



HAL
open science

Photoréactivité de dithiényléthènes fonctionnalisés pour l'assemblage supramoléculaire : de la solution jusqu'au film opto-activable

Ismail Hamdi

► **To cite this version:**

Ismail Hamdi. Photoréactivité de dithiényléthènes fonctionnalisés pour l'assemblage supramoléculaire : de la solution jusqu'au film opto-activable. Chimie théorique et/ou physique. Université Lille 1 - Sciences et Technologies, 2017. Français. NNT: . tel-01581844

HAL Id: tel-01581844

<https://hal.science/tel-01581844>

Submitted on 5 Sep 2017

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Copyright

Université de Lille 1- Sciences et Technologies
Ecole Doctorale de Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'environnement

Thèse de Doctorat

En vue d'obtenir le grade de

Docteur de l'université de Lille 1

Spécialité : Optiques, Lasers, Physico-Chimie et Atmosphère

Présentée par

Ismail HAMDİ

Photoréactivité de dithiényléthènes fonctionnalisés pour
l'assemblage supramoléculaire : de la solution jusqu'au
film opto-activable

Soutenue le 27 Janvier 2017 devant la commission d'examen :

Jean-Claude MICHEAU	Directeur de Recherche, Université de Toulouse	Rapporteur
Christian LEY	Professeur, Université de Haute-Alsace	Rapporteur
Laurent BOUTEILLER	Directeur de Recherche, Université de Paris 6	Examineur
Michinori TAKESHITA	Professeur, Université de Saga, Japon	Examineur
Sophie BARRAU	Maître de conférences, Université de Lille 1	Examineur
Nejm-Eddine JAIDANE	Professeur, Université de Tunis EL Manar	Examineur
Stéphane ALOÏSE	Maître de conférences, Université de Lille 1	Directeur de thèse
Guy BUNTINX	Directeur de Recherche, Université de Lille 1	Directeur de thèse

« Le succès de la plupart de nos réussites dépend bien souvent de la volonté qu'on y met »

Stanislas Leszczynski

Remerciements

La thèse de doctorat est une expérience très spéciale ! À mon avis la thèse reste, une belle aventure humaine et scientifique dans laquelle la curiosité, l'envie d'acquérir le savoir, nous incitent à avancer toujours plus loin.

Si cette expérience a été menée à bien, c'est grâce à de nombreuses personnes que j'ai rencontrées durant ces années de thèse et que je souhaite remercier.

Les travaux de recherches présentés dans ce manuscrit ont été réalisés au Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman (LASIR) à l'université Lille 1, Sciences et Technologies au sein de l'équipe de Monsieur Olivier Poizat « *Photophysique, réactivité et fonctionnalité* ». Je remercie Messieurs Guy BUNTINX et Hervé VEZIN, directeurs successifs du laboratoire, pour leur accueil.

Je remercie sincèrement Monsieur Jean Claude MICHEAU et Monsieur Christian LEY pour avoir accepté de juger ce travail en tant que rapporteurs. J'ai beaucoup apprécié l'attention qu'ils ont portée au manuscrit. Je remercie également Monsieur Laurent BOUTEILLER, Monsieur Michinori TAKESHITA, Monsieur. Nejm-Eddine JAIDANE et Madame Sophie BARRAU de participer à mon jury.

Ma profonde reconnaissance va à mes encadrants de thèse Messieurs Guy BUNTINX et Stéphane ALOISE qui ont su me faire profiter de leurs nombreuses qualités et compétences. Grand merci à vous Messieurs pour avoir cru en moi et m'avoir fait confiance tout au long de ces trois années de thèse. Merci pour votre sympathie, vos conseils, votre patience et pour votre disponibilité malgré vos emplois du temps surchargés. Laissez-moi vous dire que je suis très impressionné par vos qualités humaines et scientifiques. J'ai découvert avec vous les belles sciences et ces trois années de thèse seront inoubliables pour moi ! Je suis très reconnaissant envers vous. Stéphane vous m'avez aidé beaucoup depuis mon arrivée à Paris en tant que stagiaire à l'Université Paris-Diderot jusqu'à présent. Encore mille fois merci.

Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur Olivier POIZAT qui m'a également aidé lors de cette thèse et avec qui les discussions scientifiques ont toujours été à la fois enrichissantes et agréables. Je remercie chaleureusement Messieurs Michel SLIWA, Vincent DE WAELE et Julien DUBOIS, pour leur aide et leur infinie patience pour les réglages optiques. Je suis redevable à Olivier DEVOS et à madame Stéphanie DELBAERE pour leurs collaborations et contributions aux calculs MCR-ALS et aux mesures par la spectroscopie RMN respectivement.

Remerciements

Madame Aurélie PERRIER a également très largement contribué à ce travail au travers de ses calculs de chimie quantique. Je lui suis également très reconnaissant pour cette collaboration et pour m'avoir m'accueilli en 2013 au sein du laboratoire Interfaces, Traitements, Organisation et Dynamique des Systèmes (ITODYS) à l'Université Paris Diderot Paris 7 et pour m'avoir encadré et appris les rudiments de la chimie quantique.

Ce travail n'aurait pas vu le jour sans échantillons ! Je tiens à remercier sincèrement Monsieur Michinori TAKESHITA de l'Université de Saga au Japon pour avoir synthétisé les diaryléthènes et l'élastomère et pour sa bonne humeur !

Je tiens à remercier fortement Madame Sophie BARRAU (UMET) pour sa collaboration aux caractérisations des matériaux, ainsi pour son aide, sa disponibilité et leurs son apport en sciences des matériaux. Je tiens également à souligner sa générosité, sans oublier Monsieur Alexandre MUSSI pour les conseils et l'aide qu'il a pu me prodiguer.

J'adresse ma profonde gratitude à Monsieur Nejm-Eddine JAIDANE, directeur de laboratoire LSAMA à l'Université de Tunis El-Manar, pour ses encouragements continus, ainsi pour son soutien financier qui m'a permis de réaliser mon premier stage à l'Université Paris Diderot.

Je salue également l'ensemble des membres du LASIR qui ont suivi de près ou de loin mon travail de recherche. Je n'oublie jamais l'excellente ambiance au sein de ce laboratoire surtout avec mes amies Silvère André, Romain Bernex, Mattéo Bryckaert, Thomas Signour, Samantha Seng, Siewert Hugelier, Yuki Horiuchi et Mai-Trang Do.

Je remercie également les stagiaires avec qui j'ai eu la chance de travailler. Le rythme de travail à été parfait et nous avons pu ainsi allier bons moments et séances de travail.

Pour conclure, je ne serais pas arrivé jusqu'ici sans le soutien de mes parents et surtout de mon père qui m'a fait comprendre la valeur du travail. Dans tout ce que j'ai entrepris, vous m'avez toujours suivi et réconforté. Evidemment mes deux sœurs Hind et Houda, vous m'avez toujours poussé, tellement cru en moi et m'avez permis de décompresser quand le besoin s'en faisait sentir, alors merci ! Merci également à tous les membres de la famille.

Table des matières

Chapitre 1	Introduction Générale.....	11
I	Contexte Général.....	11
II	Actionneurs basés sur des assemblages supramoléculaires intégrant un interrupteur moléculaire	14
III	Objectifs du travail doctoral.....	17
Chapitre 2	Instrumentations, méthodes expérimentales et théoriques	19
I	Systèmes étudiés	20
I.1	Présentation des molécules étudiées.....	20
I.2	Protocole d'élaboration des films	21
II	Spectroscopies stationnaires	23
II.1	Système d'irradiation	23
II.2	Absorption UV-Visible stationnaire.....	23
II.3	Rendement quantique de cyclisation	23
II.4	Spectroscopie RMN	24
III	Spectroscopie d'absorption transitoire résolue en temps	25
III.1	Spectroscopie d'absorption transitoire nanoseconde dans le domaine UV-Visible	26
III.2	Spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde dans le domaine UV-Visible	30
IV	Analyse des données transitoires	39
IV.1	Ajustement global des cinétiques.....	39
IV.2	Analyse basée sur la chimiométrie : approche MCR-ALS	40
V	Modélisation des propriétés spectroscopiques des diaryléthènes par calculs DFT et TD-DFT.....	42
VI	Caractérisation des films et des nano-objets.....	43
VI.1	Diffusion Dynamique de la lumière (DLS)	43
VI.2	Microscope à Force Atomique (AFM).....	45
Chapitre 3	État de l'art autour du photochromisme	47
I	Généralités sur le photochromisme.....	48
I.1	Définitions.....	48
I.2	Familles de photochromes	50
II	Photochromisme des diaryléthènes : fondements et définitions	51
III	Photochromisme des diaryléthènes : caractérisation spectro-cinétique.....	53
III.1	Caractérisation des FO et FF.....	53

Table des matières

III.2	Photochromisme à l'état solide.....	56
IV	Mécanismes de photocommutation (en solution).....	56
IV.1	Apport des calculs théoriques sur les états excités.....	56
IV.2	Photocyclisation étudiée par spectroscopies résolues en temps.....	61
IV.3	Photoréversion étudiée par spectroscopies résolues en temps	63
V	Focus sur la molécule DTE.....	64
VI	Influence du milieu : solution visqueuse, matrice polymère.....	66
VII	Assemblages supramoléculaires incluant des DTE	67
Chapitre 4	Vers une compréhension approfondie du photochromisme du dithiényléthène DTE	69
I	Objectifs de l'étude.....	70
II	Caractérisation du photochromisme de DTE et DTE-m5	72
II.1	Population des conformères AP et P	72
II.2	Signatures spectrales de FO et FF.....	73
II.3	Rendements quantiques.....	74
III	Apport des calculs théoriques.....	75
III.1	Mise en œuvre des calculs DFT et TD-DFT.....	75
III.2	Caractérisation géométrique de FO (AP et P) et FF	75
III.3	Caractérisation spectrale de FO (AP et P) et FF.....	76
IV	Mécanismes de Photocyclisation.....	80
IV.1	Régime nanoseconde-microseconde	80
IV.2	Signature spectrale des états triplet.....	86
IV.3	Régime femtoseconde.....	87
IV.4	Eclaircissement apporté par la TD-DFT.....	92
V	Cycloréversion.....	94
VI	Conclusion	96
Chapitre 5	Etude et caractérisation de l'assemblage supramoléculaire des DTE-UPy97	
I	Introduction	98
II	Brique élémentaire de l'auto-assemblage.....	103
II.1	Spectroscopie RMN.....	103
II.2	Calculs théoriques.....	104
III	Etude de l'auto-assemblage supramoléculaire (A-A-A-)	106
III.1	Mesure DLS	106

Table des matières

III.2	Hypothèse de modèle cinétique.....	113
III.3	Caractérisation par AFM.....	115
III.4	Spectroscopie RMN.....	118
III.5	Mesure DLS et image AFM.....	119
IV	Conclusion.....	121
Chapitre 6	Etude des processus de photocommutation des DTE-UPy : depuis la solution jusqu'au film mince.....	125
I	Systèmes étudiés.....	126
II	Propriétés photochimiques stationnaires de A1 et A2 en solution.....	127
II.1	Mise en évidence du photochromisme.....	127
II.2	Détermination des paramètres photochimiques.....	128
III	Etude des processus de photocommutation de A1 et A2 en solution.....	131
III.1	Photocyclisation (et processus associés).....	131
III.2	Photoréversion des oligomères.....	141
IV	Influence de l'auto-assemblage sur les propriétés photochimiques de A.....	144
V	Influence de l'ajout de l'élastomère (A-B-A-B-A-B).....	147
V.1	Photocyclisation.....	147
V.2	Photoréversion.....	154
VI	Etude de la photocommutation de A1 en film.....	156
VI.1	Photochromisme de A1 en film élastomère.....	156
VI.2	Photocyclisation de A1 en film élastomère.....	157
VI.3	Photoréversion de A1 en film élastomère.....	159
VII	Conclusion.....	162
Chapitre 7	Conclusions et perspectives.....	165
Annexes	171
Références	183

Chapitre 1 Introduction Générale

I Contexte Général

Les matériaux photo-activables qui subissent sous irradiation lumineuse des changements conformationnels à l'échelle macroscopique font l'objet de recherches assidues en vue d'applications émergentes dans le domaine de la robotique industrielle, de l'aéronautique, de la médecine (muscles artificiels) etc. En effet, ils permettent la réalisation d'actionneurs contrôlés par la lumière, c'est-à-dire utilisant la lumière comme vecteur d'énergie pour la restituer sous forme de travail mécanique, en absence de tout contact avec l'environnement.

L'effet optomécanique (ou photomécanique) peut être défini comme un changement macroscopique de forme et/ou de volume induit dans un matériau photosensible par irradiation lumineuse.[1] Plusieurs types de mécanismes physiques ont été reportés dans la littérature comme pouvant générer un effet photomécanique significatif : mécanisme photothermique, [2, 3] mécanisme de photostriction¹ [4] et mécanisme de réorientation moléculaire en présence de lumière polarisée.[5, 6] Dans cette dernière catégorie, une démonstration frappante du formidable potentiel des dispositifs élastomères à propriétés optomécaniques a été récemment réalisée par le groupe du Professeur T. Ikeda, avec la mise au point du premier moteur "plastique" fonctionnant avec de la lumière au lieu de l'électricité (Figure 1. 1.a).[7] Le matériau photosensible utilisé combine un élastomère à cristaux liquides (Liquid crystal elastomer, LCE) et une molécule photochromique², l'azobenzène (Figure 1. 1 b), dont la photoisomérisation trans-cis peut être activée de manière réversible en passant d'une irradiation UV à une irradiation visible. Ainsi, un alignement homogène des cristaux liquides induit une courbure du matériau vers la lumière incidente tandis qu'un alignement homéotrope provoque une courbure inverse. La raison pour laquelle beaucoup d'équipes se tournent vers les azobenzènes est liée à l'importante variation de géométrie résultant de l'isomérisation trans-cis, qui induit une transition de phase isotrope dans les LCE. Cependant, les azobenzènes présentent deux inconvénients majeurs : d'une part leur temps de réponse est relativement lent ; d'autre part ce ne sont pas de véritables photochromes bistables, la forme cis étant instable thermiquement et relaxant spontanément vers la forme trans.

¹ Fait intervenir deux phénomènes : l'effet photovoltaïque, qui transforme l'énergie lumineuse en énergie électrique, et l'effet piézoélectrique, qui transforme cette dernière en énergie mécanique.

² Toutes les définitions relatives au photochromisme sont données au chapitre 3.

Light-driven plastic motor

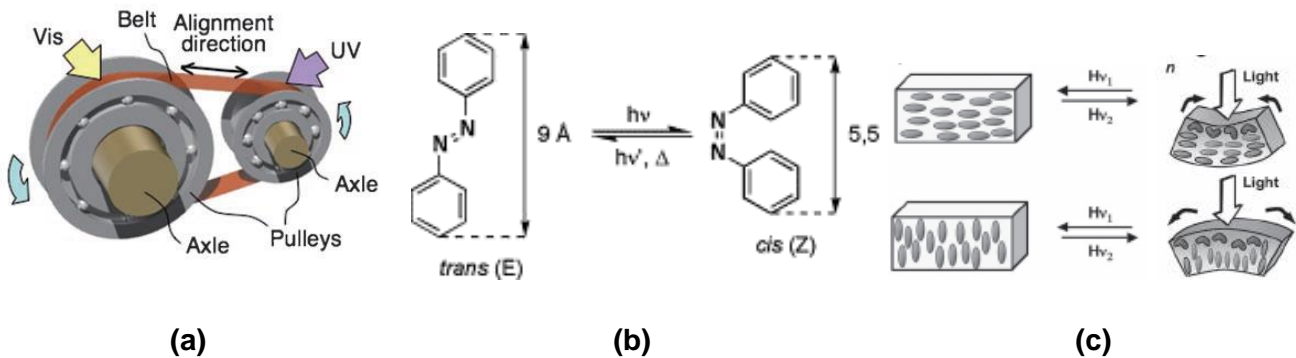


Figure 1.1 : (a) premier moteur "tout plastique" photo-activable à base d'élastomère à cristaux liquides (LCE). (b) Schéma réactionnel du photochromisme par isomérisation trans-cis de l'azobenzène. (c) Effet photomécanique résultant de l'incorporation de molécules d'azobenzène dans l'élastomère LCE : un alignement homogène des cristaux liquides induit une courbure du matériau vers la lumière incidente tandis qu'un alignement homéotrope provoque une courbure inverse.[7]

Une amélioration essentielle à envisager du point de vue des applications serait donc de remplacer les dérivés azobenzéniques par des composés photochromes réellement bistables. En ce sens, les molécules de la famille des diaryléthènes, et plus particulièrement des dithiényléthènes (DTE), dont l'activité photochrome résulte d'un processus de photocyclisation/photoouverture de cycle, sont connus pour leur bistabilité et leur résistance à la fatigue de sorte qu'ils constituent des candidats de choix pour la réalisation d'actionneurs photo-activables. De plus, le groupe du Professeur M. Irie a montré qu'un monocristal du diaryléthène 1,2-bis(5-méthyl-2-phényl-4-thiazolyl)perfluorocyclopentène subit une contraction de volume de l'ordre de 7 % sous une irradiation UV.[8-10] Cet effet optomécanique est réversible sous irradiation visible comme l'illustre la Figure 1.2. Le professeur Irie a montré dans de nombreuses conférences, l'effet de l'irradiation UV sur un long monocristal de cette molécule fixé d'un côté sur un support et dont l'autre extrémité est en contact avec une nano-bille de silice : Le changement de volume photoinduit subi par le monocristal génère un déplacement dans l'espace de la partie mobile de celui-ci qui pousse la bille qui amorce une rotation. L'énergie lumineuse apportée au photochrome est transformée en énergie mécanique communiquée à la bille (Figure 1.2 droite).

Cependant, il faut admettre que cet effet photomécanique assez spectaculaire d'un point de vue fondamental serait perdu si le diaryléthène était dilué dans un film polymère. Un autre paramètre important à prendre en compte est donc la capacité du système à conserver l'effet photomécanique en passant de l'échelle moléculaire microscopique à l'échelle macroscopique, condition réelle de fonctionnement de l'actionneur. Une approche d'ingénierie moléculaire approfondie est donc indispensable pour parvenir à maîtriser l'organisation des unités photo-

actives et les interactions intermoléculaires au sein du matériau de façon à obtenir un effet photomécanique coopératif. Enfin le milieu environnant doit montrer une grande flexibilité pour donner lieu à une réponse photomécanique instantanée après irradiation lumineuse. Les assemblages supramoléculaires [11-13] dans lesquels des unités monomères sont liées entre elles par des interactions non-covalentes (liaisons hydrogène, liaisons de coordination,...) semblent particulièrement appropriés. En effet, ces assemblages supramoléculaires sont à l'état d'équilibre thermodynamique, de sorte que leur stabilité est aisément modifiable sous l'action de stimuli externes tels que la température ou l'environnement. Les assemblages supramoléculaires sont ainsi appelés "polymères réversibles".

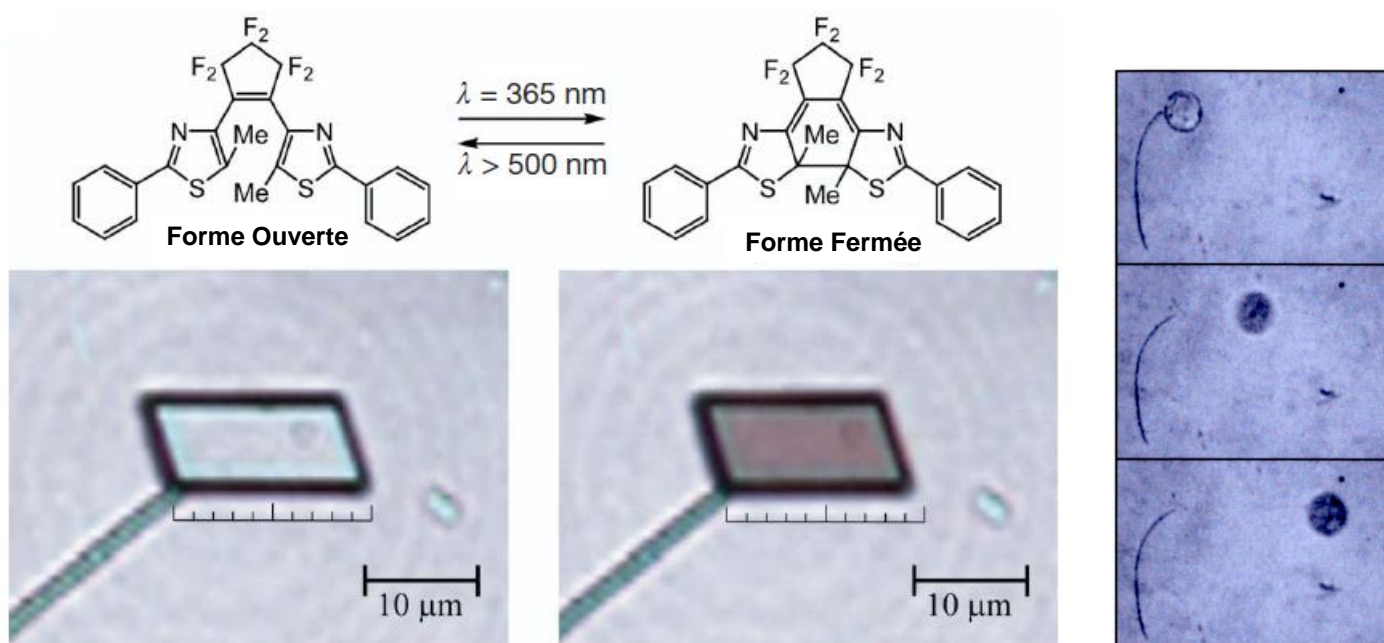
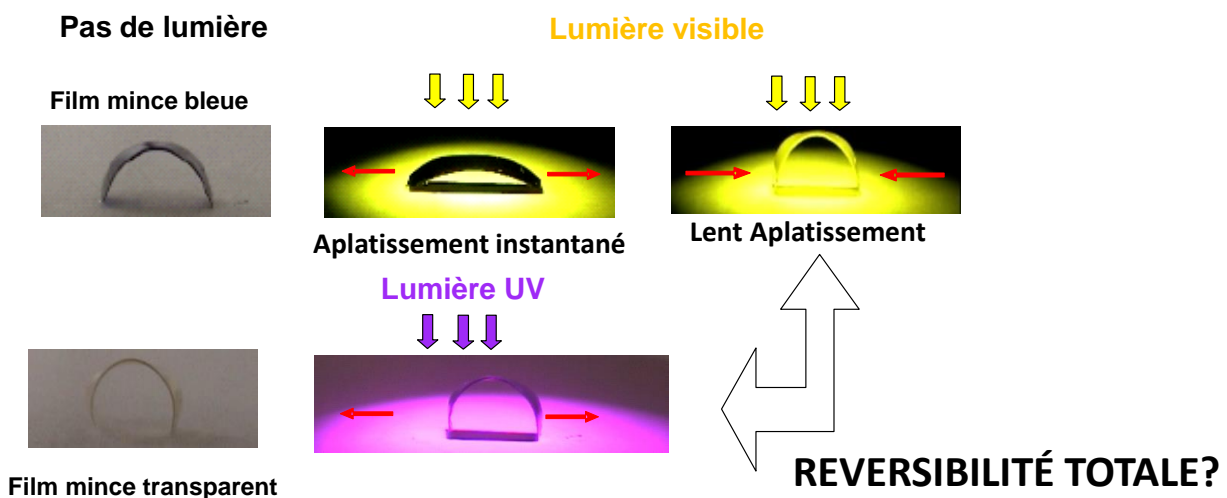


Figure 1.2 : (Gauche) : Structures chimiques et déformation de 1,2-bis(5-méthyl-2-phényl-4-thiazolyl) perfluorocyclopentène après irradiation UV (365 nm) et visible ($\lambda > 500 \text{ nm}$). (Droite) : Photo d'une microbille de silice (diamètre: $90 \mu\text{m}$) et une tige de cristal de perfluorocyclopentène de 1,2-bis (5-méthyl-2-phényl-4-thiazolyl) après irradiation avec la lumière UV à 365 nm.[10]

II Actionneurs basés sur des assemblages supramoléculaires intégrant un interrupteur moléculaire

Insérer un diaryléthène dans un assemblage supramoléculaire en vue d'élaborer un matériau photo-activable est une idée émergente qui a donné lieu à quelques travaux exploratoires.[14] En particulier, notre collaborateur, le Professeur M. Takeshita (Université de Saga, Japon) a synthétisé les premiers films élastomères dont la forme macroscopique peut être largement modifiée sous illumination (UV/Vis). Les deux effets optomécaniques en partant d'un film incolore (forme ouverte) et bleu (forme fermée) sont présentés sur la Figure 1. 3 et des vidéos sont disponibles sur YouTube.

Au repos, dans l'obscurité, les films réalisés à partir de la forme fermée sont courbés³ et de couleur bleue. Sous irradiation dans le visible, une pré-étape d'aplatissement instantané du film est observée suivie d'un retour lent à une forme courbée au fur et à mesure que la transformation photochromique se propage dans l'épaisseur du film mince (on peut voir l'ombre du film disparaître). Inversement, un film incolore réalisé à partir de la forme ouverte, subit, sous irradiation UV, un aplatissement modeste en devenant coloré.



Vidéos YouTube des effets optomécaniques (ctrl+click).

- Irradiation Visible d'un film Bleu: <https://www.youtube.com/watch?v=IVrt9k7rLOQ>
- Irradiation alternée Visible/UV: <https://www.youtube.com/watch?v=OArkFyL21Lo>

Figure 1. 3. En haut : changement de forme macroscopique du film coloré initial sous excitation visible. Le film devient incolore. En bas : changement de forme inverse du film incolore sous excitation UV.

³ Cette courbure apparaît quand on décolle le film du « wafer » du spin-coater.

Comment le professeur Takeshita est-il arrivé à un tel résultat ? Son idée consistait à fonctionnaliser un interrupteur moléculaire avec un groupement identique à celui qui entraîne l'assemblage supramoléculaire réversible d'une unité élastomérique. Il s'est inspiré des travaux d'un des leaders mondiaux des élastomères supramoléculaires, à savoir le professeur Meijer qui a inventé en 1997 les élastomères réversibles basés sur les uréidopyrimidinone (UPy) (Voir Figure 1.4). Les composés bi-fonctionnalisés par les UPy forment un réseau supramoléculaire via des liaisons hydrogène quadruples de type DDAA (Figure 1.5) avec des constantes de dimérisation très fortes $K = 6 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1}$ dans le chloroforme.[15] La molécule Poly(éthylène-co-1,2-butylène)diol, que l'on nommera dans tout ce manuscrit, **élastomère B** (Figure 1.5), permet donc d'obtenir des films élastomères aux propriétés physiques (élasticité etc) comparables à celles des polymères classiques (covalents) avec des spécificités additionnelles comme la sensibilité à la température.[16]

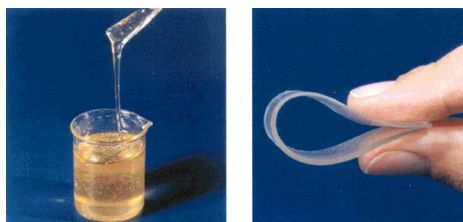


Figure 1.4 : Photo d'un film élastomère composé de poly (éthylène /Butylène) fonctionnalisé avec des motifs à liaisons hydrogène.[16]

Ainsi, le professeur Takeshita a synthétisé des nouveaux dithiényléthènes avec des chaînes alkyles latérales (DTEs), que nous dénommerons **A1** ($\text{R}=\text{C}_{11}\text{H}_{23}$) et **A2** ($\text{R}=\text{C}_{17}\text{H}_{35}$), fonctionnalisés par les groupements UPy et qui, par conséquent, peuvent ainsi parfaitement s'insérer au sein d'un assemblage supramoléculaire de B de type ABABA par exemple. Dans la suite de ce manuscrit, nous dénommerons parfois les deux molécules A1 et A2 par le sigle DTE-UPy. Bien évidemment, ces DTEs dissouts seuls dans un solvant organique (typiquement le chloroforme) peuvent initier un auto-assemblage de type AAAA. Des études préliminaires de cinétique d'auto-assemblage pour A1 [17] et pour A2 [18] ont été initiées.

Typiquement, l'obtention d'un film photodéformable s'élabore à partir d'une solution concentrée de A1 @ 10^{-3} M dans le chloroforme puis on ajoute de l'élastomère B selon un rapport massique X_m typiquement de (1 : 3). On prépare ensuite le film par spin-coating. En terme de rapport molaire (ou stœchiométrie), il est à noter que le seuil d'observation de l'effet optomécanique est situé entre (1 : 2) et (1 : 3) comme indiqué dans le Tableau 1: 1. Nous verrons que cette observation rapportée par le professeur Takeshita aura toute son importance au chapitre 6.

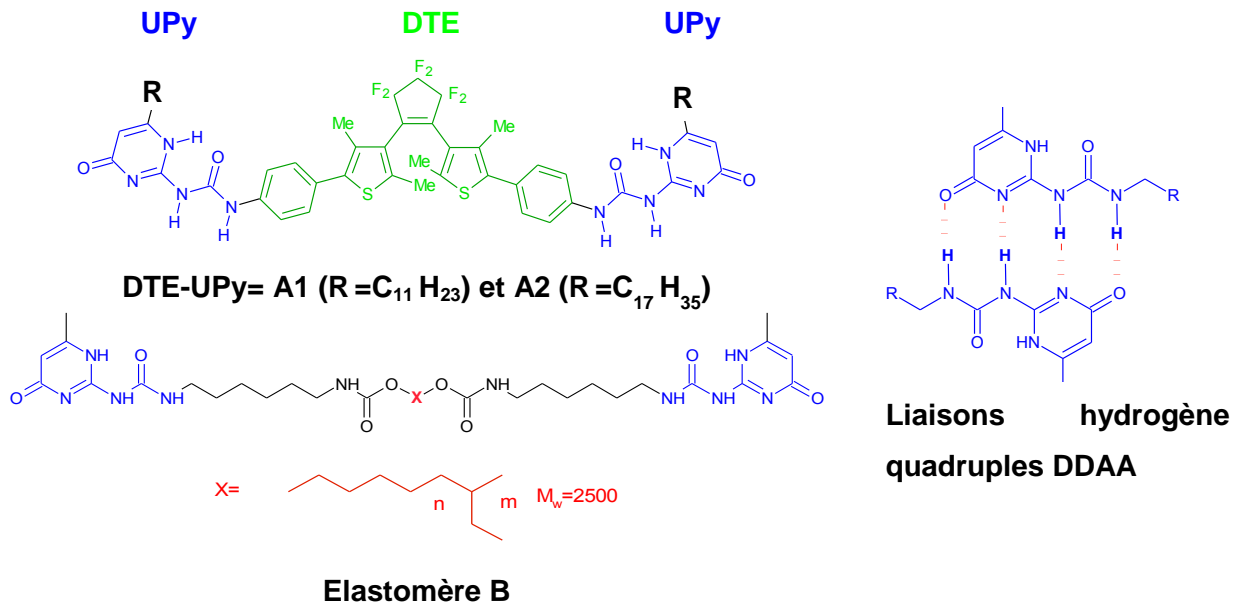


Figure 1. 5 : (gauche) Dithiényléthène A (en haut) et unité élastomère B (en bas). (Droite), les groupements uréidopyrimidinone complexant sont représentés en couleur bleue.

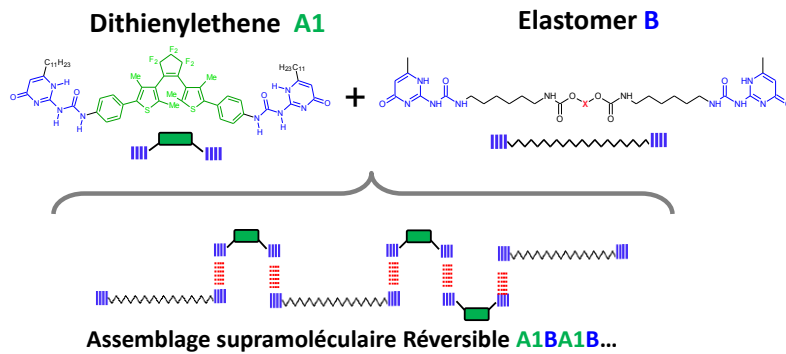


Figure 1. 6 : Assemblage supramoléculaire de dithiényléthène A1 et de l'élastomère B.

Tableau 1: 1 : Observations macroscopiques sur la modulation de forme induite par la lumière selon le rapport molaire (A : B).

Rapport massique (A : B) X_m	Rapport molaire (A : B) X_n	Irradiation visible du film bleu ↓ ↓ ↓ 	Irradiation UV du film incolore ↓ ↓ ↓
1 : 20	1 : 7	Pas de changement	
1 : 10	1 : 3,5		
1 : 5	1 : 1,75	Effet Optomécanique	
1 : 3	1 : 1		
1 : 1	3 : 1		

Seuil d'observation de l'effet optomécanique entre $X_n = (1 : 2)$ et $(1 : 3)$

III Objectifs du travail doctoral

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre d'une étude globale pluridisciplinaire et multi-échelle visant à comprendre le fonctionnement du film photodéformable de la Figure 1. 3 voire même à contrôler ce dernier. Pour ce faire, il est fondamental de comprendre tous les facteurs photochimiques (photochromiques), structuraux et mécaniques qui participent à l'effet optomécanique. Cinq pôles de compétences doivent travailler en commun : 1) synthèse organique ; 2) calculs théoriques ; 3) science des matériaux ; 4) mécanique ; 5) photochimie-photophysique (voir Figure 1. 7).

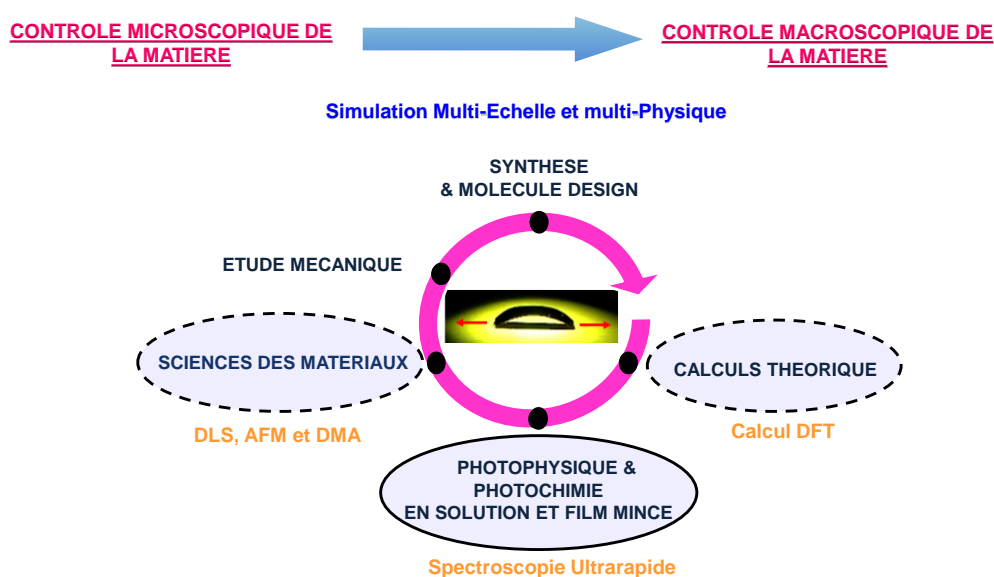


Figure 1. 7 : Illustration des différentes tâches nécessaires pour comprendre l'effet optomécanique.

L'objectif de cette thèse se focalise en grande partie sur l'étude des processus photophysiques et photochimiques ainsi que sur les mécanismes d'auto-assemblage des DTEs en présence ou non d'élastomère B. Quelques expériences relatives à la science des matériaux plus des calculs DFT ont été initiées. Ainsi, dans ce manuscrit, nous adressons les questions suivantes : Le photochromisme en solution des molécules A1 et A2 est-il identique à celui des DTEs classiques ? Les chemins réactionnels sont-ils les mêmes ? En existe-t-il des nouveaux ? Quelle est la cinétique d'accroissement des assemblages supramoléculaire de DTE seul (AAAA)? Comment cet accroissement est-il modifié après ajout d'élastomère B (ABABAB) ? Que devient la photochimie des monomères de A, en forme ouverte ou fermée, dans l'assemblage supramoléculaire en solution puis en film mince ?

Les réponses à toutes ces questions s'articulent autour de sept chapitres (y compris cette introduction), complétés par des annexes.

Le deuxième chapitre présente l'ensemble des instruments et méthodes expérimentales et théoriques qui ont été mis en œuvre au cours de cette thèse. Nous présenterons les techniques d'absorption UV-Vis stationnaire et résolues temporellement couvrant des échelles allant de la milliseconde jusqu'à la femtoseconde. Ensuite, les méthodes de modélisation moléculaires DFT et TD-DFT seront détaillées. Finalement, des outils de caractérisation des assemblages supramoléculaires seront présentés (DLS, AFM).

Le troisième chapitre est consacré au rappel de certaines notions de base sur le photochromisme en général et sur les DTEs en particulier. Nous résumerons l'état de l'art bibliographique du photochromisme des DTEs « classiques », puis de DTE qui n'est autre que le cœur des molécules A1 et A2. Enfin, nous aborderons la problématique du photochromisme en matrices polymère et élastomère puis dans les assemblages supramoléculaires en solution.

Le quatrième chapitre concerne la réinvestigation de la photochimie de DTE qui constituera donc une molécule de référence. Nous incluons dans notre étude, un nouvel analogue ponté DTE-m5 qui présente une chaîne polyéther et qui avait été conçu pour bloquer la forme ouverte dans sa conformation photoactive afin d'appréhender les effets de cette contrainte sur les processus photoinduits.

Le cinquième chapitre est consacré à l'étude des auto-assemblages supramoléculaires de A1 et de A2 en solution en présence ou non d'élastomère B. Nous présenterons les résultats des études effectuées sous différentes conditions expérimentales (temps d'irradiation ; concentration initiale ; température).

Le sixième chapitre, qui s'appuie fortement sur les résultats du chapitre 4 (DTE de référence), concerne les différents processus de photocommutation des deux molécules A1 et A2 seules en solution et en présence d'élastomère B. Nous présenterons également dans le cas de A1, une étude des processus de photocommutation dans un film mince de rapport massique de (A1 : 3B).

Le dernier chapitre est consacré à la conclusion générale de ce travail de thèse ainsi qu'aux perspectives que nous proposons pour voir comment les connaissances de photochimie/photophysique du système peuvent s'intégrer pour la compréhension de l'effet optomécanique.

Les travaux présentés dans cette thèse ont donné lieu à une publication parue et trois articles sont actuellement en préparation. L'ensemble de ces résultats a été exposé au travers de quatre communications orales et de sept posters dans des congrès nationaux et de deux communications orales dans des conférences internationales.

Chapitre 2 Instrumentations, méthodes expérimentales et théoriques

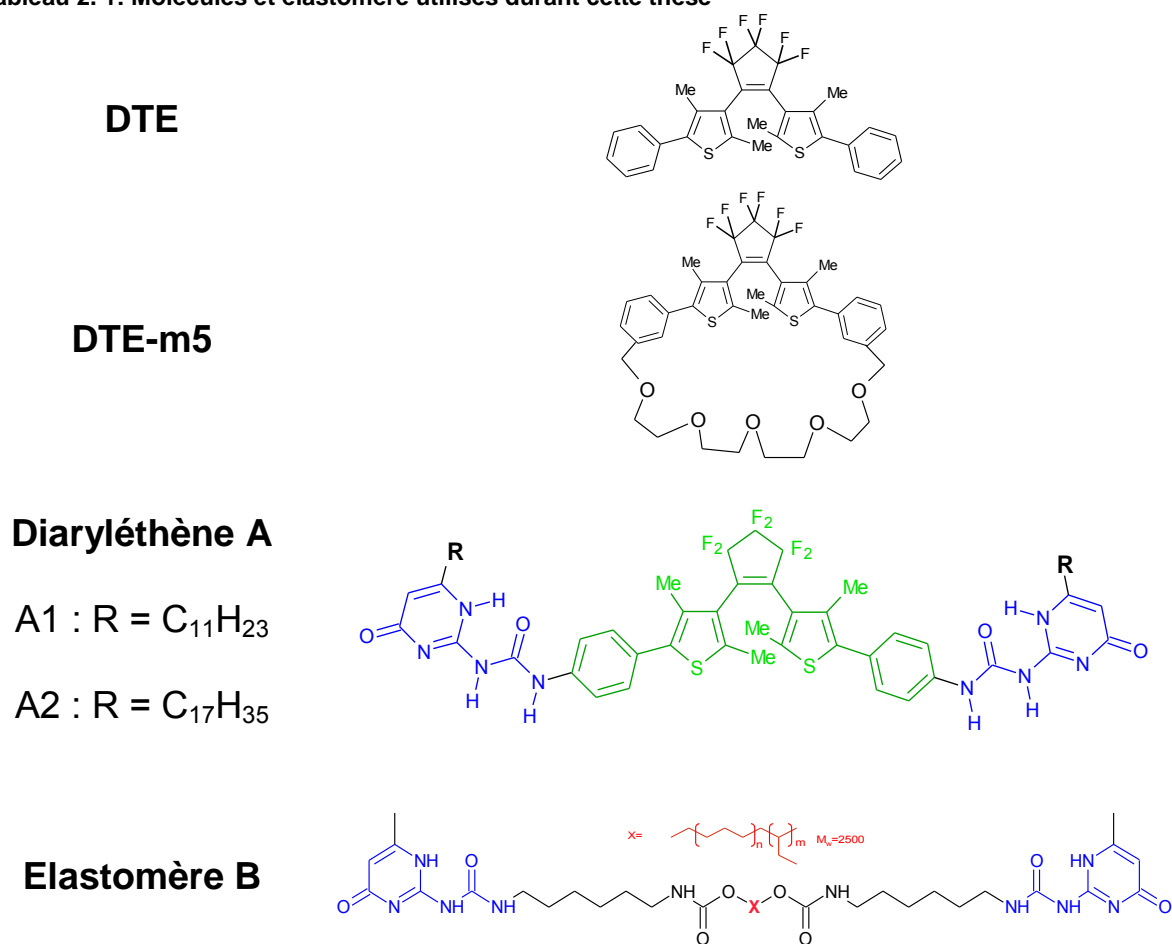
Dans ce chapitre nous aborderons l'ensemble des instruments, méthodes expérimentales et théoriques qui ont été mis en œuvre au cours de cette thèse. Nous présenterons tout d'abord les techniques d'absorption UV-Vis stationnaire, ensuite, nous détaillerons en particulier les techniques d'absorption transitoire nanoseconde couvrant le domaine temporel 50 ns à 100 ms et l'absorption transitoire femtoseconde en configuration pompe-sonde couvrant le domaine temporel 100 fs à 1500 ps. Faire des expériences sur une échelle de temps aussi courte nécessite une attention particulière aux traitements des signaux spectraux et cinétiques. A ce titre, nous présenterons un bref résumé des méthodes de traitement des données. Différents calculs basés sur la Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT) et sa version dépendante du temps TD-DFT ont été réalisés à différentes étapes de ce travail pour aider à l'interprétation des données expérimentales et fournir une compréhension plus quantitative des phénomènes observés. Nous préciserons les niveaux de calculs utilisés. Finalement, les outils d'aide à la caractérisation des nanoparticules, ainsi que les protocoles et conditions expérimentales liés à la préparation des échantillons seront présentés.

