronique à Transmission

**MFM** : Microscopie à Force Magnétique

**NBS** : N-Bromosuccinimide

**NMR** : Nuclear Magnetic Resonance (Resonance magnétique nucléaire)

**NP** : Nanoparticule

**PDMS** : Polydimethylsiloxane

**QNM** : Quantitative Nano-Mechanics (Nanomécanique quantitative)

**SERS** : Surface Enhanced Raman Spectroscopy (Spectroscopie Raman exaltée de surface)

**SQUID** : Superconducting QUantum Interference Device

**THF** : Tétrahydrofurane

**TMSBr** : Bromotriméthylsilane

**UV** : Ultraviolet

**VMS** : Vibrating Sample Magnetometer (Magnétomètre à échantillon vibrant)

**ZFC-FC**: Zero Field-Cooled – Field-Cooled

**ZRC** : Zone de réorganisation coopérative

## Table des matières

<b>Introduction Générale .....</b>	<b>1</b>
 <b>Chapitre I : État de l'art</b>	
<b>I.1. Pourquoi s'intéresser au nano ? .....</b>	<b>7</b>
<b>I.2. Comment fabriquer du nano ? .....</b>	<b>8</b>
I.2.A. Fabrication par voie physique .....	8
I.2.B. Fabrication par voie chimique.....	9
<b>I.3. Propriétés de nanoparticules magnétiques.....</b>	<b>10</b>
I.3.A. Propriétés magnétiques macro/nano .....	10
I.3.B. Domaines magnétiques.....	13
I.3.C. Superparamagnétisme .....	13
I.3.D. Relaxation magnétique .....	16
I.3.E. Cycle d'aimantation de nanoparticules superparamagnétiques .....	16
<b>I.4. Structuration et organisation de nanoparticules .....</b>	<b>17</b>
I.4.A. Méthodes d'organisation de nanoparticules.....	17
I.4.A.1. Auto-organisation de nanoparticules .....	18
I.4.A.2. Manipulation de nanoparticules.....	19
I.4.B. Nanoparticules en interactions et propriétés associées .....	20
<b>I.5. Propriétés des photochromes .....</b>	<b>23</b>
I.5.A. Présentation du photochromisme .....	23
I.5.B. Caractérisation des photochromes .....	24
I.5.C. Familles de photochromes .....	25
I.5.C.1. Photochromisme par transfert intramoléculaire .....	25
I.5.C.2. Photochromisme par réaction d'électrocyclisation .....	26
I.5.C.3. Photochromisme par réaction radicalaire .....	28
I.5.C.4. Photochromisme par isomérisation E/Z.....	29
<b>I.6. Les matériaux azoïques.....</b>	<b>30</b>
I.6.A. Structure et photoisomérisation.....	30
I.6.B. Polymères azoïques.....	32
I.6.C. Applications.....	33
I.6.C.1. Canaux ioniques .....	33
I.6.C.2. Machines moléculaires.....	33
<b>I.7. Photoisomérisation des composés azoïques à l'état solide.....</b>	<b>34</b>

I.7.A. Influence d'une lumière polarisée .....	36
I.7.B. Déplacement de matière par holographie.....	38
<b>I.8. Conclusion.....</b>	<b>39</b>

## Chapitre II : Élaboration de dérivés azoïques et structuration de surface

<b>II.1. Synthèse organique des composés azoïque .....</b>	<b>43</b>
II.1.A. Ingénierie moléculaire du module azoïque .....	43
II.1.B. Synthèse d'une matrice complexante AzoCO <sub>2</sub> H .....	47
II.1.C. Synthèse du dérivé azoïque AzoPO(OH) <sub>2</sub> .....	48
<b>II.2. Propriétés thermiques des molécules azoïques.....</b>	<b>50</b>
II.2.A. Détermination des températures de transitions vitreuses.....	50
II.2.B. Etude de coopérativité des molécules azoïques.....	51
<b>II.3. Propriétés photochromes des composés azoïques .....</b>	<b>55</b>
II.3.A. Photoisomérisation et relaxation des composés en solution.....	55
II.3.A.1. Modélisation .....	55
II.3.A.2. Caractérisation par spectroscopie UV-visible .....	56
II.3.B. Élaboration de films minces et caractérisations associées .....	63
II.3.C. Photoisomérisation des molécules à l'état solide.....	65
<b>II.4. Structuration de films minces par inscription holographique.....</b>	<b>68</b>
II.4.A. Présentation du montage optique.....	68
II.4.B. Irradiation à un faisceau en polarisation p .....	69
II.4.C. Utilisation de la polarisation +45°/-45° .....	70
II.4.D. Variation de l'intensité et du temps d'irradiation pour AzoCO <sub>2</sub> Me et AzoCO <sub>2</sub> H.....	72
II.4.E. Variation de la période spatiale des réseaux de surface.....	75
<b>II.5. Formation de « superstructures » .....</b>	<b>76</b>
II.5.A. Utilisation d'une polarisation +90°/-90° .....	76
II.5.B. Variation de l'intensité et du temps d'irradiation pour AzoCO <sub>2</sub> Me et AzoCO <sub>2</sub> H.....	79
II.5.C. Variations thermiques de l'échantillon pendant l'irradiation.....	81
II.5.D. Aspect mécanique du déplacement des molécules .....	82
II.5.E. Variation de la période du réseau de surface .....	84
<b>II.6. Exploitation de l'effacement pour la création d'un nouveau motif .....</b>	<b>86</b>
II.6.A. Effacement des réseaux +45°/-45° et +90°/-90° .....	86
II.6.B. Élaboration de structure « egg-box ».....	88
<b>II.7. Conclusion.....</b>	<b>89</b>

## Chapitre III : Organisation de nanoparticules magnétiques dans des films azoïques

<b>III.1. Procédés d'élaboration de nanoparticules magnétiques</b> .....	<b>93</b>
III.1.A. Généralités sur la magnétite .....	93
III.1.B. Propriétés magnétiques des nanoparticules de magnétite .....	94
III.1.C. Choix du diamètre des nanoparticules .....	94
III.1.D. Synthèse et caractérisation des nanoparticules magnétiques .....	95
III.1.E. Élaboration de nanoparticules mag@Azo .....	100
<b>III.2. Caractérisation des nanoparticules magnétiques</b> .....	<b>103</b>
III.2.A. Étude comparative pour la détermination de la concentration en fer .....	103
III.2.B. Études des propriétés magnétiques par magnétométrie .....	104
III.2.C. Caractérisation des nanoparticules par spectroscopie d'absorption UV-vis .....	107
<b>III.3. Organisation de nanoparticules magnétiques par modulation de la matrice azoïque</b> .....	<b>108</b>
III.3.A. Optimisation de l'ajout de nanoparticules magnétiques .....	108
III.3.B. Modulation de surface pour l'organisation de nanoparticules .....	111
III.3.C. Limites de la microscopie électronique pour sonder les films nanocomposites .....	114
<b>III.4. Utilisation d'un champ magnétique externe</b> .....	<b>115</b>
III.4.A. Force magnétique s'exerçant sur une nanoparticule magnétique .....	115
III.4.B. Configuration du champ magnétique pour la manipulation des nanoparticules .....	116
III.4.C. Écriture des réseaux en présence d'un champ magnétique .....	120
<b>III.5. Effacement des réseaux de surfaces</b> .....	<b>121</b>
III.5.A. Effacement des réseaux de surface obtenus à l'aide d'une polarisation +45°/-45° .....	121
III.5.B. Effet de la variation de la période du réseau de surface .....	122
III.5.C. Effacement des réseaux de surface obtenus à l'aide d'une polarisation +90°/-90° - Effet d'une lumière interférentielle polarisée s/s .....	123
<b>III.6. Propriétés magnétiques des systèmes après structuration</b> .....	<b>126</b>
III.6.A. Procédure / Choix du substrat .....	126
III.6.B. Propriétés magnétiques des films nanocomposites avant/après structuration .....	128
III.6.C. Limites des mesures magnétiques sur la mise en évidence d'interactions dipolaires. ....	130
<b>III.7. Déplacement de nanoparticules photoisomérisables</b> .....	<b>133</b>
III.7.A. Nanoparticules mag@AzoCO <sub>2</sub> H .....	133
III.7.B. Nanoparticules mag@AzoPO(OH) <sub>2</sub> .....	134
<b>III.8. Conclusion</b> .....	<b>136</b>

## Chapitre IV : Ajout de nanoparticules plasmoniques : vers des systèmes multifonctionnels

<b>IV.1. Généralités sur les nanoparticules d'or</b> .....	<b>140</b>
------------------------------------------------------------	------------

<b>IV.2. Fabrication et caractérisation de nanoparticules d'or .....</b>	<b>142</b>
IV.2.A. Synthèse de nanoparticules.....	142
IV.2.B. Détermination de la taille des nanoparticules.....	143
IV.2.C. Caractérisation des propriétés optiques par spectroscopie UV-Visible .....	144
<b>IV.3. Organisation de nanoparticules plasmoniques .....</b>	<b>145</b>
IV.3.A. Dépôt de nanoparticules d'or hydrophiles sur la surface d'un réseau.....	145
IV.3.B. Incorporation de nanoparticules d'or hydrophobes dans une matrice azoïque .....	146
IV.3.B.1. Fabrication de films hybrides et investigation des propriétés photochromes.....	146
IV.3.B.2. Photostructuration interférentielle et imagerie MEB.....	148
IV.3.B.3. Cartographie chimique par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie .....	150
IV.3.B.4. Mise en évidence d'effet SERS par spectroscopie Raman .....	151
<b>IV.4. Fabrication de système bi-composantes.....</b>	<b>155</b>
IV.4.A. Investigation des propriétés de photoisomérisation.....	155
IV.4.B. Organisation de nanoparticules dans un système complexe .....	157
IV.4.C. Caractérisation par spectroscopie Raman .....	158
<b>IV.5. Conclusion.....</b>	<b>160</b>
<u>Chapitre V : Partie expérimentale</u>	
<b>V.1. Instrumentation .....</b>	<b>164</b>
V.1.A. Structural analyses .....	164
V.1.B. Nanoparticle analyses .....	165
V.1.C. Surface analysis .....	167
<b>V.2. Synthesis of organic compounds .....</b>	<b>168</b>
<b>V.3. Synthesis of nanoparticles .....</b>	<b>177</b>
V.3.A. Synthesis of magnetite nanoparticles by thermal decomposition.....	177
V.3.B. Synthesis of gold nanoparticles by thermal decomposition.....	178
V.3.C. Synthesis of mag@Azo nanoparticles.....	178
<b>V.4. Formation of thin films and structuration.....</b>	<b>179</b>
V.4.A. Preparation of thin films .....	179
V.4.B. Holography setup .....	179
<b>Conclusion générale &amp; perspectives.....</b>	<b>181</b>
<b>Références.....</b>	<b>183</b>
<b>Annexes.....</b>	<b>199</b>



## Introduction Générale

Les nanomatériaux ont été utilisés dès le IV<sup>ème</sup> siècle après J-C. avec la fabrication de la coupe de Lycurgue, qui s'illustre par un changement de couleur en fonction du point d'éclairage utilisé : vert lorsqu'elle est éclairée de face (réflexion de la lumière) et rouge avec un éclairage provenant de l'intérieur de la coupe (transmission de la lumière). Ce n'est pourtant qu'à partir du XX<sup>ème</sup> siècle que les nanosciences ont commencé à être largement étudiées au sein de la communauté scientifique. En effet, une diminution de la taille d'un objet permet l'élaboration de nouveaux systèmes en augmentant considérablement le nombre d'objets pouvant être stockés dans un même espace. Avec le temps, une course à la miniaturisation s'est donc développée et a conduit à l'émergence de systèmes innovants avec des réponses optiques, magnétiques ou électriques rapides grâce à la taille réduite des composants et à la présence d'interactions importantes à l'échelle nanométrique. Il est désormais nécessaire de poursuivre les recherches dans cette voie tout en profitant de la convergence des stratégies de fabrication top-down et bottom-up pour concevoir de nouveaux dispositifs multifonctionnels.

L'activation à distance de ces matériaux est devenue un critère recherché afin d'éviter d'éventuelles contaminations chimiques pour la formation de structures ayant des applications diverses telles que le stockage de données ou d'énergie. Le but est de pouvoir contrôler à l'aide d'une irradiation lumineuse les propriétés structurales d'un matériau. C'est pourquoi une partie de la communauté scientifique s'est intéressée à mettre en avant les interactions lumière-matière. Les molécules présentant des propriétés de photochromisme (entités réagissant de manière réversible à une irradiation lumineuse) sont alors apparues comme des matériaux de premier choix pour l'élaboration de ces structures à l'échelle nanométrique sous forme solide grâce à une réorganisation de matière sous un stimulus lumineux.

Depuis plus d'une vingtaine d'années, les recherches scientifiques se sont beaucoup portées sur les nanoparticules. Ces objets présentent l'avantage de posséder un rapport surface sur volume élevé au regard d'un matériau massif ainsi que des propriétés différentes ayant pour cause la présence d'un grand nombre d'interaction à l'échelle nanométrique et donc de répondre à des stimuli externes plus rapidement, ouvrant ainsi considérablement le champ des applications. L'assemblage de ces particules en solution ou leur organisation à l'état solide se révèlent être des défis de taille. De nombreuses méthodes sont actuellement développées pour résoudre cette problématique telles que l'auto-assemblage, la nanolithographie ou la manipulation physique de particules. Cependant, ces méthodes présentent certains inconvénients en termes de rapidité d'exécution, de manque de contrôle ou encore de coût.

Mon sujet de thèse pluridisciplinaire s'inscrit dans cette problématique et consiste à proposer une nouvelle approche sans contact pour organiser des nanoparticules magnétiques d'oxyde de fer grâce à l'utilisation de molécules organiques photochromes de type azoïque.

De précédentes études réalisées au sein du groupe ont permis d'obtenir des composés photochromes capables de photocommuter et de présenter des propriétés de photomigration importantes. Ces composés ont été exploités pour structurer des films minces soumis à une irradiation interférentielle de différentes polarisations. Récemment, des premières études ont démontré l'organisation de nanoparticules de polystyrène fluorescentes hydrophiles par dépôt sur des surfaces azoïques, préalablement structurées par inscription holographique.<sup>1</sup>

Les caractérisations structurales et physico-chimiques de ces objets par microscopie électronique à balayage (MEB) et à transmission (MET), ainsi que par magnétométrie SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) nous permettront d'émettre des hypothèses quant aux mécanismes mis en jeu dans le photodéplacement de nanoparticules d'oxyde de fer et de corrélérer les conséquences de cette organisation sur les propriétés magnétiques des nanoparticules.

Ce manuscrit est organisé en cinq chapitres distincts.

Le premier chapitre consistera en une brève revue scientifique des méthodes d'organisation de nanoparticules actuellement utilisées, ainsi que leurs avantages et inconvénients. Nous mettrons en lumière l'impact de l'organisation et du confinement spatial de nanoparticules magnétiques sur leurs propriétés magnétiques et les intérêts qui peuvent en découler. Nous nous intéresserons aux propriétés photochromes de colorants organiques et les applications possibles résultantes. Ce chapitre introductif permettra également de justifier le choix des matériaux utilisés pour la mise en œuvre des systèmes nanocomposites photochromes et magnétiques.

Le second chapitre concernera la stratégie mise en place pour la synthèse de composés azoïques aptes à former des films minces amorphes et d'épaisseur contrôlée. Nous verrons les conséquences de la présence d'un groupe terminal pouvant former des liaisons hydrogène sur les propriétés photochromes et la coopérativité des molécules à l'état solide. Enfin, nous nous intéresserons à une méthode d'inscription holographique interférentielle pour structurer un film mince sous lumière polarisée.

Le troisième chapitre évoquera les processus de fabrication de nanoparticules magnétiques de magnétite ainsi que les précautions à prendre pour les combiner à des films azoïques photochromes. Nous étudierons le déplacement des nanoparticules magnétiques, soumises de manière simultanée à la force de migration de la matrice azoïque et à une force magnétique induite par la présence d'un aimant permanent NdFeB à proximité de l'échantillon. Les propriétés magnétiques de ces nanoparticules en dispersion, puis à l'intérieur de la matrice photochromes, seront étudiées. Nous déterminerons alors l'influence d'un confinement spatial des nanoparticules induit par la structuration de la matrice sur les

propriétés magnétique du système grâce à des mesures de magnétométrie, aptes à caractériser l'existence d'interactions interparticules.

Le quatrième chapitre s'intéressera à la mise en œuvre d'un système bifonctionnel, composé à la fois de nanoparticules d'oxyde de fer mais aussi de nanoparticules d'or dont la résonance plasmonique peut être le siège d'échauffement localisé et d'amplification électromagnétique de la migration des nanoparticules. Nous nous intéresserons à l'organisation des nanoparticules d'or dans une matrice azoïque et étudierons par spectroscopie Raman s'il existe une éventuelle exaltation des vibrations des molécules azoïques en présence de nanoparticules d'or. Nous pourrons alors déduire la position des particules dans la matrice ainsi que la quantité de matière azoïque présente à plusieurs endroits du film mince après structuration par irradiation interférentielle grâce à des exaltations du signal Raman.

Enfin, le cinquième et dernier chapitre regroupera l'ensemble des protocoles expérimentaux mis en œuvre pour la réalisation de ces travaux.



The page features a minimalist design with several sets of parallel diagonal lines in a light blue-grey color. One set of lines runs from the top-left towards the bottom-right, and another set runs from the bottom-left towards the top-right. The lines are of varying thickness and are spaced out, creating a sense of movement and depth. The text is centered in the middle of the page.

# CHAPITRE I

État de l'art

<b>I.1. Pourquoi s'intéresser au nano ?</b> .....	<b>7</b>
<b>I.2. Comment fabriquer du nano ?</b> .....	<b>8</b>
I.2.A. Fabrication par voie physique .....	8
I.2.B. Fabrication par voie chimique.....	9
<b>I.3. Propriétés de nanoparticules magnétiques.....</b>	<b>10</b>
I.3.A. Propriétés magnétiques macro/nano .....	10
I.3.B. Domaines magnétiques.....	13
I.3.C. Superparamagnétisme .....	13
I.3.D. Relaxation magnétique .....	16
I.3.E. Cycle d'aimantation de nanoparticules superparamagnétiques .....	16
<b>I.4. Structuration et organisation de nanoparticules .....</b>	<b>17</b>
I.4.A. Méthodes d'organisation de nanoparticules.....	17
I.4.A.1. Auto-organisation de nanoparticules .....	18
I.4.A.2. Manipulation de nanoparticules.....	19
I.4.B. Nanoparticules en interactions et propriétés associées .....	20
<b>I.5. Propriétés des photochromes .....</b>	<b>23</b>
I.5.A. Présentation du photochromisme .....	23
I.5.B. Caractérisation des photochromes .....	24
I.5.C. Familles de photochromes .....	25
I.5.C.1. Photochromisme par transfert intramoléculaire .....	25
I.5.C.2. Photochromisme par réaction d'électrocyclisation .....	26
I.5.C.3. Photochromisme par réaction radicalaire .....	28
I.5.C.4. Photochromisme par isomérisation E/Z.....	29
<b>I.6. Les matériaux azoïques.....</b>	<b>30</b>
I.6.A. Structure et photoisomérisation.....	30
I.6.B. Polymères azoïques.....	32
I.6.C. Applications.....	33
I.6.C.1. Canaux ioniques .....	33
I.6.C.2. Machines moléculaires.....	33
<b>I.7. Photoisomérisation des composés azoïques à l'état solide.....</b>	<b>34</b>
I.7.A. Influence d'une lumière polarisée .....	36
I.7.B. Déplacement de matière par holographie.....	38
<b>I.8. Conclusion.....</b>	<b>39</b>

## I.1. Pourquoi s'intéresser au nano ?

Les nanomatériaux représentent un domaine de recherche extrêmement actif. Un nanomatériau ou plus généralement un nano-objet est caractérisé par une de ses dimensions, au moins, comprise entre 1 nm et 100 nm et qui a la particularité de posséder des propriétés physiques (optiques, magnétiques ou diélectriques) ou physico-chimiques (photo-réactivité) différentes d'un matériau massif.<sup>2</sup>

Les nano-objets sont des entités possédant des propriétés uniques du fait de longueurs physiques caractéristiques à cette dimension. Le fait de réduire la taille d'un matériau jusqu'à une taille nanométrique permet d'augmenter le rapport surface/volume. Selon la structuration du matériau, il devient possible d'augmenter sa surface spécifique<sup>3</sup> (Figure I.1) ainsi que sa réactivité chimique. De nouvelles interactions avec le milieu environnant ainsi qu'une réponse spécifique à des stimuli lumineux, magnétiques ou électriques peuvent être observés.

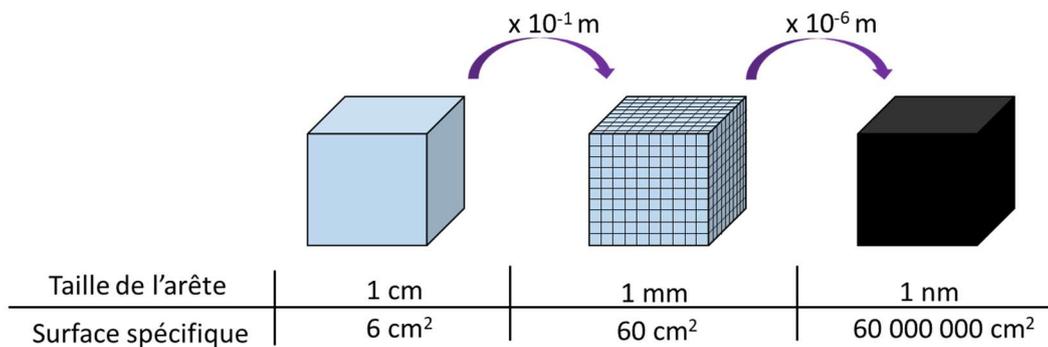


Figure I.1 : Tableau récapitulatif de la surface spécifique d'un matériau en fonction de la diminution de sa dimension.

Il en résulte des fonctionnalités originales qui peuvent être exploitées dans de très nombreux domaines. On peut citer à titre d'exemple :

- La désalinisation de l'eau avec l'utilisation de membranes à base de polymères contenant des nanotubes de carbone, possédant la capacité de transporter l'eau avec un flux élevé en rejetant les ions dissous tout en permettant aux molécules d'eau de passer au travers.<sup>4,5</sup>
- Le stockage ou la conversion de l'énergie dans les cellules solaires utilisant une technologie à une ou plusieurs dimensions comme des graphènes ou des fullerènes accepteurs d'électrons couplés à des molécules ou polymères conjugués donneurs d'électrons.<sup>6,7</sup> L'absorption de photons conduit à la création de paires électron-trou appelées excitons. Lorsque ce type de matériau est utilisé, les excitons générés vont alors diffuser rapidement vers l'interface entre les couches de la cellule solaire pour pouvoir être dissociés. Le transfert de charge photoinduit entre le matériau organique et le nanomatériau se produit sur une échelle de temps inférieure à la picoseconde.

- L'amélioration de la conversion d'énergie en courant électrique dans les piles à combustible avec l'utilisation de silice nano-poreuse, considérée comme une membrane conductrice de protons efficace pour des piles à combustible à hydrogène en raison de son rapport surface/volume élevé et de sa réactivité provoquée par la présence de liaisons Si-H et Si-O à la surface des pores.<sup>8,9</sup>
- En médecine pour des applications biomédicales, notamment pour l'encapsulation de biomolécules qui facilite la délivrance de principes actifs (aussi bien des petites molécules organiques que des biomolécules) à l'intérieur de cellules spécifiques visées<sup>10,11</sup>. Par ailleurs, le greffage de biomolécules (peptides, anticorps) sur des nanoparticules permet le ciblage d'une zone désirée dans le corps ou sur les cellules pour réduire les effets secondaires puisque l'on évite de toucher des cellules autres que celles concernées par la pathologie.<sup>12</sup>
- Le stockage de l'information, domaine dans lequel la diminution permanente de la taille est primordiale pour stocker le plus de données possibles dans un minimum d'espace. A titre d'exemple, la technologie *Blu-ray Disc*<sup>TM</sup> commercialisée dans les années 2000 présentait la particularité de pouvoir stocker jusqu'à 5 fois plus de données que les disques optiques de type DVD en diminuant la taille des motifs gravés (400 nm pour un DVD classique contre 150 nm pour un disque optique de type *Blu-ray*), l'écart inter-motifs (1,6  $\mu\text{m}$  contre 130 nm) ainsi qu'en diminuant la taille des couches de recouvrement optique comportant ces motifs (passant de 0,6 mm pour un DVD à 0,1 mm pour la technologie *Blu-ray Disc*<sup>TM</sup>). On parle alors de structuration sub-micrométrique. Cette diminution de taille permet alors un empilement des couches, conduisant à une augmentation de la quantité de données stockées (capacité de stockage passant de 4,7 GB à 25 GB). Plus tard, la technologie *4K Blu-ray* a permis une autre augmentation par 4 du stockage grâce à une amélioration de la qualité de compression des données.

## I.2. Comment fabriquer du nano ?

### I.2.A. Fabrication par voie physique

L'élaboration de nanomatériaux peut se faire selon deux approches distinctes.<sup>13</sup> La première dite top-down permet d'obtenir des matériaux de taille nanométrique en modifiant chimiquement ou physiquement un matériau massif. La fabrication par voie physique est la méthode la plus utilisée lorsque l'on parle de synthèse top-down.

À titre d'exemple, le ball-milling est une technique permettant le broyage d'un matériau par des billes dans un contenant qui va subir des rotations. Des particules de taille nanométrique sont alors obtenues à partir d'un produit possédant une granulométrie maximale de 30 mm. Cette technique est l'une des moins coûteuses et la plus simple à mettre

en œuvre. Cependant, la formation du matériau de taille nanométrique peut être chronophage et présenter des défauts d'homogénéité structurale ou en taille du produit obtenu.<sup>14</sup>

Afin de synthétiser des nanoparticules, d'autres méthodes dites thermiques peuvent être utilisées comme l'ablation laser<sup>15</sup> qui consiste à former des nanoparticules grâce à une irradiation laser d'une cible solide. Nous nous intéressons ici à une variation pour laquelle la cible métallique est en milieu liquide. Cette technique utilise un laser pulsé de l'ordre de la nanoseconde dont les photons entrent en collision avec le matériau à une distance de pénétration variable selon l'absorption du matériau à la longueur d'onde du laser (Figure I.2A). La profondeur de pénétration sera en effet moins importante sur des matériaux métalliques de type aluminium que sur de la silice. Cette collision permet d'augmenter la température des électrons du matériau initial grâce à la composante électrique de l'onde lumineuse. À la suite de cela, une ionisation de la cible métallique va être provoquée par le chauffage et un plasma va se former (pour des températures supérieures à  $10^4$  K), pour finalement conduire à l'obtention de nano-gouttelettes en solution (Figure I.2C)<sup>16</sup>. L'augmentation de la fréquence du laser permet de former des nanoparticules à partir de matériaux plus sensibles comme la silice par effet mécanique (pulse de l'ordre de la femtoseconde).

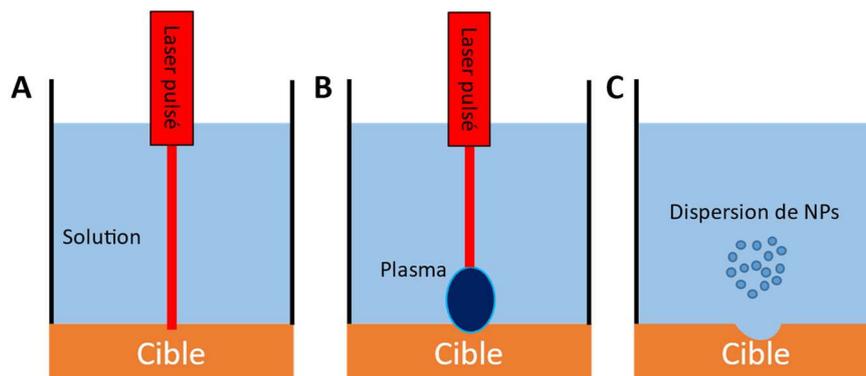


Figure I.2 : Schéma du mécanisme de formation de nanoparticules par ablation laser sur une cible métallique. A) Irradiation par laser pulsé sur une surface. B) Formation d'un plasma à la suite d'une irradiation prolongée. C) Nanoparticules obtenues en solution. Schéma inspiré de la référence.<sup>17</sup>

### I.2.B. Fabrication par voie chimique

La seconde approche pour la fabrication de nano-objets est l'approche bottom-up, partant de sels métalliques ou de molécules en solution, en phase gaz ou à l'état solide pour former des nano-objets.<sup>18</sup> Cette approche présente des avantages considérables pour l'obtention de nanoparticules monodisperses mais aussi la formation de nanomatériaux à une dimension. Des nanofils ou des nanotubes de carbone peuvent être par exemple synthétisés par dépôt chimique en phase vapeur (CVD), qui consiste à placer un substrat dans une chambre sous vide et à y déposer du matériau à l'aide d'un ou plusieurs flux de précurseurs gazeux (décomposition d'un hydrocarbure liquide comme le toluène en présence d'un

métallocène pour l'obtention de nanotubes de carbones notamment) en présence ou non de nanoparticules catalytiques pour obtenir les matériaux solides désirés.<sup>19</sup> Cette méthode présente des avantages en termes de variétés de précurseurs qui peuvent être utilisés ou en termes de contrôle de la dimension du matériau final suivant la quantité de précurseur injecté. Cette méthode nécessite cependant une température d'exécution élevée pouvant atteindre 1000 °C et provoquant une libération de produits secondaires nocifs.

D'autres techniques peuvent être utilisées, cette fois-ci pour la synthèse de nanoparticules en solution. La synthèse par voie sol-gel<sup>20</sup> consiste à former un « sol » à partir de différents précurseurs en solution (généralement des alcoxydes de silicium de la forme  $\text{Si}(\text{OR})_4$  où R est un groupe alkyle). Le sol correspond à une suspension colloïdale qui se transforme par la suite en un réseau appelé « gel » grâce à des phénomènes d'hydrolyse et de condensation. Cette technique est efficace pour synthétiser des matériaux céramiques (après une étape de pyrolyse)  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  ou  $\text{TiO}_2$ .<sup>21</sup>

Il est possible de synthétiser des nanoparticules de toutes formes en contrôlant les paramètres de synthèse suivant : ligands, temps de réaction, température de réaction, concentration en précurseur, rampe de température ou encore le solvant utilisé. La variation de ces paramètres permet de faire croître des faces cristallines spécifiques. Ainsi, des sphères, cubes, triangles, bâtonnets ou d'autres morphologies plus complexes comme des décaèdres peuvent être obtenues. Ces nanoparticules peuvent être élaborées à partir de précurseurs organiques, inorganiques, métalliques, menant donc à des objets de nature chimique diverse.

Des méthodes de synthèse hydrothermale<sup>22,23</sup>, solvothermale<sup>24,25</sup> ou par décomposition thermique<sup>26,27</sup> permettent de fabriquer des nanoparticules d'oxydes métalliques en utilisant des conditions de synthèse simples à mettre en place. Un chauffage important au-delà de la température de décomposition des précurseurs en solution favorise l'apparition de clusters à partir d'atomes du précurseur métallique, suivi par une croissance du cluster avec le temps, conduisant aux nanoparticules souhaitées. Avec ce type de synthèse, il est possible d'obtenir des nanoparticules d'oxyde de fer ayant des propriétés magnétiques, qui présentent un grand intérêt dans mes travaux de recherche.

### I.3. Propriétés de nanoparticules magnétiques

#### I.3.A. Propriétés magnétiques macro/nano

Avant de s'intéresser au magnétisme à l'échelle nanométrique, il est nécessaire de comprendre les différents phénomènes magnétiques qui apparaissent pour un matériau magnétique massif. Un matériau présente des propriétés magnétiques lorsque dans sa configuration électronique fondamentale, les spins des électrons de valence ne sont pas tous appariés. Par exemple, pour une molécule de diazote dont chaque atome d'azote possède une configuration électronique  $1s^2 2s^2 2p^3$ , tous les spins électroniques se retrouvent appariés lors

de la formation des orbitales moléculaires. De ce fait, la molécule ne présente pas de propriétés magnétiques. À l'inverse une molécule de dioxygène présente des spins électroniques non appariés et possède donc des propriétés magnétiques. Il en est de même pour un matériau de type oxyde de fer. Le magnétisme est provoqué par l'organisation et l'orientation de ces spins au sein d'un matériau, aussi appelés moments magnétiques, qui vont contribuer à aimanter le matériau. On distingue alors deux comportements magnétiques résultants des moments magnétiques ordonnés ou désordonnés en l'absence d'un champ magnétique externe  $H$ .<sup>28</sup>

Le diamagnétisme et le paramagnétisme sont considérés comme des états magnétiques désordonnés. Dans le cas du diamagnétisme, les spins électroniques sont tous appariés, le moment magnétique résultant est donc considéré comme nul, entraînant ainsi une absence de dipôle magnétique et donc une aimantation spontanée nulle. Lorsqu'un champ magnétique est appliqué, les moments magnétiques vont avoir tendance à s'aligner en opposition au champ magnétique appliqué et à créer ainsi un léger champ magnétique dans la direction opposée. On peut distinguer deux types de diamagnétisme : le diamagnétisme de Landau, applicable dans le cas d'un gaz d'électrons, et le diamagnétisme atomique. Un matériau paramagnétique possède lui aussi une aimantation nulle lorsque  $H = 0$ , cette fois-ci provoqué par la direction aléatoire des moments magnétiques au sein du matériau du fait de l'agitation thermique, dont l'énergie est supérieure à l'interaction magnétique entre les électrons. En présence d'un champ magnétique externe, les moments magnétiques vont s'aligner selon la direction du champ appliqué, le matériau présentera alors une aimantation dans le sens du champ extérieur.

À l'inverse, les états magnétiques ordonnés vont être caractérisés par la présence d'une aimantation provoquée par l'orientation des moments magnétiques même lorsqu'aucun champ externe n'est appliqué. Un comportement ferromagnétique par exemple est caractérisé par l'alignement parallèle des moments magnétiques dans une direction donnée. Si un champ magnétique externe d'intensité suffisante est appliqué, les moments magnétiques vont s'orienter dans cette direction (Figure I.3). D'autres types d'états magnétiques ordonnés existent, comme le ferrimagnétisme, pour lequel les moments magnétiques ont deux comportements distincts : certains vont s'aligner selon le champ magnétique appliqué, les autres vont s'aligner en s'opposant au champ, avec une amplitude magnétique moins importante. Il en résulte donc une aimantation du matériau. Enfin, l'antiferromagnétisme est caractérisé par le même comportement que celui du ferrimagnétisme, à la différence que tous les moments magnétiques sont de même amplitude. L'aimantation en résultant est donc nulle à champ magnétique nul.

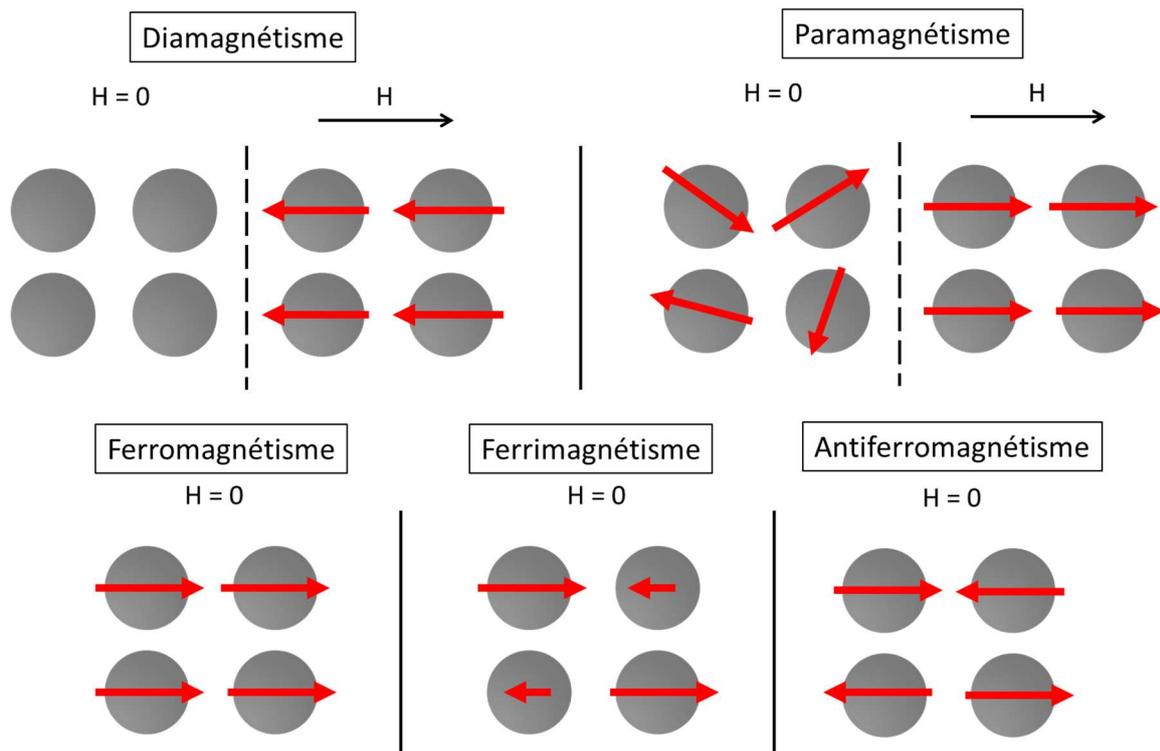


Figure I.3 : Comportement schématique des moments magnétiques pour les divers états magnétiques.

Les propriétés magnétiques d'un matériau ferromagnétique ou ferrimagnétique peuvent varier lorsque l'on se situe à l'échelle nanométrique avec l'apparition de couplage interparticules ou encore des effets de surface. Ces phénomènes seront étudiés dans ce manuscrit pour des oxydes métalliques à base de fer et plus particulièrement pour de la magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , possédant des propriétés ferrimagnétiques sous sa forme massive. Sous forme de nanoparticules de diamètre inférieur à un diamètre critique, on parle alors de superparamagnétisme.

La diminution de la dimension d'un matériau ferromagnétique, ferrimagnétique ou antiferromagnétique affecte également la température à laquelle ce matériau magnétique perd son aimantation permanente. Cette température est appelée température de Curie  $T_c$  pour des matériaux ferromagnétiques ou ferrimagnétiques et température de Néel  $T_N$  pour des matériaux antiferromagnétiques. Dans le cas de la magnétite ferrimagnétique sous forme massive, la température de Curie  $T_c$  est de 858 K (890 K pour la maghémite). Au-delà de cette température, on considère que le matériau devient paramagnétique et que les moments magnétiques sont désordonnés. Lorsque la dimension du matériau diminue, la température de Curie diminue également car la petite taille des particules entraîne une fluctuation des spins électroniques, causant du désordre au sein de la structure du matériau. À titre d'exemple, une particule de magnétite de 35 nm possède une température de Curie de 850 K. Lorsque la taille d'une particule est de 5 nm, cette température chute à 625 K.<sup>29</sup>

### I.3.B. Domaines magnétiques

Des interactions apparaissent dans un matériau afin d'organiser et d'orienter les moments magnétiques. Il existe trois types d'interactions principales, à savoir les interactions d'échange à l'origine de l'ordre des moments magnétiques, les interactions d'origine magnétocristalline (couplage spin-orbite) et les interactions dipolaires magnétiques (également appelée anisotropie de forme car fortement affectée par la forme du matériau magnétique). Un matériau magnétique est caractérisé par la présence de plusieurs domaines magnétiques de Weiss, séparés par des parois appelées parois de Bloch. Ces parois se forment spontanément de manière à diminuer l'énergie dipolaire malgré un surcote en énergie d'échange et en énergie magnétocristalline. Lorsqu'un champ magnétique est appliqué à ce type de matériau, un déplacement des parois se produit : les domaines magnétiques qui ne sont pas favorables énergétiquement vont alors disparaître, au profit d'un seul domaine magnétique dans lequel le moment magnétique est orienté dans la direction du champ externe. Ce phénomène est à l'origine de l'apparition d'une hystérèse (ouverture du cycle d'aimantation provoqué par une difficulté de basculement des moments magnétiques) propre à chaque matériau.

Quand l'énergie à fournir pour former une paroi magnétique est plus élevée que l'énergie nécessaire pour aligner les moments magnétiques, une disparition des domaines magnétiques est observée. Ce phénomène se produit généralement lorsque le volume du matériau devient plus petit que la taille critique d'un domaine, notée  $D_{CR}$ , qui peut s'exprimer selon la relation :

$$D_{CR} = \frac{36E_{\sigma}}{(\mu_0 \cdot M_s^2)} \quad [1]$$

avec  $E_{\sigma} = 2 (A \cdot K)^{1/2}$  qui désigne l'énergie de surface d'une paroi de Bloch,  $A$  l'énergie d'échange,  $K$  la constante d'anisotropie magnétocristalline,  $\mu_0$  la permittivité du vide et  $M_s$  l'aimantation à saturation du matériau, correspondant à l'aimantation maximale du matériau, mesurée par magnétométrie.<sup>30</sup>

Il est donc possible de conclure sur le fait que diminuer la taille d'un matériau jusqu'à l'échelle nanométrique permet d'élaborer des matériaux ne possédant qu'un seul domaine magnétique. Ces nanoparticules présentent des propriétés intéressantes notamment au niveau de la réponse magnétique sous l'application d'un champ magnétique externe.

### I.3.C. Superparamagnétisme

Dans le cas de particules monodomains de taille nanométrique, l'état ferromagnétique, ferrimagnétique ou antiferromagnétique défini précédemment dépend de

la température. Prenons le cas d'un matériau magnétique possédant une énergie d'anisotropie uniaxiale définie selon la relation :

$$E_a(\theta) = KV\sin^2(\theta) \quad [2]$$

avec K la constante d'anisotropie du matériau, V le volume du matériau et  $\theta$  l'angle entre les moments magnétiques par rapport à l'axe de facile aimantation (axe selon lequel les moments magnétiques s'orientent spontanément).

Cette expression met en évidence des minima d'énergie pour  $\theta = 0$  et  $\theta = \pi$ . L'énergie magnétique en fonction de l'angle  $\theta$  peut alors être modélisée. Une barrière d'énergie d'activation  $E_a$  sépare les deux états selon leur configuration magnétique (Figure I.4).  $E_a$  correspond à l'énergie thermique nécessaire à fournir pour que le moment magnétique global de la nanoparticule, initialement dans une position haute, se renverse dans une position basse.

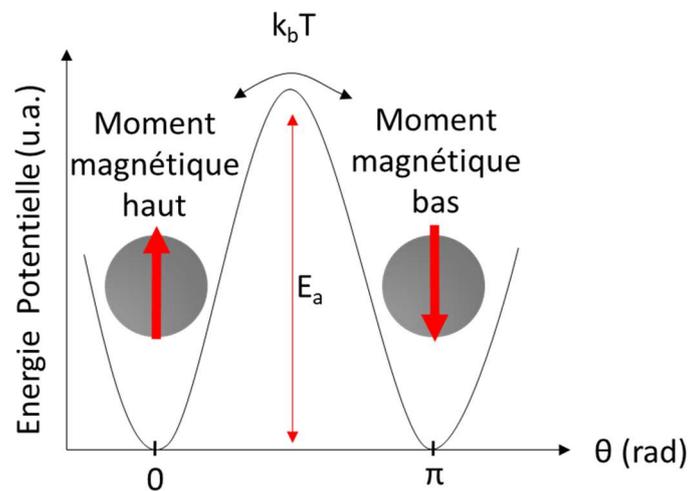


Figure I.4 : Graphique représentant la barrière d'énergie  $E_a$  séparant les 2 configurations magnétiques.

À basse température (si  $E_a > k_bT$ ), le moment magnétique d'une particule est bloqué dans une direction car l'énergie thermique  $k_bT$  est trop faible. Si  $k_bT > E_a$  (c'est-à-dire pour des températures élevées), le renversement du moment magnétique peut donc se produire. Le moment magnétique bascule alors spontanément par activation thermique. La nanoparticule se retrouve dans un état superparamagnétique avec une perte de l'aimantation globale en l'absence de champ magnétique. La température à partir de laquelle cette perte d'aimantation est mesurée est la température de blocage  $T_b$  définie par la relation [3].

$$T_b = \frac{KV}{k_b \ln\left(\frac{\tau_m}{\tau_0}\right)} \quad [3]$$

avec  $k_b$  la constante de Boltzmann, K la constante d'anisotropie effective qui regroupe les anisotropies de volume  $K_v$  et de surface  $K_s$ , V le volume du matériau,  $\tau_m$  le temps de la mesure et  $\tau_0$  le temps de relaxation compris entre  $10^{-9}$  et  $10^{-11}$  s pour un matériau monodomaine.<sup>31</sup>

Elle se mesure en suivant le protocole expérimental nommé Zero Field Cooled-Field Cooled (ZFC-FC)<sup>32</sup> en utilisant un magnétomètre SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) (Figure I.5) ou encore un magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) qui permet de positionner l'échantillon selon n'importe quel angle par rapport au champ magnétique appliqué. La sensibilité de cette méthode est cependant assez faible ( $10^{-5}$  emu contre  $10^{-7}$  emu pour la magnétométrie SQUID).

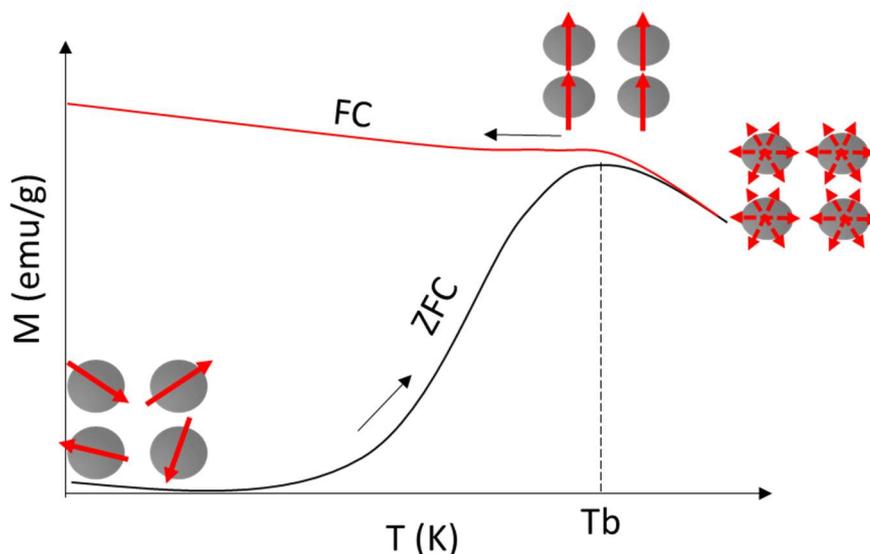


Figure I.5 : Représentation d'une mesure Zero Field-Cooled – Field-Cooled (ZFC-FC) sur des nanoparticules superparamagnétiques effectuée par magnétométrie SQUID.

**Zero Field Cooled (ZFC) :** Ces mesures consistent à refroidir à champ appliqué nul le système magnétique à très basse température (quelques Kelvin) afin de figer les moments magnétiques des nanoparticules. Une légère induction magnétique de quelques dizaines de Gauss est ensuite appliquée ( $1 \text{ T (unité SI)} = 10^4 \text{ G (unité cgs)}$ ). Une montée progressive en température sous ce champ magnétique va provoquer un alignement progressif des moments magnétiques dans la direction du champ, ce qui augmente l'aimantation globale du système. Lorsque tous les moments magnétiques sont alignés, l'aimantation est maximale et la température de blocage est donc mesurée. L'aimantation diminue ensuite pour une montée continue de la température au-dessus de  $T_b$  à cause de l'activation thermique qui provoque une orientation aléatoire des moments magnétiques.

**Field Cooled (FC) :** L'échantillon est ensuite refroidi en appliquant cette même induction magnétique de quelques Gauss afin de conserver la position des moments magnétiques, d'où une aimantation globale élevée. Dans un système où les nanoparticules magnétiques n'interagissent pas entre elles, l'aimantation globale reste à peu près constante à  $T < T_b$ . À l'inverse, si l'aimantation diminue à  $T < T_b$  après avoir atteint un maximum, cela traduit la présence d'interactions entre les nanoparticules. Les interactions prédominantes sont les interactions dipolaires magnétiques.<sup>33</sup>

De précédentes études ont démontré une dépendance entre la taille des nanoparticules monodomaines et la température de blocage : toutes deux augmentent de manière corrélée.<sup>34,35</sup>

### I.3.D. Relaxation magnétique

On peut s'intéresser à la relaxation magnétique dans le but de déterminer les valeurs de  $E_a$  et du volume magnétique des particules. Pour une nanoparticule superparamagnétique, le basculement des moments magnétiques après un alignement provoqué par l'application d'un champ magnétique selon l'axe de facile aimantation peut se faire suivant deux mécanismes distincts (Figure I.6). Le premier, appelé relaxation de Néel, caractérise le basculement des moments magnétiques par renversement des spins. Ce type de relaxation peut avoir lieu pour des nanoparticules en solution ou pour des nanoparticules immobilisées. À l'inverse, le deuxième mécanisme, appelé relaxation de Brown, intervient pour des nanoparticules en solution non figées et désigne le temps nécessaire à la particule pour tourner sur elle-même afin de relaxer.

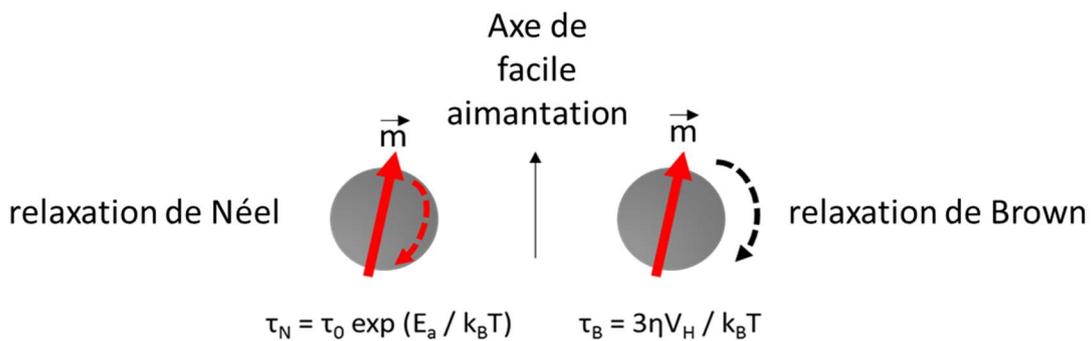


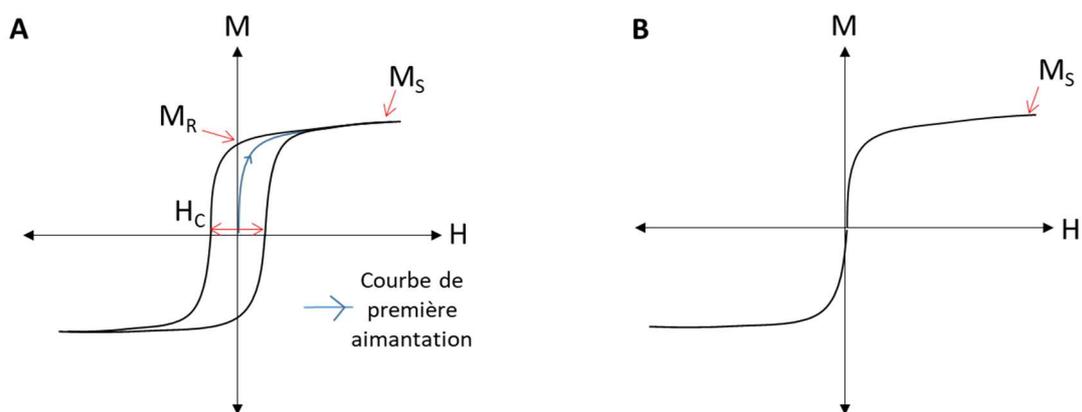
Figure I.6 : Représentation des mécanismes de relaxation des nanoparticules magnétiques.

### I.3.E. Cycle d'aimantation de nanoparticules superparamagnétiques

L'aimantation peut être mesurée également à l'aide d'un magnétomètre SQUID. La mesure consiste à faire varier le champ magnétique  $H$  à température constante. On obtient une courbe de première aimantation du matériau (Figure I.7A), ce qui fournit la valeur de l'aimantation à saturation ( $M_S$ ).

D'autres paramètres se déduisent de ces mesures d'aimantation pour caractériser les états magnétiques. Pour des matériaux ayant un comportement ferromagnétique ou ferrimagnétique, l'aimantation rémanente ( $M_R$ ) correspond à l'aimantation qui subsiste lorsque le système n'est plus soumis à un champ magnétique. Enfin, le champ coercitif ( $H_C$ ) représente la valeur du champ magnétique à appliquer pour que l'aimantation globale du matériau soit nulle. Ces deux paramètres sont utiles pour la détermination du rôle des

interactions dipolaires dans un système. Dans le cas d'un matériau superparamagnétique (Figure I.7B), la courbe globale est alors une sigmoïde sans hystérèse à  $T > T_b$  : les moments magnétiques de chaque nanoparticule fluctuent rapidement sans être orienté dans une direction préférentielle. Dans ce cas de figure, l'absence d'hystérésis et donc de rémanence illustre le fait que chaque nanoparticule se comporte comme un « superatome » (tant que  $T < T_c$ ). Lorsque  $T < T_b$ , l'aimantation de chaque nanoparticule est bloquée dans une direction. Il convient alors de fournir une énergie magnétique suffisante par application d'un champ magnétique  $H$  pour modifier l'orientation des moments magnétiques des nanoparticules. Une hystérésis va donc apparaître.



*Figure I.7 : Mesure d'aimantation par magnétométrie SQUID. A) Ouverture de cycle et détermination des paramètres  $M_S$ ,  $M_R$  et  $H_C$  B) Comportement magnétique de nanoparticules superparamagnétiques.*

Les nanoparticules synthétisées durant ces travaux de thèse présentent l'avantage d'être mono-domaines, réduisant ainsi le risque d'une éventuelle agrégation provoquée par un couplage dipolaire magnétique entre nanoparticules voisines. Elles présentent également des propriétés superparamagnétiques à température ambiante, ce qui facilite leur dispersion dans un liquide et leur manipulation sous l'effet d'un champ magnétique (chapitre III).

## I.4. Structuration et organisation de nanoparticules

### I.4.A. Méthodes d'organisation de nanoparticules

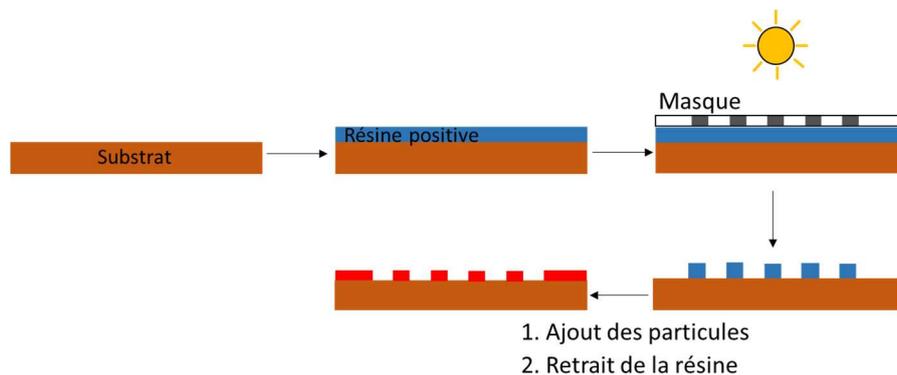
Afin de mettre en œuvre des dispositifs fonctionnels complexes, des méthodes ont été développées au cours des dernières décennies pour structurer ou organiser des nanoobjets<sup>36</sup>. Ces systèmes présentent des applications dans des domaines divers comme la nanoélectronique pour le développement de dispositifs mémoires à haute densité de stockage.<sup>37,38</sup> Ces systèmes peuvent également servir pour l'organisation et la reconnaissance de molécules biologiques.<sup>39,40</sup>

Il existe deux grandes façons d'organiser des nanoparticules. La première consiste dans un premier temps à structurer un substrat sur lequel les nanoparticules sont ensuite déposées

afin d'être auto-organisées. Des techniques de lithographie et/ou gravure sont majoritairement utilisées pour structurer d'abord le substrat puis organiser les nanoparticules de cette façon. L'autre approche va se faire grâce à une manipulation des nanoparticules de manière mécanique, optique, par électrophorèse ou magnétophorèse.

#### I.4.A.1. Auto-organisation de nanoparticules

La structuration d'une surface pour l'organisation de nanoparticules peut se faire par différentes méthodes de lithographie et gravure qui sont développées dans l'industrie électronique. La lithographie par contact par exemple consiste à appliquer un masque structuré contre une résine à isoler pour obtenir les motifs que l'on souhaite à la suite d'une irradiation lumineuse (résine positive : la partie insolée se dissout sous la lumière, résine négative : la partie insolée demeure). À la suite de cette structuration de la résine, il devient possible de déposer le matériau d'intérêt puis d'enlever la résine restante qui a servi à structurer la surface<sup>41,42</sup> (Figure 1.8), à l'inverse, la lithographie par projection optique consiste à placer un masque entre la source lumineuse et un substrat sensible à la lumière afin de pouvoir y projeter la figure désirée.<sup>43,44</sup>



*Figure 1.8 : Méthode de structuration d'un substrat par lithographie par contact pour l'organisation de nanoparticules.*

Les nanoparticules peuvent aussi s'auto-assembler sur des surfaces grâce à la présence d'interactions intermoléculaires.<sup>45,40</sup> La surface sur laquelle doivent être organisées les particules est préalablement fonctionnalisée par des molécules présentant une affinité avec les particules à organiser (les ligands autour des nanoparticules peuvent également faire s'organiser les nanoparticules). Un dépôt simple est ensuite réalisé, soit par immersion du substrat dans une suspension colloïdale, aidant les nanoparticules à se fixer directement aux molécules d'intérêt, soit par microcontact, technique utilisant généralement des tampons à base de polydiméthylsiloxane (PDMS)<sup>46</sup> couverts de nanoparticules. Cette technique d'organisation par microcontact peut aussi être modifiée en fonctionnalisant le tampon PDMS de telle sorte que sa pression sur un substrat recouvert de nanoparticules retire les

nanoparticules en contact en un procédé appelé « lift-off » (Figure I.9). Les nanoparticules restantes sur la surface vont donc être organisées en fonction de la forme du tampon<sup>47</sup>.

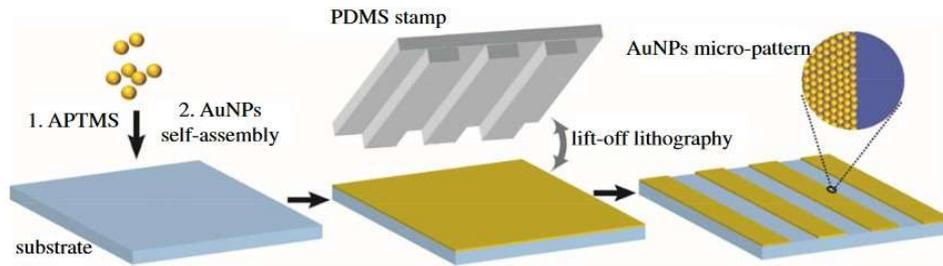


Figure I.9 : Organisation de nanoparticules par une technique de micro-contact inversée « lift-off ».<sup>47</sup>

#### I.4.A.2. Manipulation de nanoparticules

Dans le but d'organiser des nanoparticules sans structuration préalable d'une surface, la nanolithographie « dip-pen » est une technique très utilisée et pourvue d'une grande précision. Le principe est de sélectionner un type de nanoparticules d'intérêt en solution et de transporter une gouttelette contenant ces nanoparticules à l'aide d'une pointe équipant un microscope à force atomique (AFM)<sup>48,49</sup> (Figure I.10). Il est alors possible d'obtenir une organisation très précise puisque chaque particule peut être déposée individuellement sur le substrat. Cependant, cette méthode d'organisation présente des limites puisque le temps de dépôt des particules une à une est très long si l'on souhaite l'effectuer sur des larges surfaces. Des études ont montrés l'organisation d'autres entités à l'aide d'une pointe AFM comme des biomolécules (par exemple des protéines) sur des substrats présentant une affinité permettant leur accroche sur des groupes aminés ou encore des bactéries ayant une affinité avec des cellules préalablement déposées sur le substrat<sup>50,51</sup>.

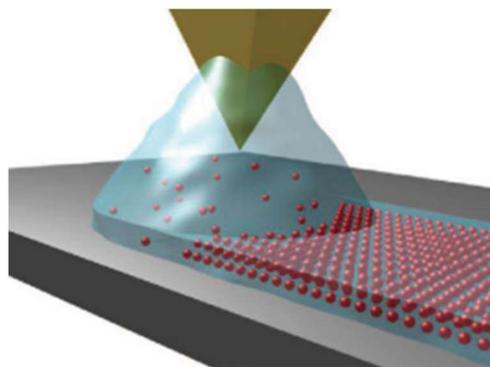


Figure I.10 : Organisation de nanoparticules par nanolithographie dip-pen.<sup>52</sup>

L'organisation de nanoparticules peut également se faire par magnétophorèse, qui représente le mouvement induit par un gradient de champ magnétique sur les particules magnétiques dans un fluide. Nous étudions ainsi une organisation des nanoparticules par magnétolithographie (Figure I.11), il s'agit ici d'utiliser un masque formé de structures

paramagnétiques servant de concentrateur de champ magnétique et de l'intercaler entre un aimant et le substrat.<sup>53</sup> Les nanoparticules alors déposées sur le substrat vont s'assembler et s'organiser selon les structures du masque préalablement soumis à un champ magnétique externe appliqué. Cette méthode d'organisation est celle qui se rapproche le plus des expériences menées lors des travaux de thèse rapportés dans ce manuscrit concernant l'organisation de nanoparticules magnétiques.

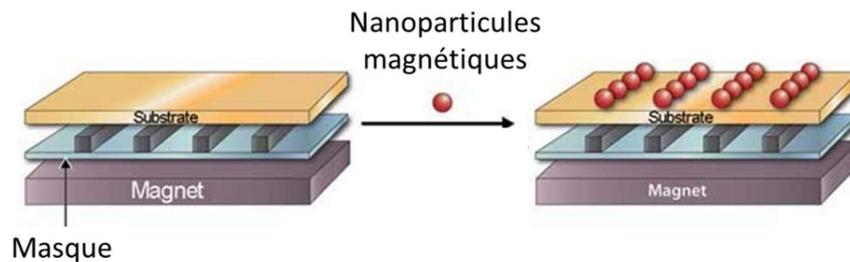


Figure I.11 : Organisation de nanoparticules par magnétolithographie.<sup>53</sup>

#### I.4.B. Nanoparticules en interactions et propriétés associées

La formation de structures ordonnées à base de nanoparticules métalliques à l'échelle micrométrique ou nanométrique peut faire ressortir d'éventuelles interactions entre les nanoparticules délétères ou bénéfiques comme l'accroissement de sensibilité de détection pour des utilisations comme capteurs ou conduire à de nouvelles propriétés d'ensemble.

Prenons l'exemple de nanoparticules d'or. Ces nanoparticules ont la particularité d'avoir un nuage d'électrons libres en surface qui oscille en présence de lumière, faisant apparaître une résonance de plasmons de surface localisés. Les effets alors associés à ce type de particule peuvent être un échauffement, ou l'émission d'électrons chauds.<sup>54</sup> On parle de génération de « points chauds » qui correspondent à la présence d'un champ électrique localisé à quelques nanomètres autour des nanoparticules.<sup>55</sup> Cette exaltation du champ électrique peut être exploitée pour de la détection ultra-sensible de faibles quantités de matière, par exemple biologique, par spectroscopie Raman.<sup>56</sup> La diffusion Raman étant amplifiée grâce à la présence de ces objets plasmoniques, on parle alors de spectroscopie Raman exalté de surface (SERS pour Surface Enhanced Raman Spectroscopy en anglais).

En ce qui concerne les nanoparticules magnétiques, des interactions peuvent aussi avoir lieu lorsqu'elles sont à proximité l'une de l'autre (quelques nanomètres).<sup>57</sup> Il devient donc possible de moduler les propriétés magnétiques d'un système macroscopique grâce à leur répartition à l'échelle nanométrique. Plusieurs méthodes peuvent être utilisées afin de mettre en évidence ces variations de propriétés magnétiques comme des mesures par magnétométrie SQUID décrite précédemment ou encore l'étude de la relaxivité des nanoparticules.<sup>58</sup> La microscopie MFM (Magnetic Force Microscopy), permet une

caractérisation de la configuration magnétique locale d'une surface sur laquelle sont déposées des particules<sup>59</sup> ainsi que la mise en évidence d'interactions. Des expériences menées par J. Thomas et al. ont montré le comportement magnétique de nanoparticules de magnétite possédant une taille approximative de 10 nm confinées sur une surface structurée préalablement sous forme de nano-trous.<sup>60</sup> La topographie de l'échantillon est d'abord faite (Figure I.12A) afin de visualiser la profondeur des nano-trous, puis les nanoparticules présentes dans les trous de la surface sont visualisées à l'aide du signal en phase représenté par un gradient de force magnétique lorsque la pointe se situe à 50 nm de l'échantillon (Figure I.12B). Afin de compléter ces mesures et d'avoir une vue sur l'ensemble du système, des mesures de magnétométrie SQUID ont permis de mettre en avant une diminution de la température de blocage provoquée par des interactions dipolaires entre les moments magnétiques des nanoparticules situées dans les trous, ce qui diminue le désordre de spin.<sup>61</sup> Le phénomène inverse est généralement observé lorsque des interactions inter-particules existent. La présence d'interactions dipolaires magnétiques change également le comportement magnétique des particules. Alors que les nanoparticules de magnétite isolées sont superparamagnétiques à température ambiante, elles présentent un comportement de type ferromagnétique après agrégation par nanoconfinement. Les mesures d'aimantation font apparaître dans ce dernier cas un champ coercitif  $H_c$  de 30 mT à 300 K et un cycle d'hystérésis résultant des interactions entre moments magnétiques de nanoparticules voisines. À basse température, soit à 10 K, l'ouverture du cycle est beaucoup plus importante avec un  $H_c$  de 216 mT contre 51 mT pour des nanoparticules dispersées.

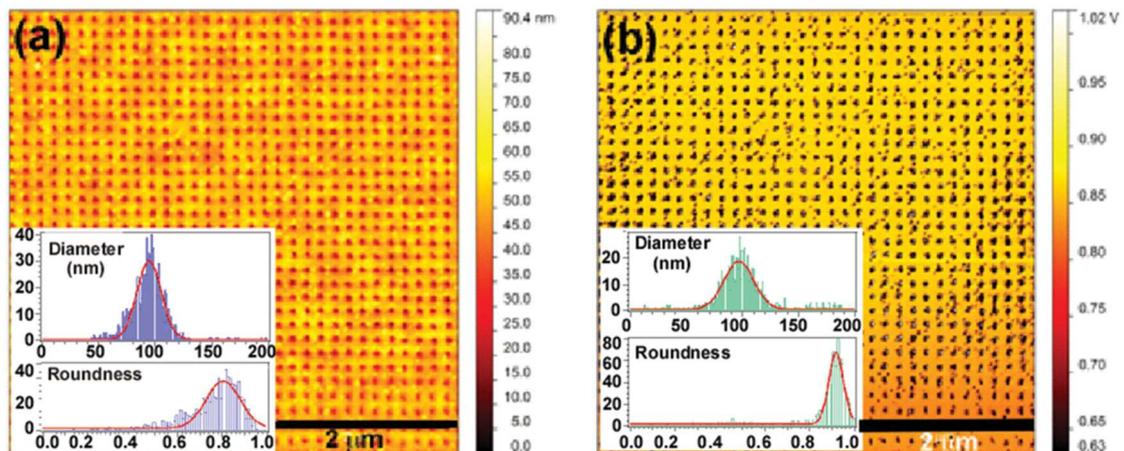


Figure I.12 : A) Topographie d'une surface composée de nanotrous et remplis de nanoparticules magnétique par microscopie à force atomique. B) Variation de la force magnétique attractive entre la pointe et l'échantillon obtenue par microscopie à force magnétique. Insert : distribution en taille des trous présents sur le substrat.<sup>60</sup>

L'équipe de R. Klajn s'est elle aussi intéressée aux interactions entre nanoparticules magnétiques proches.<sup>62</sup> Les systèmes mis en place ici sont aussi des nanoparticules d'oxyde de fer  $Fe_3O_4$  d'environ 11 nm, recouvertes d'un ligand photochrome azoïque capable de les faire s'agréger par changement géométrique photoinduits dans l'UV et former des amas de nanoparticules d'environ 100 nm. Les propriétés magnétiques globale se trouvent ainsi changées puisqu'une diminution totale de l'aimantation est observée après photoirradiation.

La température de blocage du système reste inchangée. Un système a également été conçu de manière à voir ses propriétés magnétiques varier à la fois sous un champ magnétique et par stimulus lumineux. Ce contrôle photo-induit de l'aimantation de nanoparticules ferromagnétique de FePt d'environ 5,6 nm de diamètre a été proposé par Einaga en 2007.<sup>63</sup> Des ligands photochromes greffés à la surface des nanoparticules conduisent sous irradiation lumineuse à une augmentation de l'aimantation globale du système attribuée à une modification de la répartition de la densité de charge électronique autour des atomes de fer (Figure I.13).

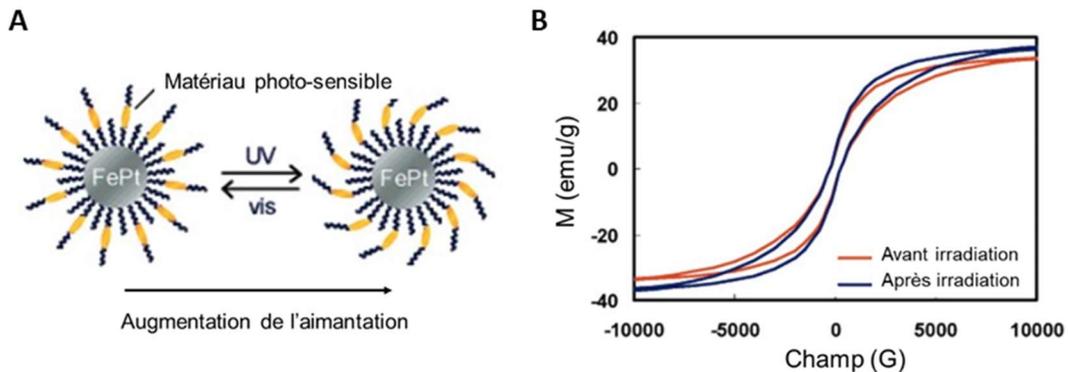


Figure I.13 : A) Schéma de nanoparticules FePt recouvertes d'un composé organique photosensible B) Variation de l'aimantation du système après irradiation lumineuse. Figure adaptée de la référence.<sup>63</sup>

Cette brève revue des différentes méthodes de manipulation et de structuration de substrats pour l'organisation de nanoparticules met en évidence un certain nombre de limitations. Le coût du procédé (micro-contact), ainsi que le temps d'exécution (nanolithographie « dip-pen ») et le manque de contrôle (auto-assemblage) sont des facteurs pouvant être résolus grâce à la mise en place d'une nouvelle méthode pour l'organisation de nanoparticules magnétiques. Mes travaux de recherche s'inscrivent dans cette dynamique et consistent à mettre en œuvre une méthode permettant la création de motifs magnétiques selon trois critères :

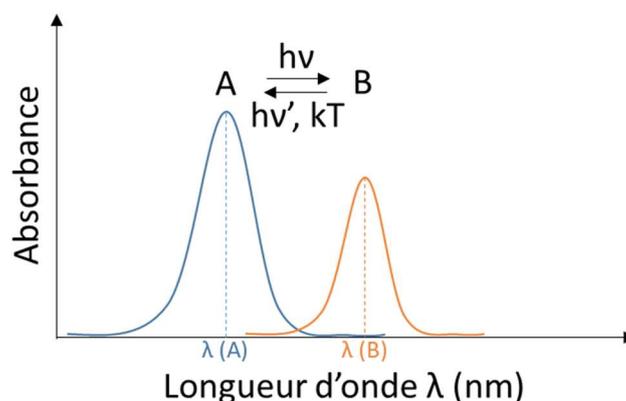
- structuration rapide et réversible du système afin d'organiser des particules magnétiques
- structuration sans contact de l'opérateur afin d'éviter d'éventuelles pollutions indésirables à l'échelle nanométrique
- structuration à bas coût utilisant des matériaux organiques simples et sensibles à la lumière, appelés photochromes.

## I.5. Propriétés des photochromes

### I.5.A. Présentation du photochromisme

Un matériau photochrome est caractérisé par une transformation moléculaire réversible photoinduite dans au moins un sens entre deux formes A et B ayant des spectres d'absorption différents. Le changement spectral produit est typiquement, mais pas nécessairement, dans le spectre visible.<sup>64</sup> À la suite de ce changement spectral photoinduit, un phénomène de relaxation entre alors en jeu, qui peut se faire thermiquement lorsque la forme générée n'est pas stable ou au contraire nécessiter la présence d'un stimulus lumineux supplémentaire lorsque la forme générée ne relaxe pas d'elle-même.<sup>65</sup>

Ces modifications spectrales sont provoquées par l'absorption d'un photon, suivies par un transfert de charge qui entraîne un changement de structure. Pour une molécule qui se trouve initialement sous une forme A et possède un maximum d'absorption à longueur d'onde caractéristique, une irradiation électromagnétique va permettre l'apparition d'une nouvelle forme B, la plupart du temps moins stable thermodynamiquement, avec des propriétés optiques différentes : une variation de la longueur d'onde d'absorption ou une diminution de l'absorbance (Figure I.14).



*Figure I.14 : Spectres d'absorption représentant les différences des propriétés optiques d'un composé photochrome de géométrie initiale A et de géométrie thermodynamiquement instable B obtenue après irradiation.*

Lorsqu'une molécule se trouve dans sa configuration B, elle peut revenir à son état initial selon deux mécanismes. On classe alors les photochromes en deux classes distinctes : les photochromes de type T et ceux de type P. Un photochrome de type T (pour thermique) retrouve son état initial A par activation thermique. La constante de vitesse du processus dépend de l'énergie d'activation. À l'inverse, une photochrome de type P (pour photochimique), ne revient vers son isomère thermodynamiquement stable A que par irradiation de l'isomère B, la barrière d'activation étant trop haute pour être franchie par simple chauffage.

### I.5.B. Caractérisation des photochromes

Pour des photochromes de type T ou P, les réactions photochimiques peuvent être quantifiées par des rendements quantiques de photochromisme. Le rendement  $\Phi_{A-B}$  permet de déterminer la probabilité qu'un photon absorbé par A donne lieu à la formation de B,  $\Phi_{B-A}$  est associé au processus photochimique retour de la forme B vers A. Dans le premier cas, le rendement quantique de photochromisme représente le rapport entre le nombre de molécules sous la forme B produites et le nombre de photons absorbés par l'isomère A selon la relation :

$$\Phi_{A-B} = \frac{\text{nombre de molécules B formées}}{\text{nombre de photons absorbés par A}} \quad [4]$$

Quel que soit le photochrome utilisé, il est possible d'étudier ses propriétés optiques en spectroscopie UV-visible. Pour un composé en solution diluée, le coefficient d'absorption molaire  $\epsilon_A$  peut être déterminé suivant la relation de Beer-Lambert :

$$A_A = \epsilon_A l [A] \quad [5]$$

avec  $A$  l'absorbance mesurée,  $\epsilon$  le coefficient d'absorption molaire ( $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ ),  $l$  le trajet optique et  $[A]$  la concentration en isomère A de l'échantillon avant irradiation ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )

Pour des molécules dont les formes A et B absorbent à des longueurs d'onde similaires, une irradiation prolongée provoque la diminution de la concentration en isomère A par une réaction de photoisomérisation de type A-B. Cependant, pendant l'irradiation, la concentration en isomère A peut augmenter grâce à une photoisomérisation de type B-A à partir de l'isomère B mais aussi par relaxation de l'isomère B thermique en isomère A. En fonction des valeurs respectives des rendements quantiques de photochromisme et de la vitesse de relaxation, il peut se produire une diminution de la bande d'absorption jusqu'à une certaine valeur à partir de laquelle les espèces A et B coexistent et où les concentrations des deux isomères sont constantes. Cet état est appelé état photostationnaire. On peut alors déterminer le rendement de photoconversion minimal du composé sous la forme A à l'état photostationnaire, noté  $\rho_{\min}$  et qui correspond à :

$$\rho_{\min} = \frac{[B]_{\infty}}{C_0} \quad [6]$$

avec  $[B]_{\infty}$  la concentration de B à l'état photostationnaire et  $C_0$  la concentration initiale en isomères.

Si on prend le cas d'un composé de type T en solution, le retour thermique en l'absence stricte de lumière est appelé à suivre une loi cinétique d'ordre 1 étant donné l'homogénéité de dispersion du composé en solution.<sup>66</sup>

$$-\frac{d[B]}{dt} = k[B] \Leftrightarrow [B](t) = [B]_0 e^{-kt} \quad [7]$$

Nous déduisons alors de cette équation la constante de vitesse de relaxation du composé en solution  $k$ .

Les derniers paramètres caractérisant un composé photochrome concernent sa photostabilité et sa photofatigabilité. Au fur et à mesure des irradiations lumineuses, des phénomènes de photo-oxydation parasites par le dioxygène peuvent avoir lieu. Ces réactions peuvent donc provoquer une perte d'efficacité du photochromisme et une dégradation du composé. On appelle « photofatigue » ce phénomène de perte de réversibilité du processus photochrome.<sup>67,68</sup>

### I.5.C. Familles de photochromes

#### I.5.C.1. Photochromisme par transfert intramoléculaire

Les dérivés d'aniline N-salicylidène sont des composés assez peu étudiés mais présentant des capacités de photochromisme et de thermochromisme importantes à l'état solide provoquées par des faibles réorganisations structurales. Ces molécules peuvent être à la fois considérées comme des photochromes de type P et T.<sup>69</sup> Le photochromisme peut se produire en irradiant dans l'UV le composé sous sa forme énol afin de former une cétone par transfert de proton à l'origine du photochromisme. Une isomérisation du squelette à l'état excité conduit à la forme *trans*-cétone. Un transfert de proton par simple chauffage (on parle alors de thermochromisme) conduit à la forme *cis*-cétone. La forme *trans* peut être générée par une simple irradiation à des longueurs d'onde plus élevées dans le domaine du visible (Figure I.15). Sous agitation thermique, les isomères formés ont la capacité de retourner à leur forme énol initiale.<sup>70</sup>

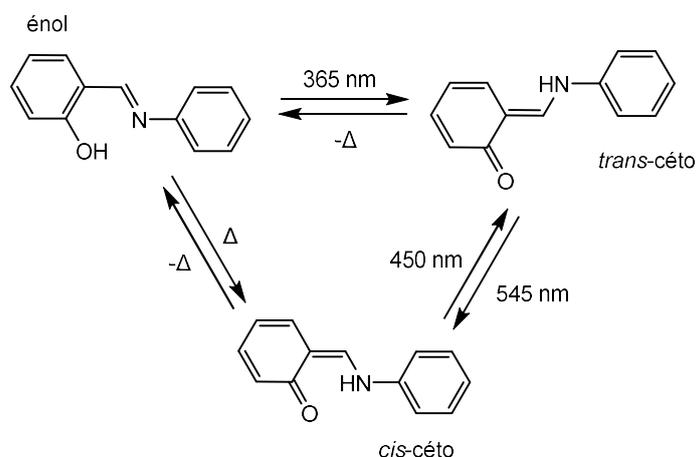


Figure I.15 : Mécanisme de photochromisme d'un dérivé d'aniline N-salicylidène.<sup>70</sup>

Concernant les propriétés optiques des anilines N-salicylidène, la forme énol absorbe uniquement dans le domaine de l'UV. Une irradiation dans cette gamme de longueurs d'onde conduit à l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption à des faibles énergies correspondant à la forme *trans*-céto. Une autre bande à des longueurs d'onde intermédiaires dans le visible apparaît lorsque le composé se trouve sous la forme *cis*-céto. Un changement de couleur dans le rouge lors du transfert de proton à l'état solide est alors observé. En solution, ce phénomène de photochromisme dépend directement de la nature du solvant utilisé et notamment de la présence de liaisons hydrogène pouvant empêcher la tautomérie au sein de la molécule.<sup>71</sup>

Dans le cas des quinones, composés relativement récents et découverts via la synthèse de dérivés de l'antraquinone, un échange de protons au sein de la molécule peut aussi avoir lieu par absorption de photons issus d'une irradiation lumineuse dans le domaine UV.<sup>72</sup> Des études faites par M. Tajima, M. Tokoro et H. Inoue ont par ailleurs permis de mettre en évidence un phénomène de transfert irréversible d'un groupe naphthalène sur la benzoquinone du composé 1-(2-naphthoxy)antraquinone à l'aide d'une irradiation dans l'UV (Figure I.16). Le transfert du naphthalène permet au composé en solution d'avoir une couleur orangée en partant d'un composé incolore. Avant que le transfert ne se produise, le retour à la forme initiale se fait par retour thermique. Une fois que le transfert du groupe sur la benzoquinone a lieu, la réaction devient irréversible et conduit finalement à un dérivé phénolique.<sup>73</sup>

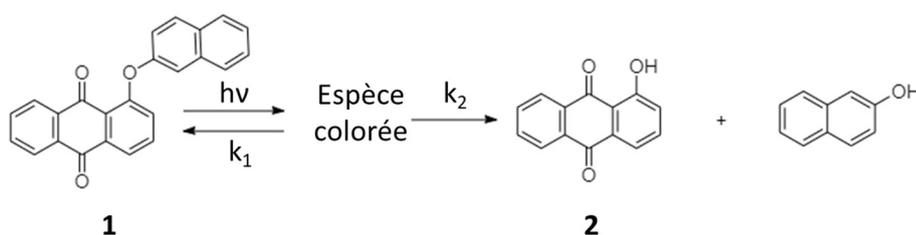


Figure I.16 : Mécanisme de photochromisme du composé 1-(2-naphthoxy)antraquinone.<sup>73</sup>

### I.5.C.2. Photochromisme par réaction d'électrocyclisation

Les diaryléthènes sont des composés photochromes de type P ayant la particularité de présenter une grande stabilité thermique des molécules photogénérées et une fatigabilité faible<sup>74</sup> (ce type de composé peu subir ce phénomène de photoisomérisation 10<sup>4</sup> fois sans se dégrader).<sup>75</sup> Les diaryléthènes les plus étudiés sont ceux possédant des groupes aryles hétérocycliques, facilitant l'obtention d'une forme fermée ou ouverte de la molécule par formation ou rupture d'une liaison C-C. L'irradiation de ce photochrome mène alors à la formation d'un nouvel isomère par une réaction d'électrocyclisation suivant les règles de Woodward-Hoffman<sup>76</sup>. A la suite de ce changement de géométrie, les électrons  $\pi$  sont délocalisés sur l'ensemble de la molécule. Cette délocalisation entraîne l'abaissement entre

l'orbitale moléculaire occupée la plus élevée en énergie et l'orbitale moléculaire non occupée la plus basse en énergie, induisant l'apparition d'une bande d'absorption de la forme fermée à de plus hautes longueurs d'onde. La réaction inverse d'ouverture est nommée rétrocyclisation et requiert un stimulus lumineux à plus haute longueur d'onde. Bien qu'aucune application concrète ne soit encore disponible à ce jour, le fait qu'une stabilité thermique pour la forme cyclisée soit observée permettra peut-être d'utiliser les diaryléthènes dans un domaine tel que l'imagerie.

Une étude faite en 2004 par M. Irie et K. Seiya a mis en évidence un changement de couleur de diaryléthènes différant par leur structure après une irradiation lumineuse dans l'UV (Figure I.17). Les conclusions qui ont pu être apportées sont que ce type de composé ne subit pas de retour à sa géométrie initiale même avec une température aux alentours 100 °C lorsque qu'il se situe dans l'obscurité. A l'inverse, une irradiation dans le visible permet le retour rapide du monocristal à sa forme initiale, incolore.