I Systèmes étudiés

I.1 Présentation des molécules étudiées

Tout d'abord, la molécule DTE [19] est disponible commercialement. Toutes les autres molécules étudiées au cours de ce travail de thèse ont été synthétisées par le professeur M. Takeshita (Saga University, Japon). La molécule DTE pontée, DTE-m5, a été synthétisée dans le but d'être figée dans une unique conformation photoactive.[20] L'élastomère B ($M_B = 3118$ g/mol) possédant les groupements Upy a été synthétisé par notre collaborateur en suivant le protocole de Meijer *et al.*[16] Les deux DTEs bi-fonctionnalisés par les mêmes groupements UPy, A1 [17] et A2 [18], ont des chaînes alkyles latérales qui sont respectivement $R=C_{11}H_{23}$ ($M_{A1} = 1101,340$ g/mol) et $C_{17}H_{35}$ ($M_{A2} = 1329,738$ g/mol). Elles sont présentées dans le Tableau 2. 1.

Tableau 2. 1: Molécules et élastomère utilisés durant cette thèse



Tous les solvants organiques utilisés pour la réalisation des mesures spectroscopiques sont de qualité spectroscopique et ont utilisés sans purification additionnelle. Ces solvants proviennent de chez Sigma-Aldrich et TCI Europe.

I.2 Protocole d'élaboration des films

I.2.1 Films pour les mesures optiques

Les films utilisés pour les mesures spectroscopiques ont été préparés par le Professeur Takeshita par spin coating à partir d'une solution très concentrée de dithiényléthène A1 (10^{-3} M) et d'élastomère B dans le rapport massique (1A1 : 3B) selon le protocole suivant :

- Préparation d'une solution de dithiényléthène A très concentrée (10^{-3} M) et une solution d'élastomère B dans le chloroforme.
- On mélange les deux solutions dans le rapport massique (1A : 3B) dans le chloroforme et on chauffe à une température de 70 degrés Celsius pour bien le mélanger chimiquement.
- On arrête le chauffage, et on laisse la solution refroidir pendant 1 heure.
- L'étape finale consiste à déposer la solution sur un substrat en rotation, la mise en rotation du support provoque sous l'action de la force centrifuge un écoulement radial de la solution vers l'extérieur pour avoir un film homogène. Le film a été obtenu sur une plaque de Téflon.

Malheureusement cette méthode n'a pas donné des films d'une qualité optique suffisante pour nos études (diffusion intense de la lumière). Nous avons dû effectuer un traitement thermique sous pression afin d'une part de les rendre moins diffusants et d'autre part d'homogénéiser leur épaisseur. Pour cela, nous avons placé le film élastomère entre deux plaques de verre équipées ou non d'une cale d'épaisseur et avons appliqué une pression de 100 bars à 120°C à l'aide d'une presse hydraulique. Nous obtenons alors un film présentant moins de diffusion que nous pouvons utiliser pour réaliser des expériences d'absorption transitoire femtoseconde (voir Figure 2. 1). Remarquons aussi qu'après avoir pressé le film, on observe la formation de deux zones, une zone assez homogène que nous avons utilisée pour faire les expériences et une deuxième zone de cristallisation inadaptée à nos expériences.

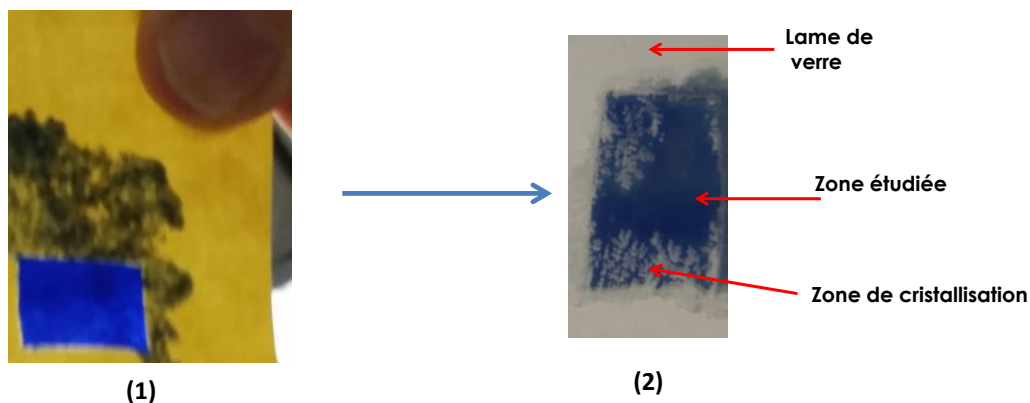


Figure 2. 1 : Films d'élastomère (1A1 : 3B) obtenus après pression à 100 bars à 120°C avec une cale d'épaisseur (1) et sans cale d'épaisseur (2).

I.2.2 Films pour les mesures AFM

Les films pour les mesures par microscopie à force atomique (AFM) ont été réalisés au laboratoire par la technique de spin coating qui est une méthode de dépôt qui permet la réalisation de couches minces par enduction centrifuge. La surface à revêtir est fixée à un support motorisé. La solution de diaryléthène A est déposée sur un substrat de silicium immobile ou en rotation. La mise en rotation du support provoque, sous l'action de la force centrifuge, un écoulement radial de la solution vers l'extérieur. Ainsi, les nanoparticules se répartissent de manière uniforme sur tout le substrat après évaporation du solvant. Le spin coater utilisé dans notre laboratoire est présenté sur la Figure 2. 2.

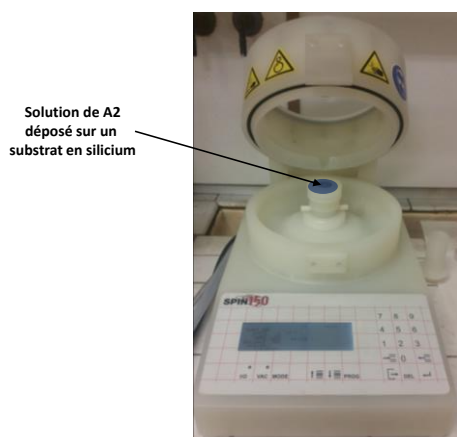


Figure 2. 2 : Photo de l'appareil de spin coating utilisé dans notre laboratoire.

Les paramètres importants agissant sur l'épaisseur et la qualité du dépôt sont les suivants :

- La vitesse d'accélération : le temps que met l'appareil à atteindre la vitesse de consigne est un paramètre influant sur la qualité du dépôt. Nous avons utilisé une accélération de $3,3 \text{ tr/s}^2$.
- La vitesse de rotation : au cours de notre étude nous avons réalisé nos dépôts à une vitesse de rotation de 50 tr/s .
- La durée de rotation : ce temps est paramétrable de 1 seconde à plusieurs heures. Le temps que nous avons choisi dans notre étude pour réaliser le dépôt est 60 s.
- Le volume de solution introduit : ce paramètre joue sur la quantité de matière introduite et donc nécessairement sur l'épaisseur du dépôt réalisé. Pour nos expériences, nous avons mis un volume de $25 \mu\text{L}$ d'une solution bleue de concentration $1.08 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ dans le toluène.
- Les temps de prélèvement : au cours de notre étude pour la même solution bleue, nous avons effectué trois dépôts sur le substrat de silicium à 20 min, 2 h et 20 h afin de suivre la cinétique de l'assemblage supramoléculaire à différents temps.

II Spectroscopies stationnaires

II.1 Système d'irradiation

Les études stationnaires de la forme fermée (FF) des différentes molécules en solution ont été réalisées sous irradiation continue *in-situ* à l'aide d'un spectromètre UV-Visible Cary 1 (VARIAN). Cet appareil a été adapté de sorte à pouvoir insérer une fibre optique en silice fondue reliée à une lampe UV-Visible Hamamatsu LC8 (ampoule mercure-xénon, 200 W) comme le montre Figure 2. 3. Des filtres passe-bande (240-400nm, 300-450 nm et 400-700nm) permettent de sélectionner la gamme spectrale désirée. En sortie de fibre, une lentille a été utilisée pour collimater le faisceau lumineux sur l'échantillon. Afin de limiter la photodégradation des molécules et de sélectionner la longueur d'onde d'excitation, un filtre interférentiel supplémentaire centré à 340 nm a été intercalé en sortie de la fibre optique.



Figure 2. 3: Lampe UV-Visible Hamamatsu LC8 utilisée pendant la thèse.

II.2 Absorption UV-Visible stationnaire

Les spectres d'absorption UV-visible stationnaires des différentes molécules étudiées lors de cette thèse en solution ont été enregistrés sur un spectromètre UV-Visible CARY100 bio (VARIAN) travaillant sur une gamme spectrale comprise entre 200 et 800 nm. Le solvant est toujours pris comme référence. Les mesures stationnaires ont été réalisées en mode double faisceau et à température ambiante en utilisant une cuvette en silice fondue de 1 cm de trajet optique pour des concentrations allant de 10^{-4} à 10^{-6} mol.L⁻¹.

II.3 Rendement quantique de cyclisation (Φ_{cycl})

La détermination du rendement quantique de cyclisation consiste à enregistrer une cinétique d'apparition de la forme colorée de la molécule étudiée puis de la comparer à une molécule de référence (DTE).[19] L'étape suivante consiste à ajuster la montée de la cinétique d'apparition de la FF par une fonction linéaire pour déterminer la pente. Connaissant la valeur de la pente, on accède directement à la valeur du rendement quantique ϕ_A donnée par la relation suivante :

$$\phi_A = \frac{\varepsilon_B^{\text{réf}} \varepsilon_A^{\text{réf}} C_{\text{tot}}^{\text{réf}} b_{\text{FF}}}{\varepsilon_B \varepsilon_A C_{\text{tot}} b_{\text{FF}}^{\text{réf}}} \phi_A^{\text{réf}} \quad (2.1)$$

Avec :

- ϕ_A et $\phi_A^{\text{réf}}$ représentent le rendement quantique de cyclisation de la molécule à étudier et de la molécule référence respectivement.
- ε_A et $\varepsilon_A^{\text{réf}}$ représentent les coefficients d'extinction molaire de la forme fermée de la molécule à étudier et de la molécule de référence respectivement.
- b_{FF} et $b_{\text{FF}}^{\text{réf}}$ sont les pentes de la courbe cinétique au début de la réaction de photocyclisation (voir Figure 2.4) de la molécule étudiée et de la référence respectivement.
- C_{tot} et $C_{\text{tot}}^{\text{réf}}$ sont les concentrations de la solution étudiée et de la référence respectivement.

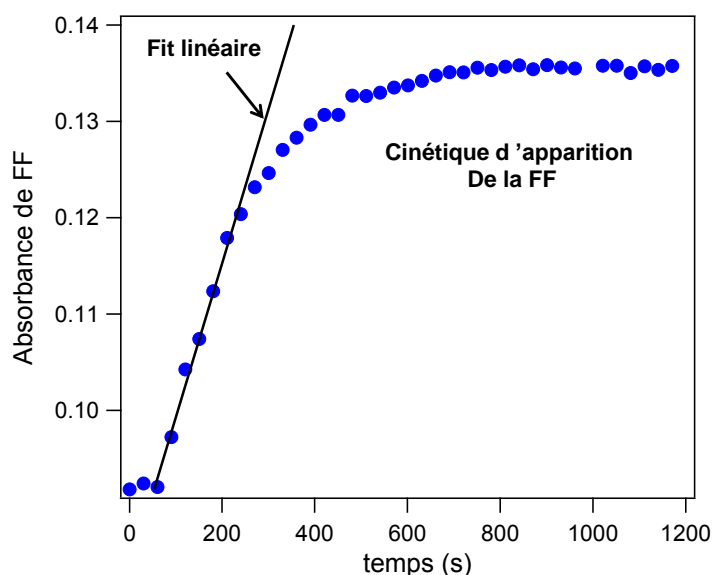


Figure 2.4 : Cinétique d'apparition de la forme fermée d'une molécule photochromique.

II.4 Spectroscopie RMN

Toutes les expériences RMN ont été réalisées avec le spectromètre RMN BRUKER 500 MHz de routine. Il est équipé d'une sonde QNP permettant de faire des analyses ^1H , ^{13}C et ^{19}F mono ou bidimensionnelles, ainsi que d'un passeur de 60 échantillons permettant la réalisation automatisée d'analyses. Pour nos études, nous avons uniquement utilisé la RMN du proton. Les différentes solutions ont été préparées dans le chloforme- d_2 , alors que la solution de diaryléthène A2 a été préparée dans deux solvants (chloforme- d_2 et toluène- d_8). La concentration des différentes solutions était comprise entre 10^{-2} et 10^{-4} M.

III Spectroscopie d'absorption transitoire résolue en temps

La spectroscopie d'absorption résolue en temps ou spectroscopie d'absorption transitoire est une technique puissante et qui est largement utilisée pour sonder la dynamique des états excités ou des espèces réactives sur une échelle de temps allant de la femtoseconde jusqu'à quelques millisecondes. Après photoexcitation, une molécule initialement dans son état fondamental singulet S_0 , atteint un état excité supérieur S_n . A partir de cet état excité S_n , la relaxation de l'excès d'énergie se produit par différents processus radiatifs et non radiatifs schématisés sur le diagramme de Jablonski (Figure 2. 5).

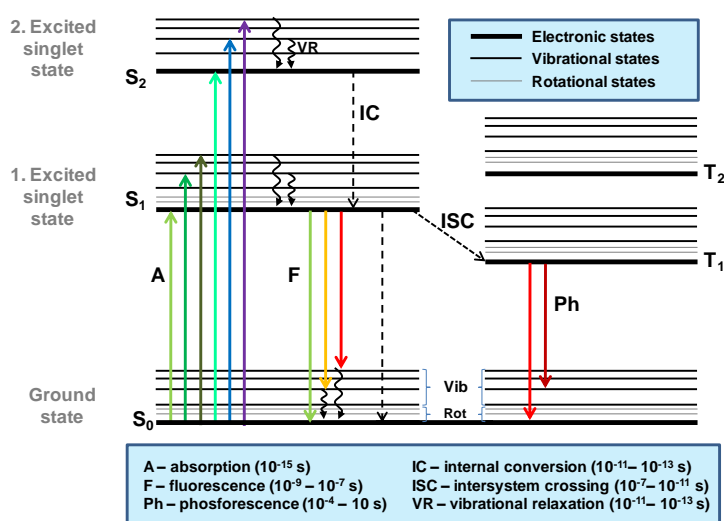


Figure 2. 5 : Diagramme de Perrin-Jablonski.

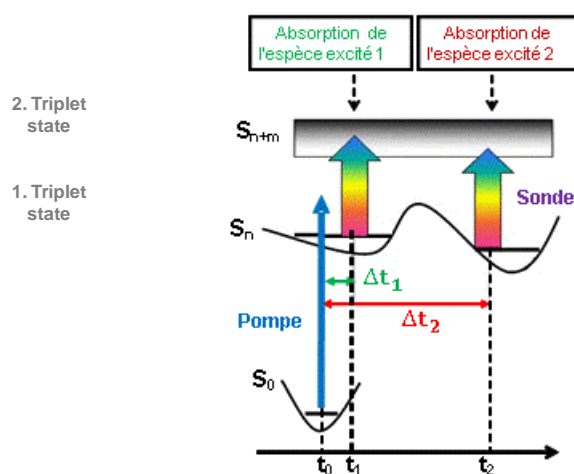


Figure 2. 6 : Principe de la spectroscopie d'absorption pompe-sonde.

Selon leur durée de vie, des techniques spécifiques de mesure des spectres d'absorption doivent être employées. Au cours de cette thèse, nous avons utilisé : (i) l'absorption transitoire femtoseconde avec une résolution temporelle d'une centaine de femtosecondes, (ii) l'absorption transitoire nanoseconde avec une résolution temporelle d'une cinquantaine de nanosecondes basée sur un dispositif expérimental de photolyse éclair à faisceaux croisés. L'expérience possédant une résolution d'une centaine de femtosecondes est basée sur la méthode pompe-sonde nécessitant l'utilisation de deux impulsions. La première (pompe) excite l'échantillon à l'instant $t = 0$ tandis que la deuxième (sonde) vient le sonder à l'instant $t + \Delta t$ où Δt est le délai entre les deux impulsions (Figure 2. 6). L'action de la pompe sur l'échantillon est observée en mesurant la différence des spectres obtenus par deux impulsions de sonde, respectivement en présence et en absence d'excitation (pompe).

III.1 Spectroscopie d'absorption transitoire nanoseconde dans le domaine UV-Visible

III.1.1 Présentation du montage et acquisition des données

Le schéma de l'appareillage utilisé pour observer l'absorption transitoire dans le domaine nano-microseconde est présenté dans la Figure 2. 7. Ce montage est disponible au laboratoire. La formation des espèces transitoires est réalisée par illumination de l'échantillon avec une impulsion laser nanoseconde monochromatique (pompe). Un faisceau continu de lumière blanche (sonde) à spectre large (lampe xénon) est utilisé pour la mesure du signal d'absorption transitoire. [21, 22]

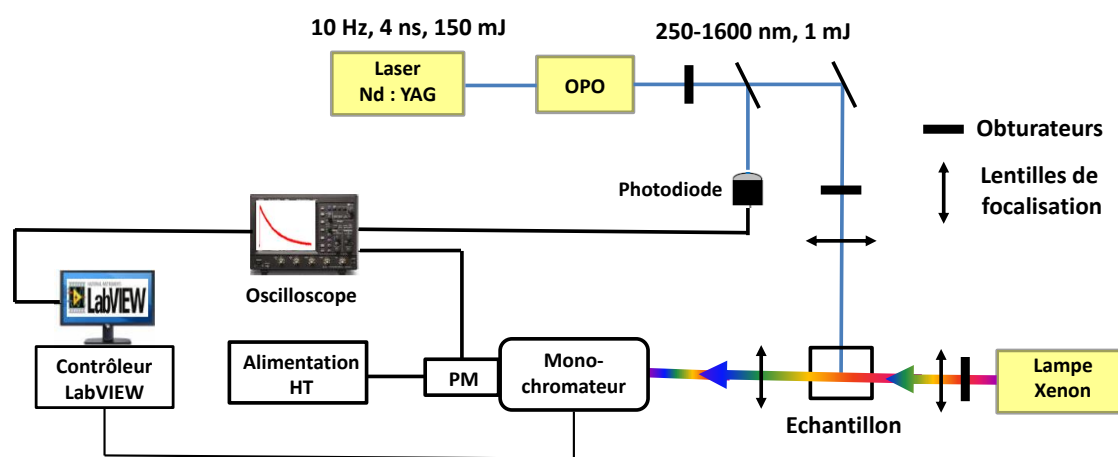


Figure 2. 7 : Montage expérimental d'absorption transitoire nanoseconde.

Le faisceau de pompe est généré par un laser Nd:YAG triplé en fréquence (*Continuum, Surelite*) délivrant des impulsions de 150 mJ d'une largeur temporelle de 4 ns (10 Hz-355 nm). Dans le cas de systèmes n'absorbant pas à 35 nm, l'accordabilité est obtenue par le biais d'un oscillateur paramétrique optique (OPO- *Continuum, Panther EX OPO*). Ce dernier délivre des longueurs d'onde comprises entre 250 et 1600 nm. Le faisceau laser est dirigé vers l'échantillon par un jeu de miroirs. L'énergie de pompe est d'environ 1.5 mJ au niveau de l'échantillon. La cadence obtenue en sortie du laser étant trop élevée, un obturateur rapide est utilisé afin de réduire la fréquence d'excitation à 0.5 Hz. Cette diminution permet d'une part de mesurer des variations d'absorbance jusqu'à 1 s après excitation et d'autre part de laisser le temps à l'échantillon de revenir à son état d'équilibre.

Le faisceau de lumière blanche utilisé pour la mesure provient d'une lampe Xénon (OSRAM, XBO, 150W/CR OFR). Sa luminance moyenne est de l'ordre de $180 \text{ cd}\cdot\text{mm}^{-2}$ mais le recours à une décharge électrique contrôlée par un module externe (Applied Photophysics Ltd, Arc Lamp Pusling Unit 410) permet d'augmenter ponctuellement cette dernière. Lors de la décharge, l'intensité lumineuse est quasi-constante sur environ 400 μs (voir Figure 2. 8) ce qui

permet l'enregistrement de signaux avec un meilleur rapport signal sur bruit. Toutefois, ce procédé n'est envisageable que pour des signaux transitoires de moins de 400 μs . Pour des signaux transitoires plus longs, nous utilisons la même lampe mais cette fois sans décharge électrique (lampe en régime continu).

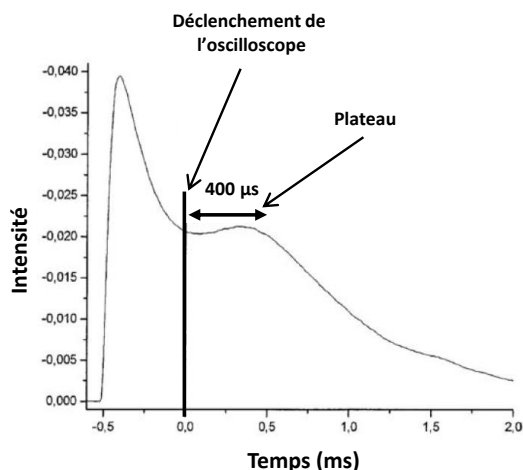


Figure 2. 8: Réponse en intensité de la lampe Xénon lors de la décharge électrique

Les faisceaux de pompe et de sonde sont orthogonaux et alignés de sorte à se recouvrir dans une cellule spectroscopique en silice fondue de 1 cm \times 1 cm \times 4 cm contenant l'échantillon. Le faisceau de la pompe est focalisé sur l'échantillon au moyen d'une lentille cylindrique de manière à produire une nappe de lumière dans la cellule. Cette dernière est superposée au trajet optique parcouru par la sonde dans la cuve offrant ainsi un recouvrement optimum entre les deux faisceaux. Finalement, deux obturateurs sont placés sur le trajet de la pompe et de la sonde de façon, d'une part à effectuer l'acquisition séquentielle du signal avec et sans excitation de pompe, et d'autre part à limiter la lumière de sonde vue par l'échantillon (minimisation de la photo-dégradation au cours de l'acquisition). Le processus d'acquisition se décompose en deux étapes :

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

Après traversée de l'échantillon, la lumière de sonde transmise par l'échantillon est collectée par une lentille et dispersée par un monochromateur (Horiba Jobin- Yvon, iHR320, réseau 1200 traits/mm, résolution spectrale de 5 nm). Compte tenu des échelles de temps considérées ici (nano-microseconde), une détection électronique par le biais d'un photomultiplicateur (*Hamamatsu*, R1477-06, résolution temporelle de 2 ns, rendement quantique > 50 % entre 250 et 750 nm) est utilisée. La chaîne de détection est complétée par

un oscilloscope numérique (*LeCroy*, WaveSurfer 454, 500 MHz) pour mesurer les variations d'intensité de la sonde au cours du temps. Les cinétiques sont échantillonnées sur 10 000 points. La sensibilité de l'expérience est meilleure que 10^{-3} unités d'absorbance après accumulation du signal sur un grand nombre de cycles. La résolution temporelle est, quant à elle, d'environ 50 ns.

Sur la base des signaux $I_{\text{Réf}}(t)$ et $I_{\text{Signal}}(t)$ mesurés à une longueur d'onde donnée par la position du monochromateur, la variation d'absorbance $\Delta A_{\lambda}(t)$ peut être définie par la relation (2.2) ci-dessous. La généralisation de cette relation à un grand nombre de longueurs d'onde permet de définir une matrice de données spectro-cinétiques. Une routine développée au laboratoire sous IGOR, permet de reconstruire les spectres transitoires à partir des cinétiques enregistrées aux différentes longueurs d'onde d'intérêt. Compte tenu du faible rendement quantique du photomultiplicateur au-delà de 750 nm, l'étude spectrale a été réduite à la gamme 300-800 nm.

$$\Delta A_{\lambda}(t) = \log \frac{I_{\text{Réf}}(t)}{I_{\text{Signal}}(t)} \quad (2.2)$$

La relation (2.2) permet de s'affranchir des variations d'intensité de la lampe au cours du temps ainsi que de certains signaux rédhibitoires tels que les interférences électromagnétiques induites par la cellule Pockels du laser. Une photodiode située en sortie de laser permet de synchroniser les différents éléments entre eux. L'ensemble du dispositif est piloté par un programme interfacé sous LabVIEW (National Instrument), réalisé au laboratoire.

III.1.2 Rendement quantique de formation de triplet (ϕ_T)

De nombreuses méthodes permettant de déterminer le rendement quantique de formation du triplet (ϕ_T) ont été développées au cours de ces quarante dernières années.[23] Certaines d'entre-elles sont basées sur un transfert d'énergie triplet-triplet comme la photosensibilisation d'isomérisation,[24] la sensibilisation de fluorescence retardée de type P [25] et de la fluorescence ou phosphorescence.[26] D'autres permettent de déterminer ϕ_T de manière plus directe, telle que la calorimétrie à éclair, la mesure d'intensité du signal ESR,[27] la spectroscopie d'absorption transitoire à éclair pour le cas où l'état fondamental est entièrement dépeuplé,[28] ou en étudiant la cinétique de retour à l'état fondamental.

Dans cette thèse, les rendements quantiques de formation des états triplet ϕ_T des différentes molécules étudiées ont été déterminés par transfert d'énergie au β -carotène avec une excitation laser à 320 nm dans le chloroforme. Avant les expériences, toutes les solutions ont été dégazées avec le diazote pendant 20 minutes.

La méthode consiste à préparer deux cellules. L'une contient une solution de benzophénone (BP) de concentration 10^{-5} M qui joue le rôle de donneur d'énergie à l'état triplet et la deuxième cellule contient une solution de composé recherché « X » de concentration connue qui joue également le rôle de donneur d'énergie à l'état triplet. Ces deux composés possèdent la même densité optique à la longueur d'onde d'excitation (320 nm). Après excitation laser, l'état triplet de la benzophénone est détecté à 525 nm. De même l'état triplet de X est observé à 450 nm. Par la suite, quelques microlitres d'une solution dégazée et très concentrée (10^{-3} M) de β -carotène jouant le rôle d'accepteur d'énergie sont ajoutés à chacune des deux solutions. L'état triplet du β -carotène formé par transfert d'énergie est alors détecté à 540-550 nm.

La comparaison des plateaux d'absorbance (ΔA_{∞}) et de la cinétique de décroissance de BP et de X, avec et sans ajout de β -carotène, nous a permis d'établir l'équation donnant le rendement quantique ϕ_T de la molécule étudiée. [29]

$$\phi_T(X) = \frac{\Delta A_{\infty}^X}{\Delta A_{\infty}^{Bp}} \frac{K_{obs}^X}{K_{obs}^X - K_0^X} \frac{K_{obs}^{Bp} - K_0^{Bp}}{K_{obs}^{Bp}} \phi_{Bp} \quad (2.3)$$

ΔA_{∞}^X et ΔA_{∞}^{Bp} désignent l'absorbance au plateau de X et de BP, K_{obs} est la constante de vitesse de formation du triplet du β -carotène par transfert d'énergie, K_0 est la constante de vitesse du donneur d'énergie à l'état triplet sans ajout de β -carotène (X ou benzophénone) et ϕ_{Bp} représente le rendement quantique de formation de l'état triplet de la benzophénone. Nous considérons ici que ce rendement est égal à 1. [30-32] Nous supposons également que le transfert d'énergie entre le donneur et l'accepteur est totalement efficace (100 %).

III.2 Spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde dans le domaine UV-Visible

La spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde permet de caractériser les espèces à très courte durée de vie impliquées dans des processus photophysiques ou photochimiques ultrarapides. Les variations spectro-cinétiques peuvent être enregistrées au moyen de la technique dite « Pompe-Sonde ».

III.2.1 Principe

Une expérience pompe-sonde d'absorption transitoire, schématisée sur la Figure 2. 9, nécessite l'utilisation de deux impulsions lumineuses de courte durée. Cette méthode optique est utilisée car il n'existe pas de détecteur permettant d'atteindre, par une mesure directe, la résolution temporelle recherchée. La première impulsion appelée pompe est accordée sur une transition d'absorption électronique de l'échantillon à l'état fondamental. Elle perturbe le système au temps $t = 0$ entraînant ainsi la formation d'un état excité à partir duquel une réaction chimique peut se développer. C'est cette impulsion de pompe qui contrôle le démarrage de la réaction au temps $t = 0$. La seconde, dite impulsion de sonde, va interroger l'état du système à un instant $t + \Delta t$, généralement en mesurant l'absorption des espèces transitoires présentes dans le milieu analysé. Le retard Δt est obtenu au moyen d'une ligne à retard optique qui modifie la différence de trajet optique entre la pompe et la sonde. On ne peut analyser à ces échelles de temps que des réactions chimiques dont on maîtrise le début de réaction avec une résolution temporelle extrême : les réactions photochimiques.

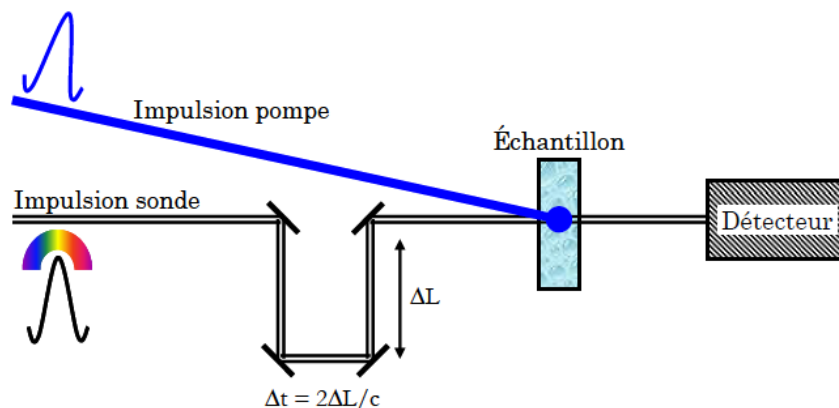


Figure 2. 9: Schéma de principe d'une expérience "pompe-sonde".

Il est bon de noter que les dispositifs expérimentaux d'absorption femtoseconde peuvent utiliser deux principes différents.

- Ils peuvent être de type monocanal.[33] Dans ce cas une impulsion laser quasi monochromatique, accordable en longueur d'onde, est utilisée comme sonde et la

détection des variations d'absorption de l'échantillon se fait au moyen d'une photodiode. En balayant la ligne à retard optique, on obtient la dynamique du système à la longueur d'onde d'analyse. Cette opération peut être renouvelée pour différentes longueurs d'onde en accordant la source laser générant l'impulsion de sonde. Les spectres d'absorption résolus en temps peuvent être reconstruits a posteriori à partir des différentes courbes cinétiques obtenues. Dans cette configuration, plus le nombre de cinétiques à différentes longueurs d'onde enregistrées sera grand, plus la résolution spectrale sera bonne.

- Il est aussi possible de travailler en configuration multicanale.[34] Dans ce cas, un supercontinuum de lumière blanche est utilisé comme sonde. Le spectre d'absorption, à toutes les longueurs d'onde couvertes par le continuum, est alors enregistré pour un retard Δt donné, par un analyseur multicanal comme une caméra CCD. Cette opération est répétée pour différents écarts Δt . L'avantage de cette méthode est de pouvoir suivre directement l'évolution temporelle du spectre d'absorption transitoire. Il est possible, à partir de collection de spectres enregistrés pour différents retards pompe-sonde, de reconstruire les cinétiques à différentes longueurs d'onde. Ces cinétiques seront d'autant plus précises que le nombre de spectres enregistrés pour différents retards pompe-sonde sera grand. C'est cette seconde méthode que nous avons utilisée pour notre étude.

III.2.2 Génération d'impulsions femtosecondes : Laser Titane : Saphir

Les lasers Titane : Saphir sont des lasers accordables qui émettent une radiation électromagnétique rouge et proche-infrarouge de 650 à 1 100 nm. Ces lasers sont principalement utilisés en recherche scientifique grâce à leur accordabilité et leur capacité à générer des impulsions courtes (largeur de la bande de gain importante). Outre un spectre large, la production d'impulsions femtoseconde par un oscillateur Ti : Sa (technique la plus répandue) nécessite le blocage en phase des modes de la cavité (mode-locking). Ils délivrent des impulsions ultracourtes mais de trop faible énergie (nJ) pour être utilisables. Il convient alors de les amplifier. Pendant longtemps, ce fut un challenge technique car l'augmentation des puissances crêtes durant l'amplification entraînait des effets non-linéaires (autofocalisation, automodulation de phase...) et des endommagements des matériaux optiques. Une solution à ces limitations consiste à mettre en œuvre la technique « d'amplification à dérive de fréquence » ou CPA (Chirped Pulse Amplification) qui est illustrée sur la Figure 2. 10. L'idée est de diminuer l'intensité crête en augmentant la durée de l'impulsion issue de l'oscillateur au moyen d'un étireur. La durée de l'impulsion devient alors beaucoup plus importante d'un facteur

10^5 typiquement. Après l'amplification de cette impulsion « longue », celle-ci est ramenée à une durée proche de sa durée initiale au moyen d'un compresseur.

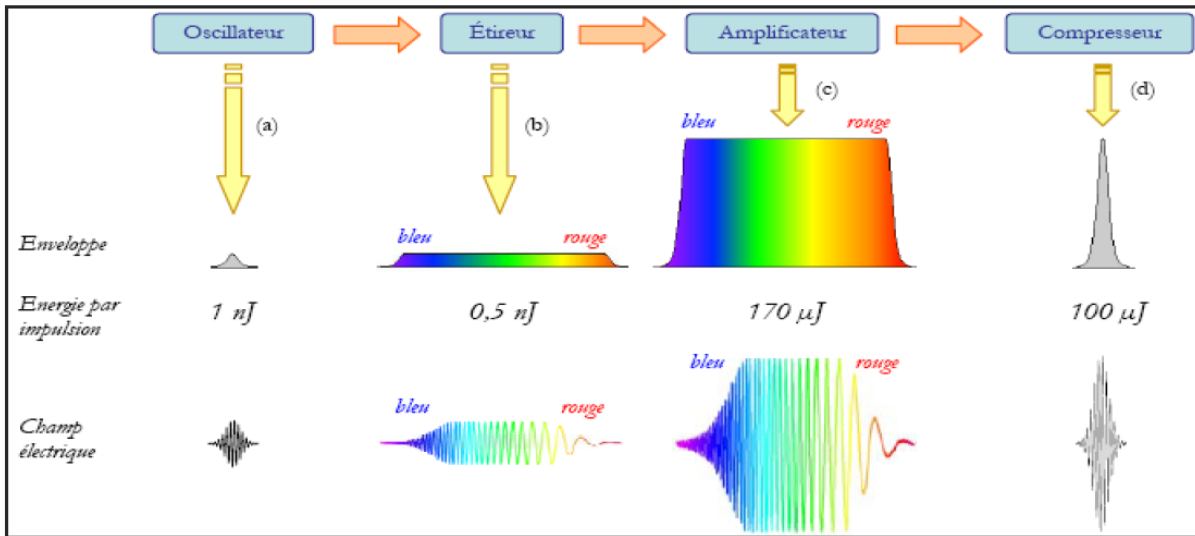


Figure 2. 10: Illustration du principe de l'amplification à dérive de fréquence : enveloppe et allure du champ électrique en fonction du temps, et ordres de grandeur des énergies par impulsion après chaque composant. L'oscillateur produit des impulsions courtes de faible énergie (a), l'étireur allonge la durée de ces impulsions en séparant temporellement leurs composantes spectrales de sorte que le rouge soit en avance sur le bleu (b), l'amplificateur augmente l'énergie des impulsions (c), et le compresseur restitue leur durée initiale (d).

III.2.3 Système laser femtoseconde au LASIR

Les impulsions de pompe et de sonde sont générées par un système laser commercial de type Titane-Saphir amplifié, décrit sur la Figure 2. 11. L'oscillateur (Coherent, Mira 900 D), est pompé à 532 nm par un laser Nd-YVO₄ (Spectra Physics, Millennia Vs) délivrant une puissance continue de 5W. Les impulsions femtoseconde issues du MIRA sont accordables sur une large gamme de longueurs d'onde comprises entre 690 et 1050 nm. A sa sortie, les impulsions qui possèdent une durée d'environ 100 fs (FWHM pour « Full Width at Half-Maximum ») sont générées à un taux de répétition de 76 MHz. Ces dernières étant faiblement énergétiques (10 nJ), elles sont amplifiées à l'aide d'un amplificateur régénératif à dérive de fréquence. Il est composé d'un étireur, d'un compresseur et d'un amplificateur régénératif dont le milieu actif est un cristal de Saphir dopé Titane. Ce dernier est pompé par un laser Nd - YLF déclenché et doublé en fréquence délivrant 12 W à 527 nm, à un taux de répétition de 1 kHz (Coherent, Evolution 15). L'impulsion ainsi amplifiée est caractérisée par une énergie de ~1 mJ, une largeur temporelle de 90 fs (FWHM mesurée par autocorrélation) et un taux de répétition de 1 kHz.

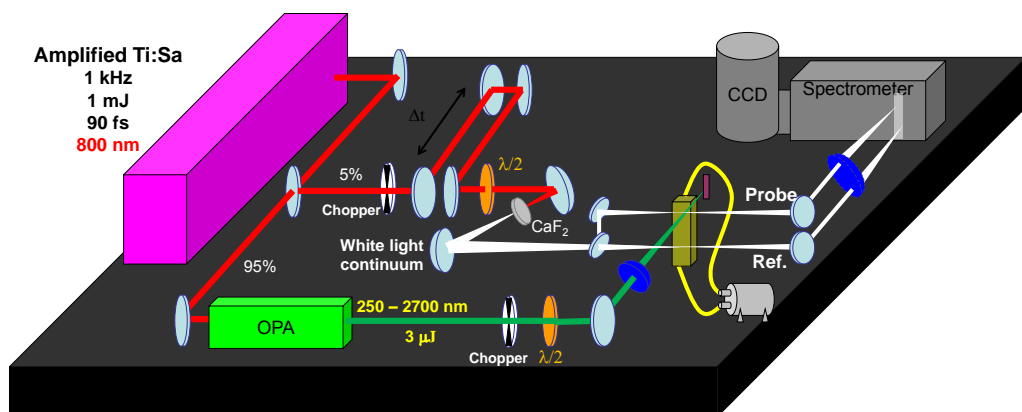
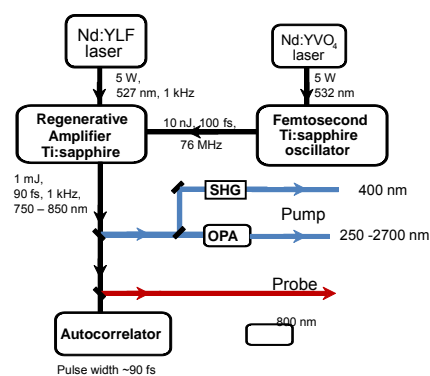


Figure 2. 11: Détail du laser femtoseconde et montage d'absorption transitoire femtoseconde.

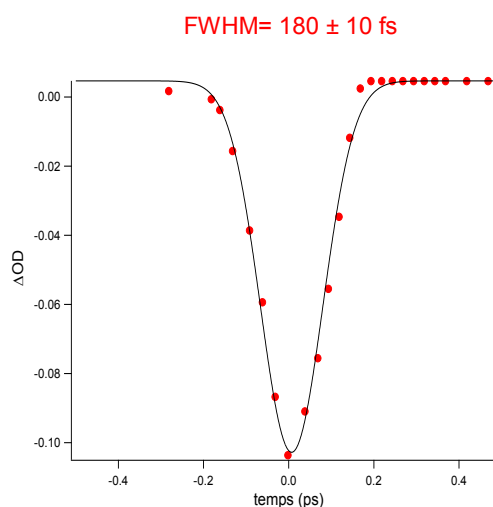


Figure 2.12 : Estimation de la résolution temporelle de notre expérience d'absorption transitoire « pompe-sonde » à partir du signal Raman stimulé de l'acétonitrile placé dans la même cellule d'échantillon après excitation à 320 nm.

Génération des impulsions femtoseconde (pompe et sonde). À la sortie de l'amplificateur régénératif, le faisceau est séparé en deux pour obtenir les faisceaux de pompe et de sonde. Le faisceau de pompe est généré par un OPA (Quantronix, Palitra) qui permet d'obtenir un faisceau accordable sur la gamme 250-2700 nm. Alternativement, il peut aussi être obtenu par doublage de fréquence dans un cristal de BBO de 0,5 mm d'épaisseur mais dans ce cas, seule la longueur d'onde de 400 nm peut être obtenue. L'autre faisceau, véhiculant le reste de l'énergie initiale (quelques microjoules), est focalisé dans une lame de CaF_2 de 1 mm d'épaisseur et génère ainsi un supercontinuum de lumière blanche. Ce phénomène est rendu possible par différents processus non-linéaires dont l'automodulation de phase. C'est ce continuum, caractérisé par un spectre large (nous l'exploitons dans notre expérience sur la bande 300-750 nm), et une durée voisine de celle de l'impulsion laser générative, qui va servir d'impulsion de sonde.

Résolution temporelle. Nous mesurons généralement la résolution temporelle expérimentale en utilisant le signal Raman stimulé des modes vibrations de l'acétonitrile comme on peut le voir sur la Figure 2.12. L'ajustement de ce signal par une gaussienne donne une résolution temporelle de 180 ± 10 fs. C'est cette valeur que nous utiliserons pour l'ajustement global de l'ensemble de nos données transitoires (voir plus loin).

Acquisition des données. Outre la génération et la mise en forme des impulsions femtosecondes, le système se compose d'une ligne à retard (Microcontrôle, MT 160-250PP + contrôleur ITL09, précision $\pm 0,1 \mu\text{m}$) permettant un contrôle précis du délai Δt entre la pompe et la sonde. Ce délai peut être fixé sur une plage de temps située entre 0 et 1.5 ns. Un déplacement de $1 \mu\text{m}$ de la ligne à retard correspondant à un trajet optique effectif de $2 \mu\text{m}$ (un aller et un retour) correspond à un retard de $\sim 6,66$ fs entre les impulsions de pompe et de sonde. En amont de l'échantillon, la sonde est divisée en deux faisceaux à l'aide d'une lame semi-réfléchissante (50-50 %) pour générer respectivement un signal de référence I^{Ref} et un signal de mesure I^{Sonde} (principe du spectromètre à double faisceau). Le recouvrement pompe-sonde est optimisé de sorte à maximiser l'interaction entre les deux faisceaux sur la totalité de l'épaisseur de l'échantillon (faisceaux quasi-colinéaires). La polarisation entre ces deux faisceaux est ajustée à « l'angle magique » ($54,7^\circ$) à l'aide d'une lame demi-onde positionnée sur la pompe afin de s'affranchir des signaux dus à la photo-sélection et à la diffusion rotationnelle des molécules étudiées. L'échantillon est placé dans une cellule à circulation de 2 mm de trajet optique équipée de fenêtres en CaF_2 de 0,2 et 1 mm d'épaisseur respectivement. La circulation, assurée par une micro-pompe, permet d'éviter la dégradation de l'échantillon mais également de garantir que la fraction du volume pompée soit toujours dans l'état fondamental (volume de solution renouvelé entre chacune des impulsions de pompe).

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

La détermination de la variation d'absorbance observée au cours du temps et en fonction de la longueur d'onde s'exprime selon la relation (2.4) suivante :

$$\Delta A(\lambda, t) = A^{\text{Avec pompe}}(\lambda, t) - A^{\text{Sans pompe}}(\lambda, t) \quad (2.4)$$

En utilisant les notations I^{Ref} et I^{Sonde} , la relation précédente peut être reformulée suivant la relation (2.5) ci-dessous. Dans cette notation, l'indice *sp* indique que l'intensité a été mesurée en l'absence du signal de pompe (*sp*= « sans pompe »).

$$\Delta A(\lambda, t) = \log \left(\frac{I_{\text{sp}}^{\text{Sonde}}(\lambda) - I_{\text{noir}}(\lambda)}{I_{\text{sp}}^{\text{Ref}}(\lambda) - I_{\text{noir}}(\lambda)} \times \frac{I^{\text{Ref}}(\lambda) - I_{\text{F}}(\lambda)}{I^{\text{Sonde}}(\lambda, t) - I_{\text{F}}(\lambda)} \right) \quad (2.5)$$

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

- $I_{\text{sp}}^{\text{Sonde}}$ et $I_{\text{sp}}^{\text{Ref}}$ associés respectivement aux intensités de sonde et de référence en l'absence du faisceau de pompe ;
- I^{Sonde} et I^{Ref} associés respectivement aux intensités de sonde et de référence en présence du faisceau de la pompe.
- I_{noir} correspond au bruit recueilli par le détecteur en l'absence des faisceaux de pompe et de sonde, minimisé par refroidissement du détecteur à l'azote liquide. Il contient également le signal correspondant à la lumière parasite présente dans la pièce.
- I_{F} contenant le signal d'émission spontanée (fluorescence) de l'échantillon ainsi que la diffusion, ce signal est mesuré en début et en fin de mesure (faisceau de pompe en l'absence du faisceau de sonde). Il contient aussi, tout comme dans le cas de I_{noir} , le signal correspondant à la lumière parasite présente dans la pièce.

Afin de minimiser l'influence des fluctuations lentes du laser sur nos spectres, les signaux I^{Sonde} et I^{Ref} d'une part, et $I_{\text{sp}}^{\text{Sonde}}$ et $I_{\text{sp}}^{\text{Ref}}$ d'autre part, sont enregistrés de manière alternative tout au long du processus d'acquisition des données. Un hacheur optique (« chopper ») est placé sur le trajet de la sonde afin de cadencer ces derniers à une fréquence de 66 Hz correspondant à la vitesse de lecture maximale de la caméra CCD. Compte tenu du taux de répétition des impulsions femtosecondes, ~8 impulsions sont accumulées pour l'enregistrement de chaque spectre. Un second hacheur optique, situé quant à lui sur le trajet de la pompe (cadencé à 33 Hz) permet l'enregistrement des signaux alternativement avec et sans excitation. Pour améliorer le rapport signal sur bruit, plusieurs cycles de mesures sont ainsi réalisés, un cycle correspond à un balayage de la ligne à retard des temps courts vers les temps longs puis inversement. Pour chaque retard pompe-sonde, environ 750 séquences sont accumulées (avec et sans pompe). Les spectres obtenus sont enregistrés à l'aide d'un logiciel « maison » écrit sous Winspec 32 (*Princeton Instrument*).

III.2.4 Artéfacts de mesure.

Dispersion de vitesse de groupe La propagation d'impulsions lumineuses ultra-brèves dans un milieu dispersif est perturbée par l'effet de la dispersion lié à l'indice de réfraction des milieux traversés qui dépend de la longueur d'onde. Dans la très grande majorité des matériaux, l'indice optique de réfraction diminue constamment avec l'augmentation de la longueur d'onde. Par conséquent, l'expression de vitesse de groupe est donnée par :

$$v_g = c \left(n - \lambda \frac{dn}{d\lambda} \right)^{-1} \quad (2.6)$$

La sonde étant un continuum de lumière blanche, elle possède un grand nombre de fréquences et chacune de ces fréquences ne va pas se propager à la même vitesse dans les matériaux tout au long du chemin optique (les longueurs d'onde bleues vont arriver plus tard que les longueurs d'onde rouges sur l'échantillon). Cela implique que les délais entre la pompe et la sonde « bleue » ou entre la pompe et la sonde « rouge » ne sont pas identiques : c'est le phénomène de dispersion de vitesse de groupe.[22, 35-37] Ainsi, dans une expérience pompe-sonde utilisant une impulsion de sonde spectralement large (continuum de lumière blanche), il y aura une différence notable entre le « temps zéro » (c.à.d. coïncidence de pompe-sonde) entre les régions bleue et rouge du spectre de la sonde (voir Figure 2.13 haut). Dans nos expériences, nous réduisons autant que possible les milieux dispersifs en utilisant uniquement des miroirs pour le transport du faisceau de la sonde et des matériaux très minces pour générer la lumière continue (lame de CaF_2 d'épaisseur de 1 mm) et les fenêtres d'entrée de la cellule d'échantillon (fenêtre de CaF_2 d'épaisseur de 0,2 mm). Cependant, nous ne pouvons pas éviter une certaine dispersion temporelle du faisceau de sonde. Il y a deux façons possibles de corriger cet effet : soit la lumière de la sonde est recomprimée temporellement en utilisant une paire de prismes ou de réseaux (type compresseur-étireur) avant d'être envoyée sur l'échantillon, soit la dispersion de la sonde est corrigée par un traitement numérique après sa détection. Dans cette thèse, nous avons appliqué cette deuxième procédure, nommée « correction de GVD ». Elle consiste à « ajouter » un certain retard à la partie rouge du spectre détecté pour compenser la distorsion temporelle due à la GVD. Ce retard est mesuré pour chaque longueur d'onde dans des conditions expérimentales similaires à celles utilisées pour la réalisation des expériences, soit par absorption à deux photons dans le solvant, soit par mélange d'onde dans un cristal non linéaire. Un logiciel développé au laboratoire et écrit sur LabVIEW permet, à partir de la connaissance de la dispersion, de reconstruire les spectres « vrais » non dispersés.[38] Des études précédentes ont montré que, sur cette expérience, la dispersion du continuum entre 300 et 750 nm était d'environ 0.8 ps (dispersion observée à partir du signal d'absorption à deux photons de l'hexane).[22, 35]

La Figure 2. 13 illustre un exemple de données transitoires avant et après correction de la GVD. Dans un domaine temporel très courts, on remarque sur la donnée non corrigée de la GVD, que la bande d'absorption de l'état excité à 400 nm a déjà commencé à augmenter, tandis que la bande vers 650 nm n'a même pas commencé à croître. De même, on constate au niveau de la cinétique un décalage temporel : C'est l'effet de la GVD. Après correction, les deux bandes commencent à évoluer en même temps.

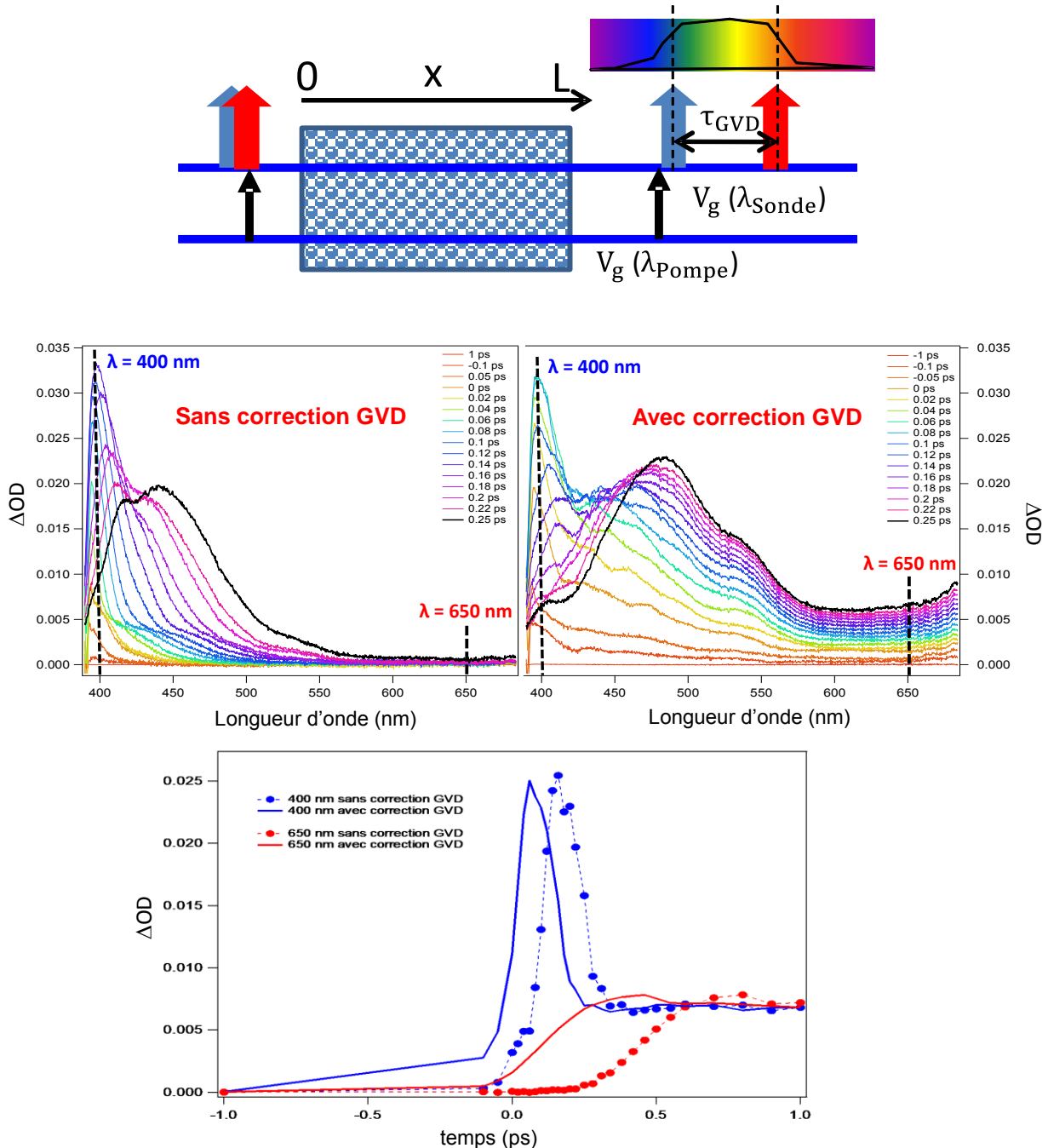


Figure 2. 13 : (Haut) Illustration du phénomène de dispersion de vitesse de groupe. (Bas) Exemple de données transitoires (excitation @320 nm ; THF comme solvant) en mode spectral et cinétique montrant la correction de GVD.

Alignement de la ligne à retard optique Un mauvais alignement de la ligne à retard peut affecter le signal d'absorption de différentes manières. En règle générale, on optimise le signal d'absorption pour un délai d'environ 10 ps. Deux problèmes peuvent alors intervenir lors du balayage de la ligne à retard optique :

- Le faisceau de la sonde peut se déplacer spatialement et de ce fait, le recouvrement entre la pompe et la sonde dans la cuve devenir moins bon, ce qui engendre une perte artificielle de signal. Pour parer cette éventualité, une solution contenant une molécule test est passée au début de chaque journée d'expérience. Cette molécule (thio-coumarine pour une excitation à 377 nm et bipyridine pour une excitation à 266 nm) montre un signal transitoire stationnaire entre 100 et 1500 ps, ce qui nous permet d'optimiser l'alignement de la ligne à retard.
- Du fait de la propagation du faisceau sur une plus grande distance, il se peut aussi que la distribution spatiale du faisceau sonde change légèrement entre 0 ps et 1500 ps, engendrant une moins bonne génération de continuum ou un recouvrement pompe-sonde différent dans la cuve.

Renouvellement non homogène de la solution Pendant l'acquisition, l'échantillon circule dans une cuve de 2 mm de chemin optique. Dans certaines expériences, où il se forme un photoproduit assez persistant, l'écoulement non-linéaire de la solution dans la cuve ne permet pas de renouveler de manière homogène le volume de celle-ci entre deux impulsions de pompe successives. Ceci peut se traduire par la présence d'un spectre d'absorption aux temps négatifs. Ce spectre provient de l'impulsion de pompe précédente qui laisse une inhomogénéité de concentration dans la solution. Le laser ayant un taux de répétition de 1 kHz, on peut faire correspondre ce spectre à un délai d'une milliseconde. En le soustrayant à tous les autres spectres obtenus à différents retards, on s'affranchit très vite de cette contribution. On peut aussi, par le biais de cet artefact, obtenir qualitativement le spectre d'un composé pour un retard pompe-sonde d'une milliseconde.

IV Analyse des données transitoires

IV.1 Ajustement global des cinétiques

Comme déjà mentionnées, les expériences d'absorption transitoire femtoseconde utilisant une détection multicanale permettent d'obtenir des spectres transitoires pour différents retards entre la pompe et la sonde. Les traces cinétiques sont construites à partir de ces spectres pour différentes longueurs d'onde sélectionnées. Un jeu de donnée de spectroscopie transitoire consiste donc en une matrice spectro-cinétique $\Delta A_{ij}=f(\lambda_i, t_j)$ qui peut s'analyser en première approche en mode « spectral » pour des temps donnés,

$$\Delta A(t_j) = f(\lambda)$$

ou en mode « cinétique » pour certaine longueur d'onde

$$\Delta A(\lambda_i) = f(t)$$

C'est ce deuxième cas qui est le plus facile à traiter. Evidemment, l'approche la plus simple consiste à ajuster les cinétiques avec une fonction de somme d'exponentielles simples, incluant des possibles « offset » de signal S_0 et temporel t_0

$$\begin{cases} S(t) = S_0 + \sum_i a_i e^{-k_i(t-t_0)} \\ k_i = \frac{1}{\tau_i} \end{cases} \quad (2.7)$$

Le choix du nombre d'exponentielles peut s'avérer délicat mais un prédécoupage de la matrice cinétique en différentes fenêtres temporelles est toujours d'une bonne aide. Evidemment, le signal pompe-sonde doit prendre en compte que la résolution temporelle, estimée à 180 fs, à une valeur finie représentée par le signal de corrélation entre pompe et sonde. Si on considère que le signal de corrélation pompe-sonde peut être simulé par une gaussienne $G(t)$

$$G(t) = G_0 \exp\left(\frac{-t^2}{\Gamma^2}\right) \quad (2.8)$$

de largeur Γ qui est reliée à la largeur à mi-hauteur (Full Width at Half Maximum, FWHM) selon :

$$\Gamma = \frac{\tau_{FWHM}}{2\sqrt{\ln 2}} \quad (2.9)$$

La fonction d'ajustement des données transitoires sera alors la convolution

$$F(t) = S(t) \otimes G(t) = \int_0^\infty S(t')G(t-t')dt' \quad (2.10)$$

La convolution entre une exponentielle et une gaussienne a une expression analytique connue. Au final, on obtient une fonction d'ajustement ayant pour expression

$$F(t) = G_0 \sum_i \left[F_{0_i} + a_i \exp\left(\frac{\Gamma^2}{4\tau_i^2} - \frac{t-t_0}{\tau_i}\right) \times \left\{ 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{\Gamma}{2\tau_i} - \frac{t-t_0}{\tau_i}\right) \right\} \right] \quad (2.11)$$

Dans cette expression, les paramètres globaux sont évidemment les temps τ_i , l'origine des temps t_0 et la corrélation pompe-sonde via τ_{FWHM} qui a été fixée à 180 fs. Les paramètres dépendant de chaque longueur d'onde, dits paramètres locaux, seront les facteurs pré-exponentiels a_i ainsi que les offsets ou plateaux représentés par le terme F_{0_i}

IV.2 Analyse basée sur la chimiométrie : approche MCR-ALS

L'analyse des données est souvent une tâche ardue en spectroscopie femtoseconde à cause des possibles recouvrements spectraux ou temporels entre les signaux des diverses espèces. De plus, la spécificité des processus ultrarapides en phase condensée, solvation et/ou relaxation vibrationnelle, peut complexifier encore plus l'analyse. Récemment, différentes approches ont été proposées dans la littérature, telles que l'analyse globale,[39] et d'autres méthodes chimiométriques.[40] Ces méthodes partagent un objectif commun qui est de décrire à la fois la variation des données observées dans le domaine temporel et dans le domaine spectral. Ces méthodes reposent sur l'hypothèse que les données sont bilinéaires de nature, à savoir les propriétés d'un système multi-composant peuvent être modélisées comme des contributions additives des propriétés spectroscopiques des k composantes pondérées en fonction de leur concentration, comme décrit dans l'équation suivante. La notation de la matrice est illustrée sur la Figure 2. 14.

$$\mathbf{D} = \mathbf{C} \mathbf{S}^T + \mathbf{E} \quad (2.12)$$

Où \mathbf{D} , de dimensions $m \times n$, contient des valeurs d'absorbance correspondant aux différents spectres transitoires enregistrés à l'un des m retard Δt ; chaque colonne de \mathbf{D} représente une cinétique à n longueurs d'onde différentes. La matrice de concentration \mathbf{C} , de dimensions $m \times k$, contient les profils en fonction du temps des k contributions des spectres purs à m délais. La matrice \mathbf{S}^T , quant à elle de dimensions $k \times n$, avec k les spectres transitoires correspondant à des variables n spectroscopiques (longueurs d'ondes). Sur la Figure 2. 14, \mathbf{E} est la matrice d'erreur, de dimensions $m \times n$, elle contient les résidus qui ne sont pas décrits par les composantes k .

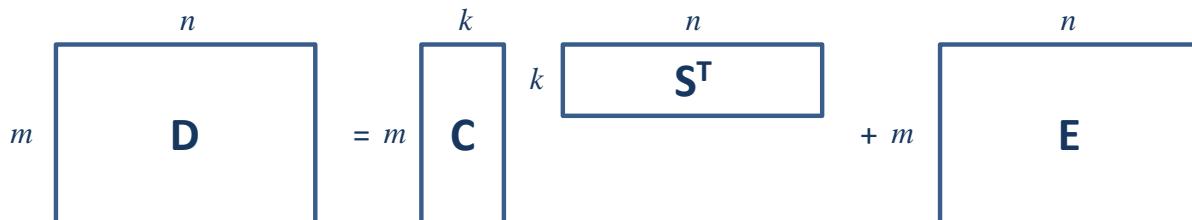


Figure 2. 14 : Principe de décomposition de la matrice spectro-cinétique \mathbf{D} .

MCR-ALS Au cours des dernières années, la méthode des moindres carrés [41] a été appliquée avec succès à plusieurs processus évolutifs en chimie. En spectroscopie résolue dans le temps, la méthode vise à résoudre les spectres des systèmes multi-composants en évolution décrits par les changements d'absorbance observés dans un petit nombre de contributions. Cette approche MCR-ALS a été appliquée à l'étude de la photophysique de la benzophénone comme illustré sur la Figure 2. 15.

Le croisement intersystème $S_1(n,\pi^*) \rightarrow T_1(n,\pi^*)$ est interdit et devrait être lent (quelques microsecondes). Le temps caractéristique de 10 ps, observé expérimentalement, a été très largement expliqué dans la littérature par la participation d'un intermédiaire $T_2(\pi,\pi^*)$, même si aucune preuve directe de l'existence de cet état n'a jamais été fournie. Les données de spectroscopie d'absorption transitoire de la Figure 2. 15 (gauche) montrent le déclin de $S_1(n,\pi^*)$ ($\lambda_{\max} = 575$ nm) avec l'apparition de l'état $T_1(n,\pi^*)$ ($\lambda_{\max} = 525$ nm) entre 2 et 50 ps. Il est à noter qu'un décalage vers le bleu, semblant accompagner l'apparition du triplet, est souvent interprété comme une relaxation vibrationnelle de l'état $T_1(n,\pi^*)$. La décomposition MCR-ALS de ce jeu de données, présentée sur la Figure 2. 15 (droite) pour les spectres purs et pour les évolutions temporelles des concentrations, permet de mettre en lumière la participation d'une éventuelle espèce intermédiaire, notée IS, sous couvert de la validité de l'hypothèse de bilinéarité. Par analogie, l'étude de la 4-méthoxybenzophénone à la photophysique variable en fonction du solvant, a permis de corrélérer cette espèce statistique IS avec la présence d'un état triplet $T_2(\pi,\pi^*)$ au-dessus de l'état triplet $T_1(n,\pi^*)$.

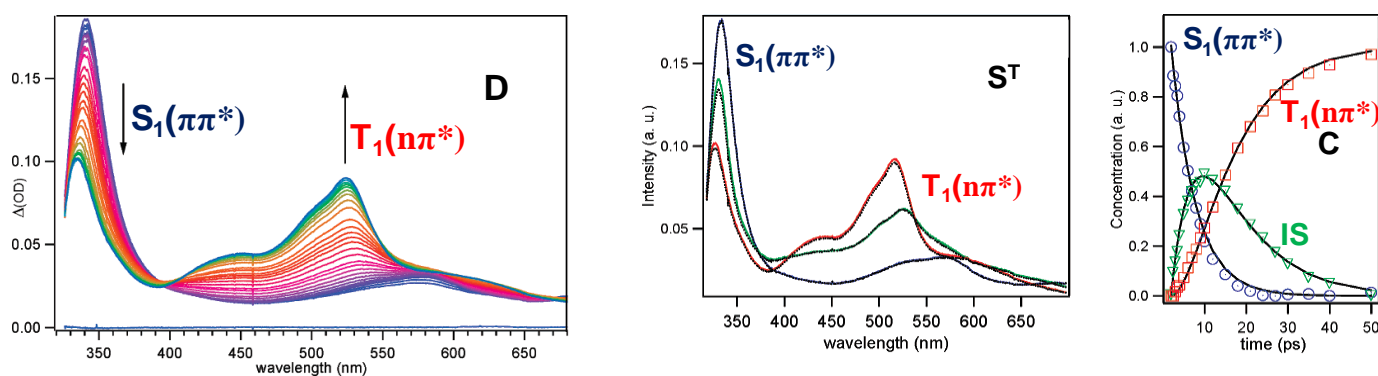


Figure 2. 15 : Spectres d'absorption femtoseconde résolus dans le temps de la benzophénone dans l'acétonitrile pour une excitation à 267 nm obtenus dans une fenêtre temporelle de 0,8 - 50 ps permettant la construction de la matrice cinétique D. Le Spectre (S^T) et la concentration (C) déduite à partir de la décomposition MCR-ALS et HS-MCR décomposition avec un modèle cinétique $S_1(\pi\pi^*) \rightarrow IS \rightarrow T_1(n\pi^*)$ (IS = état intermédiaire).

V Modélisation des propriétés spectroscopiques des diaryléthènes par calculs DFT et TD-DFT

Tous les calculs ont été effectués à l'aide de Gaussian 09 [42] en utilisant la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) et des calculs DFT dépendant temps (TD-DFT) pour modéliser l'état fondamental (EF) et à l'état excité (EE), respectivement et reproduire des spectres d'absorption. À tous les stades de calculs, les optimisations de géométrie ont été réalisées essentiellement avec la fonctionnel hybride ω B97XD et la base définie étendue en double Zêta 6-31G (d). Pour toutes les structures optimisées, les fréquences de vibration ont été calculées pour s'assurer que les géométries correspondent à des minima réels des surfaces d'énergie potentielle. Toutes les optimisations de géométrie ont été réalisées dans CHCl_3 , en appliquant le modèle « PCM », [43] pour quantifier l'impact de l'environnement. Les optimisations de géométrie de EF et EE ont été effectuées dans la limite d'équilibre en utilisant la réponse linéaire (système LR PCM). Le choix de la fonctionnelle ω B97XD a été fait après différents tests qui tentent de reproduire le spectre d'absorption de DTE.

Pour l'état EF et l'état de transition (TS) recherchés pour les différentes molécules étudiées dans cette thèse les calculs ont été effectués en utilisant la méthode Quasi Newton synchrone Transit-guidée (QST3). [44] Pour les états triplet T_1 , nous avons utilisé le formalisme sans restriction et systématiquement vérifié qu'il n'y a pas de contamination de spin.

Les propriétés optiques ont été déterminées en utilisant des calculs verticaux TD-DFT calculés avec le système LR-PCM dans sa limite de non-équilibre et nous avons utilisé la fonctionnelle l'hybride CAM-B3LYP combinée avec la base très étendue en triple zêta 6-311 + G (2d, p). Ce dernier système est bien connu pour la qualité de la reproduction et la précision les longueurs d'onde d'absorption observées expérimentalement pour les dithiényléthènes. [45]

Dans le cas des transitions d'absorption verticales, la méthodologie de calcul se fait en trois étapes [46] : **i)** La géométrie de l'état fondamental a été optimisée sans aucune contrainte de symétrie en phase gazeuse avec des calculs DFT, l'état correspondant est nommé S_0 **ii)** les spectres de vibrations ont été calculés pour vérifier que les structures optimisées correspondent à des vrais minima de la surface d'énergie potentielle; **iii)** l'énergie de transition verticale et les forces d'oscillateur correspondant aux deux premiers états excités, S_1 (FC) et S_2 (FC), ont été calculées avec (PCM) TD-DFT (les dix premiers plus bas états singulet ont été effectivement calculés).

VI Caractérisation des films et des nano-objets

VI.1 Diffusion Dynamique de la lumière (DLS)

Principe de fonctionnement Lorsque la lumière d'un laser atteint des petites particules en suspension dans la cuvette, la lumière diffuse dans toutes les directions. Ce phénomène est principalement dû à la diffusion de Rayleigh, (diffusion élastique où les particules sont plus petites que la longueur d'onde considérée) et à la diffusion de Mie (diffusion élastique où les particules sont du même ordre de grandeur ou plus grandes que la longueur d'onde considérée). On peut mesurer l'intensité de la lumière diffusée par les particules à un angle considéré (90° typiquement) au cours du temps. Cette dépendance du temps vient du fait que les particules dans un liquide sont soumises au mouvement brownien à cause de l'agitation thermique. La distance entre diffuseurs (concentration locale) change ainsi sans cesse. Il en résulte des interférences constructives ou destructives et l'intensité totale mesurée contient des informations sur la vitesse de mouvement des particules.

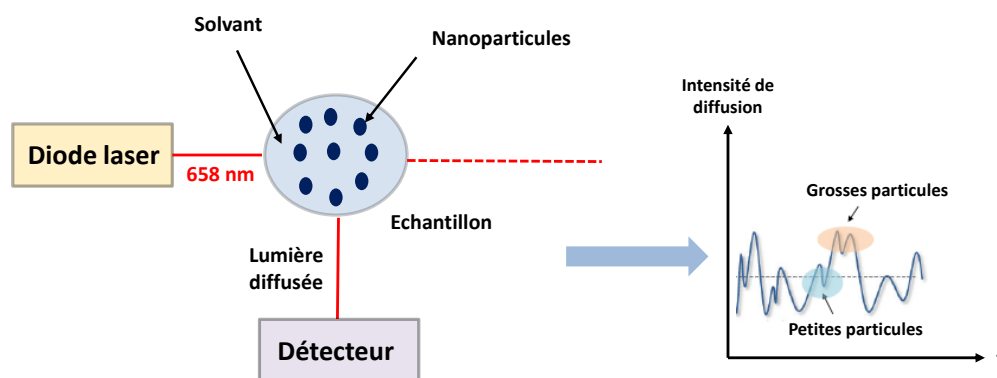


Figure 2. 16 : Schéma représentatif de la diffusion dynamique de la lumière.

Un traitement mathématique est mis en œuvre. On définit la fonction d'autocorrélation qui permet de comparer le signal mesuré à lui-même, mais avec un petit décalage temporel. Une modélisation graphique permet d'extraire un temps caractéristique de décroissance de cette fonction. Si l'autocorrélation décroît rapidement (taux faible), c'est que le signal mesuré varie rapidement. C'est le cas lorsque les particules se déplacent assez vite, donc qu'elles sont de petites tailles (plus mobiles). L'inverse de ce temps caractéristique (dit temps de relaxation) est lié au coefficient de diffusion des particules par la relation suivante :

$$\frac{1}{\tau} = 2Dq^2 \quad (2.12)$$

Avec : D représente le coefficient de diffusion, q est le vecteur d'onde, τ est le temps de relaxation. L'équation de Stokes-Einstein permet alors d'obtenir le rayon hydrodynamique des particules :

$$R_H = \frac{K_B T}{6\pi\eta_s D} \quad (2.13)$$

Avec : K_B représente la constante de Boltzmann et η_s la viscosité du fluide.

L'appareil de DLS utilisé est un WYATT DynaPro NanoStar (Figure 2. 17).



Figure 2. 17 : Photos de l'appareillage de DLS « DynaPro NanoStar ».

Pour analyser notre solution, nous avons filtré à l'aide d'une seringue et d'un filtre PTFE 0.2 μm pour qu'il n'y ait pas de particules solides dans la cellule qui pourraient fausser les mesures. La cellule utilisée est en silice fondue et peut contenir 50 μL d'échantillon. La lampe d'irradiation utilisée est une lampe Mercure/Xénon du modèle Lightning Cure LC8. Elle se situe à côté du poste de travail pour permettre une analyse rapide après l'irradiation.

Protocole suivi Nous avons suivi le protocole décrit ci-dessous pour préparer nos échantillons :

- Préparation d'une solution de diaryléthène A dans le toluène ou le chloroforme.
- Rinçage de la cuvette en quartz pour s'assurer qu'il n'y ait pas de trace sur la cuvette ; nous avons rincé la cuvette à l'extérieur et l'intérieur avec de l'éthanol et ensuite nous réalisons un séchage avec l'air. L'opération est répétée trois fois afin de s'assurer que la cuvette soit soigneusement nettoyée.
- Filtrage de la solution : La solution incolore a été filtrée à l'aide d'un filtre PTFE (0.2 μm) avant irradiation en utilisant une seringue en verre couplée avec le filtre : le volume introduit dans la cuvette est de 25 μL . (voir Figure 2. 18).
- Nous effectuons quelques mesures pour une solution incolore puis nous irradiation la solution *in situ*, en utilisant une Lampe d'irradiation UV avec un filtre à 340 nm. Le temps d'irradiation en UV est de 15 s (temps choisi pour toutes les mesures effectuées).

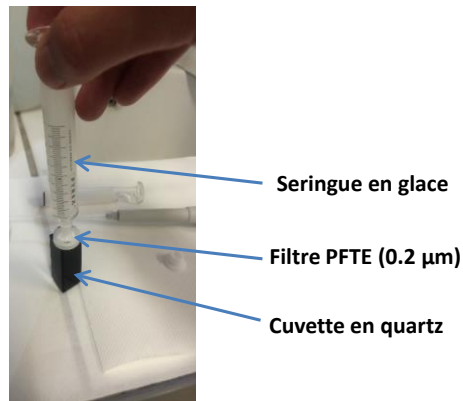


Figure 2. 18 : Illustration des différents éléments nécessaires pour le filtrer la solution.

VI.2 Microscope à Force Atomique (AFM)

Principe de fonctionnement La microscopie à force atomique (dans la terminologie anglo-saxonne Atomic Force Microscopy : **AFM**) [47] a pour objectif de caractériser la surface d'un matériau avec une résolution supérieure à celle du MEB. Son principe est basé sur les différents types d'interactions (forces de répulsion, électrostatique...) entre les atomes à la surface de l'échantillon et ceux d'une pointe.

La pointe est fixée sur un levier (cantilever), et l'échantillon est posé sur une cale piézoélectrique. Lorsque la pointe approche de l'échantillon, des forces d'interaction vont provoquer une déflexion du levier proportionnelle à cette force. Un faisceau laser dirigé sur le levier permet de mesurer cette déflexion (Figure 2.19).

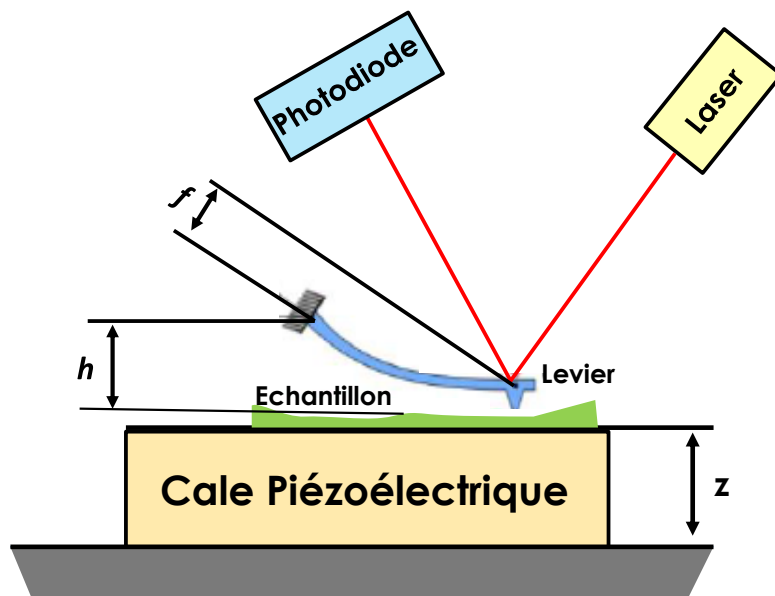


Figure 2. 19 : Principe de fonctionnement de l'AFM.

Selon les besoins, l'AFM peut être utilisé suivant différents modes. Durant cette étude, seul le mode contact intermittent (tapping) a été utilisé. Le principe est alors d'exciter le levier au voisinage de sa fréquence de résonance. Lors des oscillations, le levier va alors taper la surface de l'échantillon avec une force et un temps réduit, permettant ainsi de ne pas déformer l'échantillon, et de ne pas subir de forces de frottements.

Les observations de cette étude ont été réalisées sur un AFM dimension (Veeco). Les pointes utilisées sont en nitrure de silicium de 10 nm de diamètre.

Protocole de préparation des échantillons Au cours de nos études nous avons préparé des solutions de diaryléthène A1 et A2 et le mélange diaryléthène A - élastomère B. Nous partons sur des solutions incolores, on filtre les solutions avec un filtre PTFE (0.2 μm), puis nous irradiions avec la lumière UV en utilisant un filtre 340 nm. Le temps d'irradiation est le même que celui utilisé dans le cas des études par DLS (15 s d'irradiation en UV). Ensuite, nous prélevons 25 μL et nous réalisons le dépôt de la solution à l'aide du spin-coater. Le dépôt est conservé dans le noir pour évaporer complètement le solvant. Par la suite nous réalisons les mesures AFM.

Chapitre 3 État de l'art autour du photochromisme

Ce chapitre a pour but de rappeler les définitions et concepts relatifs au photochromisme, (quelques familles de photochromes seront présentées) en nous focalisant par la suite sur les diaryléthènes (DAE). Par la suite, la bibliographie relative aux mécanismes fondamentaux des DAE que sont, l'électrocyclisation et la cycloréversion, sera présentée en distinguant l'apport des calculs théoriques et des spectroscopies transitoires ; une attention particulière sera portée sur la molécule de DTE. Nous passerons également en revue l'effet de l'environnement (solution visqueuse, matrice polymère) sur les mécanismes de photocommutation et des exemples de systèmes supramoléculaires incluant des DAE seront présentés.

I Généralités sur le photochromisme

I.1 Définitions

L'histoire des photochromes commence au XIX^{ème}, avec les premières publications relatant des phénomènes de changements de couleur réversibles induits par la lumière du soleil.[48] Il faudra pourtant attendre 1950 pour que Hirshberg propose enfin le nom adéquat pour appeler ce phénomène : le photochromisme.[49]

Photochromisme. Le photochromisme est la transformation réversible d'une espèce chimique entre deux formes, A et B possédant chacune un spectre d'absorbance différent, induite dans une ou les deux directions par l'absorption d'un rayonnement électromagnétique.[48] L'interconversion entre les deux états est habituellement accompagnée par un changement des propriétés physiques de l'espèce chimique, telles que l'indice de réfraction, la solubilité, la viscosité, la mouillabilité d'une surface ou les constantes diélectriques. Comme le montre la Figure 3. 1, la forme stable thermodynamique **A** est transformée par irradiation vers la forme moins stable **B**, possédant un spectre d'absorption différent, laquelle peut être reconvertie en forme **A**, par voie thermique et/ou photochimique. Plus précisément, si **A** et **B** sont thermodynamiquement stables (composés bistables), on parle de photochrome de **Type P** avec une reconversion photoinduite. Si B est thermodynamiquement instable, le photochrome est de **type T** et la reconversion se fait thermiquement. Habituellement, pour la majorité des composés photochromiques, la forme stable est incolore ou jaune pâle, et se colore lors de l'irradiation (photochromisme positif). Quelques composés photochromiques montrent une forme A colorée et une forme B incolore (photochromisme négatif), ou révèlent un changement réversible entre différentes couleurs.

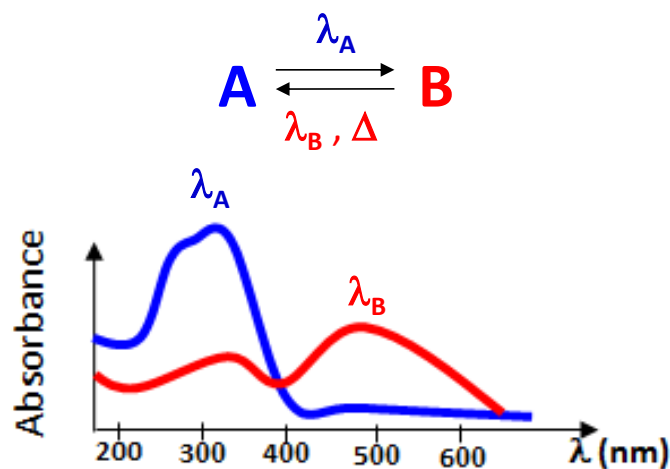


Figure 3. 1 : Concept du photochromisme.

Paramètres photochromiques. Il est important de quantifier l'efficacité des molécules photochromes et évidemment, outre les paramètres photochimiques classiques (λ_A , λ_B) et les coefficients d'extinctions (ε_A , ε_B), il est important de se référer au rendement quantique de formation de B(A) après excitation de A(B) selon :

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

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

L'état photostationnaire (e.p.s). correspond à l'état d'équilibre thermodynamique de la réaction photochrome, obtenu après irradiation lumineuse durant un temps suffisamment long. Les concentrations en A et B (C_A^∞ et C_B^∞) peuvent s'exprimer à l'état photostationnaire selon l'équation ci-dessous :

$$\frac{C_A^\infty}{C_B^\infty} = \frac{\varepsilon_B \phi_{B \rightarrow A}}{\varepsilon_A \phi_{A \rightarrow B}}$$

Dans ces conditions, le taux de conversion (X_B^∞) de A est relié aux rendements quantiques de photocyclisation et photoréversion selon :

$$X_B^\infty = \frac{\varepsilon_A \phi_{A \rightarrow B}}{\varepsilon_A \phi_{A \rightarrow B} + \varepsilon_B \phi_{B \rightarrow A}}$$

Il est intéressant de voir que si $\phi_{A \rightarrow B}$ tend vers 1 et $\phi_{B \rightarrow A}$ tend vers 0 (ce qui est le cas des diaryléthènes que nous étudierons plus loin), le taux de conversion tend vers 100%.

Dans le cas des photochromes de type T, le retour B→A se fait essentiellement par voie thermique. La caractérisation de ce processus implique la détermination de la constante de vitesse k_A et de l'énergie d'activation E_A^* (loi d'Arrhenius).

Fatigue des photochromes. Bien que le photochromisme soit un processus pleinement réversible, des réactions secondaires peuvent avoir lieu. Cette photodégradation, même mineure, présente dans le temps ou sous irradiation prolongée, est donc responsable de la perte progressive des propriétés photochromiques. Cette perte de performance, souvent provoquée par une oxydation du composé, est qualifiée de fatigue du photochrome. Une manière de quantifier cette fatigue est de déterminer le nombre de cycles, photoréaction/photoreversion, A ↔ B, que le système peut subir sans photodégradation notable de A.

I.2 Familles de photochromes

Il n'est pas question ici de donner une liste exhaustive des différentes familles de photochromes. Nous renvoyons le lecteur aux livres [50, 51] et aux revues complètes.[48] Il me semble judicieux de donner ici quelques exemples de photochromes qui serviront aussi à comprendre quelques points de ce manuscrit. Les différentes familles de photochromes peuvent être classées selon le type de réaction chimique à l'origine de la modification structurale et donc spectrale.

Photochromisme par isomérisation cis-trans. Une famille importante de photochrome est basée sur l'isomérisation cis-trans photoinduite des doubles liaisons C=C, pour les stilbènes, ou N=N, pour les azobenzènes,[52] ces derniers étant de loin les plus répandus dans la littérature. Le changement spectral entre les formes trans et cis des azobenzènes, induit par les rayonnements UV, est généralement modéré à cause d'une délocalisation des électrons π similaire pour les deux isomères. Par contre, la différence de géométrie étant très forte entre les formes trans et cis, ces molécules sont utilisées pour les applications nécessitant un déplacement de matière (actionneur, Surface Relief Grating...).

Photochromisme par transfert de particule/groupement moléculaire. Pour ces familles de photochromes, généralement de type T, la photoréaction est basée sur le transfert d'un électron, d'un proton (anils), d'un hydrogène (quinolone-cétone) ou sur le transfert d'un groupement chimique (quinone) etc. Evidemment, ce type de photochromisme est très sensible à l'environnement.

Photochromisme basé sur une réaction péricyclique.⁴ Plusieurs familles importantes de photochromes sont basées sur une réaction d'électrocyclisation qui est un réarrangement électronique entraînant la transformation d'une liaison π en liaison σ ou vice versa. Qu'elles soient concertées ou non, les réactions de photoélectrocyclisation font intervenir dans la majeure partie des cas, 6 électrons π et 6 atomes. Les spiropyranes et spirooxazines (voir Figure 3.2) sont des photochromes de type T tandis que les fulgides, fulgimides et les diaryléthènes sont en général des photochromes de type P. Bien évidemment, je vais détailler plus longuement les principes de cette famille par la suite.

⁴En chimie organique, une réaction péricyclique est une réaction dans laquelle une réorganisation concertée des liaisons passe par un ensemble cyclique d'atomes (comprenant souvent six atomes) liés en permanence.