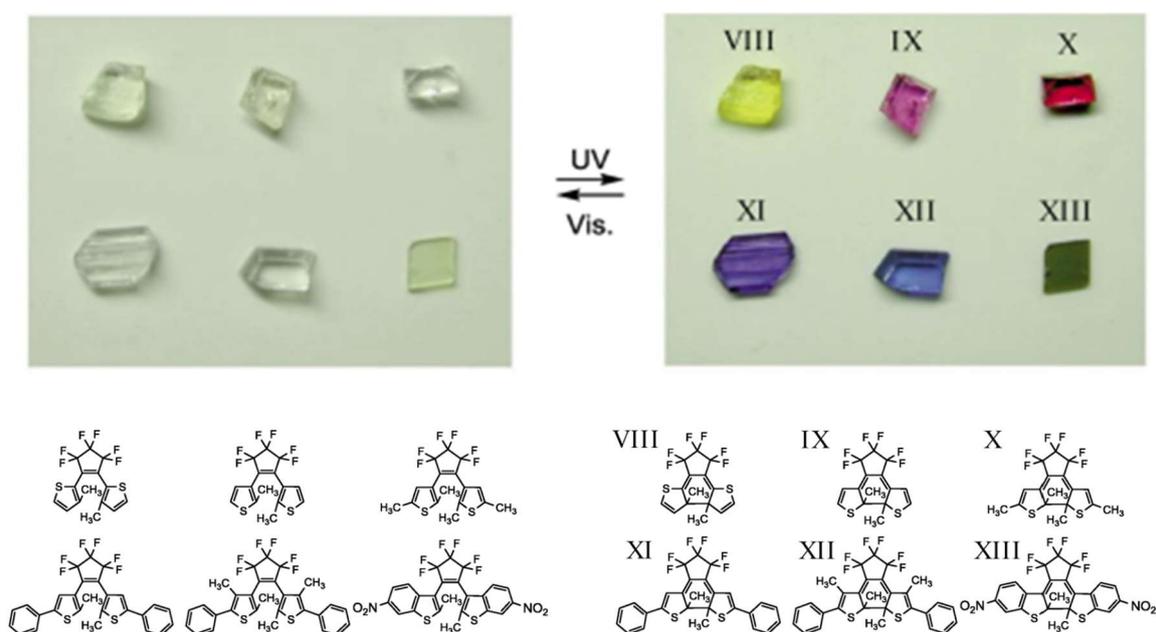
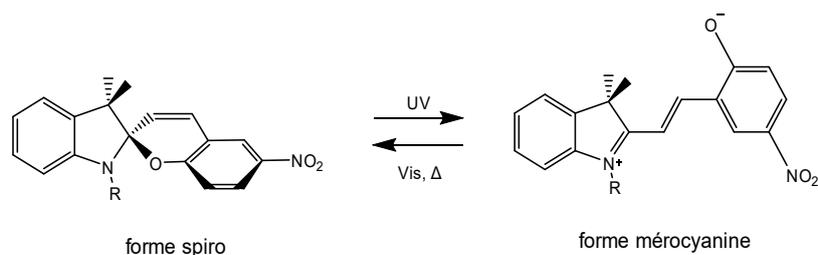


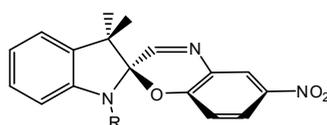
Figure I.17 : Photographies montrant la coloration de cristaux sur lesquels sont déposés des molécules photochromes de type diaryléthènes sous lumière UV.<sup>75</sup>

Les spiropyranes sont également des composés photochromes qui voient leurs propriétés optiques changées sous irradiation lumineuse par une ouverture de cycle. On considère cependant ce type de composé comme un photochrome de type T. Les propriétés photochromes de ce type de composé ont été étudiées en 1952 par Fisher et Hirshberg.<sup>77</sup> La structure de ce composé diffère de celle des composés diaryléthènes présentés ci-dessus. Le mécanisme de photochromisme se retrouve donc impacté puisqu'une irradiation dans l'UV permettra de transformer la forme énergétiquement stable spiro en une forme instable appelée mérocyanine. Une bande d'absorption est observée dans le visible pour l'isomère ouvert, qui disparaît donc lorsque le composé se trouve dans sa forme fermée. La fermeture du cycle se fait dans ce cas grâce à la formation d'une liaison C-O (Figure I.18).



*Figure 1.18 : Comportement photochrome d'un composé de type spiropyrane sous une lumière UV, provoquant une cyclisation par la rupture d'une liaison C-O.<sup>78</sup>*

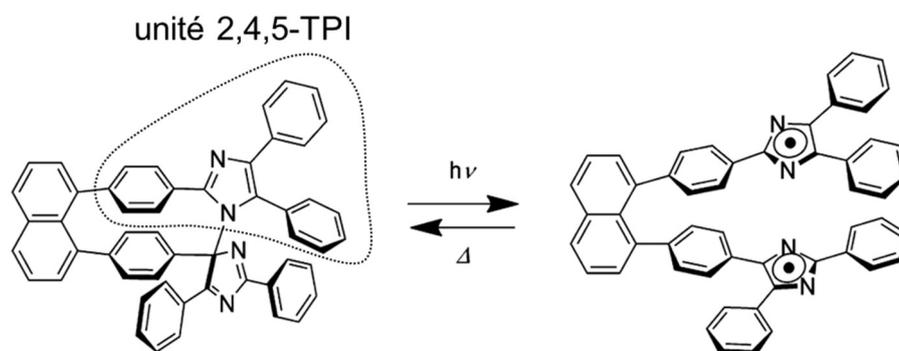
Par la suite, le composé peut retrouver sa forme initiale à l'aide d'une irradiation dans le visible mais aussi par un retour thermique. Des composés similaires se basant sur le même mécanisme de photochromisme appelés spiroxazines<sup>79</sup> peuvent être utilisés dans le secteur de la lunetterie pour la création de verres capable de redevenir incolore sous la lumière visible mais changer de couleur au contact d'une lumière UV (technologie Transitions® par le partenariat franco-américain Essilor-PPG).



*Figure 1.19 : Structure d'un composé de type spiroxazine.<sup>79</sup>*

### I.5.C.3. Photochromisme par réaction radicalaire

Le photochromisme par réaction radicalaire s'illustre grâce aux composés étudiés par Hyashi et Maeda dans les années 60 et appelés hexaarylbiimidazole (HABI). Il s'agit de dimères du composé 2,4,5-triphenyl-imidazole, initialement incolores. Sous irradiation, la solution se colore et la persistance de la coloration dépend du solvant utilisé, de la pression ou de la température. Il a été conclu que ce changement de couleur provenait d'une rupture de la liaison C-N entre deux cycles imidazoles, suivi par la formation de radicaux libre.<sup>80</sup> Le retour à la forme initial du composé se fait thermiquement.



*Figure 1.20 : Rupture réversible de la liaison C-N d'une molécule d'hexaarylbiimidazole sous irradiation lumineuse à  $\lambda = 355 \text{ nm}$ . Le retour thermique est estimé à 5 s à 25 °C.<sup>81</sup>*

Dans les années 2000, J. Abe et son équipe ont approfondi ce mécanisme en s'intéressant à des dérivés de ce composé contenant un groupe pontant (naphtyle ou p-cyclophane) reliant les deux monomères d'imidazole (Figure I.20),<sup>81</sup> Par la suite, la conception de systèmes fortement  $\pi$ -conjugués par incorporation d'unités thiényles a inversement conduit à un ralentissement du retour thermique par stabilisation des radicaux ainsi qu'à un fort déplacement bathochrome du spectre d'absorption de la forme biradiacalaire à 862 nm contre 393 nm pour le composé dérivé de thiophène<sup>82</sup>. Les composés résultants présentent alors une recombinaison thermique des radicaux très rapide (quelques secondes à quelques microsecondes) grâce à leur grande proximité lorsque le système dispose d'une délocalisation des électrons importante.

#### I.5.C.4. Photochromisme par isomérisation E/Z

Le photochromisme par isomérisation est aujourd'hui l'un des mécanismes les plus étudiés, étant donné la facilité de synthèse des molécules. Ce mécanisme regroupe des composés dérivés du stilbène pour lesquelles un changement de configuration de la molécule se produit autour d'une double liaison C=C de manière réversible. On parle alors d'une transformation de l'isomère E, thermodynamiquement stable, à l'isomère Z (Figure I.21).

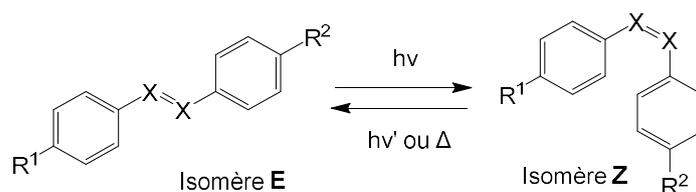


Figure I.21 : Mécanisme de photosiomérisation d'un composé de type stilbène ( $X = C$ ) ou azoïque ( $X = N$ ) sous irradiation lumineuse.

Le retour à la forme initiale se fait soit thermiquement et/ou photochimiquement à une longueur d'onde différente de la première. Un des paramètres à prendre en compte pour jouer sur la vitesse de relaxation est l'encombrement stérique des substituants de la forme Z ainsi que la nature électronique des substituants<sup>83</sup>.

Ce mécanisme de photoisomérisation intervient également pour des molécules comportant une liaison N=N (Figure I.21). Ces composés appartiennent à la famille des composés azoïques et ont beaucoup été étudiés pour leur capacité à se mouvoir à l'état solide par absorption d'un ou plusieurs photons. Ces molécules présentent alors des propriétés photochromes qui seront utiles pour la fabrication de structures décrites dans la suite de ce manuscrit. Les parties suivantes de ce chapitre font référence à ce type de composé photochrome.

## I.6. Les matériaux azoïques

### I.6.A. Structure et photoisomérisation

Du fait de leur géométrie, les molécules azoïques ont la particularité de pouvoir changer de configuration sous irradiation lumineuse. Pour la configuration E, la distance entre les groupes R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> est d'environ 10 Å et diminue à environ 6 Å quand le composé se retrouve dans sa configuration Z.<sup>84</sup> Dans ce mécanisme d'isomérisation, une réorganisation de la structure électronique est provoquée sans aucune rupture de liaison<sup>85</sup>. Le moment dipolaire est impacté par ce changement de géométrie, passant de 0 à 3 Debye pour des molécules azoïques symétriques.

Il est possible d'intégrer à l'azobenzène des groupes électrodonneurs ou électroattracteurs de part et d'autre de la liaison azo afin d'augmenter le transfert de charge.<sup>84,86</sup> Le spectre d'absorption de l'azobenzène est composé de deux bandes : l'une dans l'UV de forte intensité et l'autre dans le visible de beaucoup plus faible intensité. On attribue ces deux bandes à des transitions  $\pi$ - $\pi^*$  et  $n$ - $\pi^*$  respectivement sur la base de calculs théoriques<sup>87,88</sup>. L'ajout d'un groupe électrodonneur (comme une amine) en position *para* d'un phényle conduit à une délocalisation plus importante des électrons le long de la molécule, ce qui entraîne un déplacement bathochrome de la bande d'absorption provoqué par une diminution en énergie de la transition  $\pi$ - $\pi^*$ . La bande associée à cette transition recouvre alors partiellement la bande de la transition  $n$ - $\pi^*$ . Ce recouvrement des bandes permet donc au composé de pouvoir photoisomériser à une seule longueur d'onde. Cela change également la couleur du composé azoïque qui passe d'un jaune très clair ( $\lambda = 350$  nm et  $\lambda = 450$  nm) à l'orange ( $\lambda = 450$  nm). Si un groupe électroattracteur est ajouté à l'opposé de la molécule 4-aminoazobenzène (Figure I.22), la délocalisation des électrons est encore plus importante et conduit à l'obtention d'un dérivé azoïque qualifié de pseudostilbène. Cela a pour conséquence une transition  $\pi$ - $\pi^*$  de plus basse énergie dont la bande recouvre maintenant totalement celle de la transition  $n$ - $\pi^*$  présente à une énergie légèrement plus élevée. Des modélisations concernant l'évolution des niveaux énergétiques des orbitales moléculaires de l'azobenzène et d'un dérivé de type pseudostilbène ont été effectuées par l'équipe de A.M. Brouwer et confirment cette diminution de l'écart énergétique entre les orbitales moléculaires, et donc le déplacement bathochrome de la bande d'absorption.<sup>89</sup> La présence de ces groupes entraîne un abaissement de l'énergie d'activation entre les isomères Z et E, d'où une constante de vitesse pour la relaxation thermique de Z vers E accrue.<sup>90</sup>

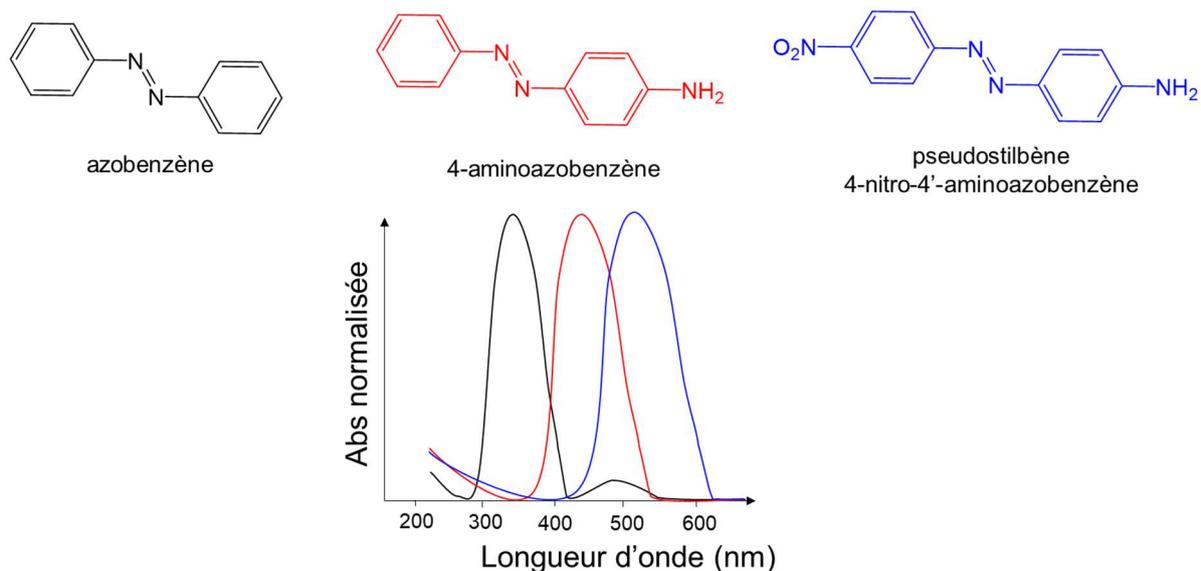


Figure 1.22 : Spectres d'absorption de dérivés azoïque en fonction de la délocalisation des électrons par ajout de groupe électro-attracteur (rouge) et -donneur (bleu) en solution dans un solvant organique.

Les composés azoïques ayant une configuration push-pull (système de la forme D- $\pi$ -A où D et A désignent respectivement donneur et accepteur d'électrons) peuvent alors photoisomériser selon deux mécanismes déjà explicités dans la littérature. Le mécanisme de rotation fait intervenir une absorption au niveau de la transition  $\pi$ - $\pi^*$ , portant la molécule à un état excité  $S_2$ . Le mécanisme d'inversion est obtenu par excitation de la molécule au niveau de sa transition  $n$ - $\pi^*$ , la portant à son état excité de plus basse énergie (état électronique  $S_1$ ) (Figure 1.23).<sup>85</sup>

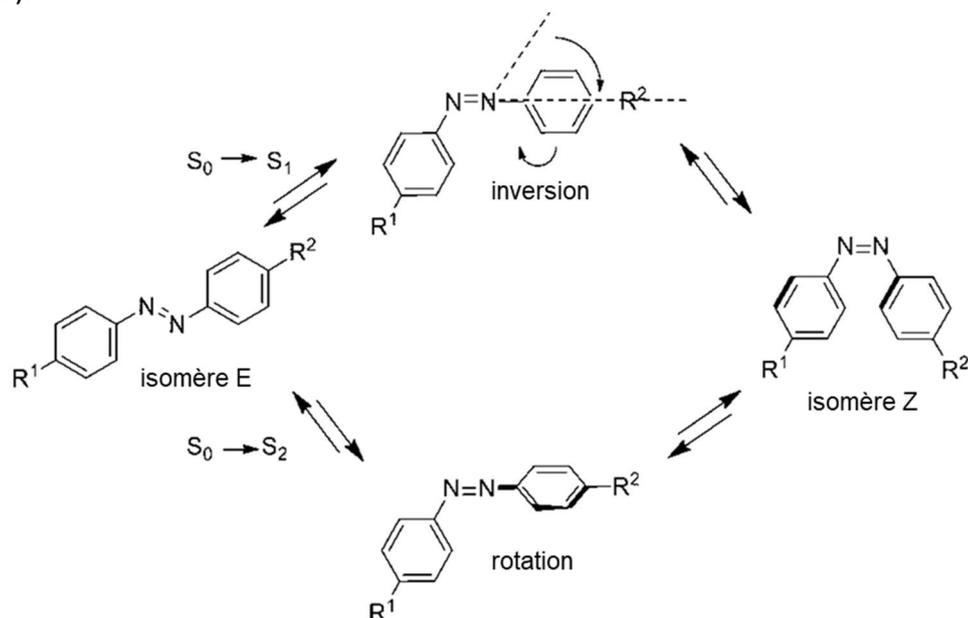


Figure 1.23 : Mécanismes de photoisomérisation d'un composé azoïque de type pseudostilbène et transitions électroniques dominantes pour ces deux mécanismes.<sup>91</sup>

### I.6.B. Polymères azoïques

Le photochromisme peut aussi avoir lieu pour des polymères fonctionnalisés par des entités azoïques. Il est possible de fabriquer des polymères photochromes en assemblant plusieurs entités monomères photochromes par polymérisation radicalaire<sup>92</sup> ou en incorporant des entités photochromes sur des chaînes polymériques déjà formées, soit en chaîne principale (main chain), soit en chaîne pendante (side chain) comme présenté sur la figure I.24. Cette deuxième approche peut se faire de manière covalente ou de manière non-covalente (interactions électrostatiques, interactions de Van der Waals ou liaisons hydrogène).<sup>93</sup>

L'ajout de molécules azoïques photochromes permet de conférer aux polymères des propriétés de type cristal liquide en raison du caractère mésogène des entités azoïques, c'est-à-dire favorisant des empilement ordonnés donnant lieu à des propriétés de dichroïsme<sup>94,95,96</sup>.



Figure I.24 : Structure de polymères azoïque. A) Groupe azoïque sur la chaîne principale B) Groupe azoïque intégrés sur les chaînes pendantes du polymère.<sup>96</sup>

Un polymère se caractérise par un environnement complètement différent d'une petite molécule (rigidité, encombrement, interaction) et peut donc présenter des différences notables de vitesse et d'efficacité d'isomérisation sous irradiation lumineuse.

Grâce à leur capacité à photoisomériser sous une irradiation lumineuse, les molécules azoïques peuvent alors entraîner les chaînes polymères dans leur mouvement. Grâce à leur capacité à photoisomériser de manière réversible, Les matériaux photochromes azoïques ont beaucoup été étudiés pour la création de systèmes moléculaires dynamiques que nous verrons par la suite ou pour viser d'autres applications à l'état solide comme le stockage de l'information. Par ailleurs, les photochromes azoïques sont étudiés dans des domaines tels que l'optique linéaire ou non linéaire<sup>97,98,99</sup>.

## I.6.C. Applications

### I.6.C.1. Canaux ioniques

Les composés azoïques peuvent par exemple être introduits dans sur molécules possédant une activité biologique (protéines, membranes, oligonucléotides...) afin de photomoduler l'activité des systèmes vivants.<sup>100</sup> Les systèmes utilisant des molécules azoïques dans le domaine de la biologie sont les canaux ioniques. Dans l'exemple ci-dessous (Figure I.25), le contrôle de l'activité du réseau neuronal de l'hippocampe (structure du télencéphale des mammifères) est effectué. La configuration *E* de la molécule azoïque chargée positivement à l'aide d'un ammonium quaternaire et fixée de l'autre côté à de la cystéine par un groupe maléimide entraîne le blocage d'un canal ionique par encombrement. Après photoisomérisation, le composé azo dans sa configuration *Z* libère le canal ionique par déplacement de l'ammonium, laissant les ions  $K^+$  traverser la membrane. Le courant ionique est alors mesuré pour suivre et quantifier l'efficacité de la photomodulation.<sup>101</sup>

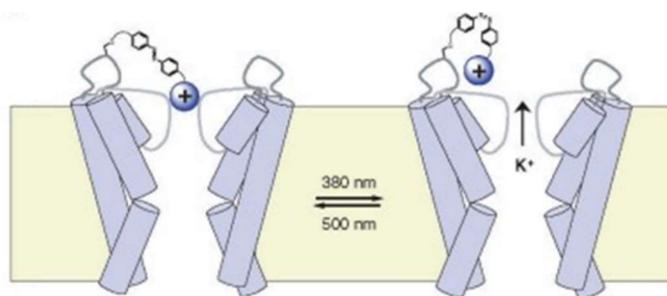


Figure I.25 : Photomodulation de l'activité d'un canal ionique grâce à la photoisomérisation d'un composé azoïque, autorisant ou bloquant le passage des ions  $K^+$  dans un système neuronal.<sup>101</sup>

### I.6.C.2. Machines moléculaires

En solution, la photoisomérisation de molécules azoïques permet le développement de nouvelles machines moléculaires. Des systèmes sous la forme de ciseaux moléculaires ont alors été synthétisés par l'équipe d'Aida<sup>102,103</sup> (Figure I.26). Ces systèmes font intervenir un ferrocène servant de pivot et une partie photosensible azoïque au niveau des poignées pour pouvoir être déformée sous une irradiation lumineuse. Cette déformation entraîne l'ouverture ou la fermeture des lames des ciseaux (représentée par les groupes phényles en rouge sur la figure) de manière réversible.

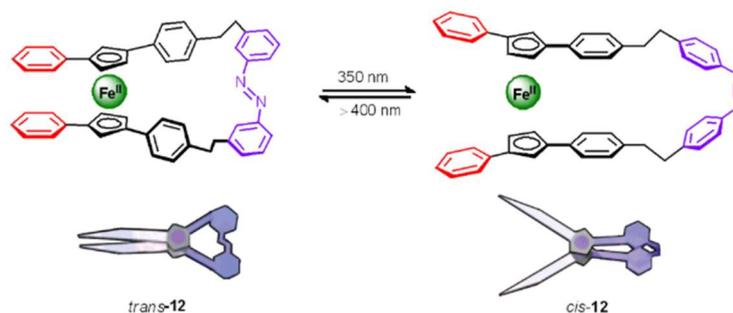


Figure I.26 : Photoisomérisation d'une molécule azoïque permettant l'ouverture d'une machine moléculaire spécifique appelé ciseaux moléculaires.<sup>102</sup>

D'autres études ont été établies par Y. Norikane et N. Tamaoki<sup>104</sup> en reprenant ce système de machines moléculaires, permettant cette fois-ci de moduler la forme d'une molécule par un mouvement de charnière à l'aide de deux liaisons azoïques reliant deux groupes coplanaires et pouvant changer de configuration simultanément. On observe un repliement de la molécule (Figure I.27).

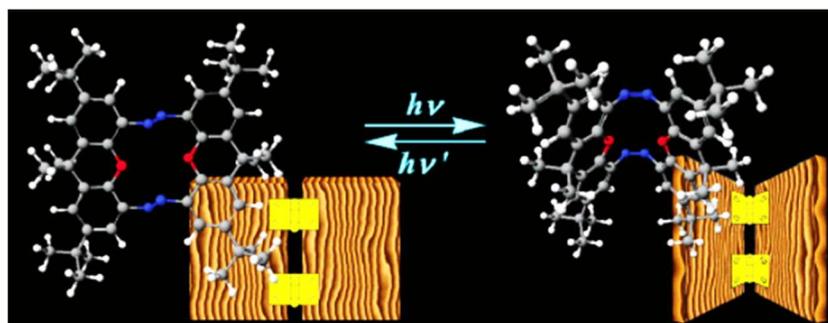


Figure I.27 : Machine moléculaire à base de groupes azoïques présentant un repliement lors d'une irradiation lumineuse. Le mouvement d'ouverture et de fermeture est obtenu par une irradiation alternée entre de la lumière UV et visible.<sup>104</sup>

On peut alors imaginer à partir de ces systèmes moléculaires photosensibles la possibilité d'élaborer des pinces moléculaires capables de capter des ions en solutions selon leur affinité avec les groupes situés aux extrémités des composés azoïques<sup>105</sup>.

## I.7. Photoisomérisation des composés azoïques à l'état solide

Dans cette partie, nous nous intéressons aux mécanismes d'isomérisation de matériaux photochromes azoïques induisant des déplacements de matière à l'état solide ainsi que des structurations de surface. Le but est d'être capable d'actionner des composés photosensibles dans un environnement dépourvu de solvant et de contrôler à distance la configuration et la position de ces molécules grâce à la lumière.<sup>106</sup> Mes travaux de thèse se baseront sur ce type de mécanisme pour l'obtention d'une structuration induite par le mouvement des molécules photochromes.

Afin d'obtenir un mouvement macroscopique d'un système à partir d'une exposition continue à la lumière, deux expériences ont été décrites dans cette partie. La première, effectuée par K. Kumar en 2016<sup>107</sup>, consiste à appliquer une lumière blanche sur un substrat recouvert d'un élastomère se comportant comme des cristaux liquides (Figure I.28A). Les échantillons sont éclairés par un simulateur solaire de 300 W équipé de filtres de spectre solaire émettant une irradiance de 5,57 mW.cm<sup>-2</sup> de 485 à 560 nm et 2,02 mW.cm<sup>-2</sup> de 385 à 435 nm. Cette irradiation lumineuse provoque l'isomérisation continue du composé<sup>108</sup>. Cela se caractérise à l'échelle macroscopique par une oscillation aléatoire du matériau comme montré sur la figure I.28B.

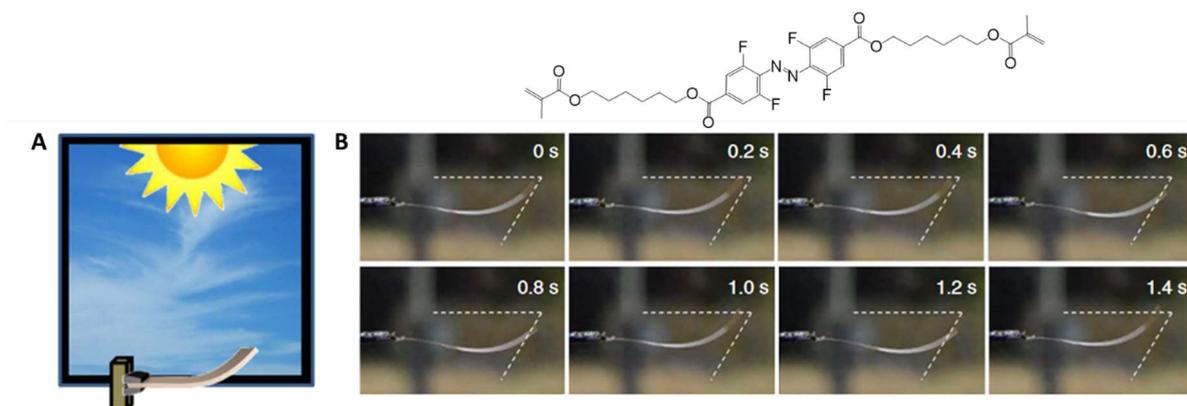


Figure I.28 : Oscillation d'un élastomère cristal liquide polymère azoïque sous une lumière ambiante blanche. A) Schéma du montage. B) Oscillation du substrat avec le temps d'irradiation, les pointillés blancs permettent de voir la variation de la position du substrat.<sup>107</sup>

La deuxième expérience est explicitée par Ikeda<sup>109</sup> et consiste à placer et orienter un film à base de cristaux liquides photochromes autour de deux poulies. Le système est exposé à une lumière UV d'un côté afin de contracter le matériau de manière anisotrope, et à une lumière visible qui va permettre son expansion dans l'autre direction. Ces irradiations simultanées permettent au matériau de changer de forme et de volume. D'un point de vue macroscopique, le système génère une rotation du film autour des poulies. Il devient alors possible de convertir l'énergie lumineuse en un travail mécanique en une seule étape (Figure I.29).

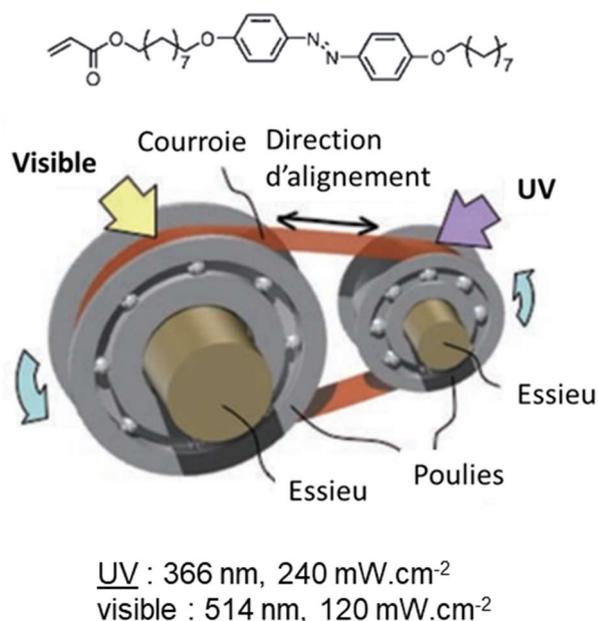


Figure I.29 : Schéma d'un système de moteur à entraînement utilisant de la lumière, montrant la relation entre une irradiation lumineuse et la direction de rotation.<sup>107</sup>

### I.7.A. Influence d'une lumière polarisée

L'équipe de P. Karageorgiev a étudié la possibilité d'effectuer un contrôle local des propriétés mécaniques d'un polymère azoïque à l'aide d'une irradiation lumineuse polarisée<sup>110</sup>. Les polymères ont la particularité de posséder une température de transition vitreuse  $T_g$  représentant la température à partir de laquelle le matériau passe d'un état vitreux à un état « caoutchouteux ». Cette valeur de  $T_g$  peut être déterminée par calorimétrie différentielle à balayage.<sup>111,112</sup> En se plaçant à une température inférieure à la température de transition vitreuse du matériau, celui-ci a donc tendance à se comporter comme un matériau cassant. C'est ce qui a d'abord été mis en évidence par cette équipe lors de la gravure d'une croix à la surface du matériau polymère déposé sur un substrat de verre. Comme tout matériau que l'on souhaite graver, c'est uniquement lorsque la force appliquée par une pointe diélectrique est suffisante que le polymère se creuse de manière irréversible pour des expériences effectuées à température ambiante (Figure I.30A).

Afin d'observer l'impact de la lumière sur ce type d'échantillon, le film polymère est d'abord soumis à une irradiation lumineuse polarisée circulairement, ce qui provoque une disparition de la croix préalablement écrite. Cette réversibilité se caractérise par la présence d'un échauffement du film polymère, qui passe alors à un état visqueux et entraîne une isomérisation dans des directions aléatoires du polymère azoïque.<sup>113</sup>

Par la suite, l'échantillon a été soumis à une lumière polarisée linéairement dans une direction spécifique, induisant l'absorption de la lumière par le polymère photochrome et la

photoisomérisation dans la direction du champ électrique  $E$  de l'onde lumineuse. Une augmentation de l'anisotropie des propriétés mécaniques est observée.<sup>114</sup> Le polymère migre alors selon la direction de polarisation au cours du temps et la croix initiale disparaît peu à peu, provoquant une augmentation de la différence de hauteur entre la surface du film et la zone dans laquelle la matière s'est accumulée lors d'une irradiation prolongée.

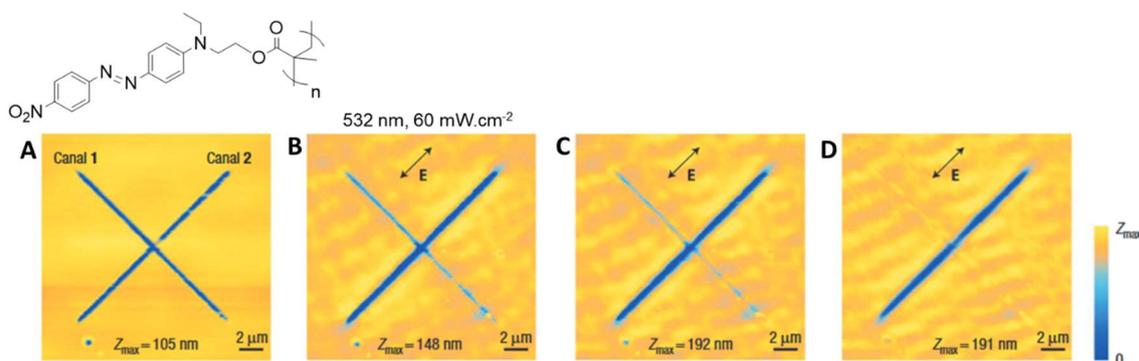


Figure 1.30 : Images AFM du déplacement d'un polymère azoïque sous l'influence d'une lumière polarisée A) Présence de deux canaux perpendiculaires obtenus par gravure mécanique. Images de la surface avec une irradiation par une lumière polarisée linéairement ( $E$  représente la direction du champ électrique) après B) 30 min, C) 150 min, D) 195 min.<sup>110</sup>

La capacité des polymères composés d'entités azoïques à se mouvoir sous une irradiation lumineuse a aussi été exploitée par l'équipe d'A. Ambrosio<sup>115</sup> pour la formation de spirales en utilisant des faisceaux ayant une polarisation azimutale. Ces faisceaux ont la particularité d'avoir un champ électrique qui évolue sous la forme d'un vortex optique autour de la direction de propagation dans l'axe de leur faisceau avec une variation de la phase optique de  $2\pi q$  ( $q$  représentant le nombre de torsions que fait la lumière et étant un nombre entier positif ou négatif variant entre -10 et +10). Après avoir déposé le polymère par spin-coating sous la forme d'un film mince de 700 nm d'épaisseur, les propriétés optiques ont été étudiées par spectroscopie UV-visible avant irradiation (Figure 1.31A). Grâce au comportement tourbillonnaire des faisceaux et au fait que la phase photoactive ne soit pas définie au centre du tourbillon, la surface se creuse selon un motif hélicoïdal dont la profondeur et la structure dépend du nombre  $q$ . (Figure 1.31B).

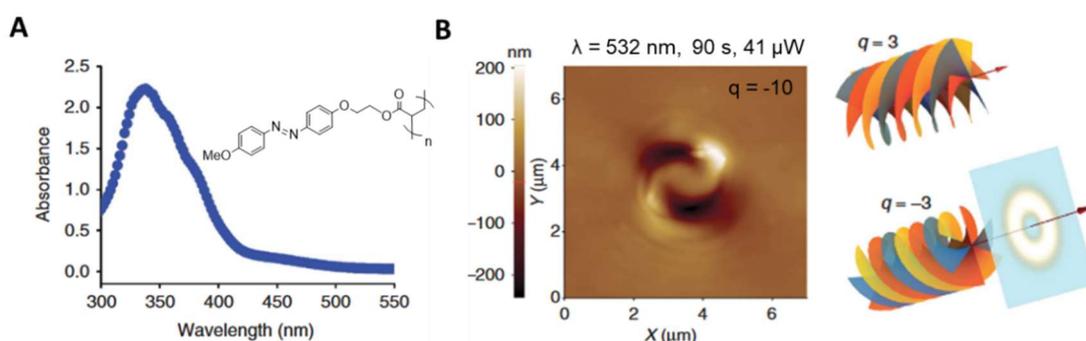
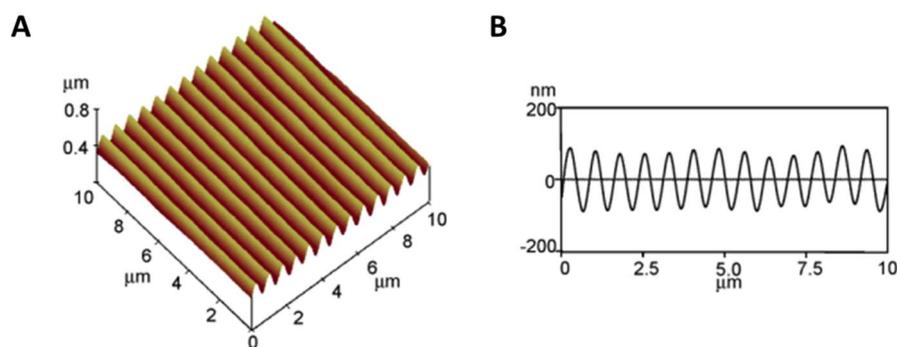


Figure 1.31 : A) Spectre d'absorption du composé polymère photochrome étudié ainsi que sa structure. B) Image AFM du vortex formé après irradiation du film mince à l'aide d'une polarisation azimutale et schéma du champ optique pour  $q = +3$  et  $q = -3$ .<sup>115</sup>

## I.7.B. Déplacement de matière par holographie

Les molécules azoïques présentent donc des propriétés uniques de mouvement photoinduit. Cette capacité à changer de configuration peuvent alors leur procurer des comportements mécaniques spécifiques, ouvrant de nouvelles perspectives de recherche dans des domaines comme les composants optiques. Dans le but de déformer la matière et la faire migrer en présence de lumière pour former des structures périodiques, la modulation par inscription holographique se révèle être une technique adaptée. Cette méthode consiste à irradier un film photosensible à l'aide de deux faisceaux polarisés. La recombinaison des deux faisceaux va alors induire la formation d'interférences lumineuses à la surface de l'échantillon. Le matériau photosensible exposé aux franges lumineuses photoisomérise et se déplace jusqu'à s'accumuler dans les franges sombres dénuées de lumière. De ce fait, un réseau de surface périodique est créé<sup>116,117,118</sup> (Figure I.32).



*Figure I.32 : Image AFM d'un réseau de surface à partir d'un film amorphe de 800 nm d'épaisseur d'un composé azoïque obtenu à partir d'une irradiation p-p d'un laser argon ionisé A. Topographie en 3D B. Profil d'amplitude.<sup>119</sup>*

Le mécanisme de formation de réseaux de surfaces ou plus généralement de structuration d'une surface est encore débattu. Les raisons avancées à l'origine de ces structurations sont des effets photomécaniques<sup>120</sup>, la présence d'un gradient de champ optique<sup>121</sup> ou de pression, un déplacement provoqué par une variation d'entropie due à la déformation du système<sup>122</sup> ou encore une variation de la viscosité.

Comme présenté précédemment, la majorité des études traitant de la photoisomérisation et du déplacement de matière photochrome porte sur des matériaux polymères azoïques. D'autres systèmes ont été élaborés avec des grosses molécules azoïques formant un film mince totalement amorphe (verre moléculaire).<sup>123</sup> Cette méthode de structuration par inscription holographique a déjà été exploitée par le groupe au laboratoire CEISAM afin d'organiser des nanoparticules fluorescentes de polystyrène d'une centaine de nanomètres déposées sur la surface d'un film moléculaire photochromes.<sup>1</sup> Elle sera présentée plus en détails dans la suite de ce manuscrit pour l'organisation spatiale de nanoparticules magnétiques monodomaines.

## I.8. Conclusion

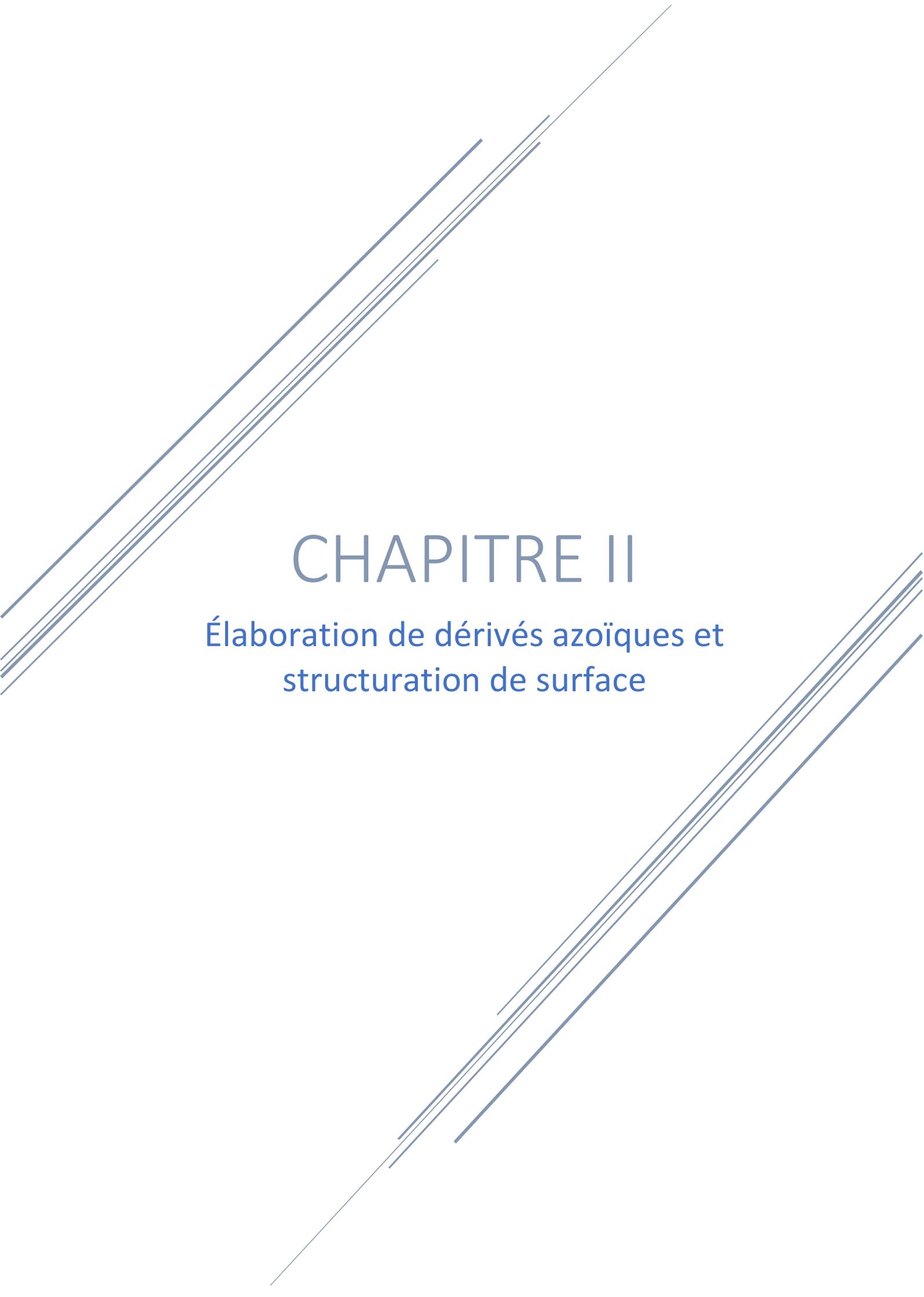
Les nanoparticules magnétiques présentées dans cette introduction ont la particularité de pouvoir être utilisées pour de nombreuses applications comme le stockage de l'information ou encore la lutte contre la contrefaçon. Nous avons cherché au cours de ma thèse à créer des motifs magnétiques pouvant être utilisés dans le domaine de la contrefaçon.

Les méthodes de structuration et d'organisation de nanoparticules déjà utilisées sont efficaces en termes de précision mais présentent divers inconvénients, notamment au niveau de la rapidité d'exécution ou du coût. C'est pourquoi nous avons cherché à mettre en place une technique d'organisation de nanoparticules grâce à l'induction d'un flux directionnel de matière en utilisant des composés organiques photochromes dont la synthèse se révèle être simple.

Parmi les types de photochromes présentés, les composés azoïques ont retenu notre attention. Ces molécules organiques possèdent des phényles liés par une double liaison N=N pouvant être substitués de part et d'autre par des groupes électroattracteurs et donneurs pour accroître le transfert de charge et moduler les propriétés de migration photoinduite par photoisomérisation. Les molécules azoïques présentent aussi la particularité d'être photostables et peu photofatigables.

Le but principal de mes travaux de thèse a été de fabriquer des structures avec ces composés à l'aide d'une méthode d'inscription holographique. Ces réseaux de surface serviront par la suite à organiser des nanoparticules magnétiques d'oxyde de fer pour aboutir *in fine* à des motifs magnétiques. À la suite de ces études, nous avons procédé à l'incorporation de nanoparticules plasmoniques, capables de provoquer une exaltation de la photoisomérisation et éventuellement un échauffement local. L'objectif visait à améliorer les propriétés de déplacement des composés organiques et provoquer des couplages optiques avec les nanoparticules déjà présentes.





# CHAPITRE II

Élaboration de dérivés azoïques et  
structuration de surface

<b>II.1. Synthèse organique des composés azoïque</b> .....	<b>43</b>
II.1.A. Ingénierie moléculaire du module azoïque.....	43
II.1.B. Synthèse d'une matrice complexante AzoCO <sub>2</sub> H .....	47
II.1.C. Synthèse du dérivé azoïque AzoPO(OH) <sub>2</sub> .....	48
<b>II.2. Propriétés thermiques des molécules azoïques</b> .....	<b>50</b>
II.2.A. Détermination des températures de transitions vitreuses.....	50
II.2.B. Etude de coopérativité des molécules azoïques.....	51
<b>II.3. Propriétés photochromes des composés azoïques</b> .....	<b>55</b>
II.3.A. Photoisomérisation et relaxation des composés en solution.....	55
II.3.A.1. Modélisation .....	55
II.3.A.2. Caractérisation par spectroscopie UV-visible.....	56
II.3.B. Élaboration de films minces et caractérisations associées .....	63
II.3.C. Photoisomérisation des molécules à l'état solide.....	65
<b>II.4. Structuration de films minces par inscription holographique</b> .....	<b>68</b>
II.4.A. Présentation du montage optique .....	68
II.4.B. Irradiation à un faisceau en polarisation p.....	69
II.4.C. Utilisation de la polarisation +45°/-45° .....	70
II.4.D. Variation de l'intensité et du temps d'irradiation pour AzoCO <sub>2</sub> Me et AzoCO <sub>2</sub> H.....	72
II.4.E. Variation de la période spatiale des réseaux de surface.....	75
<b>II.5. Formation de « superstructures »</b> .....	<b>76</b>
II.5.A. Utilisation d'une polarisation +90°/-90° .....	76
II.5.B. Variation de l'intensité et du temps d'irradiation pour AzoCO <sub>2</sub> Me et AzoCO <sub>2</sub> H.....	79
II.5.C. Variations thermiques de l'échantillon pendant l'irradiation.....	81
II.5.D. Aspect mécanique du déplacement des molécules.....	82
II.5.E. Variation de la période du réseau de surface .....	84
<b>II.6. Exploitation de l'effacement pour la création de nouveau motif</b> .....	<b>86</b>
II.6.A. Effacement des réseaux +45°/-45° et +90°/-90° .....	86
II.6.B. Élaboration de structure « egg-box ».....	88
<b>II.7. Conclusion</b> .....	<b>89</b>

Comme décrit dans le chapitre introductif, les composés azoïques montrent un grand intérêt dans le développement de systèmes photosensibles. Ces composés présentent la faculté de changer de géométrie sous irradiation lumineuse grâce à l'absorption de photon. Nous allons donc voir à travers ce chapitre la stratégie mise en œuvre pour profiter de cette modulation de conformation des molécules pour structurer des surfaces grâce à un déplacement de matière induit par ce changement de géométrie.

## II.1. Synthèse organique des composés azoïque

### II.1.A. Ingénierie moléculaire du module azoïque

De nombreux matériaux azoïques ont déjà été synthétisés pour leurs propriétés photomécaniques. Cependant, la création d'un matériau « solide » à partir de molécules en solution s'accompagne d'une chute des performances en termes de photochromisme. Pour résoudre ce problème, nous avons synthétisé des composés dotés d'un groupe encombrant, favorisant l'instabilité de la forme Z et donc le retour à la forme thermodynamiquement stable E.

Des groupes encombrants *tert*-butyle sont présents aux extrémités afin de créer du volume libre autour des molécules et d'empêcher d'une part des interactions intermoléculaires à l'état solide grâce à de l'encombrement stérique et d'autre part une agrégation non désirée en écartant les molécules les unes des autres. Cette absence d'interaction intermoléculaire est d'autant plus utile qu'elle évite l'apparition d'une cristallisation, pouvant entraîner des surfaces inhomogènes et diffusantes. Le caractère amorphe des composés à l'état solide est donc un paramètre important pour nos études.

Des molécules de type triarylamine ont été synthétisées, possédant un groupe électroattracteur (electron-withdrawing group EWG) et un groupe électrodonneur (electron donating group EDG). La présence de ces groupes permet alors un transfert de charge et une délocalisation des électrons prononcés lors de l'absorption de photons par le matériau. Ces molécules, ayant une structure push-pull (donneur-accepteur), vont alors être sujettes à des phénomènes de photoisomérisation, provoqués par des transferts électroniques efficaces en présence d'un stimulus lumineux.

Afin d'évaluer les actions intermoléculaires pouvant être développées entre des unités carboxyliques<sup>124,125</sup> en solution et en films minces, nous avons synthétisé deux composés différant par leur groupe terminal R : un composé acide carboxylique et un composé ester photosensible, dépourvu de liaisons hydrogène et servant de composé modèle. Le but est d'étudier l'impact des interactions intermoléculaires sur le mouvement des molécules et sur leur capacité à photoisomériser.

A la suite de ces études, il sera alors possible de discriminer le composé qui présente le plus d'interactions synergiques pour la structuration d'un film azoïque, afin de l'utiliser

comme matrice azoïque pour l'organisation des nanoparticules de magnétite et celui qui sera retenu pour un autre usage, à savoir la complexation des nanoparticules magnétiques.

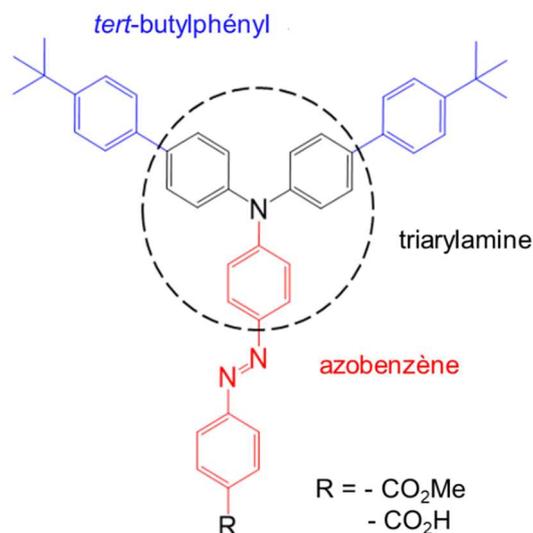


Figure II.1 : Structure principale des composés azoïques synthétisés.

Dans un premier temps, nous présentons la fabrication de ces composés photochromes et leurs propriétés photophysiques afin de mettre en évidence leur capacité à photoisomériser. Par la suite, nous exploitons cette photoisomérisation pour structurer des films minces à partir de ces composés, grâce à une irradiation interférentielle.

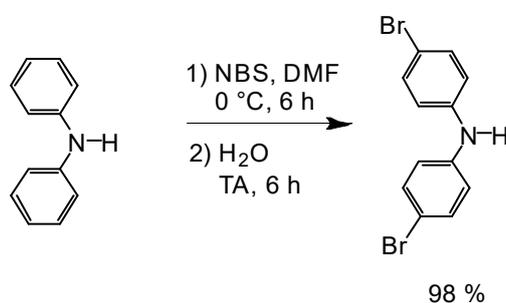


Figure II.2 : Schéma de synthèse du composé bis(4-bromophényl)amine (**1**).

La première étape de synthèse consiste en une substitution électrophile aromatique, et plus précisément une bromation sur les deux cycles phényles du composé initial. La structure du N-bromosuccinimide (NBS) permet une bromation efficace de nombreux composés organiques riches en électrons.<sup>126</sup> Avec l'utilisation du DMF, la bromation ionique se fait en position *para* du phényle par rapport à l'amine secondaire étant donné le caractère polaire aprotique du solvant, permettant une accélération de la réaction sur le carbone le plus électropositif. L'ajout du NBS à basse température permet d'éviter sa décomposition et d'oxyder l'amine de bas potentiel d'oxydation. De l'eau distillée est ensuite ajoutée à la réaction afin de provoquer une précipitation du composé **1** et mener à un rendement quasi-quantitatif de 98%.

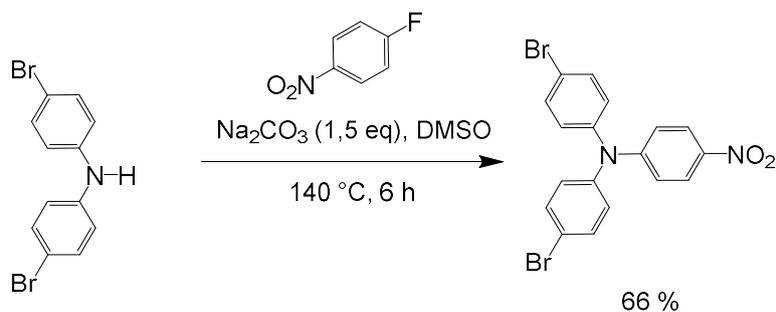


Figure II.3 : Schéma de synthèse du composé **(2)**

Afin de former le dérivé triarylamine, une substitution nucléophile aromatique de type  $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$  est effectuée entre le composé **1** et le 4-fluoro-1-nitrobenzène dans des conditions basiques afin de pouvoir déprotoner l'amine. L'amine attaque donc le carbone portant l'atome de fluor qui sera dans un second temps éjecté. Le groupe nitro, très électroattracteur, permet de diminuer la densité électronique sur le cycle aromatique et de stabiliser la forme mésomère de l'état de transition.

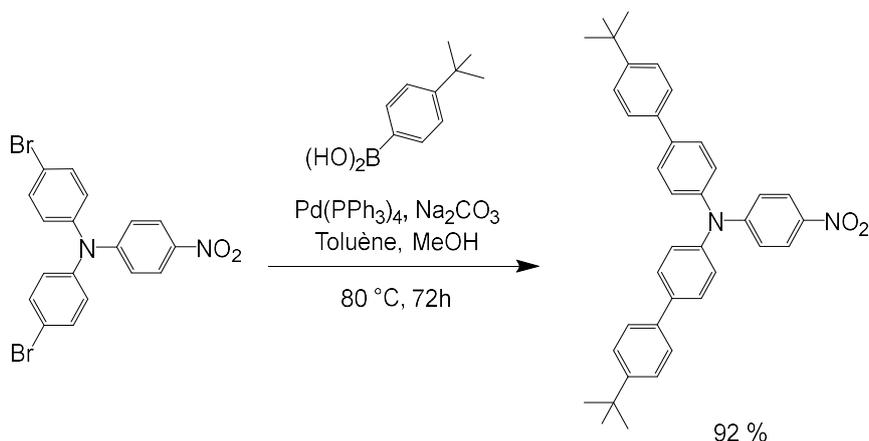


Figure II.4 : Schéma de synthèse du composé **(3)**

La formation du groupe triarylamine se fait par un couplage de Suzuki-Miyaura<sup>127</sup> entre l'halogénure d'aryle du composé **2** et l'acide 4-*tert*-butylphénylboronique dans des conditions basiques à l'aide du catalyseur *tetrakis*-(triphénylphosphine)palladium (0) ( $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ). Cette réaction en plusieurs étapes est décrite en détail à l'aide d'un cycle catalytique en annexe I. Nous obtenons finalement le composé **3** avec un bon rendement de 92 %.

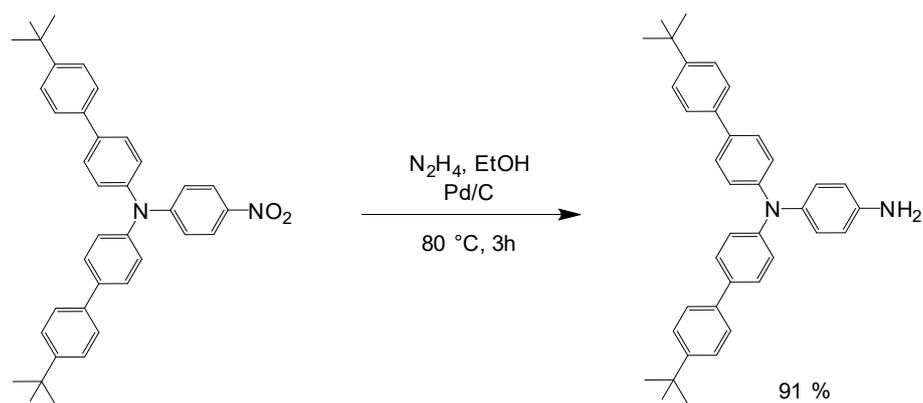


Figure II.5 : Schéma de synthèse du composé (4)

Le composé **4** est obtenu par une réaction de réduction du groupement nitro par de l'hydrazine en présence d'un catalyseur hétérogène de palladium sur charbon. Selon la littérature, opérer à la température de reflux du solvant permet de régler la sélectivité de la réduction<sup>128</sup>. Dans le cas présent, seul un groupe nitro doit être réduit en amine. L'ajout d'hydrazine à haute température provoque sa décomposition et un dégagement de dihydrogène dans le milieu réactionnel. Après la réaction, le solvant est évaporé au 3/4 afin d'augmenter la concentration en produit dans le ballon, puis de l'eau est ajoutée afin de faire précipiter le composé et d'obtenir un rendement de 91 %.

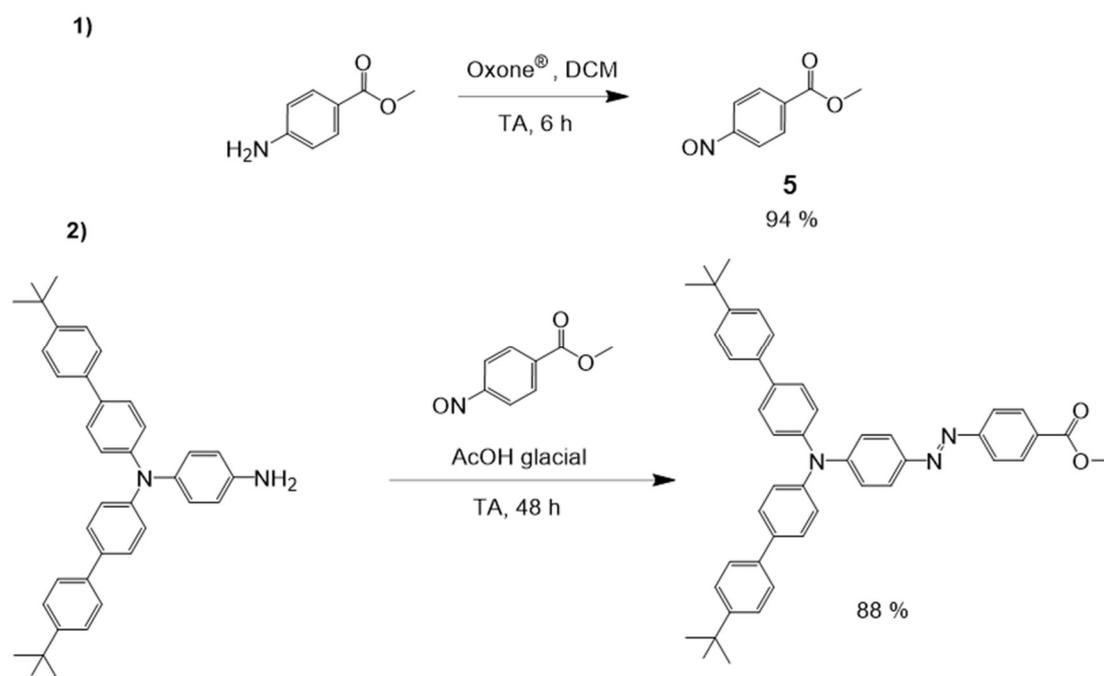


Figure II.6 : Schéma de synthèse du composé **AzoCO<sub>2</sub>Me** (6).

Afin d'obtenir le composé final nommé **AzoCO<sub>2</sub>Me** pour la suite de ce manuscrit, un couplage est effectué, formant ainsi la liaison azo d'intérêt. Le composé nitroso **5** est obtenu par une réaction d'oxydation à température ambiante de l'amine. Nous obtenons une poudre jaune avec un rendement de 94 %. Par la suite, ce composé est couplé au composé **4** par une réaction de Mills. Cette voie de synthèse a été choisie pour sa simplicité car le couplage est

fait en une seule étape dans des conditions acides à température ambiante. Le composé final est une poudre rouge obtenue avec un bon rendement de 88 %.

### II.1.B. Synthèse d'une matrice complexante AzoCO<sub>2</sub>H

Plus loin dans ce manuscrit, nous étudierons principalement les différences en termes de photoisomérisation de deux composés azoïques différents par leur groupe terminal. La capacité des molécules à pouvoir migrer à l'état solide peut en effet être impactée pour un composé acide carboxylique formant des liaisons hydrogène par rapport à son analogue ester dépourvu de liaisons intermoléculaires. Cela peut être bénéfique à la migration en entraînant une cohésion intermoléculaire pour le déplacement, créant ainsi de la coopérativité, ou au contraire défavorable en empêchant les molécules de se déplacer lors de l'irradiation.<sup>129,124</sup>

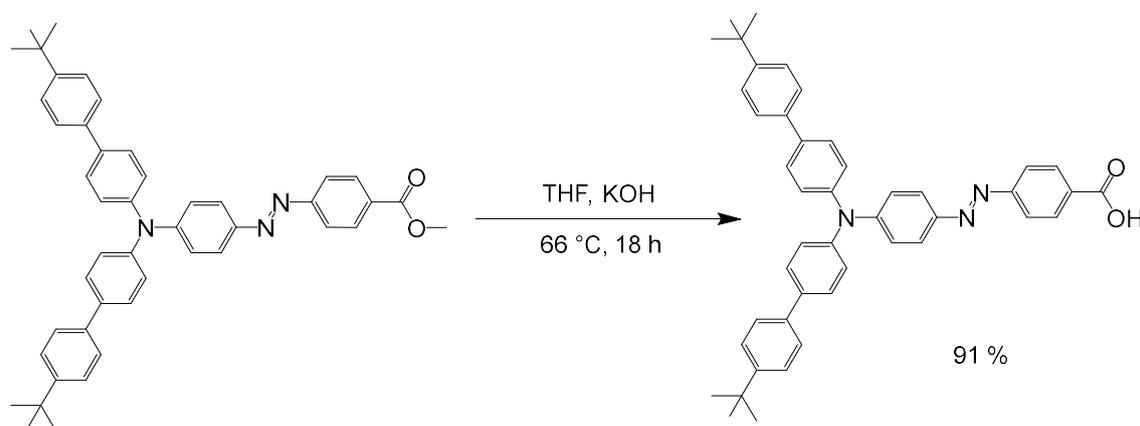


Figure II.7 : Schéma de synthèse du composé **AzoCO<sub>2</sub>H** (7).

Le composé **AzoCO<sub>2</sub>H** est obtenu par une saponification à chaud du composé **AzoCO<sub>2</sub>Me**. La réaction se déroule en milieu très basique en présence d'hydroxyde de potassium KOH à 3 mol.L<sup>-1</sup>, aboutissant à la formation d'ions carboxylates. Un ajout goutte à goutte d'acide chlorhydrique permet la protonation des carboxylates et la précipitation du composé sous forme d'une poudre marron avec un rendement de 91 %.

Des mesures en spectroscopie infrarouge ont été effectuées sur les poudres sèches. Ce paramètre est important car l'hydrolyse incomplète de l'ester peut avoir un impact considérable sur les mesures photochromes (Figure II.8). Le groupe carbonyle du composé ester **AzoCO<sub>2</sub>Me** présente en effet une bande de vibration d'élongation à 1720 cm<sup>-1</sup> due à la conjugaison avec le cycle aromatique alors que celle de l'**AzoCO<sub>2</sub>H** résonne à 1682 cm<sup>-1</sup>, en raison des liaisons H intermoléculaires, également caractérisées par une bande de vibration d'élongation large et de faible énergie des oscillateurs O-H à environ 3000 cm<sup>-1</sup>.

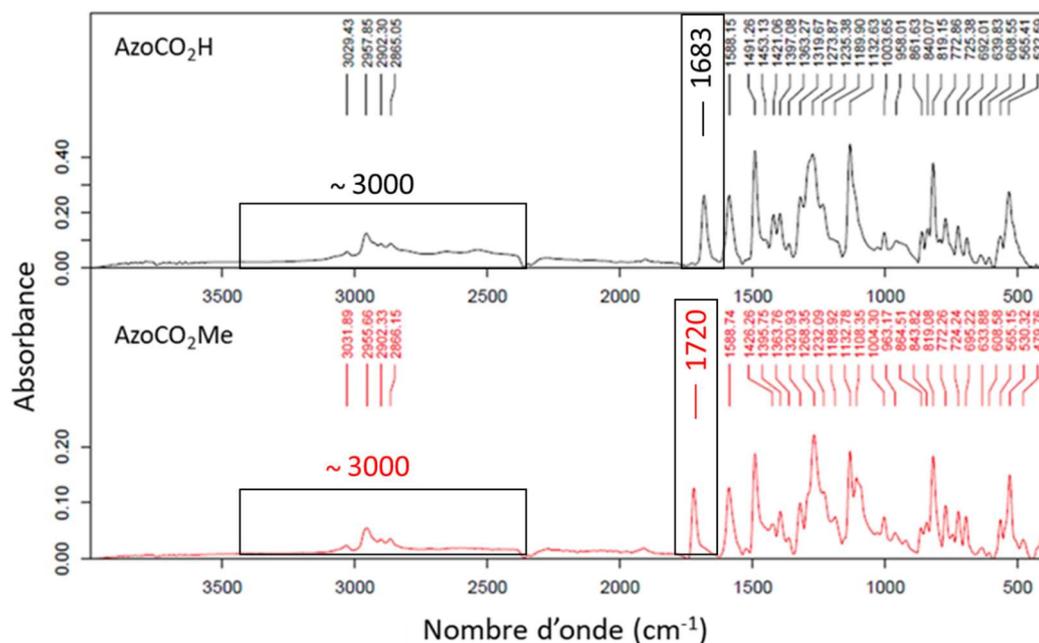


Figure II.8 : Spectre infrarouge à transformée de Fourier en mode ATR des composés **AzoCO<sub>2</sub>Me** et **AzoCO<sub>2</sub>H**.

### II.1.C. Synthèse du dérivé azoïque AzoPO(OH)<sub>2</sub>

Un nouveau composé a été synthétisé à l'aide d'une synthèse en 3 étapes à partir du composé **AzoCO<sub>2</sub>H**, ayant cette fois-ci pour seule utilisation la complexation des nanoparticules magnétiques de magnétite. L'ajout d'une longue chaîne carbonée permet un éloignement important entre la nanoparticule et la fonction azo et permet d'éviter l'inhibition de la photoisomérisation du composé par la présence du groupe acide phosphonique et donc de bénéficier de plus de mobilité.<sup>130</sup>

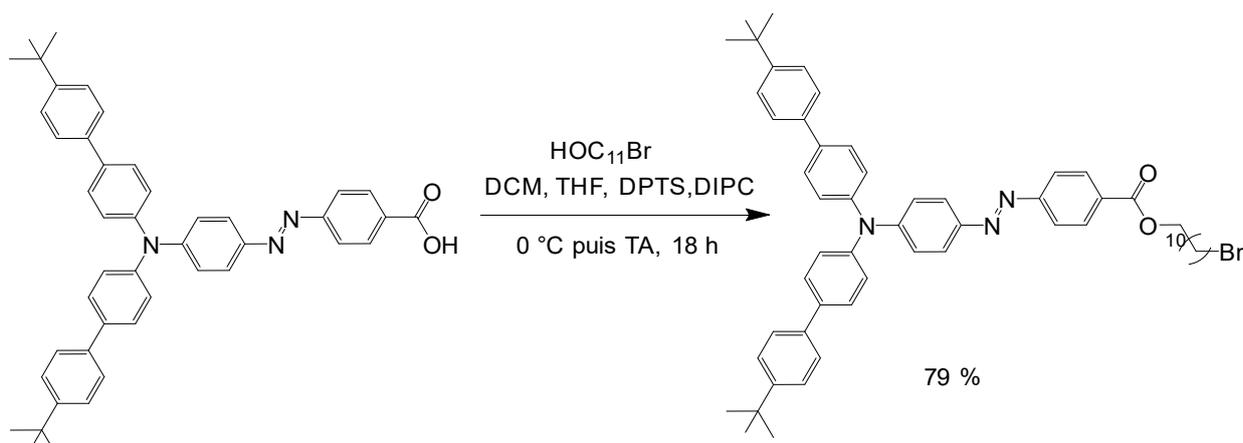


Figure II.9 : Schéma de synthèse du composé **AzoC<sub>11</sub>Br (8)**.

Cette synthèse du composé **AzoPO(OH)<sub>2</sub>** débute par l'ajout d'une chaîne undécyle à partir d'une réaction d'estérification dans des conditions douces de type Steglich. La synthèse

se déroule dans un mélange  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / THF pour permettre une dissolution efficace du composé **AzoCO<sub>2</sub>H**. La première étape de synthèse consiste à activer l'acide carboxylique à 0 °C à l'aide de N,N'-diisopropylcarbodiimide (DIPC). Le sel de 4-p-toluènesulfonique de 4-(diméthylamino)pyridinium (DPTS) est utilisé comme catalyseur. Son rôle est d'éliminer la DIPC sous forme d'O-acylurée en empêchant la formation de N-acylurée. L'ester précédemment activé peut alors réagir avec le groupe hydroxyle du 11-bromoundecanol. On obtient alors le composé **8** AzoC<sub>11</sub>Br avec un bon rendement de 79 %.

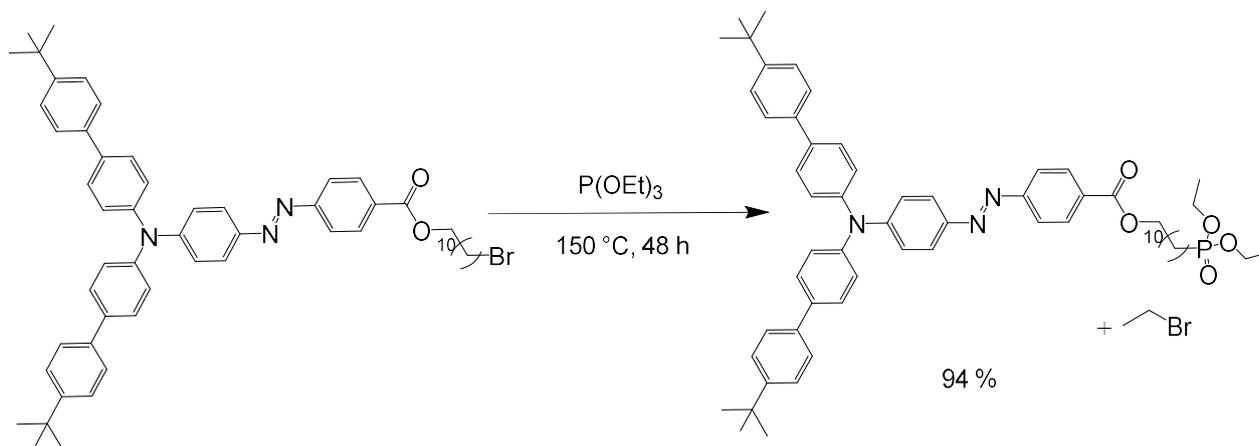


Figure II.10 : Schéma de synthèse du composé AzoC<sub>11</sub>PO(OEt)<sub>2</sub> (**9**).

Le composé **9** est obtenu par une réaction de Michaelis-Arbusov impliquant une substitution nucléophile de l'atome de brome par un trialkyle pour former un ester d'acide phosphonique après élimination de bromoéthane. Le produit AzoCO<sub>11</sub>PO(OEt)<sub>2</sub> est finalement obtenu avec un bon rendement de 94 %.

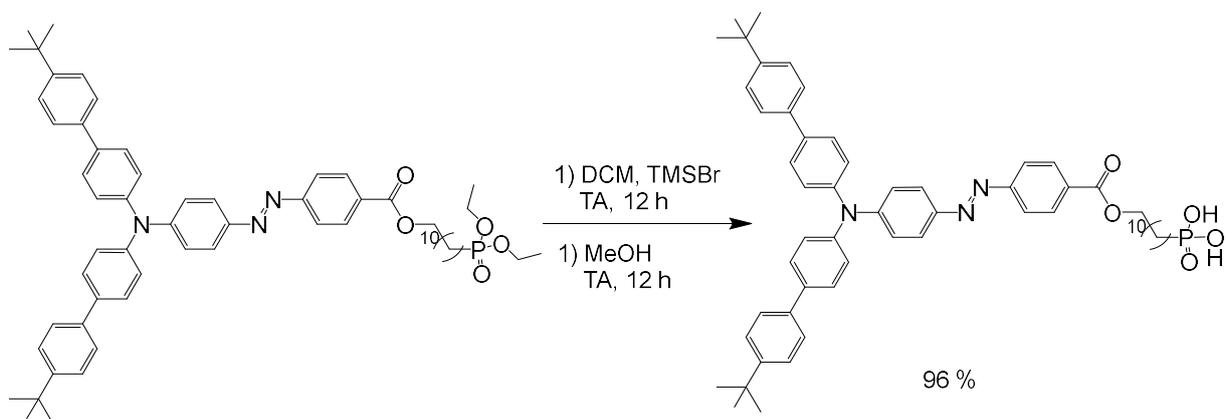


Figure II.11 : Schéma de synthèse du composé AzoC<sub>11</sub>PO(OH)<sub>2</sub> (**10**).

La dernière étape de synthèse pour obtenir le composé final complexant **AzoC<sub>11</sub>PO(OH)<sub>2</sub>** se déroule en deux étapes distinctes. La première consiste à protéger les deux groupes éthoxy avec du bromotriméthylsilane (TMSBr). On va alors obtenir deux groupes O-SiMe<sub>3</sub> liés à l'atome de phosphore à la suite d'une réaction de substitution nucléophile. L'étape suivant consiste donc à déprotéger les groupes précédemment formés à l'aide d'une

méthanolyse, permettant l'élimination des groupes silylés sous forme de siloxanes. On obtient alors le composé final **AzoC<sub>11</sub>PO(OH)<sub>2</sub>** avec un très bon rendement de 96 %.

## II.2. Propriétés thermiques des molécules azoïques

### II.2.A. Détermination des températures de transitions vitreuses

Les interactions intermoléculaires sont limitées par la présence des groupements *tert*-butyl. À l'état solide, cela conduit à un matériau amorphe. Sur ce type de matériau, on peut alors déterminer la température de transition vitreuse  $T_g$  qui correspond à la température à partir de laquelle le matériau azoïque va passer d'un état vitreux à un état caoutchouteux. Cette température est déterminée par la calorimétrie à balayage différentielle permettant la mesure des différences d'énergie fournies (ou relarguées) entre un échantillon et une référence sans composé, avec seulement quelques milligrammes de poudre. Cette méthode diffère donc de la détermination par analyse thermo différentielle (ATD), méthode pour laquelle des différences de température sont mesurées et qui nécessite des quantités de composé plus importantes (de l'ordre de la dizaine de milligrammes).

Les deux composés **AzoCO<sub>2</sub>Me** et **AzoCO<sub>2</sub>H** sous forme de poudres sont alors déposés dans des capsules en aluminium puis soumis à un premier chauffage sur un banc de Kofler permettant d'obtenir une température de transition approximative et de sélectionner la bonne gamme de température pour les expériences de calorimétrie différentielle à balayage. Par la suite, on place les capsules dans l'appareil puis on effectue un premier cycle de chauffage-refroidissement qui nous donne une valeur de transition vitreuse nécessitant d'être affinée à l'aide d'un deuxième cycle. La figure II.12 représente donc la variation de la chaleur entre l'échantillon et une autre capsule à vide servant de référence (aussi appelé flux thermique) en fonction de la température appliquée lors du second cycle de chauffage-refroidissement. Une rampe de température de 10 °C/min est appliquée afin de ne pas dégrader le composé. A l'instant où on se rapproche de la température de transition vitreuse, une augmentation du flux thermique est attendue (marche endothermique). La température de transition vitreuse peut alors être facilement déterminée. Elle vaut  $114 \pm 2$  °C pour l'échantillon **AzoCO<sub>2</sub>Me**. En revanche, ce paramètre ne peut pas être déterminé avec ces conditions expérimentales pour l'échantillon **AzoCO<sub>2</sub>H**. On suppose alors que ce composé ne passe pas d'un état vitreux à un état caoutchouteux à cause de la présence de fortes interactions entre les molécules. Des précédentes études ont mis en avant une augmentation de la température de transition vitreuse sur des polymères capables de former des liaisons hydrogène.<sup>131</sup> Cependant, lorsque le chauffage est trop important, on remarque que le composé commence à se dégrader.

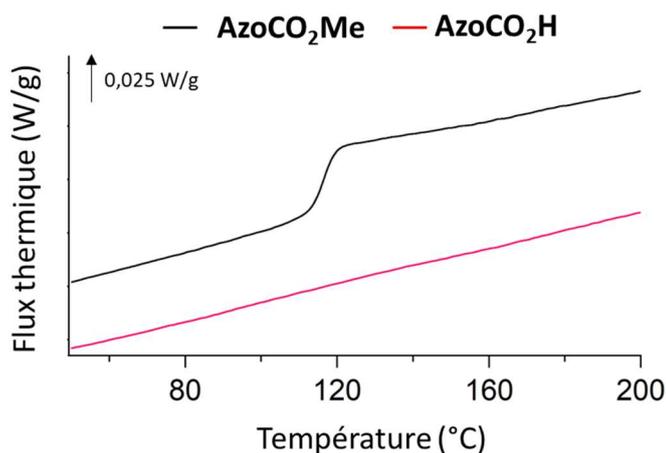


Figure II.12 : Mesures DSC sur les composés **AzoCO<sub>2</sub>Me** et **AzoCO<sub>2</sub>H** après un premier cycle de chauffage-refroidissement à 10 °C/min.

### II.2.B. Etude de coopérativité des molécules azoïques

Ces mesures, réalisées en collaboration avec le Dr. Nicolas Delpouve du Groupe de Physique des Matériaux (GPM) de l'université de Normandie (Rouen), ont pour but de déterminer s'il existe une corrélation entre le volume libre présent autour d'une molécule à l'état solide et de la coopérativité entre les molécules lors du phénomène de photomigration qui sera induit par irradiation lumineuse d'un film mince par la suite. Pour cela, nous voulons voir si un des deux composés azoïques peut induire plus de coopérativité à l'état solide en fonction de la fonction ester ou acide carboxylique qui peut favoriser des liaisons hydrogène. On peut calculer la taille des zones de réarrangement coopératif (ZRC ou CRR pour Cooperatively Rearranging Region en anglais) de chaque échantillon qui va dépendre de la température de transition vitreuse des mélanges. À la suite de cela, on s'intéresse aux nombres de molécules présentes dans ces ZRC et donc au nombre de molécules voisines que possède une seule entité. Cette approche, décrite par Adam-Gibbs, se base sur le fait qu'il faille plus de voisins dans la zone de réarrangement coopératif pour améliorer la mobilité.<sup>132</sup> Chaque ZRC représente une zone de fluctuation de la mobilité moléculaire et peut-être représentée par des unités structurales.<sup>133</sup> Par la suite, Donth a précisé que cette technique n'est pas efficace pour des systèmes cristallins qui présentent des inhomogénéités intrinsèques.

Nous voulions tout d'abord vérifier qu'aucune cristallisation n'était présente sur des films minces azoïques en déposant une solution azoïque sur un substrat de verre et en la caractérisant par diffraction des rayons X (DRX). La nature du substrat (amorphe ou semi-cristallin) peut induire une orientation spécifique des composés, c'est pourquoi les mesures sous forme de film minces sont effectués sur un substrat de verre amorphe.<sup>134</sup>

On peut voir sur la figure II.13 qu'aucune cristallinité n'est observée pour les composés azoïques après dépôt sous forme de films minces sur un substrat de verre, contrairement aux composés étudiés sous forme de poudre. Ces résultats nous permettent donc de confirmer que les matériaux sont amorphes et qu'une étude de coopérativité peut être effectuée de manière optimale.

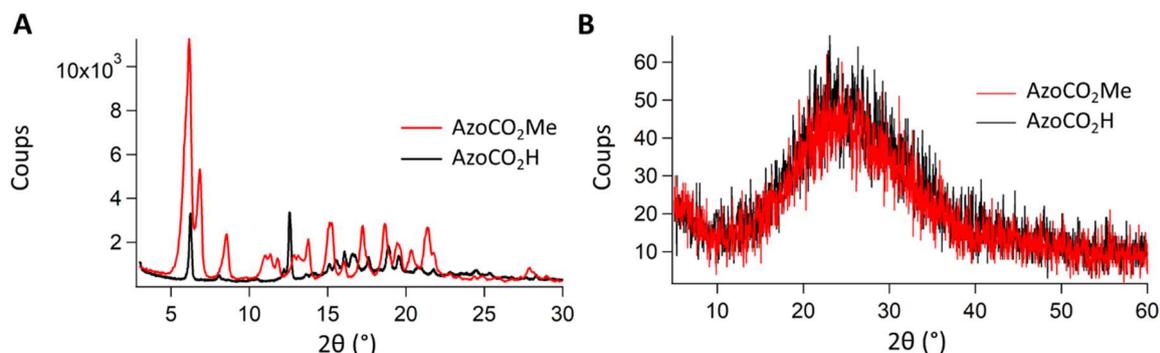


Figure II.13 : Diagrammes de diffraction des rayons X (DRX) des composés **AzoCO<sub>2</sub>Me** et **AzoCO<sub>2</sub>H** A. sous forme de poudre B. déposé sur un substrat de verre sous forme de films minces.

L'appareil de calorimétrie différentielle à balayage est calibré en 5 étapes :

- ligne de base effectuée à blanc,
- calibration de la conductivité à l'aide d'un saphir rouge,
- calibration de la température d'un échantillon d'indium de  $T_g$  connue (156 °C),
- calibration de la température dans des gammes plus basses avec de la benzophénone (température de transition vitreuse connue de 48,9 °C),
- calibration de la capacité thermique à l'aide d'un autre saphir.

Après ces étapes de calibration, nous voulons voir si la présence de liaisons hydrogène peut améliorer la coopérativité d'un système par rapport au composé ester de référence qui présente déjà de la coopérativité. Pour cela, des mélanges de composés ester/acide sont préparés en faisant varier le pourcentage massique en composé ester dans les nacelles (les masses moléculaires des deux composés sont similaires, 671,89 g.mol<sup>-1</sup> pour le composé ester et 657,86 g.mol<sup>-1</sup> pour le composé acide carboxylique), de 100 % ester à un mélange 60/40 entre ester et acide carboxylique et en mesurant les températures de transition vitreuse. Une rampe de température faible de 1 °C/min est appliquée pour cette expérience. En raison d'un décalage de phase entre le flux thermique et la dérivée temporelle du programme de température, la capacité thermique est exprimée selon deux composantes en phase et hors phase, notées respectivement  $C'$  et  $C''$ .<sup>135</sup> On obtient alors les signaux en phase (Figure II.14A) et hors phase (Figure II.14C) qui permettent de déterminer les paramètres suivants : la capacité calorifique volumique de l'échantillon  $C_v$ , la température de transition vitreuse  $T_\alpha$

aussi appelée  $T_g$  et la variation de température  $\delta T$  mesurée par rapport à la largeur à mi-hauteur du paramètre hors phase.

Le volume coopératif  $\xi_{T\alpha}^3$  est alors déterminé selon la relation :

$$\xi_{T\alpha}^3 = \frac{\Delta(\frac{1}{C_v})}{\rho(\delta T)^2} * kT_{\alpha}^2 \quad [8]$$

Avec  $\rho$  la masse volumique du matériau ( $\rho = 1 \text{ g.cm}^{-3}$ ) et  $k$  la constante de Boltzmann. La racine cubique de la valeur de volume coopératif donne directement la taille de la zone de coopérativité en nm, qui diminue au fur et à mesure des ajouts du composé acide carboxylique.