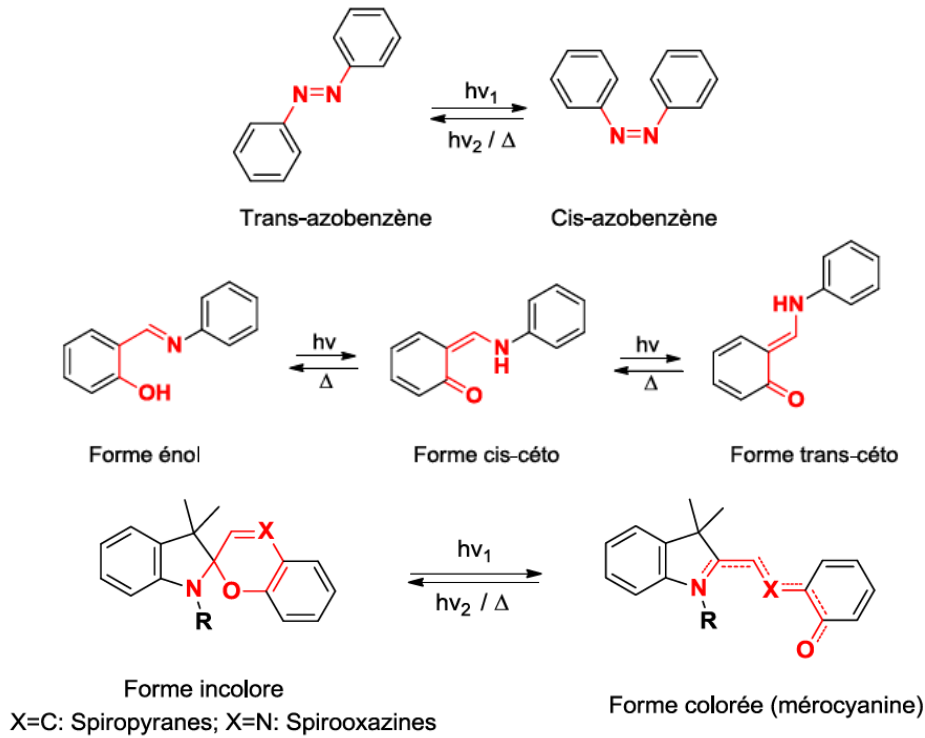


Figure 3. 2 : Différentes familles de photochromes.

II Photochromisme des diaryléthènes : fondements et définitions

Généralités. Les diaryléthènes sont des dérivés du cis-stilbène construits autour d'une double liaison C=C substituée par deux groupements aryles. La réaction photochrome des diaryléthènes repose sur une réaction d'électrocyclisation du motif 1,3,5-hexatriène formé par l'enchaînement Aryle-Ethylène-Aryle comme le montre la Figure 3. 3. Un exemple très courant de diaryléthène, très étudié dans la littérature, est la famille des dithiényléthènes qui possèdent des noyaux thiophéniques (Y=C ;X=S) et un pont perfluoro-cyclopentane.

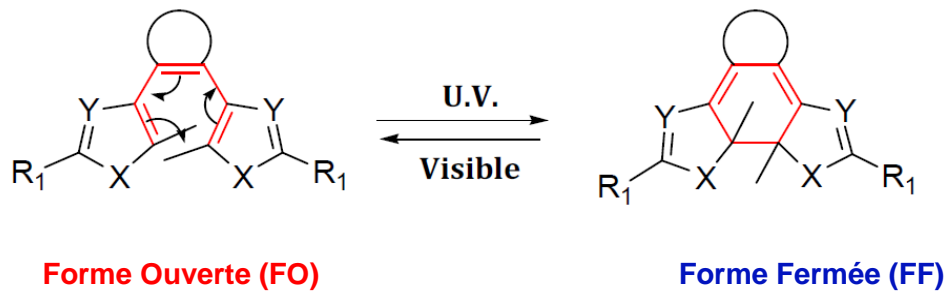


Figure 3. 3 : L'électrocyclisation des diaryléthènes.

Cette réaction obéit aux règles de sélection de Woodward-Hoffmann,[53] résumées sur la Figure 3. 3. Ainsi, dans le cas des diaryléthènes, puisque la réaction d'électrocyclisation implique 6 électrons π , elle serait théoriquement possible selon un processus thermique via un mécanisme disrotatoire et selon un processus photochimique, dit de « photocyclisation » via un mécanisme conrotatoire. Cependant, les calculs révèlent que la grande barrière énergétique entre le réactif et le produit inhibe la cyclisation par voie thermique et seule la voie photochimique permet donc d'accéder au produit de cyclisation de manière efficace.

Tableau 3. 1 : Règles de « sélection » de Woodward-Hoffmann

Systèmes d'électrons	Processus thermique	Processus photochimique.
4n	conrotatoire	Disrotatoire
4n+2	disrotatoire	Conrotatoire

Les différents conformères. De par la nature même des diaryléthènes et selon la réaction d'électrocyclisation carbone-carbone, une terminologie précise est employée. En général, la forme thermodynamiquement la plus stable est la **Forme Ouverte (FO)** qui est généralement incolore avec un spectre prédominant dans l'UV. Si on excite cette bande d'absorption UV, on induit la photocyclisation et on produit la **Forme Fermée (FF)** colorée avec une nouvelle bande d'absorption dans le visible. Si une seule conformation existe pour la FF, la FO peut exister sous la forme de deux conformères par rapport à l'orientation relative des groupements aryles : un conformère parallèle, noté **P** (ou cis) et un antiparallèle, noté **AP** (ou trans) comme le montre la Figure 3. 4.

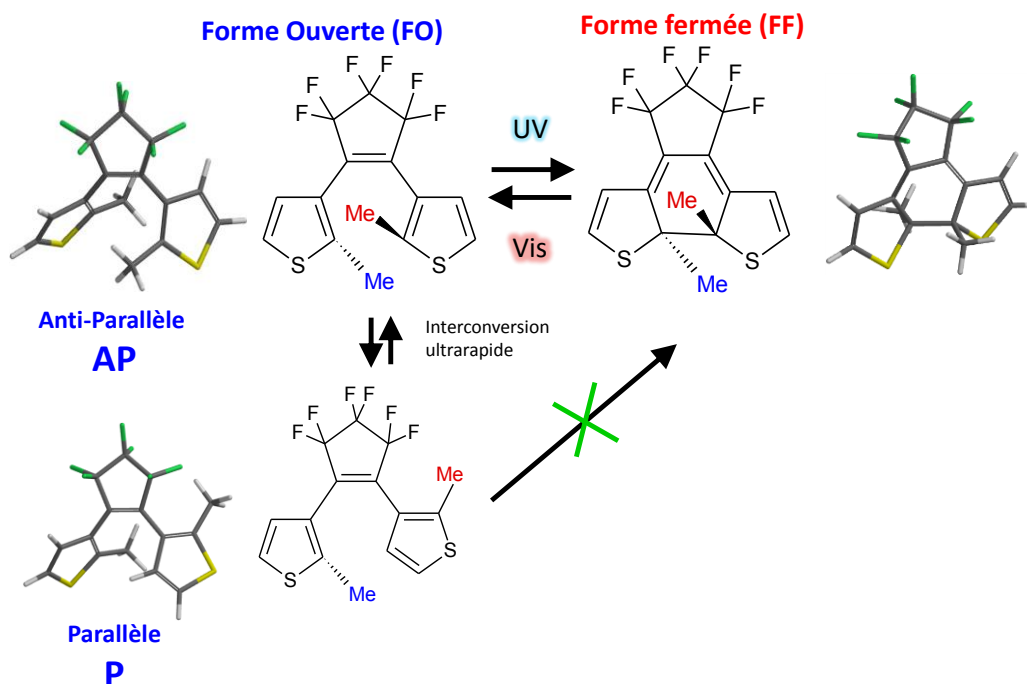


Figure 3. 4 : Conformère AP en équilibre avec la FF ; conformère P non photoactif.

Suivant les règles de Woodward-Hoffmann édictées plus haut, la réaction de photocyclisation ne peut se produire qu'à partir de la conformation antiparallèle. D'une manière générale, la proportion de chacun des conformères en solution est proche de 50 %, notamment pour les diaryléthènes faiblement encombrés au niveau des carbones photoactifs. Le rendement quantique de cyclisation ne pourrait alors théoriquement pas dépasser 0,5. Un des enjeux de beaucoup de chercheurs est de contourner cette limitation conformationnelle pour d'atteindre des rendements au voisinage de l'unité.

III Photochromisme des diaryléthènes : caractérisation spectro-cinétique

La caractérisation du photochromisme d'un diaryléthène passe en premier lieu par la caractérisation photochimique des espèces à l'état fondamental à savoir la FO et la FF via les paramètres photochromiques de base : coefficients d'extinction molaire, longueurs d'onde des maxima d'absorption des deux espèces, rendements quantiques de photocommutation et constantes de retour thermique (accompagnées de leur énergie d'activation). Ensuite, le passage de la FO vers FF se faisant à l'état excité (règle de Woodward Hoffman), il est nécessaire d'utiliser des techniques de spectroscopie transitoire pour déterminer les différents états intermédiaires ainsi que leur dynamique. Les calculs d'états excités (CASSCF, TD-DFT) sont devenus ces dernières années incontournables pour obtenir une meilleure compréhension des mécanismes de photo-ouverture et photo-fermeture du cycle central.

Par la suite, nous allons donner quelques données spectro-cinétiques pour des DAE classiques puis nous présenterons les mécanismes de photocyclisation et photoréversion déjà proposés dans la littérature. Nous traiterons du cas particulier de la molécule de DTE dans la partie suivante en ce qui concerne les études par spectroscopie transitoire. Le cas des DAE dans les milieux polymères et en phase cristalline sera aussi discuté.

III.1 Caractérisation des FO et FF

Conformère P et AP. La question de la proportion de conformères P et AP est toujours primordiale avant de commencer d'étudier un DAE. En effet, le conformère P étant inactif, sa proportion en solution va influencer sur les paramètres photochimiques. La technique de choix pour évaluer le % de P et AP est la RMN du proton sous couvert que l'interconversion $AP \leftrightarrow P$ ne soit pas plus rapide que l'échelle de temps de la RMN. Ainsi, pour la molécule de 1,2-bis(2,4-diméthyl-5-phényl-3-thiényl) perfluorocyclopentène (DTE), Irie *et al* ont déterminé le pourcentage des populations P et AP, qui vaut 5 % et 48 % respectivement dans le chloroforme (voir Figure 3. 5).

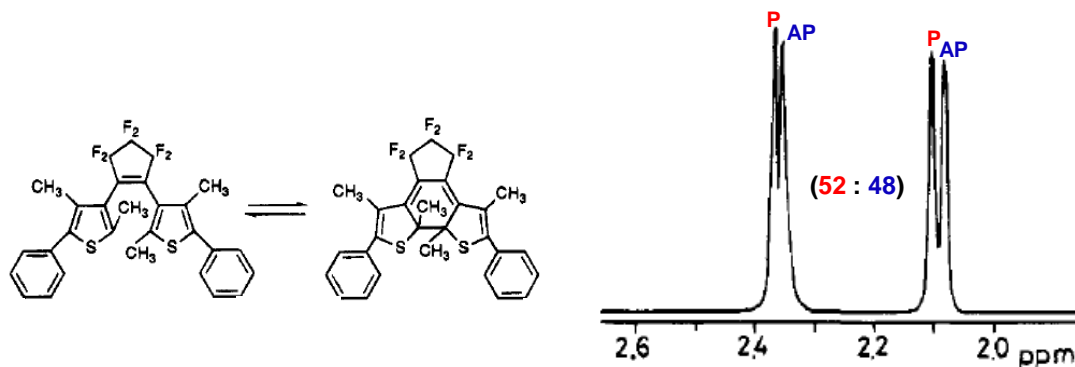


Figure 3. 5 : (Gauche) Structure moléculaire de 1,2-bis(2,4-diméthyl-5-phényl-3-thiényl)perfluorocyclopentène. (Droite) Spectres ^1H -RMN obtenus dans le chloroforme-d.[19]

Mise en évidence du photochromisme.

Un exemple typique de modification de structure électronique et géométrique d'un diaryléthène est représenté sur la Figure 3. 6.[54] Les structures chimiques des isomères FO et FF ainsi que leurs spectres d'absorption sont montrés sur la Figure 3. 6.a. On passe d'une solution incolore pour la forme ouverte ($\lambda_{\text{max}} \sim 300 \text{ nm}$) à une solution rouge pour la FF ($\lambda_{\text{max}} \sim 500 \text{ nm}$). Pour la FO, les orbitales π sont localisées sur tout le cycle thiophène, et le spectre est similaire à celui d'un thiophène substitué. D'autre part, pour la FF, les orbitales π sont délocalisées sur toute la molécule, et la différence d'énergie entre les orbitales HOMO-LUMO devient petite, d'où une absorption pour des plus grandes longueurs d'onde : la couleur rouge de la FF est attribuée à la délocalisation de la conjugaison des orbitales π . En même temps, la structure de la molécule change. Comme on peut le voir à partir de la Figure 3. 6.c, la hauteur de la forme triangulaire (ligne pointillée bleue) augmente de 0,49 à 0,56 nm et la largeur de base diminue de 1,01 à 0,90 nm. La vue latérale indique de l'épaisseur de la molécule est réduite lorsque la molécule passe de la FO à la FF.

Dans le Tableau 3. 2, on a regroupé les différentes valeurs pour quelques dithiényléthènes normaux qui possèdent le pont perfluorocyclopentène. Pour le cas des DTE inverses, nous renvoyons le lecteur à quelques études déjà publiées.[55] Notamment, on retrouve dans ce tableau, le cœur photochromique de A1 et A2, c'est-à-dire la molécule DTE. De même on, retrouve l'analogue de cette dernière mais sans les groupements phényle (DTE β) et son isomère de position (DTE α). Enfin la molécule 1,2-bis(2-méthyl-3-benzothiényl)perfluorocyclopentène noté BT, est incluse dans ce tableau (molécule disponible commercialement). Dans cette série, on peut voir que le λ_{max} de la FO peut varier sur plus de 70 nm contre 30 nm pour la FF : ceci s'explique par la plus grande flexibilité de l'une par rapport à l'autre. Les rendements quantiques de photocyclisation sont toujours supérieurs à ceux de photoréversion à l'exception notable de BT. Concernant DTE, la valeur extrêmement basse de son rendement quantique de photoréversion (0,018) vis-à-vis de la photocyclisation (0.45) nécessiterait une description mécanistique plus approfondie.

État de l'art autour du photochromisme

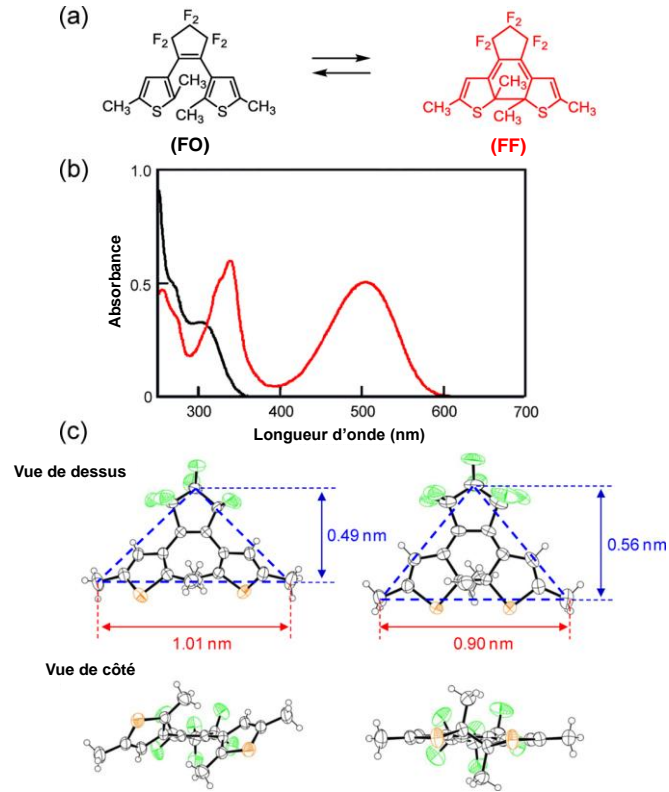
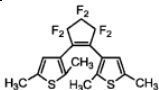
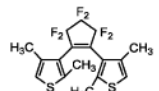
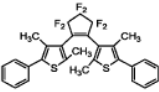
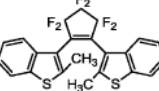


Figure 3. 6 : (a) Structure chimique des isomères à cycles ouvert et fermé du 1,2-bis (2,5-diméthyl-3-thiényl) perfluorocyclopentène. (b) Spectres d'absorption stationnaire de la FO (ligne noire) et FF (ligne rouge). (c) vues de dessus et latérales des structures des isomères FO et FF sous forme cristalline.

Tableau 3. 2 : Paramètres photophysiques de quelques exemples typiques de dithiényléthènes en solution dans l'hexane).

		FO		FF		En solution		Crystal		Réf
		λ_{\max} (nm)	ϵ ($M^{-1}cm^{-1}$)	λ_{\max} (nm)	ϵ ($M^{-1}cm^{-1}$)	ϕ_{cycl}	ϕ_{rev}	ϕ_{cycl}	ϕ_{rev}	
DTE α		303	5 300	505	8 000	0,40	0,12	0,80	0,10	[56, 57]
DTE β		234	13 000	534	5 000	0,21	0,13	0,51	0,12	[19], [58]
DTE		268	28 400	562	10 900	0,45	0,018	0,96	0,027	[19, 59], [57]
BT		258	15 200	516	10 000	0,31	0,29	0	--	[59], [60]

III.2 Photochromisme à l'état solide.

Une molécule photochrome en solution ne l'est pas forcément à l'état cristallin. La maille cristalline et la contrainte stérique ou conformationnelle peuvent changer les paramètres photochromiques dans le sens d'une augmentation ou d'une diminution, voire faire disparaître ce photochromisme. Le Tableau 3. 2 compare le photochromisme en solution (n-hexane) et à l'état cristallin. Ainsi, lorsque le photochromisme subsiste à l'état cristallin, le rendement de cyclisation $\phi(\text{cycl})$ est amélioré de façon significative alors que le rendement de réversion $\phi(\text{rev})$ reste inchangé comme on peut le voir pour DTE α et DTE β .

Concernant DTE, une valeur ultime de rendement quantique de 1 est quasiment atteinte pour la photocyclisation alors que le rendement pour la réversion reste modeste. Par contre pour BT, le photochromisme disparaît. L'état cristallin étant spécifique, nous préférons renvoyer le lecteur aux revues spécialisées.[54] On peut tout de même retenir qu'il y a un effet de contrainte de la maille cristalline sur le processus de photocyclisation tandis que le processus de réversion est peu affecté.

IV Mécanismes de photocommutation (en solution)

Rappelons tout d'abord, que la photocommutation des DAE en général, incluant les DTE en particulier, repose sur la réaction d'électrocyclisation carbone-carbone photoinduite dans le sens de la fermeture (photocyclisation) ou d'ouverture du cycle (photoréversion) (Figure 3. 7). Afin de parvenir à une compréhension des mécanismes d'intérêt et des voies compétitives, une approche combinant la spectroscopie résolue en temps et les calculs théoriques est nécessaire. En effet, l'apport des calculs théoriques a été essentiel dans la connaissance des diaryléthènes concernant la topologie des états fondamentaux et excités incluant les intersections coniques (nous allons y revenir). Ensuite, même si la dynamique à l'état excité a été étudiée par dynamique moléculaire classique ou quantique, c'est sans nul doute la spectroscopie d'absorption résolue en temps qui a le plus contribué à améliorer nos connaissances des mécanismes de photocommutation. Précisons que le cas de la molécule DTE est mis à part dans la partie suivante.

IV.1 Apport des calculs théoriques sur les états excités

IV.1.1 Calculs Semi-empiriques : une première avancée

Parmi les premiers calculs semi-empiriques d'états excités sur les DAE,[61] la contribution de Ern et coll, via une approche CEO-AM1 (Collective Electronic Oscillator- Austin Model 1) a donné les lignes directrices pour comprendre les mécanismes de photocommutation. Leur but étant d'interpréter les résultats d'absorption transitoire pour la

cyclisation [62] et la cycloréversion.[63] En faisant des calculs d'états fondamentaux S_0 et de deux états excités S_1 et S_2 pour différentes distances carbone-carbone (coordonnée réactionnelle q), les auteurs ont obtenus les résultats de la Figure 3. 7 :

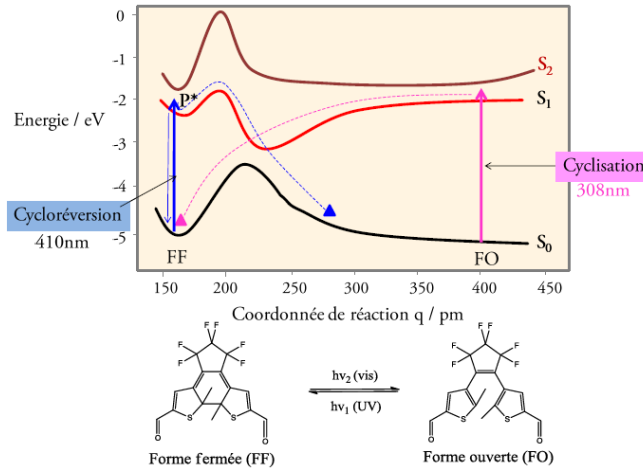


Figure 3. 7 : Surfaces d'énergie potentielle des états S_0 , S_1 et S_2 selon la coordonnée de réaction q .

Photocyclisation : l'excitation UV produit un état de Franck-Condon (FC) à l'état S_1 , $S_1^{FC}(FO)$ qui relaxe dans un minimum de potentiel, $S_1^{rel}(FO)$ pour ensuite donner la FF en 2,3 ps. L'absence de barrière d'activation était alors un argument pour justifier de la rapidité du processus et du fort rendement quantique (0,86).

Photoréversion : l'irradiation de la FF dans le visible donne l'état FC $S_1^{FC}(FF)$, qui se désexcite en 1 ps vers le minimum de potentiel $S_1^{rel}(FF)$. A ce stade, la durée de vie de cet état (13 ps) est régie par deux processus parallèles : **i**) la conversion interne (CI) vers S_0 ; **ii**) un franchissement de barrière d'activation vers le point topologique permettant l'ouverture de cycle et ce en 325 ps. La présence de cette barrière d'activation permettrait d'expliquer la faible valeur du rendement quantique (0,04) et la constante de vitesse plus faible par rapport à la cyclisation.

Même si ces calculs d'états excités ont été faits sous de fortes approximations, ils ont eu le mérite de donner une première image qualitative des chemins réactionnels.

IV.1.2 Méthodes post-HF : mise à jour des intersections coniques

La méthode *ab initio* la plus simple est la méthode Hartree-Fock (HF), dans laquelle la répulsion coulombienne électron-électron n'est pas spécifiquement prise en compte mais seul son effet moyen est inclus dans le calcul. Pour les calculs d'états excités, il est absolument nécessaire de prendre en compte la corrélation électronique à l'aide des calculs dits « Post-Hartree Fock ». A la différence d'un état fondamental, les calculs d'états excités

nécessitent de décrire les configurations électroniques ouvertes et cela peut nécessiter des calculs multi-configurationnels. Sachant que le temps de calcul, selon le niveau de théorie, peut être proportionnel à N^4 ou N^7 (où N est le nombre de fonctions de base), on comprend aisément pourquoi ces calculs ont constitué pendant longtemps un vrai challenge.

Une étude particulièrement importante a été celle de Boggio-Pasqua *et al.* en 2003 [64] qui ont étudié quatre DAE au niveau de théorie CASSCF (Complete Active Space Self Consistent Field) complétée par des études de mécanique moléculaires MMVB (Molecular Mechanics Valence Bond). Cette étude a vraiment mis à jour l'importance des intersections coniques (IC) qui peuvent être vue comme « des entonnoirs » entre deux surfaces d'énergie potentielle différentes (croisement évité) permettant un passage ultrarapide du paquet d'onde de l'une à l'autre des surfaces engagées (typiquement S_1 et S_0). Ces points topologiques particuliers, à la géométrie complexe, ont été reportés pour le butadiène [65], le cyclohexadiène [66, 67] et l'hexatriène.[67, 68]

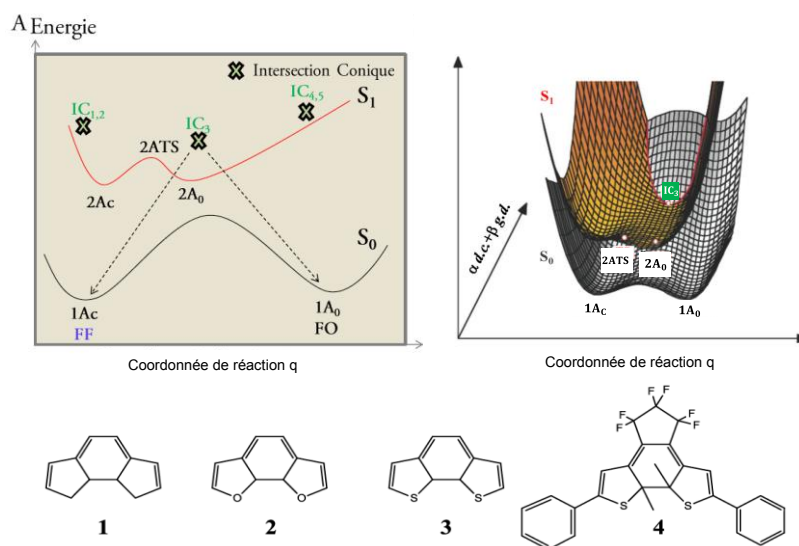


Figure 3. 8 : Diagramme d'énergie potentielle des états S_0 et S_1 des diaryléthènes selon une coordonnée réactionnelle q visualisée en deux dimensions (gauche) et trois dimensions (droite).

Ainsi, dans l'étude de Boggio-Pasqua *et al.*, cinq IC ont été mises en évidence et la géométrie des molécules dans ces états a été explicitée. Une IC semble particulièrement intéressante du fait de sa position sur le chemin réactionnel et de sa similitude avec celle trouvée dans le cas de la cycloréversion du cyclohexa-1,3-diène [69, 70] : l'IC₃. On retrouve également la forme des surfaces d'énergie potentielle de la Figure 3. 8 avec notamment la présence d'une barrière d'activation (2ATS) à franchir lors de la réaction de cycloréversion. Aucune barrière n'est pas contre observée dans le cas de la réaction de cyclisation. Les études

par MMVB à partir des états $2A_0$ et $2ATS$ permettent alors d'envisager la dynamique respectivement des réactions de cyclisation et cycloréversion.

Pour la réaction de cyclisation, l'excitation à l'état S_1 par irradiation UV est suivie par un déclin jusqu'au minimum local $2A_0$ puis passage par IC_3 pour rejoindre l'état $1A_C$ (S_0 de la FF). L'excitation peut également conduire au passage par IC_4 ou IC_5 avant le déclin de $2A_0$. Dans ce cas, il s'ensuit un retour à l'état fondamental $1A_0$. Ce mécanisme permet d'expliquer la rapidité du processus de cyclisation (quelques picosecondes), la valeur élevée du rendement quantique ainsi que l'absence de dépendance de ce dernier vis-à-vis de la température. Par ailleurs, certaines molécules restent pendant plusieurs dizaines de picosecondes dans l'état S_1 , si bien que des propriétés de fluorescence sont envisageables.

Pour la réaction de cycloréversion, l'excitation peut soit conduire au déclin vers les IC_1 et IC_2 , soit au déclin vers $2A_C$ (minimum local de S_1 vers la FF). Dans le premier cas, il s'ensuit un retour à l'état fondamental (S_0 de la FF) alors que dans le deuxième cas, il peut y avoir franchissement de la barrière d'activation pour rejoindre IC_3 puis $1A_0$. Les autres voies de désexcitation ne conduisent pas, quant à elles, à IC_3 . On explique alors de cette façon la plus faible valeur du rendement quantique par rapport à la cyclisation ainsi que sa dépendance vis-à-vis de la température. Par ailleurs, l'absence de fluorescence de la FF s'explique par le passage efficace via IC_1 ou IC_2 , ne laissant pas le temps au système de rester suffisamment longtemps dans l'état S_1 .

Cette étude majeure souffrait pourtant d'une limitation due à la méthode utilisée basée sur un niveau de théorie CASSCF seul, sans correction de la perte de corrélations électroniques due à la troncature de l'espace actif. De plus, pour la DAE modèle 4, les calculs ont été faits avec la base STO-3G (le plus petit niveau de théorie).

Ainsi, Perrier *et al* en 2013, [71] ont mené à bien des calculs à un haut niveau de théorie, CASSCF/6-31G(d) complété par un calcul correctif CASPT2 (Complete Active Space second order Perturbation Theory) en se focalisant sur le processus de photocyclisation. (Voir Figure 3. 9) pour des DTE modèles (sans les fluors) à la fois normal et inverse.

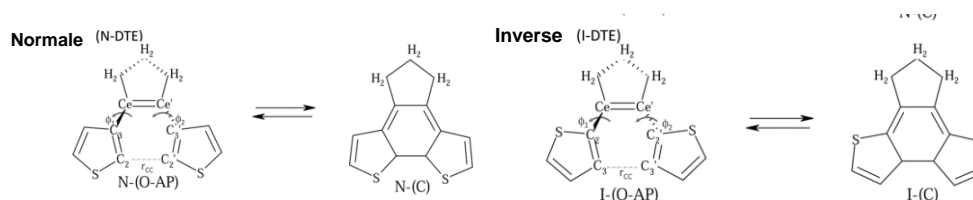


Figure 3. 9 : Représentation des deux DTE normal (gauche) et inverse (droite).

Les auteurs ont pu ainsi optimiser à la fois les états excités pour des états S_2 et S_1 et l'état fondamental S_0 ; les états de transition (Transition State, TS) et les intersections coniques. Les conformères P et AP ont été pris en compte. De plus, les auteurs ont pu déterminer l'existence de deux intersections coniques $IC(S_2/S_1)$ et $IC(S_1/S_0)$ correspondant aux géométries moléculaires données sur Figure 3. 10. Plusieurs points importants découlent de cette étude.

En partant de la FO, quelle que soit l'excitation électronique, S_1 ou S_2 , il existe un chemin qui mène à la FF. Il n'est pas nécessaire de passer par S_1^{Rel} , $N-S_1(O-AP)$, pour atteindre l'IC réactive (Figure 3. 10). La géométrie à l'équilibre des états électroniques du conformères P varie peu. L'état de transition entre la FO et FF pour S_1 , $N-S_1(O-AP)$ sur Figure 3. 10, est totalement abaissé par rapport à l'étude précédente. Ceci-dit, les auteurs pensent qu'il faudrait réoptimiser ce point topologique au niveau CASPT2 (calculs quasi infaisable à l'heure actuelle).

Il sera donc important de prendre en compte ces résultats aux chapitres 4 et 6.

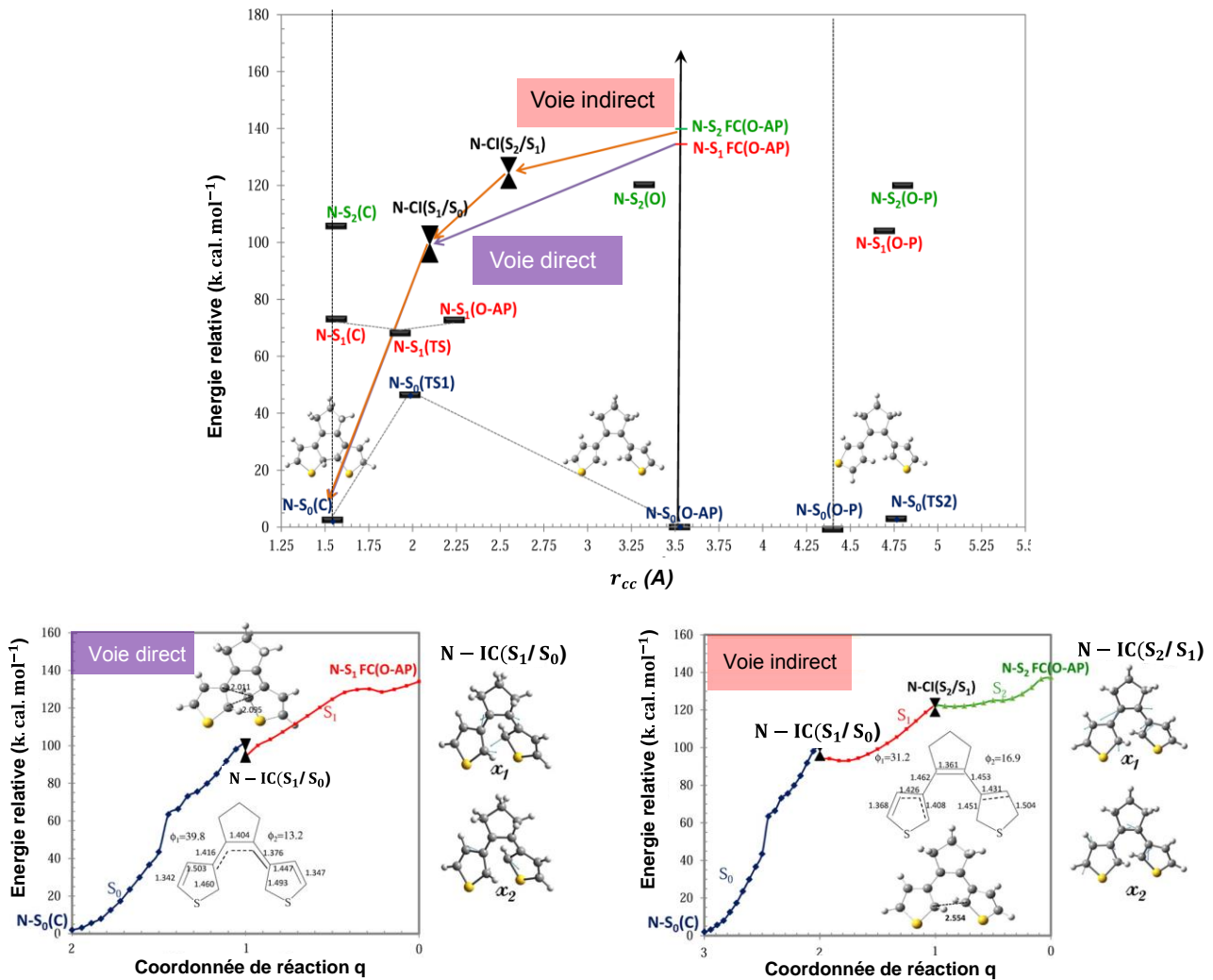


Figure 3. 10 : (haut) Surface d'énergie potentielle des états S_0 , S_1 et S_2 des diaryléthènes normaux en fonction de la distance du carbone réactif. (Bas) illustration des deux voies (directe et indirecte) via les intersections coniques

IV.2 Photocyclisation étudiée par spectroscopies résolues en temps

Une fois les points topologiques importants établis par le calcul, il est nécessaire de sonder la dynamique des populations lors des processus de photocyclisation et de photoréversion via les méthodes de spectroscopie transitoire permettant de sonder des processus s'échelonnant depuis la femtoseconde jusqu'à la seconde. Nous allons passer rapidement en revue les principaux résultats de la littérature pour ces deux processus. Nous verrons également qu'en parallèle des mécanismes admis, il existe des voies alternatives. Ces dernières années, le mécanisme de photocyclisation en solution [72-74] et en phase cristalline [75-77] a été étudié de manière intensive par une combinaison de techniques spectroscopiques.

Photocyclisation via l'état Singulet Franck-Condon.

A la fin des années 90, pour différents DAE étudiés en solution par spectroscopie d'absorption transitoire, l'ordre de grandeur du temps de photocyclisation via une excitation de l'état $S_1(OF)$ était compris entre 1 et 10 ps.[54, 63, 72, 74, 78] Or, depuis quelques années, plusieurs groupes rapportent des temps plus courts. Aloïse *et al* [55] rapportait des temps compris entre 90 et 150 fs pour une série de DTE inverses, libres (I-DTE) ou bloqués dans une conformation photoactive idéale par un ajout d'un pont polyéther à longueur variable (nous y reviendrons juste après). Il a été proposé, en désaccord avec la proposition de Boggio-Pasqua, que la cyclisation ait lieu directement depuis la zone de Franck-Condon au travers de l'intersection conique. De même, Miyasaka rapportait un temps de 450 fs pour la molécule BT [79] (voir Figure 3. 12).



Figure 3. 11 : Représentation des dithiényléthènes inverses (I-DTE), ainsi que deux analogues bloqués par un pont polyéther (DTE-O2) et (DTE-O3).

Rôle du conformère parallèle.

Aloïse *et al* ont pu identifier la photophysique du conformère P dans la série des I-DTE (Figure 3. 11). En effet, le rôle des ponts polyéther était de bloquer la molécule dans la conformation AP ce qui a été effectivement prouvé par RMN.[55] Ainsi, par comparaison des résultats transitoires de I-DTE (P ~25 %) et I-DTE-O2, I-DTE-O3 (P ~0 %), un processus photophysique de 120 ps a été trouvée consistant en de la conversion interne uniquement, la fluorescence de ces composés venant de l'état S_1^{Rel} indiqué comme S_1^{opt} sur la Figure 3. 12. De leur côté, d'Irie et Miyasaka ont trouvé que la conformation P est à l'origine de la fluorescence du photochrome. L'état S_1 P, peuplé après excitation UV, se désexcite avec une constante de temps de 150 ps, soit vers l'état fondamental, soit par

conversion intersystème vers un état triplet ayant une durée de vie d'environ 1 μ s. Le temps de vie de fluorescence et le rendement quantique de cyclisation étant indépendants de la viscosité du solvant, la conformation P n'est pas à l'origine de la cyclisation. De plus, les mesures sous atmosphère inerte ne montrent pas non plus de modulation du rendement quantique de cyclisation, indiquant que l'état triplet ne joue pas un rôle significatif dans le processus de cyclisation.

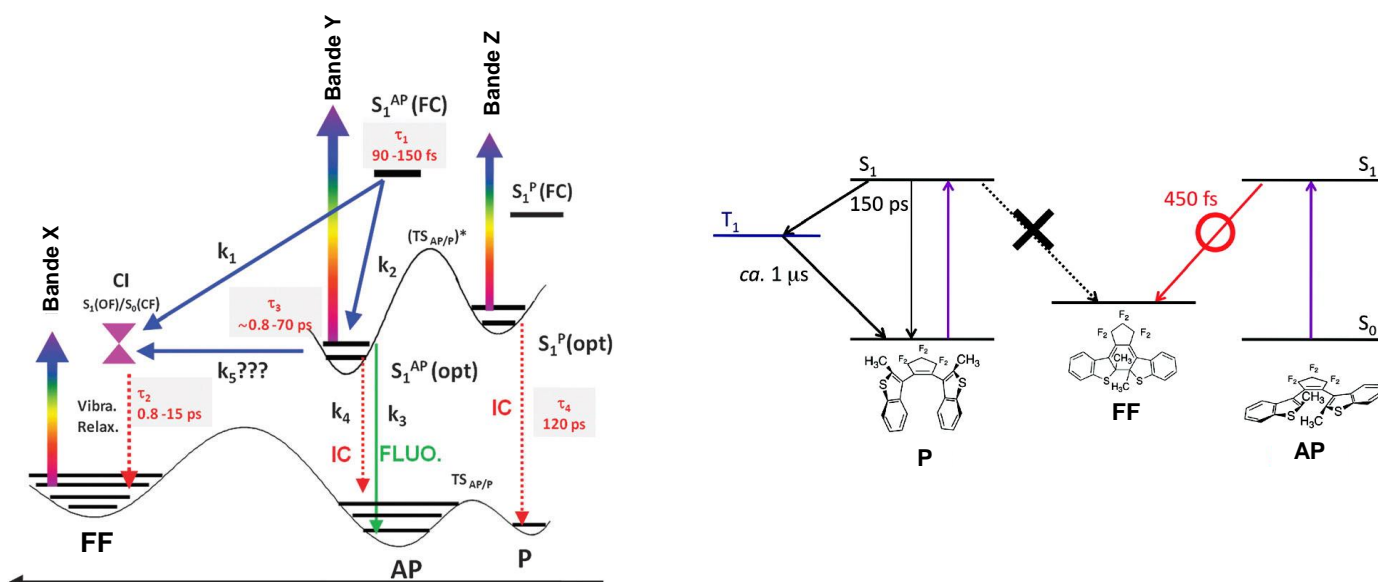


Figure 3. 12 :(Gauche) mécanisme de photocyclisation pour les diaryléthènes inverses proposé par Aloïse *et al.* [55] (Droite) mécanisme de cyclisation pour la molécule BT proposé par Miyashaka *et al.*[79]

Photocyclisation via l'état triplet

La réaction de photocyclisation des diaryléthènes est généralement considérée comme étant limitée à l'état excité singlet, comme décrit ci-dessus. Plusieurs groupes ont montré que la cyclisation peut avoir lieu via l'état triplet qui peut être peuplé par sensibilisation ou par croisement intersystème (ISC) renforcé par l'ajout de substituants dyades appropriés.[80]

Récemment, l'équipe de Wakasa [81] a repris le diaryléthène étudié par l'équipe de Irie et Miyasaka, le 1,2-bis(2-méthyl-3-benzothiényl)perfluorocyclopentène (BT), et a montré, que dans le méthanol en présence d'un sensibilisateur (la xanthone), l'excitation entraînait le peuplement d'un état triplet pouvant conduire à la cyclisation. Cependant, la nature des états triplet n'est pas encore bien définie, notamment savoir s'ils proviennent d'une conformation P ou AP à l'état fondamental. Il est toutefois suggéré qu'ils proviennent d'une conformation AP du diaryléthène, ne remettant ainsi en cause ni les règles de Woodward-Hoffman, ni les précédents résultats de l'équipe de Irie et Miyasaka sur le BT, affirmant que l'état triplet issu de la conformation parallèle ne conduisait pas à la FF.

IV.3 Photoréversion étudiée par spectroscopies résolues en temps

La spectroscopie transitoire appliquée à la FF avec une excitation laser dans le visible permet d'étudier le mécanisme de photoouverture du cycle (nécessitant de rompre la liaison CC). Comme nous l'avons vu, les calculs théoriques prévoient une barrière d'activation entre $S_1^{FC}(rel)$ et l'IC permettant d'atteindre la FO. En général, les publications étudiant la photoréversion par spectroscopie ultrarapide rapporte des déclin bi-exponentiels, 4 ps et 22 ps, comme pour la molécule de BT (dans l'hexane) étudiée par absorption et fluorescence transitoires. De même, Bens *et al* pour des DTE substitués, ont trouvé un temps court compris entre 0.3 et 0.5 ps et un temps long compris entre 5 et 11 ps.[82] D'autres études ont rapportées jusqu'à 3 temps caractéristiques (1, 13 et 325 ps) comme Ern *et al*. [83]

D'autres travaux ont concerné l'étude en fonction de la température, des réactions de cyclisation et d'ouverture de cycle du BT [84]. La réaction d'ouverture de cycle varie fortement en fonction de la température, sur la plage 253-343° K, alors que ce paramètre n'influe pas sur la cyclisation. Il en résulte que la réaction d'ouverture de cycle rencontre une barrière d'énergie à franchir à l'état excité, et qu'elle s'effectue via la même intersection conique que la réaction de cyclisation (voir Figure 3. 13).

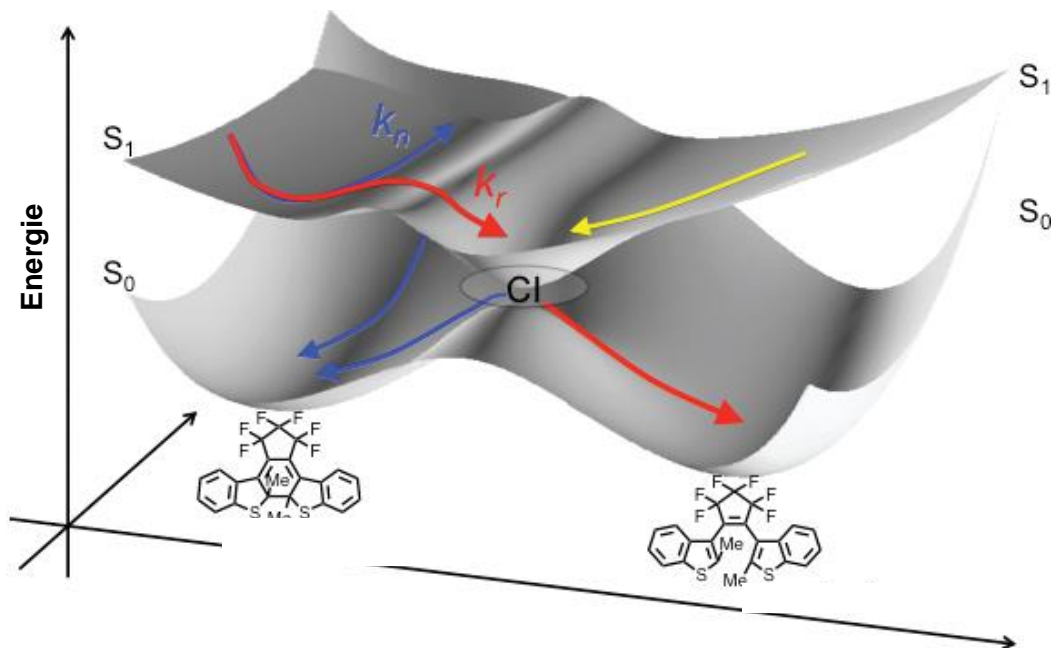


Figure 3.13 : Schéma illustrant les surfaces d'énergie potentielle à l'état fondamental et à l'état excité, compatibles avec les mesures en température de la réaction d'ouverture de cycle pour la molécule de BT.

V Focus sur la molécule DTE

La molécule 1,2-bis(2,4-diméthyl-5-phényl-3-thiényl)perfluorocyclopentène que nous avons appelé DTE est une molécule de référence dans notre étude car elle est le cœur photochromique des molécules A1 et A2 qui nous intéressent. Or, il se trouve que cette molécule revêt une importance particulière en raison de son excellente résistance à la fatigue (plus de 850 cycles)[85] et plusieurs applications autour des semi-conducteurs,[86] mémoires optiques [87] et encre intelligente [88] ont été rapportées. De plus, cette molécule est disponible commercialement depuis plusieurs années, ce qui explique la multiplication d'études qui lui ont été consacrée. Ainsi, les réactions de photocommutation ont été étudiées par la spectroscopie d'absorption résolue en temps à deux photons,[89] par spectroscopie Raman 2D femtoseconde,[72] Raman stimulé,[90] et diffraction électronique femtoseconde.[75] Parmi ces études, nous allons nous intéresser à deux études récentes qui explorent les réactions d'ouverture et de fermeture du cycle.

Photocyclisation.

La photocyclisation pour DTE en solution a été récemment étudiée par Pontecorvo *et al* [72] à la fois par spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde et par spectroscopie Raman afin d'éclaircir la photochimie des conformères P et AP. En solution, les deux conformères coexistent dans une proportion égale ce qui est prouvé par des mesures RMN : le rapport AP : P étant (48 : 52).[19]

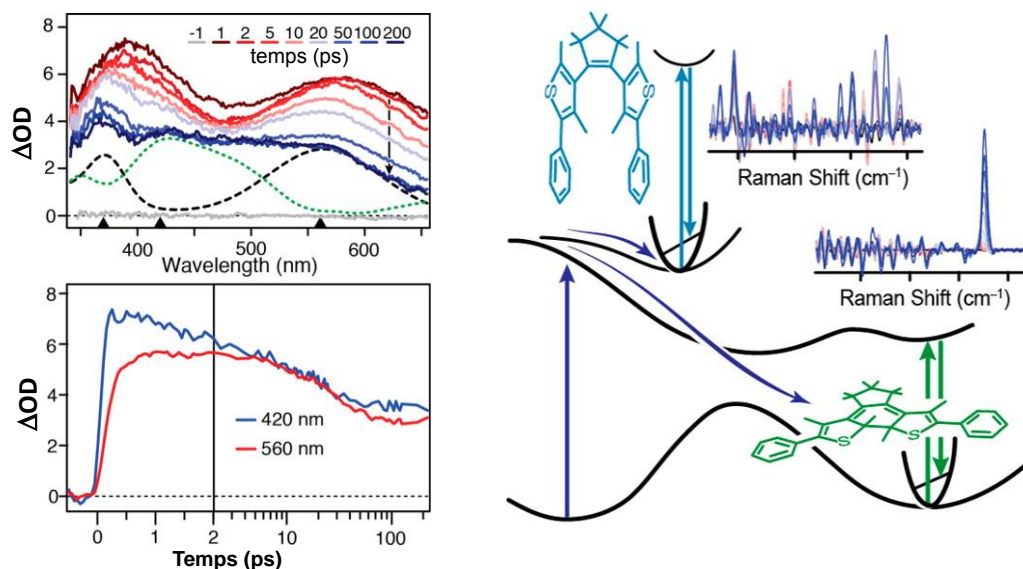


Figure 3.14 : (à gauche en haut) Spectres d'absorption transitoire obtenus après excitation @ 265 nm incluant aussi le spectre stationnaire (ligne noire en pointillé) et le spectre brut de l'état triplet du conformère P (ligne verte en pointillé) pour le DTE. (A gauche en bas) cinétique à deux longueurs d'onde. (Droite) spectres Raman attribués à la FO et FF de DTE.

Ce groupe a prouvé que la réaction d'électrocyclisation a lieu en 300 fs tandis qu'un état triplet provenant du conformère P est peuplé selon le procédé ISC en 23 ps. **Aucun état triplet du conformère AP n'a été détecté par ce groupe.**

Photoréversion.

En parallèle, la dynamique de cycloréversion pour la molécule DTE a été étudiée par Ward *et al* [89] par spectroscopie d'absorption ultrarapide utilisant deux photons de pompe (pompe-repump-sonde). Les données transitoires (voir Figure 3. 15) ont été interprétées en termes de relaxation ultrarapide de la région de FC (~100 fs), de relaxation de l'état excité S₁, de franchissement d'une barrière (~3 ps), de conversion interne (IC) finale et de retour à l'état fondamental (~ 9 ps). A ce stade, aucune signature spectrale distinguant la zone FC d'un état relaxé n'a été proposée (voir Figure 3. 16).

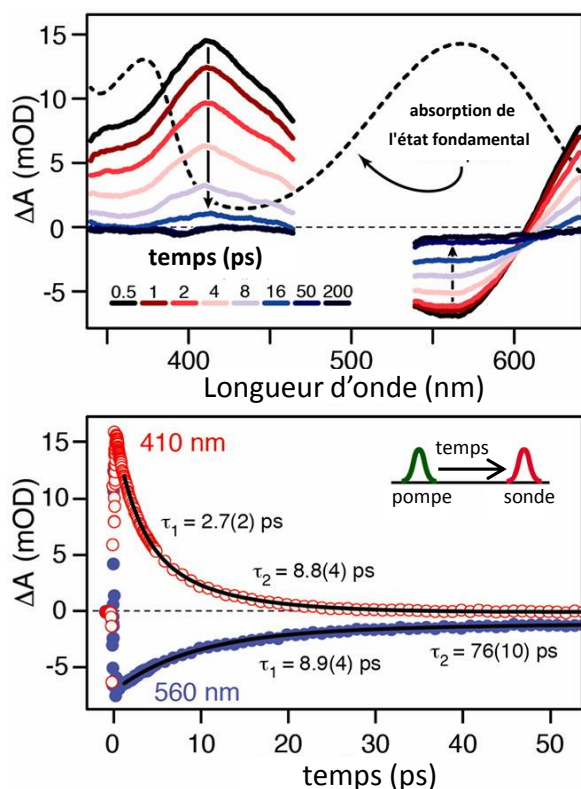


Figure 3. 15 : Signal d'absorption transitoire de la forme fermée après excitation laser a 500 nm. Le panneau supérieur montre les spectres transitoires ainsi que le spectre d'absorption de l'état fondamental de la forme fermée. Le panneau inférieur montre l'évolution temporelle à 410 nm (○ rouge) et 560 nm (●.bleu).

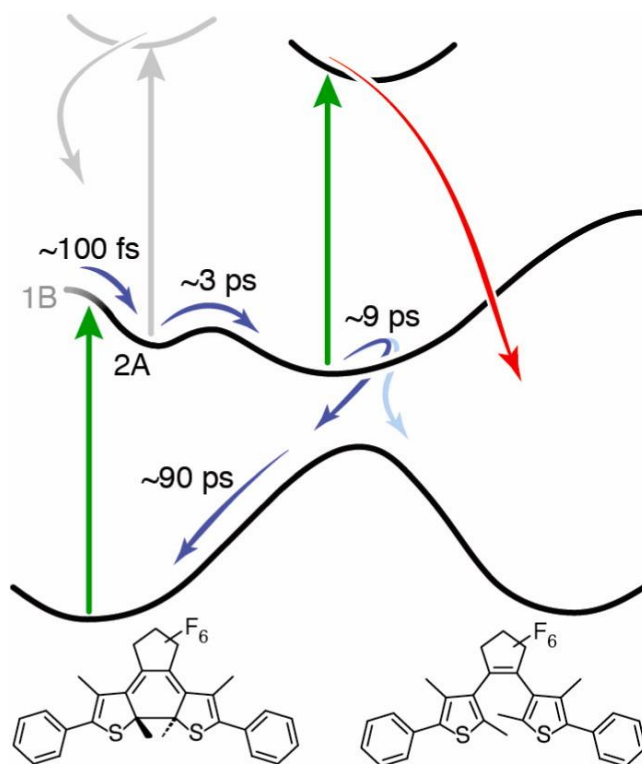


Figure 3. 16 : Schéma de la dynamique de réaction pour l'excitation à un et à deux photons de la forme fermée. Les flèches droites représentent une excitation optique et ré-excitation à 500 nm; les flèches bleues indiquent des voies de réaction, avec des échelles de temps déterminées expérimentalement.

VI Influence du milieu : solution visqueuse, matrice polymère.

L'effet de l'environnement sur les diaryléthènes normaux, tel que la polarité [91, 92] et la viscosité du solvant [91-93] peuvent influencer sur les temps caractéristiques des processus de photocommutation. Ainsi, l'effet d'une matrice polymère peut être attendu.

Comparativement aux études en solution, les études sur la photochimie des diaryléthènes à l'état solide sont moins abondantes et sont contradictoires. Cependant, quelques études récentes adressent cette problématique.[94, 95] Bertarelli *et al* ont étudié la photocyclisation d'un polymère de diaryléthènes. Une augmentation de la vitesse de réaction de photocyclisation (~200 fs) par rapport à la valeur typique pour le monomère en solution (~1 ps) a été rapportée. De plus, Kwon *et al* ont montré, pour trois dérivés de diaryléthènes incorporés dans trois types de matrices polymères, que l'efficacité photochromique dépend des caractéristiques structurales et électroniques des états excités dans la région de Franck-Condon. Contrairement à Bertarelli *et al*, ils ont évalué une réaction de photo-fermeture plus lente dans le matériau (~250 ps). En outre, ils ont constaté que le processus photochromique dépend fortement de la taille des espaces libres à l'intérieur des matrices, qui est proportionnel à la température de transition du verre.

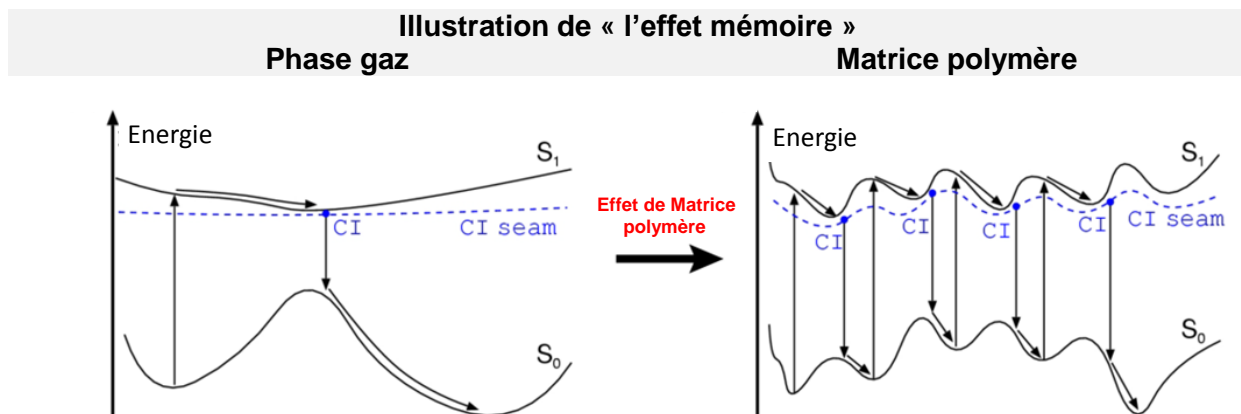


Figure 3. 17 : Diagramme d'énergie potentiel en phase gaz (gauche) et en matrice polymère (droite).[96]

Récemment, plusieurs groupes ont élaboré de nouveaux modèles photochimiques [45, 46] pour expliquer la cinétique impliquant une période d'induction observée par Irie *et al.* lors de la photo-isomérisation de dérivés de diaryléthènes dispersés dans des films polymères.[47] Dans ces modèles, les états fondamentaux et excités ont des énergies libres résultant d'une interaction entre la molécule photochromique et le polymère environnant et ont plusieurs minima locaux le long du chemin réactionnel jusqu'au point critique où l'isomérisation se produit réellement [45, 46]. On suppose alors qu'après une seule photoexcitation, une

fraction des molécules photochromiques se déplace vers un nouveau minimum local et y reste, alors que l'autre fraction revient au minimum local initial. L'effet précédent est appelé effet mémoire. Après des photo-excitations répétées, la molécule photochromique se déplace progressivement d'un minimum local à un autre le long du chemin vers le point d'isomérisation (voir Figure 3. 17). Il atteint enfin le point, où se produit l'isomérisation.

VII Assemblages supramoléculaires incluant des DTE

Les liaisons hydrogène et la coordination avec le métal ont été largement utilisées comme interactions intermoléculaires non covalentes dans l'ingénierie des cristaux pour la construction de divers types de structures supramoléculaires de cristaux organiques ou organométalliques.[97] Des diaryléthènes photochromiques portant des groupes carboxyliques aux positions ortho, méta et para des deux groupes phényle terminaux ont été synthétisés comme la montre la Figure 3. 18 ci-dessous.

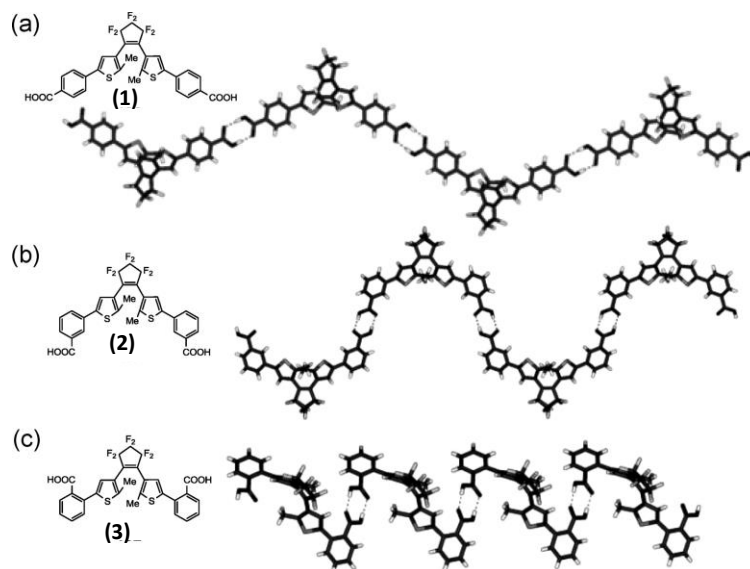


Figure 3. 18 : Structures des chaînes linéaires d'assemblages supramoléculaires à base de diaryléthènes obtenus par diffraction des rayons X. [97]

Cette figure montre les structures de ces cristaux. Les diaryléthènes sont liés par des liaisons hydrogène intermoléculaires entre les acides carboxyliques. L'interaction a affecté l'angle dièdre entre les cycles thiophène et phényle dans les molécules de diaryléthènes. Les cristaux de diaryléthènes montrent un photochromisme en phase cristalline lors de l'irradiation par la lumière UV. Les maxima d'absorption des isomères à cycle fermé présentent des différences assez importantes selon la position du substituant: 560 nm 600 nm et 640 nm. La différence est attribuée aux angles dièdres entre le cycle thiophène et phényle, qui affectent la longueur des liaisons hydrogène.

Récemment en 2012, le groupe de Yagai *et al*, [98] a étudié un système supramoléculaire dans lequel ils ont montré que les interactions excitoniques pouvaient être contrôlées par le changement conformationnel d'un diaryléthène substitué par des groupements de type mélamine liés par liaisons hydrogène triples à une mérocyanine. En solution et lorsque le diaryléthène est dans sa forme ouverte, ces systèmes s'auto-assemblent pour donner des agrégats de type J. L'excitation du photochrome conduit à la forme fermée et à la perte de couplage excitonique se traduisant par une interconversion partielle entre ces deux formes (voir Figure 3. 19). En parallèle, à l'aide de la spectroscopie RMN, ce groupe a trouvé deux résonances majeures entre 12-14 ppm, attribuables aux protons NH de la mérocyanine liés par liaisons hydrogène au diaryléthène substitué. Pour la forme ouverte, les résonances relativement aiguës indiquent la formation d'assemblages supramoléculaires bien définis (agrégats de type J). Lors de la conversion de la FO à la FF par irradiation UV, ces résonances affichent un élargissement significatif (voir Figure 3. 20) qui suggère la formation de mélanges complexes composés d'assemblages supramoléculaires avec un nombre d'agrégaions et de structures varié.

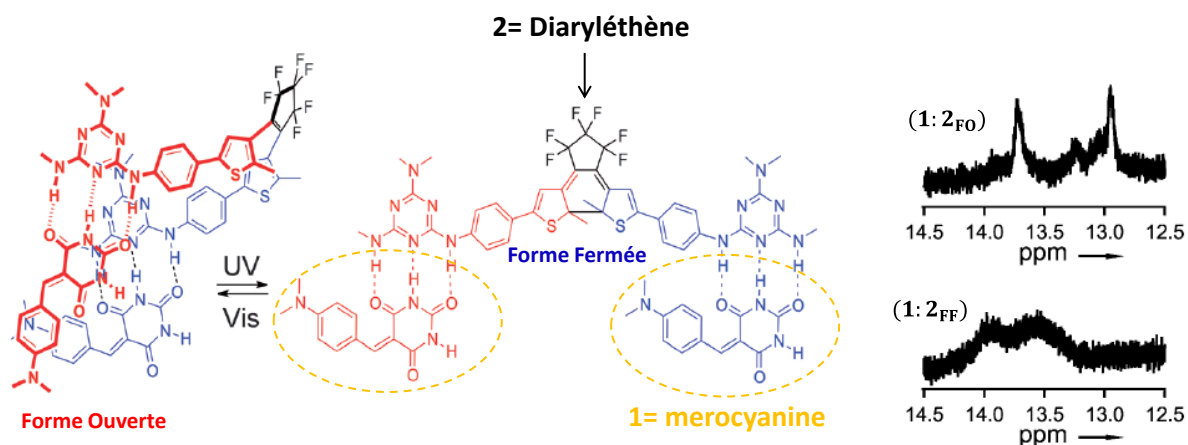


Figure 3. 19 : (Gauche) assemblage supramoléculaire via liaisons hydrogène entre la mérocyanine et un diaryléthène en FO et FF. (Droite) spectre RMN de l'assemblage diaryléthène-mérocyanine avant et après irradiation UV.

A notre connaissance, aucune étude par absorption résolue en temps d'assemblages supramoléculaires résultant des interactions diaryléthène-diaryléthène ou diaryléthène-élastomère via des liaisons hydrogène n'a jamais été rapportée.

Chapitre 4 Vers une compréhension approfondie du photochromisme du dithiényléthène DTE

Après les rappels généraux et la bibliographie exhaustive sur le photochromisme des diaryléthènes donnés au chapitre précédent, nous aborderons dans ce chapitre l'étude approfondie d'un dithiényléthène particulier, le 1,2-bis(2,4-diméthyl-5-phényl-3-thiényl)perfluorocyclopentène nommé DTE qui n'est autre que le cœur des molécules A1 et A2. De plus, nous inclurons dans notre étude, un nouvel analogue ponté DTE-m5 qui présente une chaîne polyéther. La première partie de ce chapitre est consacrée à la caractérisation spectroscopique de ces deux molécules par absorption UV-Vis stationnaire et par calculs TD-DFT. La deuxième partie est ensuite ciblée sur l'étude par spectroscopie d'absorption transitoire UV-Vis nanoseconde et femtoseconde des composés DTE et DTE-m5 en solution (chloroforme). Pour la première fois, nous utiliserons un traitement MCR-ALS des données transitoires afin de décrire spectralement et temporellement les différentes espèces labiles impliquées dans le photochromisme.

I Objectifs de l'étude

Si notre but premier est de comprendre les processus de photocommutation de A1 et A2, il nous a semblé judicieux, dans un premier temps, de nous intéresser au cœur commun de ses deux molécules, qui est le 1,2-bis(2,4-diméthyl-5-phényl-3-thiényl)perfluorocyclopentène que nous avons nommé DTE comme indiqué sur la Figure 4. 1. En établissant cette étude de référence, nous serons mieux à même d'évaluer l'influence des groupements Upy et l'éventuelle influence de l'assemblage supramoléculaire sur la photochimie du cœur photochromique. De même, nous pourrons plus facilement détecter des possibles effets de structure liés à la longueur de la chaîne latérale. Précisons que, la molécule A1 n'est soluble que dans le chloroforme, raison pour laquelle nous avons choisi ce solvant pour l'ensemble de nos études.

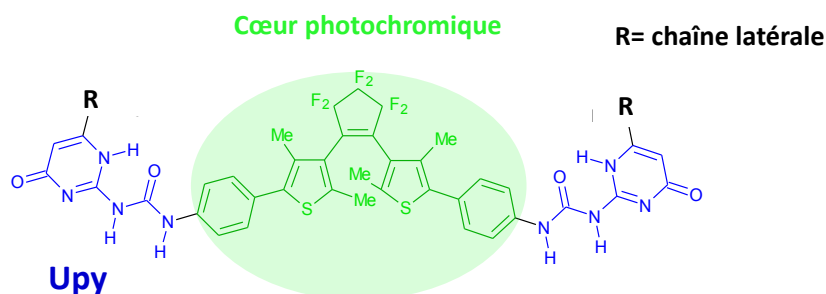


Figure 4. 1 : Dithiényléthène fonctionnalisé par des groupements Uréidopyridinone (A1).

La molécule de DTE a été très étudiée par le passé notamment parce que cette molécule est disponible commercialement. Sa bibliographie a été bien décrite au chapitre précédent mais nous retiendrons deux publications récentes comme étant des références incontournables. Concernant la photocyclisation, il s'agit de l'étude de Pontecorvo *et al* en 2014 [72] basée sur la spectroscopie Raman résolue en temps de DTE dans le cyclohexane. Ils se proposaient notamment de distinguer les conformères AP et P via leurs signatures vibrationnelles distinctes. Ainsi, outre une photocyclisation en 300 fs suivie d'une relaxation structurale en 100 ps, ce groupe avait trouvé un temps de croisement intersystème (CIS) de 23 ps pour le conformère P. En ce qui concerne la photoréversion, Ward *et al* ont récemment publié une série d'articles analysant le processus de photoréversion de DTE (cyclohexane également) par la technique de pompe-pompe-sonde.[89] Ce groupe a conclu pour une relaxation de l'état de Franck-Condon de symétrie 1B vers un état relaxé de symétrie 2A en quelques 100 fs, la réactivité de ce dernier se faisant en deux étapes cinétiquement proches : d'une part le franchissement d'une barrière énergétique en 3 ps sur la surface de potentielle de l'état S_1 suivi d'une relaxation adiabatique en 9 ps avec deux chemins parallèles possibles.

Pour notre part, nous avons choisi une approche nouvelle que nous avons déjà mise en œuvre pour d'autres systèmes.[55, 74] Tout d'abord, nous allons comparer DTE à un homologue ponté, DTE-m5 (voir Figure 4. 2), qui présente une chaîne polyéther supplémentaire qui induit une contrainte sur le noyau de DTE. Cette molécule a été conçue par le professeur Takeshita pour bloquer la molécule dans la seule conformation parallèle selon une stratégie déjà mise en œuvre dans notre laboratoire pour les méta-cyclophan-1-ène [74] ou les dithiényléthènes inverses.[55] Comme nous le verrons, si l'ajout de la chaîne polyéther (DTE-m5) n'a pas eu les effets attendus (suppression de l'AP), il ouvre cependant une nouvelle voie de photocyclisation via l'état triplet. Une autre particularité de notre approche est d'essayer d'obtenir une signature spectrale individuelle de tous les états excités électroniques qu'ils soient peuplés de manière efficace ou non. Cette tâche difficile est rendue possible grâce à la méthode de résolution MCR-ALS, qui est capable d'extraire les spectres purs des différentes espèces transitoires [99, 100] accompagnés de leurs profils de concentration au cours du temps.

Ce chapitre est organisé comme suit : nous présenterons d'abord une étude des paramètres photochromiques et photophysiques des deux molécules en gardant à l'esprit les contributions distinctes des conformères AP et P (spectroscopie stationnaire, calcul TD-DFT). Ensuite, nous étudierons « en temps réel » les processus photoinduits de cyclisation et de cycloréversion à l'aide des spectroscopies d'absorption femtoseconde et nanoseconde combinées avec des calculs d'états excités TD-DFT.

Cœur photochromique

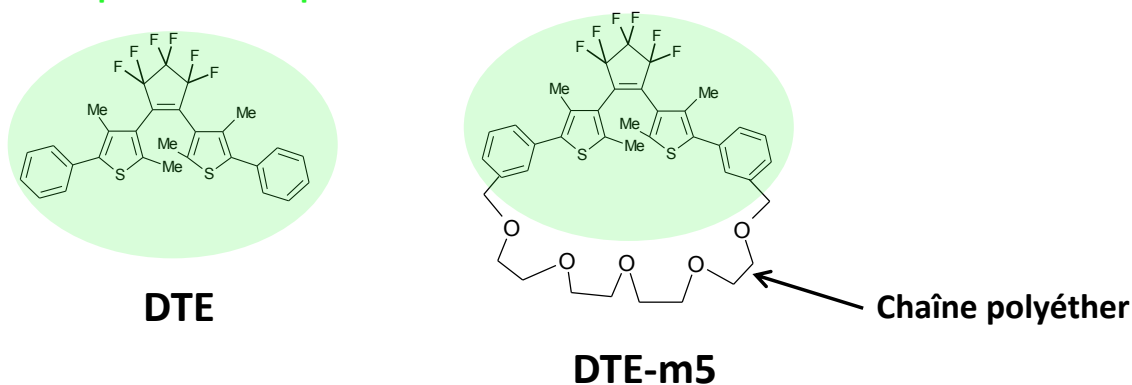
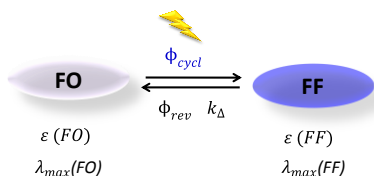


Figure 4. 2 : Représentation schématique de DTE et DTE-m5.

II Caractérisation du photochromisme de DTE et DTE-m5

Pour mener à bien notre étude, nous devons déterminer les paramètres photochromiques pour les réactions d'ouverture et de fermeture de DTE et DTE-m5 avec la détermination des paramètres figurant sur la figure ci-dessous (ϵ , λ_{\max} , Φ) :



Avant d'entamer l'étude photo-réactionnelle, il convient de se soucier des espèces réellement présentes dans la solution avant photoexcitation, c'est à dire déterminer la proportion de conformères AP et P de FO.

II.1 Population des conformères AP et P

L'approche la plus simple est d'avoir recours à la spectroscopie $^1\text{H-RMN}$ comme le montrait Irie *et al* pour les dithiényléthènes normaux en 1995.[19] Les spectres $^1\text{H-RMN}$ des deux molécules dans le chloroforme-d sont présentés sur la Figure 4. 3. Concernant le pourcentage AP : P on retrouve pour DTE le même rapport 48 : 52 que celui donné par Irie (pas d'effet de solvant). Pour DTE-m5 nous avons trouvé un rapport 60 : 40. En conclusion, l'ajout de la chaîne polyéther n'a que peu d'influence sur l'équilibre AP \leftrightarrow P. Si la chaîne ne remplit pas son rôle (restriction du conformère photoactif), nous allons voir par la suite que le composé DTE-m5 donne des indications précieuses sur la photochimie de DTE.

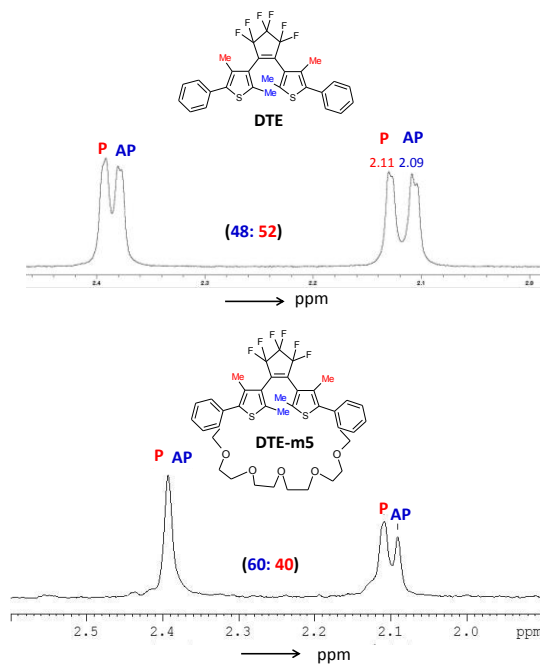


Figure 4. 3 : Spectres $^1\text{H-RMN}$ pour DTE (haut) et DTE-m5 (bas) obtenus dans le chloroforme-d.

II.2 Signatures spectrales de FO et FF.

Les spectres d'absorption stationnaire de enregistrés dans le chloroforme de la Forme Ouverte (FO) en rouge et la Forme Fermée (FF) en bleu de DTE et de DTE-m5 sont présentés sur la Figure 4. 4. Les deux molécules montrent un comportement similaire. La forme ouverte de DTE absorbe en dessous de 300 nm et possède un maximum d'absorption vers 273 nm. Après irradiation dans l'UV à 340 nm (lampe continue), une bande d'absorption caractéristique de la FF augmente progressivement dans le visible aux alentours de 580 nm. Concernant la molécule DTE-m5, on remarque qu'il y a un déplacement bathochrome des bandes d'absorption qui peut être dû à l'ajout de la chaîne polyéther ; le maximum d'absorption de la FO est situé aux alentours de 289 nm tandis que celui de la FF pointe dans le visible à 580 nm. Le plus fort déplacement bathochrome pour FO (+16 nm) comparé à FF (+5 nm) peut s'expliquer simplement par la moindre stabilisation d'une espèce déjà rigide. L'ensemble des maxima d'absorption et coefficients d'extinction molaire est regroupé dans le Tableau 4. 1. Précisons que pour DTE-m5 les valeurs des coefficients d'extinction molaire ont été obtenus après séparation des FO et FF par HPLC par le professeur Takeshita.

Tableau 4. 1 : Récapitulatif des paramètres spectroscopique et photochromique de DTE et DTE-m5 obtenu dans le chloroforme à température ambiante

		$\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}}$ (nm)		ϵ ($10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$)		Rendement quantique			% AP/P
		FO	FF	FO	FF	ϕ_{cycl}	ϕ_{rev}	ϕ_T	
DTE	Exp	273	575	2,5 ^a	1,1 ^a	0,46	0,015 ^a	0,4	48 / 52
	Theo	266 (AP) 267 (P)	526						33 / 67
DTE-m5	Exp	289	580	0,36	0,014	0,55	60 / 40
	Theo	271 (AP) 278 (P)	513					

^aref [19]

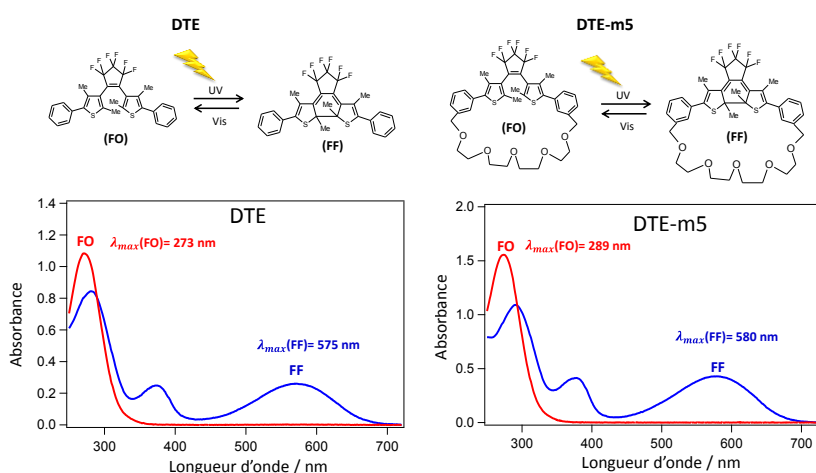


Figure 4. 4 : Spectres d'absorption stationnaire UV-Visible (bas) et représentation schématique de DTE et DTE-m5 (haut) dans le chloroforme à température ambiante après irradiation à 340 nm. Le spectre bleu correspond à l'état photostationnaire.

II.3 Rendements quantiques

Photocyclisation. Pour déterminer le rendement quantique de photocyclisation de DTE-m5, nous avons utilisé la méthode stationnaire basée sur l'ajustement de la partie linéaire de la cinétique d'apparition de la FF en utilisant la valeur de DTE, $\phi_{\text{cycl}} = 0,46$ comme valeur de référence.[19] Pour la molécule pontée, on trouve un rendement de 0,36, ce qui est consistant avec la diminution de la population du conformère AP.

Photoréversion. Les rendements de photoréversion ont été mesurés par le Professeur Takeshita toujours en prenant pour référence la molécule DTE.[19] Une valeur sensiblement identique a été trouvée pour DTE-m5, ce qui n'est pas surprenant puisque la FF déjà rigide ne doit pas être sensiblement affectée par l'adjonction de la chaîne polyéther.

Formation des états triplet. Depuis quelques années, comme nous l'avons signalé au chapitre précédent, le rôle des états triplet dans la photoréactivité des dithiényléthènes est de plus en plus étudié. Certains groupes s'intéressent pleinement à une photocyclisation via des états non pas singulet mais triplet. Tout naturellement, nous nous sommes intéressés au rendement de formation des états triplet (ϕ_T). Récemment en 2012, un état triplet de DTE a été rapporté par Pontecorvo *et al.*[72] mais, à notre grande surprise, la valeur de ce rendement n'a jamais été mesurée jusqu'à présent. La méthode de détermination de ϕ_T a été expliquée en détail au chapitre 2. Nous avons obtenu deux valeurs de rendement quantique assez différentes pour la molécule DTE ($\phi_T^{\text{DTE}} = 0,4$) et pour DTE-m5 ($\phi_T^{\text{DTE-m5}} = 0,55$). Remarquons tout d'abord, que les valeurs obtenues sont étonnamment élevées et dans le cas de DTE-m5, le croisement inter-système (CIS) est nettement plus important que la photocyclisation (nous sommes en présence d'un processus compétitif efficace). Ceci pourrait s'expliquer par la présence des phényles latéraux qui stabiliseraient par délocalisation électronique les états triplet.

Par ailleurs, en comparant DTE et DTE-m5, l'ajout de la chaîne polyéther semble augmenter le CIS puisque l'on passe de 0,4 à 0,55. Or, cette augmentation suit l'augmentation de la population du conformère P, ce qui indiquerait que le processus de formation de l'état triplet serait lié au conformère P. Bien évidemment, nous reviendrons plus en détail sur ce résultat.

III Apport des calculs théoriques.

Dans cette partie, nous allons expliciter les résultats obtenus pour les deux molécules par une approche DFT (états fondamentaux) et TD-DFT (états excités) en prenant en compte la sphère de solvatation (modèle PCM). Jusqu'à présent, seuls des calculs TD-DFT en phase cristalline ont été réalisés sur le conformère AP par Morrison *et al* avec un niveau de calcul B3LYP/ 6-31G (d).[76] Nous étudions dans ce chapitre les deux molécules DTE et DTE m5 par DFT et TD-DFT. Tour à tour, par calcul DFT, nous allons passer en revue les espèces à l'état fondamental FO(AP), FO(P) et FF et les états de transition entre ces états. Nous déterminerons leurs propriétés optiques par calcul TD-DFT. Les états excités seront ensuite optimisés à partir des états de Franck-Condon à la fois pour les états singulet (avec peu de succès comme nous le verrons) et pour les états triplet.

III.1 Mise en œuvre des calculs DFT et TD-DFT

Le calcul des transitions électroniques a été effectué par la méthode TD-DFT sur les structures optimisées en géométrie. Nous avons comparé les résultats obtenus par deux stratégies différentes de calcul à savoir la méthode ω B97XD / 6-31G (d) qui est utilisée dans le cadre de l'optimisation de la géométrie et la méthode de calcul CAM-B3LYP/6-311+G (2d, p). La seconde méthode est en fait connue pour reproduire avec précision les longueurs d'onde d'absorption observées pour l'isomère FF de certains dithiényléthènes.[45] Nous avons obtenu une longueur d'onde d'absorption maximale de 502 nm avec ω B97XD / 6-31G (d) et 526 nm avec la méthode de calcul CAM-B3LYP/6-311+G(2d, p) qui conduit respectivement à une erreur de 0,33 eV et 0,22 eV si l'on compare avec les mesures expérimentales (575 nm obtenus au paragraphe II. 2 de ce chapitre) . Nous avons donc décidé de nous fonder sur la méthode CAM-B3LYP/6-311+G (2d, p) pour déterminer les paramètres spectroscopiques.

III.2 Caractérisation géométrique de FO (AP et P) et FF

Les structures moléculaires de la FO des deux composés DTE et DTE-m5 ont été caractérisées par les angles dièdres ϕ_1 et ϕ_2 ainsi que par la distance entre les atomes de carbone réactifs notée r_{cc} (Figure 4. 5). Lorsque les angles dièdres ont des signes opposés, il s'agit de la conformation P et lorsqu'ils sont de même signe, il s'agit de la conformation AP. Les principaux résultats obtenus par calcul pour les deux composés sont présentés dans le Tableau 4. 2.

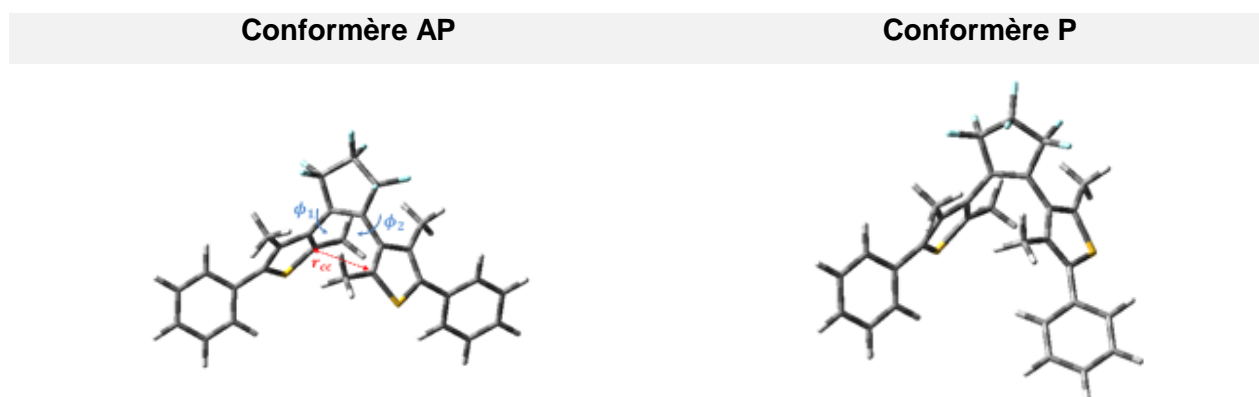


Figure 4. 5 : Représentation des paramètres géométriques r_{cc} (distance entre les deux atomes de carbone réactifs impliqués dans la formation / rupture de la liaison) et les deux angles dièdres ϕ_1 et ϕ_2 .

Tableau 4. 2 : Symétrie, angles dièdres (ϕ_1 et ϕ_2) et distance entre les carbones réactifs (r_{cc}), pour les conformères AP et P.

Conformère	DTE			DTE-m5		
	AP	P	FF	AP	P	FF
Symétrie	C ₁	C ₁		C ₁	C ₁	C ₁
$\phi_1 / ^\circ$	-60,8	116,1	-12,2	-60,9	114,8	-5,0
$\phi_2 / ^\circ$	-61,3	-61,6	-3,3	-63,8	-62,1	-10,5
r_{cc}	3,781	4,005	1,538	3,887	3,958	1,538

L'enjeu majeur de cette partie était de vérifier que l'ajout de la chaîne ne modifiait pas substantiellement l'espace conformationnel de la FO pour DTE-m5. Comme attendu, on retrouve bien les deux mêmes conformères avec des caractéristiques géométriques proches, que ce soit pour le conformère AP ou P comme on peut le voir sur la Figure 4. 5 et dans le Tableau 4. 2. Une différence notable concerne la distance carbone-carbone que l'on observe entre DTE (3,78 Å) et DTE-m5 (3,89 Å).

III.3 Caractérisation spectrale de FO (AP et P) et FF

Nous avons utilisé la TD-DFT afin de reproduire des excitations verticales responsables des spectres d'absorption des conformères AP et P. Comme le montre la Figure 4. 6, les spectres d'absorption théoriques sont similaires pour les conformères AP et P et présentent un maximum d'absorption à 266 nm et 267 nm pour DTE. Un résultat important concerne le fait que les deux conformères sont indiscernables via leur spectre d'absorption.