A la suite de ce calcul, on peut déterminer le nombre de molécules  $N_{\alpha}$  participant dans cette zone de coopérativité :

$$N_{\alpha} = \frac{N_A \Delta(\frac{1}{C_v})}{M * \rho (\delta T)^2} * kT_{\alpha}^2 \quad [9]$$

avec  $N_A$  le nombre d'Avogadro et  $M$  la masse molaire du composé. Les valeurs sont présentées sur le tableau II.1. On remarque que le nombre de molécules impactées diminuent grandement lorsque l'on ajoute du composé **AzoCO<sub>2</sub>H** dans les mélanges, preuve que la fonction ester est bien à l'origine de la coopérativité entre les molécules et que l'ajout de composé acide carboxylique, favorisant la formation de liaisons hydrogène, provoque une diminution importante de cette coopérativité. De ce fait, nous pourrions nous attendre à des différences comportementales d'isomérisation et de mouvement de ces molécules lorsqu'elles seront irradiées sous forme de films minces. Le composé ester pur présente quant à lui des propriétés similaires à des études effectuées sur des matériaux polymères grâce à des tailles de ZRC très similaires.<sup>136</sup>

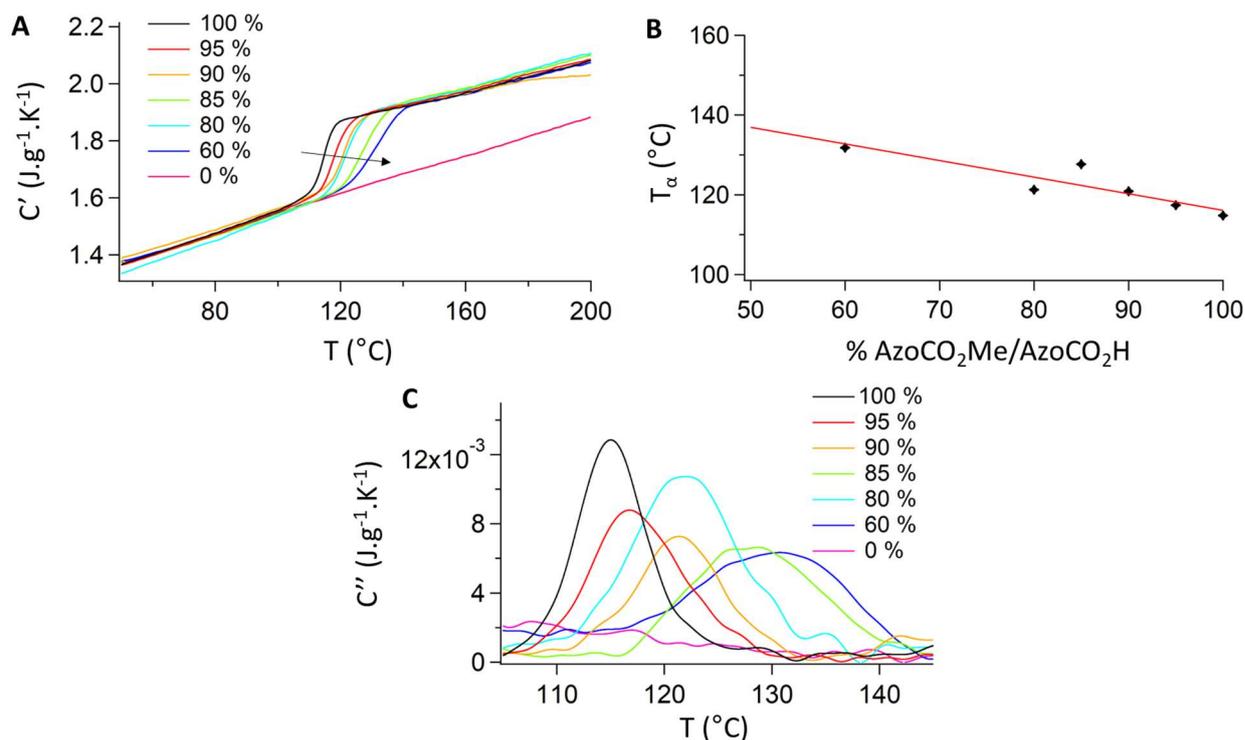


Figure II.14 : Étude de coopérativité des mélanges **AzoCO<sub>2</sub>Me/AzoCO<sub>2</sub>H** en % massique sous forme de poudre par calorimétrie différentielle à balayage. %AzoCO<sub>2</sub>Me =  $\frac{m_{\text{AzoCO}_2\text{Me}}}{m_{\text{AzoCO}_2\text{Me}} + m_{\text{AzoCO}_2\text{H}}} \times 100$ . A) Paramètre en phase pour la détermination de la capacité calorifique  $C_v$  et la température de transition vitreuse  $T_\alpha$ . B) Variation de  $T_\alpha$  selon la proportion d'**AzoCO<sub>2</sub>Me** dans les mélanges. C) Paramètre hors phase pour la détermination de  $\delta T$ .

Tableau II.1 : Récapitulatif pour la détermination de la taille des zones de réarrangement coopératif et du nombre de molécules impactées dans ces zones.

% AzoCO <sub>2</sub> Me /AzoCO <sub>2</sub> H	$\Delta(1/C_v)$	$\delta T$ (K)	$T_\alpha$ (K)	$\xi_{T_\alpha}^3$ (nm <sup>3</sup> )	ZRC (nm)	$N_\alpha$
100	0,10	3,71	388,2	$1,52 \cdot 10^{-20}$	2,47	13,6 (14)
95	0,10	4,17	390,2	$1,21 \cdot 10^{-20}$	2,29	10,9 (11)
90	0,10	4,44	394,4	$1,03 \cdot 10^{-20}$	2,17	9,24 (9)
85	0,10	6,38	400,9	$5,13 \cdot 10^{-21}$	1,72	4,60 (5)
80	0,10	5,65	395,2	$6,36 \cdot 10^{-21}$	1,85	5,71 (6)
60	0,10	8,39	404,5	$3,02 \cdot 10^{-21}$	1,44	1,29 (1)

## II.3. Propriétés photochromes des composés azoïques

### II.3.A. Photoisomérisation et relaxation des composés en solution

Dans le but de mieux comprendre les interactions moléculaires entre les composés azoïques qui seront alors façonnés sous forme de films minces, nous avons tout d'abord étudié leurs propriétés électroniques en solution sous une irradiation lumineuse permettant leur photoisomérisation. Pour cela, quatre types de solvant ont été choisis. Le tétrahydrofurane, le chloroforme, le toluène et l'éthanol sont des solvants qui diffèrent selon leur polarité ainsi que leur caractère donneur ou accepteur de liaison hydrogène (Table de Kamlet-Taft).

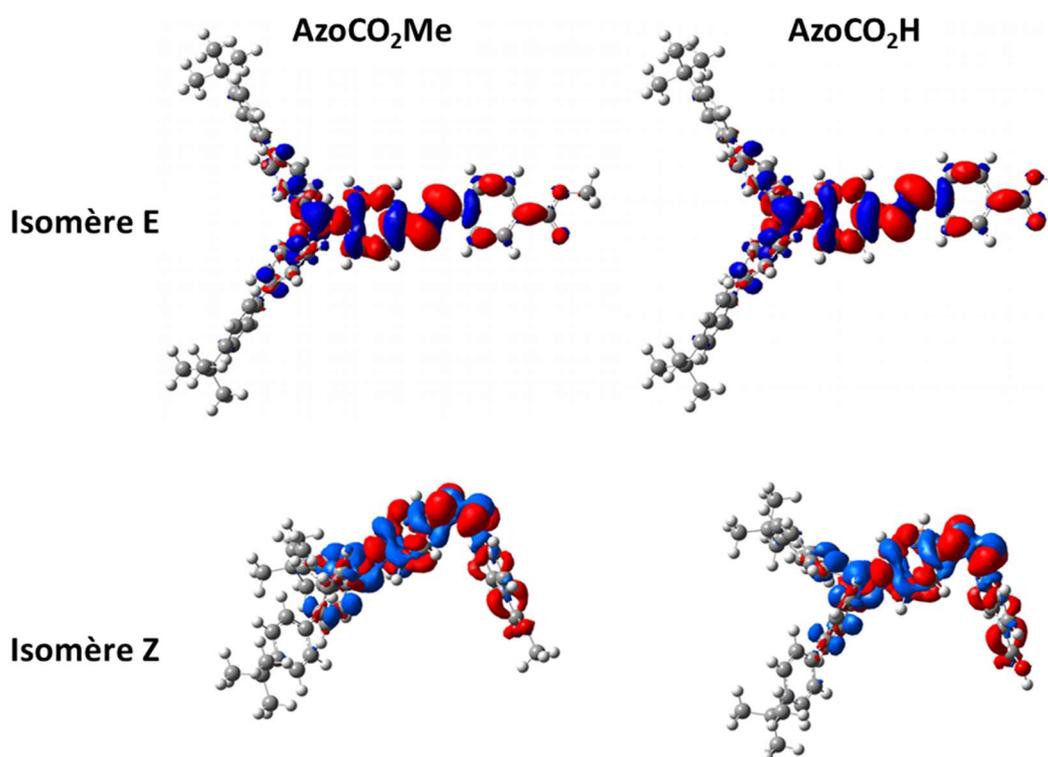
*Tableau II.2 : Paramètres de Kamlet-Taft des solvants utilisés. Le paramètre  $\alpha$  désigne le comportement donneur de liaison hydrogène,  $\beta$  le caractère accepteur de liaison hydrogène,  $\pi^*$  la polarisabilité du solvant et  $\mu$  le moment dipolaire.*

Solvant	$\alpha$	$\beta$	$\pi^*$	$\mu(D)$
THF	0,00	0,55	0,58	1,75
Toluene	0,00	0,11	0,54	0,38
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0,13	0,10	0,82	1,14
CHCl <sub>3</sub>	0,20	0,10	0,58	1,04
EtOH	0,86	0,75	0,54	1,66

#### II.3.A.1. Modélisation

Des calculs théoriques utilisant les méthodes DFT et la fonctionnelle PCM-CAM-B3LYP/6-31+G(d) en utilisant un schéma de réponse linéaire corrigé (cLR pour corrected linear response) optimal pour les molécules push-pull<sup>137</sup> ont été préalablement effectués afin de modéliser les densités électroniques des deux composés **AzoCO<sub>2</sub>Me** et **AzoCO<sub>2</sub>H** lors du changement de configuration induit par irradiation. Ces calculs ont été faits en prenant un solvant ne présentant pas de caractère donneur de liaisons hydrogène pouvant avoir un impact sur le composé **AzoCO<sub>2</sub>H**. Le tétrahydrofurane est donc utilisé comme solvant. La figure II.15 nous montre ces simulations, avec des zones rouges enrichies en électrons et des zones bleues appauvries lors d'une transition après absorption de photon.

Ces calculs ont montré des valeurs de moments dipolaire à l'état fondamental de 5,8 D et 6,6 D pour les composés ester et acide carboxylique respectivement, initialement dans leur forme E. Lorsque l'on considère les isomères de configuration Z, les moments dipolaires des deux composés diminuent à 5,4 D. Une variation du moment dipolaire plus importante pour le composé **AzoCO<sub>2</sub>H** est donc observée.



*Figure II.15 : Densité électronique de l'état fondamental (avant irradiation) et excité (après irradiation) des composés **AzoCO<sub>2</sub>Me** et **AzoCO<sub>2</sub>H** calculées dans du THF. Les zones bleues représentent les zones enrichies en électrons. A l'inverse, les rouges représentent les zones appauvries en électrons.*

### II.3.A.2. Caractérisation par spectroscopie UV-visible

Par la suite, les propriétés optiques des composés ont été étudiées en spectroscopie UV-visible pour la caractérisation des propriétés de photoisomérisation et de relaxation de chaque composé. Des solutions de composés azoïques **AzoCO<sub>2</sub>Me** et **AzoCO<sub>2</sub>H** ont été préparées à une concentration de  $1,9 \cdot 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup>. La figure II.16 représente l'évolution spectrale de l'absorbance des composés **AzoCO<sub>2</sub>Me** (Figure II.16A) et **AzoCO<sub>2</sub>H** (Figure II.16B) en solution dans du THF, solvant non donneur de liaison hydrogène pour empêcher d'éventuelles interactions avec les composés. Un premier spectre est alors enregistré, montrant des maxima d'absorption  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  aux alentours de 460 nm et 330 nm respectivement. Les spectres d'absorption dans les autres solvants cités ci-dessus sont montrés en annexe II. À l'aide d'une lampe Hg-Xe équipée d'un filtre laissant passer la longueur d'onde  $\lambda = 488$  nm correspondant à la valeur la plus proche du maximum d'absorption des composés, une irradiation pendant 5 s est effectuée, suivie par une mesure immédiate du spectre. Cette opération est répétée jusqu'à une durée totale de 60 s. La diminution de l'absorption de la bande autour de 460 nm ainsi que l'augmentation de l'absorption autour de 330 nm à la suite des irradiations successives permettent alors d'établir un lien entre le phénomène de photoisomérisation des molécules azoïques et leur réponse

optique. Lorsque les spectres n'évoluent plus, on parle d'état photostationnaire. En émettant l'hypothèse que la forme Z n'absorbe pas à la longueur d'onde du maximum d'absorption du composé à l'état photostationnaire, il devient possible de calculer le rendement de photoconversion minimal  $\rho_{EZ}^{min}$  du composé en solution selon la relation :

$$\rho_{EZ}^{min} = \frac{A_0 - A_{PSS}}{A_0} * 100 \quad [10]$$

avec  $A_0$  l'absorbance de la solution avant irradiation et  $A_{PSS}$  l'absorbance à l'état photostationnaire. Des points isobestiques sont aussi observés à 340 nm et 400 nm pour les deux composés. Ces points montrent un équilibre entre les formes E et Z alors qu'il existe d'autres espèces en solution.

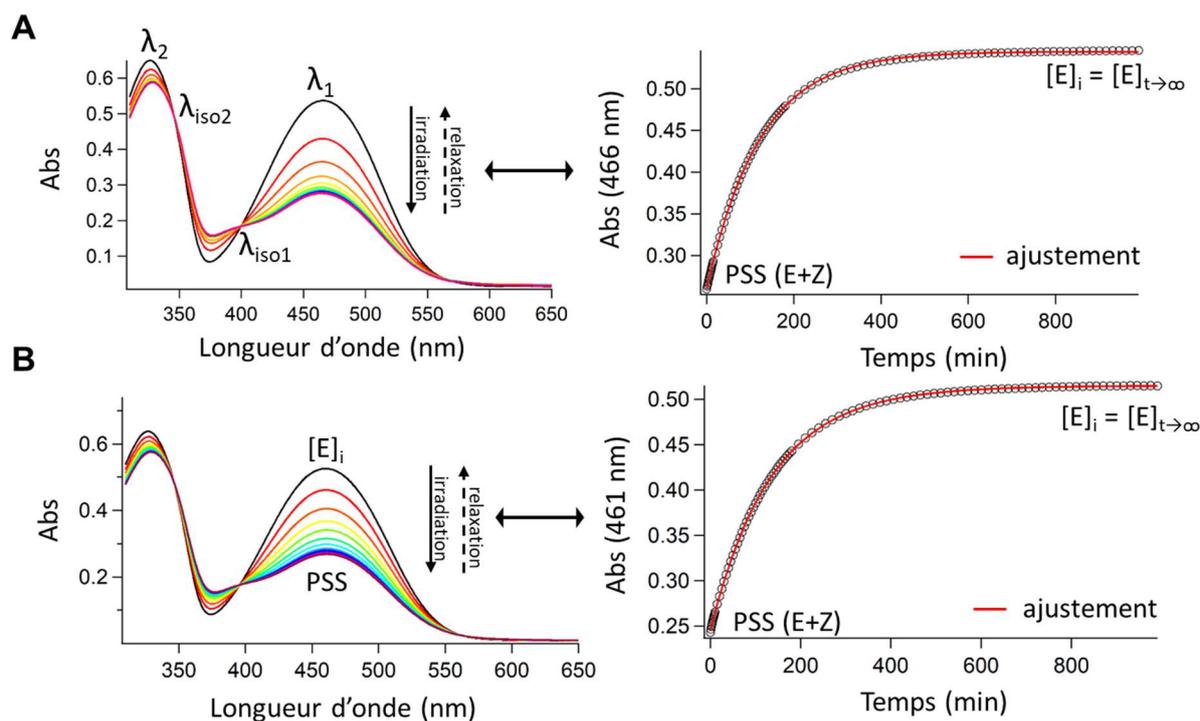
Par la suite, la solution est laissée dans le compartiment du spectrophotomètre à température ambiante et à l'obscurité pour pouvoir relaxer. En se plaçant aux longueurs d'ondes aux alentours de 330, 340, 400 et 460 nm correspondants aux maxima d'absorption  $\lambda_2, \lambda_{iso2}, \lambda_{iso1}$  et  $\lambda_1$  respectivement, nous pouvons suivre cette relaxation en fonction du temps. Si on se concentre sur la longueur d'onde  $\lambda_1$  pour laquelle la variation d'absorbance est la plus importante, la constante de vitesse de relaxation  $k$  peut être calculée à partir d'une modélisation de la courbe suivant une loi monoexponentielle représentée par l'équation :

$$[E]_t = [E]_i + ([E]_{PSS} - [E]_i)e^{-kt} \quad [11]$$

avec  $[E]_0$  et  $[E]_{PSS}$  les concentrations en espèce E à l'état initial et à l'état photostationnaire respectivement.

L'équation peut s'écrire sous la forme simplifiée :

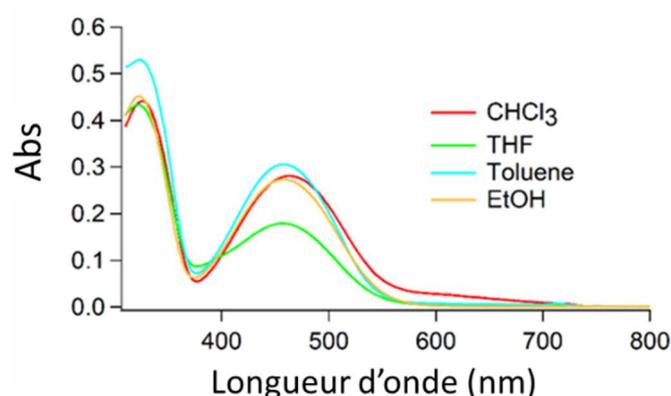
$$[E]_t = [E]_i + Ae^{-k} \quad \text{avec } A = [E]_{PSS} - [E]_i \quad [12]$$



*Figure II.16 : Evolution temporelle des spectres d'absorbance des composés azoïques en solution. A) **AzoCO<sub>2</sub>Me**, B) **AzoCO<sub>2</sub>H** dans le THF sous une irradiation à 488 nm (7 mW.cm<sup>-2</sup>). Irradiation pendant 60 secondes au total jusqu'à l'état photostationnaire avec une mesure du spectre d'absorption toutes les 5 secondes. Les flèches noires pleines caractérisent la diminution de l'absorbance du composé jusqu'à l'état photostationnaire. Les relaxations thermiques (figures de droite) sont caractérisées par l'évolution temporelle des maxima d'absorbance à 466 et 461 nm respectivement et suivent une loi monoexponentielle.*

Deux bandes sont observées sur ces deux spectres, la première dans le domaine de l'UV à 327 et 328 nm pour les composés **AzoCO<sub>2</sub>Me** et **AzoCO<sub>2</sub>H** respectivement, correspondant au transfert de charge entre le groupe triarylamine et les chaînes encombrées biphényles. La seconde bande dans le visible à 466 et 461 nm respectivement correspond à un transfert de charge entre le groupe terminal et le groupe triarylamine. La structure du composé peut alors avoir une importance considérable sur les propriétés de photoisomérisation. Lorsque l'on se trouve dans des solvants comme le THF ou le toluène, les deux composés ont quasiment le même comportement et présentent des rendements de photoconversion minimale ainsi que des constantes de vitesse très proches (Tableau II.3). En utilisant un solvant donneur de liaisons hydrogène comme l'éthanol, on peut alors s'attendre à des interactions avec le composé **AzoCO<sub>2</sub>H**. Cet effet est observé puisque lorsque l'on passe du THF à l'éthanol pour le composé **AzoCO<sub>2</sub>H**, la valeur de la longueur d'onde d'absorption maximale  $\lambda_1$  diminue de 19 nm. À titre de comparaison, une variation de 4 nm est observée pour le composé modèle **AzoCO<sub>2</sub>Me**. Cette sensibilité à l'environnement permet de mettre en évidence des interactions mutuelles entre les unités acides carboxyliques et l'environnement ou entre elles. On observe donc des comportements bien distincts entre les deux composés, laissant présager des différences de photoisomérisation à l'état solide.

Les propriétés optiques du composé **AzoC<sub>11</sub>PO(OH)<sub>2</sub>**, servant par la suite pour chélater des nanoparticules et leur apporter une amélioration de photomigration, ainsi que celles de ses intermédiaires réactionnels AzoC<sub>11</sub>Br et AzoC<sub>11</sub>PO(OEt)<sub>2</sub> ont été regardées. Le composé acide phosphonique **AzoC<sub>11</sub>PO(OH)<sub>2</sub>** présente des propriétés optiques différentes des autres composés. Le composé bleuté à l'état solide, fournit une solution orangée lors de la dissolution dans les solvants THF, toluène et éthanol. Cependant, sa dissolution dans du chloroforme fournit une solution de couleur bleue. Ce phénomène se caractérise donc par l'apparition d'une troisième bande d'absorption à 578 nm, légèrement visible sur le spectre d'absorption de la figure II.17. Ces spectres montrent l'influence des quatre solvants sur le composé **AzoC<sub>11</sub>PO(OH)<sub>2</sub>** à une faible concentration de  $1,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ . Les mesures ont été faites après avoir laissé les solutions à température ambiante et à l'obscurité pendant une nuit.



*Figure II.17 : Spectre d'absorption UV-visible du composé **AzoC<sub>11</sub>PO(OH)<sub>2</sub>** à une concentration de  $1,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$  dans différents solvants.*

Nous avons alors étudié l'impact de la concentration (de  $1,5 \cdot 10^{-4}$  à  $4,9 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ ) en composé azoïque dans le solvant CHCl<sub>3</sub> (Figure II.18A) sur la bande à 578 nm. Les mesures ont été effectuées cette fois-ci directement après la préparation des solutions. En normalisant l'absorbance de la bande à 463 nm, il devient possible d'étudier l'impact de la concentration sur le rapport entre les bandes à 463 et 578 nm. Lorsque la concentration devient faible (de l'ordre de  $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ ), on peut observer une diminution de la bande à 578 nm et donc une augmentation du rapport entre les absorbances du composé à 463 et 578 nm (Figure II.18B). Un autre composé doté d'un groupe acide phosphonique sans cette longue chaîne alkyle a déjà été étudié dans le groupe et présente également l'apparition d'une troisième bande à forte concentration ( $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ). La déduction qui a été faite de cette étude est la formation de multimères par les molécules en solution. À l'inverse, lorsque le composé est très peu concentré, peu de multimères sont présents en solution.<sup>130</sup>

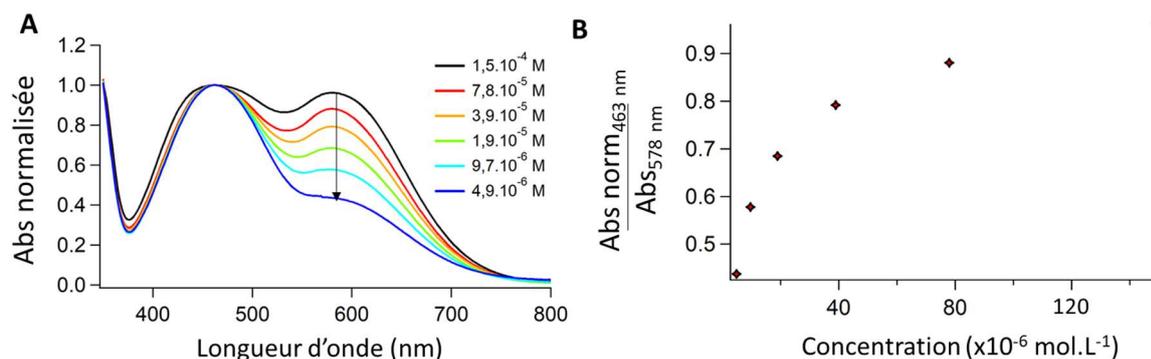


Figure II.18 : A. Spectre d'absorption du composé  $\text{AzoC}_{11}\text{PO}(\text{OH})_2$  dans du  $\text{CHCl}_3$  en fonction de la concentration B. Evolution du rapport entre les bandes d'absorption à 463 et 578 nm.

Nous avons pu observer à l'œil que cette solution azoïque changeait de coloration au cours du temps pour devenir comme les précédentes, c'est-à-dire orangée. L'absorbance d'une solution à base de composé azoïque dans du chloroforme à une concentration de  $1,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  a donc été étudiée (Figure II.19). Au cours du temps, nous avons remarqué que la bande d'absorption à 578 nm diminuait rapidement pour disparaître au bout de deux heures. Simultanément, nous observons une augmentation de la bande à 463 nm. Ces variations d'intensité montrent une faible stabilité des liaisons intermoléculaires à l'origine de la troisième bande. Un signal résiduel est cependant observé.

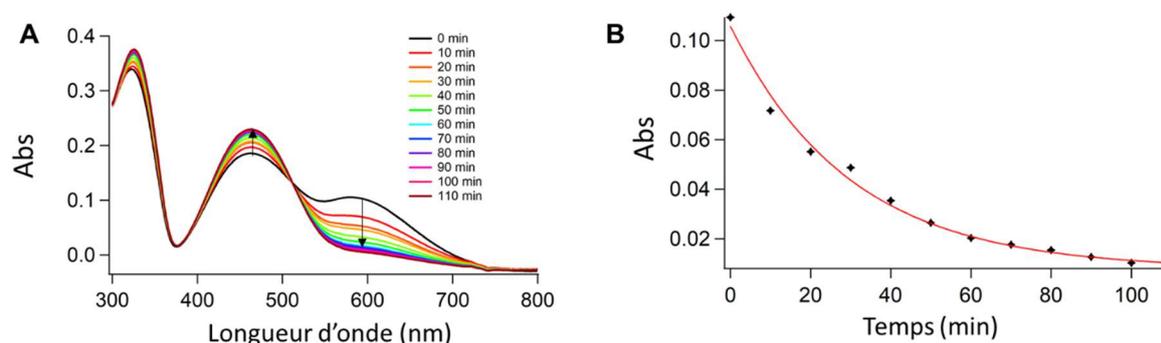


Figure II.19 : A) Évolution spectrale au cours du temps du composé  $\text{AzoC}_{11}\text{PO}(\text{OH})_2$  en solution dans du  $\text{CHCl}_3$  à une concentration de  $1,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ . B) Vitesse de disparition de la troisième bande suit une loi monoexponentielle. On en déduit la constante de vitesse associée  $k'=5,6 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .

Afin de nous assurer que l'apparition de cette troisième bande est bien provoquée par la dissolution du composé dans un solvant chloré, nous avons eu recours à du dichlorométhane afin d'observer un comportement similaire (Figure II.20). Le dichlorométhane est aussi un solvant donneur de liaisons hydrogène, cependant moins fort que le chloroforme. Nous avons pu observer que la bande d'absorption à 578 nm disparaît à des concentrations plus élevées que dans le cas du chloroforme, nous confortant dans l'idée qu'un solvant chloré meilleur donneur de liaisons hydrogène entraîne la formation de multimères ou une protonation du composé à des concentrations plus faibles. Ces phénomènes disparaissent au cours du temps. L'évolution spectrale au cours du temps du

composé dans du  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  à une concentration identique de  $1,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  n'a pas montré de variation particulière puisque la bande disparaît juste au moment de la préparation à cette concentration.

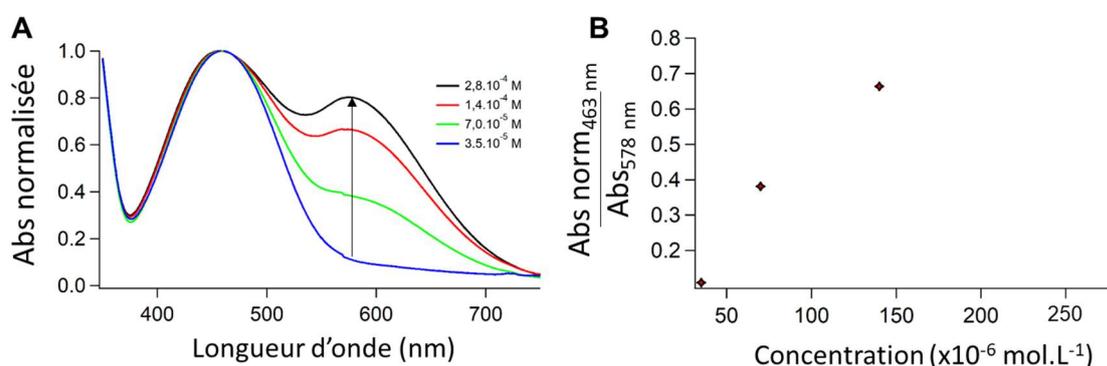


Figure II.20: A) Spectre d'absorption du composé  $\text{AzoC}_{11}\text{PO}(\text{OH})_2$  dans du  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  en fonction de la concentration. B) Évolution du rapport entre les bandes d'absorption à 463 et 578 nm.

Par la suite, nous nous sommes intéressés aux valeurs des rendements de photoconversion ainsi qu'aux constantes de vitesse de relaxation du composé  $\text{AzoC}_{11}\text{PO}(\text{OH})_2$ , aussi rassemblées dans le tableau II.3. Nous avons alors irradié la solution d' $\text{AzoC}_{11}\text{PO}(\text{OH})_2$  à  $1,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  pendant 60 s à 488 nm sous agitation en mesurant un spectre toutes les 5 s d'irradiation. On remarque sur la figure II.21 que la longueur d'onde de l'état photostationnaire est différente de la longueur d'onde  $\lambda_1$  avant irradiation. Un décalage bathochrome de 7 nm entre la solution non irradiée et la solution finale est présent. De plus, une augmentation de la contribution à 578 nm est visible au fur et à mesure de l'irradiation, caractérisée par le retour des multimères en solution. Enfin un point isobestique est observé à 516 nm uniquement pour ce composé et dans le chloroforme.

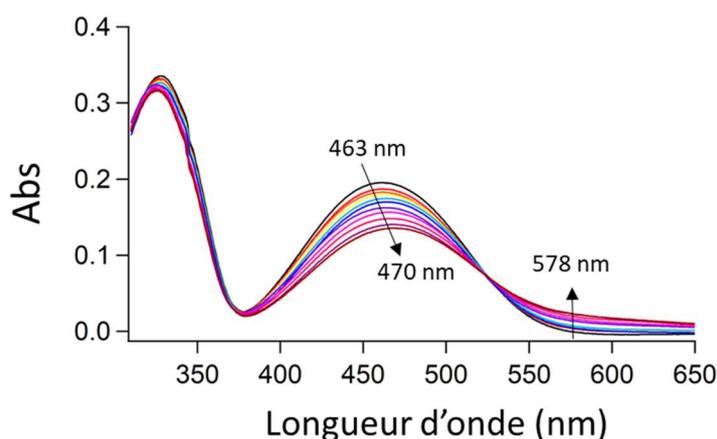


Figure II.21: Evolution spectrale du composé azoïque  $\text{AzoC}_{11}\text{PO}(\text{OH})_2$  en solution dans le  $\text{CHCl}_3$  sous une irradiation à 488 nm ( $7 \text{ mW.cm}^{-2}$ ). Irradiation pendant 60 secondes au total avec une mesure du spectre d'absorption toutes les 5 secondes. Les flèches noires caractérisent la diminution de l'absorbance du composé jusqu'à l'état photostationnaire ainsi que l'augmentation de la contribution à 578 nm.

Dans les autres solvants, les évolutions spectrales mesurées sont similaires à celles présentées sur la figure II.16. Les rendements de photoconversion minimale sont légèrement inférieurs à ceux obtenus pour les composés ester et acides carboxyliques en solution dans du THF (9% de moins). La relaxation thermique de ce composé acide phosphonique possédant une longue chaîne linéaire est 2 fois moins élevé que pour le composé ester et acide carboxylique dans le THF, laissant penser à des interactions intermoléculaires importantes lors de la relaxation ou une agrégation après irradiation. Ce comportement n'est pas observé pour les composés dénués du groupe acide phosphonique AzoC<sub>11</sub>Br et AzoPO(OEt)<sub>2</sub> pour lesquels la relaxation thermique se fait 5 fois plus rapidement que pour les composés acides et ester. On peut alors penser que l'ajout d'un groupe plus encombrant qu'un ester ou un acide carboxylique en position terminale de la molécule comme pour les composés intermédiaires augmente l'encombrement stérique et limite ainsi la stabilité de la forme Z. De ce fait, la molécule retrouve plus rapidement sa configuration thermodynamiquement stable E. Pour les composés intermédiaires AzoC<sub>11</sub>Br et AzoC<sub>11</sub>PO(OEt)<sub>2</sub>, l'utilisation d'un solvant donneur de liaison hydrogène tel que le chloroforme empêche la photoisomérisation du composé. De plus, l'ajout d'une longue chaîne carbonée apporte de l'hydrophobicité au composé, contrariant aussi sa dissolution dans l'éthanol. Une dissolution inefficace est aussi observée pour **AzoC<sub>11</sub>PO(OH)<sub>2</sub>** dans l'éthanol, mais nous arrivons tout de même à dissoudre une partie du composé après sonication pendant 1 h, faussant tout de même le résultat du rendement de photoconversion minimal ainsi que la relaxation qui se révèle être nulle dans ce solvant.

*Tableau II.3 : récapitulatif des propriétés photophysiques des composés azoïques synthétisés dans différents solvants.*

	Solvant	$\lambda_1, \lambda_2$ (nm)	$\rho_{EZ}^{min}$ (%)	k (10 <sup>-4</sup> s <sup>-1</sup> )		Solvant	$\lambda_1, \lambda_2$ (nm)	$\rho_{EZ}^{min}$ (%)	k (10 <sup>-4</sup> s <sup>-1</sup> )
<b>AzoCO<sub>2</sub>Me</b>	THF	328, 466	49	1,2	<b>AzoCO<sub>2</sub>H</b>	THF	327, 461	49	1,2
	Toluène	330, 466	45	0,9		Toluène	328, 466	45	1,5
	CHCl <sub>3</sub>	330, 474	37	2,1		CHCl <sub>3</sub>	330, 471	35	1,8
	EtOH	324,462	38	1,4		EtOH	325, 442	37	9,5
<b>AzoC<sub>11</sub>Br</b>	THF	327, 466	50	6,6	<b>AzoC<sub>11</sub>PO(OEt)<sub>2</sub></b>	THF	327, 466	50	7,4
	Toluène	330, 468	46	6,5		Toluène	330, 467	47	6,6
	CHCl <sub>3</sub>	329,473	0	/		CHCl <sub>3</sub>	329, 473	0	/
	EtOH	/	/	/		EtOH	/	/	/
<b>AzoC<sub>11</sub>PO(OH)<sub>2</sub></b>	THF	323, 456	40	0,6					
	Toluène	324, 458	37	0,5					
	CHCl <sub>3</sub>	325, 463, 578	34						
	EtOH	322, 457	22						

### II.3.B. Élaboration de films minces et caractérisations associées

Après l'étude de photoisomérisation des composés en solution, nous nous sommes intéressés à la formation de films minces d'une épaisseur approximative de 230 nm, présentant un bon compromis entre un film trop épais qui peut présenter une absorbance largement supérieure à 1 et un film trop mince qui aurait un impact sur la migration des molécules azoïques à cause d'une adhérence au substrat. Afin d'obtenir des films homogènes sur des substrats de verre de 4 cm<sup>2</sup>, des solutions de composés azoïques solubilisés dans un solvant organique ont été préparées. L'utilisation du tétrahydrofur envisagé initialement ne représentait pas un bon choix de solvant car les films minces obtenus présentaient des variations d'épaisseur importantes, problématiques pour la suite des expériences. Notre choix s'est alors porté sur le chloroforme. Bien que ce solvant induise des rendements de photoconversion moindres en solution, il permet d'obtenir des films homogènes d'épaisseur uniforme. Une technique de dépôt par spin-coating a été utilisée pour obtenir un film mince à partir de 250 µL d'une solution azoïque à 2% en masse déposée sur un substrat de verre ou d'ITO alors mis en rotation (1500 rpm, 500 rpm.min<sup>-1</sup>, 90 s).

Afin de caractériser l'épaisseur de ces films minces, plusieurs méthodes ont été mises en œuvre. La première consiste à effectuer une petite rayure à l'aide d'un scalpel et de cartographier la topographie de l'échantillon sur une zone relativement importante par microscopie à force atomique (AFM) en mode tapping (Figure II.22). Le tracé du profil permet alors de déterminer directement l'épaisseur de la couche azoïque qui a été déposée. Même si cette méthode reste la plus simple à mettre en place dans notre laboratoire, les inconvénients principaux sont d'une part la dégradation des pointes AFM provoquées par le passage sur une surface détériorée à la suite de la rayure, d'autre part la profondeur de l'incision effectuée pouvant atteindre et rayer le substrat, aboutissant à une épaisseur de film plus élevée que la réalité.

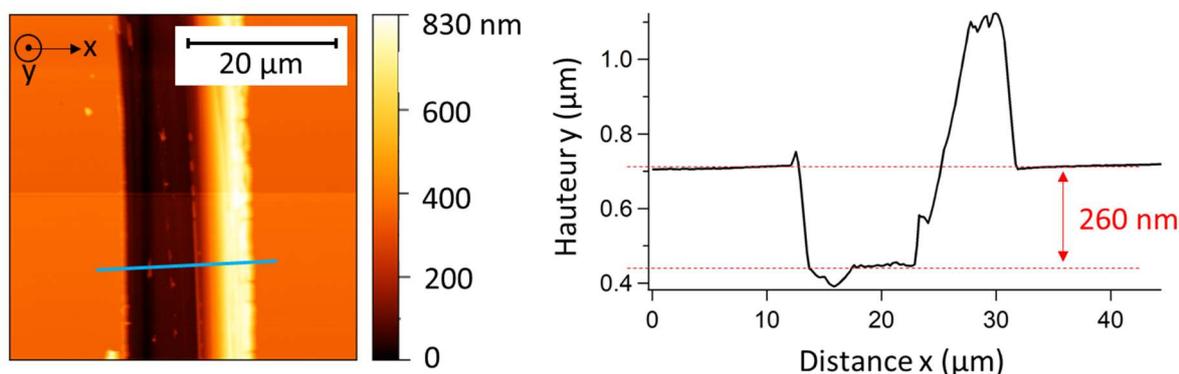


Figure II.22 : Détermination de l'épaisseur d'un film mince azoïque sur un substrat de verre par microscopie à force atomique.

On peut alors déterminer l'épaisseur par une méthode alternative. La première consiste à utiliser un profilomètre à contact, qui se rapproche de la mesure effectuée par AFM,

et qui nécessite elle aussi une rayure sur le film mince ou un retrait de la couche azoïque à l'aide d'éthanol sur une zone définie. L'épaisseur du film est alors mesurée entre une zone contenant le composé et la zone où celui-ci a été enlevé. Sur la figure II.23, la marche entre les deux zones se remarque par une succession de pics de hauteur variable provoquée par une accumulation de matière à la suite de son retrait. Par cette méthode, la dureté du matériau étudié peut amener à des variations importantes de l'épaisseur donnée par l'appareil. Nous avons donc utilisé une force d'appui très faible du stylet de 0,5 mg étant donné la fluidité du film mince fait à partir de molécules organiques. Cette mesure nous donne une épaisseur de  $236 \text{ nm} \pm 5 \text{ nm}$  après avoir fait plusieurs passages à différents endroits du film mince.

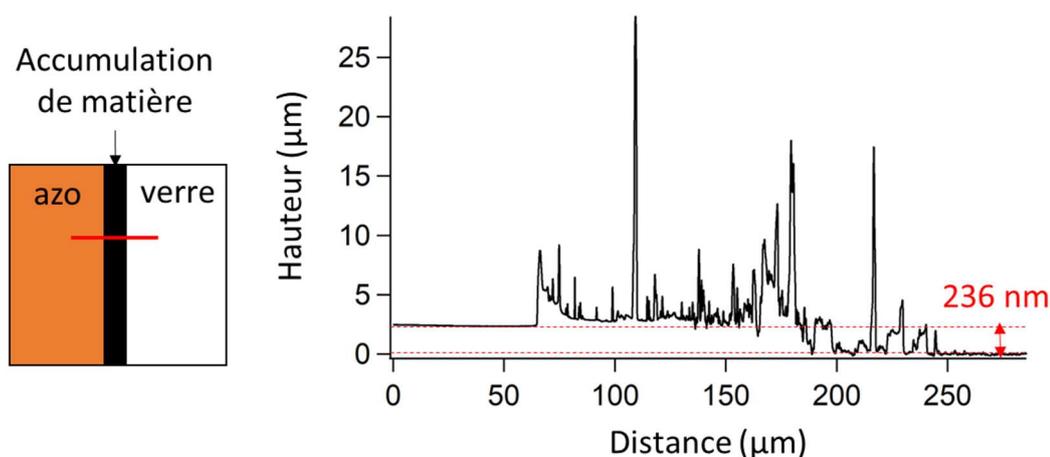


Figure II.23 : Détermination de l'épaisseur d'un film mince azoïque sur un substrat de verre par profilomètre à contact.

Enfin, la troisième technique, plus complexe néanmoins à mettre en place pour déterminer l'épaisseur, implique l'utilisation de la microscopie électronique à balayage. Un morceau de l'échantillon est alors placé sur un plot permettant le positionnement de la tranche de l'échantillon orthogonalement au plan d'incidence du faisceau électronique. En jouant sur le contraste électronique entre le matériau organique et le substrat d'ITO, on observe un film mince propre d'une épaisseur de  $230 \pm 10 \text{ nm}$  suivant l'endroit de la mesure, sans aucun problème résiduel provoqué par l'encoche au scalpel.

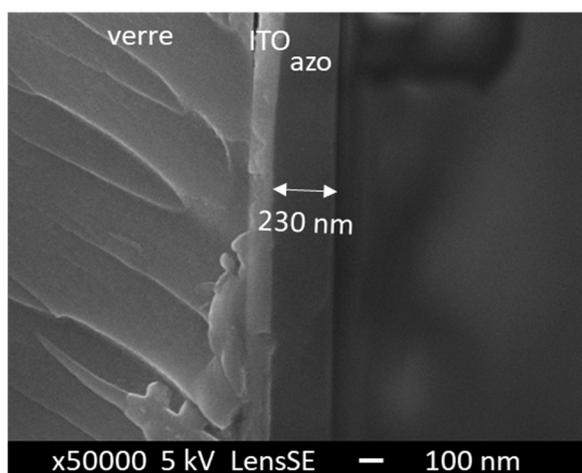


Figure II.24 : Détermination de l'épaisseur d'un film mince azoïque sur un substrat de verre par vue en coupe en microscopie électronique à balayage en mode électrons secondaires.

Finalement, nous pouvons conclure que l'épaisseur d'un film mince azoïque sur un substrat de verre est d'environ 230 nm avec des variations pouvant être observées à cause du traitement de l'échantillon avant les caractérisations. La méthode de caractérisation par profilométrie apparaît comme un bon compromis, la préparation de l'échantillon est simple et la sensibilité est élevée (de l'ordre du nanomètre).

### II.3.C. Photoisomérisation des molécules à l'état solide

Après avoir ajouté un masque physique sur les films minces pour protéger le film d'une irradiation sur toute sa surface, nous avons mesuré des spectres pour déterminer de la même manière que pour les solutions azoïques, les longueurs d'ondes des maxima d'absorption ainsi que l'absorbance des composés. L'évolution spectrale des composés azoïques sous forme de films minces sous irradiation est présentée sur la figure II.25. Nous trouvons des longueurs d'onde  $\lambda_1$  similaires à celles trouvées pour les composés en solution dans du chloroforme (différence tout de même de 5 nm pour le composé  $\text{AzoCO}_2\text{H}$  provoquée par l'absence du solvant donneur de liaisons hydrogène). Par la suite, les films minces sont irradiés par la lampe Hg-Xe avec un filtre à 488 nm selon les mêmes conditions que celles utilisées pour les composés en solution. On observe dans le cas de films minces des rendements de photoconversion minimale moins importants qu'en solution : 27 % contre 49 % en solution pour le composé **AzoCO<sub>2</sub>Me** et seulement 19 % contre 49 % pour le composé **AzoCO<sub>2</sub>H**. Cette différence de rendement de photoconversion  $\rho_{\text{EZ}}^{\text{min}}$  entre les deux composés est expliquée par la présence de liaisons hydrogènes dans le film **AzoCO<sub>2</sub>H**. Ces liaisons hydrogènes ont un impact bien plus important à l'état solide puisque les rendements de photoconversion entre les deux composés étaient identiques en solution.

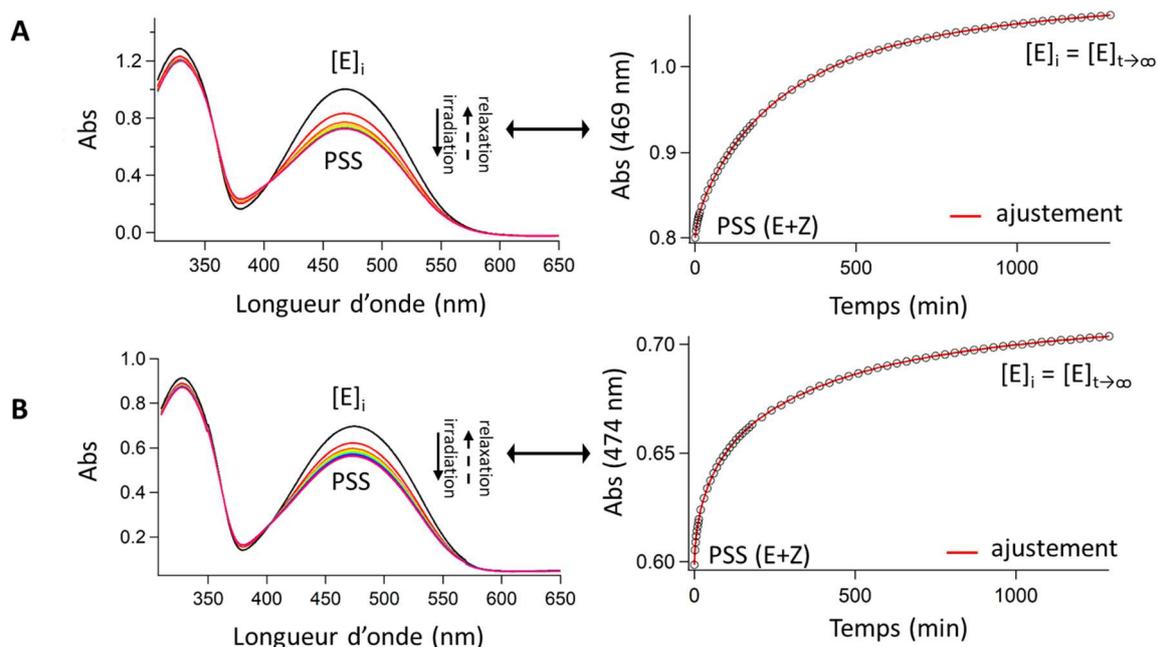
Pour l'étape de relaxation, on peut émettre l'hypothèse qu'il existe plusieurs populations de molécules : celles présentes à l'interface air/surface du film qui vont relaxer plus rapidement grâce à la présence d'un volume libre autour des molécules, celles présentes à l'intérieur du film et celles plutôt en contact avec le substrat, qui vont avoir plus de mal à relaxer à cause d'un phénomène d'adhésion<sup>138</sup>. C'est pourquoi on utilise pour la modélisation une loi double exponentielle (équation 13) dans le cas de la relaxation des molécules azoïques à l'état solide, permettant de déterminer les constantes de vitesse de relaxation  $k_1$  et  $k_2$  des composés azoïques sous forme de film mince :

$$[E]_t = [E]_0 + A_1 e^{-k_1 t} + A_2 e^{-k_2 t} \quad [13]$$

avec  $k_i = 1/\tau_i$ . Pour modéliser cette relaxation des composés sous forme de films minces, on peut aussi utiliser le modèle de l'exponentielle étendue de la forme

$$[E]_t = A e^{-(kt)^\beta} \quad [14]$$

avec  $\beta$  représentant l'exposant d'étirement compris entre 0 et 1. Notre choix ne s'est pas porté sur ce type de modélisation.



*Figure II.25 : Évolution spectrale des composés azoïques A) **AzoCO<sub>2</sub>Me** et B) **AzoCO<sub>2</sub>H** sous forme de films minces d'environ 230 nm d'épaisseur sous une lampe équipée d'un filtre passe-bande à 488 nm (puissance 7 mW.cm<sup>-2</sup>). Irradiation pendant 60 secondes au total avec une mesure du spectre d'absorption toutes les 5 secondes. La flèche noire pleine caractérise la diminution de l'absorbance du composé jusqu'à l'état photostationnaire sous irradiation et la flèche pointillée caractérise le phénomène de retour thermique. Figures de droite : Relaxations thermiques mesurées après l'arrêt de l'irradiation au niveau des maxima d'absorbance à 469 et 474 nm respectivement.*

Les valeurs des rendements de photoconversion minimale ainsi que les constantes de vitesse de relaxation thermique sont rassemblées dans le tableau II.4. Les valeurs  $f_i$

représentent les fractions normalisées et précisent les contributions majoritaire et minoritaire lors du processus de relaxation. Cette fraction est définie selon la relation :

$$f_i = \frac{A_i k_i}{A_i k_i + A_j k_j} \quad [15]$$

avec  $A_{i,j}$  l'amplitude de la composante i ou j et  $k_i, k_j$  les constantes de vitesse de relaxation.

*Tableau II.4 : Récapitulatif des propriétés photophysiques des composés azoïques synthétisés sous forme de film mince.*

	$\lambda_1$ (nm)	$\rho_{min}$ (%)	$k_1$ ( $10^{-5} \text{ s}^{-1}$ )	$f_1$	$k_2$ ( $10^{-5} \text{ s}^{-1}$ )	$f_2$
<b>AzoCO<sub>2</sub>Me</b>	469	27	4,7	95	35	4,5
<b>AzoCO<sub>2</sub>H</b>	474	19	5,9	96	62	3,8

À l'aide de ces mesures photophysiques, nous pouvons voir que le composé **AzoCO<sub>2</sub>H** présente un rendement de photoconversion minimal moins important que celui de son analogue ester. La relaxation thermique quant à elle se fait plus rapidement pour le composé acide carboxylique, avec une constante de vitesse de  $5,9 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  pour la composante majoritaire. De manière générale, plus  $k$  est élevé, moins  $\rho_{min}$  est élevé puisque les deux processus sont opposés et donc en compétition. Cette différence dans la photoisomérisation laisse aussi penser que la présence de liaisons hydrogène conduit à des interactions intermoléculaires délétères lors de l'étape de photoisomérisation, empêchant une transformation géométrique. *A contrario*, les interactions permettent une certaine synergie lors de la relaxation. En effet, le système apparaît plus rigide par la présence des liaisons hydrogène. On suppose alors que les molécules vont relaxer sur elles-mêmes. Ce comportement semble similaire à celui observé pour la relaxation thermique du composé acide carboxylique en solution dans l'éthanol. L'énergie apportée par absorption est en fait suffisamment importante pour amener les molécules à photoisomériser, mais les interactions entre molécules par liaisons hydrogène les amène à relaxer plus rapidement thermiquement. Puisque les molécules azoïques peuvent photoisomériser sous une lumière non polarisée, nous nous sommes ensuite intéressés à leur capacité à subir une photoisomérisation et à se mouvoir sous lumière interférentielle à l'aide d'un montage optique d'inscription holographique pour la formation de réseaux de surface.

## II.4. Structuration de films minces par inscription holographique

### II.4.A. Présentation du montage optique

L'irradiation des films minces azoïques se fait à l'aide du montage optique schématisé figure II.26. Un laser argon ionisé à 488 nm (longueur d'onde se rapprochant du maximum d'absorption du composé azoïque) est utilisé. Le faisceau laser traverse une lame demi-onde (ou lame à retard), permettant la modification de la polarisation de la lumière et introduisant un retard de phase de la lumière d'une demi-onde<sup>97</sup> selon un angle  $\varphi$  appelé angle de déphasage. Le faisceau traverse ensuite un polariseur qui sélectionne uniquement les ondes lumineuses correctement orientées présentant la polarisation désirée. Le faisceau sortant va ensuite traverser une succession de lentilles et un diaphragme afin d'épurer le faisceau et le collimater. Enfin, le faisceau passe par un cube séparateur traité à 488 nm, permettant sa séparation en deux faisceaux distincts, présentant des intensités lumineuses égales.

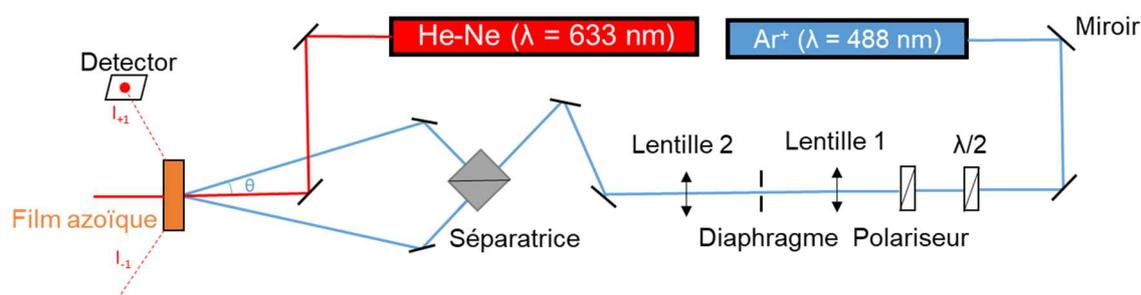


Figure II.26 : Montage optique pour la projection d'interférences lumineuses sur des films minces à 488 nm (laser Ar<sup>+</sup>). Suivi de l'inscription à l'aide d'un laser He-Ne à 633 nm.

Cette séparation est un point essentiel pour la modulation de la surface du film puisqu'elle permet l'apparition d'interférences lumineuses provenant de la recombinaison des faisceaux sur le film mince selon un angle  $\theta$  défini entre un des deux faisceaux et la normale de l'échantillon. Les franges lumineuses sont le résultat de l'interférence constructive des ondes lumineuses, on parle alors d'onde en phase, à l'inverse, on parle d'opposition de phase des deux ondes lumineuses lorsque celles-ci conduisent à des franges sombres par interférence destructive. L'alternance de franges sombres et lumineuses permet donc aux molécules qui composent le film mince d'être irradiées, entraînant ainsi un phénomène de photoisomérisation et de mouvement selon le schéma interférentiel projeté. Les molécules situées le plus près de l'interface film/air disposent de plus d'espace et sont en faible interaction avec le substrat, elles peuvent donc se mouvoir préférentiellement.<sup>139</sup> Sous lumière polarisée, les matériaux azoïques push-pull subissent un transport de masse considérable selon des mécanismes qui ne cessent d'être débattus entre effets optiques, élastiques induits par l'entropie<sup>140</sup> ou mécaniques<sup>141</sup> pour former des réseaux de surface, comme mentionnés dans le chapitre I.

Selon l'angle d'incidence  $\theta$  des faisceaux, il est possible d'obtenir une périodicité plus ou moins étendue du réseau de surface selon la loi de Bragg. Ce phénomène sera décrit plus tard dans ce chapitre.

En fonction de la polarisation des faisceaux incidents choisie pour l'écriture, on obtient des modulations du champ électrique (Figure II.27). La recombinaison de deux faisceaux électriques, l'un de polarisation  $+45^\circ$  et l'autre de polarisation  $-45^\circ$  conduit à une modulation de polarisation du champ électrique, l'intensité lumineuse est constante et l'orientation du champ est variable selon l'angle de déphasage  $\varphi$  des deux sources lumineuses. La recombinaison d'un faisceau de polarisation  $+90^\circ$  et d'un faisceau de polarisation  $-90^\circ$  conduit à une modulation d'amplitude du champ électrique (on parle également de polarisation p/p). Dans ce cas de figure, la polarisation du champ est fixe et on observe une variation de l'amplitude du champ électrique selon l'angle de déphasage.<sup>142</sup>

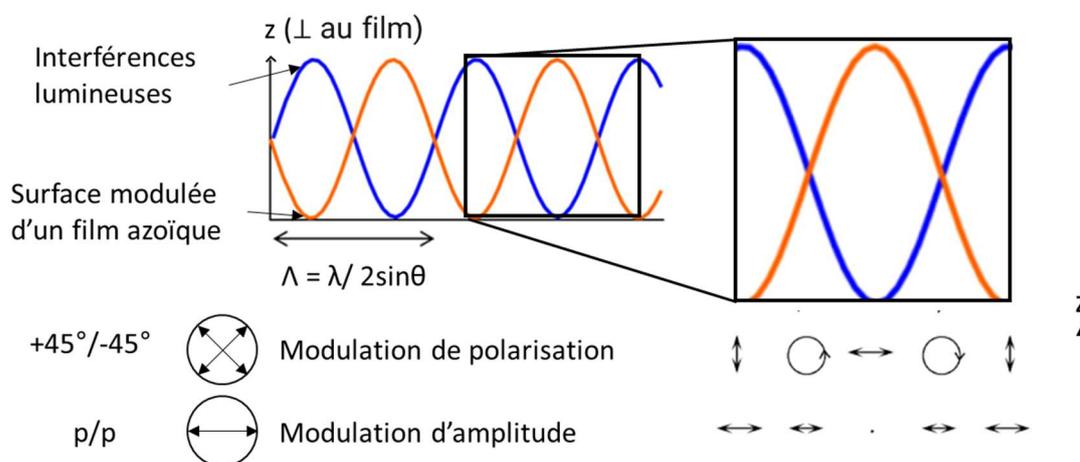


Figure II.27 : Représentation schématique de la modulation de la surface d'un film par la projection d'une figure interférentielle provoquée par la recombinaison des faisceaux du laser Ar<sup>+</sup> et schémas de la direction du champ électrique selon la polarisation du faisceau laser choisie.

#### II.4.B. Irradiation à un faisceau en polarisation p

Nous avons tout d'abord regardé l'impact d'une irradiation à un seul faisceau sur la surface d'un film mince azoïque. Des études faites par l'équipe de G. Cipparrone ont indiqué qu'une modulation de surface pouvait avoir lieu sur des films minces composés d'un polymère azoïque lors d'une irradiation à un seul faisceau à forte puissance.<sup>143,144</sup> En 2015, A. Sobolewska et S. Bartkiewicz ont montré la formation de structures similaires qu'ils ont appelées structures Willow. Ces structures, semblables à des plis, sont obtenues par déplacement de matière sur une surface à partir d'un polymère azoïque sous une irradiation avec un seul faisceau polarisé p.<sup>145</sup> Dans notre cas, où des petites molécules photochromes sont impliquées, l'obtention d'une modulation de la surface ne se produit pas. Cette absence de structuration est aussi observée pour une puissance d'irradiation élevée de  $960 \text{ mW.cm}^{-2}$

(Figure II.28). Nous observons simplement une légère déformation de la surface provoquée par une photoisomérisation aléatoire des molécules en présence de lumière. Des plissements sont observés avec deux échelles de structuration : un pas de  $5\ \mu\text{m}$  pour une irradiation à  $240\ \text{mW.cm}^{-2}$  contre un autre compris entre  $0,5$  et  $1\ \mu\text{m}$  pour des irradiations à  $480$  ou  $960\ \text{mW.cm}^{-2}$ . De plus, l'épaisseur des films minces fabriqués pour la suite des études (environ  $230\ \text{nm}$ ) diffère largement de celle des films utilisés par ces équipes (épaisseur d'environ  $2\ \mu\text{m}$ ). Enfin, le montage laser nous limite à environ  $1\ \text{W.cm}^{-2}$ , contre  $4\ \text{W.cm}^{-2}$  pour les études faites par G. Cipparrone.

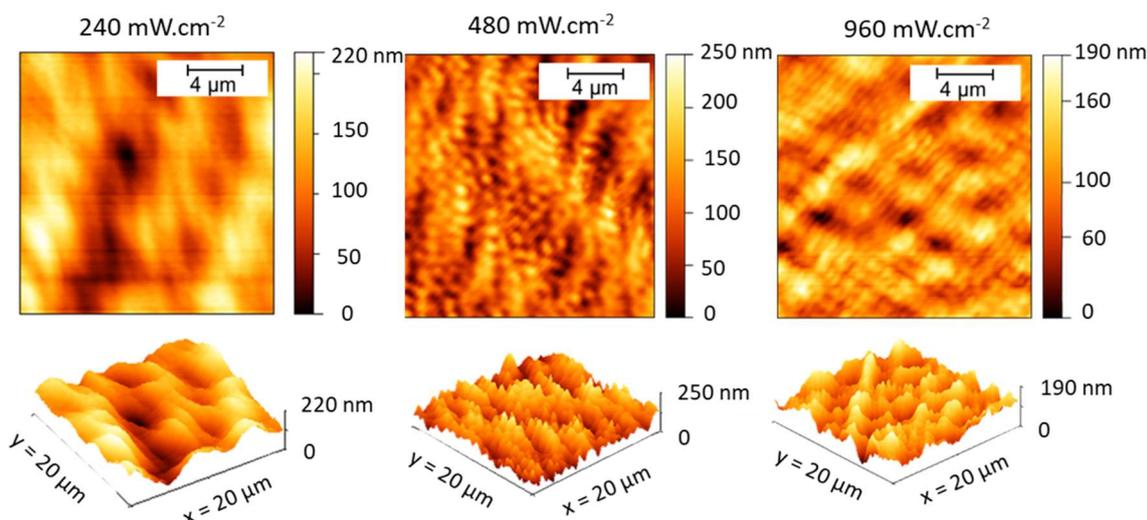


Figure II.28 : Images AFM d'un film **AzoCO<sub>2</sub>Me** de  $230\ \text{nm}$  d'épaisseur soumis à un faisceau polarisé  $p$  à  $488\ \text{nm}$  en fonction de l'intensité du laser fixée à  $240$ ,  $480$  et  $960\ \text{mW.cm}^{-2}$ . Des ondulations d'une hauteur moyenne similaire sont observées pour toutes les intensités laser. En haut : images 2D. En bas : Images 3D.

#### II.4.C. Utilisation de la polarisation $+45^\circ/-45^\circ$

Afin de s'assurer d'abord que les deux composés puissent migrer sous une lumière polarisée, des films minces ayant des épaisseurs similaires d'environ  $230\ \text{nm}$  ont été soumis à un éclairage interférentiel utilisant la longueur d'onde d'émission de  $488\ \text{nm}$  du laser argon ionisé (Figure II.29). Une telle épaisseur permet d'obtenir une photomigration efficace en créant une compétition entre l'adhérence et la cohésion du film (coopérativité entre les molécules azoïques)<sup>138</sup> et a donné une absorbance relativement faible ( $1$  et  $0,7$  pour les films **AzoCO<sub>2</sub>Me** et **AzoCO<sub>2</sub>H** respectivement), permettant d'illuminer toute l'épaisseur des films minces. Le fait que les isomères E et Z absorbent étroitement<sup>146</sup> rend la photomigration plus efficace puisque les deux isomères sont excités à  $488\ \text{nm}$ , près de leur maximum d'absorption.

La progression de la formation des réseaux de surfaces peut alors être sondée en enregistrant l'intensité diffractée au premier ordre  $I_{\pm 1}$  d'un faisceau laser He-Ne à  $633\ \text{nm}$  d'une intensité de  $1,9\ \text{mW}$  qui sonde continuellement la zone illuminée sans être absorbé

alors que celle-ci se transforme progressivement en une structure périodique avec un pas de 750 nm et une hauteur de 160 nm caractérisé par microscopie à force atomique (AFM).

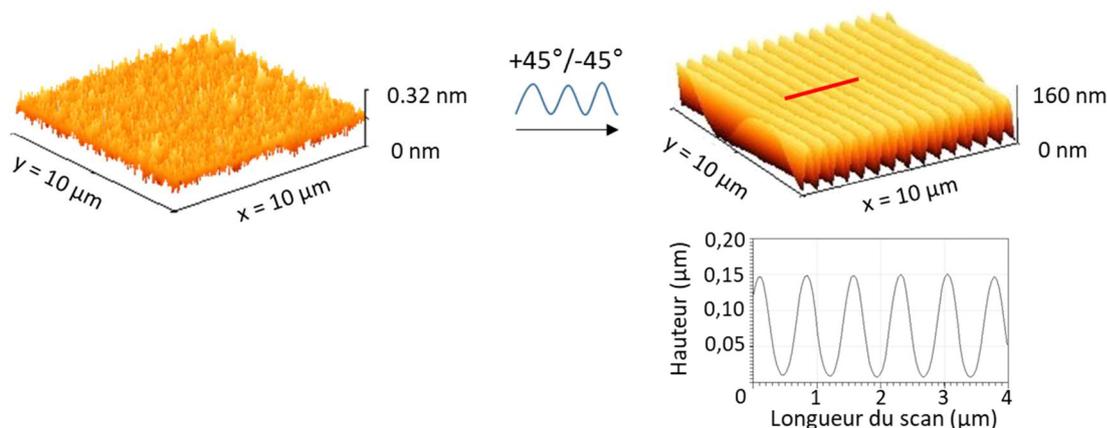


Figure II.29 : Images AFM en 3D d'un film **AzoCO<sub>2</sub>Me** de 230 nm d'épaisseur avant (rugosité moyenne 200 pm) et après irradiation +45°/-45° à 488 nm (240 mW.cm<sup>-2</sup> par faisceau). L'angle d'incidence du laser est  $\vartheta = 19^\circ$ .

Sur la photographie présentée figure II.30, il est possible de voir macroscopiquement l'effet d'une irradiation interférentielle sur un film mince **AzoCO<sub>2</sub>Me**. Nous avons observé le film à la lumière ambiante, en se plaçant soit au-dessus de l'échantillon, soit sur le côté comme montré sur la photographie. Dans la zone 1, le film n'a pas été irradié, la surface apparaît homogène et inchangée. L'effet de l'irradiation sous polarisation +45°/-45° est visible sur la zone 2, diffractant la lumière sur une surface de 3 mm<sup>2</sup> grâce au réseau de surface formé. La zone 3 est issue de l'écriture d'un réseau de surface avec la polarisation du laser +90°/-90°. La lumière ne diffracte pas dans la même direction dans ce cas de figure, une couleur jaune-vert est alors observée dans cette zone. On note donc que la structure des réseaux de surface varie selon la polarisation utilisée lors de l'irradiation avec le laser Ar<sup>+</sup>. La structuration du film mince avec l'utilisation d'une polarisation +90°/-90° sera explicitée plus tard dans ce chapitre.

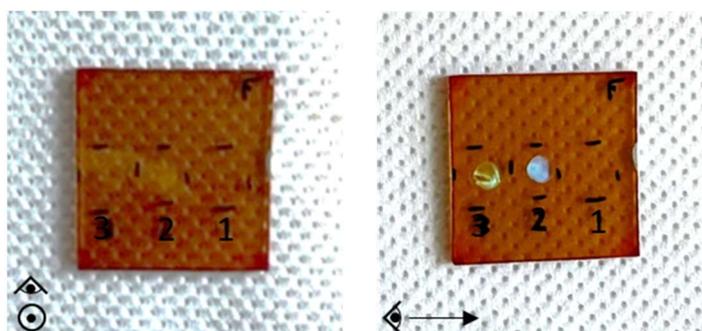


Figure II.30 : Photographies montrant la diffraction de la lumière incidente après l'écriture de réseau de surface +45°/-45° (2) et +90°/-90° (3) sur un film mince **AzoCO<sub>2</sub>Me** selon le point d'observation.

Afin de caractériser l'épaisseur de matière restante au pied des motifs après irradiation du film mince à 240 mW.cm<sup>-2</sup>, une rayure au scalpel a été effectuée sur une zone préalablement structurée. La caractérisation par microscopie à force atomique est présentée sur la figure II.31. Deux profils ont été tracés, le premier partant de la zone creusée par le

scalpel et passant par les sommets du réseau de surface, la seconde partant du même endroit et passant par les creux. Il est alors possible de déterminer à quel point la matière a été creusée. L'épaisseur de l'échantillon est surestimée par rapport à celle de 230 nm observé par profilométrie. De plus, l'écart entre un creux et un sommet est seulement de 100 nm, valeur inférieure aux 160 nm observés sur la figure II.29. Ces différences peuvent être expliquées par une encoche un petit peu trop profonde qui a pour effet d'augmenter la valeur de la marche entre le substrat et le film mince. Après plusieurs essais, une fenêtre de scan plus petite n'a pas permis d'obtenir de meilleurs résultats. Un scan dans les directions x et y conduit également aux mêmes valeurs. Quoiqu'il en soit, on peut conclure sur le fait que le substrat n'est pas atteint après irradiation, la matière n'a pas été totalement creusée.

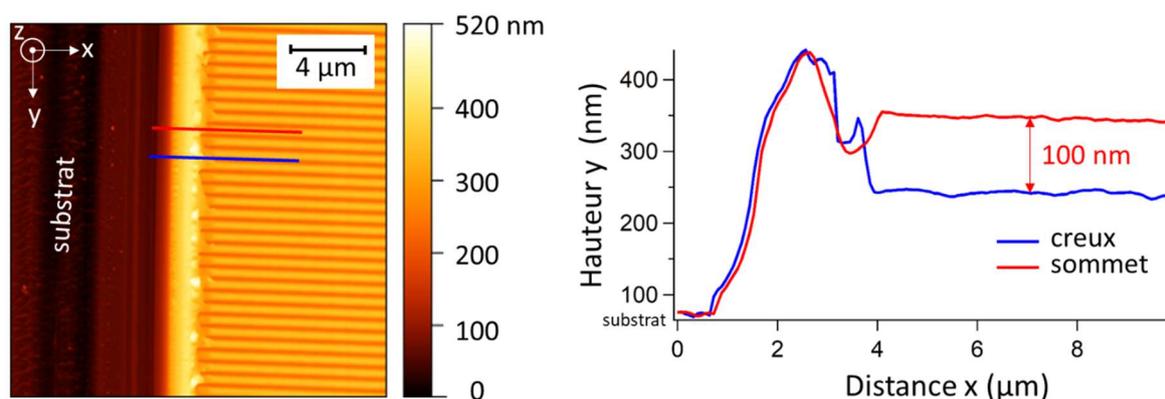


Figure II.31 : Images AFM en 2D d'un film **AzoCO<sub>2</sub>Me** de 230 nm d'épaisseur après une irradiation interférentielle +45°/-45° et profil pour la détermination de l'épaisseur de la couche azoïque non impactée par l'irradiation.

#### II.4.D. Variation de l'intensité et du temps d'irradiation pour AzoCO<sub>2</sub>Me et AzoCO<sub>2</sub>H

Après nous être intéressé à la structure obtenue avec ce type de polarisation, nous avons étudié le mécanisme de formation de ces structures périodiques d'un point de vue microscopique. Nous avons d'abord étudié l'impact de l'intensité de la lumière incidente sur la vitesse de formation de ces réseaux de surface en la faisant varier de 80 à 160 et finalement 240 mW.cm<sup>-2</sup> pour chaque faisceau (figure II.32A). Logiquement, plus la puissance d'irradiation est élevée, plus le réseau de surface se forme rapidement, on s'attend donc à une croissance de l'intensité de la lumière diffractée  $I_{\pm 1}$  plus rapide<sup>147,148</sup>, ce qui a pu être observé pour les films minces d'**AzoCO<sub>2</sub>H** et d'**AzoCO<sub>2</sub>Me**. À puissance égale, nous pouvons remarquer que la formation des réseaux de surface est plus lente pour le composé acide carboxylique que pour le composé ester. Nous pouvons penser à nouveau que cela provient des interactions intermoléculaires déjà explicitées lors des études de spectroscopie IR et de photoisomérisation en film mince. Cependant, lorsque la puissance de l'irradiation lumineuse devient importante, l'écart de vitesse pour la formation des réseaux entre les deux composés

est plus faible. Par exemple, à une puissance de  $80 \text{ mW.cm}^{-2}$ , le plateau est atteint au bout de 330 s pour le composé ester contre 1050 s pour l'acide carboxylique. À  $240 \text{ mW.cm}^{-2}$ , l'intensité de la lumière diffractée est maximale au bout de 70 s pour l'ester contre 200 s pour l'acide carboxylique. Pour un film d'épaisseur donnée, la hauteur du plateau de l'intensité de la lumière diffractée reste similaire quelle que soit la puissance d'irradiation.<sup>149</sup> Si on calcule la densité d'énergie  $D$  fournie par l'irradiation laser pour atteindre le plateau selon la relation :

$$D = P * t \quad [16]$$

avec  $P$  la puissance en  $\text{mW.cm}^{-2}$  et  $t$  le temps d'irradiation en seconde, on se rend compte qu'elle reste constante pour le composé **AzoCO<sub>2</sub>Me** (environ  $25 \text{ J.cm}^{-2}$ ) et ce quelle que soit l'intensité incidente. En revanche, la dose d'énergie à fournir afin d'atteindre le plateau pour le composé **AzoCO<sub>2</sub>H** passe de  $84 \text{ J.cm}^{-2}$  en utilisant un faisceau d'une puissance de  $80 \text{ mW.cm}^{-2}$  à  $53 \text{ J.cm}^{-2}$  pour une irradiation à puissance maximale. De ce fait, nous pensons qu'il existe bel et bien des interactions intermoléculaires inhibant la migration des molécules et de ce fait, la formation des réseaux de surface pour le composé acide carboxylique. Il est alors nécessaire de fournir plus d'énergie afin de conférer aux molécules une plus grande mobilité et compenser une éventuelle dimérisation.

La figure II.32B représente la topographie des réseaux de surfaces obtenus pour les deux composés ester et acide carboxylique à différentes puissances d'irradiation après 15 minutes. Afin d'obtenir la hauteur des réseaux de surfaces tout en ne prenant pas en compte d'éventuels artefacts pouvant augmenter les valeurs de hauteur moyenne observées sur les images AFM, les profils sont tracés sur une distance de  $3 \mu\text{m}$ , montrant ainsi 4 périodes (Figure II.32C). Nous pouvons observer sur ces figures que tous les réseaux de surface obtenus sont d'une hauteur similaire (entre 130 et 155 nm). De ce fait, la répartition des molécules est la même quelle que soit la puissance d'irradiation lorsque le réseau est obtenu. Cela suggère donc un mouvement des deux parties du dimère dans le cas du composé **AzoCO<sub>2</sub>H** au moment de la photoisomérisation et de la migration grâce à l'irradiation interférentielle polarisée. Le dernier paramètre observable sur ces profils est la déformation des structures dans le cas du composé ester seul et uniquement à irradiance élevée alors que l'intensité de la lumière diffractée reste constante au cours du temps. Il est important de noter qu'une fois le plateau atteint, celui-ci reste stable dans le temps, peu importe la durée d'irradiation. Des tests ont aussi été effectués pour une durée d'irradiation de 1 h et aucun changement n'a été observé.

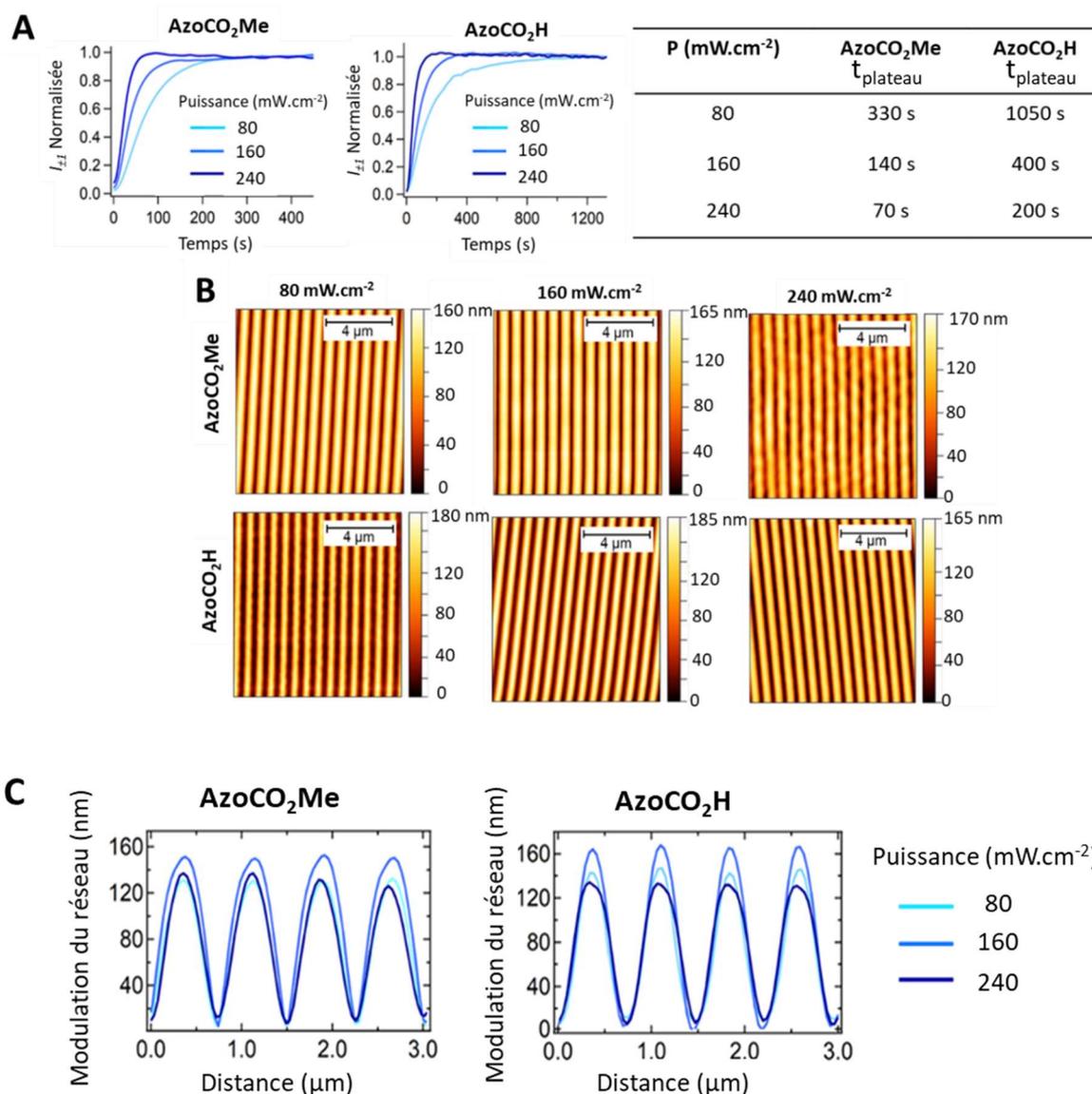


Figure II.32 : A) Évolution de la lumière diffractée au premier ordre du laser He-Ne après une illumination interférentielle de films minces (épaisseur d'environ 230 nm) d'**AzoCO<sub>2</sub>Me** et d'**AzoCO<sub>2</sub>H** à 488 nm avec une polarisation +45°/-45° sous différentes puissances lumineuses (80, 160 et 240 mW.cm<sup>-2</sup> par faisceau) avec un angle d'incidence des faisceaux de 19° et tableau récapitulatif du temps nécessaire pour atteindre le plateau en fonction de la puissance d'irradiation. B) Images de topographie par AFM enregistrées après avoir atteint une intensité de diffraction  $I_{\pm 1}$  constante. C. Profils des réseaux de surface mesurés par AFM après avoir atteint une diffraction  $I_{\pm 1}$  constante.

Afin d'approfondir les études de coopérativité présentées dans la partie II.2.B, nous avons inscrit des réseaux de surface sur des films minces formés à partir des mélanges **AzoCO<sub>2</sub>Me** : **AzoCO<sub>2</sub>H** en faisant varier la proportion en composé ester. Les films minces sont fabriqués par spin-coating des solutions aux différents ratios utilisés pour les études calorimétriques et présentent une épaisseur approximative de 300 nm. Ils ont été irradiés à 80 mW.cm<sup>-2</sup> pendant 15 minutes et l'intensité de la lumière diffractée au premier ordre a été mesurée pour suivre l'avancement de la création des réseaux de surface.

Une analyse quantitative de la montée en intensité du signal de diffraction a été effectuée à partir des mesures d'intensité normalisées. On remarque sur la figure II.33 que plus la proportion d'ester constituant le film est faible, plus le plateau met de temps à être atteint. Pour un échantillon d'ester pur, le plateau d'intensité de la lumière diffractée est atteint au bout de 150 s contre 500 s pour un mélange en proportion égale des deux composés. Ces valeurs diffèrent de celles trouvées sur la figure II.32 (330 s pour un échantillon d'ester pur). Nous l'expliquons par le fait que l'épaisseur est plus importante pour ces films minces. En effet, L'augmentation de l'épaisseur d'un film mince contribue à un éloignement des molécules du substrat, se caractérisant par une vitesse d'écriture plus élevée, ce phénomène a déjà été observé dans des études précédentes.<sup>138</sup> On peut donc confirmer que la coopérativité dans la mobilité provoquée initialement par les molécules d'**AzoCO<sub>2</sub>Me** est inhibée en présence du composé **AzoCO<sub>2</sub>H**.

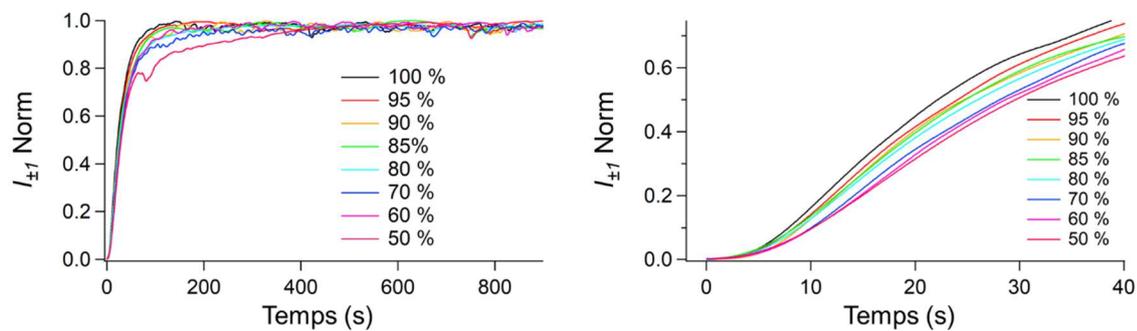


Figure II.33 : Évolution de la lumière diffractée au premier ordre du laser He-Ne à la suite d'une illumination interférentielle de films minces hybrides d'**AzoCO<sub>2</sub>Me** et d'**AzoCO<sub>2</sub>H** à 488 nm avec une polarisation +45°/-45° sous une intensité d'irradiation de 80 mW.cm<sup>-2</sup>. %AzoCO<sub>2</sub>Me =  $\frac{m_{AzoCO_2Me}}{m_{AzoCO_2Me} + m_{AzoCO_2H}} \times 100$

#### II.4.E. Variation de la période spatiale des réseaux de surface

Dans la partie II.4.A, nous avons vu qu'un réseau de surface présentait une périodicité dont l'expression correspond à la loi de Bragg :

$$\Lambda = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \quad [17]$$

avec  $\Lambda$  la période du réseau,  $\lambda$  la longueur d'onde du faisceau laser et  $\theta$  l'angle d'incidence du laser par rapport à la normale de l'échantillon.

De ce fait, en augmentant l'angle incident  $\theta$  des deux faisceaux laser, il devient possible d'obtenir une période plus petite. Une expérience a été effectuée consistant à faire diminuer la distance entre les miroirs situés après la séparatrice et l'échantillon. Ainsi, l'angle incident devient de plus en plus ouvert, passant de 14° à 19° puis 28° grâce au calcul à partir de la période des réseaux de surface mesurée par AFM. En effet, on obtient des réseaux de surface de la (Figure II.34) dont la période diminue, passant de 1  $\mu$ m à 0,52  $\mu$ m. De plus, la hauteur de

ces réseaux de surface subit aussi des modifications. Lorsque la période est plus grande, la hauteur l'est également, signifiant que la matière est plus creusée et que l'on se rapproche plus du substrat. Pour une période de 520 nm correspondant à un angle  $\theta$  incident de  $28^\circ$ , la hauteur du réseau n'atteint que 87 nm ; on a donc modulé le film mince sur une profondeur moins élevée qu'avec les autres angles.