Conformère AP. Dans le cas du conformère AP de DTE, on retrouve une transition électronique $S_0 \rightarrow S_3$ avec un maximum à ($\lambda_{\max} = 266,05$ nm ; $f = ,81$) qui semble contraster avec la transition $S_0 \rightarrow S_2$ ($\lambda_{\max} = 272,1$ nm ; $f = 0,62$) de DTE-m5, mais en fait, il s'agit bien de

la même transition de type HOMO → LUMO+1 (les orbitales moléculaires pour différentes transitions sont reportées sur la Figure 4. 7).

Conformère P. Pour le conformère P, pour les deux composés DTE et DTE-m5, on note une forte similitude des spectres d'absorption avec notamment la présence d'une bande présentant une force d'oscillateur élevée ($f = 0,65$ et $0,51$ respectivement). Dans les deux cas, la transition électronique $S_0 \rightarrow S_4$ correspond à la transition HOMO → LUMO+2.

Conformère FF. Les spectres des FF pour les deux molécules sont strictement similaires. En effet, la bande visible de FF présente un maximum d'absorption aux alentours de 575 nm et correspond à une transition électronique $S_0 \rightarrow S_1$, alors que la bande dans l'UV présente une absorption à 373 nm, correspondant à une transition électronique $S_0 \rightarrow S_2$. Pour les deux composés, ces deux bandes proviennent d'excitations électroniques π - π^* . En fait, en raison d'une très faible contrainte de la chaîne sur la géométrie des FF, on ne s'attend pas à un changement significatif de photophysique entre les deux molécules et les rendements de photoréversion sont pratiquement similaires.

Tableau 4.3 : Nature des orbitales et forces d'oscillateur (f) mises en jeu pour les cinq transitions électroniques des conformères AP et P pour la molécule DTE et DTE-m5.

	Forme Ouverte				Forme Fermée	
	DTE		DTE-m5		DTE	DTE-m5
$S_0 \rightarrow S_1$	AP f= 0,08 H→L	P f= 0,02 H→L	AP f= 0,11 H→L	P f= 0,06 H→L	f= 0,33 H→L	f= 0,30 H→L
$S_0 \rightarrow S_2$	f= 0,03 H-1→L	f= 0,13 H-1→L	f= 0,62 H→L+1	f= 0,13 H-1→L	f= 0,24 H-1→L	f= 0,23 H-1→L
$S_0 \rightarrow S_3$	f= 0,81 H→L+1	f= 0,34 H→L+1	f= 0,03 H-1→L+1	f= 0,36 H→L+1	f= 0,10 H→L+1	f= 0,07 H→L+1
$S_0 \rightarrow S_4$	f= 0,24 H→L+2	f= 0,65 H→L+2	f= 0,41 H→L+2	f= 0,51 H-1→L+2	f= 0,12 H→L+2	f= 0,15 H→L+2
$S_0 \rightarrow S_5$	f= 0,16 H-2→L	f= 0,10 H-2→L	f= 0,03 H→L+3	f= 0,03 H→L+3	f= 0,16 H→L+3	f= 0,15 H-2→L

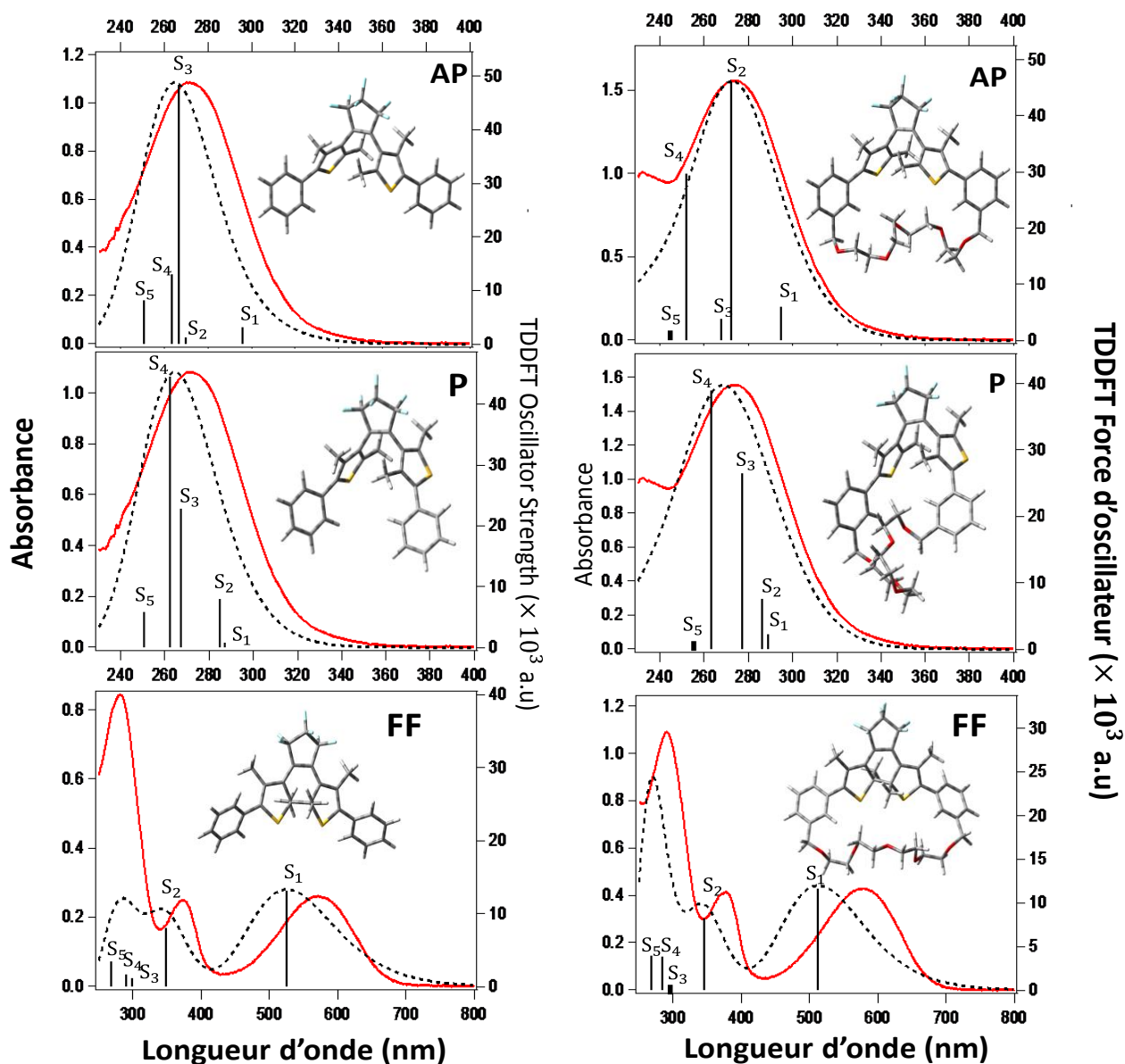


Figure 4. 6 : Comparaison des spectres UV-Visible expérimentaux (rouge) et théoriques (lignes pointillées) de DTE (gauche) et DTE-m5 (droite) : calculs PCM (CHCl₃) -TD-CAM-B3LYP/6-311 + G (2d, p) pour les conformères AP, P et FF. Les spectres théoriques sont convolués par une fonction gaussienne de largeur à mi-hauteur égale à 0,33 eV.

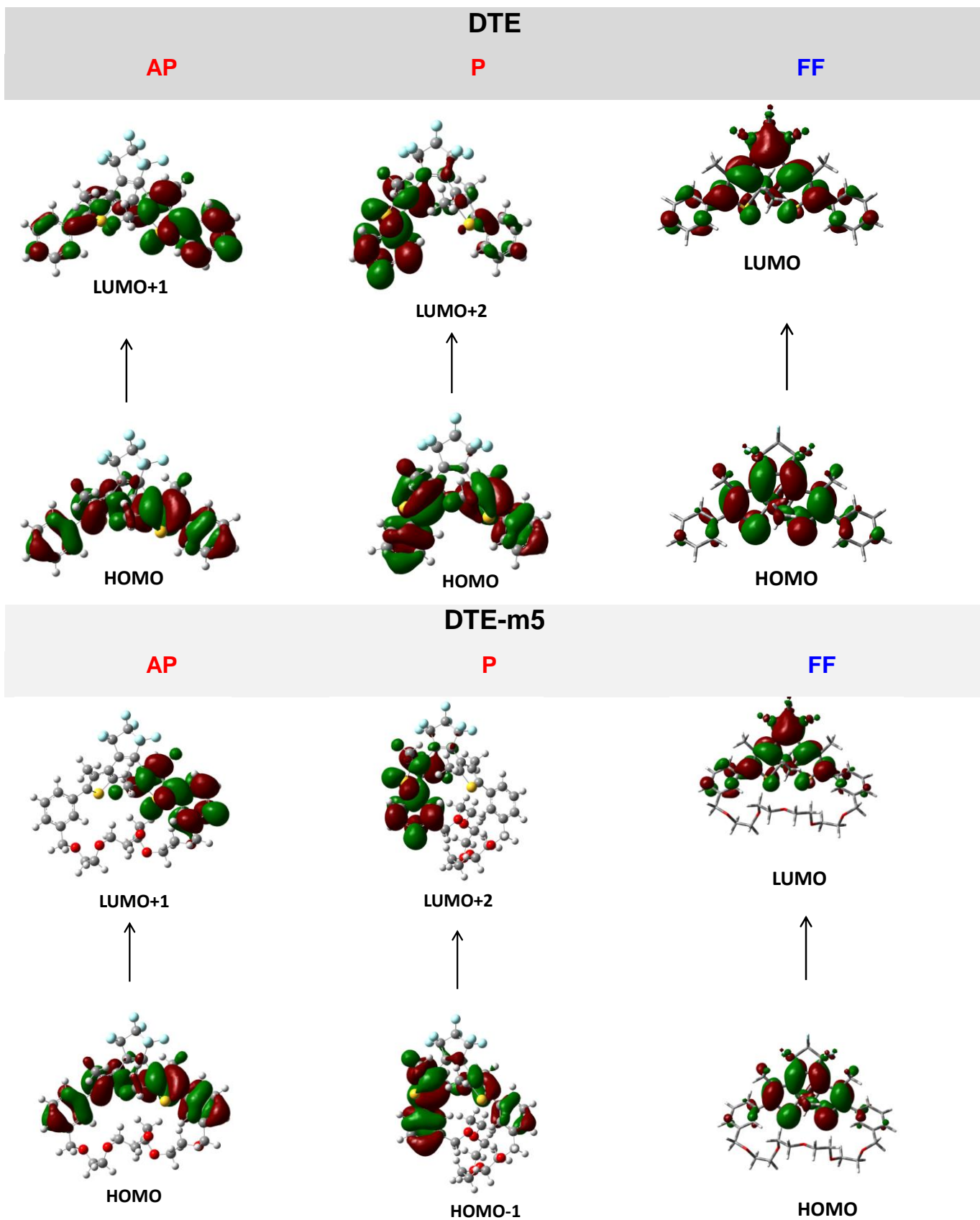


Figure 4.7 : Représentation des orbitales moléculaires des conformères AP, P et FF pour différents transitions électroniques.

IV Mécanismes de Photocyclisation

Après avoir caractérisé les espèces FO et FF, nous allons suivre « en temps réel » le mécanisme de photocyclisation grâce à la spectroscopie d'absorption résolue en temps. Notre but étant de déterminer les mécanismes photoinduits relatifs à la réaction d'électrocyclisation carbone-carbone en détectant les intermédiaires réactionnels ainsi que leur durée de vie. Les voies compétitives seront aussi examinées et nous porterons particulièrement notre attention sur une possible réactivité des états triplet. Pour ce faire, les deux montages utilisés sont la spectroscopie d'absorption nanoseconde et femtoseconde. Pour la suite, nous faisons le choix de présenter d'abord les temps les plus longs (régime nanoseconde) pour remonter ensuite vers les tout premiers instants après l'excitation laser (régime femtoseconde). L'avantage de cette approche est que nous pouvons détecter le spectre de la FF plus facilement (moins d'intermédiaires réactionnels). Il est à noter qu'aucune étude exhaustive de la photoréactivité de DTE dans le régime de la nano-microseconde n'a jamais été rapportée. Seul un spectre attribué à l'état triplet de la forme P a été publié par l'équipe Pontecorvo *et al.* Bien que les signatures vibrationnelles distinctes des conformères AP et P aient été obtenues, [9] les spectres électroniques des différents états excités, singulet ou triplet restent à ce jour toujours indéterminés. C'est pour cela que nous avons traité les résultats obtenus par spectroscopie transitoire avec une approche MCR-ALS afin de proposer une signature spectrale propre à chaque état excité. Par ailleurs, l'apport des calculs TD-DFT sera déterminant pour mieux comprendre la réactivité des états excités, en particulier via les états triplet.

IV.1 Régime nanoseconde-microseconde

IV.1.1 Présentation générale

Nous avons enregistré les spectres d'absorption transitoire de DTE et DTE-m5 dans le domaine spectral 350-700 nm et dans la fenêtre temporelle 0,2-180 μ s après excitation laser à 355 nm. Ceux-ci sont donnés sur la Figure 4. 8. D'un point de vue spectral, les données transitoires obtenues pour la molécule DTE-m5 sont strictement similaires à celles obtenues pour DTE et on peut décrire les deux molécules simultanément.

Pour un temps égal à 0,2 μ s, le spectre transitoire ressemble à celui obtenu par spectroscopie stationnaire pour la FF (deux bandes d'absorption situées vers 350 et 570 nm) avec une bande transitoire supplémentaire située vers 450 nm. Dans le domaine temporel 0,2-6 μ s, l'évolution spectrale montre une diminution remarquable de la bande centrée au voisinage de 440-450 nm alors que dans le domaine temporel 9-180 μ s la diminution est extrêmement faible et non spécifique d'une bande particulière. Enfin, après 180 μ s, tous les processus de déclin sont terminés et le spectre final est similaire au spectre de la FF (voir spectre de l'état photostationnaire (EPS) en pointillés noirs sur la Figure 4. 8).

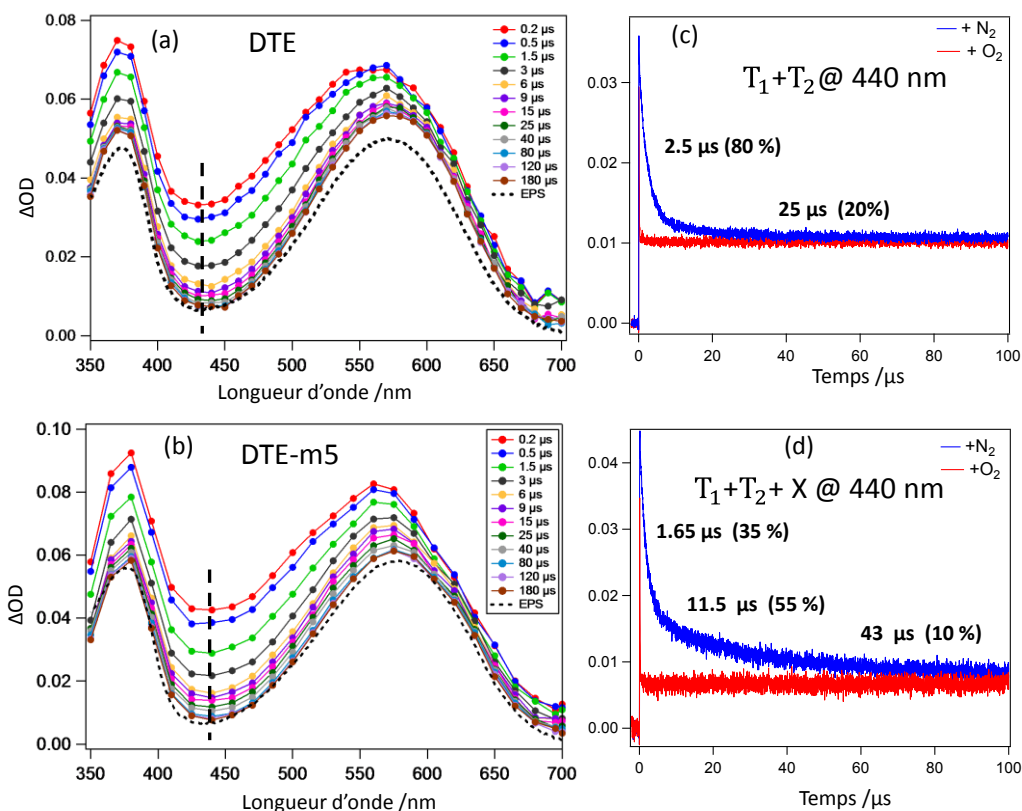


Figure 4. 8 : Spectres d'absorption transitoire de DTE (a) et DTE-m5 (b) après excitation à 355 nm obtenus pour une solution saturée avec le diazote. Déclin à 440 nm pour une solution de DTE (c) et DTE-m5 (d) saturée en diazote (bleu) et en dioxygène (rouge), dans le chloroforme à température ambiante.

En examinant les cinétiques, on peut remarquer des différences entre les deux molécules. Pour DTE, les déclin à 440 nm sont présentés dans la Figure 4. 8 c. Le déclin à 440 nm en l'absence d'oxygène (courbe bleue) est bien reproduit par une fonction bi-exponentielle : les temps de décroissance obtenus sont de l'ordre de 2,5 μs (80%) et 25 μs (20%) (Données présentées dans le Tableau 4. 4). Après ajout de dioxygène dans la solution, les temps de décroissance sont fortement diminués. Le dioxygène étant connu pour être un désactivateur des états triplet très efficace, cette observation suggère que les deux temps observés précédemment peuvent être attribués à deux états triplet que nous nommerons T_1 et T_2 par la suite. La molécule pontée DTE-m5 (Figure 4. 8 d) présente, quant à elle, des déclin en l'absence de dioxygène qui sont bien reproduits par une fonction tri-exponentielle avec des temps de décroissance de l'ordre de 1,7 μs (35%), 11,5 μs (55%) et 43 μs (10%). En présence de dioxygène, ces trois temps sont également fortement diminués. L'hypothèse de l'existence de trois états triplet est difficile à envisager. Il est fort probable qu'on retrouve les mêmes espèces T_1 et T_2 et le troisième temps sera donc relié à une nouvelle espèce « X ».

IV.1.2 Plusieurs états triplet ?

A ce stade, la nature des espèces transitoires T_1 , T_2 et X doit être déterminée sachant qu'au moins 2 états triplet peuvent être envisagés (3P et 3AP). De plus, une question fondamentale accompagne la découverte de ces espèces : sont-elles des intermédiaires réactionnels de la FF ? En effet, vu que leurs spectres sont plus larges que celui de FF, il est difficile de trouver des points isobestiques (les deux scénarii, « $A \rightarrow FF$ » ou « $A \rightarrow$ état fondamental ; FF déjà excitant ») sont indiscernables. Pour répondre à ces questions, nous avons entrepris une analyse de type Stern-Volmer en utilisant comme quencheur le 2,5-diméthyl-2,4-hexadiène.[101] L'approche est simple, pour une solution préalablement dégazée (sous diazote), on enregistre une cinétique à 440 nm, longueur d'onde caractéristique des espèces T_1 et T_2 (voire X pour DTE-m5) puis on ajuste cette cinétique par une fonction bi ou tri-exponentielle. On répète la même opération pour différents ajouts de quencheur et on trace le graphe $k_i = f([Q])$. Comme on le voit sur la Figure 4. 9 pour les deux molécules DTE et DTE-m5, les constantes de vitesse de décroissance k_1^{exp} (espèce T_1) et k_2^{exp} (espèce T_2) à 440 nm varient linéairement en fonction de la concentration du quencheur selon l'équation de Stern-Volmer:

$$\begin{cases} k_n^{exp} = k_n^0 + k_n^Q [Q] & n = 1,2 \\ k_i^0 = \frac{1}{\tau_i^0} & \text{avec } i = 1,2 \end{cases} \quad (4.1)$$

Les valeurs des constantes de vitesse de décroissance et des constantes de désactivation sont présentées dans le Tableau 4. 4. Ces résultats démontrent sans ambiguïté que pour les deux molécules, les espèces transitoires T_1 et T_2 sont deux états triplet. Inversement, l'espèce X n'est pas désactivée en présence de diène et n'est observée que pour la molécule DTE-m5 ce qui laisse supposer que cette espèce est probablement liée à un processus conformationnel induit par la chaîne polyéther. Nous avons exclu l'hypothèse d'un possible processus de photodégradation de l'échantillon car les spectres stationnaires restent inchangés après addition successive de diène comme le montre la Figure 4. 9.

La dépendance de cette espèce X à la concentration en dioxygène n'est toujours pas claire. Le poids statistique de X étant de l'ordre de 10%, nous négligerons cette espèce dans la suite de nos travaux.

Par ailleurs, comme on le voit dans le Tableau 4. 4, la constante de vitesse de désactivation de $T_1(k_1^Q)$ est un ordre de grandeur plus élevée que celle de $T_2(k_2^Q)$. Cette différence peut s'expliquer par les conformations moléculaires distinctes des deux états triplet AP et P. Les géométries des états triplet (calculs TD-DFT) seront commentées avec plus de détails au paragraphe IV.4.

A ce stade, nous ne sommes toujours pas en mesure d'attribuer correctement les deux espèces transitoires T_1 et T_2 respectivement aux conformères AP et P. En fait, la photoréactivité de ces états triplet peut nous aider pour attribuer sans ambiguïté chaque état triplet à un conformère donné.

Tableau 4. 4 : (a) Durées de vie (b) Constantes de désactivation (ou rapport) mesurées dans le chloroforme à température ambiante pour DTE et DTE-m5 respectivement.

	Temps caractéristiques (μs)			Constante de désactivation			% de la FF venant du ^3AP
	^3P τ_1	^3AP τ_2	X τ_3	k_1^Q ($10^8\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$)	k_1^Q ($10^8\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$)	$\frac{k_0^{FF}}{k_Q}$	
DTE	2,60	25,5	...	2,30	0,10	...	0
DTE-m5	1,70	11,5,	43	1,20	4	0,036	10

IV.1.1 Réactivité via l'état triplet ?

Comme rapporté récemment par plusieurs groupes, la réaction de cyclisation des dithiényléthènes peut avoir lieu à l'état triplet formé par transfert d'énergie intermoléculaire au sein d'un système dyade [80] ou par sensibilisation.[81] Spécifiquement pour la molécule DTE, une étude faite par PonteCorvo *et al* [72] attribue l'état triplet de DTE au conformère parallèle P. A notre connaissance, nous sommes le premier groupe à avoir mis en évidence l'existence des deux états triplet.

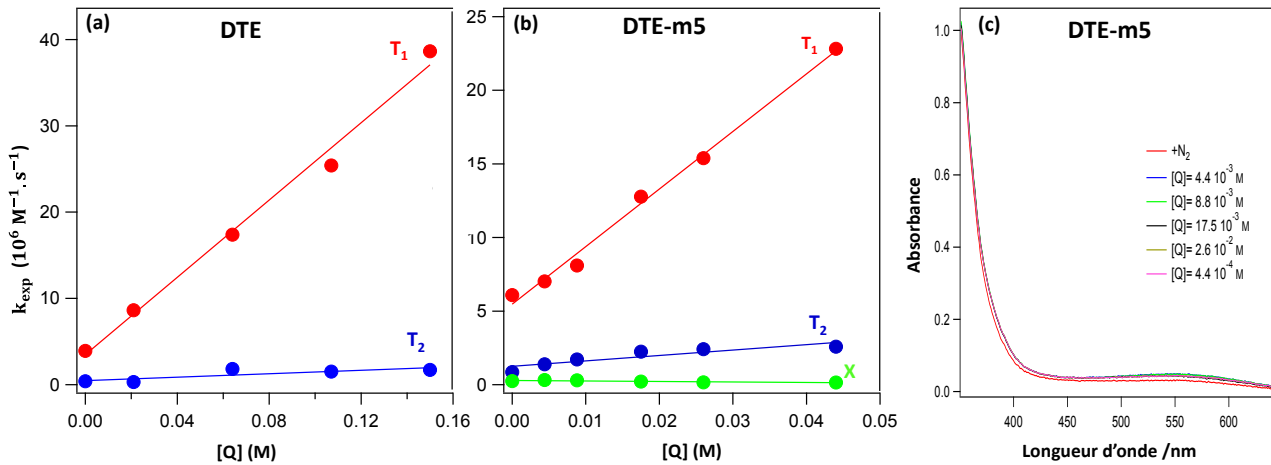


Figure 4.9 : Variation de la constante de vitesse de décroissance expérimentale (K_{exp}) en fonction de la concentration de quencheur $[Q]$ obtenue à 440 nm pour les deux espèces transitoires T_1 et T_2 pour DTE (a) et les trois espèces transitoires T_1 et T_2 et X pour DTE-m5 (b). (c) Spectres d'absorption UV-Visible de DTE-m5 (chloroforme) indiquant qu'aucune photodégradation notable ne se produit après photoexcitation en présence de quencheur.

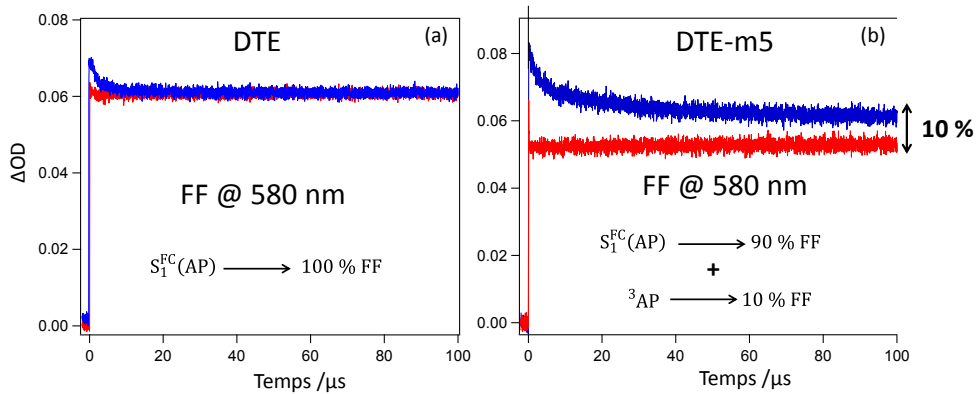


Figure 4.10 : Cinétiques à 580 nm pour des solutions saturées en diazote (bleu) et en dioxygène (rouge), dans le chloroforme pour DTE (a) et DTE-m5 (b) respectivement.

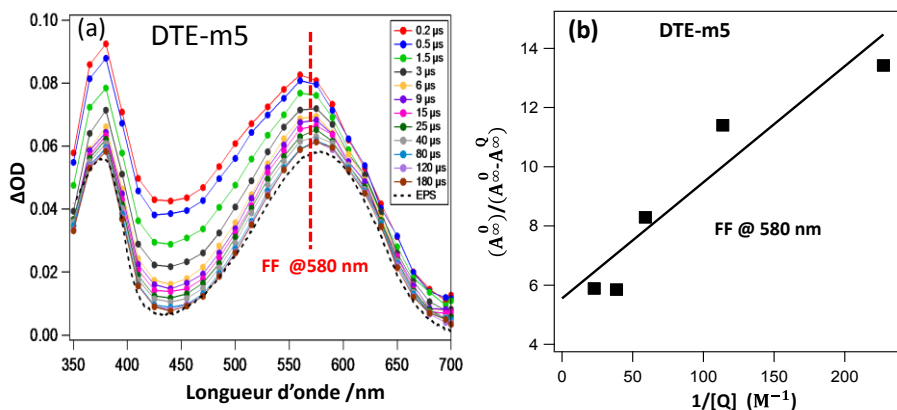


Figure 4.11 : Spectres d'absorption transitoire de DTE-m5 (a) après excitation à 355 nm obtenus pour une solution saturée avec de l'azote dans le chloroforme. (b) Variation de l'absorbance relevée sur la cinétique à temps long à 580 nm (FF) en fonction de l'inverse de la concentration en diène.

En parallèle des expériences de type Stern-Volmer, nous avons étudié la photoréactivité des états triplet en examinant la variation de la hauteur de la cinétique à temps long à 580 nm correspondant au maximum d'absorption de la FF lors de l'addition de diène. En prenant en considération que les rendements de formation d'états triplet ϕ_T étaient très élevés pour les deux molécules (voir Tableau 4. 1), l'éventuel lien cinétique entre états triplet et FF devait être vérifié.

Tout d'abord, en comparant l'effet de l'addition de dioxygène pour les deux molécules sur la cinétique à temps long à 580 nm sur la Figure 4. 10, on peut immédiatement remarquer que la quantité finale de FF ne change pas pour DTE alors qu'une diminution de 10% est clairement observable dans le cas de DTE-m5.

Ce résultat démontre sans ambiguïté qu'une petite partie de la population de la FF provient de l'état triplet 3AP . Cependant, à ce stade nous avons encore besoin d'attribuer ce dernier à l'un ou l'autre des états triplet T_1 ou T_2 . Pour définitivement conforter l'attribution, nous analysons la dépendance de type Stern-Volmer sur le signal de la FF pour la molécule DTE-m5 lors de l'addition du diène. Sous l'hypothèse d'une double voie de photocyclisation, l'une via l'état triplet et l'autre via l'état singulet, l'absorbance relevée à temps long à 580 nm en présence de diène (ΔA_∞^Q) doit varier selon l'équation 4. 2 :

$$\frac{\Delta A_\infty^0}{\Delta A_\infty^0 - \Delta A_\infty^Q} \approx 1 + \frac{k_n^0}{k_n^Q} \frac{1}{[Q]} \quad (4. 2)$$

Où, ΔA_∞^Q est la valeur de l'absorbance à 580 nm à temps long en l'absence de diène (cette équation a été établie selon certaines approximations présentées dans l'annexe 1.

On observe sur la Figure 4. 9.b une corrélation linéaire avec une pente égale à $k^0/k^Q = 0,038$. D'autre part, selon les courbes de Stern-Volmer présentées précédemment (@ 440 nm), les deux rapports k_n^0/k_n^Q déduits pour T_1 et T_2 (voir Figure 4. 9) sont respectivement égaux à 0,014 et 0,034 permettant maintenant d'attribuer l'état triplet T_2 , sans plus aucune ambiguïté, au conformère AP noté 3AP . En effet, c'est le seul conformère qui serait capable de se photocycliser pour donner la FF. En conséquence, par déduction, T_1 doit être attribué au conformère P, c'est à dire 3P , car ce dernier ne conduit pas à la fermeture du cycle. Une question reste en suspens : pourquoi seule DTE-m5 présente une voie de cyclisation via 3AP à la différence de DTE ? L'apport des calculs TD-DFT nous fournira un élément de réponse dans la partie suivante. Pour l'heure, nous continuons l'exploration de la photoréactivité de la FO.

IV.2 Signature spectrale des états triplet

Afin de distinguer la signature spectrale des deux états triplet 3P et 3AP qui correspondent respectivement aux conformères P et AP, nous avons réalisé une décomposition MCR-ALS des données transitoires et nous avons extrait les spectres bruts des deux états triplet comme le montre la Figure 4. 12, le spectre pur de 3P est plus intense et présente un maximum près de 460 nm alors que le spectre de 3AP est plus faible et plus large sans maximum marqué.

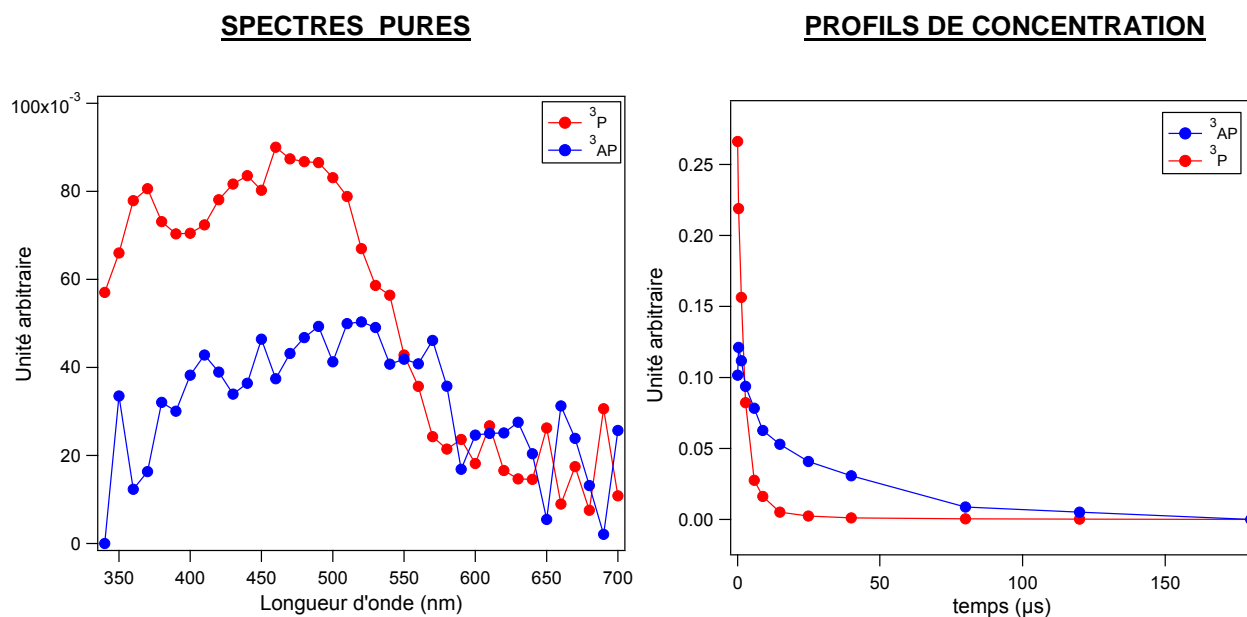


Figure 4. 12 : Spectres des états triplet AP et P extraits par la résolution MCR-ALS (gauche) et leurs profils de concentration (droite).

IV.3 Régime femtoseconde

La mise en évidence des deux états triplet ^3AP et ^3P nécessite une réinvestigation du mécanisme post-excitation de DTE publié dans le passé en portant une attention particulière aux processus de CIS responsables de la formation de ces deux états triplet. Pour réaliser cela, des mesures par spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde ont été réalisées en excitant à 320 nm des solutions de DTE et DTE-m5 dans le chloroforme. La Figure 4. 13 montre les spectres d'absorption transitoire obtenus pour DTE sur la gamme spectrale 350-700 nm est décomposés en quatre fenêtres temporelles : -0,22-0,10 ps (a) ; 0,16-0,78 ps (b) ; 1-3 ps (c) et 5-300 ps (d) respectivement. L'analyse globale des déclinés par une fonction à quatre-exponentielles convoluée par une fonction gaussienne caractéristique de la réponse instrumentale permet un ajustement satisfaisant de ceux-ci (voir Figure 4. 14). Les temps caractéristiques sont rassemblés dans le Tableau 4. 5. Les spectres correspondant à DTE-M5 sont donnés dans l'annexe 3.

Dans la première fenêtre temporelle (a), juste après excitation laser de la forme ouverte (FO) (solution incolore), on remarque, à temps court, la montée d'un signal transitoire avec l'apparition de deux bandes avec des maxima à 360 nm et 410 nm. Il convient de rappeler que les deux conformères AP et P de DTE existent en proportion égale (~50 %) en solution et possèdent des spectres d'absorption identiques (voir les résultats de TD-DFT), ce qui implique que les deux conformères absorbent à 320 nm et doivent contribuer à ces deux bandes transitoires. Par anticipation sur la suite des résultats, nous attribuons la bande à 360 nm à l'absorption du conformère AP à l'état singulet excité dans la région Franck Condon, noté $S_1^{\text{FC}}(\text{AP})$, tandis que la bande au voisinage de 410 nm est attribuée à son homologue parallèle noté $S_1^{\text{FC}}(\text{P})$.

L'analyse de la deuxième fenêtre temporelle (b) montre deux phénomènes importants: i) une diminution ultrarapide de la bande située à 360 nm ($S_1^{\text{FC}}(\text{AP})$) accompagnée d'une montée d'une nouvelle bande dans le visible vers 500-700 nm qui correspond à l'absorption de la FF (voir courbe en pointillés noirs); ii) La bande à 410 nm qui correspond à $S_1^{\text{FC}}(\text{P})$ est quant à elle quasi constante. Ces observations sont compatibles avec une réaction de fermeture de cycle ultrarapide directement à partir de la région de FC du conformère AP, tandis que le conformère P n'a pas encore entamé son propre processus de désactivation (signal constant). Comme on le voit dans le Tableau 4. 5, le temps caractéristique de ce processus de photocyclisation est d'environ 100 fs. Une durée de vie aussi courte a déjà été rapportée pour les diaryléthènes pontés (120 fs) [12] et pour les dithiényléthènes inverses (100 fs) [46] et pour d'autres dithiényléthènes normaux, le BT en solution (450 fs).[13]

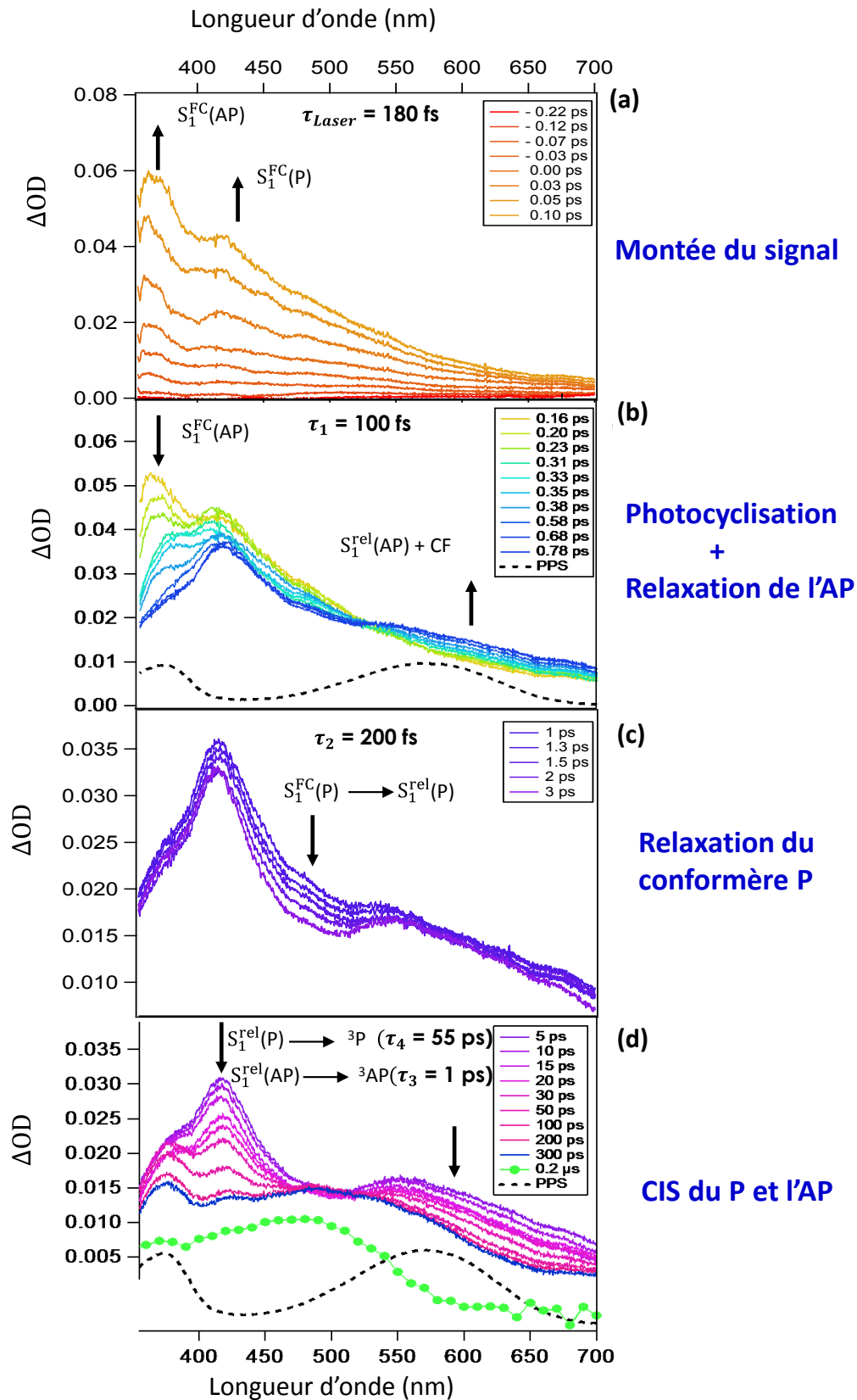


Figure 4. 13 : Spectres d'absorption transitoire de DTE pour différents temps après excitation femtoseconde à 320 nm dans le chloroforme ($[DTE] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$).

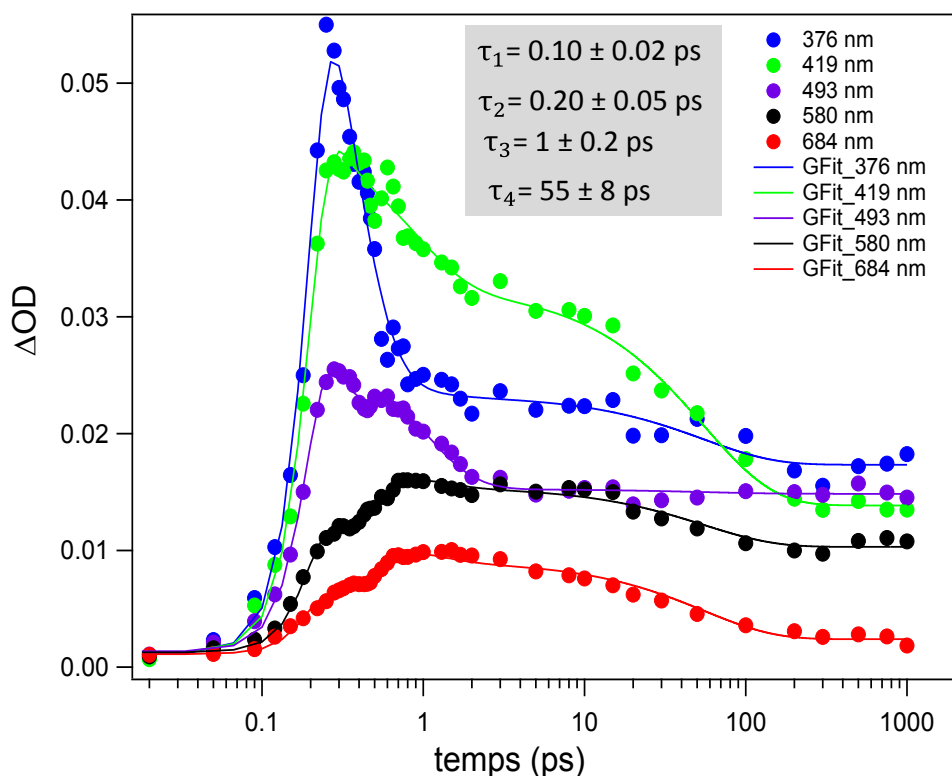


Figure 4. 14 : Ajustement des cinétiques expérimentales obtenues à 376, 419, 493, 580 et 684 nm par une fonction à quatre-exponentielles convoluée par la réponse instrumentale.