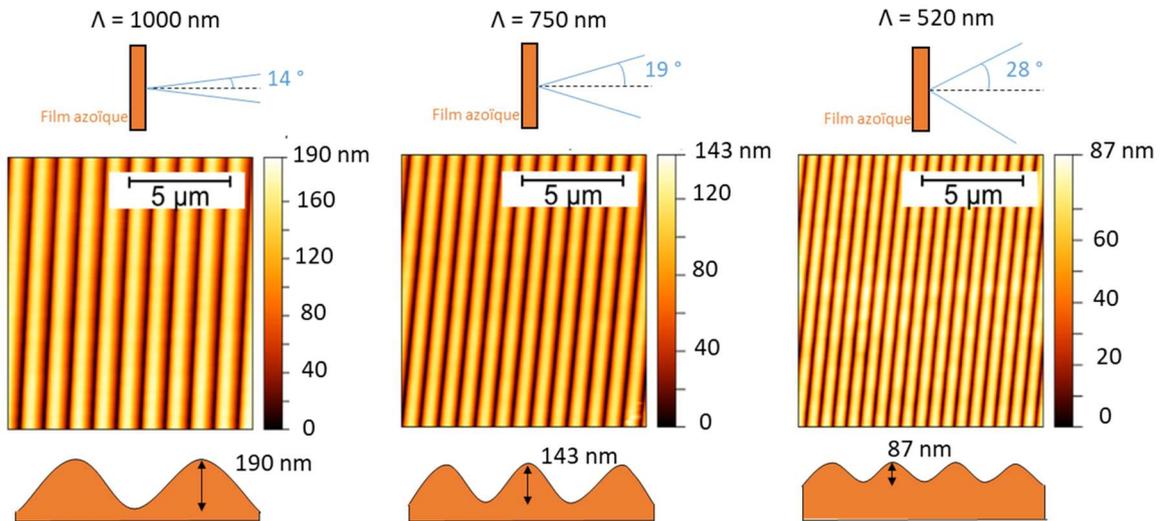


Figure II.34 : Images AFM et vue en coupe d'un film mince **AzoCO<sub>2</sub>Me** soumis à une illumination interférentielle  $+45^\circ/-45^\circ$  à 488 nm ( $240 \text{ mW.cm}^{-2}$  par faisceau) en fonction de la période des motifs modulée par l'angle incident, évoluant de  $14^\circ$  à gauche,  $19^\circ$  au milieu et  $28^\circ$  à droite.

## II.5. Formation de « superstructures »

### II.5.A. Utilisation d'une polarisation $+90^\circ/-90^\circ$

Nous avons par la suite exploré l'effet d'une autre polarisation de la lumière sur la structuration d'un film mince (Figure II.27). En partant d'un film mince **AzoCO<sub>2</sub>Me** d'une épaisseur de 230 nm d'épaisseur comme celui utilisé avec une irradiation polarisée à  $+45^\circ/-45^\circ$ , nous avons observé une différence au niveau de la tâche de diffraction de la lumière dans la zone 3 de la figure II.30. En regardant de plus près, une tâche de  $1 \text{ mm}^2$  est observable au milieu de la zone irradiée. Nous avons alors observée cette zone au microscope optique. L'utilisation d'une polarisation perpendiculaire  $+90^\circ/-90^\circ$  conduit à la formation de réseaux de surface très différents de ceux obtenus avec la polarisation  $+45^\circ/-45^\circ$ . On observe sur la figure des structures qui ne semblent pas périodique à grande échelle sur la totalité de la zone irradiée après une irradiation d'une heure à  $240 \text{ mW.cm}^{-2}$ . Cependant, des analyses par Transformée de Fourier faites au Canada (Figure II.44) montrent qu'il existe une périodicité locale.

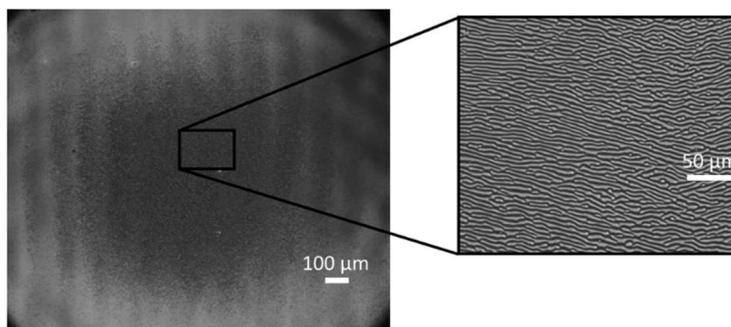


Figure II.35 : Image de microscopie optique x20 et x50 d'un réseau de surface obtenue avec une polarisation  $+90^\circ/-90^\circ$  sur un échantillon  $\text{AzoCO}_2\text{Me}$ .

Nous avons par la suite décidé de regarder la hauteur de ce réseau de surface. Pour cela, un film mince est irradié avec une lumière polarisée interférentielle à 488 nm puis une zone de  $400 \mu\text{m}^2$  est cartographiée en mode tapping par microscopie à force atomique (Figure II.36). Une structure avec une hauteur largement supérieure à  $1 \mu\text{m}$  est alors observée en partant d'un film de 230 nm initialement. Un déplacement de matière très important a donc eu lieu et on remarque que cette structure est orthogonale à celle obtenue avec une lumière polarisée  $+45^\circ/-45^\circ$  et que la périodicité de 750 nm selon l'axe x est conservée. Enfin, on observe une pseudo période, appelée  $\Lambda'$  selon la direction y.

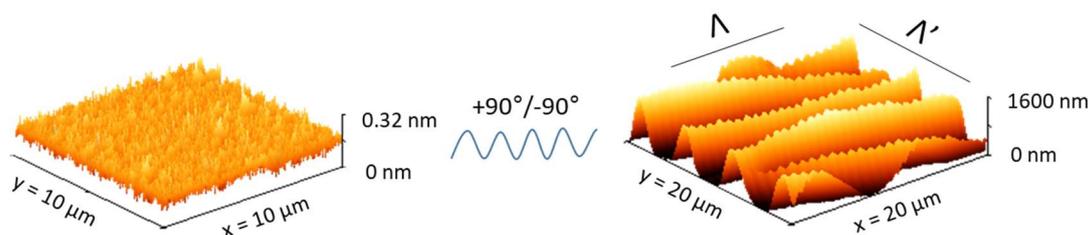


Figure II.36 : Images AFM en 3D d'un film  $\text{AzoCO}_2\text{Me}$  de 230 nm d'épaisseur avant (rugosité moyenne 200 pm) et après irradiation  $+90^\circ/-90^\circ$  à 488 nm ( $240 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  par faisceau) pendant 1 h.

En reprenant la même méthode que celle effectuée pour un réseau de surface écrit avec une polarisation  $+45^\circ/-45^\circ$ , nous avons réussi à déterminer la profondeur des réseaux. Deux profils en z ont été effectués, l'un partant de l'incision faite au scalpel et allant jusque dans les creux du réseau de surface, l'autre allant jusqu'au sommet du réseau (Figure II.37). On observe dans ce cas une différence importante de 850 nm entre un creux du réseau et un sommet. De plus, lorsque l'on se place au plus profond d'un creux, on peut remarquer que l'épaisseur du film ne dépasse pas 50 nm. La quantité de matière présente dans ces vallées est donc environ 5 fois plus faible que l'épaisseur initiale du film (230 nm) mince et une accumulation de matière s'est produite pour la formation de ces nouveaux réseaux de surface. Une importante différence de hauteur du motif est aussi présente sur ces mesures par rapport à la hauteur obtenue sur l'image 3D de la figure II.36, provoquée par la zone sur laquelle le profil a été fait et ne prenant pas en compte les artefacts.

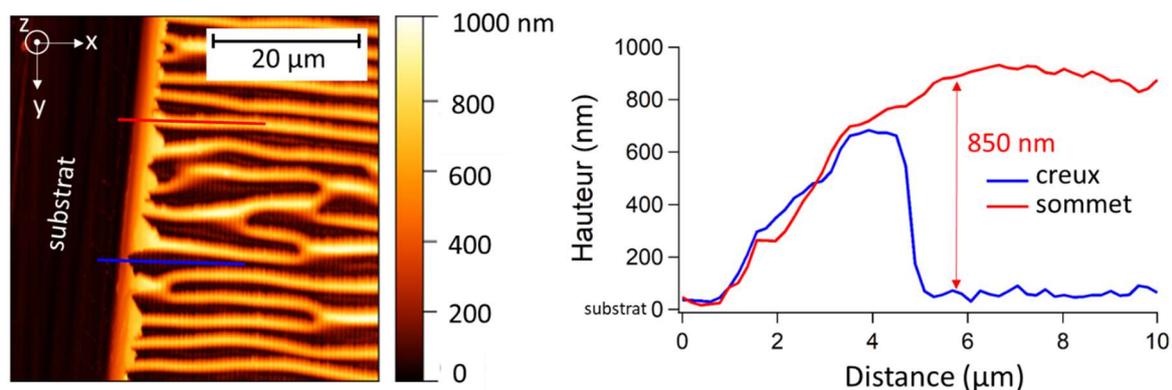
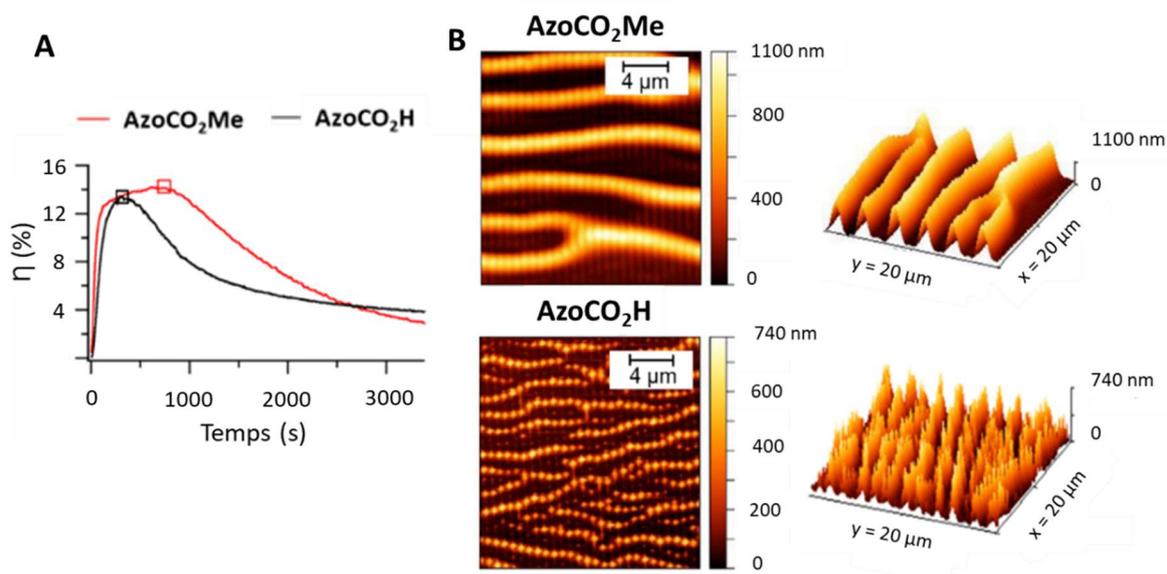


Figure II.37 : Images AFM en 2D d'un film **AzoCO<sub>2</sub>Me** de 230 nm d'épaisseur après une irradiation +90°/-90° et profil en z pour la détermination de l'épaisseur de la couche azoïque non impactée par l'irradiation.

Par la suite, nous nous sommes intéressés au mécanisme de formation de ce type de structuration du film azoïque sur un substrat de verre. Par rapport à ce qui a pu être observé pour une irradiation interférentielle de polarisation +45°/-45°, les dérivés azoïques présentent des dynamiques de déplacement distinctes.

Lors de l'irradiation, un maximum d'intensité de la lumière diffractée au premier ordre est observé au bout de 2 minutes pour le composé **AzoCO<sub>2</sub>Me** contre 300 s pour le composé **AzoCO<sub>2</sub>H**. Une perte importante du signal de l'intensité diffractée au premier ordre a ensuite été observée en fonction du temps d'irradiation (Figure II.38A). Ce phénomène se produit après seulement 5 min d'irradiation pour le composé **AzoCO<sub>2</sub>H** et au bout de 15 minutes pour son analogue ester. Au bout d'une heure d'irradiation, le signal a perdu presque 75 % de son intensité initiale. Pour le composé ester, les motifs sont bien définis et leur taille dépasse le micromètre. En revanche l'irradiation du composé acide conduit à la formation de réseaux moins bien définis, sous forme de pics disposés ici encore orthogonalement à la première structuration (+45°/-45°) avec une hauteur inférieure à 740 nm (Figure II.38B).



### II.5.B. Variation de l'intensité et du temps d'irradiation pour AzoCO<sub>2</sub>Me et AzoCO<sub>2</sub>H

Pour mieux comprendre le mécanisme de formation de ces superstructures, nous avons fait un suivi temporel de la topographie sur un échantillon **AzoCO<sub>2</sub>Me** par microscopie à force atomique après 2, 8, 15, 30 et 60 minutes d'irradiation à 240 mW.cm<sup>-2</sup> (Figure II.39A). Après 2 minutes, la structure du réseau de surface est identique à celle obtenue avec la polarisation +45°/-45°. Lorsque l'irradiation est prolongée, un déplacement de matière est observé dans une direction parallèle aux lignes du réseau, c'est-à-dire perpendiculaire au déplacement de matière initial. Cette migration de molécules azoïques se produit progressivement, jusqu'à obtenir une accumulation très importante permettant d'obtenir des motifs d'une hauteur supérieure à 1 μm, de période  $\Lambda = 750$  nm et de pseudo-période  $\Lambda' \approx 2-3$  μm.

L'intensité de la lumière diffractée au premier ordre a été mesurée lors de l'irradiation avec une polarisation +90°/-90° sur les deux composés ester et acide carboxylique pour différentes intensités et son évolution semble montrer des régimes distincts (Figure II.39B). Le premier présente une augmentation rapide du signal, et correspond à la formation d'un réseau de surface classique (+45°/-45°) qui se révèle être trois fois plus rapide pour le composé ester que pour le composé acide carboxylique, conforme à ce qui a déjà été observé précédemment avec la polarisation +45°/-45°. La cinétique de cette étape de migration de matière est donc déterminée par le gradient de champ optique appliqué ainsi qu'à la nature du groupe terminal de la molécule azoïque.

Après cette rapide montée en intensité, un second régime est observé. On observe pour le composé **AzoCO<sub>2</sub>Me** un ralentissement de l'augmentation de l'intensité diffractée qui tend vers un maximum d'intensité. Ce phénomène n'a pas été observé pour le composé **AzoCO<sub>2</sub>H**. Ce phénomène n'est pas instinctif si on regarde l'évolution de la hauteur du réseau de surface de la figure II.39. On observe sur les images AFM d'un film **AzoCO<sub>2</sub>Me** que le motif n'est plus aussi structuré. On peut alors en déduire que cette augmentation du signal de diffraction provient d'une réorganisation de la matière qui a comme conséquence une augmentation de l'indice de réfraction dans le milieu, à savoir l'apparition d'une modulation de la biréfringence. On suppose alors un phénomène d'orientation de la matière qui était absent au cours du premier régime de migration. Cette hypothèse s'appuie sur des résultats rapportés par F. Lagugné-Labarthe portant sur l'étude en spectroscopie Raman de polymères azoïques ne s'orientant pas selon le gradient de champ optique lors de la première étape de structuration.<sup>150</sup> Une autre étude a permis d'attribuer l'augmentation temporelle de l'intensité de la lumière diffractée à la présence d'un réseau d'indice de réfraction moyen  $\Delta n(t)$  en plus du déphasage  $\Delta\phi(t)$  pour des polymères azoïques en évoquant une contribution majeure du paramètre  $\Delta n(t)$  puisque les polymères azoïques produisent une croissance des réseaux de surfaces plus lente que la biréfringence. Dans le cas de petites molécules azoïques, le paramètre  $\Delta\phi(t)$  est majoritaire par rapport à  $\Delta n(t)$  étant donné la plus grande capacité de migration des molécules. Les simulations effectuées par cette équipe coïncident alors avec nos résultats expérimentaux et expliquent à la fois une variation d'amplitude de  $\Delta n$  plus élevée pour le composé **AzoCO<sub>2</sub>Me** que pour le composé **AzoCO<sub>2</sub>H** mais aussi la présence d'un déphasage entre le réseau d'indice de réfraction du système et le réseau de surface, de  $\pi/2$  pour le composé ester et de  $\pi$  pour le composé acide.<sup>151</sup> Enfin, un troisième régime de migration est observé, durant lequel le phénomène de déstructuration du réseau l'emporte et contribue à faire chuter le signal de l'intensité lumineuse diffractée au premier ordre.

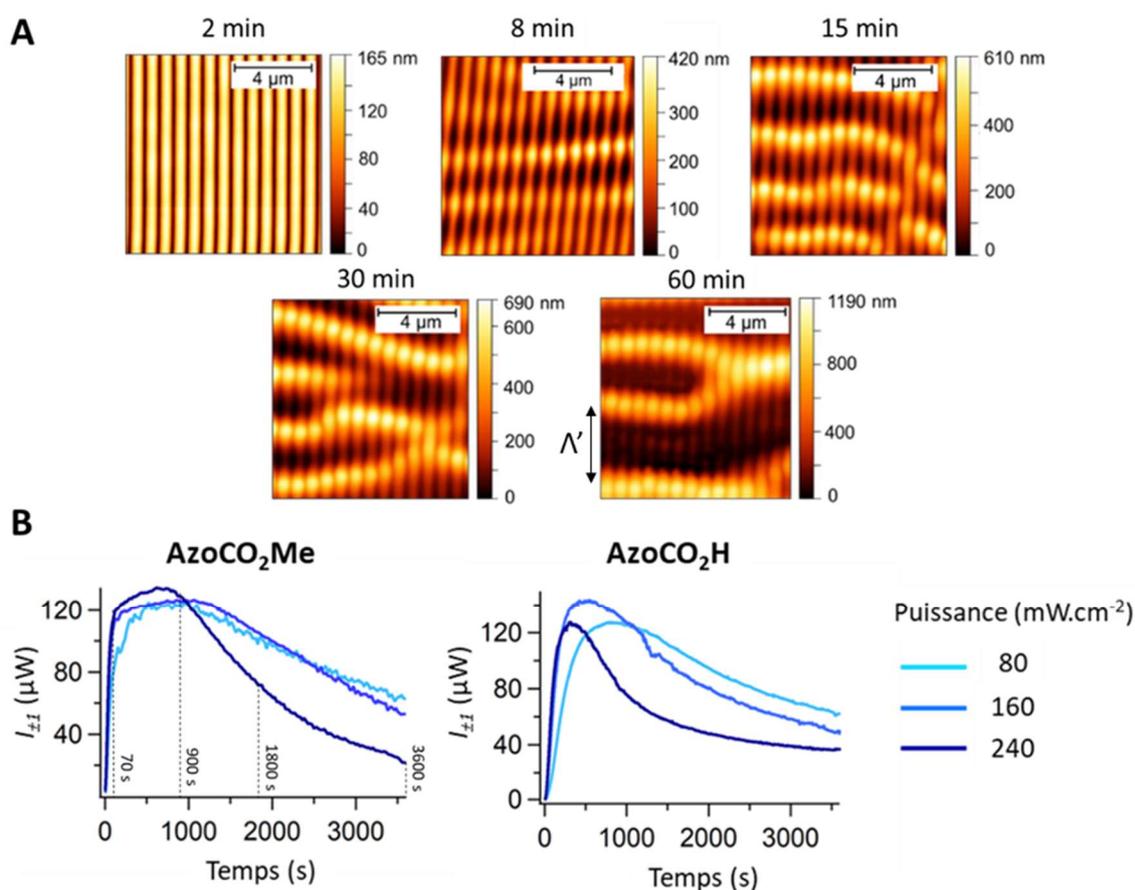


Figure II.39 : A) Images AFM d'un film **AzoCO<sub>2</sub>Me** soumis à une lumière polarisée p/p à 488 nm (240 mW.cm<sup>-2</sup> pour chaque faisceau) après une irradiation de diverses durées indiquées sur chaque image. B) Évolution temporelle de l'intensité diffractée du laser He-Ne à 633 nm au premier ordre des films **AzoCO<sub>2</sub>Me** et **AzoCO<sub>2</sub>H** soumis à une lumière polarisée p/p à 488 nm selon différentes intensités d'irradiation (80, 160, 240 mW.cm<sup>-2</sup>).

### II.5.C. Variations thermiques de l'échantillon pendant l'irradiation

Une première hypothèse pour expliquer le phénomène de formation de superstructure repose sur un effet lié à la chaleur provoqué par le changement de configuration du composé lors de l'isomérisation E/Z. Les arguments avancés par plusieurs auteurs sont fondés sur des modèles thermodynamiques, développés dans les polymères azoïques et mettant en évidence l'orientation thermo-induite du colorant azoïque sous irradiation polarisée.<sup>152</sup>

Afin de mettre en évidence d'éventuels effets de chauffage dus à une irradiation continue pendant 1 h et qui pourraient favoriser la formation de superstructures lors du ramollissement du matériau, nous avons enregistré l'évolution de la température de la zone irradiée d'un film mince composé du photochrome **AzoCO<sub>2</sub>Me** à l'aide d'une caméra thermique (Figure II.40). L'évolution de la température a été imagée à trois endroits différents

sur le film mince : dans la zone d'illumination du faisceau (point n° 1), à proximité (0,22 cm du centre, point n° 2) et loin (0,91 cm du centre, point n° 3).

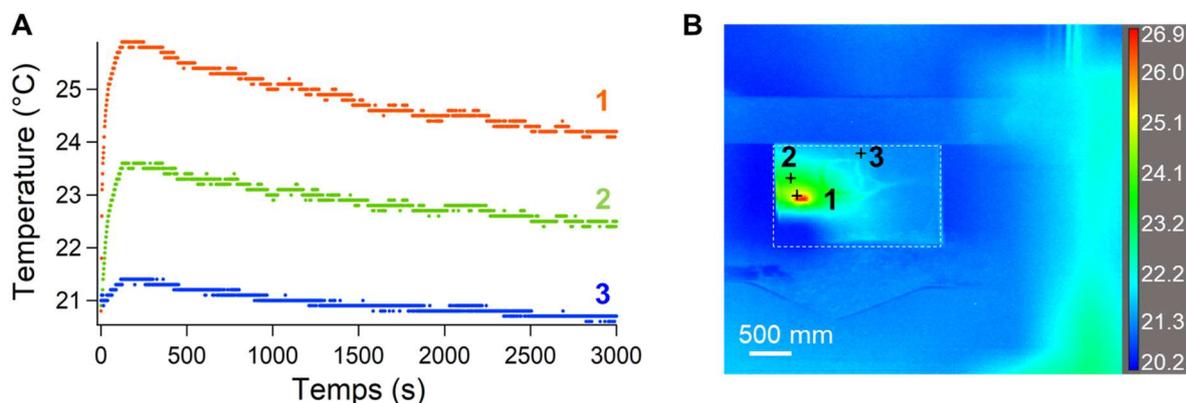


Figure II.40 : Évolution temporelle de la température mesurée par une caméra thermique sur un échantillon **AzoCO<sub>2</sub>Me** sur verre soumis à une lumière polarisée p/p à 488 nm (240 mW.cm<sup>-2</sup> par faisceau) B. Cartographie de la température sur l'échantillon après 40 secondes d'irradiation.

La température a rapidement augmenté de 20,8 à 25,9 °C lorsque le faisceau laser irradie l'échantillon, puis diminué jusqu'à la température finale de 24,2 °C. Cette augmentation de température n'est pas corrélée avec la cinétique d'évolution de l'intensité de la lumière diffractée par le laser He-Ne. Les trois points ont suivi la même évolution. Le fait que le point n°3 éloigné de la zone illuminée ait également subi un échauffement thermique laisse supposer une thermalisation rapide, ayant lieu après l'illumination. Cependant, étant donné la température de transition vitreuse  $T_g$  du composé **AzoCO<sub>2</sub>Me** déterminée à 114 °C et la faible variation de température de 5 °C, le chauffage direct ne peut pas être à l'origine d'une modification rhéologique du matériau.

#### II.5.D. Aspect mécanique du déplacement des molécules

Afin de déterminer les phénomènes à l'origine de formation de ces structures, nous nous sommes intéressés à des mesures mécaniques faites à partir de microscopie à force atomique en mode PeakForce. Grâce à une collaboration avec le Dr. J. Jelken et le Pr. F. Lagugné-Labarthe de l'université Western Ontario, des études de cartographie nanomécanique quantitative (QNM en anglais pour quantitative nano-mechanics) ont visé à évaluer le module d'Young  $E$  et l'adhésion. Ces mesures ont été réalisées sur l'échantillon **AzoCO<sub>2</sub>Me** présentant la plus grande période entre les motifs, soit  $\Lambda = 1 \mu\text{m}$ , sur des réseaux obtenus avec une polarisation +45°/-45° et sur des superstructures p/p. Les mesures de topographie, réalisées sur des films minces d'une épaisseur de 300 nm (Figure II.41A), révèlent des réseaux de surfaces d'une hauteur d'environ 260 nm après une écriture utilisant la polarisation +45°/-45° et une hauteur d'environ 2,6  $\mu\text{m}$  pour les superstructures. On note que le module d'Young  $E$  (Figure II.41B) a augmenté de près de deux ordres de grandeur, passant

de 0,04 à 2,04 GPa pour l'échantillon superstructuré, alors qu'il n'a fait que doubler, passant de 1,29 à 2,50 GPa pour les réseaux de surfaces réguliers (+45°/-45°).

La variation de E s'est avérée décalée par rapport à la localisation des superstructures, c'est-à-dire que les valeurs les plus faibles ont été trouvées aux maxima des superstructures, ce qui contraste avec les réseaux de surface obtenus par une irradiation polarisée +45°/-45°, affichant des valeurs de E plus importantes dans les crêtes (figure II.41D). Ces deux résultats permettent de conclure que les superstructures présentent une densité de matière inférieure à celle du matériau initial avant illumination et laisse supposer qu'un grand volume libre est créé au cours de l'étape secondaire de photomigration azoïque. A l'inverse, aucun changement de ce type ne s'est produit pour le matériau ayant formé des réseaux de surface avec une lumière polarisée +45°/-45° par rapport à l'état initial.

Enfin, la dernière observation concerne les forces d'adhésion très similaires (environ 300-350 nN) entre les deux types de réseau caractérisant les interactions entre l'échantillon et la pointe lors du retrait de la pointe de la surface (Figure II.41C). La cartographie de l'adhérence se superpose à celle du module de Young tandis qu'elle apparaît déphasée par rapport à la topographie de l'échantillon.

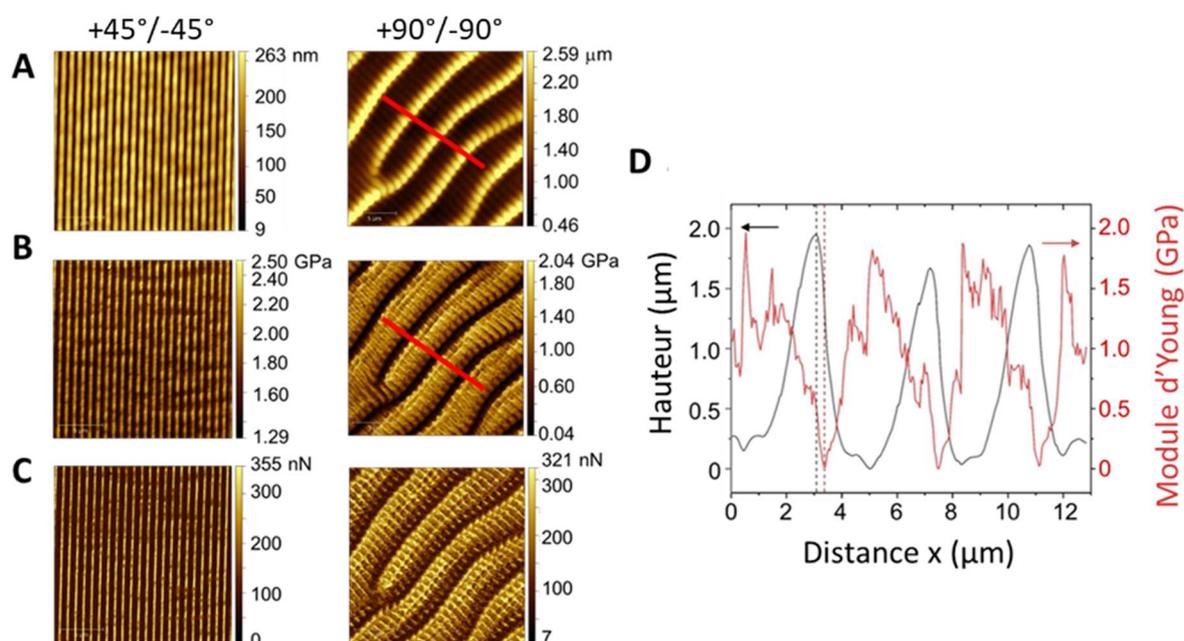


Figure II.41 : Mesures nanomécaniques par AFM faites en mode QNM PeakForce sur un film **AzoCO<sub>2</sub>Me** de 300 nm d'épaisseur soumis à des illuminations interférentielles +45°/-45° et +90°/-90° à 488 nm (240 mW.cm<sup>-2</sup>). A) Topographie B) Module d'Young C) Adhérence D) Superposition des variations de topographie et du module d'Young selon les profils tracés sur les figures A et B (polarisation +90°/-90°).

Toutes ces études nous ont amenés à imaginer un modèle pour la formation de superstructures que nous avons publié en 2021.<sup>153</sup> Nous avons supposé qu'un réseau de surface standard est obtenu grâce à la migration des molécules lors de la modulation du champ électrique et l'accumulation dans les zones où l'intensité lumineuse est nulle. Les réseaux de surface obtenus sont alors décalés de  $\pi$  par rapport au motif d'intensité

lumineuse.<sup>154,155</sup> À la suite de cette migration, les composés azoïques dans leur configuration *Z* vont diffuser plus facilement grâce à l'augmentation du volume libre autour de chaque molécule et commencer à relaxer thermiquement en configuration *E* dans les zones non éclairées.<sup>156</sup> De ce fait, certaines molécules peuvent se retrouver avec leur moment de transition orthogonal à la polarisation initiale (chemin A de la figure II.42) tandis que les autres molécules vont retourner dans les franges brillantes, provoquant une nouvelle isomérisation qui les entraînera de nouveau dans les franges sombres avec une anisotropie d'orientation (chemin B). Une fois que toutes les molécules sont orientées perpendiculairement par rapport au champ électrique, le processus s'arrête et on obtient les structures présentées sur la figure II.42. Pour appuyer ces conclusions concernant l'orientation des molécules dans les structures, nous avons effectué des études de GSH (Génération de Seconde Harmonique)<sup>157</sup>. Cependant, les résultats n'ont pas été probants du fait de mesures réalisées quelques semaines après la formation de ces réseaux. De ce fait, les molécules ont eu le temps de relaxer et de retrouver leur configuration énergétiquement stable *E*. D'autres mesures de dichroïsme/biréfringence peuvent être envisagées et paraissent plus adaptées à nos systèmes.

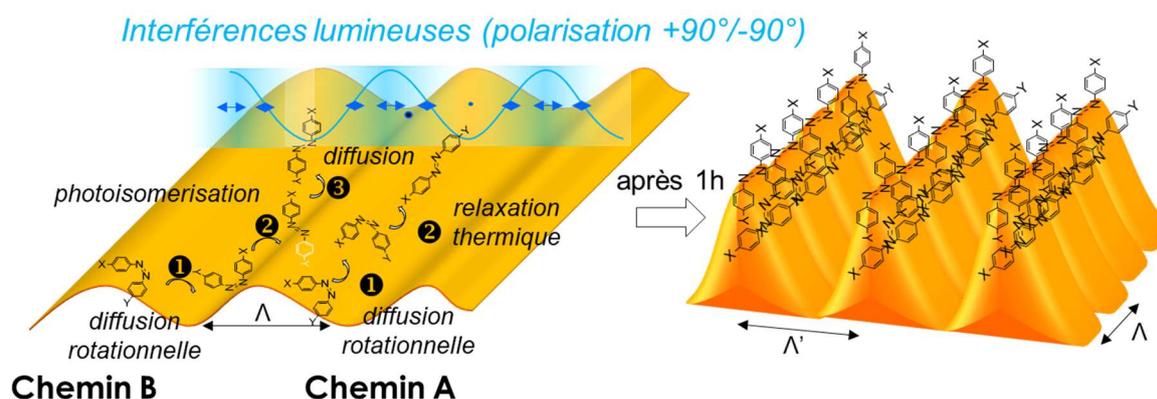


Figure II.42 : Description schématique de la formation des superstructures après une illumination polarisée +90°/-90°. <sup>153</sup>

### II.5.E. Variation de la période du réseau de surface

Nous cherchons maintenant à étudier l'impact de l'angle incident du faisceau laser sur la formation de ces superstructures. Comme avec l'utilisation d'une polarisation +45°/-45°, nous avons fait varier l'angle d'incidence du faisceau laser de 14° à 28° afin de diminuer le pas des réseaux de surface (Figure II.43). Comme observé précédemment, la période du réseau diminue avec l'augmentation de l'angle entre les faisceaux. On remarque une hauteur supérieure à 2  $\mu\text{m}$  quand la période du réseau est la plus petite ( $\Lambda = 520 \text{ nm}$ ). On remarque aussi que pour une grande période ( $\Lambda = 1 \mu\text{m}$ ), la matière ne s'est pas totalement déplacée et est encore présente dans les creux des réseaux de surface.

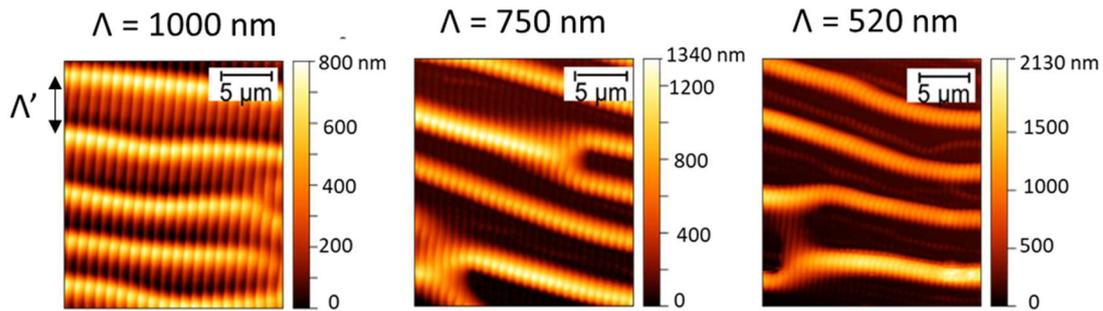


Figure II.43 : Images AFM d'un film mince **AzoCO<sub>2</sub>Me** soumis à une illumination interférentielle  $+90^\circ/-90^\circ$  à 488 nm ( $240 \text{ mW.cm}^{-2}$  par faisceau) en fonction de la période des motifs modulée par l'angle incident, évoluant de  $14^\circ$  à gauche,  $19^\circ$  au milieu et  $28^\circ$  à droite.

Une autre périodicité semble apparaître entre les motifs selon l'axe y que l'on a appelé  $\Lambda'$ . Grâce à une transformée de Fourier Rapide (FFT pour Fast Fourier Transform en anglais), nous pouvons remonter à la dimension de ce motif à l'aide de la visualisation de sa fréquence (Figure II.44). Ces mesures sont faites à partir d'image de microscopie optique à transmission sur un échantillon **AzoCO<sub>2</sub>Me**. On observe un espacement plus petit pour des superstructures issues des réseaux de surfaces obtenus avec une période plus petite. Pour un espacement périodique de  $1 \mu\text{m}$ , on obtient  $\Lambda'$  variant de  $1,7 \mu\text{m}$  à  $4,6 \mu\text{m}$  le long de l'axe (Oy) alors que pour une période plus petite de 750 nm,  $\Lambda'$  varie de  $1,5 \mu\text{m}$  à  $3,7 \mu\text{m}$ .

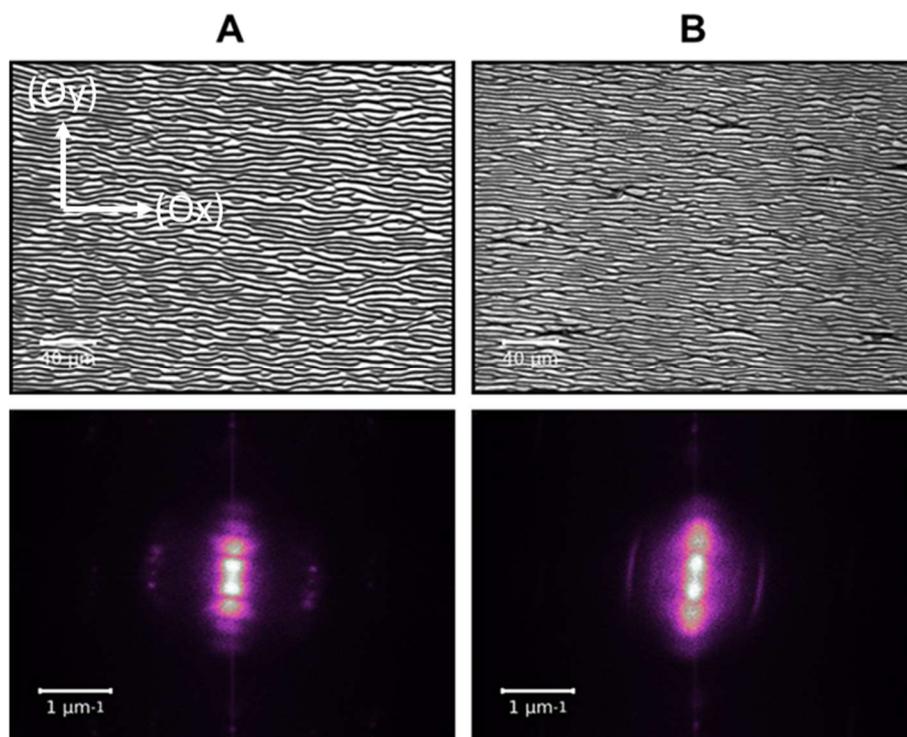


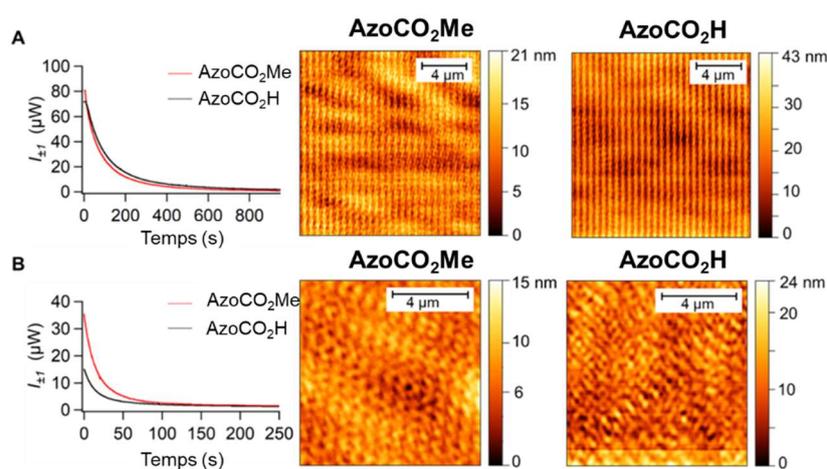
Figure II.44 : Film **AzoCO<sub>2</sub>Me** de 300 nm d'épaisseur soumis à une illumination interférentielle  $+90^\circ/-90^\circ$  à 488 nm ( $240 \text{ mW.cm}^{-2}$ ) pendant 1 h pour des périodes de A)  $1 \mu\text{m}$  B) 750 nm. En haut : images en microscopie à transmission, en bas : image de la transformée de Fourier.

## II.6. Exploitation de l'effacement pour la création d'un nouveau motif

### II.6.A. Effacement des réseaux $+45^\circ/-45^\circ$ et $+90^\circ/-90^\circ$

Nous avons vu précédemment qu'un effet de fluidification était observé lors d'une irradiation, provoqué par la photoisomérisation continue des molécules. Pour un réseau de surface formé à l'aide d'une polarisation  $+45^\circ/-45^\circ$ , une irradiation avec un seul faisceau à  $45^\circ$  a permis une photoisomérisation des molécules en l'absence d'interférences lumineuses, provoquant ainsi un mouvement aléatoire des molécules formant le réseau de surface initial. De ce fait, nous avons observé un aplanissement de la surface, caractérisé par une chute de l'intensité de la lumière diffractée au premier ordre du laser He-Ne (Figure II.45A). Aussi bien pour **AzoCO<sub>2</sub>Me** que **AzoCO<sub>2</sub>H**, le temps d'aplanissement est quasi identique. On observe cependant une faible structuration résiduelle après quelques minutes d'irradiation. Nous pouvons aussi remarquer sur les images AFM une hauteur plus importante de matière structurée résiduelle pour le composé **AzoCO<sub>2</sub>H**.

Pour une superstructure obtenue avec la polarisation p, un effacement provoqué par une absence de recombinaison des faisceaux p n'est pas suffisant. Les structures sont encore présentes après plus d'une heure d'irradiation (résultats non présentés). Afin de résoudre ce problème, nous avons utilisé un faisceau laser polarisé « s », perpendiculaire à un faisceau polarisé p. Nous supposons alors que les molécules s'orientent orthogonalement par rapport au gradient de champ optique de la polarisation « p » et se retrouvent alignées avec le gradient de la polarisation « s ». Une réorganisation moléculaire peut se produire. Les molécules s'orientent perpendiculairement selon le gradient « s », créant un aplanissement total au bout de quelques secondes. On observe ici des résidus de la structuration moins importants que ceux issus du premier effacement avec des hauteurs de réseaux d'environ 20 nanomètres.



*Figure II.45 : Evolution temporelle de l'intensité de la lumière diffractée au premier ordre pendant l'effacement des réseaux de surface (gauche) et images AFM des réseaux après effacement selon la polarisation d'écriture A)  $+45^\circ/-45^\circ$ . B)  $+90^\circ/-90^\circ$ . Effacement : polarisation à un faisceau polarisé à  $45^\circ$  pour un réseau  $+45^\circ/-45^\circ$  ; polarisation à un faisceau s pour un réseau  $+90^\circ/-90^\circ$ .*

L'utilisation de la polarisation s permet également de générer de nouvelles structures. Cette polarisation de la lumière appelée « s » est une polarisation perpendiculaire à celle à l'origine des superstructures. Le champ électrique est orienté à 0° dans ce cas. De ce fait, le gradient de champ optique n'est pas dirigé dans la même direction que le déplacement de la matière pour la formation des structures (Figure II.46). Cela se caractérise par l'obtention de réseaux d'une faible hauteur d'une vingtaine de nanomètres lorsque les deux faisceaux laser interfèrent à la surface de l'échantillon.<sup>158</sup>

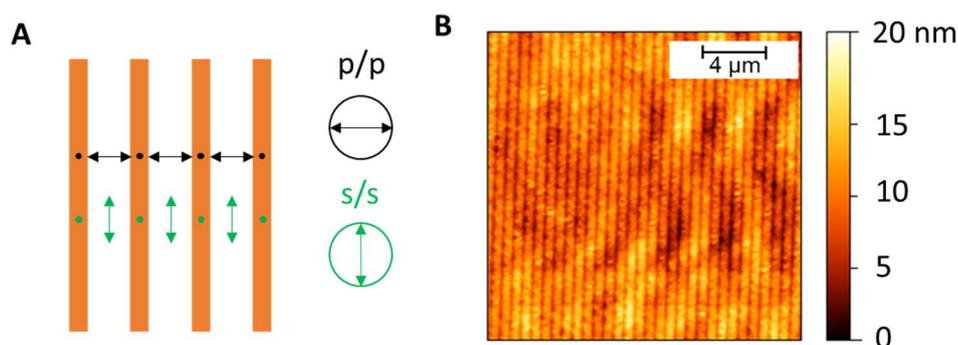


Figure II.46 : A) Description de la variation périodique du champ électrique pour des polarisation p/p et s/s. B) Image AFM en 2D d'un film **AzoCO<sub>2</sub>Me** de 230 nm d'épaisseur soumis à une illumination interférentielle s/s à 488 nm (240 mW.cm<sup>-2</sup>) pendant 1 h. Période spatiale  $\lambda = 750$  nm

Afin d'étudier la stabilité des systèmes, des cycles écriture-effacement ont été effectués sur un échantillon **AzoCO<sub>2</sub>Me** avec une irradiation sous polarisation +45°/-45° puis seulement 45° en utilisant une intensité d'irradiation de 240 mW.cm<sup>-2</sup>. Une fois que le plateau est sur le point d'être atteint, un des deux faisceaux est coupé. On observe alors la chute de l'intensité de la lumière diffractée. Trois cycles ont été faits. On observe une réversibilité quasi totale au niveau de l'efficacité de diffraction  $\eta$  qui représente l'intensité de la lumière diffractée par rapport à l'intensité lumineuse incidente du laser He-Ne (Figure II.47), une légère augmentation du signal (< 1%) est tout de même observée après chaque cycle d'écriture-effacement.

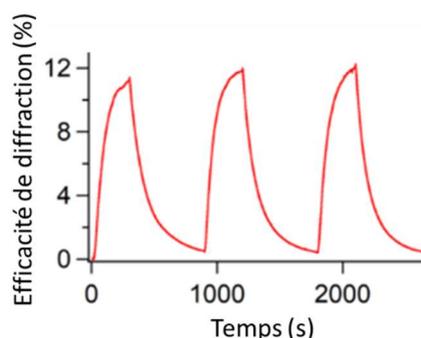


Figure II.47 : Efficacité de la lumière diffractée au premier ordre lors de 3 cycles consécutifs d'écriture-effacements à 488 nm avec une alternance entre une irradiation +45°/-45° et 45° seule à 240 mW.cm<sup>-2</sup>.

### II.6.B. Élaboration de structure « egg-box »

Nous avons profité de l'effacement des réseaux obtenus avec une lumière polarisée  $+45^\circ/-45^\circ$  pour former de nouvelles structures. En tournant l'échantillon de  $90^\circ$  et en l'irradiant dans un second temps avec la même polarisation  $+45^\circ/-45^\circ$ , une diminution du signal est observée puisque la diffraction de la lumière se fait maintenant orthogonalement et n'est plus mesurée par la photodiode. À l'échelle du matériau, cela se caractérise par la formation d'un nouveau réseau de surface perpendiculaire au premier déjà inscrit. En arrêtant l'irradiation lorsque la valeur de l'intensité de la lumière diffractée est égale à la moitié du maximum d'intensité de la lumière diffractée (en partant d'une valeur  $I_{\pm 1} = 80 \mu\text{W}$  comme dans la courbe **AzoCO<sub>2</sub>Me** de la figure II.45A, on arrête donc l'irradiation quand  $I_{\pm 1} = 40 \mu\text{W}$ ), *in fine*, le type de réseaux de surface montré sur la figure II.48 est obtenu, qui s'apparente à une structure en boîte d'œufs.<sup>159</sup>

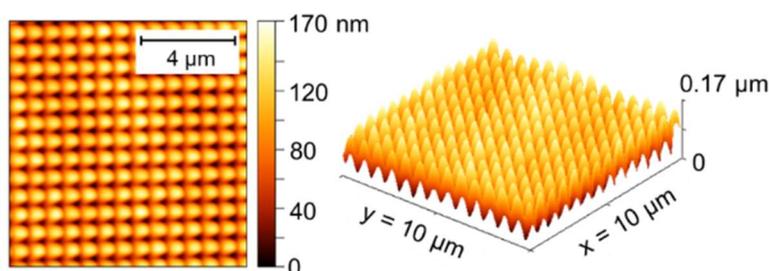


Figure II.48 : Images AFM en 3D et 2D d'un film **AzoCO<sub>2</sub>Me** après une rotation de  $90^\circ$  de l'échantillon et une seconde irradiation jusqu'à l'obtention d'une intensité de la lumière diffractée égale à la moitié de la valeur initiale.

Une étude complémentaire pour l'effacement des réseaux "p" a été effectuée en laissant les deux échantillons **AzoCO<sub>2</sub>Me** et **AzoCO<sub>2</sub>H** à la lumière du soleil pendant 1 jour. Les résultats ne sont pas concluants si on souhaite une réversibilité totale du système puisque la structuration est encore largement observable sur les images AFM. Il est donc nécessaire d'utiliser une lumière polarisée perpendiculairement à celle ayant servi pour l'écriture mais aussi appliquer une puissance suffisante pour aplanir la surface. Pour effacer les réseaux de surface, l'utilisation d'une puissance lumineuse de  $80 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  à  $\lambda = 488 \text{ nm}$  est suffisante.

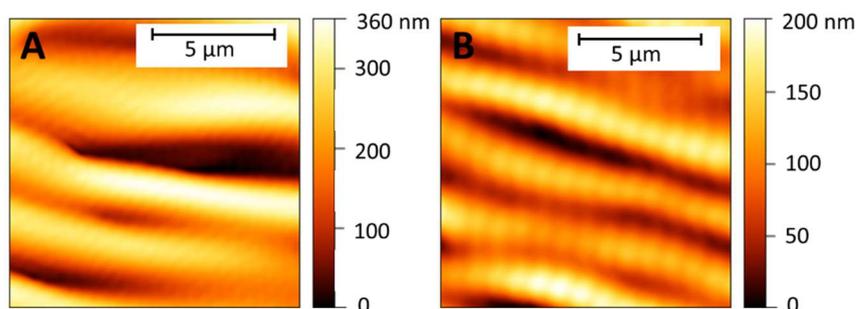


Figure II.49 : Images AFM de l'effacement partiel à la lumière ambiante pendant 24 h des réseaux inscrits à l'aide d'une polarisation p/p d'un film A) **AzoCO<sub>2</sub>Me**. B) **AzoCO<sub>2</sub>H**.

## II.7. Conclusion

Des composés azoïques structurés de telle sorte à pouvoir photoisomériser, se mouvoir et migrer sous irradiation interférentielle ont été synthétisés. Le recours à une irradiation à une longueur d'onde proche de leur maximum d'absorption aboutit à une photoisomérisation optimale.

Différents paramètres d'irradiation comme le temps, l'intensité lumineuse ou encore la polarisation ont abouti à des structures périodiques pouvant différer par leur hauteur : une centaine de nanomètres pour l'utilisation d'une lumière polarisée  $+45^\circ/-45^\circ$  contre une hauteur micrométrique avec l'utilisation d'une polarisation  $+90^\circ/-90^\circ$ . Nous avons proposé dans ce chapitre un mécanisme évoquant la présence de phénomènes additionnels comme la diffusion rotationnelle pour expliquer l'obtention de « superstructures » possédant des hauteurs supérieures à  $2\ \mu\text{m}$  en partant d'une couche de composé azoïque ne dépassant pas  $300\ \text{nm}$  d'épaisseur.

Nous avons donc réussi à structurer la surface d'un film mince sous forme de réseaux périodiques de période variable selon l'angle d'incidence des faisceaux laser grâce à une méthode sans contact, rapide en utilisant des molécules organiques.

La nature du groupe terminal des composés azoïques présente une grande importance une fois les molécules façonnées sous la forme de films minces. Etant donné le déplacement de matière non optimal pour le composé acide carboxylique provoqué par la présence de liaisons hydrogène, nous avons opté pour le composé **AzoCO<sub>2</sub>Me** en tant que matrice pour la suite de ces études, à savoir l'organisation de nanoparticules magnétiques de magnétite pour la création de motifs magnétiques photoinduits.

Nous avons aussi prouvé une réversibilité du processus d'inscription des réseaux. Peut-on alors bénéficier d'un effet d'entraînement et d'accumulation de la matière pour positionner des nanoparticules ? Comment peut-on localiser les nanoparticules avant et après déformation de la matrice azoïque ? Les réponses à ces questions seront données dans le chapitre suivant. De plus, l'impact du greffage des composés AzoCO<sub>2</sub>H et AzoC<sub>11</sub>PO(POH)<sub>2</sub> sur des nanoparticules d'oxyde de fer sera présenté.





# CHAPITRE III

Organisation de nanoparticules magnétiques  
dans des films azoïques

<b>III.1. Procédés d'élaboration de nanoparticules magnétiques .....</b>	<b>93</b>
III.1.A. Généralités sur la magnétite.....	93
III.1.B. Propriétés magnétiques des nanoparticules de magnétite.....	94
III.1.C. Choix du diamètre des nanoparticules .....	94
III.1.D. Synthèse et caractérisation des nanoparticules magnétiques .....	95
III.1.E. Élaboration de nanoparticules mag@Azo.....	100
<b>III.2. Caractérisation des nanoparticules magnétiques .....</b>	<b>103</b>
III.2.A. Étude comparative pour la détermination de la concentration en fer.....	103
III.2.B. Études des propriétés magnétiques par magnétométrie .....	104
III.2.C. Caractérisation des nanoparticules par spectroscopie d'absorption UV-vis .....	107
<b>III.3. Organisation de nanoparticules magnétiques par modulation de la matrice azoïque .....</b>	<b>108</b>
III.3.A. Optimisation de l'ajout de nanoparticules magnétiques.....	108
III.3.B. Modulation de surface pour l'organisation de nanoparticules .....	111
III.3.C. Limites de la microscopie électronique pour sonder les films nanocomposites .....	114
<b>III.4. Utilisation d'un champ magnétique externe .....</b>	<b>115</b>
III.4.A. Force magnétique s'exerçant sur une nanoparticule magnétique.....	115
III.4.B. Configuration du champ magnétique pour la manipulation des nanoparticules .....	116
III.4.D. Ecriture des réseaux en présence d'un champ magnétique.....	120
<b>III.5. Effacement des réseaux de surfaces .....</b>	<b>121</b>
III.5.A. Effacement des réseaux de surface obtenus à l'aide d'une polarisation +45°/-45° .....	121
III.5.B. Effet de la variation de la période du réseau de surface .....	122
III.5.C. Effacement des réseaux de surface obtenus à l'aide d'une polarisation +90°/-90° - Effet d'une lumière interférentielle polarisée s/s.....	123
<b>III.6. Propriétés magnétiques des systèmes après structuration .....</b>	<b>126</b>
III.6.A. Procédure / Choix du substrat .....	126
III.6.B. Propriétés magnétiques des films nanocomposites avant/après structuration.....	128
III.6.C. Limites des mesures magnétiques sur la mise en évidence d'interactions dipolaires. ....	130
<b>III.7. Déplacement de nanoparticules photoisomérisables .....</b>	<b>133</b>
III.7.A. Nanoparticules mag@AzoCO <sub>2</sub> H .....	133
III.7.B. Nanoparticules mag@AzoPO(OH) <sub>2</sub> .....	134
<b>III.8. Conclusion.....</b>	<b>136</b>

Le chapitre précédent était consacré à la structuration de films minces azoïques grâce à une méthode d'inscription holographique entraînant une migration de matière organique par une irradiation utilisant une lumière polarisée provenant d'un laser argon ionisé. Nous avons obtenu différentes structures et étudié les dynamiques de déplacement des molécules azoïques en fonction de la présence de liaisons hydrogène induites par le groupe terminal du composé étudié. L'objectif de ce chapitre est double : nous étudierons tout d'abord comment les nanoparticules magnétiques s'organisent à l'intérieur d'une matrice azoïque du fait du déplacement de matière produit par holographie, puis nous verrons l'effet sur l'organisation des nanoparticules d'une force magnétique provenant de l'application d'un champ magnétique externe lors du processus de structuration d'un film mince.

### III.1. Procédés d'élaboration de nanoparticules magnétiques

#### III.1.A. Généralités sur la magnétite

Au cours de ce chapitre, nous nous intéressons à l'organisation de nanoparticules monodomaines d'oxyde de fer et plus particulièrement des nanoparticules de magnétite. La magnétite, de formule brute  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  est une espèce minérale magnétique abondante à la surface de la terre, qui possède une structure cristallographique spinelle inverse de formule générale  $\text{AB}_2\text{X}_4$  pour laquelle A et B sont les cations  $\text{Fe}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$  et X les anions  $\text{O}^{2-}$ .<sup>160</sup> À la différence d'autres matériaux magnétiques à base de fer comme la maghémite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) ou l'hématite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) pour lesquelles le fer se trouve sous la forme  $\text{Fe}^{3+}$ , la magnétite est considérée comme un matériau à valence mixte, c'est-à-dire contenant à la fois des ions  $\text{Fe}^{2+}$  et des ions  $\text{Fe}^{3+}$ , entraînant un phénomène de transferts simultanés d'électrons entre le cation  $\text{Fe}^{2+}$  et le ligand  $\text{O}^{2-}$  et entre le ligand  $\text{O}^{2-}$  et le cation  $\text{Fe}^{3+}$ , ce phénomène est appelé double-échange et est propre aux composés à valence mixte.<sup>161</sup> Le matériau s'organise selon une structure cubique à faces centrées, provoquée par l'empilement des anions  $\text{O}^{2-}$  dans laquelle les ions  $\text{Fe}^{2+}$  se situent sur la moitié des sites octaédriques et les ions  $\text{Fe}^{3+}$  sur l'autre moitié ainsi que sur la totalité des sites tétraédriques (Figure III.1).<sup>162</sup>

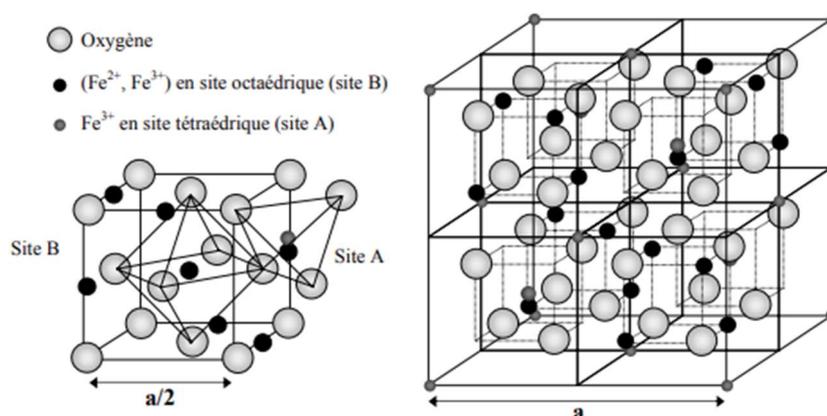


Figure III.1 : Représentation de la structure cristalline spinelle inverse de la magnétite.<sup>31</sup>

### III.1.B. Propriétés magnétiques des nanoparticules de magnétite

La magnétite à l'état massif possède une aimantation à saturation de  $92 \text{ A.m}^2.\text{kg}^{-1}$ . De ce fait, la magnétite peut être considérée comme un matériau possédant une réponse magnétique élevée sous l'application d'un champ magnétique externe. A titre de comparaison, la maghémite massive  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ayant une structuration cubique à face centrée possède une aimantation à saturation de  $74 \text{ A.m}^2.\text{kg}^{-1}$ ,<sup>163</sup> l'hématite  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  de structure rhomboédrique possède quant à elle une aimantation de seulement  $0,4 \text{ A.m}^2.\text{kg}^{-1}$ .<sup>164</sup> La configuration des moments magnétiques diffère entre la magnétite et la maghémite (présence d'un ion  $\text{Fe}^{3+}$  en site octaédrique et 5/3 des ions  $\text{Fe}^{3+}$  en site tétraédrique). Pour la maghémite, le fer se trouve uniquement sous la forme  $\text{Fe}^{3+}$ , ce qui induit l'apparition de lacunes cationiques, entraînant une diminution globale de l'aimantation. La stœchiométrie et la structure cristalline sont donc des paramètres impactant fortement l'aimantation du matériau.

Une diminution de l'aimantation à saturation de la magnétite supposée pure est un phénomène relativement commun provoqué par l'oxydation spontanée de la magnétite en surface. De l'étape de synthèse à la formation d'un film nanocomposite, les nanoparticules peuvent être exposées à de l'humidité ou à du dioxygène. Un diagramme de Pourbaix simplifié du système fer/eau à  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  permet de mettre en évidence cette instabilité de la magnétite à température ambiante, amenant à une oxydation spontanée.<sup>165</sup> Il devient alors important de déterminer le ratio entre magnétite et espèces oxydées. La diffraction des rayons X ne permet pas réellement de déterminer la nature de l'oxyde étant données les structures cristallographiques très proches entre la magnétite et la maghémite. Cependant, des mesures en spectroscopie infrarouge ou en spectroscopie Mössbauer servent à déterminer le degré d'oxydation du fer.<sup>166</sup> Dans notre cas, les faibles quantités de nanoparticules synthétisées ainsi que la difficulté à les isoler à l'aide de l'aimant sous forme de poudre en grande quantité ne nous ont pas permis d'effectuer ces mesures. Nous avons cependant pu effectuer des mesures de diffraction électronique à l'aide d'un microscope électronique à transmission.

### III.1.C. Choix du diamètre des nanoparticules

Pour la fabrication de nos motifs magnétiques par organisation de nanoparticules, nous voulions synthétiser des nanoparticules de morphologie sphérique qui puissent être entraînées par la matrice azoïque lors de l'écriture par procédé holographique. Le choix du diamètre nous est apparu être un critère important. En premier lieu, il convient de considérer l'épaisseur du film azoïque d'environ  $230 \text{ nm}$  ainsi que les morphologies des structurations effectuées, atteignant quelques centaines de nanomètres de haut. On peut anticiper que des nanoparticules de diamètre proche de l'épaisseur du film pourraient altérer la qualité, voire la formation des superstructures azoïques. Afin de s'en préserver, un diamètre des

nanoparticules au moins dix fois inférieur à l'épaisseur du film déposé a été privilégié. A l'opposé, caractériser l'organisation de nanoparticules de très petits diamètres dispersées dans un film organique constitue un défi. La différence de contraste observée entre un oxyde métallique et un matériau organique par imagerie en microscopie électronique à balayage permet alors de mieux différencier les matériaux. Les limites pour le rapport contraste/résolution de cette technique ainsi que la nécessité de caractériser des surfaces importantes pour identifier une éventuelle organisation des nanoparticules orientent le choix du diamètre vers des nanoparticules aussi grandes que possible. Au final, nous avons donc choisi de synthétiser des nanoparticules de magnétite de diamètre avoisinant 20 nm, inférieur au diamètre critique ( $D_{CR} = 130$  nm) et au diamètre superparamagnétique à température ambiante ( $D_{SPM} = 25$  nm).<sup>167</sup> Il serait intéressant de reconsidérer ce choix de diamètre pour amplifier éventuellement les effets obtenus. Sans nul doute l'exploration de l'effet du diamètre des NP sur leur organisation serait nécessaire pour bien comprendre les mécanismes mis en jeu, mais cela n'a pas pu être effectué par manque de temps au cours de ma thèse.

Autre point très important, il était nécessaire de fabriquer des nanoparticules aisément dispersables dans des solvants organiques afin d'être incorporées ultérieurement à la matrice azoïque. Notre choix s'est alors porté sur la synthèse par décomposition thermique qui présente un meilleur contrôle de la morphologie (distribution de taille plus étroite) qu'une fabrication par microémulsion ainsi qu'un rendement de synthèse plus élevé, comme cela est indiqué dans le Tableau III.1.

Tableau III.1 : Récapitulatif des méthodes de synthèse de nanoparticules magnétiques. Adapté de la référence<sup>31</sup>.

Méthode	Facilité	Température (°C)	Temps	Solvant	Taille (nm)	Distribution	Contrôle de la morphologie	Rendement
Coprécipitation	simple	20-90	minutes	eau	< 20	moyen	moyen	élevé
Microémulsion	compliqué	20-50	minutes	Eau ou organique	< 50	étroit	bon	moyen
Milieu polyol	Très simple	> 180	minutes	organique	< 10	étroit	très bon	moyen
Hydrothermale	simple	> 200	heures	eau	< 1000	étroit	très bon	moyen
Décomposition thermique	compliqué	200-350	heures	organique	< 40	très étroit	très bon	élevé

#### III.1.D. Synthèse et caractérisation des nanoparticules magnétiques

De premiers essais de synthèse de nanoparticules ont d'abord été effectués à l'université de Mons dans l'équipe du Dr. Sophie Laurent dans le cadre d'un projet collaboratif. La première méthode consistait à injecter un complexe de tris-acétylacétonate de fer (III)  $Fe(acac)_3$  à chaud dans un mélange d'acide oléique, d'oléylamine (ligands utilisés pour stabiliser les particules) d'octadécène (agent réducteur). Cette méthode appelée « hot-injection » conduit à une décomposition brutale du précurseur pour obtenir des

nanoparticules magnétiques polydisperses d'une taille de  $14 \pm 3$  nm après 1 h de réaction. Une autre méthode de synthèse développée au laboratoire et en cours d'optimisation utilisant également le principe de l'injection à chaud a été adoptée pour l'obtention de nanoparticules en un temps court. Lors de cette synthèse, la solution contenant à la fois les ligands, le réducteur et le tris-acétylacétonate de fer (III) passent à travers un capillaire dans un bain à  $250$  °C. La solution reste alors une quinzaine de secondes à très haute température, entraînant la décomposition du précurseur et la formation de nanoparticules. La solution finale est ensuite aspirée et ressort de la pompe sous forme de dispersion. Une décomposition brutale est aussi observée dans ce cas, empêchant l'étape de croissance des nanoparticules, on obtient alors des nanoparticules d'une taille inférieure à celles obtenue par la première méthode de  $11 \pm 3$  nm.

Pour caractériser structurellement les nanoparticules synthétisées, nous avons eu recours à la microscopie électronique à transmission (MET). 200 nanoparticules ont ensuite été mesurées à l'aide d'un logiciel de traitement d'image. La monodispersité en taille des particules est un facteur important dans notre cas puisqu'une réponse magnétique identique pour toutes les particules est visée pour leur organisation. Pour les deux synthèses décrites précédemment, nous avons obtenu une polydispersité assez élevée et une taille des particules relativement faible, que l'on peut expliquer par un temps de réaction faible ou un chauffage trop léger empêchant le grossissement des particules par murissement d'Ostwald, qui consiste à faire croître les plus grosses particules au profit des plus petites.<sup>168</sup>

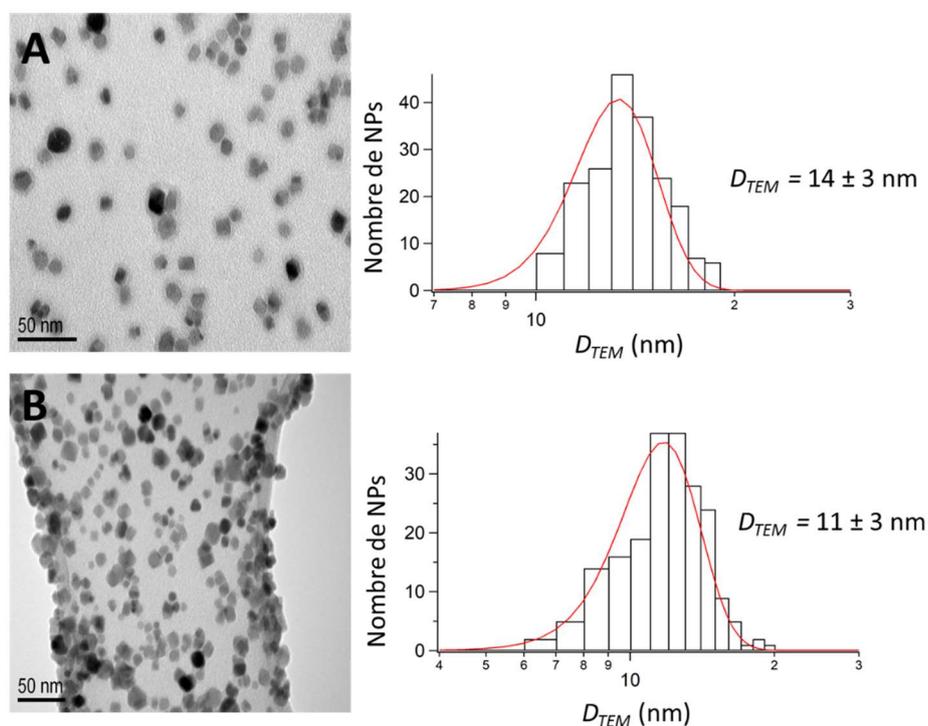


Figure III.2 : Clichés MET et dispersion en taille des nanoparticules ajustée par une loi log-normale : A) Nanoparticules obtenues par « hot injection » B) Nanoparticules obtenues par microflux.

Afin de résoudre ce problème de polydispersité élevée et de taille de particules insuffisante, une autre méthode de synthèse par décomposition thermique a été effectuée. Un précurseur d'oxyhydroxyde de fer a été utilisé.<sup>169</sup> Cette méthode se base sur le principe de croissance développé par LaMer<sup>170</sup>. Une fois la température de nucléation atteinte, des nuclei se forment mais ne seront pas encore stables. De ce fait, ils se dissolvent, augmentant ainsi la saturation du milieu. Une fois la sursaturation atteinte après un certain temps de réaction, l'augmentation de la taille des germes déjà existants est favorisée. Des travaux dans la littérature ont montré que le temps de réaction, la température de la solution et les concentrations en précurseurs métalliques et en ligands peuvent influencer drastiquement cette étape de croissance et avoir une incidence sur la taille ou sur l'homogénéité des nanoparticules.<sup>34</sup> Cette méthode appelée « heating-up » consiste à faire chauffer le précurseur de fer déjà dissous dans un mélange composé d'un solvant à haute température d'ébullition (docosane) et du ligand (acide oléique), formant au préalable un complexe de type oléate de fer avant sa décomposition en nanoparticules d'oxyde de fer à température élevée (ici 340 °C) pendant 1 h. S'ensuit alors une étape de purification délicate, nécessitant l'utilisation d'un mélange de solvants d'éther diéthylique et d'éthanol dans des proportions équivalentes pour récupérer les nanoparticules. Ces proportions permettent de précipiter les nanoparticules magnétiques, particulièrement insolubles dans l'éthanol, tandis que le docosane n'est que partiellement insoluble dans l'éthanol. Une décantation magnétique accélère la précipitation des nanoparticules magnétiques et les empêche de remonter dans le surnageant constitué de docosane seul, lors de son élimination. Ce procédé de lavage est répété trois fois afin de ne laisser aucune trace de docosane dans la solution finale car la présence de ce solvant gras attaché aux nanoparticules ne permettrait pas de les disperser convenablement. Afin de s'assurer que la solution finale ne contienne plus d'acide oléique libre, une purification par chromatographie d'exclusion stérique en utilisant une résine poreuse à base de styrène et de divinylbenzène a été effectuée en utilisant le THF comme éluant. Enfin, les nanoparticules sont dispersées dans ce même solvant.

A l'heure actuelle, il est difficile de trouver des explications claires sur le mécanisme de réduction des ions  $\text{Fe}^{3+}$  en ions  $\text{Fe}^{2+}$  lors de cette synthèse étant donné l'absence d'ions  $\text{Fe}^{2+}$  puisqu'aucun réactif réducteur n'a été utilisé, il pourrait donc être légitime de s'attendre à des nanoparticules de maghémite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). Néanmoins, les travaux de la littérature rapportent l'obtention d'oxydes de fer mixtes, jusqu'à la formation de magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  en considérant que la liaison éthylénique de l'acide oléique est responsable de la réduction du fer lors de la décomposition thermique du précurseur d'oxyhydroxyde de fer. En effet T. Hyeon a pu montrer que des nanoparticules exclusivement composées de maghémite sont obtenues lorsque leur diamètre n'excède pas 5 nm.<sup>171</sup> Des études évoquent également l'existence d'un cœur de fer oxydé en surface ; on assiste alors à une variation de la composition  $\text{Fe}_x\text{O}_y$  en raison des risques d'oxydation de petites particules.<sup>172</sup> En revanche, lorsque toutes les conditions sont réunies pour obtenir des nanoparticules proches de 20 nm de diamètre, la nature chimique de l'oxyde se rapproche de celle de la magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Des

expériences en spectroscopie Mössbauer, portant sur des nanoparticules de 16 nm synthétisées selon un protocole étroitement similaire au nôtre, confirment la prédominance de magnétite au sein de la dispersion, sans pour autant négliger la présence de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .<sup>173,174</sup> Les nanoparticules présentées tout au long de ce manuscrit seront alors considérées comme de la magnétite. Des caractérisations supplémentaires par spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS pour Electron Energy Loss Spectroscopy en anglais) pourront par la suite être envisagées afin de mettre en évidence la présence de magnétite, aux côtés sans nul doute de maghémite après oxydation et d'en évaluer la distribution spatiale ainsi que la proportion, tout en supposant l'absence d'autres natures d'oxyde de fer (hématite  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , wüstite FeO).<sup>175,176</sup>

Les clichés de MET ont montré que cette méthode de synthèse a permis d'obtenir des particules sphériques, monodisperses et cristallines (Figure III.3). La diffraction des électrons sur grille de cuivre nous a permis de déterminer les distances réticulaires entre les plans du réseau pouvant être comparées aux valeurs standard de la magnétite de la fiche JCPDS n° 00-19-0629.<sup>177</sup> Les mesures SAED (Selected Area Electron Diffraction) de la figure III.3B montre l'espacement  $d$  des plans cristallins correspondant aux indices de Miller (hkl)<sup>177</sup>. Toutes ces valeurs sont rassemblées dans le tableau III.2 ci-dessous.

*Tableau III.2 : Récapitulatif des distances  $d_{hkl}$  obtenues par diffraction électronique sur une nanoparticule d'oxyde de fer et comparaison avec les valeurs standards de la magnétite. La déviation des valeurs expérimentales par rapport aux valeurs standards de la fiche JCPDS est obtenue par la relation  $D(\%) = 100 * \frac{d_{hkl}(exp) - d_{hk}(standard)}{d_{hkl}(standard)}$ .*

$d_{hkl}$ expérimentale (Å)	$d_{hkl}$ standard (Å)	Plan cristallin associé (hkl)	Déviaton (%)
3,03	2,97	220	2,0
2,59	2,53	311	2,3
2,03	2,09	400	- 2,8
1,79	1,71	422	4,7
1,66	1,62	511	2,5
1,44	1,48	440	- 2,7
1,28	1,27	533	0,8
1,15	1,21	444	- 4,9
1,05	1,09	731	- 3,7

La faible déviation des distances réticulaires par rapport aux valeurs standards de la magnétite peut être attribuée à la présence d'une couche oxydée de la magnétite à l'air ambiant ou à la présence d'autres phases cristallines dans le matériau comme de l'hématite, vu précédemment. Cependant, les diagrammes de diffraction de la magnétite et de la maghémite sont trop proches pour être différenciés. La figure III.3C témoigne d'une distribution de taille des particules de  $23 \pm 2$  nm déterminée sur un échantillon de 200 nanoparticules.

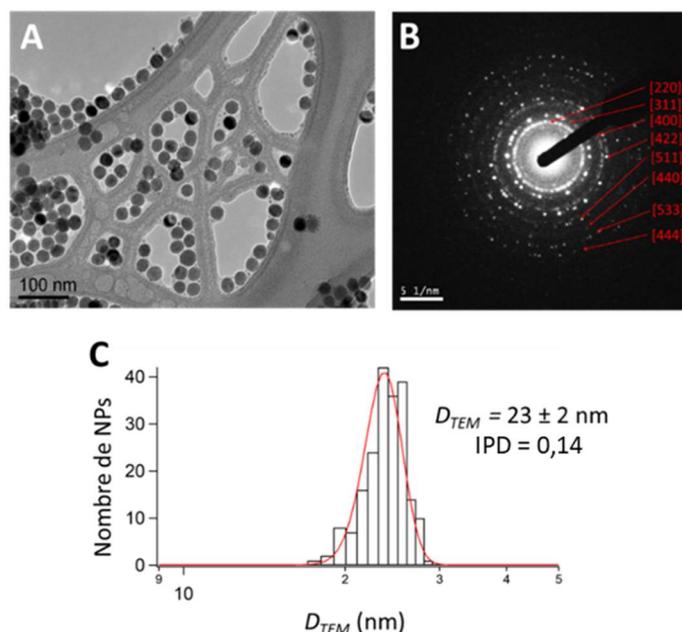


Figure III.3 : Caractérisation des nanoparticules magnétiques recouvertes d'acide oléique obtenues par décomposition thermique à partir du précurseur  $\text{FeO}(\text{OH})$ . A) Image MET B) Diffraction électronique d'une nanoparticule. C) Dispersion en taille représentée en log-normale sur 200 nanoparticules.

Cette valeur de diamètre des nanoparticules peut aussi être déterminée par des mesures de diffusion dynamique de la lumière (DLS pour dynamic light scattering en anglais). Afin de caractériser une suspension colloïdale, ces deux méthodes sont nécessaires pour avoir une vue d'ensemble de l'échantillon. La DLS permet de déterminer facilement le diamètre hydrodynamique d'une particule en suspension. L'évolution de l'intensité de la lumière diffusée par les particules au cours du temps permet de remonter au coefficient de diffusion  $D$  d'une particule en suspension grâce au mouvement brownien provoqué par l'agitation thermique. Enfin, le diamètre hydrodynamique d'une particule considérée comme sphérique est donné par la relation de Stokes-Einstein :

$$D_H = \frac{k_b T}{3\pi\eta D} \quad [18]$$

avec  $k_b$  la constante de Boltzmann,  $\eta$  la viscosité dynamique du milieu de dispersion des nanoparticules (0,48 cP à 25 °C pour le THF),  $T$  la température (25 °C) et  $D$  le coefficient de diffusion. Généralement, le diamètre hydrodynamique est plus élevé que le diamètre obtenu par microscopie électronique étant donné la présence d'une couche de diffusion de quelques nanomètres et du ligand stabilisant.

Pour ces mesures, nous avons utilisé l'approche algorithmique des cumulants afin d'extraire une valeur du coefficient de diffusion à partir d'une distribution gaussienne des coefficients de diffusion. Les mesures de DLS effectuées avec une longueur d'onde laser de 638 nm sur les nanoparticules magnétique de 23 nm de diamètre trouvé en microscopie électronique donnent un diamètre hydrodynamique  $D_H = 26 \pm 2$  nm. Ceci indique que les particules se déplacent dans le milieu organique (THF). Les mesures de DLS ont montré un

indice de polydispersité des nanoparticules d'oxyde de fer de 0,13 ( $IPD = \sigma^2$  avec  $\sigma = 36\%$  qui représente l'écart-type, soit la dispersion des valeurs de l'échantillon statistique). Un indice de polydispersité autour de 0,1 indique que les nanoparticules sont relativement monodisperses.

La figure III.4 affiche la distribution statistique établie avec la méthode des cumulants sur ces nanoparticules : l'ajout d'une courbe d'intégration nous permet de voir que 10 % des nanoparticules ont une taille inférieure à 20 nm, 50% inférieure à 30 nm et 90% inférieure à 50 nm. Ces valeurs témoignent d'une distribution étroite en taille de nanoparticules dans la solution diluée cohérente avec les mesures faites en microscopie électronique.

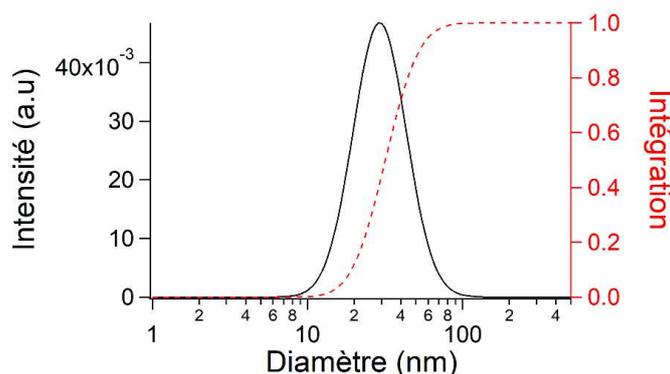


Figure III.4 : Distribution statistique de la taille des nanoparticules d'oxyde de fer obtenue par la méthode des cumulants suite à l'analyse de diffusion dynamique de la lumière.

Finalement, nous avons fabriqué par une méthode de décomposition thermique utilisant des solvants à haute température d'ébullition des nanoparticules d'oxyde de fer dont la structure cristalline peut s'apparenter à celle de la magnétite. Ces nanoparticules possèdent une faible dispersion en taille de  $23 \pm 2$  nm. Leur comportement magnétique est présenté par la suite. Nous utiliserons ces particules pour la suite des expériences, à savoir leur intégration dans une matrice photochrome et leur organisation lors d'un déplacement de matière photo-induit.

### III.1.E. Élaboration de nanoparticules mag@Azo

Afin d'étudier l'influence du ligand sur le déplacement des nanoparticules dans la matrice azoïque, une idée a été de fabriquer des nanoparticules appelées mag@Azo pour lesquelles le ligand acide oléique initialement présent à la surface des nanoparticules d'oxyde de fer après la synthèse est remplacé partiellement par un ligand azoïque (Figure III.5). Un remplacement intégral des ligands entraînerait une précipitation des nanoparticules. Nous avons fait ces synthèses pour les deux composés **AzoCO<sub>2</sub>H** et **AzoC<sub>11</sub>PO(OH)<sub>2</sub>**, pour lesquelles le protocole d'échange de ligand est similaire. Dans un solvant polaire comme le THF, un mélange de la dispersion de nanoparticules et de composés azoïques est chauffé à reflux pendant 48 h.

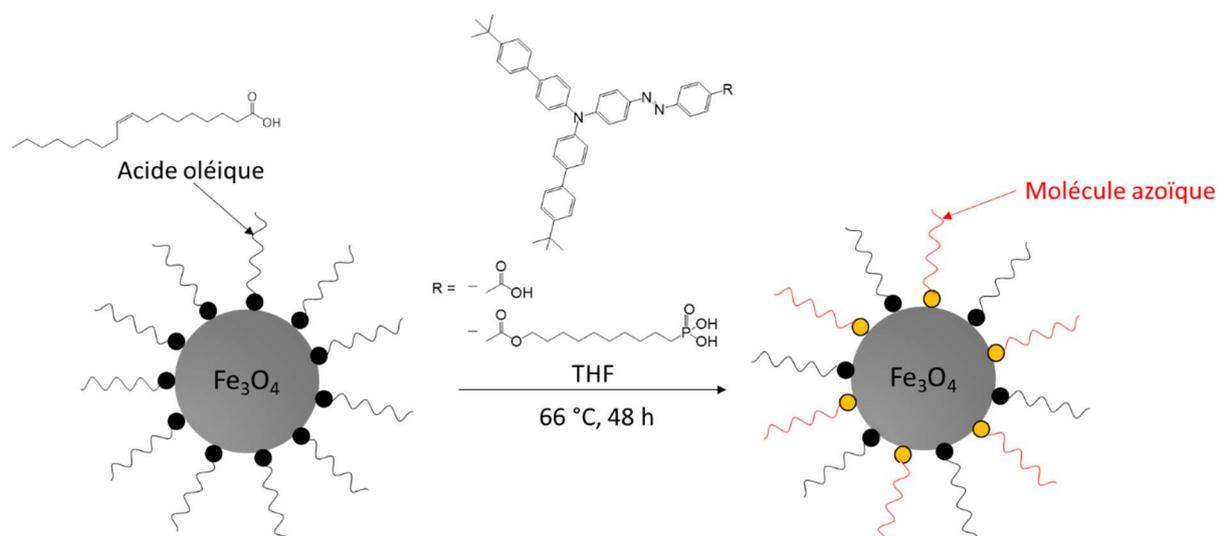


Figure III.5 : Schéma de synthèse de nanoparticules mag@Azo utilisant une méthode d'échange du ligand acide oléique avec les composés azoïques photochromes **AzoCO<sub>2</sub>H** et **AzoPO(OH)<sub>2</sub>**.

Les nouvelles nanoparticules mag@Azo sont ensuite purifiées de la même manière que les nanoparticules magnétiques d'oxyde de fer, à l'aide d'une chromatographie d'exclusion stérique permettant de séparer les entités azoïques non liées aux nanoparticules. Celles-ci sont éluées sur des temps plus longs que les nanoparticules fonctionnalisées (Figure III.6A).

À la suite de cette purification, on peut facilement se rendre compte de l'efficacité de l'échange de ligand grâce à la coloration de la solution de nanoparticules mag@Azo après dilution. La photographie III.6B présente une dispersion de nanoparticules d'oxyde de fer avant échange de ligand diluée par 100, de coloration marron. Après échange de ligand avec le composé **AzoCO<sub>2</sub>H**, on obtient alors la solution de droite dont la couleur orangée provient du colorant azoïque greffé à la surface des nanoparticules. Un comportement identique est observé pour une dispersion mag@AzoC<sub>11</sub>PO(OH)<sub>2</sub>.

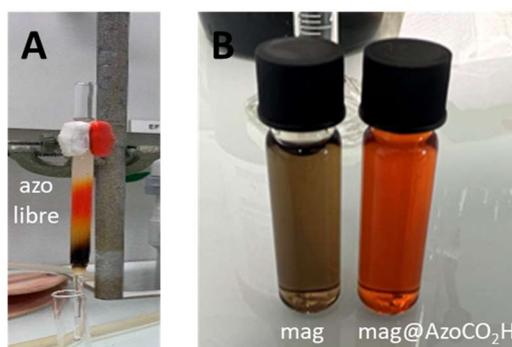


Figure III.6 : A) Purification de la solution mag@AzoCO<sub>2</sub>H par chromatographie d'exclusion stérique pour éliminer l'excès de ligands azoïques libres. B) Comparaison de la coloration des dispersions diluées 100 fois de mag et mag@AzoCO<sub>2</sub>H obtenues après échange de ligands.

Ces nanoparticules mag@Azo ont ensuite été caractérisées par microscopie électronique à transmission après dépôt sur grille de cuivre (Figure III.7). La taille moyenne a été déterminée sur un échantillon de 200 nanoparticules. Nous trouvons une taille de  $17 \pm 1$  nm pour les nanoparticules mag@AzoCO<sub>2</sub>H et  $16 \pm 2$  nm pour les particules mag@AzoC<sub>11</sub>PO(OH)<sub>2</sub>. Ces nanoparticules sont relativement monodisperses. Les résultats de diffusion dynamique de la lumière sont cohérents avec ceux de microscopie électronique pour les nanoparticules mag@AzoCO<sub>2</sub>H avec un diamètre hydrodynamique de  $28 \pm 1$  nm. Nous avons précédemment vu que la taille des nanoparticules dépendait de la durée de synthèse ainsi que de la température. Cette réduction de taille de nanoparticules est alors provoquée par le chauffage de la solution lors de l'étape d'échange de ligands. Aucun précurseur de fer n'est ajouté lors de ces réactions, empêchant ainsi un phénomène de murissement d'Ostwald avec le temps. On peut alors déduire que des atomes de surface puissent se défaire des particules suite à l'application du chauffage pendant 48 h.

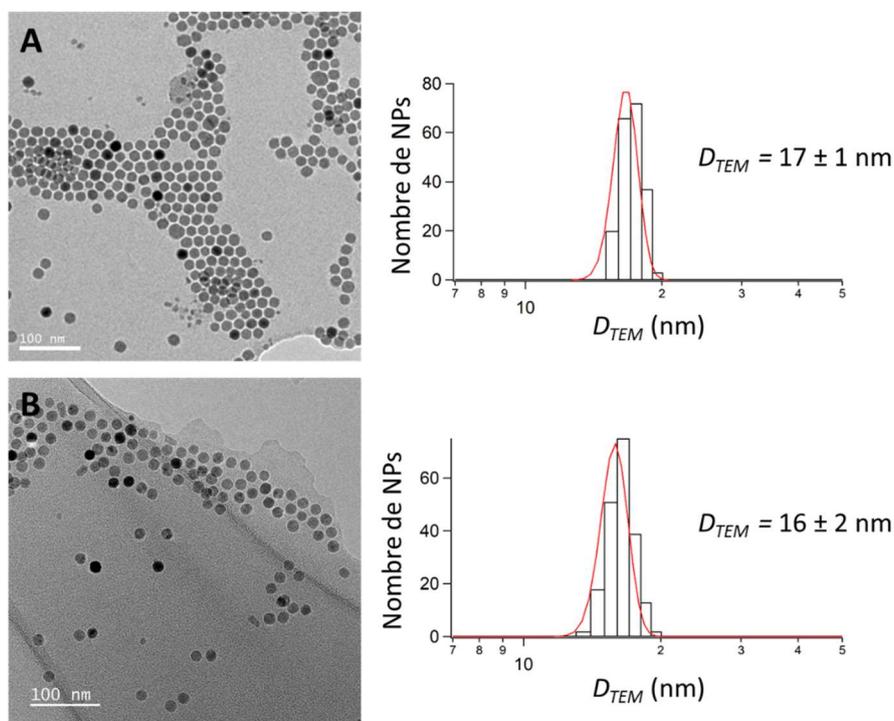


Figure III.7 : Clichés MET et distribution en taille des nanoparticules magnétiques en log-normale sur 200 nanoparticules A) mag@AzoCO<sub>2</sub>H. B) mag@AzoC<sub>11</sub>PO(OH)<sub>2</sub>.

Tableau III.3 : Récapitulatif des valeurs des diamètres moyens des nanoparticules synthétisées obtenus par microscopie électronique et par DLS.

Nanoparticules	$D_{TEM}$ (nm)	$D_H$ (nm)	PDI
mag	$23 \pm 2$	26	0.13
(A) mag@AzoCO <sub>2</sub> H	$17 \pm 1$	28	0.16
(B) mag@AzoC <sub>11</sub> PO(OH) <sub>2</sub>	$16 \pm 2$	53	0.21

En ce qui concerne les nanoparticules mag@AzoC<sub>11</sub>PO(OH)<sub>2</sub>, le diamètre hydrodynamique est beaucoup plus important ( $53 \pm 1$  nm) que pour les autres types de nanoparticules. Nous supposons une agrégation des particules en présence du composé acide phosphonique. Ce composé peut induire des interactions inter-ligands plus facilement qu'avec le composé acide carboxylique étant donné la plus grande longueur de la chaîne du ligand ainsi qu'une agrégation du composé lui-même.

## III.2. Caractérisation des nanoparticules magnétiques

### III.2.A. Étude comparative pour la détermination de la concentration en fer

Deux méthodes ont été établies pour déterminer la concentration en fer dans une dispersion de nanoparticules d'oxyde de fer dans un solvant organique. La connaissance de cette concentration nous permettra par la suite d'optimiser la quantité de nanoparticules à ajouter dans la matrice azoïque pour la fabrication des films minces nanocomposites. Afin de pouvoir déterminer cette concentration rapidement et à bas coût, nous avons utilisé une méthode de dosage des ions Fe<sup>2+</sup> par la complexation de la 1,10-phénanthroline. Déjà explicitée par L.E. Smith dans les années 30, cette méthode permettait de doser les ions Fe<sup>2+</sup> à des concentrations de l'ordre du ppm.<sup>178</sup> Nous avons alors adapté cette méthode à une dispersion de nanoparticules d'oxyde de fer. Pour le dosage, les nanoparticules sont tout d'abord dissoutes dans de l'acide chlorhydrique concentré pendant une nuit. Cette solution est diluée avec une solution du chlorhydrate d'hydroxylammonium permettant de réduire les ions ferriques Fe<sup>3+</sup> en ions ferreux Fe<sup>2+</sup>. Le pH de la solution est ensuite ajusté afin d'être neutre à l'aide d'acétate de sodium. Enfin, une solution de 1,10-phénanthroline est ajoutée, entraînant la complexation des ions Fe<sup>2+</sup> et un changement instantané de la coloration de la solution, passant d'incolore à orangée.

Une gamme étalon est effectuée à partir d'une solution à 1000 ppm en fer. On peut alors déterminer facilement la concentration en ppm de fer dans la solution à analyser à partir de la droite d'étalonnage.

Pour une dispersion de nanoparticules d'oxyde de fer préalablement synthétisées, on trouve une concentration de 31 ppm conduisant à une concentration de 71 mmol.L<sup>-1</sup> en fer dans la dispersion totale de 25 mL.

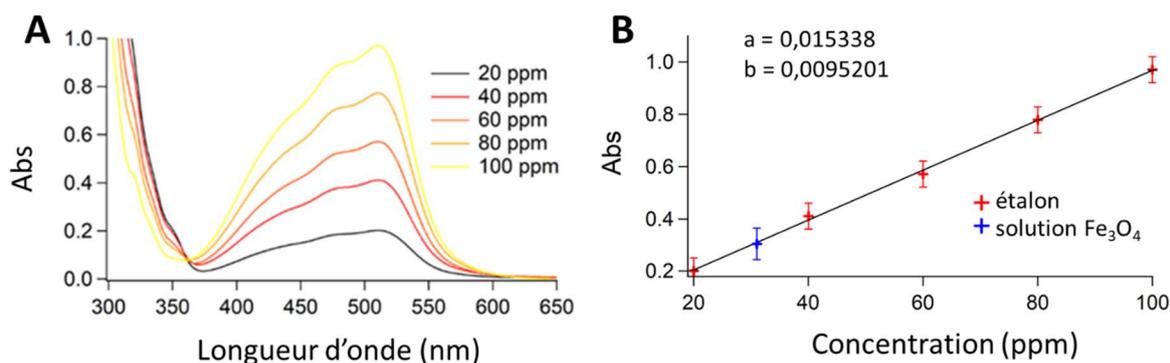


Figure III.8 : Détermination de la concentration en fer d'une dispersion de nanoparticules d'oxyde de fer par dosage colorimétrique en présence de 1,10-phénanthroline. A) Spectres UV-Vis des solutions étalons de fer. B) Courbe d'étalonnage et détermination de la concentration en fer en ppm d'une solution de nanoparticules.

Afin de prouver la validité de cette méthode, nous avons comparé ces résultats avec ceux d'une analyse élémentaire faite par ICP-AES (Spectroscopie d'Emission Atomique - Plasma à Couplage Inductif). La solution initiale est vaporisée à l'aide d'un nébuliseur avant d'être soumise à un plasma. Les électrons appartenant aux atomes de fer vont alors provoquer une émission électronique à des longueurs d'onde caractéristiques. Une gamme étalon est établie (de 20 à 100 ppm par incrément de 20 ppm) à partir de solution standard en fer à 1000 ppm. L'échantillon de nanoparticules d'oxyde de fer est aussi digéré dans de l'acide chlorhydrique puis dilué avant de faire les mesures.

Cette expérience nous a permis de trouver une concentration en fer de 83 mmol.L<sup>-1</sup>. On a donc un écart dans les concentrations de 13,5 %. On peut conclure que la méthode de détermination de la concentration par la 1,10-phénanthroline est tout de même pertinente pour des contrôles routiniers et que cet écart dans la quantité de fer trouvée expérimentalement n'entraîne pas de conséquences majeures pour la suite des expériences.

### III.2.B. Études des propriétés magnétiques par magnétométrie

Afin de caractériser magnétiquement les nanoparticules de magnétite et d'avoir un aperçu de leur comportement sous un champ magnétique externe, des mesures magnétiques ont été effectuées grâce à un magnétomètre SQUID sur des nanoparticules d'oxyde de fer dispersées dans du coton. En effet, des premières études magnétiques dans une matrice PMMA se sont révélées très bruitées et inexploitable. Cette stratégie a donc été abandonnée. Une quantité faible de nanoparticules est choisie afin de limiter le phénomène d'agrégation sur les fibres de coton lors du séchage du solvant. 9 µg de nanoparticules sont alors immobilisés à partir d'une dispersion diluée. Des mesures ZFC-FC (Zero Field Cooled - Field Cooled) (Figure III.9A) ont été effectuées pour caractériser le comportement

superparamagnétique des nanoparticules. Cette méthodologie habituellement utilisée dans ce cadre est précisée ci-dessous.

**Zero Field Cooled** : un refroidissement préalable de l'échantillon jusqu'à 2 K et sans champ magnétique appliqué est effectué. Un faible champ magnétique de 5 mT est ensuite appliqué et les mesures sont effectuées à température croissante. Les moments magnétiques des nanoparticules initialement orientés de manière aléatoire à cause du refroidissement en champ nul (conduisant ainsi à une aimantation nulle à basse température) commencent à s'aligner légèrement sous un champ de 5 mT, mais il faut atteindre environ 150 K (point d'inflexion sur la courbe ZFC, figure III.9A) pour que l'énergie thermique commence à devenir suffisante pour permettre l'alignement des moments magnétiques des nanoparticules selon la direction du champ appliqué. Lorsque la température est encore augmentée, le système atteint un maximum d'aimantation à une température dite de blocage  $T_B$  à environ 205 K pour ces nanoparticules de magnétite d'une vingtaine de nanomètres. L'augmentation de la valeur de  $T_B$  avec la taille des particules est un phénomène classique que l'on retrouve dans de nombreuses études.<sup>179,180</sup> Aux températures supérieures à  $T_B$ , l'énergie thermique est suffisante pour désaligner les moments magnétiques des nanoparticules de la direction imposée par le champ extérieur, ce qui explique la baisse de l'aimantation mesurée.

**Field Cooled** : cette fois, le refroidissement de l'échantillon intervient avec l'application d'un champ magnétique externe de 5 mT. Ce refroidissement en présence d'un champ magnétique favorise un bon alignement des moments magnétiques des nanoparticules selon la direction du champ magnétique appliqué, ce qui se traduit par une aimantation qui reste élevée aux températures inférieures à  $T_B$  (courbe noire sur la figure III.9A). Nous observons une légère diminution (environ 20 %) de l'aimantation aux basses températures par rapport au maximum atteint à 205 K. Ce comportement n'est pas attendu pour une distribution de nanoparticules superparamagnétiques parfaitement homogènes et dispersées (non agrégées). Plusieurs mécanismes peuvent être à l'origine d'une telle diminution de l'aimantation de  $0,1 \text{ A.m}^2.\text{kg}^{-1}$ . Un premier mécanisme est une anisotropie dans l'orientation des moments magnétiques dont l'énergie devient supérieure à l'énergie thermique lorsque  $T$  décroît. Cette anisotropie magnétique peut être intrinsèque à chaque nanoparticule (par exemple piégeage de moments magnétiques de surface ou système biphasé) ou bien d'origine extrinsèque (couplage magnétique inter-particules si celles-ci sont suffisamment proches). Enfin, on ne peut exclure une contraction thermique du substrat lors de la descente en température, ce qui peut provoquer une désorientation des nanoparticules magnétiques et donc de la projection selon l'axe de mesure de leurs moments magnétiques désormais « figés » à  $T < T_B$ .

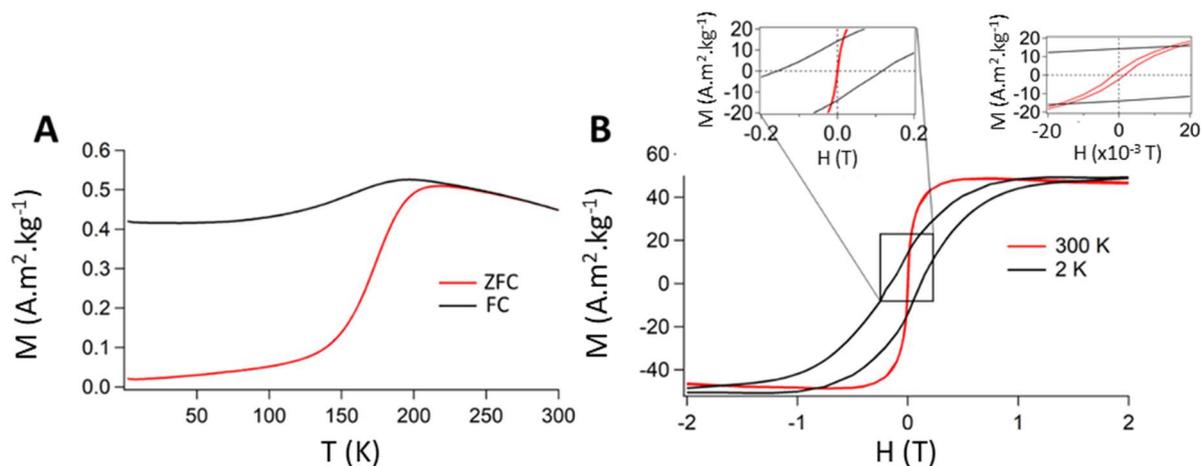


Figure III.9 : Caractérisation des nanoparticules magnétiques dispersées dans du coton par magnétométrie SQUID. A) Courbes ZFC-FC. B) Aimantation en fonction du champ appliqué à 2 K et 300 K.

Les courbes d'aimantation présentées sur la figure III.9B sont caractéristiques d'un comportement superparamagnétique avec l'absence d'hystérèse à température ambiante. On note toutefois la présence d'un faible champ coercitif  $H_c = 12,5$  Oe qui peut provenir de nanoparticules de plus grand diamètre. En effet, des études ont montré l'existence d'un diamètre superparamagnétique  $D_{SPM}$  d'environ 25 nm à température ambiante pour des particules de magnétite sphériques. En dessous de ce diamètre, les particules possèdent alors un comportement seulement superparamagnétique, caractérisé par l'absence de champ coercitif et d'aimantation rémanente. Lorsque l'on se rapproche de cette valeur  $D_{SPM}$ , on peut donc observer l'apparition d'un léger champ coercitif.<sup>181,182</sup> Nos nanoparticules ont une distribution de  $23 \pm 2$  nm. Il n'est donc pas étonnant de mesurer une faible coercivité.

Un cycle d'hystérésis est également mesuré à une température très inférieure à la température de blocage. L'aimantation à saturation  $M_s$  est environ égale à  $48,5$  A.m<sup>2</sup>.kg<sup>-1</sup> pour ces particules, ce qui diffère largement de la magnétite massive ( $M_s = 92$  A.m<sup>2</sup>.kg<sup>-1</sup>). Une partie de cet écart, estimée à 52 % peut provenir de la précision sur la masse de nanoparticules mesurée lors de la dilution de la dispersion provoquée par l'utilisation d'une micropipette. Une autre origine peut être d'origine chimique, avec la présence de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> qui présente une aimantation de saturation  $M_s = 74$  A.m<sup>2</sup>.kg<sup>-1</sup> inférieure de 19,5 % à celle de la magnétite, ou plus généralement d'une composition chimique du matériau de la forme Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub> différente de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Si chaque nanoparticule est assimilée à un système cœur-coquille avec une oxydation à la surface des nanoparticules, il en résulte une quantité non négligeable de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ce qui diminue l'aimantation globale du système.<sup>183</sup> Enfin, la présence d'une couche de surface non active magnétiquement (dead magnetic layer en anglais) est souvent évoquée dans la littérature, contribuant à expliquer cet écart avec l'aimantation à saturation de la magnétite.<sup>184</sup>

Les mesures effectuées à 2 K mettent en avant le blocage de l'aimantation à basse température, entraînant l'apparition d'une hystérésis avec un champ coercitif élevé de 135 mT correspondant à l'énergie à fournir pour désaimanter le matériau.

### III.2.C. Caractérisation des nanoparticules par spectroscopie d'absorption UV-vis

Les nanoparticules magnétiques recouvertes d'acide oléique ou fonctionnalisées par l'un des deux composés azoïques fraîchement synthétisés et purifiés ont été caractérisées par spectroscopie UV-visible dans du THF pour permettre une comparaison solide/solution plus directe. Le spectre de la figure III.10A est caractéristique de la diffusion par des nanoparticules d'oxyde de fer dans le domaine de l'UV. Après un échange partiel de l'acide oléique par le composé azoïque **AzoCO<sub>2</sub>H**, on peut apercevoir l'apparition de deux bandes caractéristiques du composé azoïque à 325 et 465 nm (spectre noir de la figure III.10B). La dispersion a ensuite été soumise à une irradiation à 7 mW.cm<sup>-2</sup> avec la lampe Hg-Xe équipée d'un filtre à 488 nm pendant 60 secondes avec un enregistrement de spectre fait toutes les 5 secondes comme dans le cas des composés azoïques seuls en solution. On peut remarquer une diminution de la bande d'absorption à 465 nm caractéristique d'un phénomène de photoisomérisation lié aux molécules azoïques lors de l'irradiation. Afin de déterminer la vitesse de relaxation thermique des molécules depuis l'état photostationnaire (minimum d'absorbance atteint sous irradiation à 488 nm) après arrêt de l'irradiation, l'évolution temporelle de l'absorbance à 465 nm est présentée sur la figure III.10B-droite. La constante de vitesse de relaxation thermique ne peut pas être déterminée pour cette dispersion car la modélisation par une loi monoexponentielle ne donne pas un accord satisfaisant. Ceci peut être dû à un problème de stabilité et de décomplexation des molécules azoïques, entraînant des problèmes lors de la relaxation. Toutefois, un rendement de photoconversion minimal est alors déterminé à partir de la diminution d'absorbance jusqu'à l'état photostationnaire à 465 nm de seulement 18 % contre 49 % pour le composé azoïque seul **AzoCO<sub>2</sub>H**.

On remarque des différences notables dans le comportement des nanoparticules mag@AzoC<sub>11</sub>PO(OH)<sub>2</sub>. Tout d'abord, on observe un rendement de photoconversion relativement plus élevé de 33 % dans le THF par rapport à la dispersion mag@AzoCO<sub>2</sub>H. Cette différence peut s'expliquer par la longue chaîne flexible entre le groupe azoïque et la surface de la nanoparticule. La relaxation est lente pour ce type de nanoparticules, et la constante de vitesse correspondante est trouvée égale à  $k = 7,4 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ . En comparant cette valeur avec la constante de relaxation pour le composé azoïque seul en solution, on remarque qu'elle est légèrement supérieure ( $k = 6,0 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  pour AzoC<sub>11</sub>PO(OH)<sub>2</sub> seul), signe que la présence de nanoparticules interfère dans la relaxation des molécules.

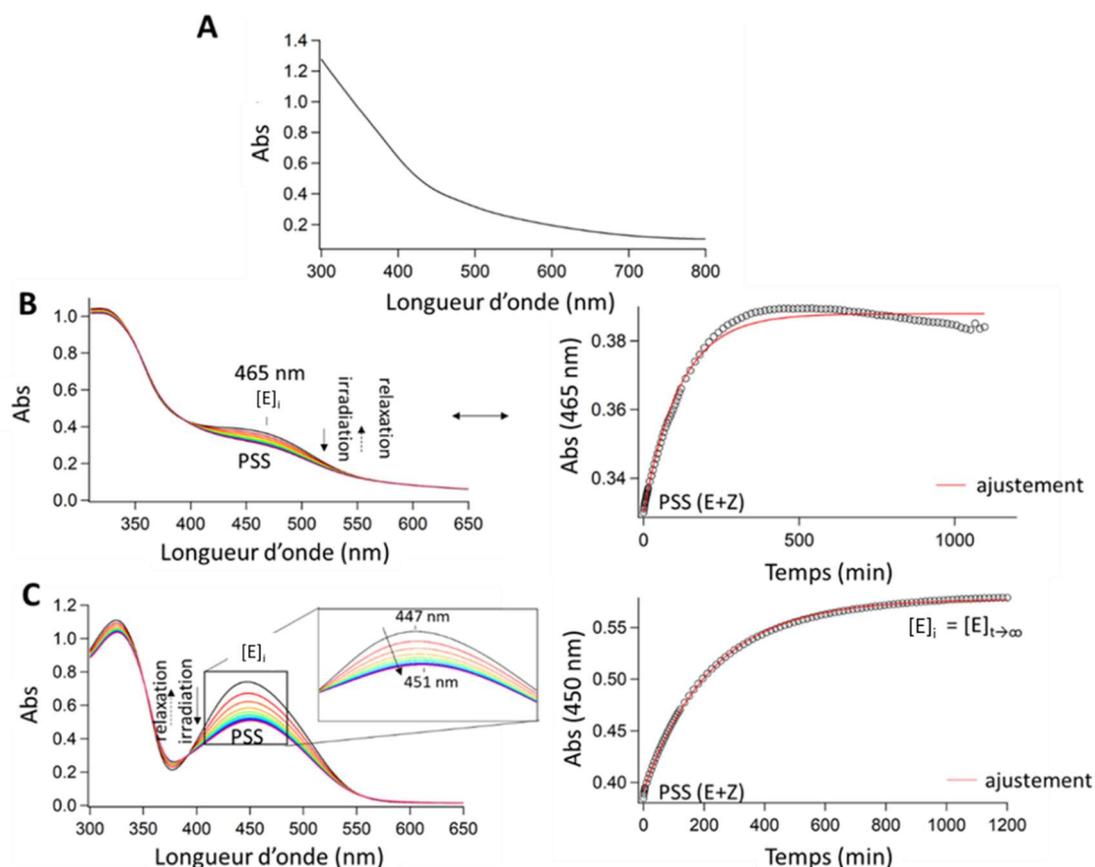


Figure III.10 : A) Caractérisation par spectroscopie UV-visible des nanoparticules magnétiques en dispersion dans du THF à une concentration de  $1,40 \cdot 10^{12}$  NP.mL<sup>-1</sup>. Évolution spectrale et temporelle des dispersions des nanoparticules B) mag@AzoCO<sub>2</sub>H et C) mag@AzoC<sub>11</sub>PO(OH)<sub>2</sub> sous irradiation à 488 nm à l'aide d'une lampe Hg-Xe à 7 mW.cm<sup>-2</sup> avec un spectre enregistré toutes les 5 s pour la détermination des rendements de photoconversion et le suivi cinétique de relaxation pour la détermination des constantes de vitesse de relaxation  $k$  des composés azoïques.

### III.3. Organisation de nanoparticules magnétiques par modulation de la matrice azoïque

#### III.3.A. Optimisation de l'ajout de nanoparticules magnétiques

Afin de créer les motifs magnétiques d'intérêt, nous avons ajouté à la matrice azoïque les nanoparticules magnétiques hydrophobes dont la synthèse a été décrite précédemment. La quantité de nanoparticules ajoutée à la matrice azoïque est un paramètre clé pour la suite des expériences. Nous avons choisi de faire varier la concentration en nanoparticules à partir des résultats obtenus par la méthode de dosage par la 1,10-phénanthroline. La dispersion initiale est dans un premier temps concentrée pour être ensuite diluée dans une solution azoïque pour obtenir des concentrations finales de 0,05 mol.L<sup>-1</sup>, 0,12 mol.L<sup>-1</sup> et 0,32 mol.L<sup>-1</sup> en fer. L'épaisseur du film mince se retrouve fortement impactée par l'ajout de nanoparticules

puisque'une augmentation de la viscosité de la dispersion est provoquée, impactant l'étalement de celle-ci sur le substrat lors du spin-coating. Par exemple, une solution à  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  en fer conduit à une épaisseur de film de 450 nm déterminée par profilométrie. L'épaisseur d'un film sans ajout de nanoparticules à partir d'une solution de composés azoïques à 2% en masse est d'environ 230 nm.

Nous pouvons observer sur les images AFM de la figure III.11 qu'une augmentation importante de la concentration (images C et D) dégrade la qualité des réseaux de surface obtenus tout en accroissant la hauteur du réseau. Nous pouvons également noter que les nanoparticules ne peuvent être distinguées à faible concentration par AFM, signe que les nanoparticules se trouvent bien intégrées à la matrice azoïque.

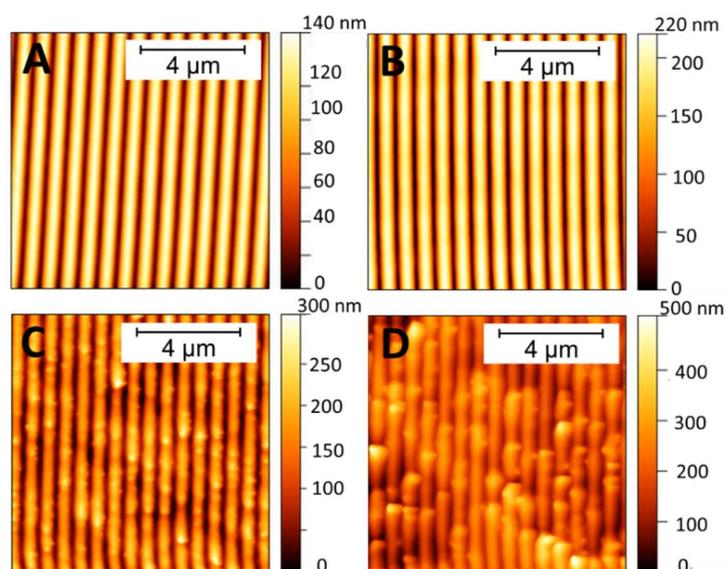


Figure III.11 : Images AFM de films minces après la formation de réseaux de surface provoquée par une irradiation interférentielle  $+45^\circ/-45^\circ$  à 488 nm pendant 15 min (puissance de  $240 \text{ mW.cm}^{-2}$  par faisceau). A) Film mince azoïque. B) Film nanocomposite azoïque +  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  à  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  en fer. C) Film nanocomposite azoïque +  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  à  $0,12 \text{ mol.L}^{-1}$  en fer. D) Film nanocomposite azoïque +  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  à  $0,32 \text{ mol.L}^{-1}$  en fer.

Dans le but de caractériser les propriétés optiques de ces films minces nanocomposites, les spectres UV-visible ont été enregistrés. Les mesures montrent un déplacement bathochrome de la bande d'absorption à 469 nm pour le composé azoïque seul et à 472 nm lorsque les nanoparticules ont été ajoutées (Figure III.12A et B), mettant en évidence un changement d'environnement autour du composé azoïque dû à la présence de nanoparticules d'oxyde de fer. L'énergie de la transition  $n-\pi^*$  devient alors plus faible en énergie. Ce phénomène est attribué à un encombrement stérique plus important. L'évolution spectrale des films mince azoïques contenant des quantités plus importantes en nanoparticules est présentée sur les figure III.12C et III.12D. On note des déformations importantes de la bande d'absorption principale lorsque la quantité de nanoparticules est élevée. Nous observons également une diminution importante de la variation d'absorbance sous l'effet de l'irradiation, signe que la photoisomérisation des composés azoïques est moins

efficace au fur et à mesure que la concentration en nanoparticules augmente dans le film mince. Cette diminution de la photoisomérisation a eu un impact immédiat sur le rendement minimum de photoconversion  $\rho_{EZ}^{\min}$  présenté sur la figure III.12, passant de 27 % pour un film mince azoïque à 16 % pour un film mince obtenu à partir d'une solution à 0,05 mol.L<sup>-1</sup> en fer. La relaxation de ce film mince nous a permis d'estimer la constante de vitesse de relaxation majoritaire de ce système nanocomposite  $k_1 = 4,4.10^{-5} \text{ s}^{-1}$ , très similaire donc à la relaxation d'un film azoïque seul. Ceci montre que la présence de nanoparticules magnétiques à cette concentration n'impacte pas ou peu la capacité des molécules à retrouver leur configuration initiale. L'utilisation d'un film concentré à 0,32 mol.L<sup>-1</sup> en fer conduit à un rendement minimal de photoconversion de seulement 7 %. On peut en déduire que la présence de nanoparticules à très forte concentration bloque le mouvement des molécules organiques. Afin de mettre en œuvre des systèmes capables de se déplacer sous l'effet de la lumière interférentielle, il est donc essentiel de ne pas avoir une concentration élevée de nanoparticules dans le film nanocomposite. Nous aurions pu nous attendre à obtenir une absorbance plus élevée dans le cas d'un film nanocomposite que pour un film azoïque étant donné l'augmentation de l'épaisseur après dépôt. Cependant, le phénomène inverse est observé. Ceci peut s'expliquer par l'augmentation de la porosité/rugosité du film après ajout des nanoparticules d'oxyde de fer.

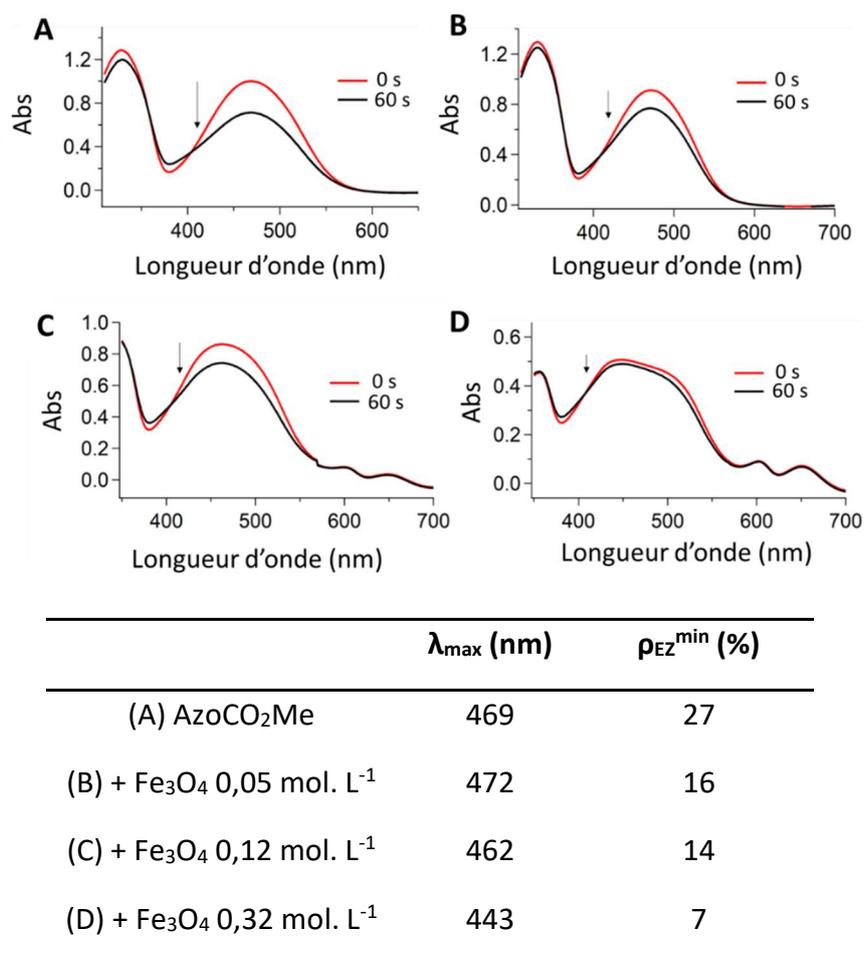


Figure III.12 : Evolution spectrale des films minces sous irradiation à 488 nm pendant 60 secondes (puissance de 7 mW.cm<sup>-2</sup>). A) Film mince azoïque. B) Film nanocomposite azoïque intégrant les nanoparticules de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> à 0,05 mol.L<sup>-1</sup> en fer. C) Film nanocomposite azoïque et nanoparticules de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> à 0,12 mol.L<sup>-1</sup> en fer. D) Film nanocomposite azoïque et nanoparticules de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> à 0,32 mol.L<sup>-1</sup> en fer.

En conclusion de cette étude, la concentration globale en fer dans la solution finale choisie pour la formation de films minces nanocomposites est de 0,05 mol.L<sup>-1</sup>, afin de permettre une écriture efficace du réseau de surface, condition sine qua non à l'organisation des nanoparticules magnétiques par la structuration du film en réseau. On retiendra que cela correspond à environ 90 nanoparticules par  $\mu\text{m}^3$  (les calculs sont présentés en annexe III).

### III.3.B. Modulation de surface pour l'organisation de nanoparticules

Le chapitre précédent a permis de mettre en avant la mobilité des molécules azoïques sous irradiation interférentielle conduisant à la formation de réseaux de surface. Le but maintenant est de profiter de cette structuration pour l'élaboration de motifs magnétiques induit par le déplacement de nanoparticules magnétiques dans une matrice azoïque. Toutes les études suivantes se sont appuyées sur de la microscopie électronique à balayage pour

qualifier l'organisation des nanoparticules magnétiques. Nous avons ainsi pu imager les films et localiser les structures obtenues grâce au contraste de diffusion des électrons entre le fer d'une part et la matrice organique d'autre part. Les films minces ont été déposés sur un substrat d'ITO (Indium tin oxide), matériau semi-conducteur transparent optiquement afin d'évacuer les charges et éviter la saturation électronique des matériaux. Pour la même raison, une colle conductrice à base d'argent a été ajoutée en partant du plot MEB conducteur pour arriver jusqu'à la surface de l'échantillon métallisée avec une couche de 3 nm de platine.

Deux modes d'imagerie différents ont été utilisés. Le mode « électrons secondaires » permet d'imager des matériaux plus légers et d'observer les structures azoïques présentées sur la figure III.13 ci-dessous. Ces électrons possèdent une faible énergie de 50 eV environ et sont déviés vers un détecteur positionné sur le côté de l'échantillon. Ce mode est souvent utilisé pour regarder la topographie d'un échantillon sans réel contraste de phase. À l'inverse, le mode « électrons rétrodiffusés » diffère par la position du détecteur, qui sera placé cette fois-ci à la verticale de l'échantillon. Ce mode de détection est plus sensible à la composition chimique d'un échantillon et permet d'obtenir un contraste de phase, qui fera ressortir d'une manière plus brillante les éléments ayant un numéro atomique plus important. L'énergie des électrons dans ce cas de figure peut monter jusqu'à 30 keV. La topographie apparaît moins nettement avec ce mode d'imagerie et les nanoparticules d'oxyde de fer apparaîtront donc plus facilement. Nous avons tout d'abord voulu visualiser la topographie d'un film mince azoïque structuré avec les polarisations  $+45^\circ/-45^\circ$  (Figure III.13A) et  $+90^\circ/-90^\circ$  (Figure III.13B) à l'aide d'une imagerie par électrons secondaires.

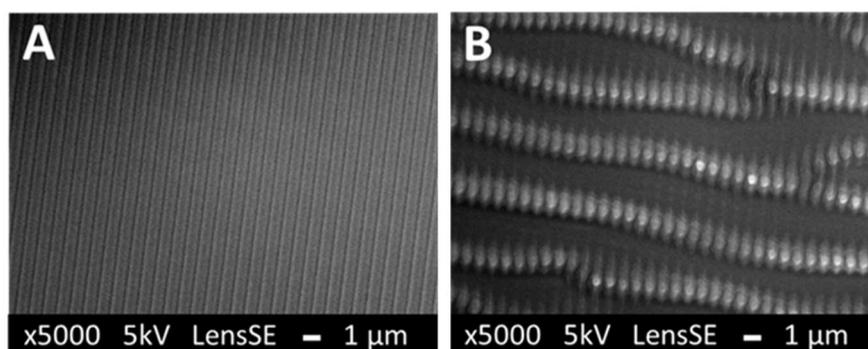


Figure III.13 : Clichés MEB d'un film mince azoïque en mode électrons secondaires après une irradiation interférentielle à 488 nm avec une puissance de  $240 \text{ mW.cm}^{-2}$  par faisceau. A) Polarisation  $+45^\circ/-45^\circ$  pendant 15 minutes. B) Polarisation  $+90^\circ/-90^\circ$  pendant 1 h.

Des premières études sans application d'un champ magnétique externe lors de l'irradiation du film nanocomposite ont été effectuées. Sur la Figure III.14A pour une écriture d'un réseau avec une polarisation  $\pm 45^\circ$ , on observe que les nanoparticules d'oxyde de fer – points blancs sur ces images - se répartissent dans l'entièreté de l'échantillon avec une concentration un peu plus élevée dans les bosses d'une hauteur de 220 nm environ (zones claires) que dans les creux (zones sombres). Lorsque l'effacement du réseau de surface est effectué avec une irradiation à l'aide d'un faisceau polarisé à  $45^\circ$ , les nanoparticules d'oxyde

de fer sont de nouveau dispersées de manière homogène dans le film mince (Figure III.14B). La migration des nanoparticules apparaît réversible. Ces études ont donc montré que les nanoparticules étaient uniquement soumises à la force de déplacement de la matrice azoïque. Les images de microscopie électronique à balayage nous ont amenés à conclure qu'elles ne présentaient pas d'organisation particulière après modulation de la matrice azoïque.

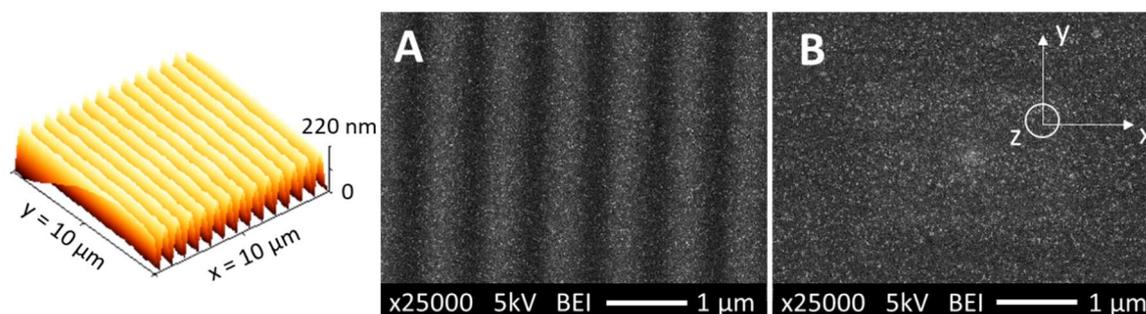


Figure III.14 : Clichés MEB d'un film mince nanocomposite azoïque + NP  $Fe_3O_4$  en mode électrons rétrodiffusés

A) Après une irradiation interférentielle de polarisation  $+45^\circ/-45^\circ$  pendant 15 minutes à 488 nm avec une puissance de  $240 \text{ mW.cm}^{-2}$  par faisceau. B) Après effacement sous une lumière polarisée à  $45^\circ$ .

Si on irradie cette fois-ci l'échantillon avec une lumière interférentielle polarisée à  $+90^\circ/-90^\circ$ , on peut apercevoir des nanoparticules dans les creux du réseau de surface qui n'ont pas été déplacées par la matrice lors de l'irradiation. Ces nanoparticules ne peuvent plus subir l'impact de la force motrice du composé azoïque dans les creux puisque la matière a été creusé presque jusqu'au substrat (quelques dizaines de nanomètres restants). On remarque aussi la présence de petits amas de nanoparticules à la base des superstructures, signe que certaines particules ont tout de même été transportées par la matrice azoïque. Après effacement du motif par irradiation polarisée « s », une réversibilité totale est observée comme pour une irradiation  $+45^\circ/-45^\circ$ . Les amas de nanoparticules ne sont plus visibles, ce qui semble indiquer que les nanoparticules parviennent à se redisperser dans la matrice lorsqu'elles sont soumises à une nouvelle force de déplacement (aucune interaction délétère à leur déplacement).

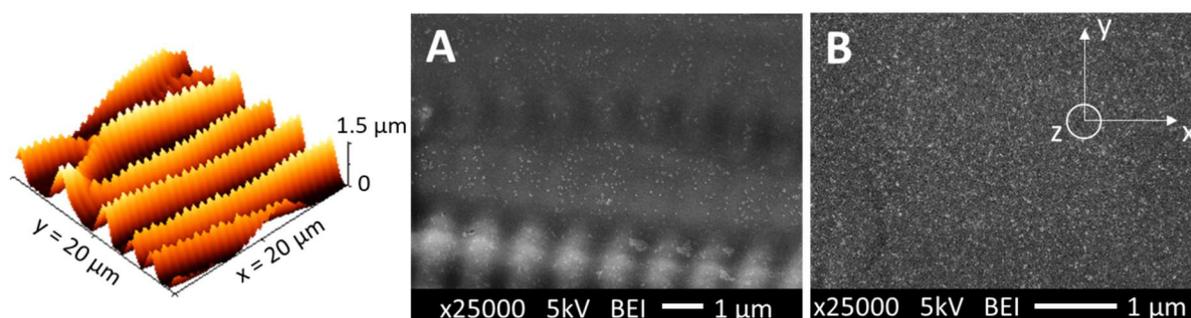


Figure III.15 : Clichés MEB d'un film mince nanocomposite azoïque + NP  $Fe_3O_4$  en mode électrons rétrodiffusés

A) Après une irradiation interférentielle de polarisation  $+90^\circ/-90^\circ$  pendant 15 minutes à 488 nm avec une puissance de  $240 \text{ mW.cm}^{-2}$  par faisceau. B) Après effacement sous une lumière polarisé « s ».

### III.3.C. Limites de la microscopie électronique pour sonder les films nanocomposites

Nous voulons maintenant savoir jusqu'où les films peuvent être sondés par les électrons lors des mesures par microscopie électronique à balayage afin de voir où se trouvent réellement les nanoparticules. Les mesures par AFM ne nous ont pas permis de voir les lignes de nanoparticules, laissant suggérer que la quantité de matière organique au-dessus des particules est importante. Afin d'avoir une idée de la profondeur à laquelle les électrons du faisceau électronique du microscope pénètrent dans l'échantillon, des simulations de Monte-Carlo ont été effectuées. Ces simulations permettent d'estimer une distribution de probabilité de détection des électrons après interaction avec l'échantillon. Sur la figure III.16, ces simulations ont été effectuées avec une tension appliquée de 5 kV, tension à laquelle les échantillons ont été étudiés. L'utilisation de cette tension permet de ne pas endommager la couche organique azoïque. Cette simulation nous montre une probabilité de détection électronique élevée entre 0 et environ 350-400 nm pour un film organique azoïque seul, signe que l'on peut sonder l'intégralité de ce type de film mince. Au-delà de cette valeur, la probabilité de détection diminue drastiquement. En revanche, lorsque l'on est en présence d'un film uniquement composé d'oxyde de fer, la poire de détection est fortement limitée en profondeur et la zone sondée atteindra une profondeur comprise entre 50 et 70 nm. On peut alors déduire que dans un film nanocomposite non structuré, la faible concentration de nanoparticules doit permettre au faisceau électronique de sonder quasiment toute l'épaisseur (400 nm). Après structuration sous champ, au niveau des sommets du réseau, à moins d'avoir une accumulation de nanoparticules en surface ou dans l'épaisseur qui formerait une couche compacte, la faible concentration de nanoparticule dans le film ne doit pas empêcher de sonder une grande partie de ces sommets pour une irradiation avec une polarisation  $+45^\circ/-45^\circ$ . Pour ce qui est de la polarisation  $+90^\circ/-90^\circ$ , la présence de superstructures ne permet évidemment pas de sonder l'intégralité de l'épaisseur des réseaux, la totalité des nanoparticules à l'intérieur de ces structures ne sera donc pas visible avec une tension appliquée de 5 kV.

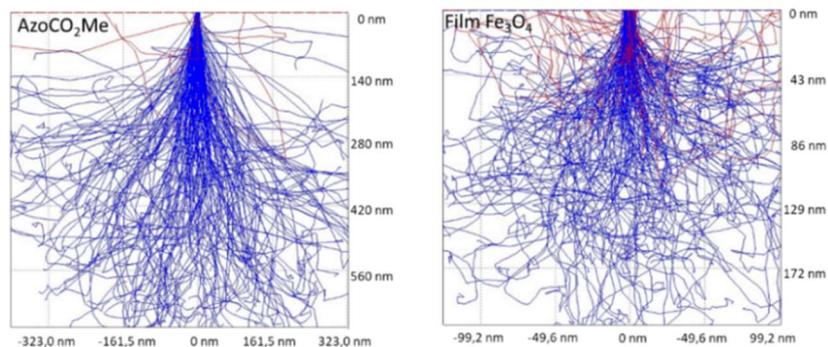


Figure III.16 : Simulation de Monte-Carlo pour la détection des électrons rétrodiffusés à 5 kV après interaction avec l'échantillon. A) Simulation pour un film organique **AzoCO<sub>2</sub>Me**. B) Simulation pour un matériau à base d'oxyde de fer.

Afin de visualiser la position des nanoparticules dans les superstructures azoïques, nous avons étudié une section de l'échantillon à la suite d'une découpe par FIB (Focused Ion Beam). Des sections longitudinales et transversales d'un échantillon hybride irradié avec de la lumière interférentielle polarisée  $-90^\circ/+90^\circ$  ont pu être établies comme le montre la figure III.17. Après le dépôt d'une couche d'or d'environ 200 nm servant à évacuer les charges et également empêcher l'altération de la couche azoïque lors de la découpe, ces images permettent de voir la position des nanoparticules dans la matrice azoïque. Nous pouvons également confirmer que la répartition des molécules est fortement modulée avec l'utilisation de cette polarisation  $+90^\circ/-90^\circ$ , créant un réseau de surface à la suite du déplacement de la matière organique (Figure III.17A). De plus, nous pouvons remarquer une modulation moins profonde mais de période bien établie ( $\lambda = 750$  nm) selon la section longitudinale du réseau (Figure III.17B). Les nanoparticules sont bien localisées à la base des motifs micrométriques et se sont accumulées à l'intérieur. Cette technique nous a permis d'observer la distribution des nanoparticules dans les motifs et de se conforter dans le fait que les mesures MEB ne sont pas suffisantes car le faisceau d'électrons ne pénètre pas l'entièreté du film, empêchant ainsi d'observer la superposition des nanoparticules sur toute l'épaisseur du motif comme vu précédemment avec les simulations de Monte-Carlo.

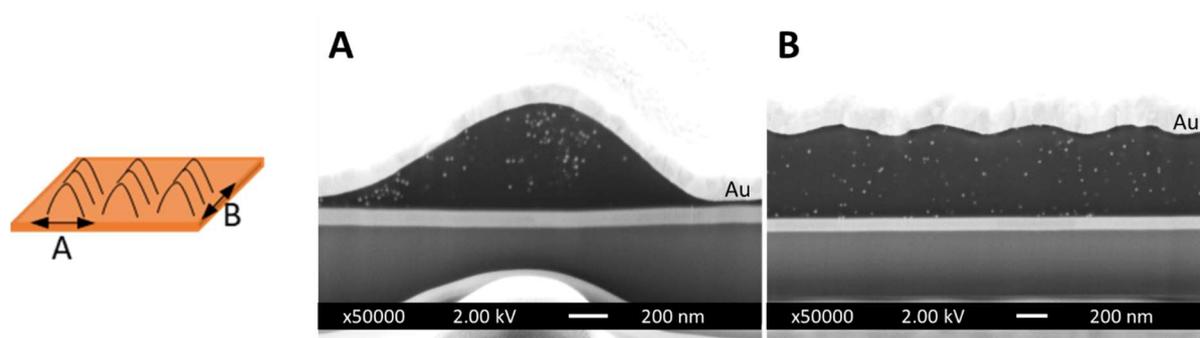


Figure III.17 : Mesure par FIB de l'échantillon structuré **AzoCO<sub>2</sub>Me** +NP Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> à 0,05 mol.L<sup>-1</sup> après structuration à l'aide d'une lumière interférentielle polarisée  $p$  pendant 1 h à 240 mW.cm<sup>-1</sup> par faisceau. A) Coupe transversale. B) Coupe longitudinale.

### III.4. Utilisation d'un champ magnétique externe

#### III.4.A. Force magnétique s'exerçant sur une nanoparticule magnétique

La force magnétique  $\vec{F}_m$  que subit un matériau magnétique sous l'influence d'un champ magnétique externe  $\vec{B}$  est donnée par la relation<sup>185</sup> :

$$\vec{F}_m \approx (\vec{m} \cdot \nabla) \vec{B} \quad [19]$$

où  $m$  est le moment magnétique d'une nanoparticule. La force est donc proportionnelle au gradient du champ magnétique induit par l'aimant permanent. Pour le cas des nanoparticules superparamagnétiques, la relation peut être réécrite :

$$\vec{F}_m \approx (V_{NP} \vec{M}_s \cdot \nabla) \vec{B} \quad [20]$$

où  $V_{NP}$  est le volume de la particule superparamagnétique et  $M_s$  son aimantation à saturation.<sup>186</sup> Ainsi, dans le cas d'un champ magnétique uniforme, donc en l'absence de gradient de champ magnétique, la particule subit un couple magnétique qui tend à aligner le moment magnétique et éventuellement la particule si elle peut tourner sur elle-même. Mais il n'y a pas dans ce cas de composante de translation. Afin d'espérer déplacer magnétiquement les nanoparticules, il convient donc de rechercher la configuration pour laquelle l'intensité du champ magnétique est maximale de manière à orienter les moments magnétiques des nanoparticules superparamagnétiques selon ce champ, mais également pour laquelle le gradient de champ magnétique est maximal. On peut simplifier cette équation en supposant que le champ magnétique et le gradient de champ ne comportent qu'une composante (selon  $Ox$ ) dans le cas des figures III.18 et III.19 présentées ci-dessous), les autres composantes étant négligeables. Nous verrons dans la partie B que cela est satisfait au 1<sup>er</sup> ordre pour notre configuration expérimentale. L'équation [21] se limite alors à la composante de la force de translation selon cette direction :

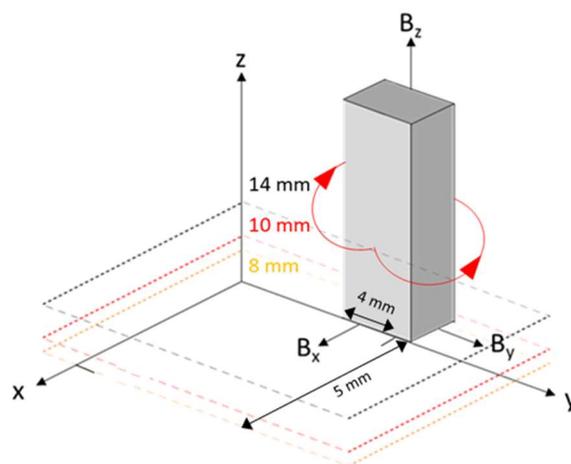
$$F_{mx} \approx V_{NP} M_s \left| \frac{dB_x}{dx} \right| \quad [21]$$

où  $M$  est l'aimantation de la nanoparticule supposée alignée selon la direction  $x$ , le second terme étant le gradient de champ magnétique également selon la direction  $x$ .

#### III.4.B. Configuration du champ magnétique pour la manipulation des nanoparticules

La fonctionnalité magnétique des nanoparticules synthétisées a été exploitée pour évaluer son rôle dans leur organisation combinée à la structuration holographique du film azoïque. Pour cela, un champ magnétique externe est appliqué, pendant l'irradiation d'un film mince nanocomposite, par l'intermédiaire d'un aimant permanent NdFeB placé à proximité de l'échantillon. Les nanoparticules sont alors soumises à une force d'induction magnétique, force supplémentaire à celles mises en jeu lors de la structuration par procédé holographique du film mince. Une cartographie des trois composantes  $B_x$ ,  $B_y$ ,  $B_z$  de l'intensité du champ magnétique produit par l'aimant permanent NdFeB utilisé a été effectuée à l'aide d'un Gaussmètre exploitant une sonde à effet Hall (Figure III.18). Les valeurs du système SI de l'induction magnétique sont généralement exprimées en Tesla ( $1 \text{ T} = 10\,000 \text{ G}$ ). Le montage optique des échantillons pour l'écriture par modulation holographique utilisant une lumière

+45°/-45° nous impose une distance de l'aimant par rapport à l'échantillon de 5 mm en x et 4 mm en y. Nous avons donc fait varier la position de la sonde selon l'axe z (selon le grand axe de l'aimant) afin de déterminer la valeur maximale du champ magnétique. Nous observons une diminution de la composante  $B_z$  au fur et à mesure du rapprochement vers le centre de l'aimant permanent. Finalement, pour une hauteur de 14 mm par rapport à la base de l'aimant, en se situant à 5 mm de l'aimant et approximativement à la moitié de l'aimant en y, nous obtenons une composante maximale selon  $B_x$  (composante orthogonale à l'aimant) de  $2,55 \cdot 10^{-1}$  T. Comparativement, les composantes parallèles à la surface de l'aimant  $B_z$  et  $B_y$  sont nettement plus faibles.



x (mm)	y (mm)	z (mm)	$B_x$ ( $\times 10^{-1}$ T)	$B_y$ ( $\times 10^{-1}$ T)	$B_z$ ( $\times 10^{-1}$ T)
5	4	8	2,15	0,40	0,55
5	4	10	1,65	0,32	0,26
5	4	14	<b>2,55</b>	<b>0,36</b>	<b>0,07</b>

Figure III.18 : Cartographie du champ magnétique de notre aimant NdFeB suivant la position de la sonde à effet Hall du Gaussmètre (repère non orthonormé).

Cette position de l'aimant a donc été choisie de manière à avoir une composante verticale du champ magnétique à la distance d'intérêt. Par une mesure de la composante  $B_x$  tous les 5 mm, on peut alors obtenir la valeur du gradient de champ magnétique  $\left| \frac{dB_x}{dx} \right|$  correspondant à la dérivée de la valeur du champ magnétique sur la distance x de l'échantillon par rapport à la surface de l'aimant (Figure III.19). Il convient de préciser que l'incertitude sur ces valeurs est estimée à environ 30 % du fait du manque de précision dans le positionnement de la sonde à effet Hall.

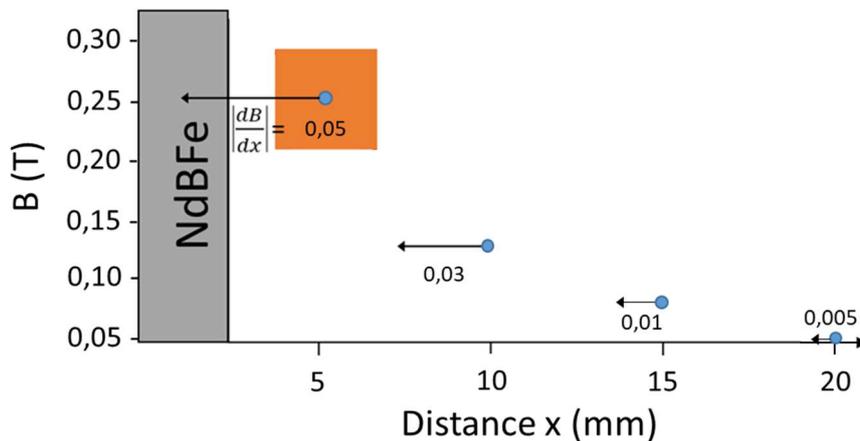


Figure III.19 : Évolution de l'intensité et du gradient de champ magnétique ( $\left|\frac{dB_x}{dx}\right|$  en  $T.mm^{-1}$ ) subi par l'échantillon en fonction de sa position par rapport à l'aimant selon la composante principale x avec des positions fixées  $y = 4$  mm par rapport au bord de l'aimant et  $z = 14$  mm par rapport à la base de l'aimant. Les points bleus représentent la zone irradiée.

Avec l'utilisation d'une lumière polarisée  $+45^\circ/-45^\circ$ , la matière organique a été déplacée latéralement selon la direction x grâce au gradient de champ optique induit par la création d'interférences lumineuses pour créer des réseaux de surface périodique. Dans des conditions d'irradiation avec cette polarisation, l'aimant NdFeB a été placé de telle sorte à ce que les nanoparticules superparamagnétiques puissent être entraînées dans la même direction que les molécules azoïques (Figure III.20-1) grâce au gradient de champ magnétique majoritaire lié à la distance x de l'échantillon par rapport à l'aimant. À l'aide d'un champ magnétique placé de telle sorte que les lignes de champ s'alignent avec la direction de déplacement du composé organique pendant l'irradiation, l'objectif est de superposer une force magnétique à la force provoquant le déplacement des molécules azoïques et ainsi favoriser le mouvement des nanoparticules pour former des motifs magnétiques selon les motifs azoïques.

Avec l'utilisation d'une lumière polarisée  $+90^\circ/-90^\circ$  (Figure III.20-2), l'aimant permanent est placé au-dessus de l'échantillon afin d'avoir la composante principale x dans le même sens que celui du déplacement de la matrice azoïque. Cependant, notre montage expérimental nous oblige à mettre l'aimant à une distance de 10 mm contre 5 mm précédemment. On obtient alors un gradient de champ magnétique de  $0,03 T.mm^{-1}$ , environ 2 fois inférieur au cas précédent.

Un aspect très intéressant apparaît avec la configuration 3 de la Figure III.20 : le gradient de champ magnétique étant orthogonal à la surface de l'échantillon, il semble envisageable de bloquer les nanoparticules magnétiques malgré la migration azoïque grâce à la force magnétique orientée vers le substrat, blocage qui permettrait de conserver les motifs magnétiques au cours de l'effacement. Afin de maintenir en place les nanoparticules une fois

déplacées et créer des motifs magnétiques dans des films plans, l'aimant permanent est donc placé à l'arrière de l'échantillon pendant l'irradiation d'effacement des réseaux de surface.

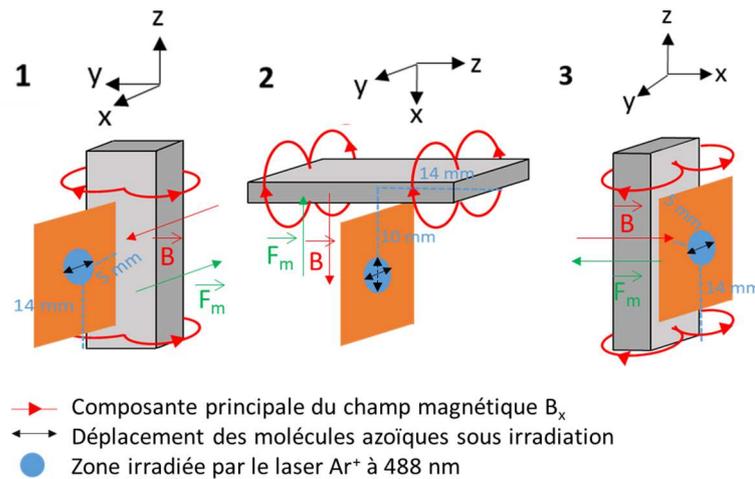


Figure III.20 : Position de l'aimant permanent par rapport à l'échantillon suivant la polarisation de la lumière du laser utilisée pour la formation des réseaux de surfaces. 1) Polarisation +45°/-45°. 2) Polarisation +90°/-90°. 3) Polarisation 45° ou 0° pour l'effacement des réseaux de surface.

Il est possible d'évaluer la force magnétique exercée par l'aimant dans les configurations évoquées ci-dessus. On supposera pour simplifier ici que chaque nanoparticule de 23 nm de diamètre est constituée d'un même matériau, qui ne peut être de la magnétite pure, mais dont on connaît l'aimantation à saturation. Le volume d'une nanoparticule vaut  $V_{1NP} = 6,4 \times 10^{-24} \text{ m}^3$ . Pour les configurations 1 et 3 (échantillon à 5 mm de la surface de l'aimant), le champ magnétique vaut environ 0,26 T selon la direction perpendiculaire à l'aimant, qui est la direction d'intérêt pour le positionnement de l'échantillon. La valeur du gradient de champ magnétique à la position de l'échantillon pour ces configurations a été estimée à  $0,05 \text{ T} \cdot \text{mm}^{-1}$  (soit  $50 \text{ T} \cdot \text{m}^{-1}$ ). D'après l'étude par magnétométrie, l'aimantation à saturation est quasiment atteinte à cette valeur du champ appliqué, soit  $M_s = 48,5 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1} = 48,5 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$  à 300 K pour les nanoparticules dispersées dans le coton. On en déduit la valeur de la force magnétique de translation subie par chaque nanoparticule d'après la relation [21] :  $F_{mx} \approx 8 \cdot 10^{-17} \text{ N}$  (Les calculs sont détaillés en annexe IV).

Dans la configuration 2, l'échantillon est placé à 10 mm de l'aimant, la valeur du gradient de champ magnétique a été estimée à  $0,03 \text{ T} \cdot \text{mm}^{-1}$ . Nous pouvons alors déduire de la même façon la force magnétique de translation subie par chaque nanoparticule dans la configuration 2 :  $F_{mx} \approx 5 \cdot 10^{-17} \text{ N}$ .

La masse d'une nanoparticule de magnétite est estimée à  $m = 3,3 \cdot 10^{-20} \text{ kg}$ , la force de pesanteur pour une nanoparticule est donc de  $3,2 \cdot 10^{-19} \text{ N}$ , soit deux ordres de grandeur inférieur à la valeur de la force magnétique de translation. Nous pouvons alors déduire que les nanoparticules pourront subir cette force d'entraînement et que la force de pesanteur peut être négligée.

### III.4.C. Ecriture des réseaux en présence d'un champ magnétique

Grâce à l'application d'un champ magnétique externe (configuration 1 de l'aimant, voir figure III.20) lors de l'irradiation du film mince nanocomposite, nous avons pu remarquer un comportement des nanoparticules totalement différent de ce qui a pu être observé en l'absence de champ magnétique (partie III.3.B). En effet, pour une irradiation sous polarisation  $+45^\circ/-45^\circ$  pendant 15 minutes à une puissance de  $240 \text{ mW.cm}^{-2}$  pour chaque faisceau laser, on peut distinguer en microscopie électronique un alignement périodique des nanoparticules suivant la périodicité du réseau de surface (Figure III.21A). Ces nanoparticules semblent s'accumuler dans les creux des réseaux de surface (zones plus claires du réseau azoïque de la figure III.21A). La quantité importante de nanoparticules présentes dans ces creux peut donc être attribuée à l'effet combiné du déplacement azoïque sous irradiation et de l'application du gradient de champ magnétique selon la configuration 1, c'est-à-dire avec une force magnétique favorisant un déplacement des nanoparticules dans la même direction que le déplacement des molécules. On précise qu'en l'absence d'irradiation, la présence du champ magnétique n'a aucun effet sur la répartition des nanoparticules car la matrice est à l'état solide et les molécules sont figées. On peut supposer qu'une irradiation à un faisceau entraînant une modulation photoinduite de la matrice azoïque permettrait le déplacement des nanoparticules magnétique sous un gradient de champ magnétique.

Lorsque l'irradiation est effectuée avec une polarisation  $+90^\circ/-90^\circ$  (Figure III.21B), nous observons tout d'abord des régions très claires correspondant à la forte diffusion des électrons par la surface d'ITO, signe que toute la matière organique a été déplacée. De plus, une accumulation des particules à l'intérieur de ces motifs azoïques est observée. L'application d'un champ magnétique a donc permis d'aider les nanoparticules à se déplacer en même temps que le matériau organique. La répartition des nanoparticules semble donc différente dans ce cas de figure par rapport au cas  $+45^\circ/-45^\circ$ , laissant penser à un déplacement de matière plus important pour la formation de ces superstructures.

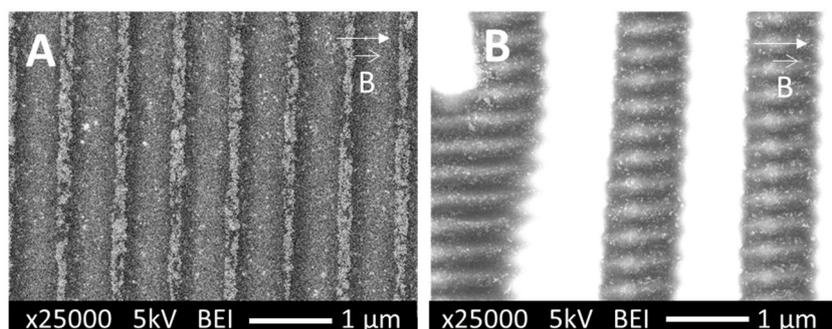


Figure III.21 : Clichés de microscopie électronique à balayage en mode électrons rétrodiffusés d'un film mince nanocomposite **AzoCO<sub>2</sub>Me** +NP **Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>** après une irradiation interférentielle à 488 nm avec une puissance de  $240 \text{ mW.cm}^{-2}$  A)  $+45^\circ/-45^\circ$  pendant 15 minutes avec un aimant NdFeB dans la position 1. B)  $+90^\circ/-90^\circ$  pendant 15 minutes avec un aimant NdFeB dans la position 1.

1 h avec un aimant NdFeB dans la position 2. La direction et le sens du champ magnétique sont indiqués sur les clichés.

### III.5. Effacement des réseaux de surfaces

#### III.5.A. Effacement des réseaux de surface obtenus à l'aide d'une polarisation +45°/-45°

Une fois que les nanoparticules sont dans les creux des réseaux de surfaces comme sur la figure III.21A. et que l'échantillon n'est plus irradié, il n'y a plus d'apport d'énergie supplémentaire pour autoriser le déplacement des molécules de la matrice azoïque. Les motifs ainsi formés restent stables dans le temps lorsque l'échantillon est laissé à l'obscurité et aucun déplacement de nanoparticules n'est observé. Sans champ magnétique externe, si les réseaux de surface présents sur le film minces sont effacés à l'aide d'une irradiation à un faisceau polarisé à 45° (Figure III.22B), les nanoparticules se redistribuent dans la matrice azoïque de manière homogène. Comme décrit précédemment (Figure III.20C), l'application d'un champ magnétique normal à la surface de l'échantillon pendant l'étape d'effacement du réseau de surface permet d'appliquer une force magnétique orthogonale au déplacement des nanoparticules. Nous observons que les lignes de nanoparticules magnétiques sont alors conservées (Figure III.22C). Nous avons donc réussi à organiser des nanoparticules à l'aide de la structuration de la matrice azoïque et de l'application d'un champ magnétique externe permettant l'entraînement des particules sous irradiation lumineuse. Après l'étape d'effacement du réseau de la figure III.22C, on peut remarquer que les lignes magnétiques sont moins larges que celles présentés sur la figure III.22A. Ceci peut être attribué à la force d'entraînement de la matrice azoïque qui a pu prendre le dessus sur la force magnétique de l'aimant permanent sur quelques nanoparticules qui ont de ce fait été redispersées dans la matrice. L'utilisation d'un aimant plus puissant pourrait permettre de conserver davantage de particules dans leur position initiale grâce à une force magnétique plus intense s'opposant au déplacement provoqué par le flux de déplacement des composés azoïques.

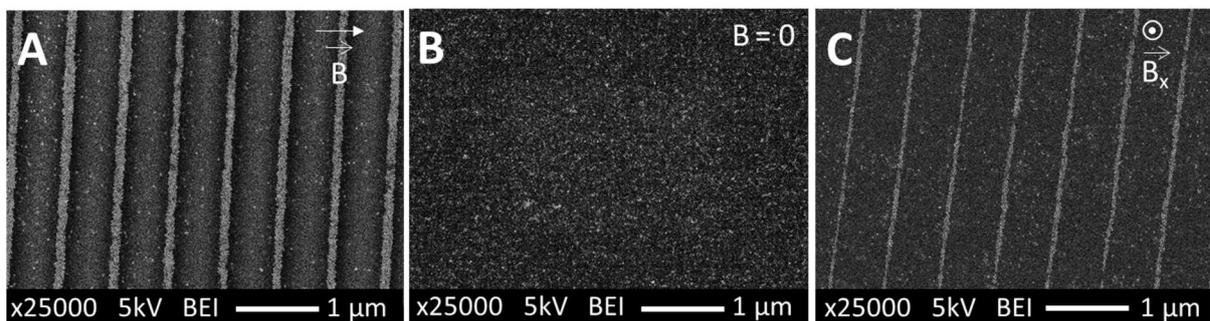


Figure III.22 : Images MEB d'un échantillon  $\text{AzoCO}_2\text{Me} + \text{NP Fe}_3\text{O}_4$  à  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  en mode électrons rétrodiffusés. A) Après structuration à l'aide d'une lumière polarisée +45°/-45° pendant 15 minutes à  $240 \text{ mW.cm}^{-2}$  par faisceau sous l'influence d'un aimant placé dans la position 1. B) Après effacement sans champ magnétique et irradiation à un faisceau polarisé à 45°. C) Après effacement en présence d'un aimant en position 3 et irradiation à un faisceau polarisé à 45°.

Afin d'avoir la certitude que les lignes obtenues sont bien dues à la présence de nanoparticules magnétiques d'oxyde de fer, une cartographie EDS (Spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie) faite sur des échantillons nanocomposites après obtention de motifs magnétiques a permis d'obtenir une analyse chimique et élémentaire de la composition du film mince (Figure III.23). Toutes les zones rouges font ressortir la présence de fer sur l'échantillon. Globalement, des nanoparticules sont présentes un peu partout dans la matrice azoïque. On remarque cependant un très fort contraste au niveau des lignes de nanoparticules, comme observé en mode imagerie par électrons secondaires ou rétrodiffusés.

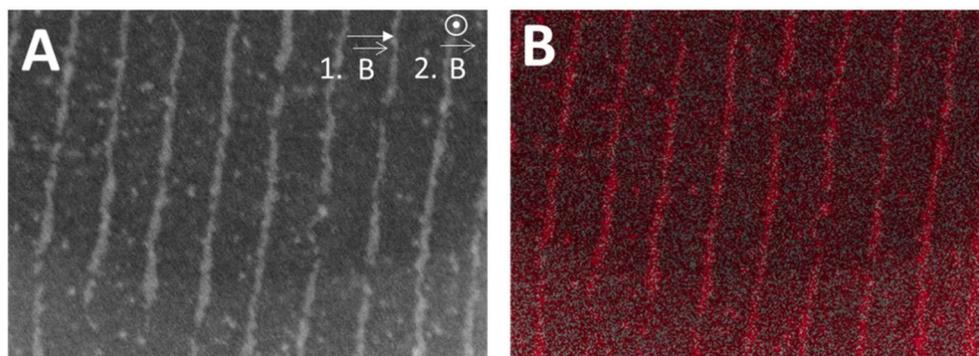


Figure III.23 : Images MEB d'un échantillon  $\text{AzoCO}_2\text{Me} + \text{NP Fe}_3\text{O}_4$  à  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  après structuration à l'aide d'une lumière polarisée  $+45^\circ/-45^\circ$  pendant 15 minutes à  $240 \text{ mW.cm}^{-2}$  par faisceau sous l'influence d'un aimant dans la position 1 puis effacement sous une lumière polarisée à  $45^\circ$  en présence de l'aimant permanent en position 3. A) Mode électrons rétrodiffusés. B) Cartographie EDS du fer.

### III.5.B. Effet de la variation de la période du réseau de surface

La figure III.24 met en évidence l'importance de l'angle d'incidence du laser  $\text{Ar}^+$  par rapport à la normale au substrat. Pour un angle de  $28^\circ$ , la période et la hauteur  $h$  du réseau de surface est de  $\Lambda = 520 \text{ nm}$  et  $120 \text{ nm}$  respectivement. À partir des clichés MEB, des différences dans l'organisation des nanoparticules ont été mises en évidence : l'effacement permet d'obtenir des lignes désordonnées de nanoparticules (Clichés C et F). En effet, l'application d'un champ magnétique selon la composante principale a provoqué un déplacement des nanoparticules sur l'ensemble de l'échantillon, le réseau de surface étant trop faible en hauteur pour retenir les nanoparticules, cela provoque un déplacement simple des nanoparticules dans la direction du champ magnétique. L'utilisation d'un angle de  $14^\circ$  a conduit à des motifs possédant une période de  $\Lambda = 1000 \text{ nm}$  et de  $250 \text{ nm}$  en hauteur, permettant aux nanoparticules de disposer d'une surface plus importante dans les creux du réseau de surface. Ainsi, l'effacement du réseau de surface a conduit à un contraste magnétique important montrant la conservation partielle de lignes de nanoparticules magnétiques grâce à la force magnétique, une partie des nanoparticules étant entraînées par le flux de migration des molécules azoïques. Nous pouvons également apercevoir que les nanoparticules ont tendance à se positionner plutôt à droite des creux dans ce cas de figure.

Il est alors possible d'émettre l'hypothèse que la quantité de matière azoïque entre les creux du réseau et le substrat est faible et que les nanoparticules se retrouvent alors piégées sur le côté droit lorsqu'elles sont entraînées sous le gradient de champ magnétique pendant le déplacement des molécules azoïques (Figure III.24G). En revanche, pour une période standard de 750 nm accompagnée d'une hauteur supérieure entre le substrat et les creux, les nanoparticules vont avoir la possibilité d'être légèrement plus attirées par l'aimant NdFeB et vont alors s'accumuler au centre des creux.

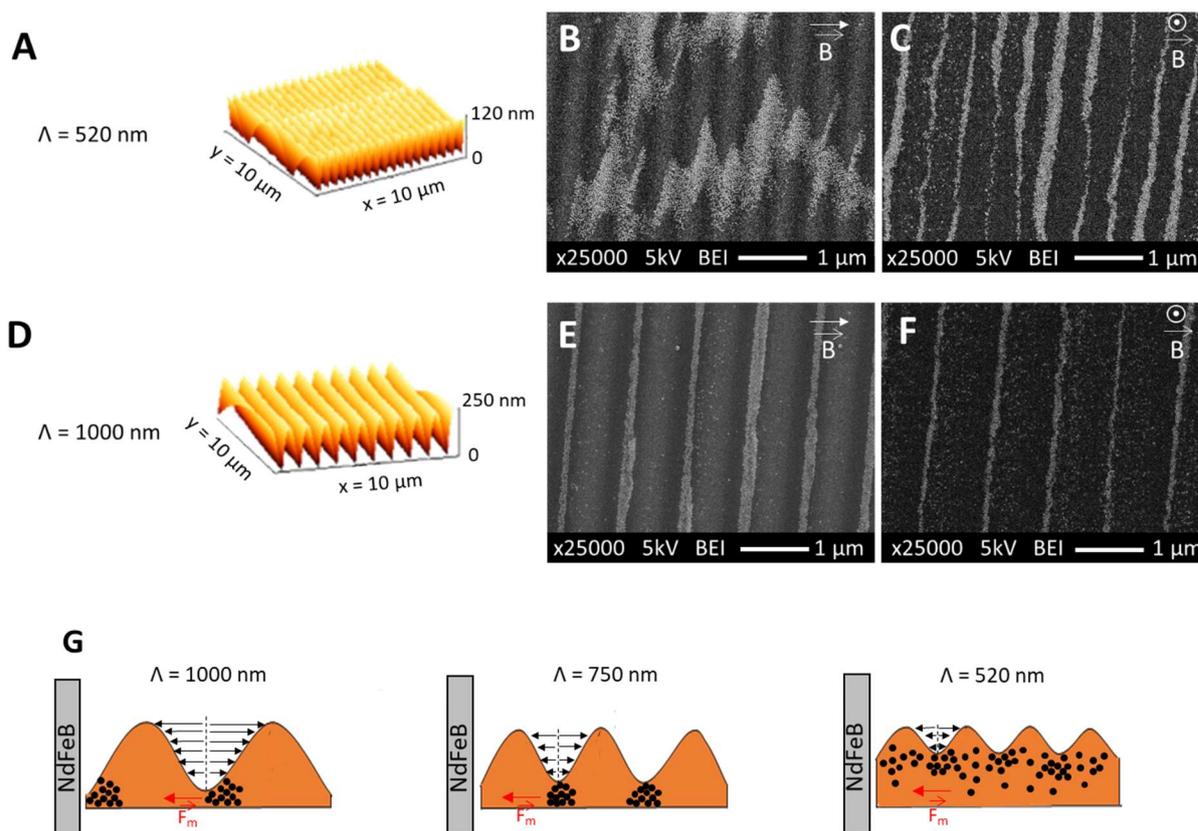


Figure III.24 : Gauche : Images AFM en 3D d'un échantillon **AzoCO<sub>2</sub>Me** + NP **Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>** après structuration sous une lumière interférentielle  $+45^\circ/-45^\circ$  avec une puissance de  $240 \text{ mW.cm}^{-2}$  par faisceau pendant 15 minutes à l'aide d'un champ magnétique dans la configuration 1 : A)  $\vartheta = 28^\circ$ , D)  $\vartheta = 14^\circ$ . Droite : Clichés de microscopie électronique à balayage : B) Période du réseau de 520 nm obtenue avec un angle  $\vartheta = 28^\circ$ . C) Effacement de la matrice azoïque sous un seul faisceau avec un aimant placé dans la position 3. E) Période du réseau de 1000 nm obtenue avec un angle  $\vartheta = 14^\circ$ . F) Effacement sous un seul faisceau avec un aimant placé dans la position 3. G) Schéma récapitulatif de l'organisation des nanoparticules selon la période du réseau de surface, les flèches noires représentent la direction de migration des molécules azoïques dans le champ interférentiel.

### III.5.C. Effacement des réseaux de surface obtenus à l'aide d'une polarisation $+90^\circ/-90^\circ$ - Effet d'une lumière interférentielle polarisée s/s.

Le même comportement que celui pour l'irradiation  $+45^\circ/-45^\circ$  est observé pour la polarisation  $+90^\circ/-90^\circ$  lorsqu'aucun champ magnétique externe n'est appliqué (Figure III.25),

à savoir une réversibilité totale attribuée à la force motrice importante du déplacement de la matrice azoïque lors de l'effacement sous une polarisation à un seul faisceau « s ». Dans le cas d'un effacement en présence d'un aimant positionné à l'arrière de l'échantillon (configuration 3) pour tenter d'immobiliser les nanoparticules, la répartition des nanoparticules semble là encore uniforme, du moins sur l'épaisseur du film sondée par le MEB en mode rétrodiffusé. Cela suggère qu'elles sont emportées par le déplacement de la matrice photochrome malgré la force magnétique et ce quelle que soit la puissance d'irradiation utilisée pour l'effacement (80, 160 ou 240  $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ).

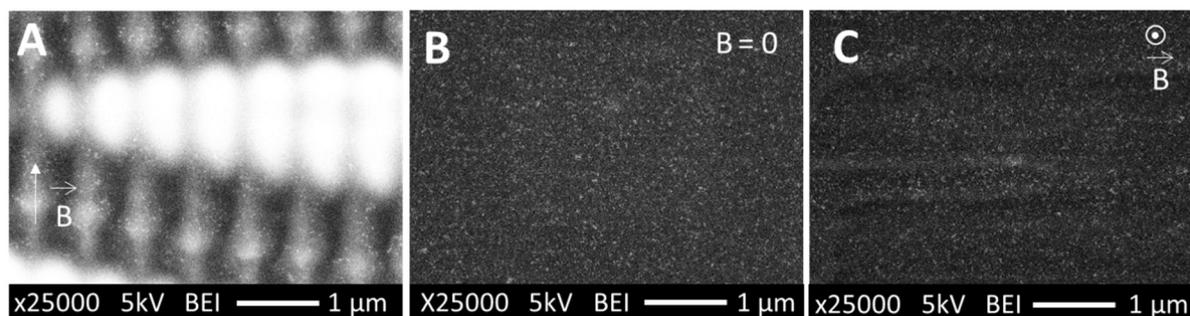


Figure III.25 : Clichés MEB d'un échantillon **AzoCO<sub>2</sub>Me** + NP Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> à 0,05 mol.L<sup>-1</sup> en mode électrons rétrodiffusés. A) Après structuration à l'aide d'une lumière polarisée +90°/-90° pendant 1 h à 240  $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  par faisceau sous l'influence d'un aimant placé dans la position 2. B) Après effacement du réseau azoïque sans champ magnétique et irradiation par un faisceau polarisé « s ». C) Après effacement en présence d'un aimant en position 3 et irradiation par un faisceau polarisé « s ».

Une irradiation utilisant une polarisation s/s sur la formation de réseaux de surface a déjà été rapportée dans le chapitre II et a montré un gradient de champ électrique différent de la direction de propagation de la matière pendant l'irradiation, conduisant à des motifs d'interférence avec des hauteurs plus faibles que celles pour un réseau obtenu en utilisant une polarisation +45°/-45°. Des études montrant l'impact de l'irradiation en polarisation s/s sur la morphologie du réseau de surface et de ce fait sur l'organisation des nanoparticules magnétiques sur ces surfaces sont présentées sur la figure III.26. Pour un système nanocomposite, nous avons pu observer que les motifs étaient trop petits pour pouvoir déplacer les nanoparticules de la même manière qu'avec une polarisation +45°/-45°. Ce que nous avons observé avec cette polarisation sans champ magnétique est un mouvement des nanoparticules induit par un faible déplacement de la matrice azoïque. Ceci permet aux nanoparticules de se déplacer correctement en même temps que la matrice et de se positionner sur les parties supérieures du réseau (Figure III.26C). En revanche, lorsqu'un champ magnétique est appliqué dans la direction perpendiculaire aux lignes du réseau (position 1 de l'aimant) pendant l'irradiation, la force magnétique prend le dessus sur la force de déplacement de la matrice azoïque et entraîne les nanoparticules. Comme la hauteur des réseaux est très faible, les nanoparticules ne sont pas retenues et se déplacent sur toute la surface de la zone irradiée comme ce que nous avons déjà pu observer sur la figure III.24 (même si les motifs sont différents), comme le montre la figure III.26D.