Certaines publications antérieures ont rapporté un temps de photocyclisation de plus de 1 ps, ce qui est probablement surestimé.[14] Pour le temps de 100 fs, il est probable que la montée de la nouvelle bande d'absorption à l'état excité contienne également une contribution de l'état singulet relaxé du conformère AP noté $S_1^{rel}(AP)$. Ce dernier état, qui est le précurseur de l'état triplet 3AP , apparaît durant la relaxation de l'état de FC. Nous proposons que la réaction de photocyclisation et le processus de relaxation vibrationnelle de l'état de FC se produisent simultanément selon deux voies parallèles et compétitives.

Sur la troisième fenêtre temporelle (jusqu'à 3 ps) on note une faible diminution du signal autour de 480 nm. Par déduction, il semblerait logique que ce processus soit relié à la relaxation du conformère P depuis la zone de Franck-Condon $S_1^{FC}(P)$, vers un état relaxé $S_1^{rel}(P)$. Le temps caractéristique pour ce processus est de 200 fs comme indiqué dans le Tableau 4. 5. Dans la suite de ce manuscrit, ce processus ne sera pas toujours aisé à détecter (faible variation d'absorbance).-

Sur la quatrième fenêtre temporelle (pour des retards entre la pompe et la sonde supérieur à 5 ps), un signal correspondant au maximum d'absorption des états triplet reste invariant tandis que deux bandes situées à 425 nm et 560 nm déclinent. (En effet, le spectre à 300 ps en bleu se superpose avec le spectre à 0,2 μ s en vert, qui n'est autre que la somme des spectres transitoires des deux états triplet). Le déclin de ces deux bandes peut être reproduit

par une fonction bi-exponentielle avec des temps caractéristiques de 1 ps et 55 ps. Or, nous savons pertinemment d'après les études en régime nanoseconde, que nous devons identifier deux processus de CIS. Tout naturellement, nous attribuons les deux temps caractéristiques de 1 ps et 55 ps à ces processus donnant naissance aux deux états triplet ^3AP et ^3P . Par contre en raison des chevauchements spectraux et temporels, la distinction entre les deux processus de CIS n'est pas simple. En se référant à l'étude nanoseconde précédente, le signal à 420 nm peut être attribué au conformère non réactif P. Par conséquent, nous avons décidé d'attribuer le temps caractéristique de 55 ps (dans le chloroforme) au processus de CIS du conformère P ($S_1^{\text{rel}}(\text{P}) \rightarrow ^3\text{P}$), en accord avec la valeur de 23 ps (en solvant cyclohexane) reporté par PonteCorvo *et al* dans le cyclohexane. Le temps de 1 ps est logiquement attribué au processus de CIS du conformère AP ($S_1^{\text{rel}}(\text{AP}) \rightarrow ^3\text{AP}$).

Tableau 4.5 : Temps caractéristiques (ps) obtenus pour DTE et DTE-m5 dans le chloroforme, issus d'un ajustement global à quatre-exponentielles convoluées avec la réponse instrumentale.

	Processus de Cyclisation				Processus de cycloréversion	
	$\tau_1(\text{ps})$	$\tau_2(\text{ps})$	$\tau_3(\text{ps})$	$\tau_4(\text{ps})$	$\tau_1(\text{ps})$	$\tau_2(\text{ps})$
DTE	$0,10 \pm 0,02$	$0,20 \pm 0,05$	$1,0 \pm 0,2$	55 ± 8	$0,12 \pm 0,08$	$6,00 \pm 0,05$
DTE-m5	$0,19 \pm 0,01$	$0,40 \pm 0,02$	$1,3 \pm 0,1$	70 ± 1

L'obtention de la signature spectrale des états excités de FC parmi celles des états excités singulet et triplet relaxés et celle de la forme colorée est une tâche difficile. Il y'a au moins 7 signatures spectrales à déterminer. Pour résoudre ce problème, nous avons utilisé la décomposition MCR-ALS sur l'ensemble des données transitoires présentées sur la Figure 4. 15 en suivant la même stratégie que celle qui avait été utilisée dans le passé dans notre groupe pour analyser la photophysique de benzophénone.[102] Les résultats de la décomposition sont donnés dans la partie droite de la Figure 4. 15. A l'exception du spectre en noir qui représente le mélange des deux états triplet, nous avons réussi à extraire les spectres de la FF (courbe bleue) ainsi que les spectres bruts des états singulet dans la zone de Franck-Condon et des états singulet relaxés pour les deux conformères AP et P. Nous avons constaté que les spectres des états singulet dans la zone FC (rouge et vert) sont très similaires pour le conformère P avec un maximum proche de 430 nm. Dans le cas des espèces non réactives (conformère P), une explication possible est donnée par l'analyse de la géométrie optimisée calculée du conformère P dans l'état S_1 qui présente une géométrie similaire à celle de l'état FC Pour le conformère AP, la détermination théorique de l'état de S_1 optimisé est impossible probablement du fait de la forte proximité d'une intersection conique forcément située loin de la région de FC.

Grace aux études par absorption transitoire femtoseconde et nanoseconde nous avons réussi à déterminer le mécanisme réactionnel complet de DTE représenté sur la Figure 4. 16.

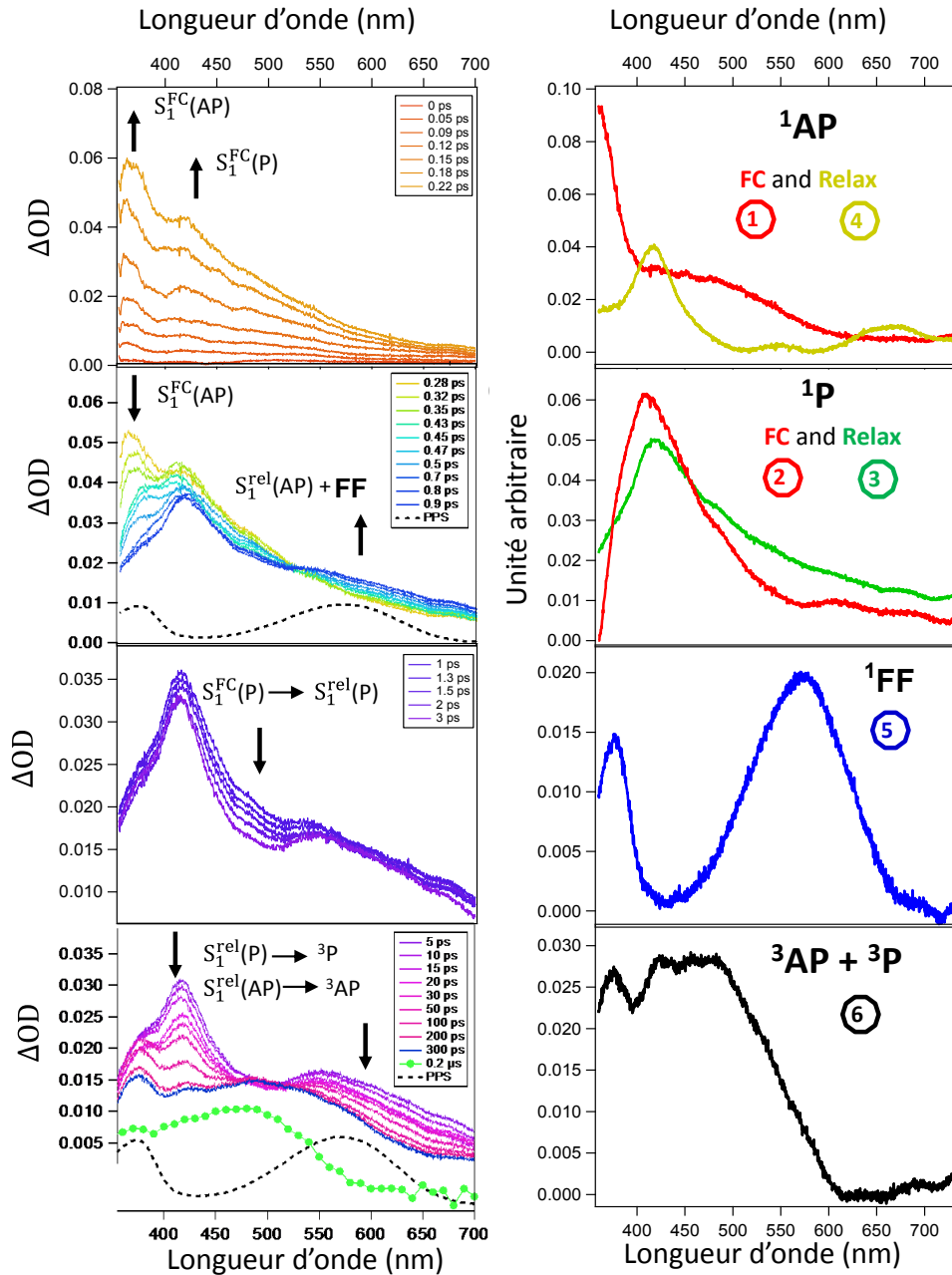


Figure 4. 15 : Spectres d'absorption transitoire expérimentaux de DTE (gauche) pour différents temps après excitation femtoseconde à 320 nm dans le chloroforme ($[DTE] = 2 \cdot 10^{-3} M$) et spectres extraits par MCR-ALS (à droite) pour les 6 états excités de DTE identifiés.

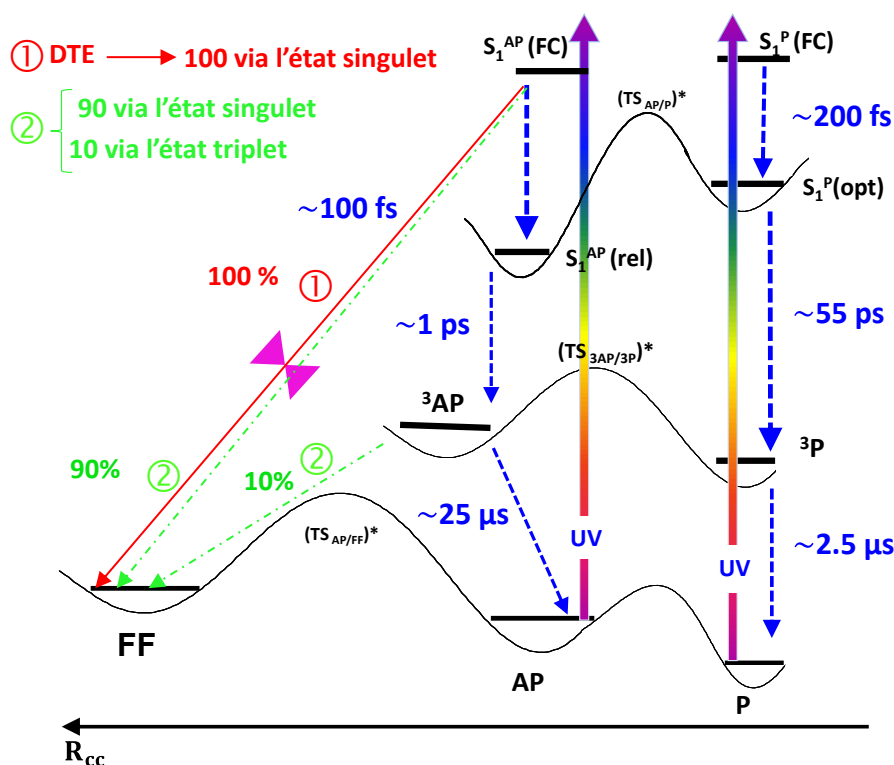


Figure 4. 16 : Processus photophysiques et photochimiques pour les conformères AP et P de DTE/DTE-m5

IV.4 Eclaircissement apporté par la TD-DFT

Contrairement à DTE, nous mettons en évidence dans cette étude, une nouvelle voie de photocyclisation via l'état triplet pour DTE-m5 en plus de la voie classique via l'état singlet. Il est vraisemblable que la contrainte moléculaire supplémentaire introduite par la chaîne polyéther soit responsable de cet effet. Nous allons discuter de ce point ci-dessous.

Pour rationaliser la nouvelle voie de photocyclisation via l'état triplet observée uniquement pour DTE-m5 (${}^3\text{AP} \rightarrow \text{FF}$), une étude par calculs DFT a été réalisée pour les deux molécules avec des structures de ${}^3\text{AP}$ optimisées, comme indiqué sur le diagramme d'énergie présenté sur Figure 4. 17. Ce schéma montre l'évolution de l'énergie de l'état fondamental AP(S_0) et de l'état triplet ${}^3\text{AP}$ en fonction de la distance R_{cc} entre les carbones réactifs.

Comme on le voit immédiatement sur cette figure, un effet structural important est remarqué en termes de différence de distance entre les carbones réactifs (ΔR_{cc}) entre les minima des courbes de potentiel de ${}^3\text{AP}$ et de AP à l'état fondamental (S_0): La faible diminution de distance (0,1 Å) pour DTE contraste avec celle calculée pour DTE-m5 (0,73 Å). La rationalisation de cet effet est un point clé de cette étude. Il est clair que cet effet de la structure sur les courbes d'énergie potentielle ne résulte pas d'un changement des orbitales moléculaires. La structure électronique de ${}^3\text{AP}$ n'est pas modifiée par le pont supplémentaire

comme le montre l'analyse des orbitales moléculaires (tous les détails des orbitales moléculaires sont représentés en annexe 4).

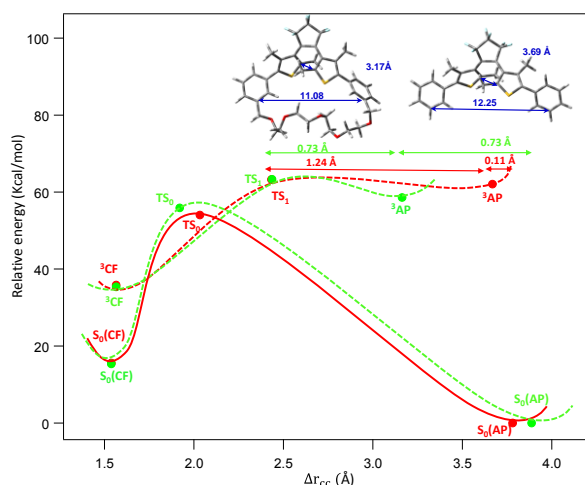


Figure 4. 17 : Points topologiques des états S_0 et T_1 obtenus au niveau de calculs PCM (CHCl₃) –uCA-B3LYP / 6-311 + G (2d, p) pour les géométries optimisées avec le niveau de calcul PCM (CHCl₃) – ω B97XD / 6-31G (d). Profils d'énergie potentielle pour DTE (ligne rouge) et DTE-m5 (ligne verte).

On peut remarquer un allongement de la double liaison centrale de 3AP par rapport à la structure à l'état fondamental AP (S_0). Pour DTE cette distance est de 1,346 Å pour l'état fondamental contre 1,487 Å à l'état triplet. De même pour DTE-m5 ces distances passent respectivement de 1,347 Å à 1,478 Å. Le caractère de double liaison CC centrale est donc perdu pour l'état triplet de plus basse énergie du conformère AP comme déjà rapporté par Indelli *et al* [81] pour des diaryléthènes modèles comme le composé 1,2-bis(3-thiényl)éthène (calculs de CASSCF) et la molécule 1, 2-bis(2-méthylbenzothiophène-3-yl)maléide (calculs DFT). En conséquence, la géométrie de DTE-m5 à l'état 3AP subit deux contraintes: **(i)** l'allongement de la liaison centrale C = C, et **(ii)** la contrainte supplémentaire imposée par le pont polyéther, qui rapproche les deux chaînes phényl-thiényl. La compétition entre ces deux contraintes conduit donc à une compression du cœur de DTE et à une diminution de la distance entre les deux atomes de carbone réactifs ce qui rend bien compte de l'effet de structure indiqué ci-dessus. L'examen des surfaces d'énergie potentielle (SEP) des états triplet et singlet montre que cette modification structurale peut avoir un fort impact sur la réaction de cyclisation. Pour 3AP , le plateau menant à l'état de transition TS_1 devient moins large pour DTE-m5 (0,73Å) par rapport à DTE (1,24 Å), ce qui autorise le système à atteindre la région de l'état de transition. Ceci fournit une explication solide à la deuxième voie de cyclisation via l'état triplet ouverte par la modification structurale.

V Cycloréversion

Afin de compléter l'étude de DTE, les spectres d'absorption transitoire ont été enregistrés pour une solution bleue (FF) de DTE (dans le chloroforme) après excitation laser à 600 nm. La Figure 4. 18 montre les spectres transitoires obtenus et le mécanisme général de cycloréversion proposé est présenté sur la Figure 4. 19 . Nous présentons uniquement la région spectrale comprise entre 400 et 560 nm à cause de la perturbation du laser au milieu de la région de détection (nous avons utilisé un filtre coupe-bande pour couper le rayonnement de la pompe après traversée de l'échantillon). Seules deux fenêtres temporelles sont nécessaires pour décrire les données.

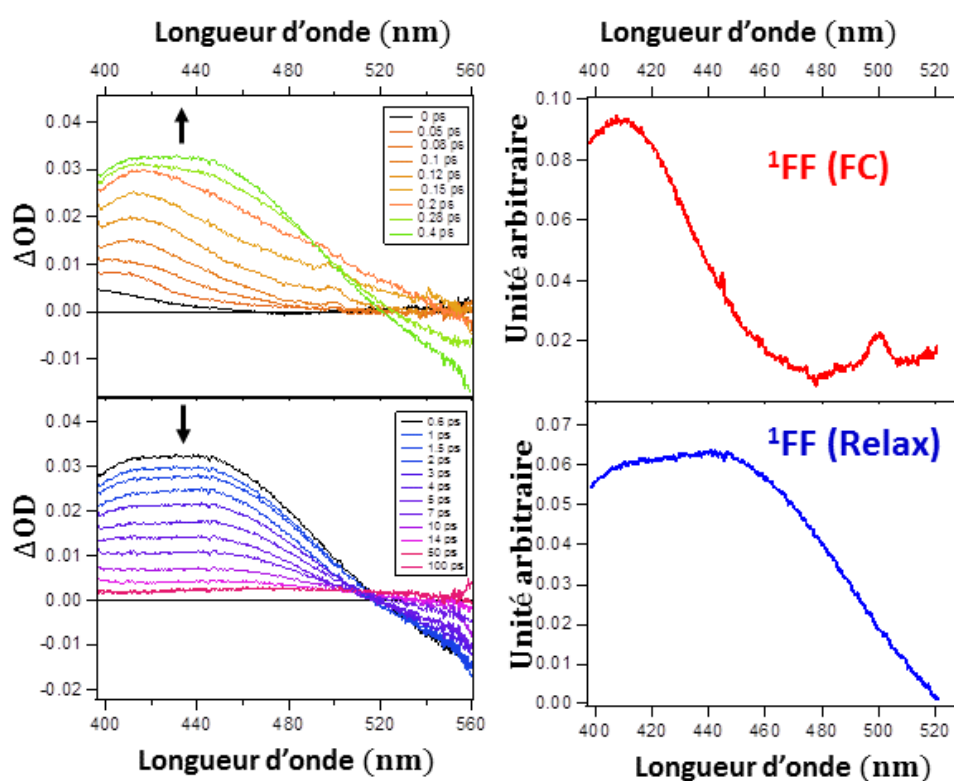


Figure 4. 18 : Spectres d'absorption transitoire pour différents temps de FF (droite) après excitation femtoseconde à 600 nm d'une solution de DTE ($[DET]= 10^{-3} M$) dans le chloroforme à température ambiante et signature spectrale (gauche) des différents espèces transitoire.

Entre 0 et 0,4 ps, on observe la formation de deux bandes : la première, négative, entre 520-560 nm correspond à la bande de dépopulation de la forme fermée (FF), tandis que la seconde, positive, couvrant la zone 400-520 nm correspondent à l'absorption de l'état excité (AEE) de la forme fermée. En effet, entre 0,6 et 100 ps on remarque une décroissance bi-exponentielle de la bande AEE avec deux temps caractéristiques de 120 fs et 6 ps, en accord avec les données reportées par Cassandra *et al.* [103] Pour des durées très courtes (jusque environ ~ 2 ps), on peut remarquer le déclin de la bande de l'AEE sans repeuplement de la

bande de blanchiment de l'état fondamental. A temps plus long, la bande AEE et la bande de dépopulation de l'état fondamental décroissent avec la même cinétique: Ce mécanisme peut être interprété par un mécanisme à deux étapes.

Tout d'abord, on observe la dépopulation de l'état de Franck-Condon avec un temps caractéristique de 120 fs selon ce processus $S_1^{FC}(FF) \rightarrow S_1^{rel}(FF)$ suivi d'une conversion interne de la FF vers l'état fondamental avec un temps caractéristique à l'ordre de 6 ps, selon le processus $S_1^{rel}(FF) \rightarrow S_0(FF)$. En parallèle de ce processus principal, une petite partie de la population électronique $S_1^{rel}(FF)$ évolue vers la forme ouverte via l'intersection conique (S_1/S_0) avec un temps caractéristique de 6 ps.

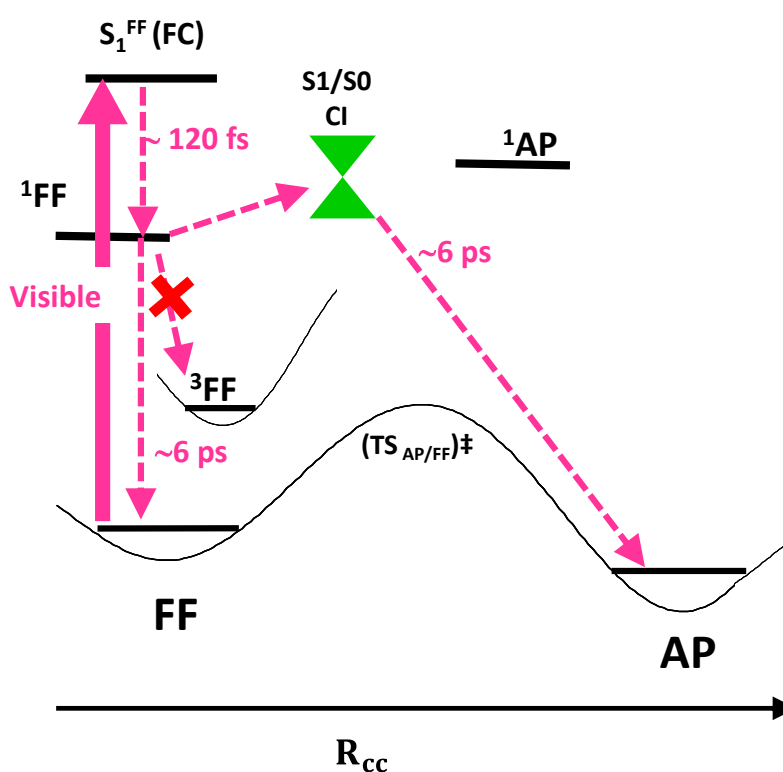


Figure 4. 19 : Processus photophysique et photochimique proposés suite à la photoexcitation de la forme fermée de DTE.

VI Conclusion

Les processus de photocyclisation et photoréversion de DTE et de son analogue ponté DTE-m5 ont été étudiés à l'aide d'une combinaison de calculs TD-DFT et de spectroscopie transitoire ultrarapide accompagnée par des traitements avancés des données par chimométrie. Les principaux résultats de cette étude sont schématisés sur les Figure 4. 16 et Figure 4. 19.

En ce qui concerne le processus de photoréversion, nous confirmons essentiellement les observations de Cassandra *et al*, c'est à dire, une première relaxation vibrationnelle ($S_1^{FC}(FF) \rightarrow S_1^{rel}(FF)$) avec un temps caractéristique à l'ordre de ~ 120 fs suivie d'une réaction de photoréversion avec un temps caractéristique de 6 ps. Le faible rendement quantique de DTE peut être expliqué par la nécessité du système de se relaxer d'abord vers $S_1^{rel}(FF)$ avant d'atteindre l'intersection conique.[55]

En ce qui concerne la photocyclisation, nous avons réussi à extraire la signature spectrale des différentes espèces transitoires. La signature spectrale des conformères P à l'état excité (singulet ou triplet) sont proches, ce qui laisse supposer que ceux-ci sont situés dans une région de FC très étroite. A partir de la région FC, la relaxation vibrationnelle initiale se produit en moins de 200 fs. Cet état relaxé donne naissance à un état triplet avec un rendement quantique élevé ($\phi \sim 0,4$). Enfin, l'état triplet se relaxe avec un temps caractéristique $\sim 2,5$ μ s. Bien sûr, la situation est différente pour le conformère AP. La réaction de cyclisation se produit immédiatement depuis la région FC, avec un temps caractéristique ultra-rapide ~ 100 fs. Cette dernière valeur, obtenue en solution dans le chloroforme, est totalement différente de la valeur rapportée pour un monocristal (5 ps).[75] Ceci peut être expliqué par le fait que les contraintes en phase solide empêchent la molécule d'atteindre la conversion interne facilement et rend le processus plus lent.

A notre connaissance, nous sommes le premier groupe à mettre en évidence la voie de de CIS (~ 1 ps) du conformère AP et la détection d'un deuxième état triplet (~ 25 ps). De plus, nous avons démontré avec la molécule pontée DTE-m5 que l'application d'une contrainte appropriée sur la géométrie amène l'état triplet proche des points topologiques réactifs. Nous évaluons le rendement de cette nouvelle voie de photocyclisation inférieur à 10%. Quoi qu'il en soit, cette contribution apporte de nouveaux éléments, d'une part pour la communauté des chimistes qui recherchent des photochromes actifs à l'état excité triplet, et d'autre part pour les études de photodégradation des photochromes via l'état triplet.

Chapitre 5 Etude et caractérisation de l'assemblage supramoléculaire des DTE-UPy

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser à l'étude de deux dithiényléthènes A fonctionnalisés (A1 et A2) et d'une unité élastomère non photochromique B. Tous ces composés sont fonctionnalisés par des groupements uréidopyrimidinone (Upy). Une des particularités de ce système concerne le fait que suite à une excitation lumineuse UV, un assemblage supramoléculaire peut se créer *via* un réseau de liaisons hydrogène quadruples entre les différents monomères de diaryléthènes A ou avec l'élastomère B. Nous allons essayer de caractériser ces assemblages supramoléculaires d'une part microscopiquement à l'aide des techniques de spectroscopie RMN, de diffusion dynamique de la lumière (DLS) et par modélisation moléculaire (calculs DFT), et d'autre part macroscopiquement à l'aide de la technique de microscopie à force atomique (AFM) afin de visualiser ces assemblages supramoléculaires. Nous examinerons aussi l'effet de l'ajout de l'élastomère B au dithiényléthène A afin de comprendre si et comment ses propriétés microscopiques et macroscopiques peuvent être conservées ou non en milieu élastomère.

I Introduction

Généralités. Ces dernières années, les polymères supramoléculaires ont attiré beaucoup d'attention en tant que nouveaux matériaux car ils présentent des caractéristiques originales par rapport aux polymères classiques.[11, 104-106] A la différence de ces derniers, les assemblages supramoléculaires sont constitués de petits monomères reliés entre eux, non pas par des liaisons covalentes mais par des interactions faibles et en particulier par des liaisons hydrogène. L'une des caractéristiques de ces polymères est qu'ils se trouvent à l'équilibre thermodynamique. De ce fait, la stabilité du polymère supramoléculaire dépend des facteurs externes tels que la température, le milieu extérieur, etc. Par conséquent, les polymères supramoléculaires sont appelés "polymères réversibles" puisque la formation supramoléculaire est réversible avec la température.[11, 104-106] Evidemment, il existe de nombreuses sortes d'assemblages supramoléculaires à base de liaisons hydrogène et nous renvoyons le lecteur intéressé aux revues spécialisées sur ce sujet.[12, 15, 16, 98, 105, 107, 108]

Groupement UPy. Les assemblages supramoléculaires linéaires peuvent être obtenus via une méthode dite auto-complémentaire en utilisant des interactions faibles.[109] En 1998, la découverte des unités de liaisons d'hydrogène à base de 2-uréido-4[1H]-pyrimidinones (UPy) [107] (voir Figure 5. 1) a été un déclencheur dans le domaine des assemblages supramoléculaires. Les interactions faibles des UPy sont basées sur des liaisons hydrogène quadruples selon une séquence donneur-donneur-accepteur-accepteur (DDAA), ce qui entraîne une dimérisation efficace en solution, avec une constante d'association de l'ordre de 10^6 - 10^7 M⁻¹ à température ambiante dans le chloroforme. Très rapidement, des composés bi-fonctionnels, possédant deux unités UPy, et pouvant former des chaînes polymères très stables ont été découverts et décrits par Meijer, Sijbesma et ses collègues.[16, 107, 110] Quelles sont les différences entre les polymères classiques et les assemblages supramoléculaires réversibles ?

Les assemblages supramoléculaires peuvent se comporter d'un point de vue mécanique comme des polymères classiques mais ils se distinguent en ce qui concerne la forte dépendance à la température et aux effets de solvant.[11] A température ambiante, les polymères supramoléculaires présentent un comportement viscoélastique en solution massive, alors qu'à température élevée, des propriétés liquides sont observées.[16, 106] Ces changements sont dus aux effets de la température et du solvant sur la chaîne polymère. Par exemple, la constante d'association des UPy diminue et le degré moyen de polymérisation des chaînes est considérablement réduit à des températures élevées ou dans le DMSO. Plusieurs exemples de systèmes auto-assemblés ont été rapportés dans la littérature.[111, 112]

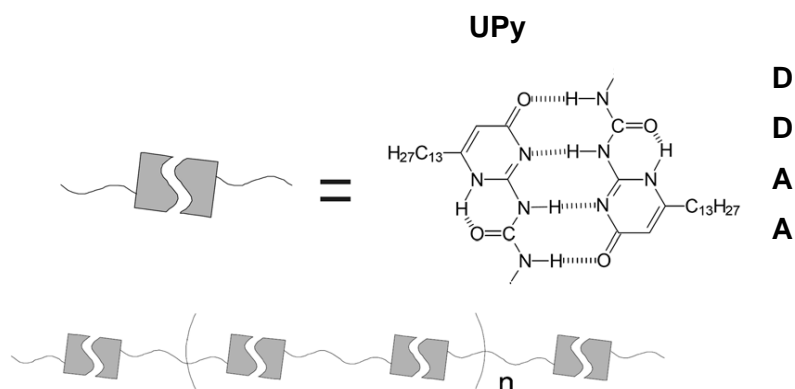


Figure 5. 1 : Assemblage d'un polymère bi-fonctionnel de dérivé uréidopyrimidinone.

L'auto-association extrêmement efficace d'un tel motif en liaison AADD dans le chloroforme permet de contrôler directement les propriétés physiques macroscopiques de grands assemblages supramoléculaires.[113, 114] Un exemple de polymérisation linéaire [115] est illustré sur Figure 5. 2. Dans des milieux assez visqueux et polaires à faible température, la polymérisation conduit à la formation d'une chaîne plus longue, tandis que dans des milieux apolaires à faible viscosité et haute température, on observe plutôt des monomères.

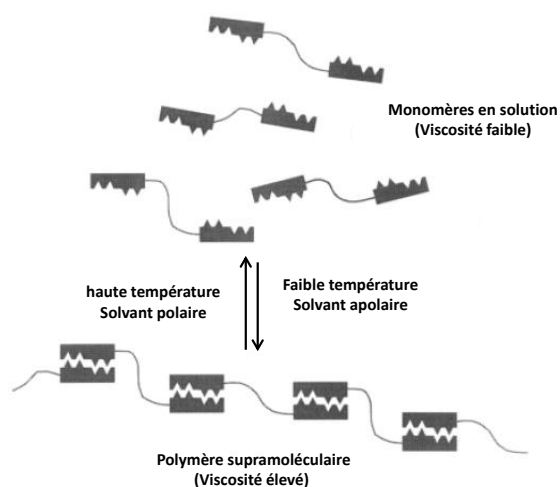


Figure 5. 2 : Schéma illustrant les phénomènes de dissociation et de polymérisation contrôlés par des effets de température et de solvant.

Elastomère photomodulable. Si la potentialité des matériaux à base d'assemblages supramoléculaires réversibles fait encore l'objet de nombreuses études,[11, 12, 98] plusieurs groupes se sont vite intéressés à la photo-modulation des propriétés physico-chimiques de tels assemblages par le biais de molécules photochromes.[116-118] Dans ce contexte, il a semblé opportun au professeur Takeshita de combiner le principe de l'auto-complémentarité des UPy avec un interrupteur moléculaire bistable. C'est ainsi qu'il a eu l'idée, en s'inspirant des élastomères de Meijer publié en 2008,[107] de fonctionnaliser par des UPy, 1,2-bis(2,4-diméthyl-5-phényl-3-thiényl)perfluorocyclopentène (molécule représentée en vert sur la Figure 5. 3). Comme nous l'avons signalé dans le chapitre introductif, le Professeur Takeshita a réussi à élaborer un film élastomère dont la forme macroscopique est photo-contrôlable par la lumière UV ou Vis. Ce nouveau matériau a été obtenu par un mélange en solution de dithiényléthène A1 fonctionnalisé par des unités UPy et d'un élastomère B (Figure 5. 3) portant ces mêmes unités. Un analogue A2 de cette molécule a été synthétisé avec une longueur de chaîne aliphatique plus longue A2= (R = C₁₇H₃₅) par rapport à A1(R = C₁₁H₂₃).

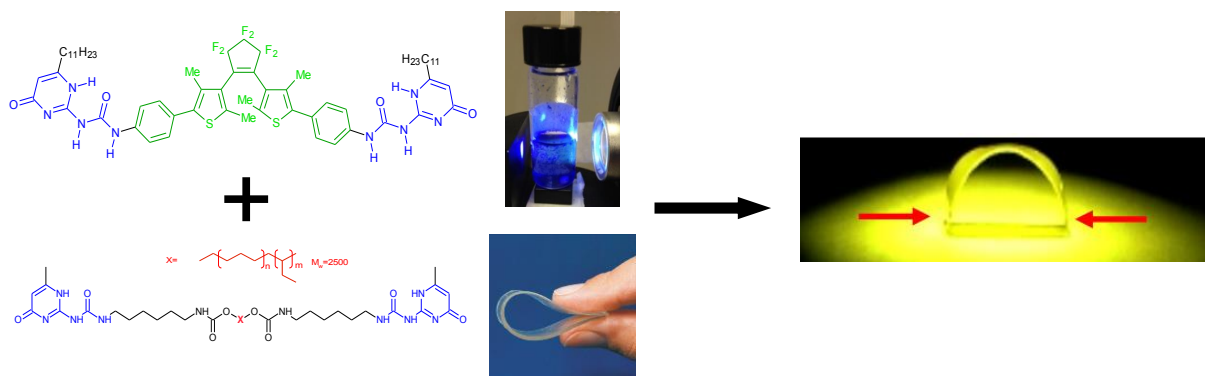


Figure 5.3 : Matériau à base de polymère supramoléculaire obtenu par un mélange en solution de dithiényléthène A et d'unités élastomères B.

Etudes mécanistiques préalables. Le professeur Takeshita s'est rapidement posé la question du mécanisme exact de l'assemblage réversible d'autant plus qu'il était en présence d'un phénomène macroscopique frappant. Une solution 10⁻³ M de A1 dans le chloroforme (sans élastomère), incolore, restait parfaitement limpide pendant plusieurs jours. A l'inverse, en éclairant dans l'UV cette même solution devenait bleue (FO → FF) et un précipité bleu apparaissait au bout de quelques minutes. Cette observation était une preuve que l'assemblage supramoléculaire ne se faisait que pour la FF. Pour la molécule A2, l'observation d'un précipité était beaucoup moins facile à obtenir (nécessité d'utiliser quelques gouttes d'éthanol pour induire la précipitation). Basé sur ces observations et des études en DLS que nous allons

détailler, le professeur Takeshita [17, 18] a proposé un mécanisme pour la formation de l'assemblage supramoléculaire et donc du précipité. Le principe, illustré sur la Figure 5. 4, est le suivant. Sous sa forme ouverte FO, les molécules A1 ou A2 sont en équilibre entre les deux conformères AP et P, ce qui confère une certaine mobilité aux cycles benzéniques portant les UPy. Or il est évident que cette mobilité n'est pas favorable à l'assemblage supramoléculaire (orientations favorables de 4 liaisons hydrogène DDAA). A l'inverse, le cœur de la FF est totalement rigide grâce à l'électrocyclisation CC, ce qui explique pourquoi les macro-assemblages ne se font uniquement que pour la FF. En 2005 et 2009, des mesures de DLS ont été réalisées [17, 18] sur les deux molécules photochromiques A1 et A2 respectivement ; rappelons que A1 est soluble uniquement dans le chloroforme tandis que A2 est soluble dans le chloroforme, le tétrahydrofurane et le toluène.

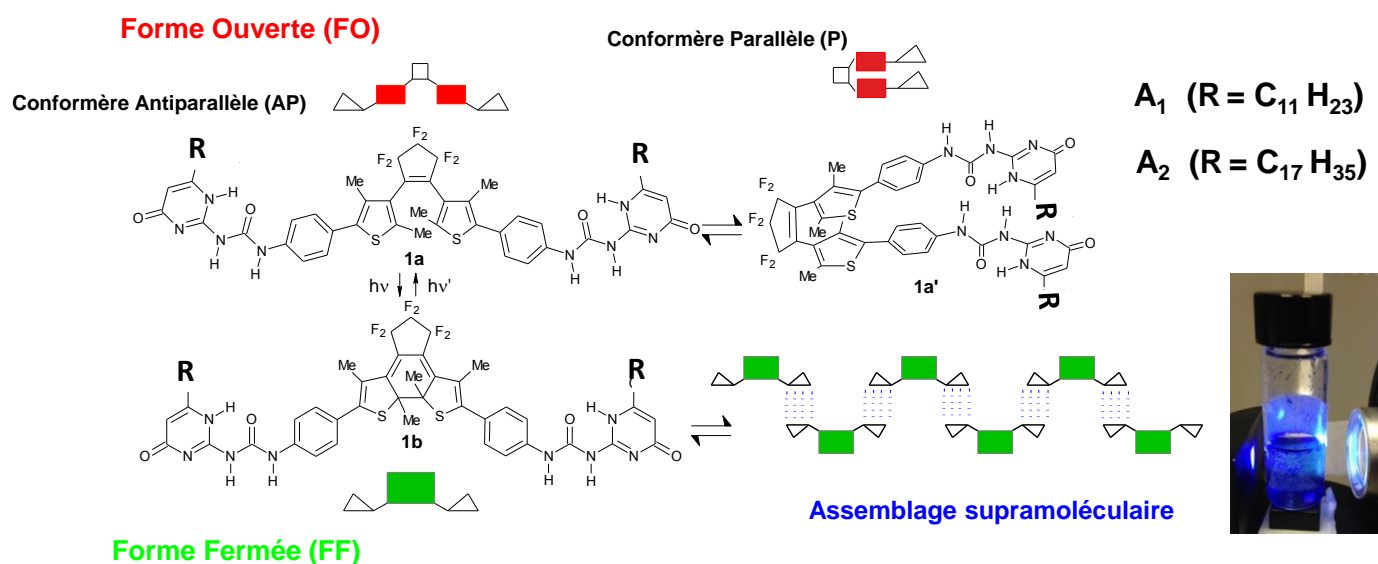


Figure 5. 4 : Assemblage supramoléculaire résultant de l'association de plusieurs monomères de la FF de DTE-UPy. Mécanisme proposé par le Professeur Takeshita.

Examinons le cas de A1 sur la Figure 5. 5 gauche ou une mesure de DLS est prise toutes les 20 à 30 min, pour une température de 25°C. Avant irradiation UV (Figure 5. 5 a), la taille d'éventuels assemblages de FO doit être inférieure à 10 nm (limite de détection de l'appareil). Après irradiation UV (Figure 5. 5 b), la taille des particules augmente très rapidement (constante de vitesse 0.015 min⁻¹). Après 3 h, la taille est d'environ 650 nm et est pratiquement constante (Figure 5. 5 d). La longueur du monomère FF est d'environ 3 nm et le poids moléculaire de l'élastomère est estimé à environ 1200 KDa, le polymère supramoléculaire photogénéré est alors supposé être proche de 200 monomères. L'irradiation dans le visible (Figure 5. 5 e), qui induit la réaction FF→FO, n'entraîne qu'une cassure partielle de l'assemblage puisque la taille reste d'environ 400 nm pendant plus d'une heure et la solution

est redevenue incolore. Notons que par ce biais, il serait donc possible de faire des macro-assemblages de FO. Pour pouvoir revenir à la solution de départ, il faut chauffer à $T = 70^{\circ}\text{C}$ (Figure 5. 5 g), les liaisons hydrogène DDAA sont affaiblies et il y a enfin dissociation totale de l'assemblage supramoléculaire pour redonner des petits oligomères de FO. Concernant A2, (Figure 5. 5, droite) on observe des tendances similaires mais avec une amplitude moindre : après irradiation UV, on mesure un assemblage supramoléculaire de $(\text{FF})_n$ dont la taille est comprise entre 160 et 180 nm. L'irradiation dans la visible, a peu d'effet puisque l'assemblage $(\text{FO})_n$ mesure toujours environ 150 nm. L'augmentation de température est nécessaire ($T = 70^{\circ}\text{C}$) pour régénérer les petits oligomères de FO.

Meilleure compréhension des mécanismes d'assemblages. Ces études faites par le professeur Takeshita ont été décisives pour mieux appréhender la question des mécanismes d'assemblage auto-complémentaires même si certains points nécessitent des éclaircissements : **i)** le monomère est-il bien la brique élémentaire de l'auto-assemblage comme indiqué sur la Figure 5. 5 ? **ii)** la cinétique d'accroissement est-elle décrite par une loi de vitesse simple ou complexe ? Comment appréhender les effets de concentration ou du temps d'irradiation initial? **iii)** quel sera la forme des nanoparticules (linéaire ou sphérique) ?

Pour répondre à ces questions, il nous a semblé que prendre une mesure toutes les 30 mn n'était pas suffisant. Nous avons alors écrit un programme de mesure automatique (logiciel Dynamics) qui nous a permis d'avoir une mesure toutes les 30 s pour obtenir plus de détails. Pour cela, nous avons refait des expériences de DLS pour A1 et A2 en tenant compte de ces paramètres (température, concentration, temps d'irradiation et temps d'acquisition...). Les résultats obtenus sont assez spectaculaires comme nous allons le voir.