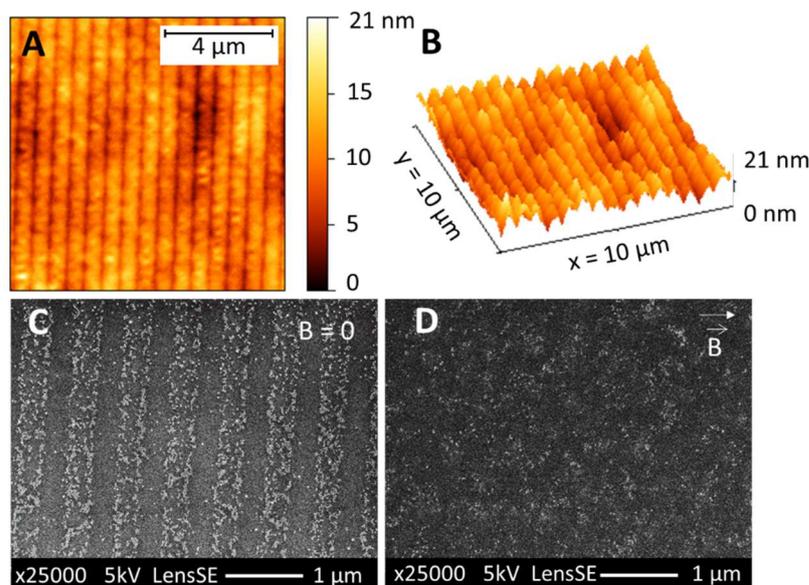


Figure III.26 : Effets de l'Irradiation interférentielle sur un échantillon  $\text{AzoCO}_2\text{Me} + \text{NP Fe}_3\text{O}_4$  à  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  avec une lumière polarisée s/s pendant 15 minutes ( $240 \text{ mW.cm}^{-2}$  pour chaque faisceau). Topographie de surface par AFM du réseau obtenu (A : vue 2D ; B : vue 3D). Clichés MEB en mode électrons secondaires montrant l'organisation des nanoparticules ( $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ ) dans la matrice azoïque sous polarisation s/s : C) Sans champ magnétique. D) En présence d'un champ magnétique colinéaire au déplacement du composé organique, direction indiquée par la flèche (configuration 1).

La figure III.27A montre un réseau de surface inscrit avec une polarisation p/p pendant 1 h d'irradiation. Afin d'effacer ce réseau tout en essayant de créer des motifs magnétiques, nous avons cette fois-ci utilisé la recombinaison des faisceaux polarisés « s » pour obtenir une structuration similaire à celle de la figure III.26A. Un champ magnétique est appliqué orthogonalement à l'échantillon. Puisque la polarisation « s » est utilisée, nous pouvons conclure que la force de déplacement des molécules azoïques est relativement faible. Avec l'utilisation de cette polarisation, nous pouvons remarquer que les nanoparticules semblent s'être agrégées lorsqu'elles se trouvaient dans les motifs micrométriques et que les clusters se sont déplacés en fonction du nouveau motif formé. Nous avons alors obtenu l'apparition de grappes de nanoparticules organisées périodiquement grâce au déplacement de la matrice azoïque photochrome (figure III.27B).

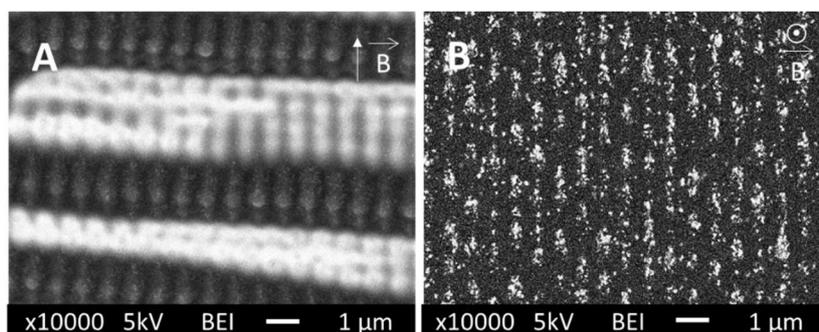
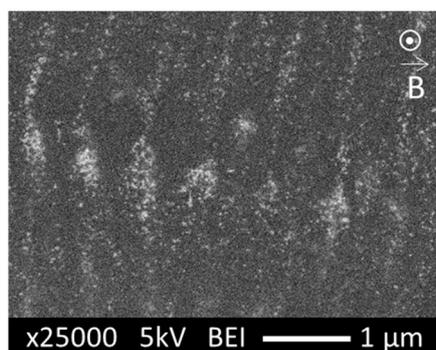


Figure III.27 : Clichés MEB en mode électrons rétrodiffusés d'un film mince nanocomposite: A) Irradié par une lumière interférentielle polarisée p/p. B) Effacé sous une irradiation interférentielle s/s en présence d'un champ magnétique normal à l'échantillon (position 3).

Étant donné l'absence d'organisation des nanoparticules sous un effacement utilisant la polarisation « s » à un seul faisceau, nous avons décidé de réduire la dose de lumière appliquée à l'échantillon afin de ralentir le processus d'effacement du réseau avec une puissance d'irradiation de  $7 \text{ mW.cm}^{-2}$  grâce à la lampe Hg-Xe équipée du filtre à 488 nm. Cette expérience pourrait nous permettre de conserver des motifs magnétiques qui n'ont pas été obtenus jusqu'à présent après une écriture utilisant une polarisation  $+90^\circ/-90^\circ$  avec les méthodes d'effacement utilisées. Cette irradiation est effectuée pendant 4 h à température ambiante. Pendant l'expérience, l'aimant permanent NdFeB est placé à l'arrière de l'échantillon (configuration 3). On remarque sur la figure des gros amas de nanoparticules magnétiques suivant les réseaux périodiques obtenues au préalable par une irradiation polarisée p/p. L'application d'une lumière non polarisée provoque alors l'orientation aléatoire des molécules, menant à un aplanissement de la structure dans le temps. La force magnétique induite par l'aimant permet de garder les nanoparticules magnétiques à leur place, dans les superstructures initiales. Cette méthode d'effacement permet donc de préserver en partie l'organisation des nanoparticules suivant le réseau mais est tout de même longue et ne provoque pas un effacement optimal du réseau de surface comme nous l'avons déjà vu dans le chapitre II.



*Figure III.28 : Cliché MEB d'un échantillon **AzoCO<sub>2</sub>Me** + NP Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> à 0,05 mol.L<sup>-1</sup> en fer en mode électrons rétrodiffusés après effacement sous une lampe Hg-Xe à 488 nm avec une puissance de  $7 \text{ mW.cm}^{-2}$  pendant 4 h en présence d'un champ magnétique orthogonal à l'échantillon (position 3).*

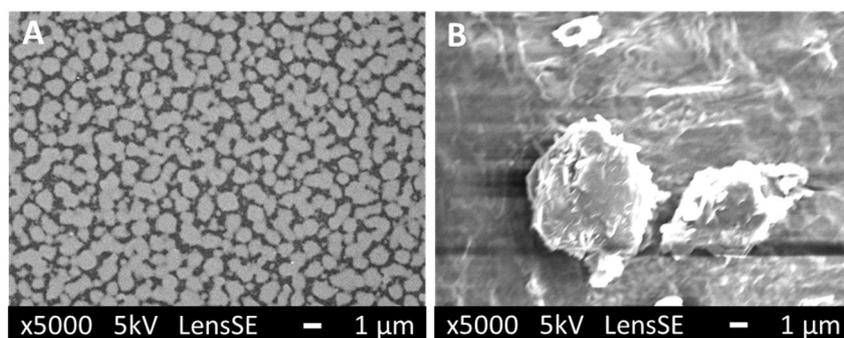
## III.6. Propriétés magnétiques des systèmes après structuration

### III.6.A. Procédure / Choix du substrat

Notre objectif est maintenant de voir si des interactions entre particules magnétiques sont présentes après structuration de l'échantillon, étant donné le rapprochement de celles-ci après la formation des réseaux de surfaces.<sup>187</sup> De telles interactions magnétiques interparticules peuvent se manifester par une modification du comportement magnétique (augmentation de la température de blocage  $T_B$ , augmentation du champ coercitif ou de l'aimantation rémanente à  $T < T_B$ ) par rapport au cas où les particules sont bien dispersées dans la matrice, cas des films nanocomposites pristes. Nous avons donc effectué des

mesures de magnétométrie sur des échantillons nanocomposites structurés ou non. Pour la préparation de ces échantillons, 8  $\mu\text{L}$  de la solution hybride à  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  en fer ont été déposés sur des wafers de silicium de  $2 \text{ mm}^2$  puis ces wafers ont été insérés dans une paille pour effectuer les mesures.

Le cliché MEB III.29A montre un film formé après séchage de la dispersion déposée sur un wafer de silicium avant son passage dans le magnétomètre. Après avoir réalisé des premières mesures d'aimantation de cet échantillon, nous nous sommes aperçus que des variations importantes de signal avaient lieu entre deux cycles de montée-descente en température. En sortant l'échantillon de la paille, nous avons observé des craquelures sur tout le film comme le montre la présence de débris épars sur le cliché B. Étant donné la faible adhérence entre le film mince et le substrat, les conditions portant l'échantillon à 2 K ont probablement provoqué des contraintes mécaniques peu favorables au maintien d'une couche homogène et adhérent au substrat.



*Figure III.29 : Clichés MEB en mode électrons secondaires d'un échantillon **AzoCO<sub>2</sub>Me** + NP Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> à  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  déposé sur wafer de silicium. A) Avant les expériences de magnétométrie. B) Après deux cycles de descente et remontée en température lors des mesures de magnétométrie.*

Pour résoudre ce problème d'adhérence nous avons finalement choisi un substrat de verre simple. Après un dépôt de la dispersion, l'échantillon a été immergé 10 fois dans du diazote liquide à 77 K puis laissé à température ambiante entre chaque immersion afin de s'assurer qu'aucune dégradation ne se produisait lors de ces variations extrêmes de température. Les substrats de verre présentent une composante diamagnétique non négligeable à température ambiante qu'il convient de prendre en compte lors de l'exploitation des mesures. La dispersion est déposée sur les substrats de manière à obtenir une masse de 20  $\mu\text{g}$  de fer sous forme de nanoparticules d'oxyde de fer, puis un des deux échantillons est structuré à l'aide d'une lumière polarisée p/p ( $\lambda_{\text{irr}} = 488 \text{ nm}$ ,  $I = 240 \text{ mW.cm}^{-2}$ ,  $t = 1 \text{ h}$ ). Cette polarisation est choisie car elle conduit à une plus forte structuration de la matrice azoïque que la polarisation  $+45^\circ/-45^\circ$  ainsi qu'une densité apparente en nanoparticules dans les motifs plus importante que celle dans le cas de réseaux de surfaces obtenu avec une lumière polarisée  $+45^\circ/-45^\circ$ .

### III.6.B. Propriétés magnétiques des films nanocomposites avant/après structuration

Pour mettre en évidence la présence d'interactions dipolaires, nous avons réalisé des mesures ZFC-FC sous un champ statique de 5 mT perpendiculaire au plan de l'échantillon pour en extraire la température de blocage  $T_b$  (Figure III.30). On trouve alors une valeur de  $T_b = 234$  K pour cet échantillon composite non structuré contre 205 K pour les nanoparticules seules dispersées dans du coton. Lorsque l'échantillon est structuré, on observe un léger accroissement de la température de blocage à 240 K ainsi qu'une augmentation de l'aimantation d'environ 25%. Lorsque les nanoparticules sont agrégées, elles interagissent par interaction dipolaire, provoquant un accroissement de la barrière d'énergie pour le basculement des moments magnétiques, ce qui provoque un décalage de la température de blocage vers des températures plus élevées.<sup>188</sup>

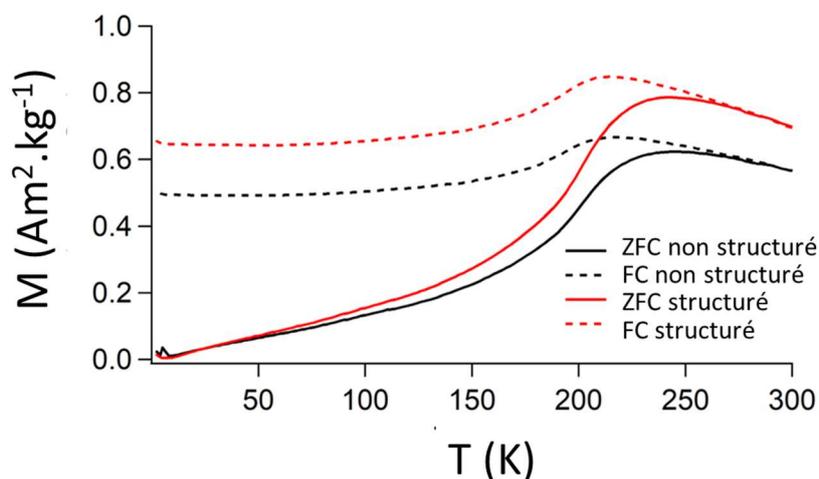


Figure III.30 : Mesures de magnétométrie SQUID Zero Field Cooled-Field Cooled (ZFC-FC) sous un champ magnétique statique de 50 Oe d'un échantillon  $\text{AzoCO}_2\text{Me} + \text{NP Fe}_3\text{O}_4$  à  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  non structuré puis structuré à l'aide d'une lumière interférentielle polarisée p/p à  $240 \text{ mW.cm}^{-2}$  pendant 1 h.

Afin de montrer la présence d'éventuelles interactions entre les nanoparticules après structuration d'un échantillon nanocomposite, nous avons mesuré les cycles d'aimantation à différentes températures : 300 K, un intermédiaire à 20 K et enfin à 2 K (Figure III.31). À température ambiante, nous observons une aimantation à saturation identique pour les deux échantillons de  $24 \text{ A.m}^2.\text{kg}^{-1}$ , soit deux fois moins élevée que celle de nanoparticules magnétiques pristine (couvertes d'acide oléique) dispersées sur du coton. Sur la figure III.31A, nous observons un comportement superparamagnétique caractéristique des nanoparticules d'oxyde de fer. Après structuration, nous n'observons aucune variation du champ coercitif correspondant au champ à appliquer pour désaimanter les nanoparticules (1,25 mT pour les deux échantillons). Le rapport entre l'aimantation rémanente et l'aimantation à saturation  $M_r/M_s$  des deux échantillons est alors très faible et non significatif. On peut supposer que la présence de composé azoïque à la surface des nanoparticules provoque des interactions délétères magnétiquement avec la surface des nanoparticules. Un impact direct sur les

propriétés magnétiques du système est donc observé. Ce phénomène est appelé canting de spin et est négligeable pour des nanoparticules seules recouvertes d'acide oléique.<sup>189,190,191</sup> Cet effet qui est un effet d'interface est d'autant plus important que le diamètre des nanoparticules est petit. La présence d'une couche de surface inerte magnétiquement est aussi un paramètre jouant sur l'aimantation à saturation du système.

Lorsque la température diminue jusqu'à une valeur largement inférieure à la température de blocage (20 K), on remarque que le cycle d'hystérésis se redresse légèrement avec une aimantation à saturation qui augmente de 17 % après structuration ( $30 \text{ A.m}^2.\text{kg}^{-1}$ ) et un rapport  $M_r/M_s$  qui passe de 0,14 à 0,17 après structuration. La valeur du champ coercitif est  $H_c = 80 \text{ mT}$  pour un échantillon non structuré. Étonnamment, cette valeur diminue légèrement pour l'échantillon structuré et passe à  $H_c = 72,5 \text{ mT}$ .

Enfin, lorsque la température appliquée au système est de 2 K (Figure III.31C). L'aimantation à saturation augmente d'autant plus dans ce cas de figure (environ 32 %) et le signal est plus bruité. Nous n'excluons pas une délamination potentielle du film à 2 K. Cette différence pourrait suggérer des effets de température sur les nanoparticules une fois que la structuration a eu lieu. De plus, la variation du champ coercitif  $H_c$  est cette fois-ci plus importante, pour un échantillon non structuré,  $H_c = 65 \text{ mT}$  contre  $45 \text{ mT}$  après irradiation lumineuse. Ce champ coercitif avant irradiation est paradoxalement plus faible que pour les mesures à 20 K ainsi que pour les nanoparticules seules dispersées dans du coton. Le rapport  $M_r/M_s$ , de 0,15 avant structuration, passe à une valeur de 0,11 lorsque les nanoparticules sont dans les superstructures. L'interaction dipolaire peut présenter un effet démagnétisant sur les systèmes. Cette diminution du champ coercitif et des rapports  $M_r/M_s$  en dessous de la température de blocage permettent donc de penser qu'il existe une présence d'interactions dipolaires qui augmentent après structuration et rassemblement des nanoparticules dans les structures formées grâce à une lumière polarisée interférentielle.<sup>192</sup>

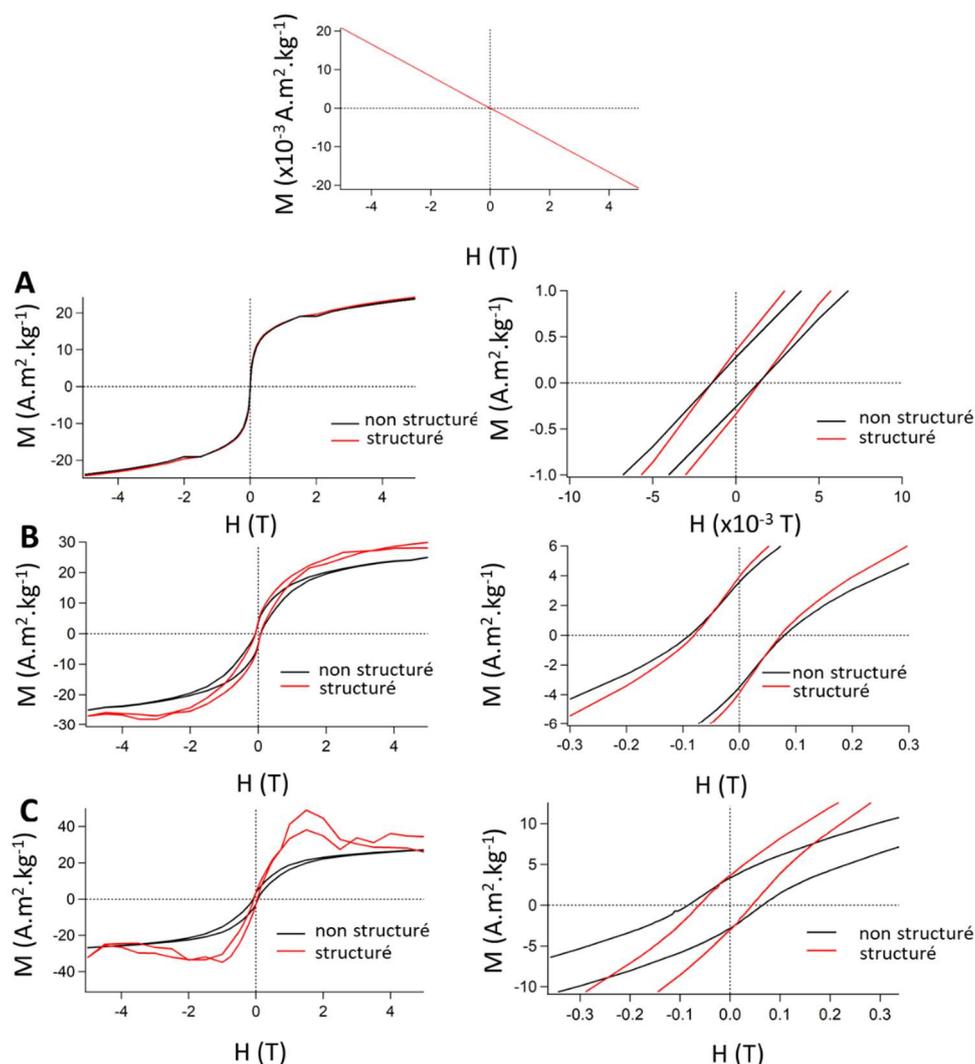


Figure III.31 : Mesures de magnétométrie à différentes températures pour la détermination de l'aimantation d'échantillons **AzoCO<sub>2</sub>Me** + NP Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> à 0,05 mol.L<sup>-1</sup> en fer non structuré puis structuré à l'aide d'une lumière interférentielle polarisée p/p à 240 mW.cm<sup>-2</sup> pendant 1 h sous l'influence de la température appliquée par le magnétomètre. A) 300 K. B) 20 K. C) 2K. En haut : mesure effectuée sur le substrat de verre seul à 300 K faisant ressortir la contribution diamagnétique soustraite des autres mesures.

### III.6.C. Limites des mesures magnétiques sur la mise en évidence d'interactions dipolaires.

Dans le but d'avoir accès à la dynamique des interactions entre les nanoparticules et donc de la fluctuation de leur moment magnétique, ces échantillons ont aussi été caractérisés avec des mesures en champ magnétique alternatif AC.

Ces mesures visent à déterminer la susceptibilité magnétique de l'échantillon, noté  $\chi$ , correspondant à la pente de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué. À des faibles fréquences, la température de blocage du système est similaire à celle obtenue par magnétométrie DC. Lorsque des plus hautes fréquences sont atteintes, La susceptibilité

magnétique est appelée susceptibilité dynamique et est décomposée en deux parties : l'amplitude de la susceptibilité  $\chi$  et le décalage de phase  $\phi$ . Ainsi, on peut considérer que la susceptibilité est séparée selon une composante en phase notée  $\chi'$  et une composante hors phase notée  $\chi''$  définie par la relation suivante<sup>193</sup> :

$$\chi = \frac{dM}{dH} = \chi' - i\chi'' \quad [22]$$

avec M l'aimantation de l'échantillon, H le champ magnétique appliqué,  $\chi'$  la susceptibilité en phase avec le champ magnétique correspondant à la pente de  $\frac{dM}{dH}$  ( $\chi' = \chi \cos\phi$ ) et  $\chi''$  la partie hors phase avec le champ magnétique ( $\chi'' = \chi \sin\phi$ ) correspondant à la partie dissipative.

Nous avons réalisé ces mesures de susceptibilité magnétique en fonction de la température sous un champ alternatif de 3 G correspond à la valeur maximale atteinte par l'appareil, avec une fréquence variant de 1 à 1400 Hz pour un échantillon non structuré (A et B) puis structuré (C et D).

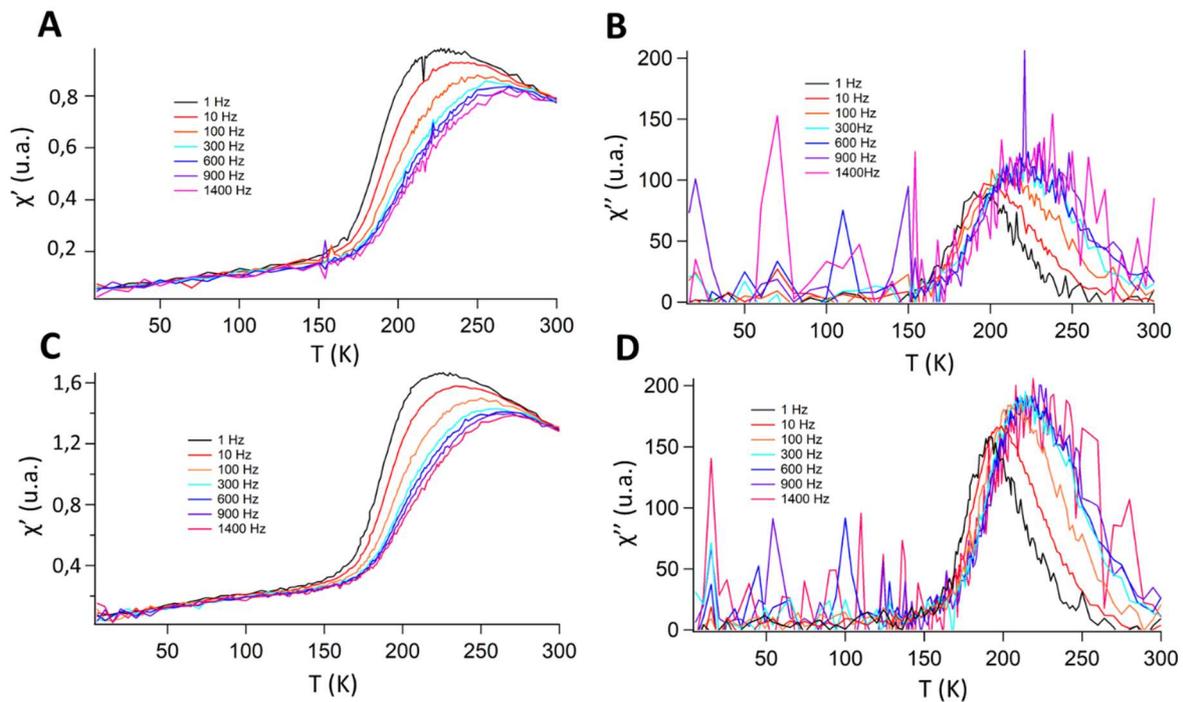


Figure III.32 : Mesures de magnétométrie SQUID en champ alternatif AC (de 1 à 1400 Hz) d'échantillons *AzoCO<sub>2</sub>Me* + NP *Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>* à 0,05 mol.L<sup>-1</sup> non structuré (A et B) puis structuré (C et D).

On observe que les températures correspondant aux maxima de  $\chi'$  et  $\chi''$  augmentent en même temps que la fréquence appliquée. De plus, les valeurs de température en fonction de la fréquence du champ magnétique résumées dans le tableau montrent un léger décalage entre un échantillon non structuré et structuré de quelques Kelvin, étonnamment à des températures plus faibles. Ce phénomène peut s'expliquer par une diminution des interactions dipolaires après structuration du film mince. Ces résultats ne corroborent donc pas ceux obtenus précédemment.

Figure III.IV : Tableau récapitulatif des valeurs de  $T_{max}^{\chi}$  et  $T_{max}^{\chi''}$  suivant la fréquence du champ magnétique alternatif appliqué sur les échantillons **AzoCO<sub>2</sub>Me** + NP Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> à 0,05 mol.L<sup>-1</sup> non structuré puis structuré à l'aide d'une lumière interférentielle polarisée +90°/-90° à 240 mW.cm<sup>-2</sup> pendant 1 h.  $\Delta T_{max} = T_{max}^{structuré} - T_{max}^{non\ structuré}$ .

f (Hz)	Non structuré		Structuré		$\Delta T_{max}^{\chi''}$	$\Delta T_{max}^{\chi'}$
	$T_{max}^{\chi}$ (K)	$T_{max}^{\chi''}$ (K)	$T_{max}^{\chi}$ (K)	$T_{max}^{\chi''}$ (K)		
1	229	194	225	191	-4	-3
10	239	203	236	197	-3	-6
100	255	210	250	207	-5	-3
300	264	219	260	214	-4	-5
600	270	222	264	220	-6	-2
900	275	227	270	223	-5	-4
1400	280	230	275	226	-5	-4

Grâce au temps de relaxation, il est possible d'ajuster les valeurs de  $\chi''$  selon la loi de Vogel-Fulcher qui est une modification empirique représentative des interactions inter-particules de la loi de Néel-Brown servant initialement à décrire la dynamique de retournement de l'aimantation pour des nanoparticules sans interaction :

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{KV}{k_b(T-T_0)}\right) \quad [22]$$

avec  $\tau_0$  le facteur pré-exponentiel généralement compris entre 10<sup>-12</sup> et 10<sup>-8</sup> s pour des nanoparticules superparamagnétiques qui n'interagissent pas entre elles. Une diminution de cette valeur témoigne de la présence d'interactions dipolaires entre les nanoparticules. K correspond à la constante d'anisotropie volumique des nanoparticules,  $k_b$  la constante de Boltzmann et  $T_0$  le paramètre supplémentaire à la loi de Néel-Brown permettant de tenir compte des interactions entre particules.

En temps normal, le calcul de l'énergie d'activation volumique est possible pour des systèmes superparamagnétiques. Cependant, sur un échantillon non structuré, nous trouvons une valeur de  $\tau_0$  de l'ordre de 10<sup>-18</sup> s à partir du tracé de la loi de Vogel-Fulcher (Figure III.33) ce qui n'a pas vraiment de sens physique. La relation de Vogel-Fulcher ne peut donc pas être utilisée dans notre cas pour décrire le comportement d'ensemble de nanoparticules magnétiques en présence d'interactions dipolaires. Nous ne pouvons pas non plus connaître la contribution exacte de l'anisotropie dipolaire sur l'énergie d'anisotropie globale du système étant donné la distance interparticules inconnue.

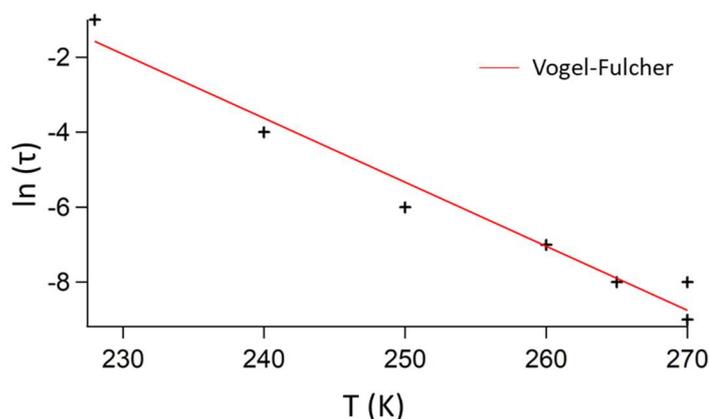


Figure III.33 : Température du maximum de la partie réelle de la susceptibilité en fonction du temps de relaxation avec le résultat de l'ajustement avec la loi de Vogel-Fulcher pour un échantillon non structuré.

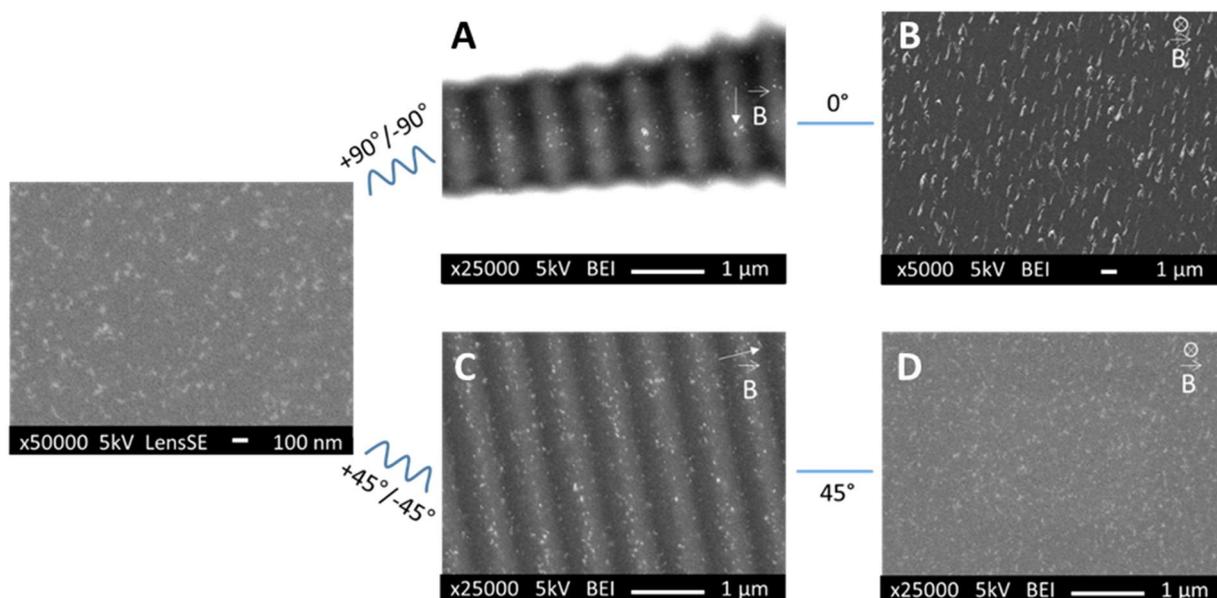
## III.7. Déplacement de nanoparticules photoisomérisables

### III.7.A. Nanoparticules mag@AzoCO<sub>2</sub>H

Le but de ces expériences est d'étudier l'impact des ligands photochromes liés aux nanoparticules d'oxyde de fer de magnétite sur leur aptitude à bouger et à faire se mouvoir les nanoparticules lors d'une irradiation lumineuse interférentielle de la matrice azoïque **AzoCO<sub>2</sub>Me**. Pour cela, des nanoparticules mag@Azo (partie III.1.E) sont intégrées à la matrice azoïque à une concentration de 0,05 mol. L<sup>-1</sup>. Nous observons tout d'abord sur la figure III.34 de nombreux amas clairs assez étendus provenant des nanoparticules mag@AzoCO<sub>2</sub>H. Celles-ci sont donc moins bien dispersées que des nanoparticules magnétiques prêtes. Lors d'une irradiation lumineuse sous lumière polarisée, tout en appliquant un champ magnétique externe en plaçant l'aimant permanent dans les configurations 1 et 2 et ce quelle que soit la polarisation utilisée, nous observons une agglomération des particules. Lorsque la superstructure obtenue avec la polarisation +90°/-90° de la lumière est effacé avec la polarisation « s » en présence d'un champ magnétique derrière l'échantillon, nous pouvons tout de même remarquer une organisation selon des lignes périodiques de 750 nm. Des gros agglomérats sont présents. Après effacement du réseau obtenu avec une lumière polarisée +45°/-45°, nous pouvons observer une réversibilité totale, avec une répartition des particules identique à celle obtenue avant structuration.

Ces comportements sont observés car les ligands d'acide oléique ne sont plus autant présents sur les nanoparticules magnétiques, la stabilité des particules est alors impactée puisque la répulsion stérique est moindre. La quantité d'acide oléique restante sur les particules après l'échange de ligands n'a cependant pas été déterminée. Cette agglomération apparaît directement lors de l'ajout des nanoparticules dans la matrice azoïque. Pour contrer ce problème, nous avons effectué le même type d'expérience avec cette fois-ci les ligands

**AzoC<sub>11</sub>PO(OH)<sub>2</sub>**, possédant une longue chaîne alkyle et ne ressemblant donc pas à la matrice azoïque.



*Figure III.34 : Cliché MEB en mode électrons secondaires d'un échantillon nanocomposite **AzoCO<sub>2</sub>Me** + NP mag@AzoCO<sub>2</sub>H à 0,05 mol.L<sup>-1</sup> après dépôt sur un substrat d'ITO. A) Cliché en mode électrons rétrodiffusés de réseaux obtenus à l'aide d'une irradiation interférentielle p/p contenant les nanoparticules mag@AzoCO<sub>2</sub>H avec un aimant en position 2. B) Effacement du réseau de surface à l'aide d'une polarisation « s » en présence d'un aimant en position 3. C) Réseaux obtenus à l'aide d'une irradiation interférentielle +45°/-45° contenant des nanoparticules mag@AzoCO<sub>2</sub>H avec un aimant en position 1. D) effacement du réseau de surface à l'aide d'une polarisation à 45° en présence d'un aimant en position 3.*

### III.7.B. Nanoparticules mag@AzoPO(OH)<sub>2</sub>

Nous pouvons remarquer sur l'image Figure III.35A que l'ajout de ces nanoparticules conduit à la formation d'un film très irrégulier après séchage de la dispersion sur le substrat d'ITO. Cette déformation est provoquée par la longue chaîne alkyle du composé azoïque **AzoC<sub>11</sub>PO(OH)<sub>2</sub>**. Lors d'une irradiation sous une lumière polarisée +45°/-45° en présence d'un aimant dans la position 1, on observe ici aussi un problème de photoisomérisation du système. Des mesures AFM nous ont permis d'obtenir des réseaux de surface d'une hauteur inférieure à 100 nm en partant d'un film mince d'une épaisseur d'environ 200 nm. Étonnamment, ces nanoparticules ne conduisent pas à une amélioration de l'organisation lors de la structuration. On observe aussi un amas micrométrique de nanoparticules agglomérées. Finalement, l'utilisation de nanoparticules mag@Azo dans une matrice azoïque ne conduit pas au résultat attendu. Des expériences supplémentaires pourront cependant être faites pour étudier les changements de propriétés magnétiques des nanoparticules de magnétite initiales après échange de ligands.

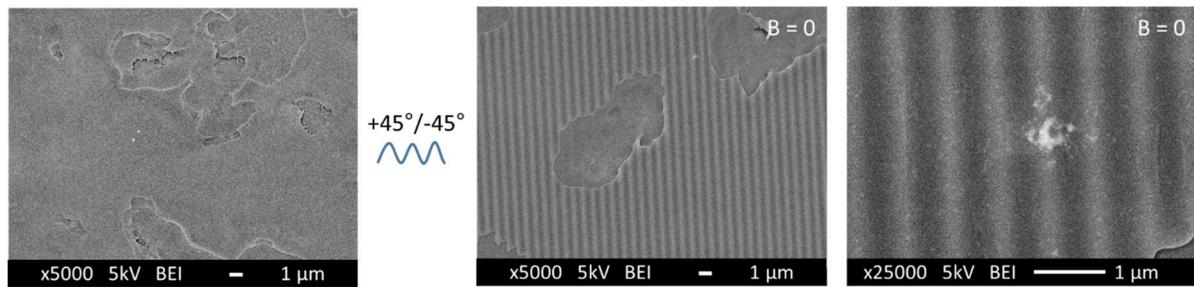


Figure III.35 : Clichés MEB en mode électrons rétrodiffusés d'un échantillon nanocomposites **AzoCO<sub>2</sub>Me** + NP mag@AzoC<sub>11</sub>PO(OH)<sub>2</sub> à 0,05 mol.L<sup>-1</sup> après dépôt sur un substrat d'ITO puis soumis à une irradiation interférentielle +45°/-45° à 240 mW.cm<sup>-2</sup> pendant 15 minutes en présence d'un aimant en position 1 (zoom x5000 et x25000).

## III.8. Conclusion

Durant ce chapitre, nous nous sommes intéressés à l'ajout de nanoparticules superparamagnétiques d'oxyde de fer dans une matrice azoïque décrite dans le chapitre précédent. La synthèse de ces nanoparticules s'est faite selon un procédé de décomposition thermique d'un précurseur d'oxohydroxyde de fer, permettant l'obtention de particules ayant une distribution étroite en taille et possédant des propriétés magnétiques élevées.

À la suite de cette synthèse, nous avons optimisé la quantité de nanoparticules à ajouter à la matrice azoïque afin de générer un film régulier par spin-coating et de créer des réseaux de surface de manière satisfaisante. Le déplacement des nanoparticules magnétiques incorporées à cette matrice a été étudié sous une irradiation lumineuse interférentielle et à champ magnétique nul. Nous avons noté que la migration des molécules azoïques sous l'effet du champ électrique qui provoque la formation des réseaux n'est pas suffisante pour obtenir une organisation des particules avec des polarisations à  $+45^\circ/-45^\circ$  ou  $+90^\circ/-90^\circ$ . Nous avons alors exploité la fonctionnalité magnétique de ces nanoparticules en disposant un aimant proche de l'échantillon pendant les étapes d'écriture et d'effacement des réseaux de surface.

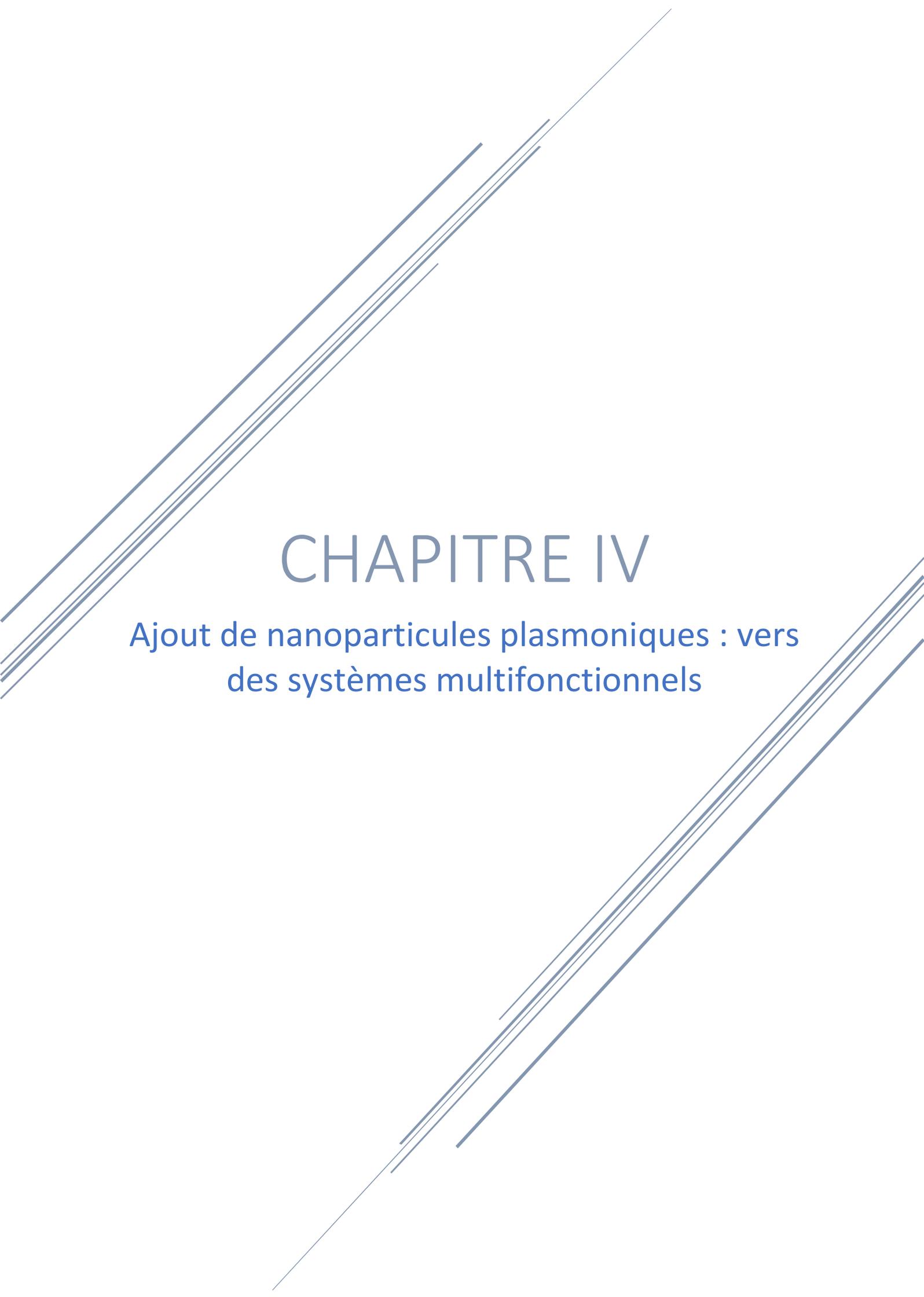
Pour pouvoir obtenir un déplacement efficace des nanoparticules, la direction du champ magnétique a été optimisée. Nous avons réussi à obtenir des nanoparticules organisées selon la structuration de la matrice azoïque. L'effacement de la structuration azoïque a conduit à l'obtention de motifs magnétiques similaires à ceux des nanoparticules déplacées.

Enfin, les propriétés magnétiques des nanoparticules seules ainsi que des systèmes nanocomposites avant et après structuration ont été étudiées par magnétométrie SQUID, mettant en évidence la présence de faibles interactions dipolaires entre particules. Nous n'avons cependant pas pu évaluer quantitativement la part de ces interactions malgré le recours à des mesures en champ magnétique alternatif.

Les dernières études menées concernent l'ajout de nanoparticules mag@Azo dans la matrice azoïque **AzoCO<sub>2</sub>Me**. Ces études n'ont cependant pas été concluantes puisque d'importants problèmes de stabilité des particules ont été rencontrés ou encore une altération de la photoisomérisation en présence d'un composé possédant une longue chaîne alkyle. Un autre composé devra donc être synthétisé, n'empêchant pas la photoisomérisation et permettant aux nanoparticules de rester stables en solution ou à l'état solide.

Dans le chapitre suivant, nous nous intéressons à la mise en place de système bi-composantes constitués de nanoparticules d'oxyde de fer et de nanoparticules d'or. Nous étudions les dynamiques de déplacement de ces particules sous une irradiation lumineuse ainsi que la présence éventuelle de points chauds provoqués par la présence des nanoparticules d'or et pouvant exalter la réponse vibrationnelle Raman de molécules azoïques.





# CHAPITRE IV

Ajout de nanoparticules plasmoniques : vers  
des systèmes multifonctionnels

<b>IV.1. Généralités sur les nanoparticules d'or .....</b>	<b>140</b>
<b>IV.2. Fabrication et caractérisation de nanoparticules d'or .....</b>	<b>142</b>
IV.2.A. Synthèse de nanoparticules.....	142
IV.2.B. Détermination de la taille des nanoparticules.....	143
IV.2.C. Caractérisation des propriétés optiques par spectroscopie UV-Visible .....	144
<b>IV.3. Organisation de nanoparticules plasmoniques .....</b>	<b>145</b>
IV.3.A. Dépôt de nanoparticules d'or hydrophiles sur la surface d'un réseau.....	145
IV.3.B. Incorporation de nanoparticules d'or hydrophobes dans une matrice azoïque .....	146
IV.3.B.1. Fabrication de films hybrides et investigation des propriétés photochromes.....	146
IV.3.B.2. Photostructuration interférentielle et imagerie MEB.....	148
IV.3.B.3. Cartographie chimique par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie .....	150
IV.3.B.4. Mise en évidence d'effet SERS par spectroscopie Raman .....	151
<b>IV.4. Fabrication de système bi-composantes.....</b>	<b>155</b>
IV.4.A. Investigation des propriétés de photoisomérisation.....	155
IV.4.B. Organisation de nanoparticules dans un système complexe .....	157
IV.4.C. Caractérisation par spectroscopie Raman .....	158
<b>IV.5. Conclusion.....</b>	<b>160</b>

Nous avons vu dans les chapitres précédents que nous pouvions déplacer et organiser des nanoparticules d'oxyde de fer intégrées à une matrice azoïque photochrome en les soumettant à deux forces distinctes et concomitantes : une force de déplacement de la matrice azoïque par migration des entités photochromes lors de l'irradiation du film hybride, ainsi qu'une force magnétique en présence d'un aimant permanent NdFeB. Des motifs magnétiques périodiques ont pu être obtenus grâce au processus de migration et d'immobilisation de la matière. Ce chapitre a pour but de pousser les limites de ce procédé de structuration en créant des nanoarchitectures bi-composantes à base de nanoparticules magnétiques de magnétite et de nanoparticules d'or présentant des propriétés plasmoniques. Il s'agit d'exploiter les échauffements localisés sous irradiation lumineuse afin d'améliorer les propriétés de déplacement de la matrice azoïque. L'organisation de ces nanoparticules dans la matrice photochrome après irradiation est également étudiée dans ce chapitre.

## IV.1. Généralités sur les nanoparticules d'or

Comme évoqué dans le chapitre introductif, les nanoparticules d'or présentent des propriétés plasmoniques grâce à l'oscillation collective des électrons libres de la bande de conduction du métal pouvant se déplacer avec un libre parcours moyen d'environ 50 nm. Ce phénomène se produit lorsque l'on applique une irradiation lumineuse de longueur d'onde différente par rapport à la taille de la particule. Les oscillations des électrons sont qualifiées de dipolaires et orientées dans une seule direction selon le champ électrique de l'onde d'excitation.<sup>194</sup> (Figure IV.1) On appelle plasmon un quantum d'énergie correspondant à l'oscillation collective des électrons libres du métal. L'excitation de la résonance de plasmon localisé de surface se manifeste par une augmentation de l'extinction (contribution de l'absorption et de la diffusion) dans la gamme du visible ou du proche infrarouge selon la nature du métal, de la forme de la particule<sup>195</sup> et de son environnement.<sup>196</sup> La forte extinction à la résonance plasmonique peut produire, selon les conditions, à une exaltation du champ électromagnétique dans le champ proche (quelques nanomètres) des particules, une dissipation de l'énergie par échauffement et l'excitation d'électrons chauds.<sup>197</sup>

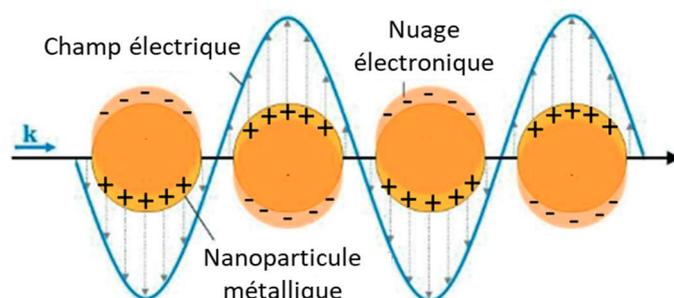
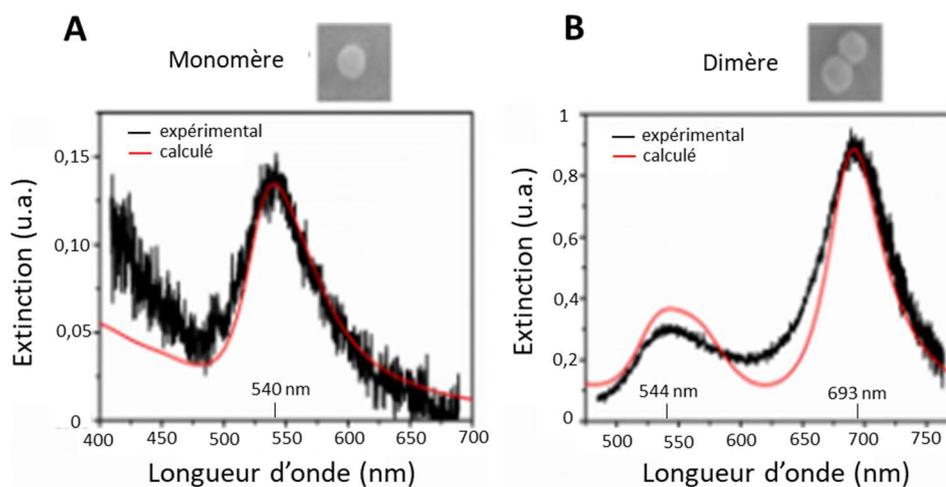


Figure IV.1 : Schéma de l'oscillation collective des électrons libres de nanoparticules d'or en réponse à l'application d'un champ électromagnétique de vecteur d'onde  $\vec{k}$ .<sup>198</sup>

Pour une nanoparticule d'or unique et sphérique, la résonance plasmonique peut être observée par spectroscopie UV-visible. On observe une bande d'extinction aux alentours de 530 nm, qui peut se décaler vers des longueurs d'onde plus élevées lorsque la taille de la particule augmente. Lorsque plusieurs particules sont en interaction (distance < 10 nm typiquement), on observe un fort décalage de la bande plasmonique vers le rouge ou l'infrarouge. On peut illustrer ceci par la présence d'une nouvelle bande d'extinction dans le cas du dimère sur la figure IV.2, provenant des oscillations électroniques longitudinales (par couplage fort entre les dipôles de chaque nanoparticule) en plus des oscillations transversales (absence de couplage ou couplage dipolaire faible) selon la polarisation et la disposition des particules.<sup>199</sup> L'arrangement spatial de nanoparticules d'or peut également conduire à la formation de « points chauds ». De ce fait, des nanoparticules d'or proches l'une de l'autre (environ 1 nm sur la figure IV.2) peuvent agir comme des éléments réactifs en exaltant le champ électrique local et peuvent alors induire des réactions photochimiques à des intensités lumineuses plus faibles que celles requises en l'absence de nanoparticules. Par couplage entre les plasmons localisés de surface et les modes vibrationnels d'un matériau situé entre ces nanoparticules plasmoniques, on parle alors de diffusion Raman exaltée par effet de surface (SERS pour Surface Enhanced Raman Spectroscopy en anglais) caractérisé par une intensité du signal de diffusion amplifiée de plusieurs ordres de grandeur.<sup>200</sup>



*Figure IV.2 : Spectres de diffusion de nanoparticules d'or sphériques de 60 nm présentant une bande de résonance plasmon de surface pour un A) Monomère. B) Dimère (nanoparticules séparée de 1 nm). En haut : clichés MEB des structures correspondantes.<sup>201</sup>*

## IV.2. Fabrication et caractérisation de nanoparticules d'or

### IV.2.A. Synthèse de nanoparticules

Nous avons choisi de synthétiser deux types de nanoparticules d'or. Pour un premier type, il s'agit d'obtenir des nanoparticules dispersables dans l'eau pour effectuer un dépôt sur des réseaux de surface déjà formés et étudier leur organisation tout en évitant la dissolution de la couche organique lors du dépôt des nanoparticules. Pour le second type, les nanoparticules doivent être dispersables dans des solvants organiques afin d'être mélangées aux entités azoïques en solution pour générer un film nanocomposite à la suite d'un dépôt sur un substrat de verre puis évaporation du solvant.

**Nanoparticules hydrophiles.** Des nanoparticules d'or hydrophiles d'une vingtaine de nanomètres ont été synthétisées par une méthode de croissance de nuclei par mûrissement d'Ostwald.<sup>202</sup> Cette synthèse, basée sur la méthode de Turkevitch<sup>203</sup>, consiste à décomposer un précurseur, l'acide tétrachloroaurique, dans du citrate de sodium à haute température (100 °C) servant à la fois de réducteur de l'ion  $\text{Au}^{3+}$  en  $\text{Au}^0$  pour la formation des nuclei et de ligand capable de stabiliser les nanoparticules en solution. Un ajout séquentiel d'acide tétrachloroaurique après la première réduction entraîne le grossissement progressif de ces nuclei. Des nanoparticules d'une centaine de nanomètres peuvent ainsi être synthétisées à l'aide de cette méthode. Notre choix a été de stopper la croissance des nanoparticules autour de 20 nm afin d'obtenir des particules similaires en taille à celle de la magnétite utilisée jusqu'à présent. L'excès de citrate de sodium est retiré par centrifugation de la dispersion dans de l'éthanol (entraînant la précipitation des nanoparticules). Les nanoparticules sont finalement dispersées dans de l'eau distillée.

**Nanoparticules hydrophobes.** Des nanoparticules d'or hydrophobes ont également été synthétisées par voie solvothermale appelée approche de Brust.<sup>204,205</sup> De l'acide tétrachloroaurique est dissous dans de l'acide chlorhydrique ( $1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) puis cette solution est ajoutée dans de l'oléylamine préchauffée à 60 °C, servant à la fois d'agent réducteur, de ligand stabilisant et de solvant pour la réaction. Un premier chauffage à 120 °C pour enlever les traces d'eau résiduelles dans l'oléylamine, suivie d'une seconde étape de chauffage à 210 °C suffisent à obtenir des nanoparticules d'une taille légèrement supérieure à 10 nm. L'excès d'oléylamine est retiré par centrifugation dans du méthanol puis les nanoparticules sont dispersées dans du chloroforme. Étant donné la densité de l'or ( $19,3 \text{ g.cm}^{-3}$ ) largement supérieure à celle de la magnétite ( $5,2 \text{ g.mol}^{-1}$ ), la structuration sous lumière interférentielle de films minces contenant des particules d'or d'une taille similaire aux nanoparticules de magnétite synthétisées dans le chapitre III peut être altérée voir empêchée à cause de la masse du matériau.<sup>206</sup> En divisant le diamètre des nanoparticules par 2, (10 nm au lieu de 20 nm) la masse finale d'une nanoparticule d'or est divisée par 8 environ (son poids également), devenant ainsi du même ordre de grandeur qu'une nanoparticule de magnétite. C'est pourquoi nous nous sommes intéressés à la synthèse de nanoparticules d'une taille inférieure

à celles de magnétite, tout en étant suffisante pour être visible par microscopie électronique à balayage dans les systèmes finaux.

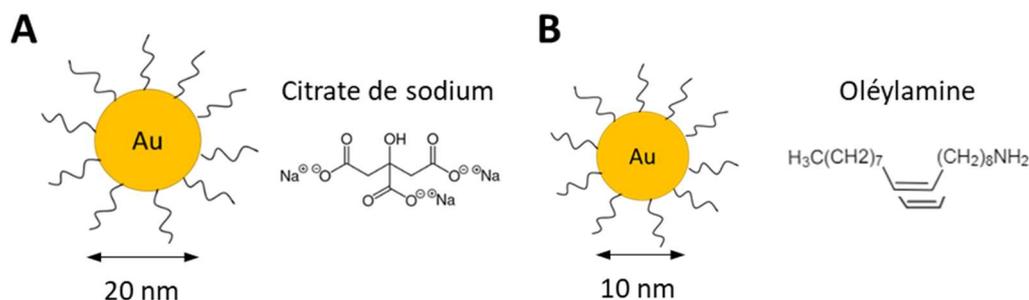


Figure IV.3 : Structures des nanoparticules d'or A) hydrophiles fonctionnalisées par des ligands citratés, B) hydrophobes fonctionnalisées par des ligands oléylamine.

#### IV.2.B. Détermination de la taille des nanoparticules

Les nanoparticules d'or sont ensuite caractérisées par microscopie électronique à transmission. La dispersion initiale est diluée par 100 et déposée sur grille de cuivre et le solvant est évaporé. Les nanoparticules d'or hydrophiles (Figure IV.4A) présentent une taille de  $19 \pm 2$  nm. La caractérisation morphologique statistique de 200 nanoparticules nous amène à conclure que la dispersion en taille est relativement étroite.

Les nanoparticules d'or hydrophobes obtenues sont plus petites et présentent une taille de  $12 \pm 4$  nm avec une polydispersité plus élevée. Cette polydispersité peut avoir une incidence pour la suite des expériences puisque l'impact de la présence de ces nanoparticules sur la migration de la matrice azoïque sera étudié.

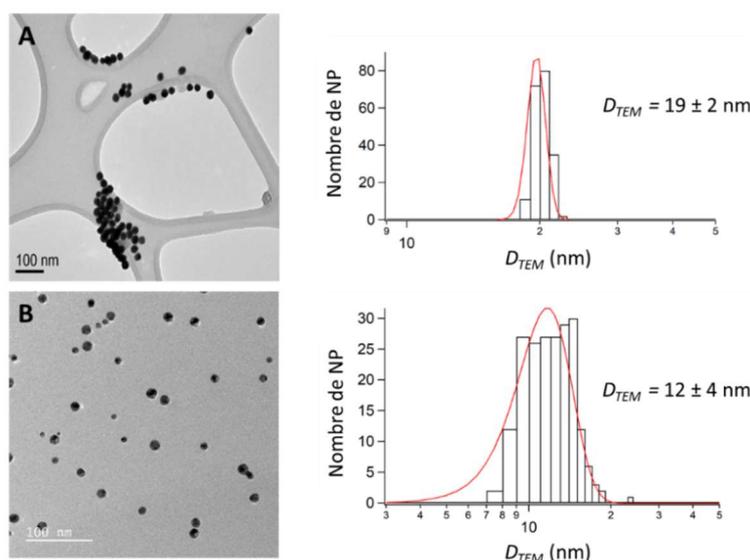


Figure IV.4 : Images MET et dispersion en taille des nanoparticules modélisé par une loi log normale : A) Nanoparticules hydrophiles, B) Nanoparticules hydrophobes.

Les mesures de DLS sont en accord avec les clichés MET effectués. On observe un diamètre hydrodynamique supérieur au diamètre MET de 29 nm pour les nanoparticules hydrophiles, provoqué par la présence d'une couche de solvatation électrique dans la zone du dipôle. De plus, l'indice de polydispersité est très faible, confirmant une distribution étroite en taille des nanoparticules. Pour les nanoparticules d'or hydrophobes, le diamètre hydrodynamique moyen ne présente pas de sens physique puisque l'indice de polydispersité est trop élevé. Nous ne pouvons donc pas conclure sur les propriétés morphologiques des particules avec l'approche algorithmique des Cumulants.

Tableau IV.1 : Diamètres moyens des nanoparticules d'or synthétisées déduits des mesures MET et DLS.

Nanoparticules	D <sub>TEM</sub> (nm)	D <sub>z</sub> (nm)	PDI
Au hydrophiles	19 ± 2	29	0.06
Au hydrophobes	12 ± 4	24	0.31

#### IV.2.C. Caractérisation des propriétés optiques par spectroscopie UV-Visible

Afin de caractériser optiquement les nanoparticules d'or préalablement synthétisées, les deux dispersions sont lavées à l'éthanol (entraînant une précipitation des nanoparticules) par centrifugation pour enlever toute trace d'oléylamine ou de citrate de sodium, puis diluées par 1000 avant caractérisation par spectroscopie UV-vis.

En ce qui concerne les nanoparticules d'or hydrophiles, on observe une bande de résonance plasmonique à 520 nm, ce  $\lambda_{\max}$  est typique de nanoparticules individuelles de faible diamètre (non agrégées) (Figure IV.5). Le protocole de synthèse mené par V. Puentes et al.<sup>202</sup> ayant été strictement respecté, il est alors possible de déduire selon cette expérience le nombre de nanoparticules par mL dans la dispersion à partir de la longueur d'onde de la bande d'extinction obtenue par spectroscopie. On trouve alors une concentration dans la dispersion initiale de l'ordre de  $10^{12}$  NP.mL<sup>-1</sup> pour un maximum d'absorption  $\lambda = 520$  nm, une taille de 19 nm et un coefficient d'extinction molaire  $\epsilon = 8,8.10^8$  L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>.

Les nanoparticules initialement hydrophobes présentent une résonance plasmon dipolaire à 526 nm. Il est aussi possible d'estimer grossièrement la concentration en nanoparticules dans la dispersion connaissant le coefficient d'extinction molaire de nanoparticules d'or d'une dizaine de nanomètres recouvertes d'oléylamine qui est  $\epsilon = 8,8.10^7$  L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>.<sup>207</sup> On remonte ensuite à la concentration en or dans la dispersion initiale qui est  $c \approx 1,7.10^{-6}$  mol.L<sup>-1</sup>. Enfin, tenant compte des diverses sources d'incertitude évoquées, nous pouvons déduire une concentration dans la gamme  $10^{10} - 10^{11}$  NP.mL<sup>-1</sup> pour des particules de 12 nm. La concentration en nanoparticules aurait également pu être déduite d'un dosage par ICP pour obtenir une valeur plus précise.

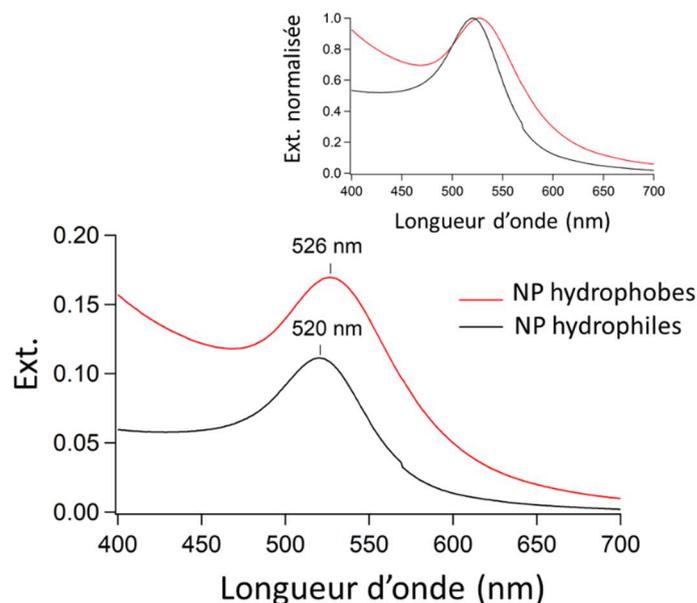


Figure IV.5 : Spectres d'extinction (diffusion + absorption) UV-visible des nanoparticules d'or hydrophiles (dans de l'eau distillée) et hydrophobes (dans  $\text{CHCl}_3$ ) synthétisées. Insert : spectres d'extinction normalisés.

### IV.3. Organisation de nanoparticules plasmoniques

#### IV.3.A. Dépôt de nanoparticules d'or hydrophiles sur la surface d'un réseau

De précédentes études faites par le groupe ont montré l'organisation de nanoparticules hydrophiles de polystyrène d'une centaine de nanomètres après structuration holographique du film azoïque.<sup>208</sup> Ces expériences montrent un alignement des nanoparticules dans les creux des réseaux de surfaces lorsque les particules sont ajoutées après structuration. Nous avons souhaité opérer de la même manière en effectuant un dépôt sur des réseaux de surfaces déjà formés. Le processus inverse consistait à irradier une zone de l'échantillon sur laquelle des nanoparticules ont été déposées au préalable. En effectuant une irradiation de la zone d'intérêt avec une lumière polarisée  $+45^\circ/-45^\circ$  à  $240 \text{ mW.cm}^{-2}$  pendant 15 minutes à la suite d'un dépôt de la suspension colloïdale sur l'échantillon, nous n'avons pas réussi à obtenir une structuration de la matrice azoïque. L'écriture ne s'est pas produite à cause de résidus sur la surface à la suite du séchage de la goutte qui perturbent et inhibent le déplacement des molécules azoïques.

Pour organiser ces nanoparticules hydrophiles, nous avons déposé sur un réseau de surface préformé (polarisation  $+45^\circ/-45^\circ$ ,  $240 \text{ mW.cm}^{-2}$ ,  $t = 15 \text{ min}$ ) une goutte de la suspension colloïdale de nanoparticules d'or hydrophiles à une concentration de  $10^{14} \text{ NP.mL}^{-1}$  similaire à la concentration en nanoparticules magnétiques utilisée jusqu'à présent (on concentre la dispersion initiale par 100) puis l'échantillon a été laissé pendant 45 minutes à température ambiante afin de permettre une décantation des nanoparticules sur les motifs

périodiques. On observe initialement un angle de mouillage élevé du fait d'un dépôt d'une dispersion hydrophile sur une surface azoïque hydrophobe. Une étape de centrifugation à la tournette est ensuite effectuée afin d'enlever l'excédent de nanoparticules avec le liquide non évaporé. Les échantillons sont par la suite analysés par MEB (Figure IV.6). Nous observons une inhomogénéité importante dans le placement des nanoparticules sur l'échantillon. En effet, un phénomène d'agrégation entraînant une concentration très dense en particules est observé dans les creux du réseau de surface. La répartition très inhomogène des nanoparticules d'or à la surface suggère un effet dominant attribué au séchage de la goutte, favorisant la concentration des nanoparticules près des interfaces substrat-liquide-air. En conclusion, cette stratégie ne paraît pas adaptée pour organiser ces nanoparticules hydrophiles dans un réseau de surface. De plus, l'effacement de ces réseaux de surface n'est pas envisageable étant donné le séchage du solvant pendant 1 h, laissant un léger dépôt sur la zone d'intérêt qui perturbe la migration des molécules sous irradiation lumineuse.

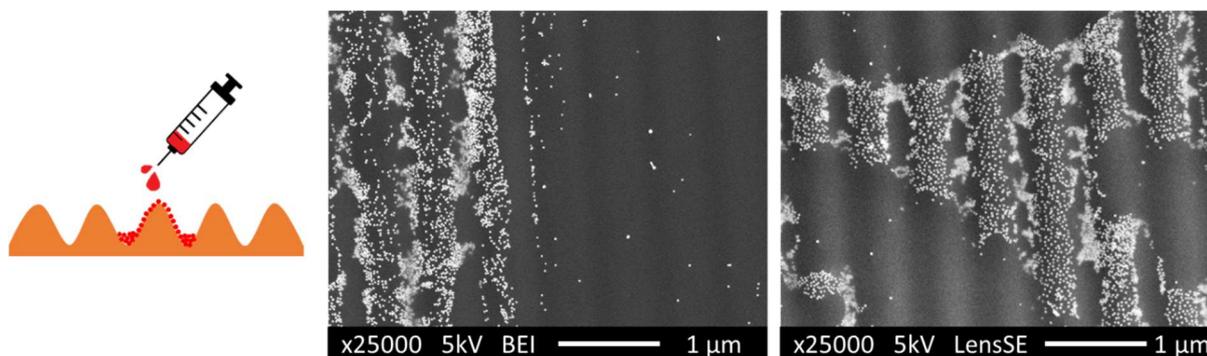


Figure IV.6 : Clichés MEB d'un dépôt sur un réseau de surface déjà formé de nanoparticules d'or hydrophiles pendant 45 min puis ayant subi une étape de centrifugation à la tournette.

### IV.3.B. Incorporation de nanoparticules d'or hydrophobes dans une matrice azoïque

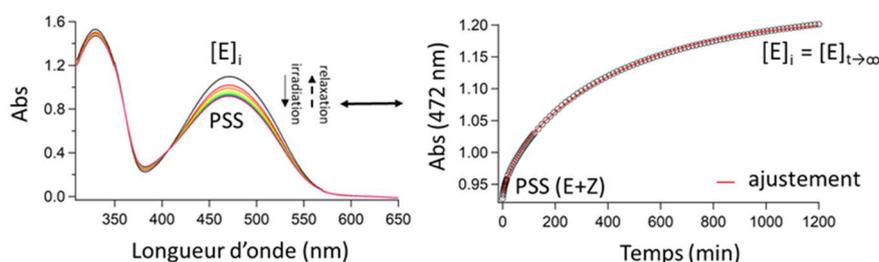
#### IV.3.B.1. Fabrication de films hybrides et investigation des propriétés photochromes

Par la suite, nous avons intégré les nanoparticules d'or hydrophobes à la matrice azoïque **AzoCO<sub>2</sub>Me** (Figure IV.7) afin d'étudier les dynamiques de photoisomérisation et de relaxation par ajout d'une composante plasmonique. Pour cela, la dispersion initiale de nanoparticules d'or hydrophobes est d'abord concentrée par 100. Cette nouvelle dispersion est alors diluée directement dans la solution azoïque à 2 % en masse dans du chloroforme. Nous obtenons un ratio azo : NP Au de  $7,5 \cdot 10^8$  : 1. La concentration en nanoparticules d'or est  $10^4$  fois moins importante que la concentration en nanoparticules d'oxyde de fer utilisée jusqu'à présent. La synthèse de nanoparticules d'or hydrophobes ne nous permet malheureusement pas d'obtenir des concentrations en nanoparticules similaires à celles des dispersions de magnétite étant donné la grande quantité du précurseur onéreux dont nous

aurions besoin. Ces dispersions sont ensuite déposées sous forme de film mince par spin-coating sur un substrat de verre (épaisseur finale du film  $h_{\text{film}} = 400 \text{ nm}$ ). Pour les études par spectroscopie UV-visible, un masque physique est positionné sur une partie de l'échantillon afin de ne sonder que la partie irradiée. Une irradiation est effectuée à l'aide de la lampe Hg-Xe avec un filtre à 488 nm et une puissance de  $7 \text{ mW.cm}^{-2}$ . Les échantillons sont irradiés pendant 60 s en faisant l'acquisition d'un spectre toutes les 5 s d'irradiation.

L'évolution temporelle du spectre d'absorption du film mince montre tout d'abord un comportement similaire à ceux des spectres des films azoïques seuls (Chapitre II) ou comportant des nanoparticules d'oxyde de fer (Chapitre III). Nous n'observons pas de trace de la bande d'extinction plasmonique centrée vers 530 nm, comme attendu du fait de la faible concentration en nanoparticules. Une légère augmentation de la longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption est observée à 472 nm après ajout de nanoparticules d'or à la matrice azoïque contre 469 nm pour le composé azoïque seul. Cet effet bathochrome a déjà été observé pour un échantillon **AzoCO<sub>2</sub>Me** + NP Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Le rendement de photoconversion minimale estimé à 27% pour un film à base d'**AzoCO<sub>2</sub>Me** seul (partie II.3.C du manuscrit) diminue en présence de nanoparticules d'or jusqu'à 16 %. Le comportement de ce type de film nanocomposite est donc similaire à celui d'un film **AzoCO<sub>2</sub>Me** + NP Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Nous pouvons anticiper que la présence de nanoparticules d'or bloque partiellement le phénomène de photoisomérisation comme nous avons pu l'observer avec les nanoparticules de magnétite. Cette diminution du rendement peut provenir d'un transfert d'énergie ou d'un transfert d'électrons compétitifs entre les molécules azoïques et les nanoparticules. Les constantes de vitesse de relaxation ont été déterminées une fois encore à l'aide d'une modélisation par une loi double-exponentielle, permettant l'extraction de la constante de vitesse majoritaire lors de la relaxation. On trouve alors  $k_1 = 3,8 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  avec une proportion de 95 % pour l'échantillon **AzoCO<sub>2</sub>Me** + NP Au à comparer à  $k_1 = 4,7 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  pour le composé azoïque seul sous forme de film mince. On remarque que la relaxation est plus lente en présence de nanoparticules d'or qu'en présence de nanoparticules d'oxyde de fer ( $k_1 = 4,5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ) tout en restant dans le même ordre de grandeur, ces différences ne sont pas significatives.

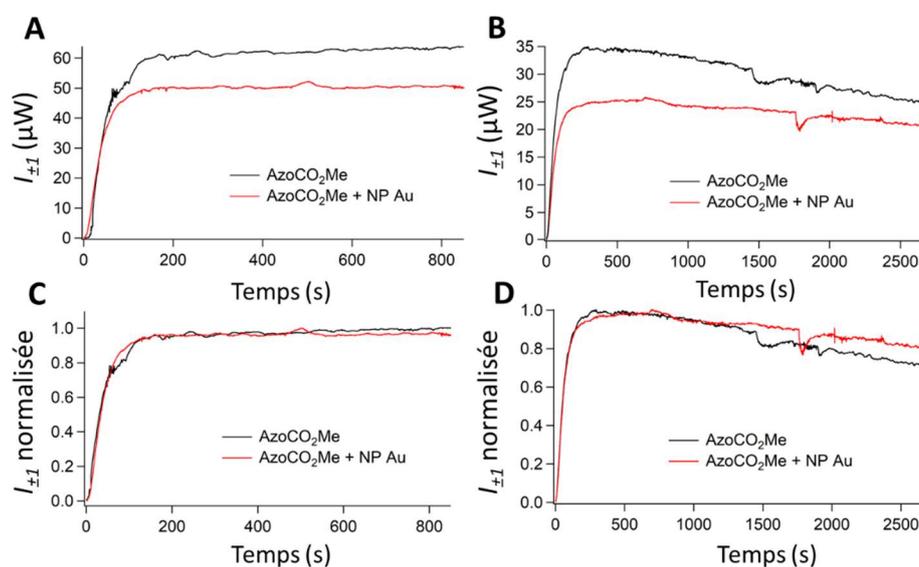


*Figure IV.7 : Évolution temporelle du spectre d'absorption d'un film mince nanocomposite **AzoCO<sub>2</sub>Me** avec nanoparticules d'Or sous une irradiation à 488 nm ( $7 \text{ mW.cm}^{-2}$ ). Irradiation pendant 60 s au total avec une mesure du spectre d'absorption toutes les 5 secondes. La flèche noire caractérise la diminution de l'absorbance du composé jusqu'à l'état photostationnaire. La relaxation thermique suit une loi double exponentielle et est mesurée au niveau du maximum d'absorbance à 472 nm.*

## IV.3.B.2. Photostructuration interférentielle et imagerie MEB

Dans le but de provoquer l'organisation des nanoparticules d'or hydrophobes à l'intérieur d'une matrice azoïque, nous avons soumis le film mince **AzoCO<sub>2</sub>Me** avec nanoparticules d'Or à des irradiations polarisées à  $+45^\circ/-45^\circ$  pendant 15 min et  $+90^\circ/-90^\circ$  pendant 1 h selon le même protocole que celui adopté pour les films azoïques seuls et les films contenant des nanoparticules d'oxyde de fer. L'ajout de nanoparticules d'or dans une matrice azoïque en solution permet une dispersion totale des particules. Ces irradiations ont été faites à une longueur d'onde de 488 nm à une puissance similaire aux précédentes de  $240 \text{ mW.cm}^{-2}$ .

Les variations d'intensité de la lumière du laser He-Ne à 633 nm diffractée lors de la structuration pour des films azoïques seuls et en présence de nanoparticules d'or sont présentées sur la figure IV.8. Nous pouvons observer de manière générale que l'intensité de diffraction est plus importante pour un échantillon sans nanoparticules pour les deux polarisations du faisceau laser. Malgré la présence de bruit provoqué par une instabilité du laser argon ainsi qu'un bruit mécanique de vibration de l'échantillon, la variation de l'intensité lumineuse suit une tendance très similaire pour les deux échantillons et les deux polarisations. Lorsque ces valeurs sont normalisées (Figure IV.8C et D), nous observons une dynamique de migration totalement identique lors de la montée en intensité. Ceci laisse supposer une bonne dispersion des nanoparticules dans la matrice azoïque qui affecte peu la structuration du film azoïque



*Figure IV.8 : Évolution de la lumière diffractée au premier ordre du laser He-Ne après une illumination interférentielle de films minces d'**AzoCO<sub>2</sub>Me** et **AzoCO<sub>2</sub>Me + NP** à 488 nm avec une lumière polarisée A)  $+45^\circ/-45^\circ$ , B) p/p sous une intensité lumineuse de  $240 \text{ mW.cm}^{-2}$  par faisceau. Les figures C et D représentent les intensités des lumières diffractées normalisées pour les polarisations  $+45^\circ/-45^\circ$  et p/p respectivement.*

Les réseaux ainsi formés ont été caractérisés par microscopie électronique à balayage sous une tension du faisceau électronique de 5 kV.

Nous observons sur la figure IV.9A que les réseaux de surfaces sont bel et bien formés avec une polarisation  $+45^\circ/-45^\circ$  mais que la quantité de nanoparticules apparente est faible. Bien que ces nanoparticules semblent absentes des creux du réseau, nous ne pouvons pas conclure à coup sûr à une organisation particulière de ces nanoparticules après structuration de la matrice azoïque. Lorsque l'échantillon est plus creusé (figure IV.9B) grâce à une polarisation  $+90^\circ/-90^\circ$ , nous pouvons observer un contraste électronique important provoqué par la superstructuration entre les pics de composé azoïque – apparaissant sombres du fait de la faible diffusion électronique par la matière organique - et les creux de ces réseaux de surface – apparaissant clairs du fait de la plus forte diffusion par le substrat. En agrandissant un peu plus cette zone (figure IV.9C), les nanoparticules d'or apparaissent nettement à l'interface substrat/film mince dans les zones claires espacées de plusieurs microns. On rappelle que le composé azoïque structuré ne permet de visualiser que les nanoparticules éventuellement présentes en profondeur dans une couche organique d'épaisseur inférieure à  $0,4\ \mu\text{m}$  environ en mode électron rétrodiffusés (simulations de Monte-Carlo présentées dans le chapitre III et numéro atomique élevé de l'or favorable à une forte contribution en mode rétrodiffusé). Comme il n'y a pas trace de nanoparticules dans les zones épaisses, on peut conclure à l'absence de nanoparticules d'or dans la partie supérieure de ces structures. Dès lors, il est raisonnable de proposer que ces nanoparticules soient attirées vers le bas du film, éventuellement jusqu'à la surface du substrat, dès la mise en forme du film, suggérant une contribution importante du poids. Cependant, on ne peut exclure une contribution du déplacement des molécules azoïques sous irradiation en polarisation  $+90^\circ/-90^\circ$ .

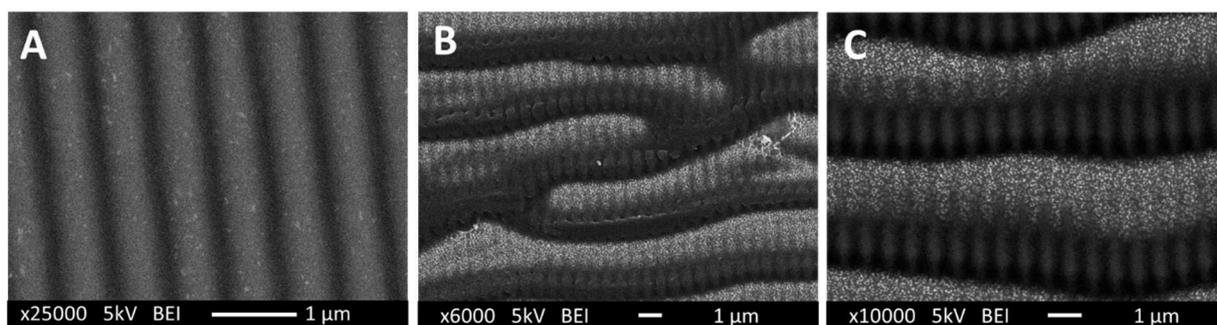


Figure IV.9 : Clichés MEB (électrons rétrodiffusés) de l'effet de la structuration à une longueur d'onde de 488 nm d'un film mince  $\text{AzoCO}_2\text{Me} + \text{NP Au}$  sur l'organisation des nanoparticules d'or : A)  $+45^\circ/-45^\circ$ . B)  $+90^\circ/-90^\circ$ . C) agrandissement effectué à partir du cliché B.

IV.3.B.3. Cartographie chimique par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie

Afin de s'assurer que le contraste entre les sommets et les vallées du réseau de surface est bel et bien provoqué par la présence de nanoparticules d'or proches du substrat, nous avons cartographié cet échantillon par microscopie EDS (Energy-dispersive X-ray Spectroscopy) (Figure IV.10). Cette technique fournit une analyse chimique d'un échantillon dans le microscope électronique à balayage. Une zone spécifique a donc été choisie pour pouvoir visualiser correctement le contraste sur trois périodes du réseau. Nous pouvons alors voir sur cette figure que de l'or est très majoritairement présent dans les creux du réseau de surface. On observe cependant la présence de nanoparticules dans les bosses du réseau de surface, qui sont restées bien dispersées dans la matrice azoïque. La cartographie relative à l'élément carbone est reliée à la matière organique apportée par la matrice azoïque. Un fort contraste est observé au niveau des protubérances. Le contraste moindre entre les sommets et les creux par rapport au contraste obtenu pour le silicium (substrat de silice) s'explique du fait d'un dépôt de film carbone (3 nm) sur l'ensemble de l'échantillon pour limiter l'accumulation de charges. Un dépôt de platine, alternative au carbone, aurait brouillé la cartographie de l'or en raison des contrastes électroniques similaires des deux métaux nobles de numéro atomique très proches. Nous pouvons observer la cartographie du silicium provenant du substrat de verre là où les molécules azoïques ont migré et ne subsistent pas ou peu.

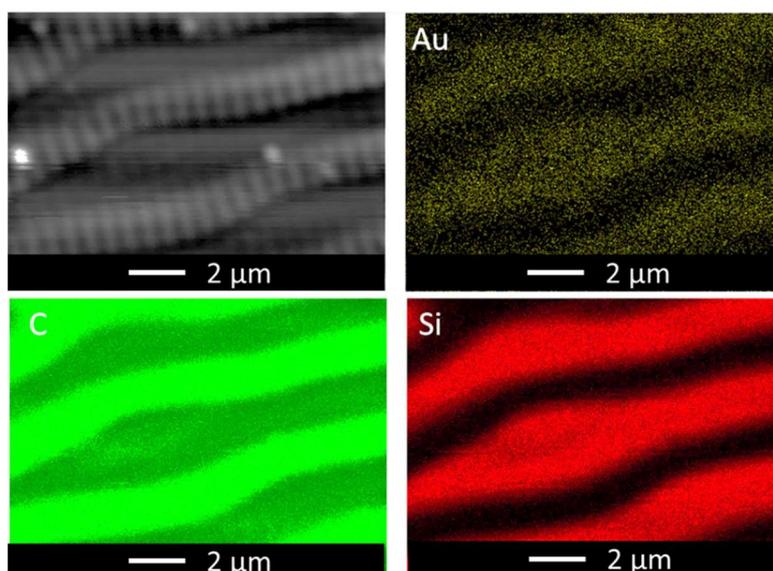


Figure IV.10 : Cliché MEB et analyse élémentaire (C, Au, Si) d'un film mince **AzoCO<sub>2</sub>Me** + NP Au structuré à l'aide d'une polarisation +90°/-90° pendant 1 h par spectroscopie de rayon X à dispersion d'énergie.

Afin de confirmer l'interprétation des contrastes observés, une intégration du signal EDS mesuré sur des zones équivalentes pour un sommet et un creux du réseau de surface est présentée sur la figure IV.11. Nous observons une contribution de l'or située essentiellement

dans les creux du réseau. La taille et la quantité des nanoparticules trop faibles empêchent de collecter un signal EDS fort même à faible tension. Les contributions du silicium, de l'oxygène de l'aluminium et du sodium proviennent du substrat de verre. La nature isolante du substrat provoquant une accumulation de la charge dans le verre provoque une dérive de l'échantillon visible sur l'image en électrons secondaires. Il n'est donc pas possible d'effectuer une acquisition longue pour espérer accroître l'intensité du signal.

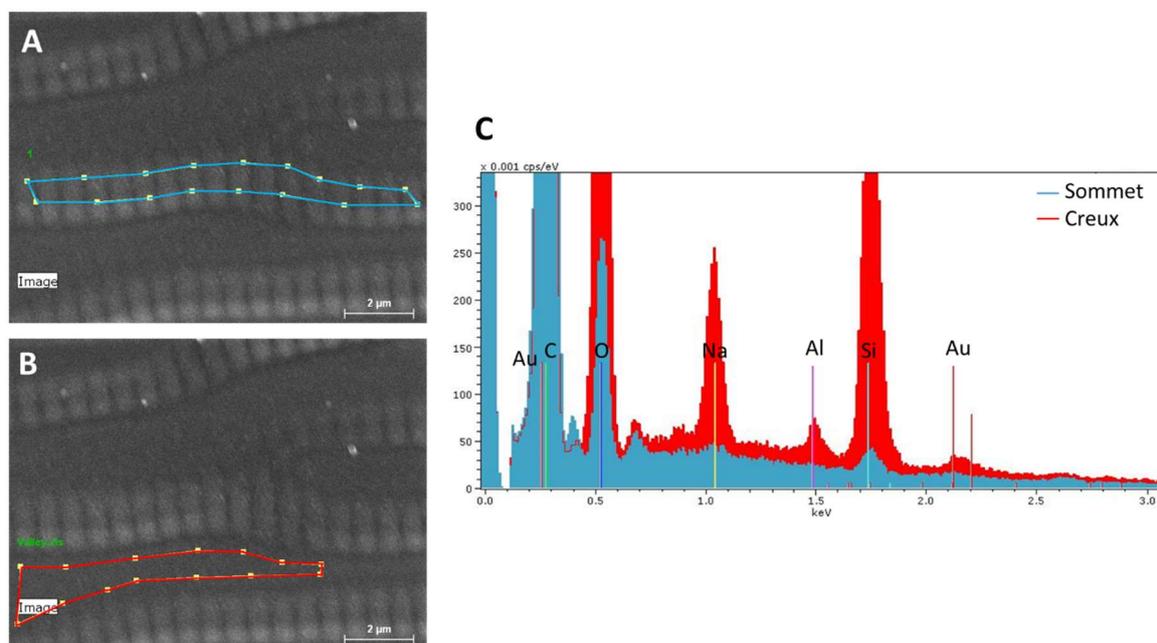


Figure IV.11 : Caractérisation élémentaire d'un film mince **AzoCO<sub>2</sub>Me** + NP Au structuré à l'aide d'une polarisation +90°/-90° pendant 1 h par spectroscopie de rayon X à dispersion d'énergie par intégration des aires correspondant à un sommet ou à un creux du réseau.

#### IV.3.B.4. Mise en évidence d'effet SERS par spectroscopie Raman

Les films minces non structurés ont ensuite été caractérisés par spectroscopie Raman afin de fournir des informations vibrationnelles sur les molécules. Pour ce qui est des films nanocomposites, il s'agit de mettre en évidence une éventuelle interaction entre le composé azoïque et l'or et sa répartition dans le film structuré. Les bandes caractéristiques des molécules azoïques sont situées dans la gamme spectrale 1000-1900  $\text{cm}^{-1}$  (Tableau IV.2). Les vibrations d'élongation des liaisons C=C dans les cycles aromatiques sont localisées à 1495  $\text{cm}^{-1}$  et 1588  $\text{cm}^{-1}$ , tandis que les bandes à 1136  $\text{cm}^{-1}$  et 1107  $\text{cm}^{-1}$  sont attribuées aux déformations des liaisons C-C. Les principales vibrations d'élongation sont liées au couplage des modes d'élongation des liaisons -N=N- et Ph-N à 1395  $\text{cm}^{-1}$ , à celui de la liaison -N=N à 1425  $\text{cm}^{-1}$  et enfin de la liaison -N=N-Ph à 1448  $\text{cm}^{-1}$ .

*Tableau IV.2 : Récapitulatif des principaux modes de vibration par spectroscopie Raman pour le composé AzoCO<sub>2</sub>Me et des nombres d'onde associés. (F) : bande intense, (f) : bande faible.<sup>91</sup>*

Groupes d'atomes concernés	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )
$\nu$ (C=O)	1725 (f)
$\nu_{para}$ (C=C)	1588 (F)
Ph-C=C-C	1495 (F)
-N=N-Ph	1448 (F)
-N=N-	1425 (F)
-N=N- couplé à Ph-N	1395 (f)
N-Ph	1323 (f)
Ph-N=	1294 (f)
$\nu$ (Ph-N-)	1278 (f)
$Deform$ (C-C=C)	1136 (F)
$Deform$ (-C=C-)	1107 (F)

Ces premiers résultats nous sont utiles pour réaliser des cartographies hyperspectrales (un spectre en chaque point) de films nanocomposites avec les nanoparticules d'Or et éventuellement observer des exaltations provoquées par les nanoparticules d'or en fonction de la zone analysée. Lors de ces études, nous nous sommes placés à une longueur d'onde de 633 nm pour éviter une trop forte absorption par le composé azoïque (bande due à la photoisomérisation centrée à 469 nm) tout en espérant bénéficier d'une exaltation du signal électromagnétique par les nanoparticules d'or dont la bande plasmonique est suffisamment large pour s'étendre jusqu'à 633 nm. En effet, de premiers essais ont été effectués avec une longueur d'onde excitatrice à 514 nm, donc très proche du maximum de l'extinction pour nos nanoparticules d'or. Mais une altération immédiate du film mince a été observée, signe que le composé azoïque absorbe, entraînant un déplacement des molécules dans la direction du champ électrique appliqué. Pour l'acquisition du spectre du film mince azoïque seul, les conditions optimales ont été identifiées pour un objectif x100 (taille du spot laser  $\approx 4 \mu\text{m}^2$ ), avec une puissance du laser de 0,05 mW (correspondant à 1 % de la puissance totale), un temps d'acquisition de 1 s et 10 accumulations afin d'obtenir un rapport signal/bruit suffisant. Ce temps d'acquisition élevé est toutefois un facteur limitant pour des cartographies comportant un grand nombre de points de mesure car la durée totale pour réaliser une cartographie serait trop grande, impliquant une légère dérive de l'échantillon et donc une perte de résolution.

Nous mesurons alors les spectres comportant des bandes relatives aux vibrations caractéristiques du composé azoïque étudié (Figure IV.12). Pour l'échantillon comportant des nanoparticules d'or, nous obtenons une intensité globale du signal 2 fois plus élevée que sans nanoparticule ainsi qu'un fond de fluorescence différent alors que la puissance du laser a été

divisée par 2 (0,5% soit 0,025 mW) pour l'obtention du spectre du film nanocomposite. Cette augmentation de l'intensité globale peut être attribuée à l'épaisseur environ deux fois plus grande pour le film nanocomposite que pour le film azoïque. Nous pouvons alors déduire que la présence de nanoparticules d'or bien dispersées dans la matrice tend à faire varier le signal Raman des vibrations attribuées au composé azoïque par la présence d'interaction entre les nanoparticules et les molécules sans pour autant l'exalter. Cela tend plutôt à augmenter le fond de luminescence.

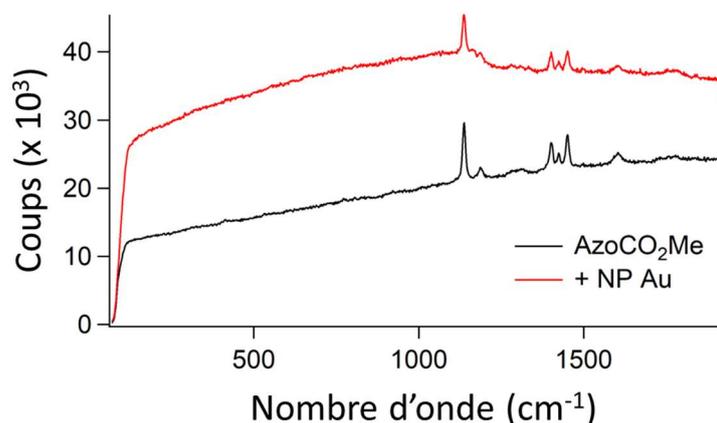


Figure IV.12 : Spectres Raman vibrationnels des films minces **AzoCO<sub>2</sub>Me** (1% du laser) et **AzoCO<sub>2</sub>Me + NP Au** (0,5% du laser) sur substrat de verre (objectif x100, 1 s d'acquisition et 10 accumulations).

Afin de repérer un éventuel effet d'exaltation des nanoparticules d'or sur le signal Raman des entités azoïques, nous avons tracé une cartographie du film nanocomposite après une irradiation polarisée à +90°/-90° pour obtenir des superstructures révélant des nanoparticules d'or dans les creux du réseau de surface. Pour cela, nous avons enregistré les spectres sur une zone de 20 μm x 2 μm avec un incrément de 0,5 μm selon la direction x présentée sur la figure IV.13.

Comme la profondeur analysée en mode confocal est supérieure à l'épaisseur du film ( $\approx 400$  nm), toute l'épaisseur de l'échantillon de matière est donc sondée. Une première cartographie spectrale A correspondant à l'intervalle de nombres d'onde [500-700]  $\text{cm}^{-1}$  est enregistrée sur une zone recouvrant plusieurs vallées et crêtes, comme repérée sur l'image optique de la figure IV.13. On remarque que la variation de l'intensité du signal au niveau des protubérances présente des variations périodiques similaires à celles enregistrées par AFM, confirmant que la zone explorée a bien été structurée par photoisomérisation. Lorsque l'on se place cette fois-ci dans la zone B, c'est-à-dire dans l'intervalle [1340-1525]  $\text{cm}^{-1}$  sur le flanc des protubérances, on observe un profil avec des variations périodiques plus larges que précédemment. Les signaux Raman intégrés sont plus intenses qu'attendu et on observe un rapport d'intensité entre les bandes différant de celui des bandes appartenant à la première zone. Par ailleurs, on peut estimer que les creux à cette résolution ont beaucoup moins de matière comme nous avons pu le voir dans le chapitre II. En effet, la matière est creusée et il

ne reste dans les creux qu'environ 50 nm de composé azoïque après structuration contre 1  $\mu\text{m}$  au niveau des sommets. Par conséquent, nous pouvons avancer d'une part que la présence de nanoparticules d'or dans les creux du réseau de surface conduit à une amplification de la résonance Raman.

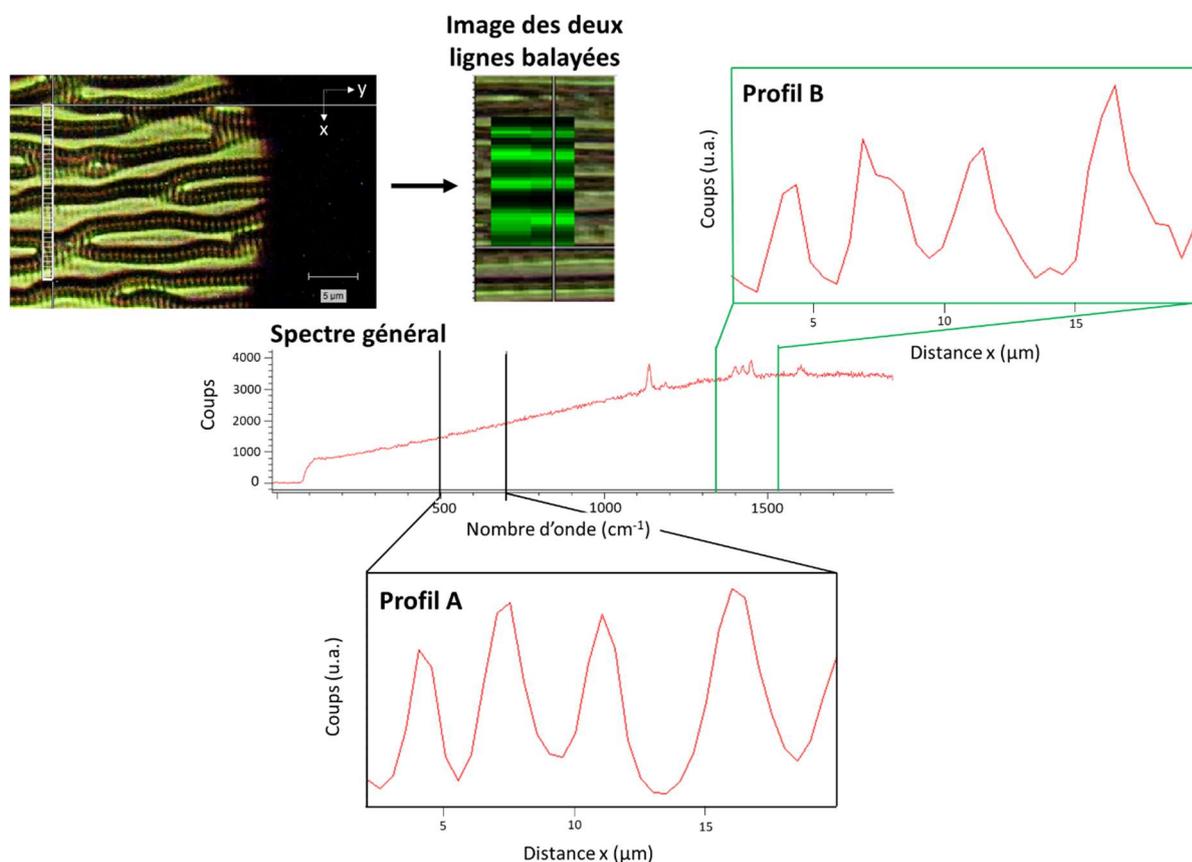


Figure IV.13 : Image par microscopie optique (x100) du film nanocomposite **AzoCO<sub>2</sub>Me + NP Au** structuré à l'aide d'une lumière polarisée +90°/-90° (La zone utilisée pour la cartographie est repérée par le cadre blanc) et cartographie de diffusion Raman de ce film (l'intensité Raman collectée sur toute la gamme spectrale est proportionnelle à l'intensité de couleur verte). Les profils d'intensités des zones spectrales [500-700]  $\text{cm}^{-1}$  et [1340-1525]  $\text{cm}^{-1}$  sont notés respectivement profil A et B

Enfin, après plusieurs spectres enregistrés aux sommets et dans les creux du réseau, nous nous sommes aperçus d'une différence marquante dans les rapports d'intensités des trois bandes situées dans la zone [1340-1525]  $\text{cm}^{-1}$ . La figure IV.14 montre l'allure de ces spectres selon l'endroit où est faite la mesure avec un spectre typique des sommets en rose et des creux en rouge. Un spectre source servant à la résolution des courbes à l'aide d'une statistique de Bayes (approche statistique pour laquelle la probabilité exprime un degré de confiance par rapport à des résultats antérieurs) est également présenté en bleu. Ces différences entre les spectres nous amènent à penser que des configurations différentes des molécules azoïques sont présentes lorsque l'on se situe dans les creux ou au niveau des sommets (à savoir forme E et Z) et que c'est en effet la configuration Z qui provoque cette exaltation du signal dans les creux. De premiers essais ont déjà été effectués pour mettre en

évidence des changement d'orientation des molécules, consistant à enregistrer un spectre avant et après une irradiation lumineuse à l'aide d'une lampe équipée d'un filtre à 488 nm pour noter d'éventuelles variations des rapports d'intensité provoquée par l'isomérisation des molécules. Les variations de signal seraient infimes car l'isomère Z apparaîtrait beaucoup plus faible en intensité, notamment à cause de la perte de polarisabilité de cet isomère lors du changement de géométrie qui entraîne finalement une perte de diffusion Raman.<sup>209</sup> Ces premiers essais ne se sont cependant pas révélés concluants à cause d'un problème d'organisation des nanoparticules d'or dans le réseau de surface (présence d'amas au sein des structures, la quantité de nanoparticules dans les creux est donc beaucoup moins importante).

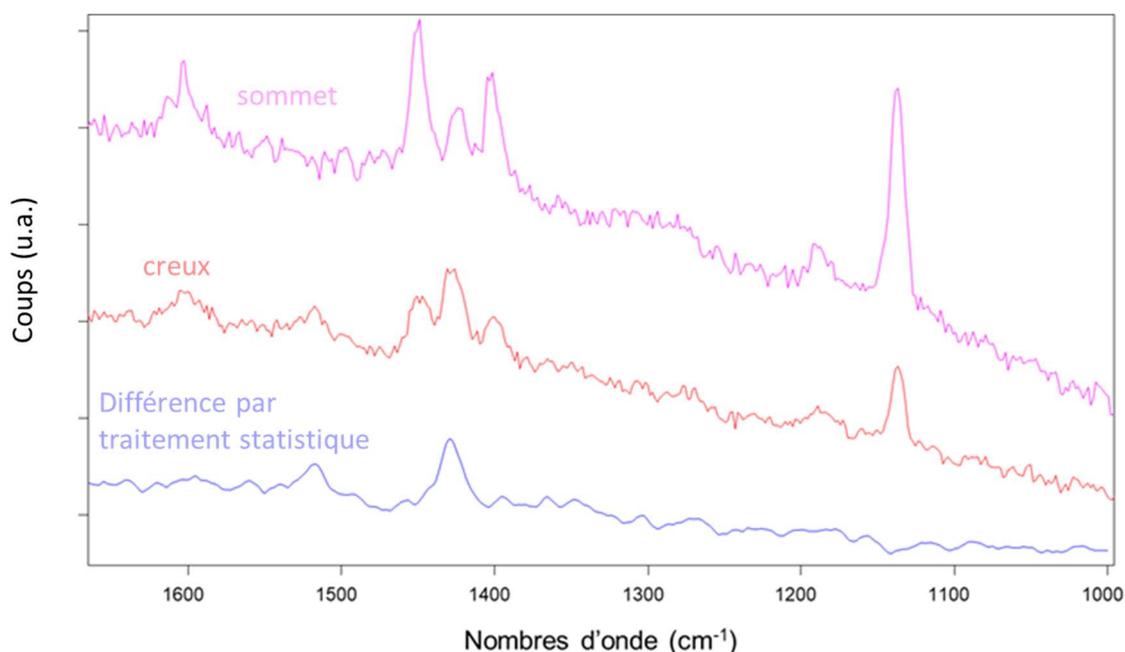


Figure IV.14 : Spectres de diffusion Raman du composé azoïque **AzoCO<sub>2</sub>Me** obtenus dans les creux (rouge) et les sommets (rose) d'un réseau de surface issu d'un film **AzoCO<sub>2</sub>Me** + Au NP structuré à l'aide d'une lumière polarisée à +90°/-90°. Le spectre en bleu est le spectre utilisé pour la séparation des spectres selon une statistique de Bayes.

## IV.4. Fabrication de système bi-composantes

### IV.4.A. Investigation des propriétés de photoisomérisation

Afin d'étudier les dynamiques de photoisomérisation et de relaxation par ajout d'une composante plasmonique à un mélange **AzoCO<sub>2</sub>Me** + NP Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, nous avons intégré les nanoparticules d'or hydrophobes au mélange étudié au cours du Chapitre III. Des films nanocomposites ont été préparés par dépôt de cette solution contenant les deux types de nanoparticules par spin-coating. Pour cela, la dispersion de nanoparticules d'or hydrophobes est tout d'abord concentrée puis diluée directement dans la solution préalablement effectuée

**AzoCO<sub>2</sub>Me** à 2% en masse et une concentration de NP Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> à 0,05 mol.L<sup>-1</sup>. La concentration en nanoparticules d'or vaut alors environ 1,4.10<sup>-5</sup> mol.L<sup>-1</sup>.

Les propriétés photochromes de ce film mince (500 nm d'épaisseur environ) ont été étudiées par spectroscopie d'absorption UV-visible suivant le même protocole d'irradiation utilisé précédemment pour caractériser la photoisomérisation puis la dynamique de relaxation dans l'état photostationnaire. Lorsque les deux types de nanoparticules sont présentes dans le film mince, le rendement de photoconversion minimal passe de 16 % en présence d'un seul type de nanoparticules (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ou Au) à 18 %. Ce faible gain de 2 % n'est pas vraiment significatif, même s'il peut provenir d'un effet lié à la présence des nanoparticules d'or. On peut signaler que pour un rayonnement à 488 nm, l'or absorbe par des transitions électroniques inter-bandes et dissipe cette énergie essentiellement sous forme de chaleur. Un échauffement au voisinage des nanoparticules d'or est donc attendu. On peut envisager qu'un échauffement modéré favorise la photoisomérisation en réduisant les interactions intermoléculaires alors qu'une « forte » agitation thermique désorienterait les molécules azoïques, ce qui serait délétère pour la photoisomérisation. En ce qui concerne la relaxation de l'état photostationnaire (proportion maximale d'isomères Z) vers l'état relaxé (configuration des isomères E), on trouve une constante de vitesse  $k_1 = 4,1 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  avec une contribution de 92 % pour l'échantillon bi-composante contre  $k_1 = 3,8 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  pour l'échantillon **AzoCO<sub>2</sub>Me** + NP Au ( $k_1 = 4,7 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  pour le composé azoïque seul), cette variation est là-encore trop faible pour être significative. Il semble donc que cette concentration en nanoparticules n'affecte pas macroscopiquement le processus de photoisomérisation.

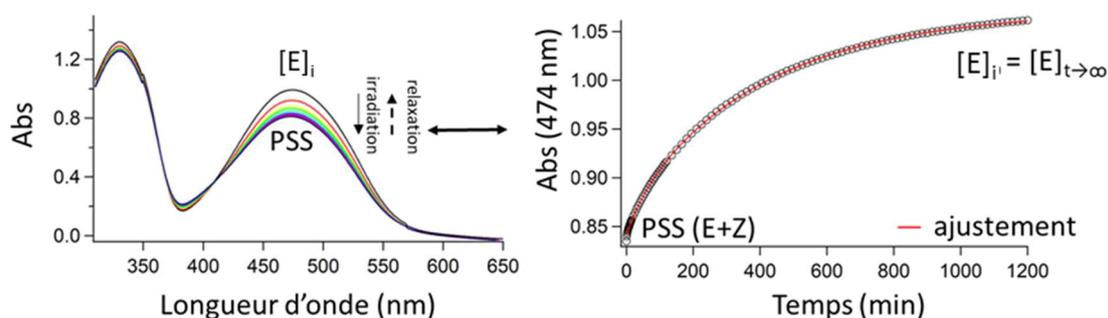


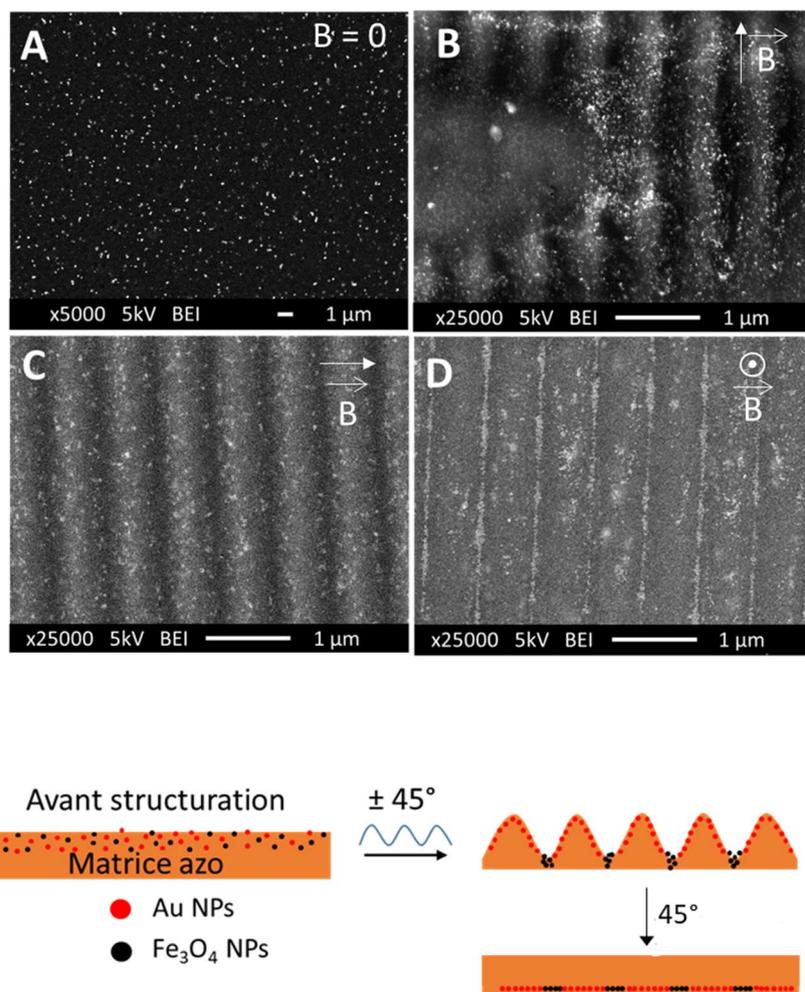
Figure IV.15 : Evolution temporelle du spectre d'absorption d'un film mince hybrides **AzoCO<sub>2</sub>Me** + NP Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> + NP Au sous une irradiation à 488 nm (7 mW.cm<sup>-2</sup>) pendant 60 s au total avec une mesure du spectre d'absorption toutes les 5 secondes. Les flèches noires caractérisent la diminution de l'absorbance du composé jusqu'à l'état photostationnaire. Variation temporelle de l'intensité de l'absorption au maximum d'absorbance à  $\lambda = 474 \text{ nm}$  mesurée après arrêt de l'irradiation laser. Ajustement avec une loi double exponentielle.

#### IV.4.B. Organisation de nanoparticules dans un système complexe

Nous avons vu dans le chapitre précédent qu'il était possible d'organiser des nanoparticules d'oxyde de fer à l'intérieur d'une matrice azoïque grâce au positionnement d'un aimant permanent. Pour des nanoparticules d'or hydrophobes, une forte densité dans les creux des réseaux de surface après structuration du film azoïque a été mise en évidence sans pouvoir préciser si les nanoparticules d'or sont également au contact du substrat sous les réseaux azoïques.

Nous avons alors voulu créer des systèmes pour lesquels les nanoparticules d'oxyde de fer seraient organisées de manière périodique pour une irradiation sous une lumière polarisée et voir si cela impacte l'organisation des nanoparticules d'or

Pour cette expérience, le film nanocomposite bi-constituants est tout d'abord irradié par une lumière polarisée  $+90^\circ/-90^\circ$  à 488 nm en présence d'un aimant au-dessus de l'échantillon (configuration 2). D'après la caractérisation au MEB, nous pouvons remarquer sur la figure IV.16B que des nanoparticules sont présentes surtout au sein des motifs micrométriques. Pour ce qui est de la polarisation  $+45^\circ/-45^\circ$ , l'aimant est placé à côté de l'échantillon pour déplacer les nanoparticules magnétiques dans la même direction que le déplacement des molécules azoïques lors de la structuration. Nous n'arrivons pas à distinguer les lignes de nanoparticules situées dans les vallées du réseau comme c'est le cas pour les nanoparticules magnétiques présentées dans la partie 4.D du Chapitre III. Cependant, des lignes de nanoparticules apparaissent après effacement du réseau de surface (Figure IV.16D). On aperçoit également des nanoparticules légèrement plus contrastées situées entre ces lignes magnétiques. Une cartographie élémentaire n'apporterait hélas pas d'information sur la composition étant donné la faible quantité de nanoparticules d'or dans la matrice azoïque.



*Figure IV.16.* Clichés MEB de l'effet de la structuration à une longueur d'onde de 488 nm d'un film mince **AzoCO<sub>2</sub>Me** + NP Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> + NP Au sur l'organisation des nanoparticules : A) dispersion avant structuration. B) Structuration avec une lumière polarisée +90°/-90° et un aimant placé au-dessus de l'échantillon (position 2). C) Structuration avec une lumière polarisée +45°/-45° et un aimant placé à côté de l'échantillon (position 1). D) Effacement du réseau de surface avec une irradiation à un seul faisceau polarisé à 45° et un aimant placé derrière l'échantillon (position 3). E) Schéma du principe de l'expérience menée (cas C puis D).

#### IV.4.C. Caractérisation par spectroscopie Raman

Afin de faire apparaître les bandes caractéristiques des oxydes de fer en spectroscopie Raman, nous avons d'abord analysé l'échantillon à base de composé azoïque et de nanoparticules d'oxyde de fer. La caractérisation a été effectuée dans les mêmes conditions expérimentales que pour les autres échantillons (0,5 % de la puissance du laser, soit 0,025 mW, objectif x100, 1 s d'acquisition et 10 accumulations). Le spectre de diffusion Raman de ce film nanocomposite ne présente que peu de changements en comparaison de celui pour le film composite **AzoCO<sub>2</sub>Me** avec les nanoparticules d'or, quelle que soit la zone irradiée (sommet ou creux). Ainsi, on retrouve les 7 bandes Raman attribuées au composé azo entre 1100 et 1600 cm<sup>-1</sup>. En revanche, les bandes à 300 cm<sup>-1</sup>, 380 cm<sup>-1</sup>, 484 cm<sup>-1</sup> et 662 cm<sup>-1</sup>

attribuées à la magnétite n'apparaissent pas pour ce film. D'autre part, l'échantillon bi-constituants fait ressortir les pics caractéristiques des oxydes de fer à  $130\text{ cm}^{-1}$ ,  $270\text{ cm}^{-1}$  et  $413\text{ cm}^{-1}$  correspondant à de la maghémite  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ou de l'hématite  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , laissant penser que les nanoparticules se sont oxydées en surface avec le temps, à la suite de l'irradiation lumineuse ou encore qu'il y a une coexistence de phases dans les nanoparticules dès l'étape de synthèse.<sup>210</sup>

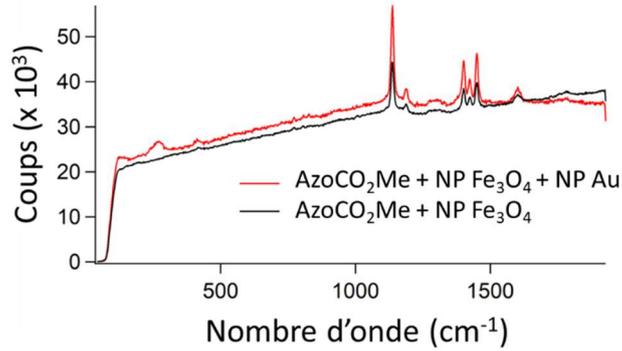


Figure IV.17 : Spectres Raman vibrationnels des films minces **AzoCO<sub>2</sub>Me** + NP Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et **AzoCO<sub>2</sub>Me** + NP Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> + NP Au sur substrat de verre (0,5 % du laser, objectif x100, 1 s d'acquisition et 10 accumulations).

## IV.5. Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons réalisé la synthèse de deux types de nanoparticules d'or selon deux procédés de fabrication impliquant à chaque fois la réduction d'un précurseur d'or. Ainsi, des particules hydrophiles stabilisées par du citrate et dispersables dans l'eau ainsi que des nanoparticules hydrophobes stabilisées par de l'oléylamine et dispersables dans des solvants organiques ont été obtenues.

Leur morphologie sphérique et leurs tailles ont été déterminées par microscopie électronique à transmission et diffusion dynamique de la lumière

L'organisation de nanoparticules hydrophiles a été abordée : un dépôt à partir d'une dispersion colloïdale a été effectué sur un film mince azoïque structuré à l'aide d'une lumière polarisée  $+45^\circ/-45^\circ$ . Nous avons alors observé un effet de séchage de la goutte sur les réseaux de surface d'un film azoïque. Notre intérêt s'est principalement porté sur l'organisation des particules d'or intégrées à la matrice azoïque dans les films nanocomposites de la même manière que pour des nanoparticules magnétiques.

Nous avons pu observer par MEB une organisation particulière des nanoparticules d'or hydrophobes après structuration par une lumière polarisée  $+90^\circ/-90^\circ$  qui semblent s'accumuler préférentiellement à la base des superstructures. Il n'est cependant pas possible d'écarter leur présence sous les superstructures. Des études hyperspectrales par microscopie Raman ont montré une exaltation des modes vibrationnels caractéristiques du composé azoïque servant de matrice. Nous avons également pu observer la réponse des nanoparticules magnétiques grâce à cette exaltation du signal.

Les dernières études concernant la mise en évidence de la présence d'une autre configuration des molécules par photoisomérisation sous une lampe à 488 nm n'ont pas été concluantes mais pourront tout de même être approfondies pour déterminer l'origine exacte de cette différence dans les rapports d'intensité des pics dans la région  $1400-1500\text{ cm}^{-1}$ .

Ces premiers résultats ont permis de cerner quelques directions d'investigation pour réaliser une organisation des nanoparticules d'or par photostructuration d'un film composite à matrice azoïque.





# CHAPITRE V

Partie Expérimentale

<b>V.1. Instrumentation .....</b>	<b>164</b>
V.1.A. Structural analyses.....	164
V.1.B. Nanoparticle analyses.....	165
V.1.C. Surface analysis.....	167
<b>V.2. Synthesis of organic compounds .....</b>	<b>168</b>
<b>V.3. Synthesis of nanoparticles .....</b>	<b>177</b>
V.3.A. Synthesis of magnetite nanoparticles by thermal decomposition.....	177
V.3.B. Synthesis of gold nanoparticles by thermal decomposition.....	178
V.3.C. Synthesis of mag@Azo nanoparticles.....	178
<b>V.4. Formation of thin films and structuration.....</b>	<b>179</b>
V.4.A. Preparation of thin films.....	179
V.4.B. Holography setup.....	179

## V.1. Instrumentation

### V.1.A. Structural analyses

#### **Nuclear Magnetic Resonance (NMR) spectroscopy:**

5 mg of product were dissolved in 1.5 mL of suitable deuterated solvent.  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR analyses were carried out on two Bruker spectrometers:

- 300 MHz equipped with a US 7.05 T magnet and a BBFO ATMA probe
- 700 MHz equipped with a 16.4 T Ascend magnet and a QCI  $^1\text{H}/^{19}\text{F}-^{13}\text{C}/^{15}\text{N}$  ATMA inverse cryoprobe.

#### **Mass spectrometry:**

All measurements were performed using two spectrometers:

- A high-resolution UPLC-MS2 spectrometer (Waters) using positive ESI<sup>+</sup> electrospray ionization and ESI-Q-TOF (XEVO G2-XS QTOF) detector.
- A LC-MS low resolution (Waters) using ESI<sup>+</sup> ionization and a PDA 2996 detector.

#### **InfraRed Fourier Transform spectroscopy (IRTF):**

The compounds were analyzed as powders using a FTIR spectrometer (Bruker Tensor 27) equipped with an ATR module over the 4000 and 400  $\text{cm}^{-1}$  spectral range and operating in the reflection mode.

#### **UV-vis spectroscopy:**

The measurements were carried on a CARY 5E UV-VIS-NIR spectrophotometer (Agilent) endowed with a spectral range capability from 175 nm to 3300 nm. Two types of measurements were performed:

- solutions, prepared with spectroscopic grade solvents, were analyzed in 1 cm quartz cuvettes.
- thin films spun-cast on glass or ITO substrates were fixed in the spectrometer with a suitable holder.

Irradiation of the photochromic compounds was performed using a Hg-Xe lamp (Hamamatsu -LC8) equipped with a BrightLine<sup>®</sup> bandpass filter at 488 nm (Semrock, FWHM = 25 nm) and a quartz optical fiber.

#### **Raman spectroscopy:**

Raman spectroscopy was performed using a Renishaw InVia reflex Raman microscope. Deposits on non-fluorescent Esco glass were observed at wavelengths of 488 nm, 514 nm, and 633 nm under 0.5% (0,025 mW) and 1 % (0,05 mW) maximum laser intensity irradiation with a x100 objective.

### **X-Ray Diffraction (XRD):**

Powders and thin films were investigated using a Bruker D8 A25 "Da Vinci" diffractometer equipped with a copper anode tube and a silicon detector allowing an energy resolution without the X-ray fluorescence of samples containing iron whatever the acquisition geometry (Bragg-Brentano, parallel beam...).

### **Differential Scanning Calorimetry (DSC):**

Glass transition temperatures were measured by differential scanning calorimetry (DSC) using a TA Q2000 apparatus, involving a 10 °C.min<sup>-1</sup> or 1 °C.min<sup>-1</sup> thermal gradient under a nitrogen flow of 50 mL.min<sup>-1</sup>. Powdered samples in aluminum DSC capsules were brought to a liquid state on a Kofler bench and then cooled to form glassy films.

#### V.1.B. Nanoparticle analyses

### **Dynamic Light Scattering (DLS):**

Diluted nanoparticle dispersions were characterized by a Cordouan VascoKin™ size analyzer in the back-scattering mode (170° reflection) and equipped with a 638 nm laser diode and an avalanche photodiode (APD) for detection. For each sample, measurements were performed at room temperature for 60 seconds. The mean hydrodynamic diameter and size distribution of the nanoparticles were obtained by modeling each correlogram with the Cumulants algorithm.

One measurement was performed on a Zetasizer Malvern NanoZS granulometer equipped with a He-Ne laser at 633 nm operating in the back-scattering mode at 175°.

### **Transmission Electron Microscopy (TEM):**

Nanoparticle dispersions were first diluted 100 times. A 10 µL aliquot was then deposited on a copper grid (300 mesh) covered with a HOLEY carbon film. The grids were left at room temperature overnight until complete evaporation of the solvent. Afterwards, the samples were alternatively observed with three electron microscopes:

- Nant'Themis (S/TEM Themis Z G3 from Thermo Fisher Scientific) equipped with a Schottky X-FEG gun, aligned at voltages of 300 kV, 200 kV and 80 kV.
  - H-9000 NAR (Hitachi) with an acceleration voltage of 300 kV and a double-tilt ( $\pm 15^\circ$ ) object holder.
- MO-Jeol 1230 with a voltage of 80 kV

### **Preparation of hybrid dispersions:**

A 2 wt% solution of AzOCO<sub>2</sub>Me was prepared by dissolving 20.4 mg of azo compound in chloroform (680  $\mu$ L). 1 mL of the magnetic dispersion at a concentration of 63 mmol.L<sup>-1</sup> was evaporated and redispersed in CHCl<sub>3</sub> (125  $\mu$ L). 68  $\mu$ L of this concentrated dispersion was added to the azo solution and sonicated for 10 min.

For the preparation of the hybrid dispersion containing gold nanoparticles, 10 mL of the as-synthesized gold dispersion were evaporated and redispersed in 100  $\mu$ L of chloroform. 68  $\mu$ L of the concentrated dispersion was added directly to the 2wt% azo solution. For the preparation of bi-component dispersion, 75  $\mu$ L of the gold dispersion was added to the dispersion containing already magnetite nanoparticles (748  $\mu$ L) to obtain a dilution by a factor 12.

### **SQUID magnetometry:**

Dispersion of magnetic nanoparticles was priorly diluted 100 times, then a cotton plug was soaked with the dispersion (200  $\mu$ L) and let dry. The cotton was placed in a plastic capsule, inserted in the center of a plastic straw, before positioning the ensemble in the magnetometer.

For measuring the magnetic properties of the thin films before and after structuration by polarized light, 8  $\mu$ L of the hybrid solution composed of azo molecules and magnetic nanoparticles were deposited on 2x2 mm<sup>2</sup> glass substrates and left at room temperature until complete evaporation of the solvent. The samples were wrapped in a plastic thin film to avoid loss of material upon detachment and then inserted into a plastic straw.

The measurements were performed on two magnetometers:

- Quantum Design XL7 equipped with a helium recondenser (CRYOMECH HeRL10) over the temperature range from 2 K to 400 K;.
- Quantum Design MPMSXL7 over the same temperature range.

### **Quantification of iron amount in magnetic nanoparticle dispersions:**

The first titration method was performed by resorting to UV-vis spectroscopy.<sup>211</sup> A precise amount of the nanoparticle dispersion (40  $\mu$ L) was weighed, and the solvent allowed to evaporate overnight. of Concentrated HCl (500  $\mu$ L) was added to dissolve the nanoparticles. The solution was left overnight and then diluted tenfold with Millipore water. An aliquot of the iron solution (4 mL), and solutions prepared in Millipore water of 1,10-phenanthroline (5 mL, 5.5 mmol.L<sup>-1</sup>), hydroxylamine hydrochloride (500  $\mu$ L, 0.3 mol.L<sup>-1</sup>), and sodium acetate (4 mL, 1.2 mol.L<sup>-1</sup>) were added in a 20 mL graduated flask that was further completed with Millipore water. In parallel, calibration solutions were prepared from a 1000 ppm standard iron solution (Sodipro, France) that was further diluted according to the same protocol as for iron oxide nanoparticles to provide solutions with a final concentration of 20, 40, 60, 80, and 100 ppm.

The second titration method was based on Inductively Coupled Plasma- Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES). As for the dispersion of hydrophobic iron oxide nanoparticles to be quantified, all solution volumes were weighted with a precision balance. First, a given volume of the magnetite nanoparticle dispersion was withdrawn and the solvent allowed to evaporate. The remaining solid was weighing again and dissolved overnight with concentrated hydrochloric acid of analytical quality (~ 0.5 mL). The solution was completed with Millipore water (~ 4.5 mL). If necessary, intermediate solutions with appropriate iron concentrations to match the calibration range were prepared using a stock solution of concentrated HCl solution that was diluted by about ten times. The latter also served to prepare the calibration solutions with a final concentration of 1, 2, 5, 10, 20, 30, 50 and 50 ppm from a 1000 ppm standard iron solution (Sodipro, France).

### V.1.C. Surface analysis

#### **Profilometry:**

After scratching the thin film with removing the organic layer with ethanol using a fine cotton swab, the thickness of the spun-cast sample was measured using a KLA P7 mechanical profilometer (diamond stylus radius tip of 2  $\mu\text{m}$ , 0,5 mg applied load ).

#### **Scanning Electron Microscopy (SEM):**

SEM images of the samples deposited on ITO conductive substrates (30  $\Omega$  resistance, Solems, France) were recorded using a JEOL JSM 7600 F electron microscope. To improve the contrast and avoid charging phenomena under the electron beam, PELCO<sup>®</sup> conductive silver lacquer was added to contact the sample surface to the conductive SEM pad on which the ITO substrate was placed. Each sample was additionally metallized with a 3 nm-thin layer of platinum before measurement. Chemical analysis mapping was performed on a JEOL JSM 5800LV microscope equipped with a Silicon Drift Detector SAMx energy dispersive spectrometer.

#### **Atomic Force Microscopy (AFM):**

Atomic force microscopy measurements were performed using a JPK NanoWizard<sup>®4</sup> AFM combined with a NIKON TI2-U inverted microscope. The tips used were purchased from Nanoworld Pointprobe<sup>®</sup> NCHR for the tapping mode with a radius of curvature lower than 8 nm. The retained cantilevers had dimensions of 125 ( $\pm$  5)  $\mu\text{m}$  x 30 ( $\pm$  5)  $\mu\text{m}$  x 4 ( $\pm$  0.5)  $\mu\text{m}$ , and a spring constant of about 42  $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$  with a resonant frequency between 250 and 390 kHz.

The nanomechanical measurements were performed using a Bruker BioScope Catalyst AFM positioned above an inverted optical microscope (Zeiss Axiovert 200M). The AFM was operated in the PeakForce QNM mode. The AFM scan speed was set to 0.125 Hz with a scan area of 20  $\mu\text{m}$  x 20  $\mu\text{m}$  and a resolution of 512 pixels x 512 pixels. Nanoworld Pointprobe<sup>®</sup>

NCLR tips with a resonant frequency of 190 kHz, a spring constant of 30 N.m<sup>-1</sup>, and a radius of curvature of 8 nm were used for the measurements. The sensitivity of the system was measured by performing a force vs distance curve on a rigid material. The PeakForce frequency was set to 0.5 and 1 kHz. The Young's modulus and bond strength were obtained from the shrinkage curve by applying the Derjaguin-Muller-Toporov (DMT) model.

### **Optical Microscopy :**

Wide-field observations of thin films were performed using a Nikon Eclipse TI optical microscope for transmission studies with a 60x apo plane objective (NA = 1.4) and a white illumination source.

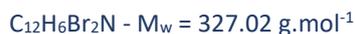
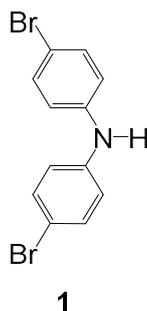
### **Thermal Imaging :**

IR thermal imaging was performed using the photothermal camera FLIR XC7500 InSb with a 50 mm objective (30 μm spatial resolution, 20 mK thermal resolution, 3 ms sampling time).

## V.2. Synthesis of organic compounds

All reagents and solvents were obtained from Merck – Sigma-Aldrich or Acros Organics – Fisher Scientific suppliers.

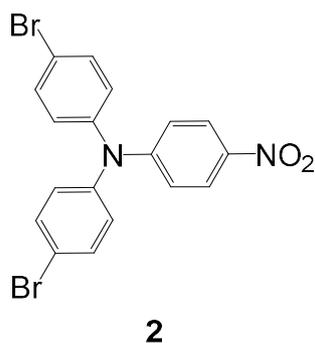
### **Bis(4-bromophenyl)amine (1) :**



A solution of diphenylamine (5.0 g, 29.6 mmol, 1.0 eq.) in dimethylformamide (DMF) (25 mL) was cooled to 0 °C. A solution of N-bromosuccinimide (10.54 g, 59.2 mmol, 2.0 eq.) in DMF (40 mL) was added dropwise. The reaction mixture was then allowed to stir for 6 h at 0°C., before being precipitated of distilled water (~400 mL). A white-greyish precipitate was formed. The mixture was left to stir overnight at room temperature and the solid filtered off, washed with distilled water, and dried under vacuum.

**White powder, weight: 9.4 g, yield: 98 %.**  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 7.37 (d,  $^3J(\text{H-H}) = 9.0$  Hz, 4H), 6.94 (d,  $^3J(\text{H-H}) = 9.0$  Hz, 4H).  $^{13}\text{C}$  NMR (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 141.8, 132.4, 119.6, 113.5. LRMS (ESI<sup>+</sup>): m/z calculated  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{Br}_2\text{N} = 324.9$ ,  $[\text{M}]^+$  measured: 324.8.

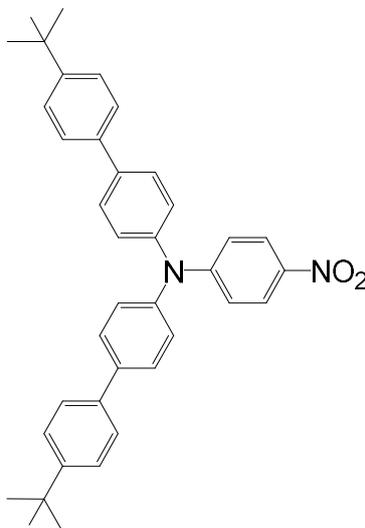
**Bis(4-bromophenyl)-4-nitrophenylamine (2) :**



A solution of bis(4-bromophenyl)amine (**1**) (5.02 g, 15.3 mmol, 1.0 eq.), 1-fluoro-4-nitrobenzene (6.00 g, 42.4 mmol, 2.8 eq.), and sodium carbonate (3.15 g, 22.8 mmol, 1.5 eq.) in DMSO (30 mL) was heated to reflux at 140 °C for 6 h. Subsequently, the mixture was left at room temperature for 18 h. The precipitate was isolated on sinter and then dissolved in dichloromethane ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Water was added for extraction to allow the remaining DMSO to go into the aqueous phase. The compound was washed three times with distilled water. The compound was dried under vacuum.

**Orange powder, weight: 4.5 g, yield: 66 %.**  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm : 8.08 (d,  $^3J(\text{H-H}) = 9.0$  Hz, 2H) ; 7.50 (d,  $^3J(\text{H-H}) = 9.0$  Hz, 4H) ; 7.04 (d,  $^3J(\text{H-H}) = 9.0$  Hz, 4H) ; 6.97 (d,  $^3J(\text{H-H}) = 9.0$  Hz, 2H).  $^{13}\text{C}$  NMR (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm : 152.7 ; 144.6 ; 141.2 ; 133.3 ; 127.8 ; 125.6 ; 119.4 ; 119.0. LRMS (ESI<sup>+</sup>) : m/z calculated  $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_2 = 445.9$ ,  $[\text{M}]^+$  measured: 445.7.

**Bis(4'-tert-butylbiphenyl-4-yl)-4-nitrophenylamine (3)<sup>118</sup> :**



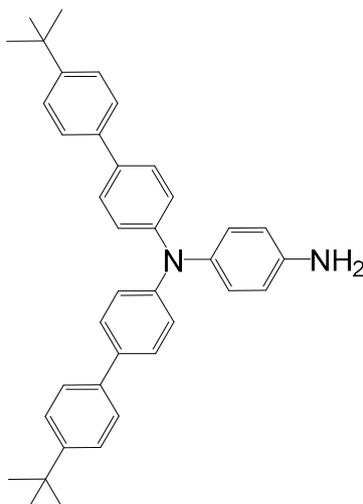
**3**

$C_{38}H_{38}N_2O_2$  -  $M_w = 554.73 \text{ g.mol}^{-1}$

A solution of bis(4-bromophenyl)-4-nitrophenylamine (**2**) (3.00 g, 6.74 mmol, 1.0 eq.) in THF (40 mL) was inserted into a Schlenk under vacuum. Tetrakis-(triphenylphosphine) palladium (0) catalyst (0.27 mg, 0.23 mmol, 0.03 eq.) was added to the reaction mixture. Two solutions of 4-tert-butylphenylboronic acid (2.62 g, 14.0 mmol, 2.2 eq.) in MeOH (10 mL) of as well as a solution of sodium carbonate (3.44 mg, 44.0 mmol, 6.57 eq.) in distilled water (10 mL) were added to the mixture and then vacuum-argon cycles were performed. The mixture was heated to 80 °C for 3 days under argon. The catalyst was removed by hot filtration on Celite®. The organic phase was extracted once with water, then twice with a saturated solution of sodium hydrogen carbonate, and finally twice with a saturated solution of NaCl. The compound was purified on silica gel column (petroleum ether/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (8:2)). The product was precipitated in methanol and dried under vacuum.

**Orange powder, weight: 3.40 g, yield: 92 %.** <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ ppm : 8.10 (d, <sup>3</sup>J(H-H) = 9.0 Hz, 2H) ; 7.60 (d, <sup>3</sup>J(H-H) = 9.0 Hz, 4H) ; 7.54 (d, <sup>3</sup>J(H-H) = 9.0 Hz, 4H) ; 7.48 (d, <sup>3</sup>J(H-H) = 9.0 Hz, 4H) ; 7.27 (d, <sup>3</sup>J(H-H) = 9.0 Hz, 4H) ; 7.05 (d, <sup>3</sup>J(H-H) = 9.0 Hz, 2H) ; 1.37 (s, 18H). <sup>13</sup>C NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ ppm: 153.5 ; 150.7 ; 144.7 ; 140.5 ; 138.6 ; 137.3 ; 130.1 ; 128.5 ; 126.7 ; 126.0 ; 125.6 ; 118.8 ; 34.7 ; 31.5. LRMS (ESI<sup>+</sup>): m/z calculated C<sub>38</sub>H<sub>38</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 554.3, [M]<sup>+</sup> measured: 554.3.

**Bis(4'-tert-butylbiphenyl-4-yl)phenyl-4-diamine (4)<sup>118</sup> :**



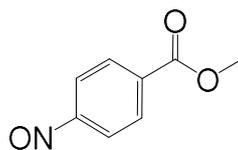
**4**

$C_{38}H_{40}N_2$  -  $M_w = 524.75 \text{ g.mol}^{-1}$

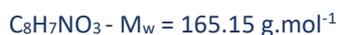
A solution of bis(4'-tert-butylbiphenyl-4-yl)-4-nitrophenylamine (**3**) (1.32 g, 2.38 mmol, 1.0 eq.) in EtOH (100 mL) was placed under diazote and heated to reflux. Once the temperature of 80 °C was reached, palladium-on-carbon Pd/C catalyst (0.20 g, 1.88 mmol, 0.8 eq.) was added. A solution of hydrazine diluted in absolute ethanol (10 mL) was added dropwise using an addition funnel. The reaction medium is left for 3 h under stirring at 80 °C. The catalyst was removed by hot filtration on Celite®. 80 % of the filtrate was evaporated and water was added, resulting in precipitation of the desired compound. The product was filtered through a sinter, washed with distilled water and dried.

**White powder, weight: 1.13 g, yield: 91 %.** <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO) δ ppm : 7.53 (d, <sup>3</sup>J(H-H) = 9.0 Hz, 4H) ; 7.52 (d, <sup>3</sup>J(H-H) = 9.0 Hz, 4H) ; 7.43 (d, <sup>3</sup>J(H-H) = 9.0 Hz, 4H) ; 7.01 (d, <sup>3</sup>J(H-H) = 9.0 Hz, 4H) ; 6.88 (d, <sup>3</sup>J(H-H) = 9.0 Hz, 2H) ; 6.61 (d, <sup>3</sup>J(H-H) = 9.0 Hz, 2H) ; 5.14 (s, 2H), 1.30 (s, 18H). <sup>13</sup>C NMR (75.5 MHz, DMSO) δ ppm: 149.1 ; 146.9 ; 146.6 ; 137.0 ; 134.8 ; 132.8 ; 128.3 ; 127.1 ; 125.7 ; 125.6 ; 121.7 ; 115.1 ; 34.2 ; 31.1. LRMS (ESI<sup>+</sup>): m/z calculated  $C_{38}H_{40}N_2 = 524.3$ , [M]<sup>+</sup> measured: 524.3.

**Methyl-4-nitrosobenzoate (5)<sup>212</sup> :**



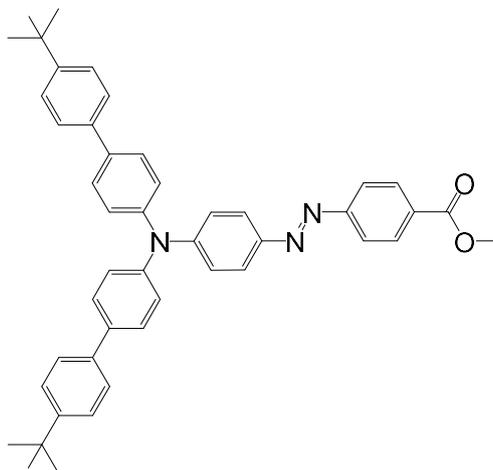
**5**



A solution of methyl-4-aminobenzoate (1.18 g, 7.81 mmol, 1 eq) in  $CH_2Cl_2$  (50 mL) was stirred at room temperature. A solution of potassium hydrogen sulfate (Oxone<sup>®</sup>) (10.4 g, 68.0 mmol, 8.70 eq) in distilled water (100 mL) was added. The reaction medium is stirred for 4 h at room temperature. The organic phase is extracted three times with chloridric acid solution (1 M) and then three times with saturated sodium bicarbonate solution. The final product is then dried.

**Yellow powder, weight: 1.21 g, yield: 94 %.**  $^1H$  NMR (300 MHz, DMSO)  $\delta$  ppm: 8.29 (d,  $^3J(H-H) = 9.0$  Hz, 2H) ; 8.06 (d,  $^3J(H-H) = 9.0$  Hz, 2H) ; 3.92 (s, 3H).  $^{13}C$  RMN (75.5 MHz, DMSO)  $\delta$  ppm: 165.3 ; 164.9 ; 135.3 ; 131.2 ; 120.8 ; 53.0. LRMS (ESI<sup>+</sup>): m/z calculated  $C_8H_7NO_3 = 165.0$ ,  $[M]^+$  measured: 164.9.

**AzoCO<sub>2</sub>Me (6)<sup>213</sup> :**



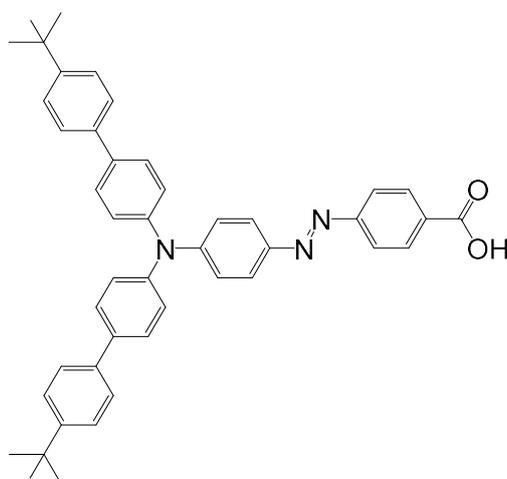
**6**



A solution of Bis(4'-tert-butylbiphenyl-4-yl)phenyl-1,4-diamine (**4**) (1.00 g, 1.91 mmol, 1.0 eq.) in glacial acetic acid (50 mL) was stirred at room temperature. The compound methyl-4-aminobenzoate (0.30 g, 1.84 mmol, 1.0 eq.) was added to the solution. The reaction medium was left for two days under stirring at room temperature. The precipitate was isolated on sinter, washed with acetonitrile and dried under vacuum.

**Brown powder, weight: 1.08 g, yield: 88 %.**  $^1\text{H}$  NMR (300 Hz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm : 8.17 (d,  $^3J(\text{H-H}) = 9.0$  Hz, 2H) ; 7.91 ((d,  $^3J(\text{H-H}) = 9.0$  Hz, 2H) ; 7.88 (d,  $^3J(\text{H-H}) = 9.0$  Hz, 2H) ; 7.57 (d,  $^3J(\text{H-H}) = 9.0$  Hz, 4H) ; 7.55 (d,  $^3J(\text{H-H}) = 9.0$  Hz, 4H) ; 7.48 ((d,  $^3J(\text{H-H}) = 9.0$  Hz, 4H) ; 7.27 (d,  $^3J(\text{H-H}) = 9.0$  Hz, 2H) ; 7.22 (d,  $^3J(\text{H-H}) = 9.0$  Hz, 2H) ; 3.97 (s, 3H) ; 1.37 (s, 18H).  $^{13}\text{C}$  NMR (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 166.8 ; 155.7 ; 151.3 ; 150.4 ; 147.3 ; 145.7 ; 137.6 ; 137.3 ; 131.1 ; 130.7 ; 128.2 ; 126.6 ; 126.0 ; 125.0 ; 122.4 ; 121.6 ; 53.6 ; 52.4 ; 34.7 ; 31.5. HRMS (ESI<sup>+</sup>): m/z calculated  $\text{C}_{46}\text{H}_{45}\text{N}_3\text{O}_2 = 671.3512$ ,  $[\text{M}]^+$  measured: 671.3521.

**AzoCO<sub>2</sub>H (7)<sup>213</sup> :**

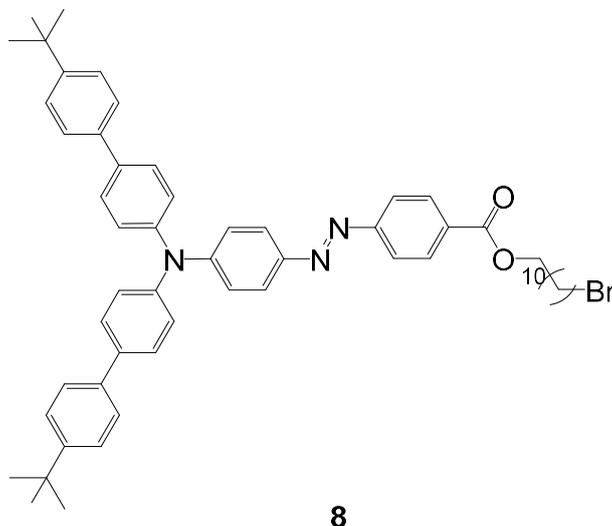


**7**

$\text{C}_{45}\text{H}_{43}\text{N}_3\text{O}_2$  -  $M_w = 657.86 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

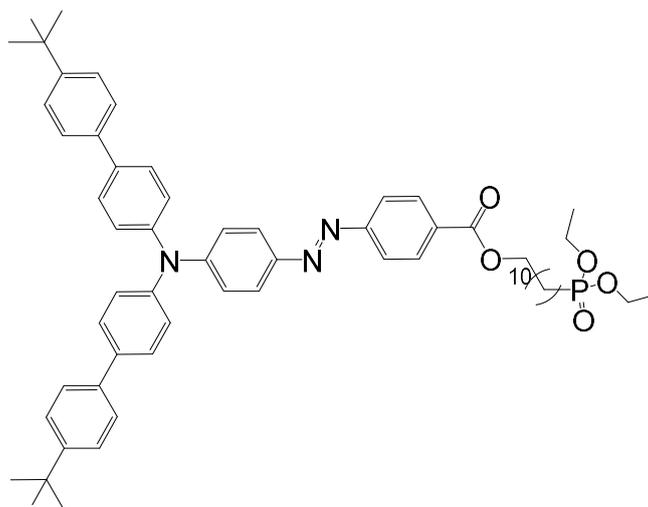
A solution of AzoCO<sub>2</sub>Me (6) (1.08 g, 1.61 mmol, 1.0 eq.) in THF (80 mL) of was stirred at room temperature. A 3 M solution of potassium hydroxyde (KOH) was added and the mixture was refluxed under stirring for 18 h. The mixture was cooled and a solution of HCl (1 M) was added dropwise. The precipitate formed was isolated on sinter, washed with distilled water and dried.

**Brown powder, weight: 0,96 g, yield: 91 %.**  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 8.17 (d,  $^3J(\text{H-H}) = 9.0$  Hz, 2H) ; 7.95 (d,  $^3J(\text{H-H}) = 9.0$  Hz, 2H) ; 7.90 (d,  $^3J(\text{H-H}) = 9.0$  Hz, 2H) ; 7.58 (d,  $^3J(\text{H-H}) = 9.0$  Hz, 4H) ; 7.56 (d,  $^3J(\text{H-H}) = 9.0$  Hz, 4H) ; 7.48 (d,  $^3J(\text{H-H}) = 9.0$  Hz, 4H) ; 7.28 (d,  $^3J(\text{H-H}) = 9.0$  Hz, 2H) ; 7.22 (d,  $^3J(\text{H-H}) = 9.0$  Hz, 2H) ; 1.37 (s, 18H).  $^{13}\text{C}$  RMN (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm : 170.8 ; 156.3 ; 151.4 ; 150.4 ; 147.3 ; 145.6 ; 137.6 ; 137.3 ; 131.4 ; 130.0 ; 128.2 ; 126.6 ; 126.0 ; 125.9 ; 125.1 ; 122.5 ; 121.6 ; 34.7 ; 31.5. HRMS (ESI<sup>+</sup>): m/z calculated  $\text{C}_{45}\text{H}_{43}\text{N}_3\text{O}_2 = 657.3355$ ,  $[\text{M}]^+$  measured : 657.3350.

**AzoC<sub>11</sub>Br (8)**<sup>214</sup> :

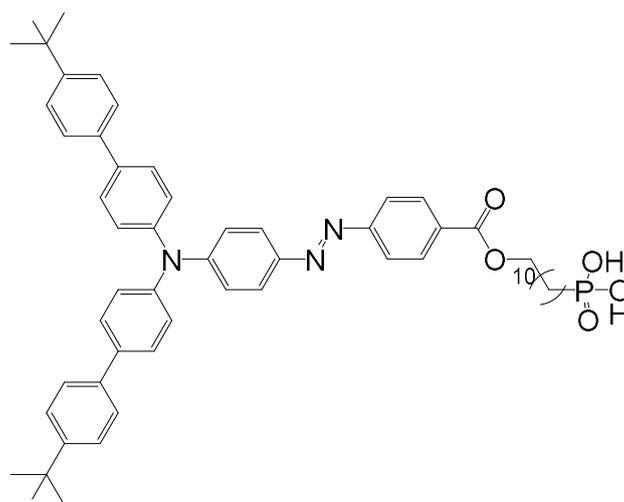
A solution of AzoCO<sub>2</sub>H (**7**) (0.96 g, 1.46 mmol, 1.0 eq), 4-(dimethylamino)pyridinium 4-toluenesulfonate (DPTS) (0.29 g, 1.00 mmol, 0.7 eq), and 11-bromo-1-undecanol (0.50 g, 2.00 mmol, 1.3 eq) in dichloromethane (100 mL) was stirred under argon and cooled down to 0 °C. A solution of diisopropylcarbodiimide (DIPC) (0.38 g, 3.00 mmol, 2.0 eq.) in dichloromethane (10 mL) was added dropwise. The reaction mixture was brought to room temperature and stirred for two days under inert atmosphere. The resulting compound was purified by silice gel chromatography (petroleum ether/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (6:4)). The final product was dried under vacuum.

**Red powder, weight: 1.00 g, yield: 79 %.** <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ ppm : 8.17 (d, <sup>3</sup>J(H-H) = 9.0 Hz, 2H) ; 7.93 (d, <sup>3</sup>J(H-H) = 9.0 Hz, 2H) ; 7.90 (d, <sup>3</sup>J(H-H) = 9.3 Hz, 2H) ; 7.58 (d, <sup>3</sup>J(H-H) = 4.8 Hz, 4H) ; 7.55 (d, <sup>3</sup>J(H-H) = 4.8 Hz, 4H) ; 7.50 (d, <sup>3</sup>J(H-H) = 9.0 Hz, 4H) ; 7.28 (d, <sup>3</sup>J(H-H) = 9.0 Hz, 4H) ; 7.21 (d, <sup>3</sup>J(H-H) = 9.0 Hz, 2H) ; 4.36 (t, <sup>3</sup>J(H-H) = 6.6 Hz, 2H) ; 3.42 (t, <sup>3</sup>J(H-H) = 6.6 Hz, 2H) ; 1.85 (tt, <sup>3</sup>J(H-H) = 7.5 Hz, 2H) ; 1.81 (tt, <sup>3</sup>J(H-H) = 7.5 Hz, 2H) ; 1.49 (m, 2H) ; 1.43 (m, 4H) ; 1.38 (s, 18H) ; 1.27 (m, 8H). <sup>13</sup>C NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ ppm : 166.4 ; 155.6 ; 151.2 ; 150.2 ; 145.5 ; 137.4 ; 137.1 ; 131.9 ; 130.5 ; 128.1 ; 126.5 ; 125.8 ; 124.9 ; 122.2 ; 121.4 ; 65.3 ; 34.5 ; 34.1 ; 32.8 ; 31.4 ; 29.5 ; 29.3 ; 28.7 ; 28.2 ; 26.0. HRMS (ESI<sup>+</sup>): m/z calculated C<sub>56</sub>H<sub>64</sub>BrN<sub>3</sub>O<sub>2</sub> = 890.4260, [M]<sup>+</sup> measured : 890.4249.

**AzoC<sub>11</sub>PO(OEt)<sub>2</sub> (9) :****9**C<sub>60</sub>H<sub>74</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub>P - M<sub>w</sub> = 948.24 g.mol<sup>-1</sup>

AzoC<sub>11</sub>Br (**8**) (0.40 g, 0.45 mmol, 1eq.) was placed in a Schlenk and dried under vacuum ramp with stirring to remove all traces of moisture. Triethylphosphite (5.35 mL, 26.0 mmol, 58 eq) was added under argon. The reaction mixture was heated to 150 °C using a sand bath for 48 h under argon. Triethylphosphite was evaporated and the compound was purified by sillice gel chromatography (100% ethyl acetate). The compound was then precipitated in methanol and dried.

**Red powder, weight: 0.4 g, yield: 94 %.** <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ ppm : 8.18 (d, <sup>3</sup>J(H-H) = 9.0 Hz, 2H) ; 7.95 (d, <sup>3</sup>J(H-H) = 9.0 Hz, 2H) ; 7.93 (d, <sup>3</sup>J(H-H) = 9.3 Hz, 2H) ; 7.60 (d, <sup>3</sup>J(H-H) = 4.8 Hz, 4H) ; 7.57 (d, <sup>3</sup>J(H-H) = 4.8 Hz, 4H) ; 7.51 (d, <sup>3</sup>J(H-H) = 9.0 Hz, 4H) ; 7.28 (d, <sup>3</sup>J(H-H) = 9.0 Hz, 4H) ; 7.21 (d, <sup>3</sup>J(H-H) = 9.0 Hz, 2H) ; 4.36 (t, <sup>3</sup>J(H-H) = 6.6 Hz, 2H) ; 4.12 (m, 4H) ; 1.81 (tt, <sup>3</sup>J(H-H) = 7.5 Hz, 2H) ; 1.74 (tt, <sup>3</sup>J(H-H) = 7.5 Hz, 2H) ; 1.60 (m, 2H) ; 1.43 (m, 4H) ; 1.39 (s, 18H) ; 1.34 (t, <sup>3</sup>J(H-H) = 6.6 Hz, 6H) ; 1.30 (m, 8H). <sup>13</sup>C NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ ppm: 166.3 ; 155.5 ; 151.1 ; 150.2 ; 145.5 ; 137.4 ; 137.1 ; 131.3 ; 130.5 ; 128.1 ; 126.5 ; 125.8 ; 124.8 ; 122.3 ; 121.4 ; 65.3 ; 62.2 ; 39.5 ; 34.5 ; 34.1 ; 32.8 ; 31.4 ; 29.5 ; 29.3 ; 28.7 ; 28.2 ; 26.0 ; 16.5. HRMS (ESI<sup>+</sup>): m/z calculated C<sub>56</sub>H<sub>64</sub>BrN<sub>3</sub>O<sub>2</sub> = 947.5366, [M]<sup>+</sup> measured : 947.5367.

**AzoC<sub>11</sub>PO(OH)<sub>2</sub> (10) :****10**C<sub>56</sub>H<sub>66</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub>P - M<sub>w</sub> = 892.13 g.mol<sup>-1</sup>

A solution of AzoC<sub>11</sub>PO(OEt)<sub>2</sub> (**9**) (0.20 g, 0.21 mmol, 1 eq.) in anhydrous dichloromethane (5 mL) was stirred at room temperature. Trimethylsilyl bromide (TMSBr) (1.13 g, 7.40 mmol, 35 eq) was added. The solution was left to stir overnight at room temperature. After evaporation of the TMSBr under vacuum, methanol was added (10 mL). A second evaporation was performed to precipitate the compound in acetonitrile. The final precipitate was isolated and dried under vacuum

**Blue powder, weight: 0.18 g, yield: 96 %.** : <sup>1</sup>H NMR (700 MHz, DMSO) δ ppm : 8.14 (d, <sup>3</sup>J(H-H) = 9.0 Hz, 2H) ; 7.93 (d, <sup>3</sup>J(H-H) = 9.0 Hz, 2H) ; 7.90 (d, <sup>3</sup>J(H-H) = 9.0 Hz, 2H) ; 7.71 (d, <sup>3</sup>J(H-H) = 6.0 Hz, 4H) ; 7.62 (d, <sup>3</sup>J(H-H) = 9.0 Hz, 4H) ; 7.49 (d, <sup>3</sup>J(H-H) = 9.0 Hz, 4H) ; 7.30 (d, <sup>3</sup>J(H-H) = 9.0 Hz, 4H) ; 7.13 (d, <sup>3</sup>J(H-H) = 9.0 Hz, 2H) ; 5.30 (s, 2H) ; 4.28 (t, <sup>3</sup>J(H-H) = 4.5 Hz, 2H) ; 1.78 (m, 2H) ; 1.74 (d, <sup>3</sup>J(H-H) = 7.0 Hz, 2H) ; 1.44 (m, 2H) ; 1.33 (s, 18H) ; 1.25 (m, 14H). <sup>13</sup>C NMR (75.5 MHz, DMSO) δ ppm: 166.4 ; 155.1 ; 150.9 ; 150.2 ; 145.1 ; 136.7 ; 135.2 ; 132.3 ; 130.6 ; 128.1 ; 126.5 ; 126.1 ; 125.1 ; 122.4 ; 120.5 ; 102.7 ; 65.1 ; 39.6 ; 34.5 ; 31.4 ; 31.2 ; 30.2 ; 29.1 ; 28.7 ; 28.2 ; 22.8. HRMS (ESI<sup>+</sup>): m/z calculated C<sub>56</sub>H<sub>66</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub>P = 891.4662, [M]<sup>+</sup> measured: 890.4662.

## V.3. Synthesis of nanoparticles

### V.3.A. Synthesis of magnetite nanoparticles by thermal decomposition

The nanoparticles prepared at the University of Mons (Belgium) were synthesized using a method called "hot injection".

To obtain the nanoparticles with a desired size of approximately 14 nm<sup>215</sup>, a solution of oleic acid (31.2 mmol, 9.84 mL), oleylamine (11.9 mmol, 3.94 mL) and octadecene (7.00 mmol, 2.22 mL) was heated at 300 °C under magnetic stirring in a three-necked round bottom flask and under inert atmosphere. In parallel, a solution of tris(acetylacetonato)iron(III) Fe(acac)<sub>3</sub> complex (2 mmol, 0.71 g), dibenzyl ether (32 mmol, 6.10 mL) and octadecene (12 mmol, 3.91 mL) was prepared and rapidly injected to the first solution while hot. Once the temperature of the reaction mixture again reached 300 °C, the solution was allowed to stir for 30 min. Cooling in a cold-water bath was performed right after and the formed nanoparticles were precipitated in acetone and withdrawn by magnetic decantation. The nanoparticles were finally dispersed in THF, centrifuged to remove undissolved materials (10,000 rpm, 10 min) and stored at 4 °C.

To obtain approximative 13 nm-large nanoparticles<sup>216</sup>, a solution composed of Fe(acac)<sub>3</sub> (2 mmol, 1.06 g), oleic acid (15 mmol, 5.76 mL), oleylamine (17 mmol, 5.92 mL), dibenzyl ether (59 mmol, 9.16 mL) and octadecene (30 mL, 9.16 mL) was heated at 70 °C to form homogenous solution. The solution was pumped using a High-Performance Liquid Chromatography (HPLC) pump through a 1 m polytetrafluoroethylene (PTFE) tube reactor immersed in the heating device at 250 °C under a 50 psi pressure for 15 seconds. The resulting black dispersion was collected in a beaker at the pump outlet. The nanoparticles were precipitated in acetone, withdrawn by magnetic decantation, dispersed in THF and centrifuged (10,000 rpm, 10 min). The nanoparticles were finally stored at 4 °C.

Magnetic magnetite nanoparticles of 23 ± 2 nm were synthesized by mixing oxyhydroxide iron(III) FeO(OH) powder (2.00 mmol, 0.18 g) with docosan (5.00 g) and oleic acid (9.00 mmol, 2.84 mL). The solution was deoxygenated by three vacuum-nitrogen cycles and heated to 120 °C for 1 h under nitrogen to remove any moisture. The solution was further heated to 340 °C and then stirred for 1 h under this temperature to allow thermal decomposition of the iron precursor. The dispersion was then allowed to cool to room temperature. The resulting solid was treated with a mixture of ethanol (50 mL) and diethyl ether (50 mL) to precipitate the magnetite nanoparticles while dissolving docosan in excess. After removal of the supernatant, the precipitation/washing step was repeated three times, and the nanoparticles were eventually solubilized in THF (2 mL). Steric exclusion chromatography using 40-80 mm styrene divinylbenzene beads, priorly swollen in THF overnight, (Bio-Beads S-X1 Resin, Bio-rad, France) was performed using THF as the eluant to remove docosan in excess and free oleic acid. The nanoparticle dispersion was diluted THF (25 mL) and stored at 4 °C.

### V.3.B. Synthesis of gold nanoparticles by thermal decomposition

To obtain 12 nm hydrophobic gold nanoparticles<sup>217</sup>, a 10-fold diluted hydrochloric acid solution was prepared (238 mg), 0.21 mmol of tetrachloroauric acid was added (30 wt%). 150  $\mu$ L of this solution was added to 4.5 mL of oleylamine previously heated at 60 °C in a flask. The solution was stirred for 15 min at 60 °C and then heated to 120 °C for 30 min to remove any moisture. Finally, the reaction mixture was heated to 210 °C for 1 h. The dispersion was cooled to room temperature. The nanoparticles were washed by centrifugation (500 rpm for 10 min) in of ethanol (15 mL). The supernatant was removed and the nanoparticles were redispersed in 8 mL of ethanol. The nanoparticles were washed three times following this centrifugation protocol. Once the supernatant is removed, the nanoparticles were left at room temperature until the complete solvent evaporation and redispersed in chloroform (30 mL).

Hydrophilic 19 nm gold nanoparticles were synthesized following the Turkevitch method. A solution of sodium citrate at 2.2 mmol.L<sup>-1</sup> in Milli-Q water (150 mL) was heated for 15 min with stirring until boiling. 1 mL of a 25 mmol.L<sup>-1</sup> tetrachloroauric acid solution was injected, turning the solution from yellow to blue to pink in approximately 10 min. The temperature was then lowered to 90 °C and an additional 1 mL of the tetrachloroauric acid solution was added. The reaction mixture was stirred for 30 min. This addition was repeated twice. The solution was then diluted by extracting 55 mL of the reaction mixture and adding 53 mL of Mili-Q water and 2 mL of a sodium citrate solution at a concentration of 60 mmol.L<sup>-1</sup>. The gold addition process was repeated a second time and then the reaction medium was cooled to room temperature. The obtained nanoparticles were washed three times with ethanol by centrifugation (5000 rpm, 10 min). The nanoparticles were finally dispersion in distilled water (30 mL).

### V.3.C. Synthesis of mag@Azo nanoparticles

The oleic acid-coated magnetite nanoparticles are centrifuged in the presence of ethanol (10 mL) at 5000 rpm for 10 min. to remove excess oleic acid grafted to the particles. 10 mg of nanoparticles are then mixed with 10 mg of azo compound AzoCO<sub>2</sub>Me or AzoC<sub>11</sub>PO(OH)<sub>2</sub> in THF. The reaction medium is stirred and refluxed for two days to allow efficient ligand exchange. The THF is then evaporated to allow purification by steric exclusion chromatography. The unbound azo molecules will come out of the column later. Finally, the mag@Azo nanoparticles are dispersed in THF and stored at 4 °C in a refrigerator.

## V.4. Formation of thin films and structuration

### V.4.A. Preparation of thin films

Glass substrates were previously cleaned in a 2% Hellmanex alkaline solution in an ultrasonic bath for 15 min. This was followed by three washing steps with absolute ethanol lasting 10 min. each. Finally, the substrates are dried under diazote. The ITO coated glass substrates are only washed twice with absolute ethanol.

The solutions to be deposited on the substrates were prepared in THF (2 wt. % azo compound concentration and variable iron concentration of 0.05 mol.L<sup>-1</sup>, 0;12 mol.L<sup>-1</sup> (2.7 ml of the initial dispersion concentrated in 125 μL of CHCl<sub>3</sub> before addition in the azo solution) and 0.32 mol.L<sup>-1</sup> (7.0 ml of the initial dispersion concentrated in 125 μL of CHCl<sub>3</sub>), and further spun (1000 rpm, 500 rpm/min, 1 min 30) and then let dry for 18 h at room temperature and ambient air before manipulating.

### V.4.B. Holography setup

Surface relief gratings were written and erased using an interferometer optical setup, involving an ion Ar laser for writing and a low-power He-Ne laser for probing (1.9 mW power). Three polarization configurations were used, namely, +45°/-45°, p/p and s/s to provide periodic polarization for the first one and intensity patterns for both p/p and s/s configuration. Diffraction efficiency  $\eta$  was calculated as the ratio of the first-order diffracted intensity  $I_{\pm 1}$  to the initial incident intensity  $I_0$  of the He-Ne probe laser beam.<sup>153</sup>



## Conclusion générale & perspectives

La première étape de ces travaux de thèse a consisté à synthétiser et caractériser des molécules organiques photochromes appartenant à la famille des composés azoïques. Une fois ces composés obtenus, nous avons pu étudier leurs propriétés photochromes en solution ainsi que leurs caractéristiques physico-chimiques par des mesures thermiques avancées et notamment de calorimétrie différentielle à balayage. Nous nous sommes aperçus que la présence d'un groupe terminal pouvant provoquer la formation de liaisons hydrogène réduisait de manière considérable la dynamique de photoisomérisation. Par la suite, nous avons étudié ces mêmes propriétés pour des films minces. Nous avons également soumis ces films minces à une lumière polarisée interférentielle dont la longueur d'onde ( $\lambda = 488 \text{ nm}$ ) se situait dans la bande d'absorption du composé azoïque. Cette irradiation a conduit à une migration de matière organique à la suite de plusieurs cycles de photoisomérisation *E-Z*. L'utilisation des polarisations  $+45^\circ/-45^\circ$ ,  $+90^\circ/90^\circ$  et *s/s* nous a amené à former des réseaux de surface différant par leur morphologie (hauteur, période).

Dans un second temps, nous avons profité de cette structuration par projection holographique pour étudier le déplacement et l'organisation de nanoparticules magnétiques assimilables à de la magnétite dans une matrice constituée de molécules organiques. Une solution de composés azoïques et de nanoparticules superparamagnétiques d'oxyde de fer, synthétisées par décomposition thermique d'un précurseur de fer et de l'acide oléique servant de ligand et de réducteur, a été déposée à la tournette sur une lame de verre pour former un film mince nanocomposite. Après avoir optimisé la quantité de nanoparticules à intégrer dans la matrice, nous avons observé qu'un déplacement de la matrice entraînait bien les nanoparticules magnétiques. Pour parvenir à faire émerger des structures magnétiques bien définies, nous avons soumis le film mince pendant l'irradiation à un gradient de champ magnétique grâce à un aimant permanent NdFeB placé proche de la zone irradiée. En fonction de l'orientation des pôles de l'aimant et donc des lignes de champ magnétique par rapport à l'échantillon, il nous a été possible de former des lignes magnétiques et de conserver leur position après effacement optique du réseau de surface.

Dans le but d'améliorer les propriétés de déplacement des nanoparticules au sein de la matrice azoïque, un échange des ligands acide oléique en surface par des molécules azoïques complexantes  $\text{AzoCO}_2\text{H}$  et  $\text{AzoPO}(\text{OH})_2$  a été effectué. Même si cet échange de ligands a été réalisé avec succès, l'organisation des nanoparticules n'en a pas été améliorée pour autant. Au contraire, la présence des ligands photochromes a provoqué des problèmes d'agglomération ainsi que des difficultés pour former les réseaux de surface.

Enfin, nous avons étudié les propriétés magnétiques des nanoparticules seules et incorporées dans une matrice azoïque. Cette étude a permis de caractériser la présence éventuelle d'interactions dipolaires entre nanoparticules due à un confinement spatial. Pour un échantillon structuré, nous avons pu observer une augmentation de l'aimantation globale.

Des mesures en champ alternatif ne nous ont cependant pas permis de conclure quant à l'existence réelle de ces interactions car les valeurs trouvées ne présentaient aucun sens physique avec le modèle adopté.

La troisième étape de ces travaux impliquait l'incorporation de nanoparticules d'or hydrophobes dans une matrice azoïque afin d'étudier de possibles effets photothermiques provoqués par les plasmons de surface des nanoparticules sur la dynamique de migration des molécules azoïques. Des cartographies hyperspectrales par spectroscopie Raman d'un échantillon structuré nous ont permis de mettre en évidence la localisation des nanoparticules d'or au pied des réseaux obtenus à l'aide d'une irradiation polarisée  $+90^\circ/-90$ . Cette étude laisse supposer que la présence de nanoparticules d'or permet une exaltation des signaux vibrationnels attribués au composé azoïque.

Pour le futur, plusieurs axes de recherche peuvent être envisagés :

- La synthèse d'un nouveau composé azoïque très complexant (utilisation cette fois-ci encore d'un groupe terminal acide phosphonique) mais n'altérant pas les propriétés de photomigration provoquée par une agrégation du composé en solution ;
- la synthèse d'un composé radicalaire stable « verdazyl » pouvant être associé aux composés azoïques précédemment synthétisés et couplés aux nanoparticules magnétiques pour renforcer les interactions et espérer générer des structures magnétiques actives ;
- la caractérisation magnétique par microscopie à force magnétique (MFM) sur des échantillons moins épais que ceux que nous avons utilisés dans ce manuscrit et contenant une plus grande quantité de nanoparticules. Ce type d'étude a déjà été effectué à l'Institut Néel de Grenoble en collaboration avec le Pr. Olivier Fruchart. Cependant, nous n'avons pas réussi à observer les lignes magnétiques à l'intérieur des réseaux de surface puisque l'épaisseur de la couche azoïque au-dessus des particules était trop importante.
- la fabrication de nanoparticules ayant une morphologie cœur-coquille pouvant ajouter une fonctionnalité au caractère magnétique de nanoparticules d'oxyde de fer simples. Ce type de nanoparticules pourrait alors combiner les propriétés magnétiques de métaux tels que le cobalt ou le fer avec les propriétés plasmoniques de l'or ou de l'argent. L'objectif de l'élaboration de ces nouveaux systèmes réside surtout dans la capacité à mieux organiser les nanoparticules magnétiques et obtenir des structures magnéto-actives.

## Références

- (1) Snell, K. E.; Stéphant, N.; Pansu, R. B.; Audibert, J.-F.; Lagugné-Labarthe, F.; Ishow, E. Nanoparticle Organization through Photoinduced Bulk Mass Transfer. *Langmuir* **2014**, *30* (10), 2926–2935. <https://doi.org/10.1021/la404988d>.
- (2) Baig, N.; Kammakam, I.; Falath, W. Nanomaterials: A Review of Synthesis Methods, Properties, Recent Progress, and Challenges. *Mater. Adv.* **2021**, *2* (6), 1821–1871. <https://doi.org/10.1039/D0MA00807A>.
- (3) *Wolfram Demonstrations Project brings ideas to life with over 11k interactive #WolframNotebooks for education, research, recreation & more.* <https://demonstrations.wolfram.com/SurfaceAreaIncreaseBySizeReduction>.
- (4) Bissessur, R. Chapter 18 - Nanomaterials Applications. In *Polymer Science and Nanotechnology*; Narain, R., Ed.; Elsevier, **2020**; pp 435–453. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816806-6.00018-2>.
- (5) Daer, S.; Kharraz, J.; Giwa, A.; Hasan, S. W. Recent Applications of Nanomaterials in Water Desalination: A Critical Review and Future Opportunities. *Desalination* **2015**, *367*, 37–48. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2015.03.030>.
- (6) Dai, L.; Chang, D. W.; Baek, J.-B.; Lu, W. Carbon Nanomaterials for Advanced Energy Conversion and Storage. *Small* **2012**, *8* (8), 1130–1166. <https://doi.org/10.1002/sml.201101594>.
- (7) Olabi, A. G.; Abdelkareem, M. A.; Wilberforce, T.; Sayed, E. T. Application of Graphene in Energy Storage Device – A Review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2021**, *135*, 110026. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110026>.
- (8) Agarwal, H.; Bhave, T. M. Improved Open Circuit Voltage in Nano-Porous Silicon Based Hydrogen Fuel Cell. *Nano Hybrids* **2013**, *5*, 55–64. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/NH.5.55>.
- (9) *Applications of Nanomaterials in Fuel Cells.* [https://www.researchgate.net/publication/266392068\\_Applications\\_of\\_Nanomaterials\\_in\\_Fuel\\_Cells](https://www.researchgate.net/publication/266392068_Applications_of_Nanomaterials_in_Fuel_Cells).
- (10) Razavi, S. Nanomaterial-Based Encapsulation for Controlled Gastrointestinal Delivery of Viable Probiotic Bacteria. **2021**, 12.
- (11) Ventola, C. L. Progress in Nanomedicine: Approved and Investigational Nanodrugs. *Pharm. Ther.* **2017**, *42* (12), 742–755.
- (12) Wang, J.; Wang, T. T.; Gao, P. F.; Huang, C. Z. Biomolecules-Conjugated Nanomaterials for Targeted Cancer Therapy. *J. Mater. Chem. B* **2014**, *2* (48), 8452–8465. <https://doi.org/10.1039/C4TB01263A>.
- (13) Arole, D. V. M.; Munde, S. V. FABRICATION OF NANOMATERIALS BY TOP-DOWN AND BOTTOM-UP APPROACHES – AN OVERVIEW. **2014**, *1* (2), 5.
- (14) Kumar, M.; Xiong, X.; Wan, Z.; Sun, Y.; Tsang, D. C. W.; Gupta, J.; Gao, B.; Cao, X.; Tang, J.; Ok, Y. S. Ball Milling as a Mechanochemical Technology for Fabrication of Novel Biochar Nanomaterials. *Bioresour. Technol.* **2020**, *312*, 123613. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123613>.
- (15) Zeng, H.; Du, X.-W.; Singh, S. C.; Kulinich, S. A.; Yang, S.; He, J.; Cai, W. Nanomaterials via Laser Ablation/Irradiation in Liquid: A Review. *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22* (7), 1333–1353. <https://doi.org/10.1002/adfm.201102295>.

- (16) Hashida, M.; Mishima, H.; Tokita, S.; Sakabe, S. Non-Thermal Ablation of Expanded Polytetrafluoroethylene with an Intense Femtosecond-Pulse Laser. *Opt. Express* **2009**, *17* (15), 13116. <https://doi.org/10.1364/OE.17.013116>.
- (17) Yang, G. W. Laser Ablation in Liquids: Applications in the Synthesis of Nanocrystals. *Prog. Mater. Sci.* **2007**, *52* (4), 648–698. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2006.10.016>.
- (18) Ijaz, I.; Gilani, E.; Nazir, A.; Bukhari, A. Detail Review on Chemical, Physical and Green Synthesis, Classification, Characterizations and Applications of Nanoparticles. *Green Chem. Lett. Rev.* **2020**, *13* (3), 223–245. <https://doi.org/10.1080/17518253.2020.1802517>.
- (19) Mittal, M.; Sardar, S.; Jana, A. Chapter 7 - Nanofabrication Techniques for Semiconductor Chemical Sensors. In *Handbook of Nanomaterials for Sensing Applications*; Hussain, C. M., Kailasa, S. K., Eds.; Micro and Nano Technologies; Elsevier, **2021**; pp 119–137. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-820783-3.00023-3>.
- (20) Danks, A. E.; Hall, S. R.; Schnepf, Z. The Evolution of ‘Sol–Gel’ Chemistry as a Technique for Materials Synthesis. *Mater. Horiz.* **2016**, *3* (2), 91–112. <https://doi.org/10.1039/C5MH00260E>.
- (21) Dhand, C.; Dwivedi, N.; Loh, X. J.; Jie Ying, A. N.; Verma, N. K.; Beuerman, R. W.; Lakshminarayanan, R.; Ramakrishna, S. Methods and Strategies for the Synthesis of Diverse Nanoparticles and Their Applications: A Comprehensive Overview. *RSC Adv.* **2015**, *5* (127), 105003–105037. <https://doi.org/10.1039/C5RA19388E>.
- (22) Yang, Y.; Cui, J.; Zheng, M.; Hu, C.; Tan, S.; Xiao, Y.; Yang, Q.; Liu, Y. One-Step Synthesis of Amino-Functionalized Fluorescent Carbon Nanoparticles by Hydrothermal Carbonization of Chitosan. *Chem Commun* **2012**, *48* (3), 380–382. <https://doi.org/10.1039/C1CC15678K>.
- (23) Guo, Y.; Wang, Z.; Shao, H.; Jiang, X. Hydrothermal Synthesis of Highly Fluorescent Carbon Nanoparticles from Sodium Citrate and Their Use for the Detection of Mercury Ions. *Carbon* **2013**, *52*, 583–589. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.10.028>.
- (24) Khorsand Zak, A.; Razali; Abd Majid, W. H. B.; Darroudi, M. Synthesis and Characterization of a Narrow Size Distribution of Zinc Oxide Nanoparticles. *Int. J. Nanomedicine* **2011**, 1399. <https://doi.org/10.2147/IJN.S19693>.
- (25) Talebian, N.; Amininezhad, S. M.; Doudi, M. Controllable Synthesis of ZnO Nanoparticles and Their Morphology-Dependent Antibacterial and Optical Properties. *J. Photochem. Photobiol. B* **2013**, *120*, 66–73. <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2013.01.004>.
- (26) Saravanan, R.; Gupta, V. K.; Prakash, T.; Narayanan, V.; Stephen, A. Synthesis, Characterization and Photocatalytic Activity of Novel Hg Doped ZnO Nanorods Prepared by Thermal Decomposition Method. *J. Mol. Liq.* **2013**, *178*, 88–93. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2012.11.012>.
- (27) Darezereshki, E.; Bakhtiari, F.; Alizadeh, M.; Behrad vakylabad, A.; Ranjbar, M. Direct Thermal Decomposition Synthesis and Characterization of Hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) Nanoparticles. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2012**, *15* (1), 91–97. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2011.09.009>.
- (28) Jeong, U.; Teng, X.; Wang, Y.; Yang, H.; Xia, Y. Superparamagnetic Colloids: Controlled Synthesis and Niche Applications. *Adv. Mater.* **2007**, *19* (1), 33–60. <https://doi.org/10.1002/adma.200600674>.

- (29) Sadeh, B.; Doi, M.; Shimizu, T.; Matsui, M. J. Dependence of the Curie Temperature on the Diameter of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Ultrafine Particles. *J. Magn. Soc. Jpn.* **2000**, *24*, 511–514. <https://doi.org/10.3379/jmsjmag.24.511>.
- (30) Kittel, C. Physical Theory of Ferromagnetic Domains. *Rev. Mod. Phys.* **1949**, *21* (4), 541–583. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.21.541>.
- (31) Thèse de M. Pauly - Structuration de nanoparticules magnétiques d'oxyde de fer en films et étude de leurs propriétés magnétiques et de magnéto-transport, **2010**.
- (32) Hansen, M. F.; Mørup, S. Estimation of Blocking Temperatures from ZFC/FC Curves. *J. Magn. Magn. Mater.* **1999**, *203* (1), 214–216. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(99\)00238-3](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(99)00238-3).
- (33) Allia, P.; Tiberto, P. Dynamic Effects of Dipolar Interactions on the Magnetic Behavior of Magnetite Nanoparticles. *J. Nanoparticle Res.* **2011**, *13* (12), 7277–7293. <https://doi.org/10.1007/s11051-011-0642-2>.
- (34) Demortière, A.; Panissod, P.; Pichon, B. P.; Pourroy, G.; Guillon, D.; Donnio, B.; Bégin-Colin, S. Size-Dependent Properties of Magnetic Iron Oxide Nanocrystals. *Nanoscale* **2011**, *3* (1), 225–232. <https://doi.org/10.1039/C0NR00521E>.
- (35) Rumpf, K.; Granitzer, P.; Morales, P. M.; Poelt, P.; Reissner, M. Variable Blocking Temperature of a Porous Silicon/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Composite Due to Different Interactions of the Magnetic Nanoparticles. *Nanoscale Res. Lett.* **2012**, *7* (1), 445. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-7-445>.
- (36) Biswas, A.; Bayer, I. S.; Biris, A. S.; Wang, T.; Dervishi, E.; Faupel, F. Advances in Top-down and Bottom-up Surface Nanofabrication: Techniques, Applications & Future Prospects. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2012**, *170* (1), 2–27. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2011.11.001>.
- (37) Vandoorne, K.; Mechet, P.; Van Vaerenbergh, T.; Fiers, M.; Morthier, G.; Verstraeten, D.; Schrauwen, B.; Dambre, J.; Bienstman, P. Experimental Demonstration of Reservoir Computing on a Silicon Photonics Chip. *Nat. Commun.* **2014**, *5* (1), 3541. <https://doi.org/10.1038/ncomms4541>.
- (38) Zhu, Y.-H.; Yang, X.; Bao, D.; Bie, X.-F.; Sun, T.; Wang, S.; Jiang, Y.-S.; Zhang, X.-B.; Yan, J.-M.; Jiang, Q. High-Energy-Density Flexible Potassium-Ion Battery Based on Patterned Electrodes. *Joule* **2018**, *2* (4), 736–746. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.01.010>.
- (39) Lalander, C. H.; Zheng, Y.; Dhuey, S.; Cabrini, S.; Bach, U. DNA-Directed Self-Assembly of Gold Nanoparticles onto Nanopatterned Surfaces: Controlled Placement of Individual Nanoparticles into Regular Arrays. *ACS Nano* **2010**, *4* (10), 6153–6161. <https://doi.org/10.1021/nn101431k>.
- (40) Shipway, A. N.; Katz, E.; Willner, I. Nanoparticle Arrays on Surfaces for Electronic, Optical, and Sensor Applications. *ChemPhysChem* **2000**, *1* (1), 18–52. [https://doi.org/10.1002/1439-7641\(20000804\)1:1<18::AID-CPHC18>3.0.CO;2-L](https://doi.org/10.1002/1439-7641(20000804)1:1<18::AID-CPHC18>3.0.CO;2-L).
- (41) Paulus, M.; Schmid, H.; Michel, B.; Martin, O. J. F. Contrast Mechanisms in High-Resolution Contact Lithography: A Comparative Study. *Microelectron. Eng.* **2001**, 57–58, 109–116. [https://doi.org/10.1016/S0167-9317\(01\)00535-4](https://doi.org/10.1016/S0167-9317(01)00535-4).
- (42) Guo, Y. Investigation of Contact Lithography in the 5–20 Nm Region with a Laser Plasma Source. *Opt. Laser Technol.* **1995**, *27* (6), 375–378. [https://doi.org/10.1016/0030-3992\(95\)00043-7](https://doi.org/10.1016/0030-3992(95)00043-7).
- (43) Horiuchi, T.; Furuuchi, Y.; Nakamura, R.; Hirota, K. Micro-Gear Fabrication Using Optical Projection Lithography on Copper-Clad Plastic Substrates and Electroplating of Nickel.

- Microelectron. Eng.* **2006**, *83* (4), 1316–1320. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2006.01.083>.
- (44) Smith, B. W. 1 - Optical Projection Lithography. In *Nanolithography*; Feldman, M., Ed.; Woodhead Publishing, **2014**; pp 1–41. <https://doi.org/10.1533/9780857098757.1>.
- (45) Maury, P.; Escalante, M.; Reinhoudt, D. N.; Huskens, J. Directed Assembly of Nanoparticles onto Polymer-Imprinted or Chemically Patterned Templates Fabricated by Nanoimprint Lithography. *Adv. Mater.* **2005**, *17* (22), 2718–2723. <https://doi.org/10.1002/adma.200501072>.
- (46) Aizenberg, J.; Braun, P. V.; Wiltzius, P. Patterned Colloidal Deposition Controlled by Electrostatic and Capillary Forces. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *84* (13), 2997–3000. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.84.2997>.
- (47) Wu, Y.; Jiang, Y.; Zheng, X.; Jia, S.; Zhu, Z.; Ren, B.; Ma, H. Facile Fabrication of Microfluidic Surface-Enhanced Raman Scattering Devices via Lift-up Lithography. *R. Soc. Open Sci.* **5** (4), 172034. <https://doi.org/10.1098/rsos.172034>.
- (48) Huang, L.; Braunschweig, A. B.; Shim, W.; Qin, L.; Lim, J. K.; Hurst, S. J.; Huo, F.; Xue, C.; Jang, J.-W.; Mirkin, C. A. Matrix-Assisted Dip-Pen Nanolithography and Polymer Pen Lithography. *Small* **2010**, *6* (10), 1077–1081. <https://doi.org/10.1002/smll.200901198>.
- (49) Gates, B. D.; Xu, Q.; Love, J. C.; Wolfe, D. B.; Whitesides, G. M. UNCONVENTIONAL NANOFABRICATION. *Annu. Rev. Mater. Res.* **2004**, *34* (1), 339–372. <https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.34.052803.091100>.
- (50) Kim, J.; Shin, Y.-H.; Yun, S.-H.; Choi, D.-S.; Nam, J.-H.; Moon, S.-K.; Chung, B. H.; Lee, J.-H.; Kim, J.-H.; Kim, K.-Y.; Kim, K.-M.; Lim, J.-H. Direct-Write Patterning of Bacterial Cells by Dip-Pen Nanolithography. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (40), 16500–16503. <https://doi.org/10.1021/ja3073808>.
- (51) Breitenstein, M.; Hölzel, R.; Bier, F. F. Immobilization of Different Biomolecules by Atomic Force Microscopy. *J. Nanobiotechnology* **2010**, *8*, 10. <https://doi.org/10.1186/1477-3155-8-10>.
- (52) Innocenzi, P.; Kidchob, T.; Falcaro, P.; Takahashi, M. Patterning Techniques for Mesostructured Films. *Chem. Mater.* **2008**, *20* (3), 607–614. <https://doi.org/10.1021/cm071784j>.
- (53) Bardea, A.; Naaman, R. Magnetolithography: From Bottom-Up Route to High Throughput. *Small* **2009**, *5* (3), 316–319. <https://doi.org/10.1002/smll.200801058>.
- (54) Besteiro, L. V.; Kong, X.-T.; Wang, Z.; Hartland, G.; Govorov, A. O. Understanding Hot-Electron Generation and Plasmon Relaxation in Metal Nanocrystals: Quantum and Classical Mechanisms. *ACS Photonics* **2017**, *4* (11), 2759–2781. <https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.7b00751>.
- (55) Pavaskar, P.; Theiss, J.; Cronin, S. B. Plasmonic Hot Spots: Nanogap Enhancement vs. Focusing Effects from Surrounding Nanoparticles. *Opt. Express* **2012**, *20* (13), 14656–14662. <https://doi.org/10.1364/OE.20.014656>.
- (56) Langer, J.; Jimenez de Aberasturi, D.; Aizpurua, J.; Alvarez-Puebla, R. A.; Auguie, B.; Baumberg, J. J.; Bazan, G. C.; Bell, S. E. J.; Boisen, A.; Brolo, A. G.; Choo, J.; Cialla-May, D.; Deckert, V.; Fabris, L.; Faulds, K.; García de Abajo, F. J.; Goodacre, R.; Graham, D.; Haes, A. J.; Haynes, C. L.; Huck, C.; Itoh, T.; Käll, M.; Kneipp, J.; Kotov, N. A.; Kuang, H.; Le Ru, E. C.; Lee, H. K.; Li, J.-F.; Ling, X. Y.; Maier, S. A.; Mayerhöfer, T.; Moskovits, M.; Murakoshi, K.; Nam, J.-M.; Nie, S.; Ozaki, Y.; Pastoriza-Santos, I.; Perez-Juste, J.; Popp, J.; Pucci, A.; Reich, S.; Ren, B.; Schatz, G. C.; Shegai, T.; Schlücker, S.; Tay, L.-L.; Thomas, K. G.; Tian, Z.-Q.; Van Duyne, R. P.; Vo-Dinh, T.; Wang, Y.; Willets, K. A.; Xu, C.; Xu, H.;

- Xu, Y.; Yamamoto, Y. S.; Zhao, B.; Liz-Marzán, L. M. Present and Future of Surface-Enhanced Raman Scattering. *ACS Nano* **2020**, *14* (1), 28–117. <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b04224>.
- (57) Li, Z.; Yang, F.; Yin, Y. Smart Materials by Nanoscale Magnetic Assembly. *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30* (2), 1903467. <https://doi.org/10.1002/adfm.201903467>.
- (58) Arosio, P.; Thévenot, J.; Orlando, T.; Orsini, F.; Corti, M.; Mariani, M.; Bordonali, L.; Innocenti, C.; Sangregorio, C.; Oliveira, H.; Lecommandoux, S.; Lascialfari, A.; Sandre, O. Hybrid Iron Oxide-Copolymer Micelles and Vesicles as Contrast Agents for MRI: Impact of the Nanostructure on the Relaxometric Properties. *J. Mater. Chem. B* **2013**, *1* (39), 5317. <https://doi.org/10.1039/c3tb00429e>.
- (59) Sievers, S.; Braun, K.-F.; Eberbeck, D.; Gustafsson, S.; Olsson, E.; Schumacher, H. W.; Siegner, U. Quantitative Measurement of the Magnetic Moment of Individual Magnetic Nanoparticles by Magnetic Force Microscopy. *Small* **2012**, *8* (17), 2675–2679. <https://doi.org/10.1002/sml.201200420>.
- (60) Duong, B.; Khurshid, H.; Gangopadhyay, P.; Devkota, J.; Stojak, K.; Srikanth, H.; Tetard, L.; Norwood, R. A.; Peyghambarian, N.; Phan, M.-H.; Thomas, J. Enhanced Magnetism in Highly Ordered Magnetite Nanoparticle-Filled Nanohole Arrays. *Small* **2014**, *10* (14), 2840–2848. <https://doi.org/10.1002/sml.201303809>.
- (61) Wang, J.; Chen, Q.; Zeng, C.; Hou, B. Magnetic-Field-Induced Growth of Single-Crystalline Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanowires. *Adv. Mater.* **2004**, *16* (2), 137–140. <https://doi.org/10.1002/adma.200306136>.
- (62) Das, S.; Ranjan, P.; Maiti, P. S.; Singh, G.; Leitus, G.; Klajn, R. Dual-Responsive Nanoparticles and Their Self-Assembly. *Adv. Mater.* **2013**, *25* (3), 422–426. <https://doi.org/10.1002/adma.201201734>.
- (63) Suda, M.; Nakagawa, M.; Iyoda, T.; Einaga, Y. Reversible Photoswitching of Ferromagnetic FePt Nanoparticles at Room Temperature. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (17), 5538–5543. <https://doi.org/10.1021/ja0682374>.
- (64) Chemistry (IUPAC), T. I. U. of P. and A. *IUPAC - photochromism (P04589)*. <https://doi.org/10.1351/goldbook.P04589>.
- (65) *Molécules et matériaux photochromes : présentation, caractéristiques et applications*. Techniques de l'Ingénieur. <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/materiaux-a-proprietes-electriques-et-optiques-42375210/molecules-et-materiaux-photochromes-presentation-caracteristiques-et-applications-n1530>.
- (66) Aillet, T.; Loubière, K.; Dechy-Cabaret, O.; Prat, L. Microreactors as a Tool for Acquiring Kinetic Data on Photochemical Reactions. *Chem. Eng. Technol.* **2016**, *39* (1), 115–122. <https://doi.org/10.1002/ceat.201500163>.
- (67) Pang, J.; Gao, Z.; Tan, H.; Mao, X.; Wang, H.; Hu, X. Design, Synthesis, Investigation, and Application of a Macromolecule Photoswitch. *Front. Chem.* **2019**, *7*.
- (68) Welleman, I. M.; Hoorens, M. W. H.; Feringa, B. L.; Boersma, H. H.; Szymański, W. Photoresponsive Molecular Tools for Emerging Applications of Light in Medicine. *Chem. Sci.* **2020**, *11* (43), 11672–11691. <https://doi.org/10.1039/D0SC04187D>.
- (69) Cohen, M. D.; Schmidt, G. M. J. PHOTOCHROMY AND THERMOCHROMY OF ANILS1. *J. Phys. Chem.* **1962**, *66* (12), 2442–2446. <https://doi.org/10.1021/j100818a030>.
- (70) Jacquemin, P.-L.; Robeyns, K.; Devillers, M.; Garcia, Y. Photochromism Emergence in N-Salicylidene p-Aminobenzenesulfonate Diallylammonium Salts. *Chem. – Eur. J.* **2015**, *21* (18), 6832–6845. <https://doi.org/10.1002/chem.201406573>.

- (71) Ledbetter, J. W. Spectroscopic Evidence for the Enol Imine-Keto Enamine Tautomerism of N-(o- and p-Hydroxybenzylidene) Anils in Solution. *J. Phys. Chem.* **1966**, *70* (7), 2245–2249. <https://doi.org/10.1021/j100879a027>.
- (72) *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds. 1: Main Photochromic Families*; Plenum Press: New York, **1999**.
- (73) Tajima, M.; Tokoro, M.; Inoue, H. Photochromism of 1-(1-Naphthoxy)Anthraquinones. *J. Photochem. Photobiol. Chem.* **1994**, *84* (2), 167–171. [https://doi.org/10.1016/1010-6030\(94\)03852-X](https://doi.org/10.1016/1010-6030(94)03852-X).
- (74) Irie, M. Diarylethenes for Memories and Switches. *Chem. Rev.* **2000**, *100* (5), 1685–1716. <https://doi.org/10.1021/cr980069d>.
- (75) Irie, M. Photochromism of Diarylethene Molecules and Crystals. *Proc. Jpn. Acad. Ser. B Phys. Biol. Sci.* **2010**, *86* (5), 472–483. <https://doi.org/10.2183/pjab.86.472>.
- (76) Matsuda, K.; Irie, M. Diarylethene as a Photoswitching Unit. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **2004**, *5* (2), 169–182. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2004.07.003>.
- (77) Hirshberg, Y.; Fischer, E. Photochromism and Reversible Multiple Internal Transitions in Some Spiropyrans at Low Temperatures. Part I. *J. Chem. Soc. Resumed* **1954**, No. 0, 297–303. <https://doi.org/10.1039/JR9540000297>.
- (78) Klajn, R. Spiropyran-Based Dynamic Materials. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *43* (1), 148–184. <https://doi.org/10.1039/C3CS60181A>.
- (79) Kim, S.-H.; Suh, H.-J.; Cui, J.-Z.; Gal, Y.-S.; Jin, S.-H.; Koh, K. Crystalline-State Photochromism and Thermochromism of New Spiroxazine. *Dyes Pigments* **2002**, *53* (3), 251–256. [https://doi.org/10.1016/S0143-7208\(02\)00022-0](https://doi.org/10.1016/S0143-7208(02)00022-0).
- (80) Hayashi, T.; Maeda, K. Preparation of a New Phototropic Substance. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1960**, *33* (4), 565–566. <https://doi.org/10.1246/bcsj.33.565>.
- (81) Mutoh, K.; Shima, K.; Yamaguchi, T.; Kobayashi, M.; Abe, J. Photochromism of a Naphthalene-Bridged Imidazole Dimer Constrained to the “Anti” Conformation. *Org. Lett.* **2013**, *15* (12), 2938–2941. <https://doi.org/10.1021/ol401012u>.
- (82) Kikuchi, A.; Iyoda, T.; Abe, J. Electronic Structure of Light-Induced Lophyl Radical Derived from a Novel Hexaarylbiimidazole with  $\pi$ -Conjugated Chromophore. *Chem. Commun.* **2002**, No. 14, 1484–1485. <https://doi.org/10.1039/B203814E>.
- (83) Menzel, H. 6 - Photoisomerization in Langmuir-Blodgett-Kuhn Structures. In *Photoreactive Organic Thin Films*; Sekkat, Z., Knoll, W., Eds.; Academic Press: San Diego, 2002; pp 179–218. <https://doi.org/10.1016/B978-012635490-4/50007-X>.
- (84) Rau, H. 1 - Photoisomerization of Azobenzenes. In *Photoreactive Organic Thin Films*; Sekkat, Z., Knoll, W., Eds.; Academic Press: San Diego, 2002; pp 3–47. <https://doi.org/10.1016/B978-012635490-4/50002-0>.
- (85) García-Amorós, J.; Velasco, D. Recent Advances towards Azobenzene-Based Light-Driven Real-Time Information-Transmitting Materials. *Beilstein J. Org. Chem.* **2012**, *8*, 1003–1017. <https://doi.org/10.3762/bjoc.8.113>.
- (86) Chang, V. Y.; Fedele, C.; Priimagi, A.; Shishido, A.; Barrett, C. J. Photoreversible Soft Azo Dye Materials: Toward Optical Control of Bio-Interfaces. *Adv. Opt. Mater.* **2019**, *7* (16), 1900091. <https://doi.org/10.1002/adom.201900091>.
- (87) Crecca, C. R.; Roitberg, A. E. Theoretical Study of the Isomerization Mechanism of Azobenzene and Disubstituted Azobenzene Derivatives. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110* (26), 8188–8203. <https://doi.org/10.1021/jp057413c>.

- (88) Merino, E.; Ribagorda, M. Control over Molecular Motion Using the Cis-Trans Photoisomerization of the Azo Group. *Beilstein J. Org. Chem.* **2012**, *8*, 1071–1090. <https://doi.org/10.3762/bjoc.8.119>.
- (89) Poprawa-Smoluch, M.; Baggerman, J.; Zhang, H.; Maas, H. P. A.; De Cola, L.; Brouwer, A. M. Photoisomerization of Disperse Red 1 Studied with Transient Absorption Spectroscopy and Quantum Chemical Calculations. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110* (43), 11926–11937. <https://doi.org/10.1021/jp054982b>.
- (90) Garcia-Amorós, J.; Martínez, M.; Finkelmann, H.; Velasco, D. Kinetic-Mechanistic Study of the Thermal Cis-to-Trans Isomerization of 4,4'-Dialkoxyazoderivatives in Nematic Liquid Crystals. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114* (3), 1287–1293. <https://doi.org/10.1021/jp909557h>.
- (91) Snell, K. E. Photochromic Molecular Materials for the Controlled Organization of Nanoparticles. 198.
- (92) Trigo-López, M.; Miguel-Ortega, Á.; Vallejos, S.; Muñoz, A.; Izquierdo, D.; Colina, Á.; García, F. C.; García, J. M. Intrinsically Colored Wholly Aromatic Polyamides (Aramids). *Dyes Pigments* **2015**, *122*, 177–183. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2015.06.027>.
- (93) Goddard, J. M.; Hotchkiss, J. H. Polymer Surface Modification for the Attachment of Bioactive Compounds. *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32* (7), 698–725. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2007.04.002>.
- (94) Kundele, E. V.; Orlova, A. O.; Maslov, V. G.; Baranov, A. V.; Fedorov, A. V. Circular Dichroism of Surface Complexes Based on Quantum Dots and Azo Dye. *Chirality* **2018**, *30* (3), 261–267. <https://doi.org/10.1002/chir.22788>.
- (95) Bossi, M. L.; Murgida, D. H.; Aramendía, P. F. Photoisomerization of Azobenzenes and Spirocompounds in Nematic and in Twisted Nematic Liquid Crystals. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110* (28), 13804–13811. <https://doi.org/10.1021/jp061107x>.
- (96) Xie, S.; Natansohn, A.; Rochon, P. Recent Developments in Aromatic Azo Polymers Research. *Chem. Mater.* **1993**, *5* (4), 403–411. <https://doi.org/10.1021/cm00028a003>.
- (97) Lagugné Labarthe, F.; Buffeteau, T.; Sourisseau, C. Azopolymer Holographic Diffraction Gratings: Time Dependent Analyses of the Diffraction Efficiency, Birefringence, and Surface Modulation Induced by Two Linearly Polarized Interfering Beams. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103* (32), 6690–6699. <https://doi.org/10.1021/jp990752j>.
- (98) Niziol, J.; Essaidi, Z.; Ouazzani, H. E.; Bakasse, M.; Sahraoui, B. Nonlinear Optical Properties of Azo-Azulenenes Derivatives. In *2010 12th International Conference on Transparent Optical Networks*; IEEE: Munich, Germany, **2010**; pp 1–4. <https://doi.org/10.1109/ICTON.2010.5549152>.
- (99) Sylla, M.; Manaila-Maximean, D.; Albu, A.-M.; Delaunay, J. Synthesis, Characterization and Nonlinear Optical Properties Study of Polymers Based on Coloured Monomers. *Polymer* **2000**, *41* (10), 3507–3511. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(99\)00610-2](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00610-2).
- (100) Lien, L.; Jaikaran, D. C. J.; Zhang, Z.; Woolley, G. A. Photomodulated Blocking of Gramicidin Ion Channels. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118* (48), 12222–12223. <https://doi.org/10.1021/ja962217s>.
- (101) Kobuke, Y.; Ohgoshi, A. Supramolecular Ion Channel Containing Trans-Azobenzene for Photocontrol of Ionic Fluxes. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **2000**, *169* (1), 187–197. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(00\)00435-0](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(00)00435-0).
- (102) Muraoka, T.; Kinbara, K.; Kobayashi, Y.; Aida, T. Light-Driven Open–Close Motion of Chiral Molecular Scissors. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (19), 5612–5613. <https://doi.org/10.1021/ja034994f>.

- (103) Muraoka, T.; Kinbara, K.; Aida, T. Reversible Operation of Chiral Molecular Scissors by Redox and UV Light. *Chem. Commun.* **2007**, No. 14, 1441–1443. <https://doi.org/10.1039/B618248H>.
- (104) Norikane, Y.; Tamaoki, N. Light-Driven Molecular Hinge: A New Molecular Machine Showing a Light-Intensity-Dependent Photoresponse That Utilizes the Trans–Cis Isomerization of Azobenzene. *Org. Lett.* **2004**, 6 (15), 2595–2598. <https://doi.org/10.1021/ol049082c>.
- (105) Shinkai, S.; Minami, T.; Kusano, Y.; Manabe, O. Photoresponsive Crown Ethers. 8. Azobenzenophane-Type Switched-on Crown Ethers Which Exhibit an All-or-Nothing Change in Ion-Binding Ability. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105 (7), 1851–1856. <https://doi.org/10.1021/ja00345a029>.
- (106) Oscurato, S. L.; Salvatore, M.; Maddalena, P.; Ambrosio, A. From Nanoscopic to Macroscopic Photo-Driven Motion in Azobenzene-Containing Materials. *Nanophotonics* **2018**, 7 (8), 1387–1422. <https://doi.org/10.1515/nanoph-2018-0040>.
- (107) Kumar, K.; Knie, C.; Bléger, D.; Peletier, M. A.; Friedrich, H.; Hecht, S.; Broer, D. J.; Debijs, M. G.; Schenning, A. P. H. J. A Chaotic Self-Oscillating Sunlight-Driven Polymer Actuator. *Nat. Commun.* **2016**, 7 (1), 11975. <https://doi.org/10.1038/ncomms11975>.
- (108) White, T. J.; Tabiryan, N. V.; Serak, S. V.; Hrozhyk, U. A.; Tondiglia, V. P.; Koerner, H.; Vaia, R. A.; Bunning, T. J. A High Frequency Photodriven Polymer Oscillator. *Soft Matter* **2008**, 4 (9), 1796–1798. <https://doi.org/10.1039/B805434G>.
- (109) Yamada, M.; Kondo, M.; Mamiya, J.; Yu, Y.; Kinoshita, M.; Barrett, C. J.; Ikeda, T. Photomobile Polymer Materials: Towards Light-Driven Plastic Motors. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47 (27), 4986–4988. <https://doi.org/10.1002/anie.200800760>.
- (110) Karageorgiev, P.; Neher, D.; Schulz, B.; Stiller, B.; Pietsch, U.; Giersig, M.; Brehmer, L. From Anisotropic Photo-Fluidity towards Nanomanipulation in the Optical near-Field. *Nat. Mater.* **2005**, 4 (9), 699–703. <https://doi.org/10.1038/nmat1459>.
- (111) Schick, C. Differential Scanning Calorimetry (DSC) of Semicrystalline Polymers. *Anal. Bioanal. Chem.* **2009**, 395 (6), 1589–1611. <https://doi.org/10.1007/s00216-009-3169-y>.
- (112) Karl, M.; Rantanen, J.; Rades, T. Determining Thermal Conductivity of Small Molecule Amorphous Drugs with Modulated Differential Scanning Calorimetry and Vacuum Molding Sample Preparation. *Pharmaceutics* **2019**, 11 (12), 670. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics11120670>.
- (113) Cheng, L.; Torres, Y.; Min Lee, K.; McClung, A. J.; Baur, J.; White, T. J.; Oates, W. S. Photomechanical Bending Mechanics of Polydomain Azobenzene Liquid Crystal Polymer Network Films. *J. Appl. Phys.* **2012**, 112 (1), 013513. <https://doi.org/10.1063/1.4729771>.
- (114) Barrett, C. J.; Natansohn, A. L.; Rochon, P. L. Mechanism of Optically Inscribed High-Efficiency Diffraction Gratings in Azo Polymer Films. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100 (21), 8836–8842. <https://doi.org/10.1021/jp953300p>.
- (115) Ambrosio, A.; Marrucci, L.; Borbone, F.; Roviello, A.; Maddalena, P. Light-Induced Spiral Mass Transport in Azo-Polymer Films under Vortex-Beam Illumination. *Nat. Commun.* **2012**, 3 (1), 989. <https://doi.org/10.1038/ncomms1996>.
- (116) He, Y.; Wang, X.; Zhou, Q. Epoxy-Based Azo Polymers: Synthesis, Characterization and Photoinduced Surface-Relief-Gratings. *Polymer* **2002**, 43 (26), 7325–7333. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00644-4](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00644-4).

- (117) He, Y.; Wang, X.; Zhou, Q. Epoxy-Based Azo Polymers: Synthesis, Characterization and Photoinduced Surface-Relief-Gratings. *Polymer* **2002**, *43* (26), 7325–7333. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00644-4](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00644-4).
- (118) Ishow, E.; Brosseau, A.; Clavier, G.; Nakatani, K.; Pansu, R. B.; Vachon, J.-J.; Tauc, P.; Chauvat, D.; Mendonça, C. R.; Piovesan, E. Two-Photon Fluorescent Holographic Rewritable Micropatterning. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (29), 8970–8971. <https://doi.org/10.1021/ja0735756>.
- (119) Ishow, E.; Lebon, B.; He, Y.; Wang, X.; Bouteiller, L.; Galmiche, L.; Nakatani, K. Structural and Photoisomerization Cross Studies of Polar Photochromic Monomeric Glasses Forming Surface Relief Gratings. *Chem. Mater.* **2006**, *18* (5), 1261–1267. <https://doi.org/10.1021/cm052176b>.
- (120) Yager, K. G.; Tanchak, O. M.; Godbout, C.; Fritzsche, H.; Barrett, C. J. Photomechanical Effects in Azo-Polymers Studied by Neutron Reflectometry. *Macromolecules* **2006**, *39* (26), 9311–9319. <https://doi.org/10.1021/ma0617320>.
- (121) Sekkat, Z. Optical Tweezing by Photomigration. *Appl. Opt.* **2016**, *55* (2), 259. <https://doi.org/10.1364/AO.55.000259>.
- (122) Saphiannikova, M.; Neher, D. Thermodynamic Theory of Light-Induced Material Transport in Amorphous Azobenzene Polymer Films. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (41), 19428–19436. <https://doi.org/10.1021/jp053249h>.
- (123) Snell, K. E.; Hou, R.; Ishow, E.; Lagugné-Labarthe, F. Enhanced Rates of Photoinduced Molecular Orientation in a Series of Molecular Glassy Thin Films. *Langmuir* **2015**, *31* (26), 7296–7305. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b01319>.
- (124) Priimagi, A.; Cavallo, G.; Forni, A.; Gorynsztejn-Leben, M.; Kaivola, M.; Metrangolo, P.; Milani, R.; Shishido, A.; Pilati, T.; Resnati, G.; Terraneo, G. Halogen Bonding versus Hydrogen Bonding in Driving Self-Assembly and Performance of Light-Responsive Supramolecular Polymers. *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22* (12), 2572–2579. <https://doi.org/10.1002/adfm.201200135>.
- (125) Schab-Balcerzak, E.; Konieczkowska, J.; Siwy, M.; Sobolewska, A.; Wojtowicz, M.; Wiacek, M. Comparative Studies of Polyimides with Covalently Bonded Azo-Dyes with Their Supramolecular Analogues: Thermo-Optical and Photoinduced Properties. *Opt. Mater.* **2014**, *36* (5), 892–902. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2013.12.017>.
- (126) Das, B.; Venkateswarlu, K.; Majhi, A.; Siddaiah, V.; Reddy, K. R. A Facile Nuclear Bromination of Phenols and Anilines Using NBS in the Presence of Ammonium Acetate as a Catalyst. *J. Mol. Catal. Chem.* **2007**, *267* (1), 30–33. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.11.002>.
- (127) Fortun, S.; Beauclair, P.; Schmitzer, A. R. Metformin as a Versatile Ligand for Recyclable Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions in Neat Water. *RSC Adv.* **2017**, *7* (34), 21036–21044. <https://doi.org/10.1039/C7RA01197K>.
- (128) Li, F.; Frett, B.; Li, H. Selective Reduction of Halogenated Nitroarenes with Hydrazine Hydrate in the Presence of Pd/C. *Synlett* **2014**, *25* (10), 1403–1408. <https://doi.org/10.1055/s-0033-1339025>.
- (129) Schab-Balcerzak, E.; Flakus, H.; Jarczyk-Jedryka, A.; Konieczkowska, J.; Siwy, M.; Bijak, K.; Sobolewska, A.; Stumpe, J. Photochromic Supramolecular Azopolyimides Based on Hydrogen Bonds. *Opt. Mater.* **2015**, *47*, 501–511. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2015.06.029>.
- (130) Thèse de Pauline Girard - Elaboration et Études Physico-Chimiques de Nanomatériaux Moléculaires et Hybrides Aux Propriétés Photochromes et Magnétiques, **2016**.

- (131) Baker, B. C.; O'Donnell, A. D.; Priya; Hyder, M.; German, I. M.; Hayes, W. A. Supramolecular Glass Made from a Low Molecular Weight Amino Acid Derivative. *Eur. Polym. J.* **2022**, *162*, 110889. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2021.110889>.
- (132) Bouthegourd, E.; Esposito, A.; Lourdin, D.; Saiter, A.; Saiter, J. M. Size of the Cooperative Rearranging Regions vs. Fragility in Complex Glassy Systems: Influence of the Structure and the Molecular Interactions. *Phys. B Condens. Matter* **2013**, *425*, 83–89. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2013.05.029>.
- (133) Hamonic, F.; Prevosto, D.; Dargent, E.; Saiter, A. Contribution of Chain Alignment and Crystallization in the Evolution of Cooperativity in Drawn Polymers. *Polymer* **2014**, *55* (12), 2882–2889. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2014.04.030>.
- (134) Rauscher, P. M.; Pye, J. E.; Baglay, R. R.; Roth, C. B. Effect of Adjacent Rubbery Layers on the Physical Aging of Glassy Polymers. *Macromolecules* **2013**, *46* (24), 9806–9817. <https://doi.org/10.1021/ma401498m>.
- (135) Dobircau, L.; Delpouve, N.; Herbinet, R.; Domenek, S.; Le Pluart, L.; Delbreilh, L.; Ducruet, V.; Dargent, E. Molecular Mobility and Physical Ageing of Plasticized Poly(Lactide). *Polym. Eng. Sci.* **2015**, *55* (4), 858–865. <https://doi.org/10.1002/pen.23952>.
- (136) Lixon, C.; Delpouve, N.; Saiter, A.; Dargent, E.; Grohens, Y. Evidence of Cooperative Rearranging Region Size Anisotropy for Drawn PET. *Eur. Polym. J.* **2008**, *44* (11), 3377–3384. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2008.08.001>.
- (137) *TD-DFT benchmarks: A review - Laurent - 2013 - International Journal of Quantum Chemistry* - Wiley Online Library. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/qua.24438> (accessed 2022-07-04).
- (138) Jacquart, A.; Morin, E.; Yang, F.; Geffroy, B.; Ishow, E. Influence of Extrinsic and Intrinsic Parameters onto the Formation of Surface Relief Gratings in Polar Azo Molecular Glasses. *Dyes Pigments* **2012**, *92* (2), 790–797. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2011.04.001>.
- (139) Ishow, E.; Lebon, B.; He, Y.; Wang, X.; Bouteiller, L.; Galmiche, L.; Nakatani, K. Structural and Photoisomerization Cross Studies of Polar Photochromic Monomeric Glasses Forming Surface Relief Gratings. *Chem. Mater.* **2006**, *18* (5), 1261–1267. <https://doi.org/10.1021/cm052176b>.
- (140) Saphiannikova, M.; Neher, D. Thermodynamic Theory of Light-Induced Material Transport in Amorphous Azobenzene Polymer Films. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (41), 19428–19436. <https://doi.org/10.1021/jp053249h>.
- (141) Toshchevikov, V.; Saphiannikova, M.; Heinrich, G. Microscopic Theory of Light-Induced Deformation in Amorphous Side-Chain Azobenzene Polymers. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113* (15), 5032–5045. <https://doi.org/10.1021/jp8078265>.
- (142) Zhao, Y.; Ikeda, T. *Smart Light-Responsive Materials: Azobenzene-Containing Polymers and Liquid Crystals*; John Wiley & Sons, **2009**.
- (143) Hubert, C.; Fiorini-Debuisschert, C.; Raimond, P.; Nunzi, J.-M. Photoinduced Spontaneous Patterning of Azopolymer Films Using Light-Controlled Mass Transport; Grote, J. G., Kaino, T., Eds.; San Jose, CA, **2003**; p 313. <https://doi.org/10.1117/12.475411>.
- (144) Ciuchi, F.; Mazzulla, A.; Carbone, G.; Cipparrone, G. Complex Structures of Surface Relief Induced by Holographic Recording in Azo-Dye-Doped Elastomer Thin Films. *Macromolecules* **2003**, *36* (15), 5689–5693. <https://doi.org/10.1021/ma021772d>.

- (145) Sobolewska, A.; Bartkiewicz, S. Single Beam Test (SBT) as a Criterion for the Resolution of Holographic Recording. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3* (22), 5616–5620. <https://doi.org/10.1039/C5TC00223K>.
- (146) Jacquart, A.; Williams, R. M.; Brouwer, A. M.; Ishow, E. Decoupling Fluorescence and Photochromism in Bifunctional Azo Derivatives for Bulk Emissive Structures. *Chem. – Eur. J.* **2012**, *18* (12), 3706–3720. <https://doi.org/10.1002/chem.201103411>.
- (147) Fabbri, F.; Lassailly, Y.; Monaco, S.; Lahlil, K.; Boilot, J. P.; Peretti, J. Kinetics of Photoinduced Matter Transport Driven by Intensity and Polarization in Thin Films Containing Azobenzene. *Phys. Rev. B* **2012**, *86* (11), 115440. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.115440>.
- (148) Barrett, C. J.; Natansohn, A. L.; Rochon, P. L. Mechanism of Optically Inscribed High-Efficiency Diffraction Gratings in Azo Polymer Films. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100* (21), 8836–8842. <https://doi.org/10.1021/jp953300p>.
- (149) Jacquart, A.; Morin, E.; Yang, F.; Geffroy, B.; Ishow, E. Influence of Extrinsic and Intrinsic Parameters onto the Formation of Surface Relief Gratings in Polar Azo Molecular Glasses. *Dyes Pigments* **2012**, *92* (2), 790–797. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2011.04.001>.
- (150) Lagugné Labarthe, F.; Bruneel, J.-L.; Buffeteau, T.; Sourisseau, C.; Huber, M. R.; Zilker, S. J.; Bieringer, T. Photoinduced Orientations of Azobenzene Chromophores in Two Distinct Holographic Diffraction Gratings as Studied by Polarized Raman Confocal Microspectrometry. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2* (22), 5154–5167. <https://doi.org/10.1039/b005632o>.
- (151) Sobolewska, A.; Miniewicz, A. Analysis of the Kinetics of Diffraction Efficiency during the Holographic Grating Recording in Azobenzene Functionalized Polymers. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111* (7), 1536–1544. <https://doi.org/10.1021/jp067021l>.
- (152) Teboul, V.; Barillé, R.; Tajalli, P.; Ahmadi-Kandjani, S.; Tajalli, H.; Zielinska, S.; Ortyl, E. Light Mediated Emergence of Surface Patterns in Azopolymers at Low Temperatures. *Soft Matter* **2015**, *11* (32), 6444–6449. <https://doi.org/10.1039/c5sm00846h>.
- (153) Rodriguez, F.; Jelken, J.; Delpouve, N.; Laurent, A.; Garnier, B.; Duvail, J.; Lagugné-Labarthe, F.; Ishow, E. Exploiting Light Interferences to Generate Micrometer-High Superstructures from Monomeric Azo Materials with Extensive Orientational Mobility. *Adv. Opt. Mater.* **2021**, 2100525. <https://doi.org/10.1002/adom.202100525>.
- (154) Yadavalli, N. S.; Saphiannikova, M.; Santer, S. Photosensitive Response of Azobenzene Containing Films towards Pure Intensity or Polarization Interference Patterns. *Appl. Phys. Lett.* **2014**, *105* (5), 051601. <https://doi.org/10.1063/1.4891615>.
- (155) Fabbri, F.; Lassailly, Y.; Lahlil, K.; Boilot, J. P.; Peretti, J. Alternating Photoinduced Mass Transport Triggered by Light Polarization in Azobenzene Containing Sol-Gel Films. *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *96* (8), 081908. <https://doi.org/10.1063/1.3327341>.
- (156) Sekkat, Z. Optical Tweezing by Photomigration. *Appl. Opt.* **2016**, *55* (2), 259. <https://doi.org/10.1364/AO.55.000259>.
- (157) Lagugné-Labarthe, F.; Adamietz, F.; Rodriguez, V.; Sourisseau, C. Significant Enhancement of the Optical Second Harmonic Generation in a Poled Azopolymer Thin Grating. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110* (28), 13689–13693. <https://doi.org/10.1021/jp062955v>.
- (158) Rekola, H.; Berdin, A.; Fedele, C.; Virkki, M.; Priimagi, A. Digital Holographic Microscopy for Real-Time Observation of Surface-Relief Grating Formation on Azobenzene-

- Containing Films. *Sci. Rep.* **2020**, *10* (1), 19642. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-76573-6>.
- (159) Priimagi, A.; Shevchenko, A. Azopolymer-Based Micro- and Nanopatterning for Photonic Applications. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2014**, *52* (3), 163–182. <https://doi.org/10.1002/polb.23390>.
- (160) Friák, M.; Schindlmayr, A.; Scheffler, M. *Ab Initio* Study of the Half-Metal to Metal Transition in Strained Magnetite. *New J. Phys.* **2007**, *9* (1), 5–5. <https://doi.org/10.1088/1367-2630/9/1/005>.
- (161) Thèse de M. Gautier-Soyer, Etude des propriétés physiques des films de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et de la polarisation en spin à l'interface Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, **2005**.
- (162) Wu, W.; Wu, Z.; Yu, T.; Jiang, C.; Kim, W.-S. Recent Progress on Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Surface Functional Strategies and Biomedical Applications. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2015**, *16*. <https://doi.org/10.1088/1468-6996/16/2/023501>.
- (163) Cao, D.; Li, H.; Pan, L.; Li, J.; Wang, X.; Jing, P.; Cheng, X.; Wang, W.; Wang, J.; Liu, Q. High Saturation Magnetization of γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nano-Particles by a Facile One-Step Synthesis Approach. *Sci. Rep.* **2016**, *6* (1), 32360. <https://doi.org/10.1038/srep32360>.
- (164) Ahmadzadeh, M.; Romero, C.; McCloy, J. Magnetic Analysis of Commercial Hematite, Magnetite, and Their Mixtures. *AIP Adv.* **2018**, *8* (5), 056807. <https://doi.org/10.1063/1.5006474>.
- (165) Chakri, S. Understanding the Corrosion Inhibition Mechanisms of C15 Steel Reinforcements of Concrete by Biological Molecules, **2015**.
- (166) Winsett, J.; Moilanen, A.; Paudel, K.; Kamali, S.; Ding, K.; Cribb, W.; Seifu, D.; Neupane, S. Quantitative Determination of Magnetite and Maghemite in Iron Oxide Nanoparticles Using Mössbauer Spectroscopy. *SN Appl. Sci.* **2019**, *1* (12), 1636. <https://doi.org/10.1007/s42452-019-1699-2>.
- (167) Estelrich, J.; Escribano, E.; Queralto, J.; Busquets, M. A. Iron Oxide Nanoparticles for Magnetically-Guided and Magnetically-Responsive Drug Delivery. *Int. J. Mol. Sci.* **2015**, *16* (4), 8070–8101. <https://doi.org/10.3390/ijms16048070>.
- (168) Colombo, M.; Carregal-Romero, S.; Casula, M.; Gutiérrez, L.; Morales, M. del P.; Böhm, I.; Heverhagen, J.; Prospero, D.; Parak, W. Biological Applications of Magnetic Nanoparticles. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 4306–4334. <https://doi.org/10.1039/c2cs15337h>.
- (169) Yu, W. W.; Falkner, J. C.; Yavuz, C. T.; Colvin, V. L. Synthesis of Monodisperse Iron Oxide Nanocrystals by Thermal Decomposition of Iron Carboxylate Salts. *Chem. Commun.* **2004**, No. 20, 2306. <https://doi.org/10.1039/b409601k>.
- (170) Arshadi et al. - **2014** - LaMer Diagram Approach to Study the Nucleation and.Pdf. <https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/s11814-014-0130-3.pdf>.
- (171) Hyeon, T. Chemical Synthesis of Magnetic Nanoparticles. *Chem. Commun.* **2003**, No. 8, 927–934. <https://doi.org/10.1039/b207789b>.
- (172) Shavel, A.; Rodríguez-González, B.; Spasova, M.; Farle, M.; Liz-Marzán, L. M. Synthesis and Characterization of Iron/Iron Oxide Core/Shell Nanocubes. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17* (18), 3870–3876. <https://doi.org/10.1002/adfm.200700494>.
- (173) Thèse de L. Lartigue - Synthesis and Characterization of Iron Based Nanoparticles, **2010**.
- (174) Doriguetto, A. C.; Fernandes, N. G.; Persiano, A. I. C.; Filho, E. N.; Grenèche, J. M.; Fabris, J. D. Characterization of a Natural Magnetite. *Phys. Chem. Miner.* **2003**, *30* (5), 249–255. <https://doi.org/10.1007/s00269-003-0310-x>.

- (175) Bertuit, E.; Benassai, E.; Mériguet, G.; Greneche, J.-M.; Baptiste, B.; Neveu, S.; Wilhelm, C.; Abou-Hassan, A. Structure–Property–Function Relationships of Iron Oxide Multicore Nanoflowers in Magnetic Hyperthermia and Photothermia. *ACS Nano* **2022**, *16* (1), 271–284. <https://doi.org/10.1021/acsnano.1c06212>.
- (176) Brown, A. P.; Hillier, S.; Brydson, R. M. D. Quantification of Fe-Oxidation State in Mixed Valence Minerals: A Geochemical Application of EELS Revisited. *J. Phys. Conf. Ser.* **2017**, *902*, 012016. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/902/1/012016>.
- (177) Alfredo Reyes Villegas, V.; Isaías De León Ramírez, J.; Hernandez Guevara, E.; Perez Sicairos, S.; Angelica Hurtado Ayala, L.; Landeros Sanchez, B. Synthesis and Characterization of Magnetite Nanoparticles for Photocatalysis of Nitrobenzene. *J. Saudi Chem. Soc.* **2020**, *24* (2), 223–235. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2019.12.004>.
- (178) Fortune, W. B.; Mellon, M. G. Determination of Iron with O-Phenanthroline: A Spectrophotometric Study. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **1938**, *10* (2), 60–64. <https://doi.org/10.1021/ac50118a004>.
- (179) Mamiya, H.; Fukumoto, H.; Cuya Huaman, J. L.; Suzuki, K.; Miyamura, H.; Balachandran, J. Estimation of Magnetic Anisotropy of Individual Magnetite Nanoparticles for Magnetic Hyperthermia. *ACS Nano* **2020**, *14* (7), 8421–8432. <https://doi.org/10.1021/acsnano.0c02521>.
- (180) Hosono, T.; Takahashi, H.; Fujita, A.; Joseyphus, R. J.; Tohji, K.; Jeyadevan, B. Synthesis of Magnetite Nanoparticles for AC Magnetic Heating. *J. Magn. Magn. Mater.* **2009**, *321* (19), 3019–3023. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2009.04.061>.
- (181) Chen, C.-J.; Chiang, R.-K.; Wang, J.-S.; Wang, S.-L. Synthesis and Magnetic Properties of Octahedral Magnetite Nanoparticles in 20–110 Nm Range. *J. Nanoparticle Res.* **2013**, *15* (8), 1845. <https://doi.org/10.1007/s11051-013-1845-5>.
- (182) Li, Q.; Kartikowati, C. W.; Horie, S.; Ogi, T.; Iwaki, T.; Okuyama, K. Correlation between Particle Size/Domain Structure and Magnetic Properties of Highly Crystalline Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles. *Sci. Rep.* **2017**, *7* (1), 9894. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-09897-5>.
- (183) Santoyo Salazar, J.; Perez, L.; de Abril, O.; Truong Phuoc, L.; Ihiawakrim, D.; Vazquez, M.; Greneche, J.-M.; Begin-Colin, S.; Pourroy, G. Magnetic Iron Oxide Nanoparticles in 10–40 Nm Range: Composition in Terms of Magnetite/Maghemite Ratio and Effect on the Magnetic Properties. *Chem. Mater.* **2011**, *23* (6), 1379–1386. <https://doi.org/10.1021/cm103188a>.
- (184) Unni, M.; Uhl, A. M.; Savliwala, S.; Savitzky, B. H.; Dhavalikar, R.; Garraud, N.; Arnold, D. P.; Kourkoutis, L. F.; Andrew, J. S.; Rinaldi, C. Thermal Decomposition Synthesis of Iron Oxide Nanoparticles with Diminished Magnetic Dead Layer by Controlled Addition of Oxygen. *ACS Nano* **2017**, *11* (2), 2284–2303. <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b00609>.
- (185) Agiotis, L. Magnetic Manipulation of Superparamagnetic Nanoparticles in a Microfluidic System for Drug Delivery Applications. *J. Magn. Magn. Mater.* **2016**, *9*.
- (186) Gassner, A.-L.; Abonnenc, M.; Chen, H.-X.; Morandini, J.; Josserand, J.; Rossier, J. S.; Busnel, J.-M.; Girault, H. H. Magnetic Forces Produced by Rectangular Permanent Magnets in Static Microsystems. *Lab. Chip* **2009**, *9* (16), 2356. <https://doi.org/10.1039/b901865d>.
- (187) Richardi, J.; Motte, L.; Pileni, M. P. Mesoscopic Organizations of Magnetic Nanocrystal: The Influence of Short-Range Interactions. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2004**, *9* (1), 185–191. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2004.05.027>.

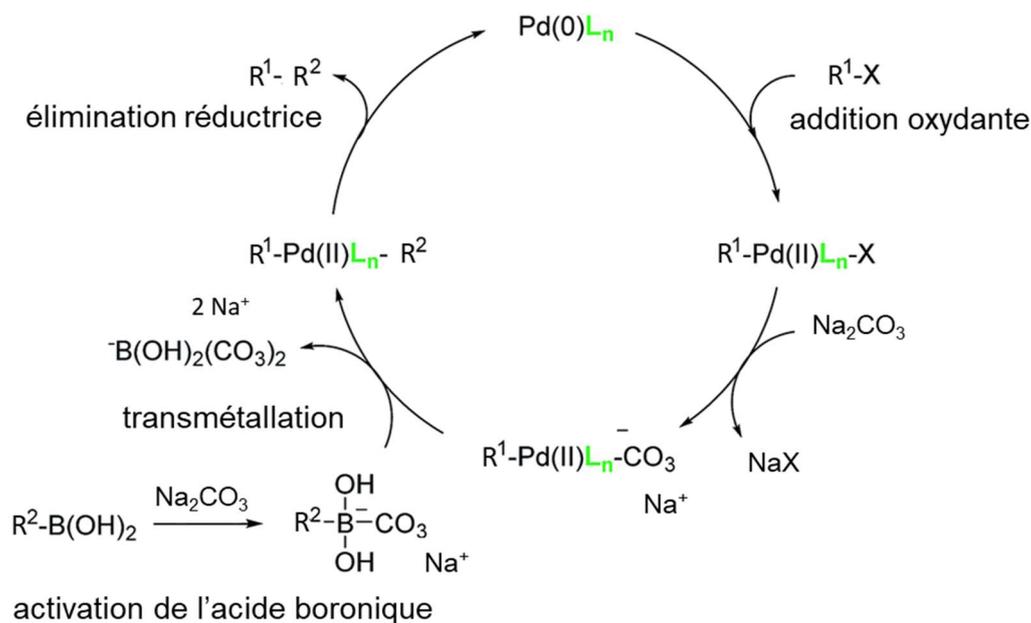
- (188) Frankamp, B. L.; Boal, A. K.; Tuominen, M. T.; Rotello, V. M. Direct Control of the Magnetic Interaction between Iron Oxide Nanoparticles through Dendrimer-Mediated Self-Assembly. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (27), 9731–9735. <https://doi.org/10.1021/ja051351m>.
- (189) Roca, A. G.; Niiðanský, D.; Vejpravova, J.; Pacakova (Bittova), B.; Gonzalez-Fernandez, M.; Serna, C.; Morales, M. del P. Magnetite Nanoparticles with No Surface Spin Canting. *J. Appl. Phys.* **2009**, *105*, 114309–114309. <https://doi.org/10.1063/1.3133228>.
- (190) Daou, T. J.; Grenèche, J. M.; Pourroy, G.; Buathong, S.; Derory, A.; Ulhaq-Bouillet, C.; Donnio, B.; Guillon, D.; Begin-Colin, S. Coupling Agent Effect on Magnetic Properties of Functionalized Magnetite-Based Nanoparticles. *Chem. Mater.* **2008**, *20* (18), 5869–5875. <https://doi.org/10.1021/cm801405n>.
- (191) Zhang, L.; He, R.; Gu, H.-C. Oleic Acid Coating on the Monodisperse Magnetite Nanoparticles. *Appl. Surf. Sci.* **2006**, *253* (5), 2611–2617. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.05.023>.
- (192) Kechrakos, D.; Trohidou, K. Magnetic Properties of Dipolar Interacting Single-Domain Particles. *Phys. Rev. B* **1998**, *58*, 12169. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.58.12169>.
- (193) Bałanda, M. AC Susceptibility Studies of Phase Transitions and Magnetic Relaxation: Conventional, Molecular and Low-Dimensional Magnets. *Acta Phys. Pol. A* **2013**, *124* (6), 964–976. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.124.964>.
- (194) Bansal, S. A.; Kumar, V.; Karimi, J.; Singh, A. P.; Kumar, S. Role of Gold Nanoparticles in Advanced Biomedical Applications. *Nanoscale Adv.* **2020**, *2* (9), 3764–3787. <https://doi.org/10.1039/D0NA00472C>.
- (195) Dong, J.; Zhang, X.; Cao, Y.; Yang, W.; Tian, J. Shape Dependence of Nonlinear Optical Behaviors of Gold Nanoparticles. *Mater. Lett.* **2011**, *65* (17), 2665–2668. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.05.066>.
- (196) Amendola, V.; Pilot, R.; Frascioni, M.; Maragò, O. M.; Iati, M. A. Surface Plasmon Resonance in Gold Nanoparticles: A Review. *J. Phys. Condens. Matter* **2017**, *29* (20), 203002. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/aa60f3>.
- (197) Kherbouche, I.; Macrae, D.; Geronimi Jourdain, T.; Lagugné-Labarthet, F.; Lamouri, A.; Chevillot Biraud, A.; Mangeney, C.; Félidj, N. Extending Nanoscale Patterning with Multipolar Surface Plasmon Resonances. *Nanoscale* **2021**, *13* (25), 11051–11057. <https://doi.org/10.1039/D1NR02181H>.
- (198) Jeong, H. Programmable Chiral Nanocolloids. 132.
- (199) Nguyen, D. T.; Kiem, C.; Nguyen Ngoc, L. Synthesis of Gold Nanorods from Metallic Gold by a Sonoelectrochemical Method. *E-J. Surf. Sci. Nanotechnol.* **2011**, *9*, 466–468. <https://doi.org/10.1380/ejssnt.2011.466>.
- (200) Cialla, D.; März, A.; Böhme, R.; Theil, F.; Weber, K.; Schmitt, M.; Popp, J. Surface-Enhanced Raman Spectroscopy (SERS): Progress and Trends. *Anal. Bioanal. Chem.* **2012**, *403* (1), 27–54. <https://doi.org/10.1007/s00216-011-5631-x>.
- (201) Schopf, C.; Noonan, E.; Quinn, A. J.; Iacopino, D. Self-Assembly of Gold Nanocrystals into Discrete Coupled Plasmonic Structures. *Crystals* **2016**, *6* (9), 117. <https://doi.org/10.3390/cryst6090117>.
- (202) Bastús, N. G.; Comenge, J.; Puentes, V. Kinetically Controlled Seeded Growth Synthesis of Citrate-Stabilized Gold Nanoparticles of up to 200 Nm: Size Focusing versus Ostwald Ripening. *Langmuir* **2011**, *27* (17), 11098–11105. <https://doi.org/10.1021/la201938u>.

- (203) Dong, J.; Carpinone, P. L.; Pyrgiotakis, G.; Demokritou, P.; Moudgil, B. M. Synthesis of Precision Gold Nanoparticles Using Turkevich Method. *Kona Powder Part. J.* **2020**, No. 37, 224–232. <https://doi.org/10.14356/kona.2020011>.
- (204) Brust, M.; Fink, J.; Bethell, D.; Schiffrin, D. J.; Kiely, C. Synthesis and Reactions of Functionalised Gold Nanoparticles. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, No. 16, 1655. <https://doi.org/10.1039/c39950001655>.
- (205) Choi, J.; Park, S.; Stojanović, Z.; Han, H.-S.; Lee, J.; Seok, H. K.; Uskoković, D.; Lee, K. H. Facile Solvothermal Preparation of Monodisperse Gold Nanoparticles and Their Engineered Assembly of Ferritin–Gold Nanoclusters. *Langmuir* **2013**, *29* (50), 15698–15703. <https://doi.org/10.1021/la403888f>.
- (206) Juan, M. L.; Plain, J.; Bachelot, R.; Royer, P.; Gray, S. K.; Wiederrecht, G. P. Multiscale Model for Photoinduced Molecular Motion in Azo Polymers. *ACS Nano* **2009**, *3* (6), 1573–1579. <https://doi.org/10.1021/nn900262e>.
- (207) Liu, X.; Atwater, M.; Wang, J.; Huo, Q. Extinction Coefficient of Gold Nanoparticles with Different Sizes and Different Capping Ligands. *Colloids Surf. B Biointerfaces* **2007**, *58* (1), 3–7. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2006.08.005>.
- (208) Snell, K. E.; Stéphant, N.; Pansu, R. B.; Audibert, J.-F.; Lagugné-Labarthe, F.; Ishow, E. Nanoparticle Organization through Photoinduced Bulk Mass Transfer. *Langmuir* **2014**, *30* (10), 2926–2935. <https://doi.org/10.1021/la404988d>.
- (209) Zheng, L.-Q.; Wang, X.; Shao, F.; Hegner, M.; Zenobi, R. Nanoscale Chemical Imaging of Reversible Photoisomerization of an Azobenzene-Thiol Self-Assembled Monolayer by Tip-Enhanced Raman Spectroscopy. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57* (4), 1025–1029. <https://doi.org/10.1002/anie.201710443>.
- (210) Santillán, J. M. J.; Muñetón Arboleda, D.; Coral, D. F.; Fernández van Raap, M. B.; Muraca, D.; Schinca, D. C.; Scaffardi, L. B. Optical and Magnetic Properties of Fe Nanoparticles Fabricated by Femtosecond Laser Ablation in Organic and Inorganic Solvents. *ChemPhysChem* **2017**, *18* (9), 1192–1209. <https://doi.org/10.1002/cphc.201601279>.
- (211) Fortune, W. B.; Mellon, M. G. Determination of Iron with O-Phenanthroline: A Spectrophotometric Study. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **1938**, *10* (2), 60–64. <https://doi.org/10.1021/ac50118a004>.
- (212) Priewisch, B.; Rück-Braun, K. Efficient Preparation of Nitrosoarenes for the Synthesis of Azobenzenes. *J. Org. Chem.* **2005**, *70* (6), 2350–2352. <https://doi.org/10.1021/jo048544x>.
- (213) Jacquart, A.; Tauc, P.; Nakatani, K.; Ishow, E. Formation of Fluorescence Reliefs Photocontrolled by Collective Mass Migration. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19* (47), 8999–9005. <https://doi.org/10.1039/B916454E>.
- (214) Snell, K. E. Photochromic Molecular Materials for the Controlled Organization of Nanoparticles. 198.
- (215) Vangijzegem, T.; Stanicki, D.; Boutry, S.; Paternoster, Q.; Vander Elst, L.; Muller, R. N.; Laurent, S. VSION as High Field MRI T<sub>1</sub> Contrast Agent: Evidence of Their Potential as Positive Contrast Agent for Magnetic Resonance Angiography. *Nanotechnology* **2018**, *29* (26), 265103. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aabbd0>.
- (216) Vangijzegem, T.; Stanicki, D.; Panepinto, A.; Socoliuc, V.; Vekas, L.; Muller, R. N.; Laurent, S. Influence of Experimental Parameters of a Continuous Flow Process on the Properties of Very Small Iron Oxide Nanoparticles (VSION) Designed for T<sub>1</sub>-Weighted

- Magnetic Resonance Imaging (MRI). *Nanomaterials* **2020**, *10* (4), 757. <https://doi.org/10.3390/nano10040757>.
- (217) Choi, J.; Park, S.; Stojanović, Z.; Han, H.-S.; Lee, J.; Seok, H. K.; Uskoković, D.; Lee, K. H. Facile Solvothermal Preparation of Monodisperse Gold Nanoparticles and Their Engineered Assembly of Ferritin–Gold Nanoclusters. *Langmuir* **2013**, *29* (50), 15698–15703. <https://doi.org/10.1021/la403888f>.

## Annexes

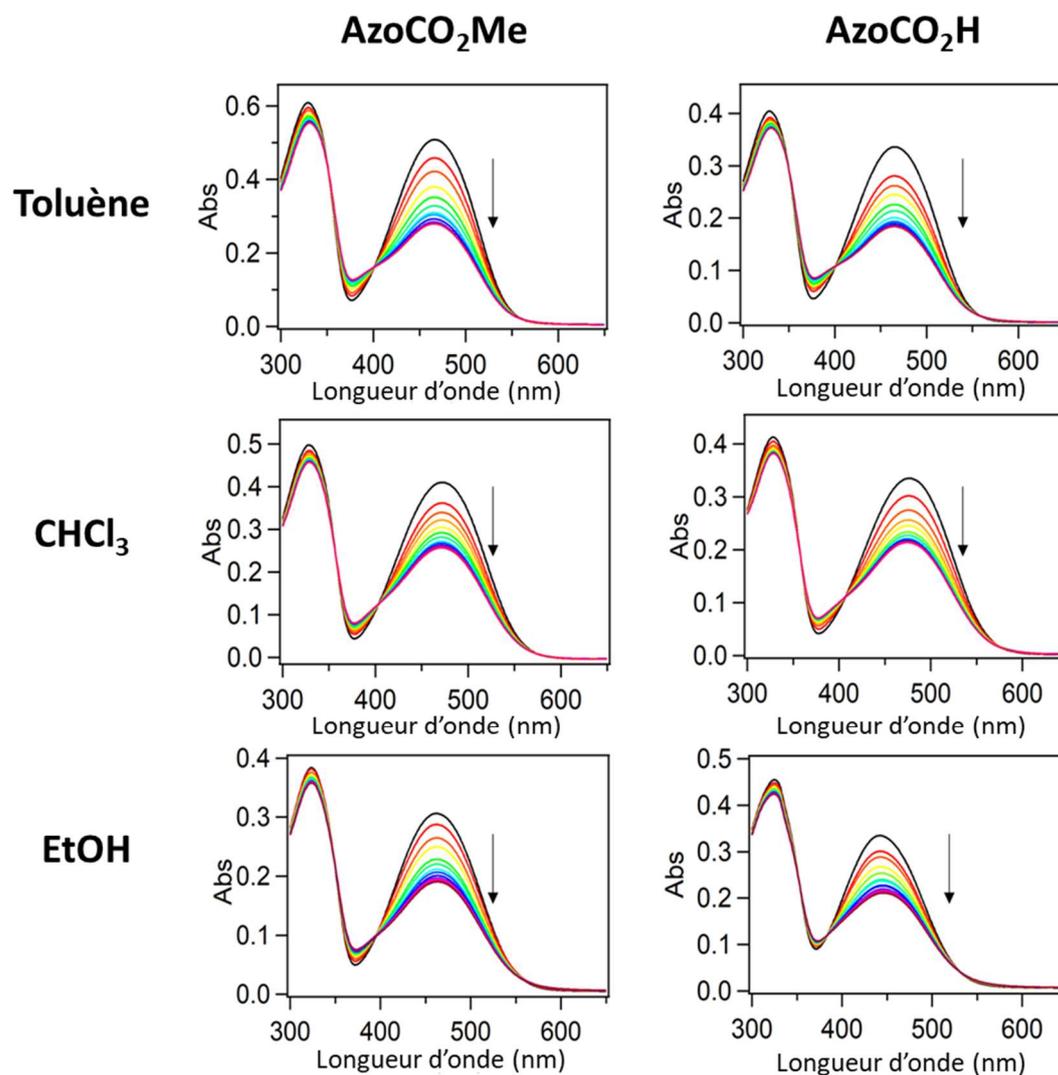
### I) Mécanisme réactionnel du couplage de Suzuki-Miyaura pour la formation du composé 3



*Cycle catalytique du couplage de Suzuki-Miyaura. adapté de la référence<sup>127</sup>*

Cette réaction commence par une addition oxydante du palladium (0) avec l'halogénure du composé **2**. S'ensuit alors un échange d'anion produit grâce au milieu basique de la réaction pour former un complexe de la forme  $R^1-Pd(II)-CO_3^-$ . C'est à cet endroit que se déroule la troisième étape appelée transmétallation. L'acide boronique utilisé va subir une activation grâce à la présence de  $Na_2CO_3$  et réagir avec le complexe précédemment formé, menant ainsi à un nouveau complexe de la forme  $R^1-Pd(II)-R^2$ . Enfin, une élimination réductrice se produit pour former la liaison C-C et former le composé d'intérêt possédant des groupes encombrants.

## II) Spectres UV-vis des composés AzoCO<sub>2</sub>Me et AzoCO<sub>2</sub>H dans différents solvants



Évolution spectrales des composés AzoCO<sub>2</sub>Me et AzoCO<sub>2</sub>H dans divers solvants (toluène, CHCl<sub>3</sub> et éthanol) ( $c = 1,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ) après irradiation à 488 nm ( $7 \text{ mW.cm}^{-2}$ ) pendant 60 s (intervalle de 5 s). Les flèches noires indiquent le changement d'absorbance jusqu'à atteindre l'état photostationnaire.

### III) Calcul de la quantité de nanoparticules par unité de surface dans un film mince nanocomposite

- Soit  $C_0$  la concentration en fer déterminée à l'aide d'un dosage par la 1,10-phénanthroline  $C_0 = 6,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $V_0$  le volume de solution utilisées lors de la synthèse de ces nanoparticules  $V_0 = 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ L}$ , nous pouvons déduire la quantité de matière  $n_0 = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$  en fer dans la solution.
- Pour une nanoparticule de 23 nm de diamètre, son volume est de  $V_{NP} = 6,4 \cdot 10^3 \text{ nm}^3$ .
- Nous faisons l'hypothèse que la densité d'une nanoparticule de magnétite est égale à la densité de la magnétite sous forme massive, soit  $\rho_{Fe_3O_4(NPs)} = 5,2 \text{ g.cm}^{-3}$ .
- La masse moléculaire de la magnétite est égale à  $M_{Fe_3O_4} = 231,53 \text{ g.mol}^{-1}$

Le nombre de nanoparticules par mL de solution est alors exprimé par la relation :

$$N_{NP/mL} = \frac{C_0 * M_{Fe_3O_4}}{3 * \rho_{Fe_3O_4(NPs)} * V_{1NP}} \quad [1]$$

avec  $C_0$  la concentration en fer dans la solution initiale correspondant à  $[Fe]$ , Or  $[Fe_3O_4] = [Fe]/3 = C_0/3$ .

Nous trouvons alors dans la solution initiale  $1,4 \cdot 10^{14} \text{ NP.mL}^{-1}$ , soit  $3,5 \cdot 10^{15}$  NP d'oxyde de fer dans 25 mL de solution. 1 mL de cette dispersion concentrée par 8 puis 70  $\mu\text{L}$  de cette nouvelle dispersion d'oxyde de fer sont ajoutés dans une solution de 700  $\mu\text{L}$  à 2% en masse de composé azoïque.

Pour la fabrication de ces films, le nombre d'unités azoïques en solution dans un volume de 700  $\mu\text{L}$  ( $N_{azo}$ ) peut être calculé par la relation suivante :

$$N_{azo} = n_{azo} * N_A = 1,9 \cdot 10^{19} \text{ molécules} \quad [2]$$

avec  $N_a$  le nombre d'Avogadro et  $n_{azo} = m_{azo} (20,7 \text{ mg}) / M_{azo} = 3,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$ .

Il devient alors possible de déterminer le nombre de molécules azoïques par rapport au nombre de nanoparticules dans la solution hybride par la relation :

$$\gamma = \frac{N_{azo}}{N_{NP}} \quad [3]$$

On obtient alors un ratio azo: NP de  $2,4 \cdot 10^5 : 1$ . La contribution du composé azoïque peut être déduite des spectres UV-visible en supposant que seul le composé azoïque absorbe. On obtient un coefficient d'absorption de  $3,4 \cdot 10^4 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . La concentration en composé **AzoCO<sub>2</sub>Me** peut alors être déterminée par la relation :

$$C_{azo} (film) = \frac{A_{film}}{\epsilon * h} \quad [4]$$

avec  $h_{film}$  l'épaisseur du film mince nanocomposite d'environ 450 nm,  $\epsilon$  le coefficient d'absorption du composé azoïque et  $A_{film}$  l'absorbance mesurée ( $A = 0,90$ ). Finalement, on obtient une concentration en composé azoïque sous forme de film  $C_{azo (film)} = 0,58 \text{ mol.L}^{-1}$ . Enfin, on peut déduire le nombre de nanoparticules présentes dans le film mince par la relation :

$$N_{NP (film)} = \frac{C_{azo (film)} * V_{film} * N_A}{2,40.10^5} \quad [5]$$

avec  $V_{film} = S_{film}(2x2 \text{ cm}^2) * h_{film} = 1,8.10^{-7} \text{ dm}^3$ ,  $2,4.10^5$  le nombre de molécules azoïques pour une nanoparticule d'oxyde de fer déterminé par le ratio azo:NP explicité précédemment. Finalement, on trouve  $N_{NP(film)} = 2,6.10^{11}$  NP dans la matrice azoïque après l'étape de spin-coating sur le substrat d'ITO.

Si on prend une monocouche de 23 nm (correspond au diamètre d'une nanoparticule) du film possédant une épaisseur de 450 nm, le nombre de nanoparticules est alors de  $1,4.10^{10}$  NP/4cm<sup>2</sup> correspondant à la surface du substrat. Finalement, la concentration en nanoparticules utilisée pour ces expériences conduit à une densité surfacique en nanoparticules d'oxyde de fer d'environ **90 NP.µm<sup>-3</sup>**.

#### IV) Évaluation de la force magnétique exercée par l'aimant NdFeB sur une nanoparticule dans le film

D'après les mesures de magnétométrie SQUID, on considère que l'aimantation à saturation des nanoparticules synthétisées est  $M_s = 48,5 \text{ A.m}^2.\text{kg}^{-1}$ , soit  $M_s = 48,5 \text{ emu.g}^{-1}$ .

La densité de la magnétite est de  $5,2 \text{ g.cm}^{-3}$ , on peut donc convertir la valeur de l'aimantation à saturation. On obtient  $M_s = 252 \text{ emu.cm}^{-3}$

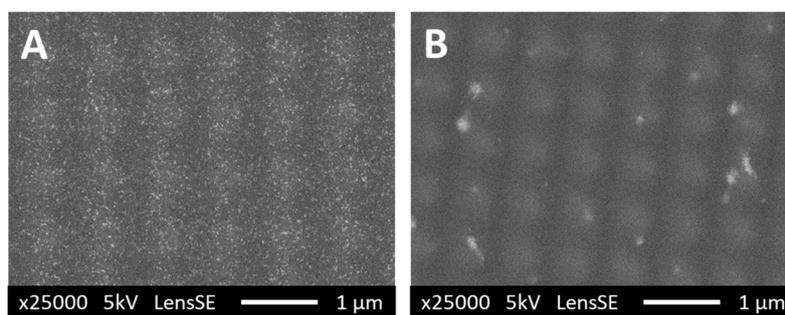
Il est désormais possible d'appliquer la relation [21] en prenant  $V_{NP} = 6,4.10^{-18} \text{ cm}^3$ , on trouve alors  $F_{mx} \approx 1,6.10^{-15} (\text{emu}) \cdot \left| \frac{dB_x}{dx} \right|$  soit  $F_{mx} \approx 1,6.10^{-18} (\text{J.T}^{-1}) \cdot \left| \frac{dB_x}{dx} \right|$ .

À 5 mm de l'échantillon, le gradient de champ magnétique  $\left| \frac{dB_x}{dx} \right|$  vaut  $50 \text{ T.m}^{-1}$ , trouve alors  $F_{mx} = 8,0.10^{-17} \text{ N}$ .

#### V) Organisation dans les structures « egg-box »

Afin de profiter des nouvelles structures décrites dans le chapitre II grâce à l'effacement d'un réseau de surface à partir d'une irradiation initiale avec une lumière interférentielle +45°/-45°, nous y avons ajouté des nanoparticules d'oxyde de fer. D'abord

sans champ magnétique externe, l'échantillon est irradié dans un premier temps pour créer un réseau périodique puis tourné à 90°, irradié une seconde fois jusqu'à une valeur de l'intensité de la lumière diffractée égale à la moitié de la valeur initiale lors de la première structuration. La caractérisation par microscopie électronique est ensuite effectuée et montre des nanoparticules placées aléatoirement sur toute la surface analysée. Pour pouvoir créer de nouveaux motifs magnétiques, nous avons positionné un aimant permanent derrière l'échantillon pendant la seconde irradiation pour permettre aux nanoparticules de se placer dans les motifs des « boîtes d'œuf ». Malheureusement, beaucoup de nanoparticules ne sont pas visibles après cette structuration. Cependant, des amas de nanoparticules agrégées se trouvent majoritairement au niveau des creux de ces structures, signe que les particules ont bien été déplacées.



*Clichés MEB d'un échantillon **AzoCO<sub>2</sub>Me** + NP Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> à 0,05 mol.L<sup>-1</sup> après structuration « egg-box ». A) sans champ magnétique pendant les deux étapes d'irradiation. B) avec un champ magnétique externe permettant aux nanoparticules d'être attirées vers le substrat pendant la seconde irradiation à +45°/-45°.*



---

**Titre :** Nanoarchitectures magnétiques photostructurables

**Mots clés :** Photochromisme, holographie, structuration, magnétisme, nanoparticules

**Résumé :** L'intégration de nanoparticules au sein de dispositifs permet d'exploiter les fonctionnalités remarquables inhérentes à l'échelle nanométrique. Pour organiser ou manipuler les nanoparticules, de nombreuses stratégies top-down et bottom-up ont été développées au cours des vingt dernières années, mais leur exploitation industrielle demeure un défi. Dans ce contexte, l'utilisation de la lumière comme outil de structuration ouvre de nouvelles perspectives en termes de rapidité et de facilité de mise en œuvre puisqu'elle offre une activation à distance en utilisant des longueurs d'ondes, des intensités lumineuses et des polarisations variables. À travers ces travaux, nous étudions la possibilité d'organiser des nanoparticules magnétiques grâce au déplacement photoinduit d'une matrice photochrome dopée de nanoparticules magnétiques et à l'application d'un champ magnétique. Dans un premier temps, l'approche envisagée implique la synthèse de molécules azoïques photochromes dotées de groupes encombrants pour faciliter le photochromisme sous forme de film mince. Des nanoparticules superparamagnétiques de magnétite d'un

diamètre d'environ 20 nm sont également synthétisées. Dans un second temps, l'organisation des nanoparticules est réalisée sous illumination interférentielle de films minces constitués exclusivement de photochromes azoïques et de nanoparticules magnétiques. Sous l'effet d'une lumière polarisée, les molécules photochromes subissent un transport de matière provoqué par des réactions de photoisomérisation *E-Z*. Des réseaux de surface sont alors formés et peuvent être effacés et réécrits de manière réversible. À leur tour, les nanoparticules magnétiques sont entraînées par la photomigration des molécules azoïques et s'accumulent dans les creux des réseaux de surface. L'application d'un gradient de champ magnétique pendant l'irradiation constitue pour les nanoparticules une force motrice supplémentaire de déplacement lors de la structuration, ou de piégeage lors de l'aplanissement des structures par effacement optique. L'obtention de motifs magnétiques à l'échelle nanométrique ouvre des perspectives dans la fabrication de systèmes aidant à la lutte contre la contrefaçon.

---

**Title :** Photostructurable magnetic nanoarchitectures

**Keywords :** Photochromism, holography, structuration, magnetism, nanoparticles

**Abstract :** The integration of nanoparticles within devices allows to exploit the remarkable functionalities inherent to the nanoscale. To organize or manipulate nanoparticles, many top-down and bottom-up strategies have been developed over the last twenty years, but their industrial exploitation remains a challenge. In this context, the use of light as a structuring tool opens new perspectives in terms of speed and easiness of implementation since it offers remote activation using tunable wavelengths, light intensities and polarizations. In this work, we study the possibility of organizing magnetic nanoparticles through the photoinduced displacement of a photochromic matrix doped with magnetic nanoparticles and the application of a magnetic field. As a first step, the proposed approach involves the synthesis of photochromic azo molecules with bulky groups to facilitate photochromism in thin films. Superparamagnetic magnetite nanoparticles with diameter of about 20 nm are also synthesized.

In a second step, the organization of the nanoparticles is performed under interferential illumination of thin films exclusively composed of azo photochromes and magnetic nanoparticles. Under the effect of polarized light, the photochromic molecules undergo mass transfer caused by *E-Z* photoisomerization reactions. Surface arrays are then formed and can be reversibly erased and rewritten. The displacement of magnetic nanoparticles is driven by the photomigration of azo molecules, which leads to their accumulation in the troughs of the surface relief gratings. The application of a magnetic field gradient during irradiation provides the nanoparticles with an additional driving force for displacement during patterning, or trapping during the structure flattening upon optical erasure. Obtaining magnetic patterns on a nanometric scale opens up prospects for the fabrication of systems that help in fighting against counterfeiting.