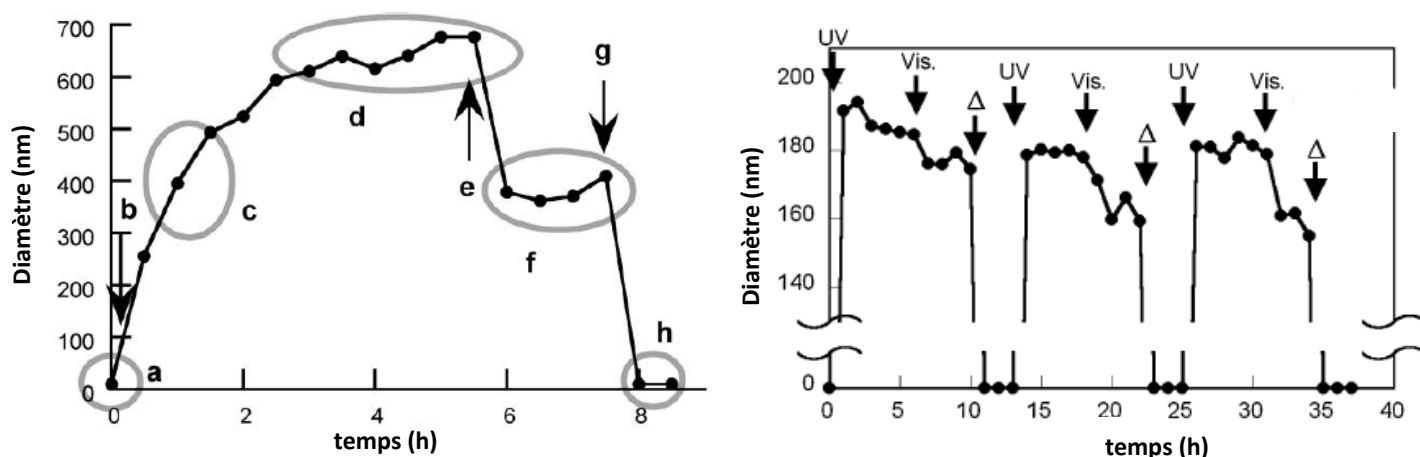


Figure 5. 5 : Modification de la taille des particules par irradiation avec la lumière UV et visible : (gauche) A1 de concentration $1,22 \cdot 10^{-4}$ M dans le chloroforme [17], (droite) A2 de concentration $3 \cdot 10^{-4}$ M dans le toluène soumis à différents cycles d'irradiation UV, Visible et thermique.[18]

II Brique élémentaire de l'auto-assemblage

Nous essayons ici dans cette partie de comprendre si l'assemblage supramoléculaire peut avoir lieu pour les monomères de FO (AP-AP-AP) en utilisant la technique de spectroscopie RMN. Pareillement, nous voulons vérifier l'hypothèse de professeur Takeshita qui présuppose que la brique élémentaire de l'auto-assemblage supramoléculaire de FF est le monomère AP (Figure 5. 4). Par calculs DFT, nous nous intéresserons également aux dimères des conformères AP et P ainsi qu'au dimère de FF.

II.1 Spectroscopie RMN

L'assemblage supramoléculaire s'effectue par l'association de différents monomères *via* des liaisons hydrogène quadruples et il a été supposé qu'un assemblage efficace de plusieurs dizaines ou centaines de monomères ne pouvait se faire qu'avec la FF rigide. Afin de vérifier cette hypothèse, et de savoir si la FO existe sous forme de monomère ou de petits oligomères, nous avons enregistré des séries de spectres RMN ^1H avant et après irradiation UV. Les protons des groupements N-H qui peuvent être engagés dans des liaisons hydrogène sont représentés sur la Figure 5. 6 par des zones rouges et bleues. Les mesures RMN présentés dans cette section ont été réalisées par professeur Stéphanie Delbaere au laboratoire.

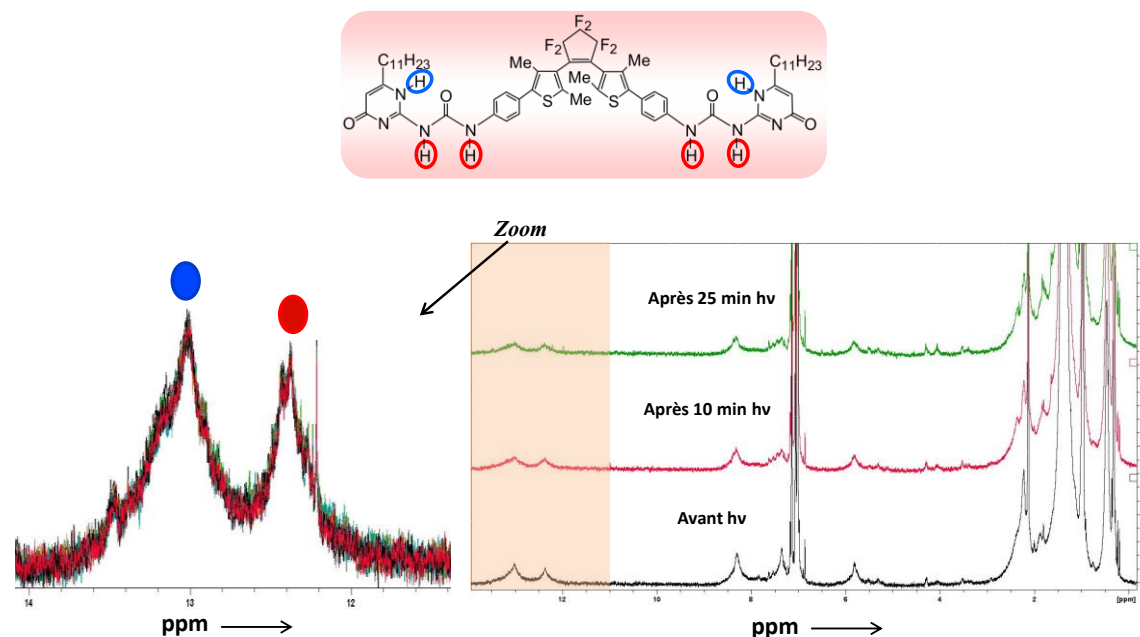


Figure 5. 6 : Comparaison des spectres ^1H RMN avant et après irradiation UV @ 340 nm d'une solution de A2 dans le toluène à température ambiante.

Les spectres ^1H -RMN avant et après irradiation UV à 340 nm enregistrés régulièrement durant une heure dans le toluène- d_8 sont représentés sur la Figure 5. 6 pour des déplacements chimiques [0 - 15 ppm]. Il faut savoir que le déplacement chimique des N-H non engagés dans des liaisons hydrogène ont des déplacements chimiques attendus entre 7 ppm et 9.5 ppm

respectivement [107], tandis que des N-H engagées dans des liaisons hydrogènes ont des déplacements chimiques entre 12 et 13 ppm.[98] Dans notre cas, on observe que les signaux des protons NH avant et après irradiation ne varient pas et sont localisés à 12,4 ppm et 13,1 ppm. Avant irradiation UV, la résonance est relativement aigue, ce qui suggère la présence d'assemblages supramoléculaires bien définis. Lors de la conversion de la FO à FF avec une irradiation UV à 365 nm, ces résonances ne subissent aucun élargissement ni aucune autre modification. Cette observation suggère que la formation de l'assemblage à base de liaisons hydrogène entre les monomères de la FF est de même type que l'assemblage obtenu avant conversion (FO). Ces observations mettent en évidence l'existence d'un assemblage auto-complémentaire de type DDAA entre les monomères de FO probablement sous forme de petites oligomères.

Or, on sait que la FO existe sous deux conformères (AP et P). Il est indispensable de connaître si l'assemblage supramoléculaire existant en FO est initié par le conformère AP ou par le conformère P. Pour cela, nous avons eu recours à la modélisation moléculaire afin de déterminer la brique de départ de l'assemblage supramoléculaire.

II.2 Calculs théoriques

Afin de déterminer la brique élémentaire de l'assemblage supramoléculaire de la FO, des calculs DFT PCM- ω b97xd/6-31g(d) ont été réalisés sur les dimères AP-AP, P-P ainsi que FF-FF. Les résultats de l'optimisation des trois sortes de dimères sont représentés sur la Figure 5. 7.

II.2.1 Conformères AP et P (FO)

Les géométries optimisées des deux dimères des conformères AP et P de la forme ouverte sont totalement différentes. En effet, on observe que pour le conformère P, toutes les liaisons hydrogène sont impliquées dans la formation du dimère, tandis que dans le cas de l'AP, seule la moitié des liaisons hydrogène est engagée dans la formation du dimère. Ces observations suggèrent que le conformère P s'auto-stabilise et ne peut exister qu'en tant que dimère. Par contre le dimère AP peut s'associer à d'autres dimères AP *via* les liaisons hydrogène libres et on pourrait observer des petits oligomères de FO.

II.2.2 Conformère FF

Bien évidemment, la structure générale du dimère FF-FF reste la même que celle de AP-AP mais on peut noter tout de même que le volume de la première sphère de solvation est estimé à 153,74 nm³ pour AP-AP et 160,76 nm³ pour FF-FF soit une augmentation de 5 %.

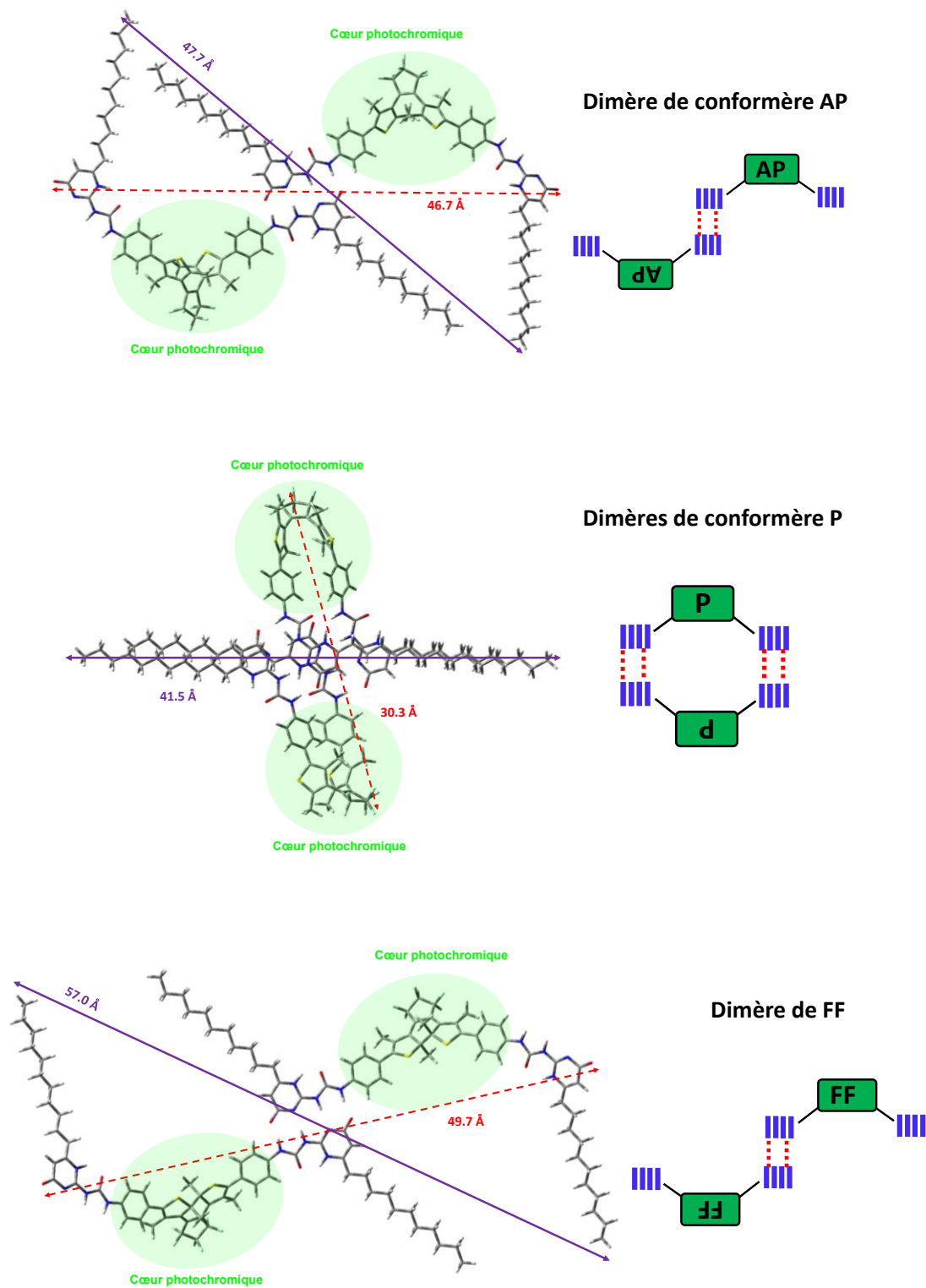
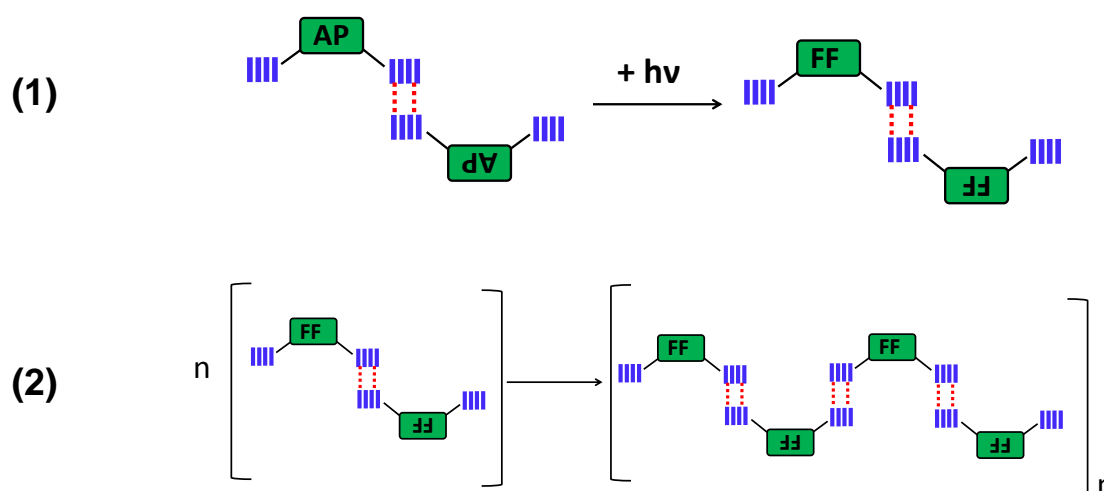


Figure 5.7 : Illustration des dimères des conformères AP et P de la FO et de la FF, optimisés au niveau de calcul ω B97xd/6-31g(d) dans le toluène.

III Etude de l'auto-assemblage supramoléculaire (A-A-A-)

Les résultats de RMN de la Figure 5. 6 contredisent le modèle proposé par le professeur Takeshita résumé sur la Figure 5. 4. En effet, avant irradiation, les liaisons hydrogène quadruples existent déjà, ce qui implique que les monomères AP n'existent donc pas en solution. Les calculs DFT des dimères ont montré que AP-AP peut encore s'engager dans un assemblage supramoléculaire (2 UPy engagés sur 4) tandis que le dimère P-P est totalement auto-stabilisé (4 sur 4) et il ne peut donc plus s'engager dans d'autres liaisons hydrogène.

Très naturellement, en tenant compte de la présence des dimères, une première proposition de mécanisme simple serait :



Nous avons réalisé des expériences complémentaires sur les deux molécules A1 et A2 en variant plusieurs paramètres tels que la concentration, la température et le temps d'irradiation pour valider ou pas cette proposition de mécanisme.

III.1 Mesure DLS

Les mesures par DLS ont été réalisées à l'Unité Matériaux et Transformations (UMET) à l'Université Lille 1 sur l'appareillage « DynaPro NanoStar » (voir chapitre 2). La taille est évaluée en émettant l'hypothèse un modèle « coils » bien que nous ayons toujours également testé le modèle « isotropique sphère ». Quelle que soit la taille des nanoparticules, l'unique angle de mesure de diffusion est de 90°. Grâce à la résolution de l'appareil, nous sommes arrivés à déterminer des tailles moyennes de particules inférieures à 10 nm. Pour l'ensemble des mesures, l'irradiation UV des solutions a lieu en dehors de l'appareil de DLS pendant un temps court (15 secondes généralement). Les échantillons sont ensuite placés dans l'appareil de DLS en l'absence d'irradiation UV.

L'évolution de la taille de l'assemblage supramoléculaire pour A1 dans le chloroforme et A2 dans le toluène avec la même concentration $1 \cdot 10^{-4}$ M sont reportées sur la Figure 5. 8

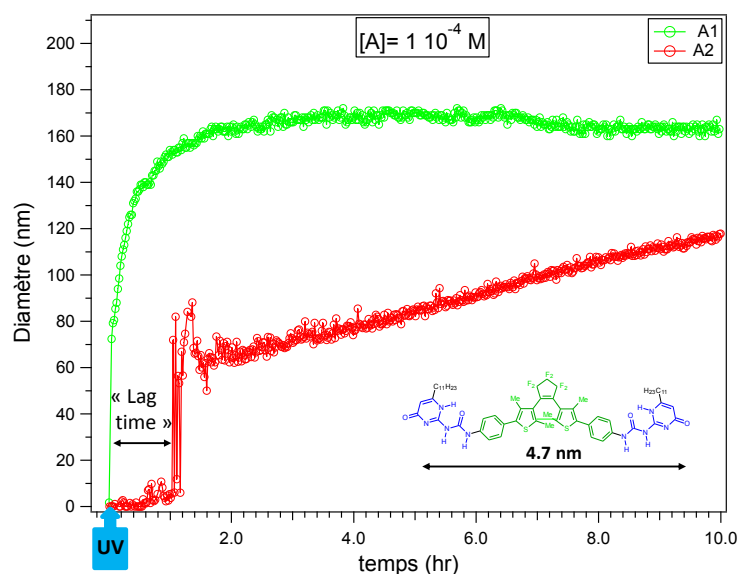


Figure 5. 8 : Evolution de la taille des nanoparticules après irradiation UV @ 340 nm de A1 dans le chloroforme et A2 dans le toluène.

Comme présenté sur Figure 5. 8 pour A1 dans une solution de chloroforme, avant irradiation UV, la taille des nanoparticules n'est pas détectable (<10 nm). Après 15 s d'irradiation UV à 340 nm, la solution devient bleue. Pour une solution de A1 dans le chloroforme la taille des particules du polymère supramoléculaire augmente rapidement et l'état stationnaire est atteint après ~ 3 h. La taille atteinte par les nanoparticules est de l'ordre de 170 nm, donc environ 16 000 dimères qui forment le polymère supramoléculaire puisque le volume d'un dimère de FF estimé par calcul DFT vaut $160,76 \text{ nm}^3$. Au contraire, pour A2 dans une solution de toluène, après irradiation UV, on remarque qu'au bout d'une heure, la taille des nanoparticules n'a quasiment pas augmentée. Après une heure, on observe une augmentation de la taille des nanoparticules pour atteindre 120 nm, donc $\sim 5\,600$ dimères forment le polymère supramoléculaire. Remarquons que même après 10 heures, on n'a pas encore atteint le plateau et la taille continue d'augmenter.

Un résultat assez inattendu se révèle par la comparaison de A1 et A2 à la même concentration. Si tout de suite après l'irradiation UV, on a une montée brusque du signal pour A1, on observe un temps de latence (« Lag time ») d'une heure pour A2 où rien ne se passe. Après ce temps de latence, le signal monte très brusquement et amorce une augmentation lente sur plusieurs dizaines d'heures. Ce « Lag time », qui n'est pas un phénomène courant en polymérisation ou en chimie supramoléculaire, est probablement dû à un effet de structure : plus la chaîne est courte plus l'assemblage se fait de manière rapide et efficace. Ceci-dit, il faut

certainement faire appel à des processus de type nucléation pour pouvoir expliquer un tel phénomène. Nous y reviendrons.

III.1.1 Effet de la concentration

Les différentes solutions ont été préparées selon la procédure décrite au chapitre expérimental. Les mesures ont été faites dans le toluène et à 23°C. Les résultats des mesures de DLS sont présentés sur la Figure 5. 9.

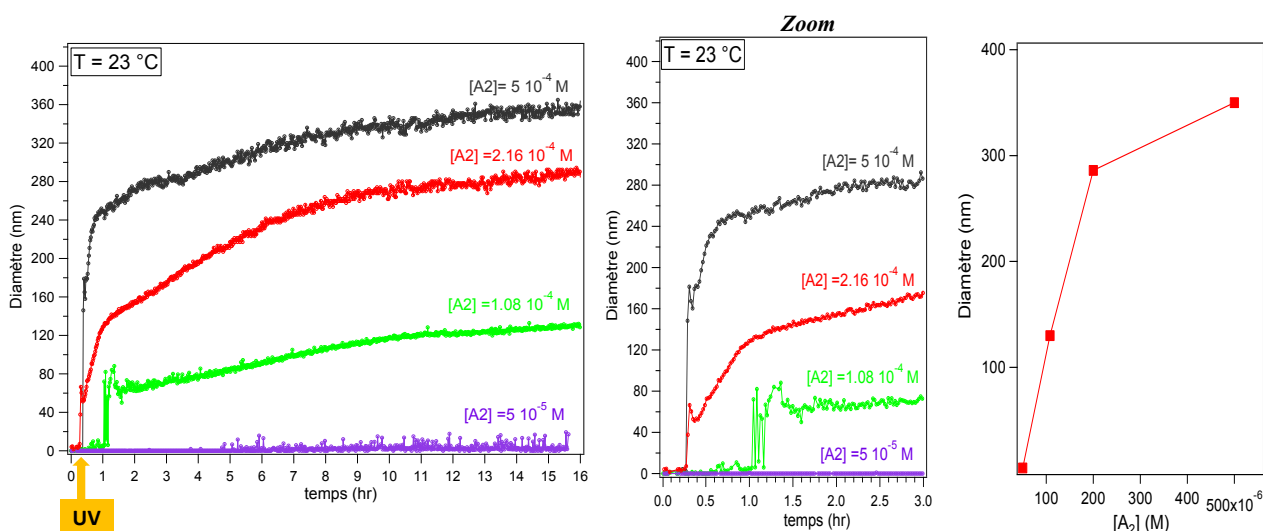


Figure 5. 9 : Gauche, changement de la taille de l'assemblage supramoléculaire après irradiation UV à 340 nm (15 s) en fonction du temps pour quatre concentrations de A2 dans le toluène à 23°C. Droite, variation de la taille maximale de l'assemblage supramoléculaire en fonction de la concentration de départ en A2.

Dans une solution de A2 dans le toluène à 23°C, pour une solution incolore (FO) la taille des oligomères de FO est inférieure à 10 nm. Après 15 s d'irradiation UV à 340 nm, la solution devient bleue et un assemblage supramoléculaire se crée. On observe que plus la solution est concentrée, plus la taille de l'assemblage est importante. Pour une solution à 5×10^{-4} M après irradiation UV, l'assemblage s'initie spontanément et la taille des nano-objets est de l'ordre de 360 nm, soit environ 152 000 dimères. Pour une solution de $2,16 \times 10^{-4}$ M, la montée après irradiation UV semble assez similaire à celle observée pour une concentration de 5×10^{-4} M. En zoomant sur le début de la cinétique, on voit cependant un pic à 0,4 h (un « overshoot ») correspondant à une taille de 70 nm suivi d'un petit déclin jusqu'à 55 nm, puis à partir de ce point la cinétique de croissance reprend son cours pour atteindre une taille de 280 nm. Passant de $2,16 \times 10^{-4}$ M à $1,08 \times 10^{-4}$ M, la taille des nanoparticules diminue à 130 nm et en parallèle on détecte un temps de latence (Lag time) d'une heure avant que l'assemblage ne s'opère. Enfin pour une solution moins concentré (5×10^{-5} M), on remarque que le temps de latence devient beaucoup plus long et l'assemblage supramoléculaire commence après 5 h, mais la taille des nanoparticules reste toujours inférieure à 20 nm.

Remarquons, d'une part, que pour les trois concentrations, même après 15 h, on n'a pas encore atteint l'état stationnaire et la taille des nanoparticules évolue encore, ce qui peut être dû à un effet lié à la longueur de la chaîne. D'autre part, la variation de la taille est proportionnelle à la concentration, ce qui peut être expliqué par le fait que pour les solutions les plus concentrées, on produit, pour un même temps d'irradiation, davantage de conformères AP en forme fermée, ce qui fait que la taille finale de nanoparticules sera plus importante.

III.1.2 Effet du temps d'irradiation

Comme nous l'avons signalé au début de cette étude, l'assemblage supramoléculaire peut s'initier via une excitation UV, il est essentiel d'étudier la dépendance de l'évolution de l'assemblage supramoléculaire en fonction du temps d'irradiation UV.

La Figure 5. 10 montre les courbes de DLS obtenues pour une solution de A2 à une concentration de $2 \cdot 10^{-4}$ M dans le toluène pour différents temps d'irradiation UV à 340 nm (7, 15, 30 et 45 s).

Comme la montre la Figure 5. 10, la taille des nanoparticules suit le temps d'irradiation en UV. En effet, plus on augmente le temps d'irradiation, plus la taille de l'assemblage supramoléculaire augmente: de 90 nm pour une irradiation de 7 s à 360 nm pour une irradiation de 45 s, soit une augmentation d'un facteur 4. Tout comme l'étude en concentration, ces résultats pourraient s'expliquer par le fait que plus on augmente le temps d'irradiation, plus on convertit de conformère AP en FF, plus l'assemblage supramoléculaire FF-FF-FF- sera grand. Or, il existe une différence flagrante entre les résultats de la Figure 5. 9 (effet de concentration) et ceux de la Figure 5. 10 (temps d'irradiation). Prenons les courbes à $5 \cdot 10^{-4}$ M (noire) et $1,08 \cdot 10^{-4}$ M (verte) dans un cas et les courbes à 45 s (bleue) et 7 s (noire) dans l'autre cas. Si pour ces deux paires d'expériences, on observe une forte diminution de la taille finale, seule la diminution de concentration initiale $[FO]_0$ laisse apparaître le temps de latence. De même, pour $1,08 \cdot 10^{-4}$ M, on voit bien sur la Figure 5. 10 que le temps d'irradiation, 15 s ou 20 s, influe très fortement sur la taille finale (augmentation de ~50 %) tout en raccourcissant le temps de latence de ~10 mn.

Ces résultats ne peuvent s'expliquer que par les compositions initiales de la solution en oligomères. Plus la concentration $[FO]_0$ est élevée, plus les oligomères de base sont grands (tétramères, hexamères, octamères, etc) et plus l'assemblage supramoléculaire devient instantané. Cela signifie également qu'il y aurait une taille critique d'oligomère $(FO)_n$ en dessous de laquelle le macro-assemblage ne peut plus avoir lieu.

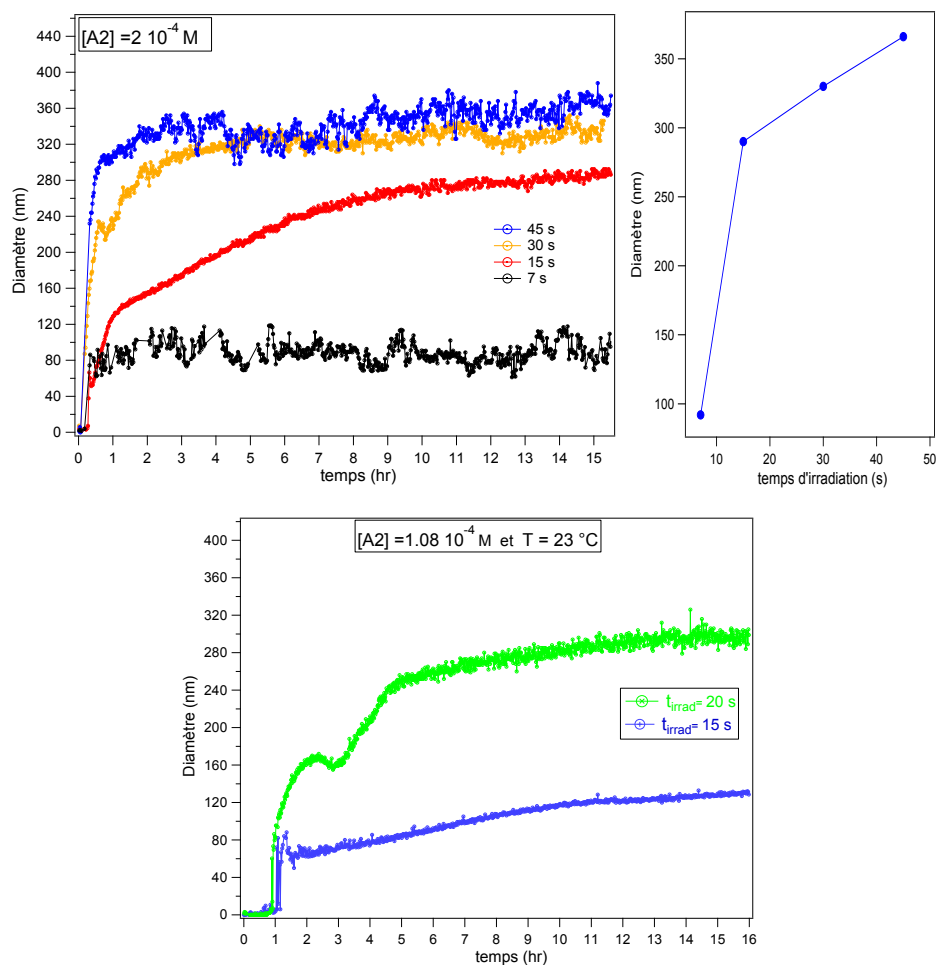


Figure 5. 10 : Evolution de la taille des nanoparticules de A2 (haut) à $2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ et (en bas) à $1,08 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ en fonction du temps d'irradiation UV à 340 nm dans le toluène.

III.1.3 Effet de la température

Comme nous l'avons signalé au début du chapitre, les assemblages supramoléculaires bi-fonctionnels à base de dérivés UPY sont sensibles à la température. Une étude de l'influence de la température pour nos systèmes semble nécessaire. La Figure 5. 11 montre la variation de taille des assemblages supramoléculaires en fonction de la température pour deux concentrations différentes de A2 dans le toluène et A1 dans le chloroforme avec un temps d'irradiation de 15 s à 340 nm.

Pour les deux molécules A1 et A2, on remarque le même effet comme on peut le voir sur la figure 5. 12. La taille des assemblages supramoléculaires suit la température : une augmentation de la température entraîne une augmentation de la taille des nano-objets. Par exemple, pour A2 @ $2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, on observe que la taille est environ 2 fois plus élevée (~500 nm) pour une température de 50 °C par rapport à une température de 10 °C (250 nm). Pour A1, la taille augmente d'un facteur 4, de 150 nm à 23 °C jusqu'à 650 nm à 40 °C .

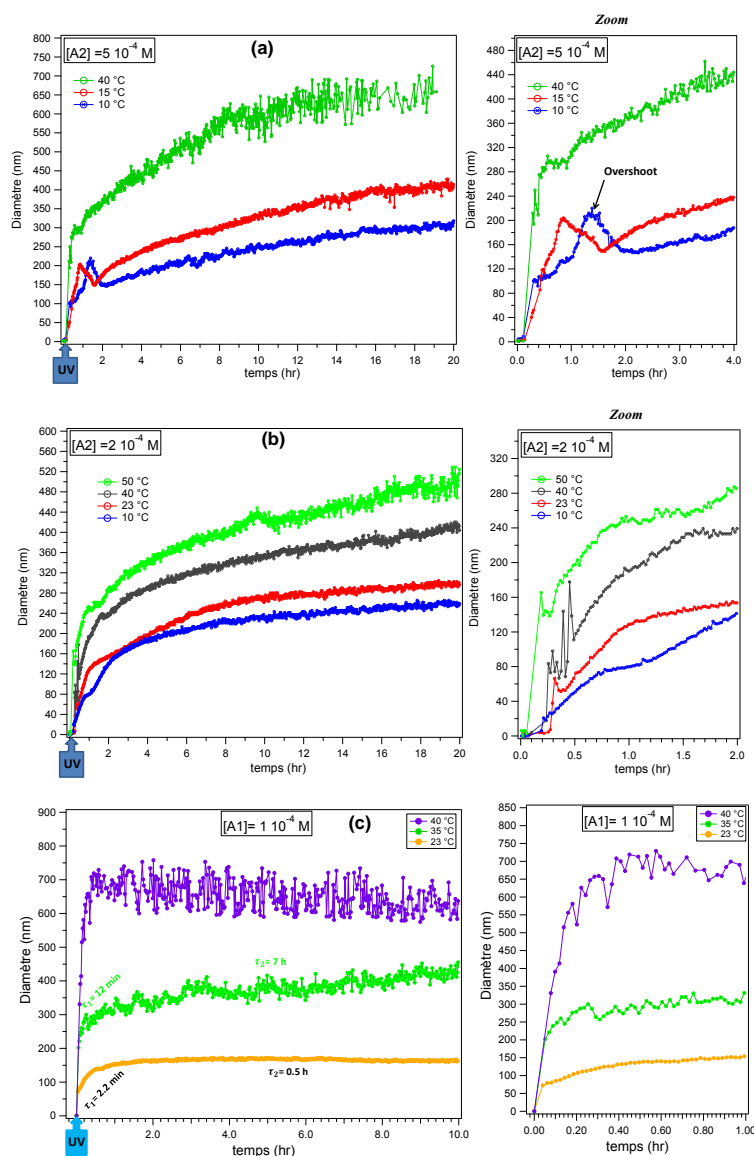


Figure 5.11 : (a et b) : Evolution de la taille de l'assemblage supramoléculaire de A2 (a) 5 10⁻⁴ M, (b) 2 10⁻⁴ M et de A1 (c) 1 10⁻⁴ M respectivement en fonction de la température après irradiation de 15 s @ 340 nm.

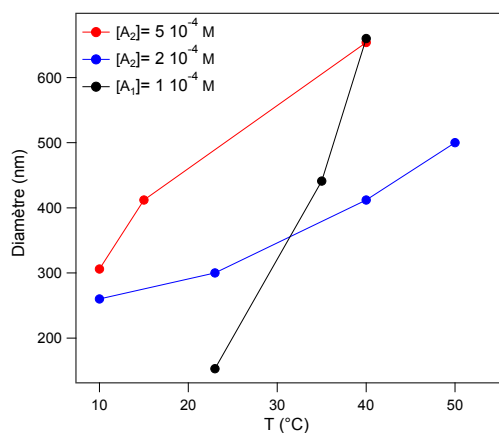


Figure 5.12 : Evolution de la taille des nanoparticules de A1 ([A₁] = 1 10⁻⁴ M) dans le chloroforme et A2 ([A₂] = 2 10⁻⁴ M et 5 10⁻⁴ M respectivement) dans le toluène en fonction de la température après 15 s d'irradiation UV à 340 nm.

Remarquons également que pour A1 la taille maximale des assemblages supramoléculaires après 3 heures de croissance est quasiment constante sur plusieurs heures, ce qui prouve que le nano-objet est cinétiquement (et thermodynamiquement) stable. A l'inverse, A2 semble continuer d'augmenter même après une quinzaine d'heures de mesure. Cela peut être relié essentiellement à la longueur et à la dynamique de la chaîne latérale C₁₁H₂₃ vs C₁₇H₃₅.

Tentons maintenant d'interpréter l'effet d'augmentation de la taille des nano-assemblages avec la température. Il faut considérer que la température de rupture des liaisons hydrogènes quadruples est de 60°C [17] ce qui veut dire que nous sommes en deçà de cette température lors de cette étude (remarquons qu'une température de travail trop élevée évaporerait le solvant). Ainsi, la quantité de dimère P-P ne pouvant pas être changée dans la gamme de température considérée, nous écartons l'hypothèse d'une augmentation de [AP]₀. Une explication plausible serait reliée à une augmentation de la vitesse de diffusion des oligomères d'une part et à la vitesse de diffusion d'éventuels petits assemblages de nucléation d'autre part. On peut invoquer la loi de Stokes-Einstein qui décrit la diffusion D_{ij} d'une grosse molécule i assimilée à une sphère (r_i) dans un solvant de viscosité dynamique μ_j

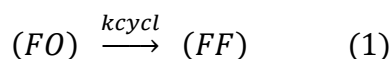
$$D_{ij} = \frac{kT}{6\pi r_i \mu_j}$$

Pour A2, contrairement au cas des faibles concentrations, pour des concentrations assez élevées 5 10⁻⁴ M, on observe des phénomènes cinétiques assez inattendus à basse température (10°C et à 15°C): entre 0 et 2 h, juste après l'irradiation UV, la taille des assemblages augmente pour atteindre environ 200 nm pour ensuite diminuer à 150 nm pour finalement initier une longue croissance. Cet effet dit d'« Overshoot » peut être expliqué par un effet de nucléation qui conduit à la formation de gros nano-objets thermodynamiquement instables, puis ces derniers se dissocient pour donner des objets de plus petite taille sur lesquels les oligomères vont s'agréger. Mais s'agit-il d'un grossissement du nano-objet par liaisons hydrogène quadruples ou par un deuxième type d'interactions faibles de type empilement? La visualisation des nano-objets après évaporation du solvant sera une information importante.

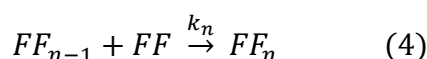
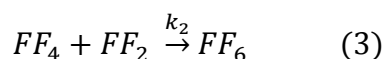
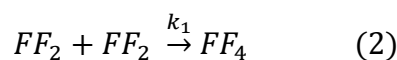
III.2 Hypothèse de modèle cinétique.

III.2.1 Modèle basique

Afin d'analyser les données cinétiques obtenues par DLS, nous avons utilisé, dans une première approche, un modèle très simple. Ceci peut nous aider à déterminer une valeur approximative du temps caractéristique pour la formation de l'assemblage supramoléculaire dans la solution étudiée après le processus de photocyclisation entre la FO et la FF.



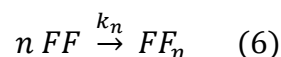
Nous savons que la population FF est stable. Pour l'assemblage supramoléculaire, nous considérons un modèle d'accroissement de l'assemblage supramoléculaire monomère après monomère selon :



En considérant que la constante d'association varie peu en fonction de n, on peut écrire :

$$k_1=k_2=k_3\dots=k_n \quad (5)$$

Soit au final en faisant le bilan des équations (1) à (6)



Nous essayons de créer une fonction d'ajustement basée sur l'équation de la réaction d'ordre n pour l'appliquer aux données de DLS, essentiellement pour déterminer la valeur n qui représente le nombre de molécules associées avant irradiation et k_n . Cette valeur n peut nous aider à comprendre dans quel ordre la réaction d'assemblage se produit. Dans le cas idéal, la valeur n doit être supérieure à 2 indiquant que l'assemblage supramoléculaire provient du dimère.

La résolution analytique de la loi de vitesse relative à l'équation (6) donne :

$$[FF]_n = [FF]_0 \times \left(1 - \frac{1}{\left[1 + (n-1) \times [FF]_0^{(n-1)} \times k_1 * t \right]^{\frac{1}{(n-1)}}} \right) \quad (7)$$

En DLS on mesure l'évolution du diamètre des nanoparticules en fonction du temps tandis que dans l'équation ci-dessous, on représente la concentration. Afin de trouver une corrélation entre la concentration et le diamètre, nous proposons deux hypothèses concernant la forme des assemblages supramoléculaires, un cas linéaire ou et un autre sphérique comme représenté sur la Figure 5. 13.



Figure 5. 13 : Illustration d'un modèle d'assemblage linéaire (gauche) et sphérique (droite)

A partir de ces deux théories d'assemblage, nous avons déduit que pour le cas linéaire, le diamètre est proportionnel à la concentration ($D \propto [FF]$) et pour le cas sphérique, le diamètre est proportionnel à la racine cubique de la concentration ($D \propto [FF]^{1/3}$). Avec ces deux corrélations, nous pouvons essayer d'adapter l'équation 5 aux mesures de DLS. Cette étape peut nous aider à déterminer la valeur de n.

Le Tableau 5. 1 résume les valeurs obtenues pour les différents temps caractéristiques et le nombre de briques de départ de la FO pour l'assemblage supramoléculaire.

Tableau 5. 1 : Tableau récapitulatif des énergies d'activation, la brique élémentaire de l'assemblage (n) et temps caractéristique déduite a partir d'un modèle sphérique. Les incertitudes sur K_1 sont de l'ordre de 100%.

	T (°C)	$k_1 (M^{-1}s^{-1})$	E_a (kJ/mol)	n
[A1] = $1 \cdot 10^{-4}$ M	23	$14 \cdot 10^{-5}$	54,42	2,8
	35	$5,8 \cdot 10^{-5}$		3
[A2] = $2 \cdot 10^{-4}$ M	23	$2 \cdot 10^{-5}$	1,2	1,5
	50	$1,8 \cdot 10^{-5}$		1,5

On remarque que l'énergie d'activation obtenue dans le cas de A1 est beaucoup plus importante que celle obtenue pour A2 : on passe de ~54 Kcal/mol pour A1 à 1,2 Kcal/mol pour A2. D'autre part, on remarque aussi que le temps caractéristique de montée de A1 est 2 fois plus rapide que celui de A2. Ces deux résultats prouvent bien que la connexion entre les différents monomères de la FF pour former un assemblage supramoléculaire est beaucoup plus rapide pour A1 que pour A2. Cela peut être relié à un effet de la structure lié à la longueur de la chaîne. En ce qui concerne le nombre de briques de départ de l'assemblage supramoléculaire de la FO, nous avons obtenu une possibilité d'avoir un trimère de FO (AP-AP-AP) pour A1 et un

dimère de FO (AP-AP ou P-P) pour A2 Cela est relié à la longueur et à la dynamique de la chaîne : plus la chaîne est longue, plus la dynamique de dimérisation ou de polymérisation est lente.

III.2.2 Vers des modèles plus évolués

A l'aide de ces équations basiques nous arrivons à modéliser les données de DLS et tirer quelques propriétés thermodynamiques ainsi que la nature de la brique de départ de l'assemblage supramoléculaire. Les valeurs obtenues dans le Tableau 5. 1 restent qualitatives, notamment les valeurs obtenues de k qui présentent une barre d'erreur très importante.

Avec les équations décrites, ci-dessus on est incapable de décrire certains phénomènes comme la nucléation et l'« Overshoot ». Pour cela il faut recourir à des équations multi-exponentielles adaptables à notre système pour bien reproduire ces phénomènes et tirer d'autres propriétés thermodynamiques telles que l'enthalpie, l'entropie, l'énergie libre, la constante d'association etc. Cet aspect n'est pas traité dans le cadre de cette thèse. Il faudra adopter des approches du type de celles décrites dans les références [119, 120].

III.3 Caractérisation par AFM

Afin d'obtenir une visualisation macroscopique des nanoparticules observées par DLS, nous avons réalisé des expériences de Microscopie à Force Atomique (AFM). Nous avons entrepris de faire en parallèle, pour une même solution mère, à la fois des mesures cinétiques de DLS (déjà présentées) et pour certains temps donnés, une imagerie AFM après évaporation de solvant.

Nous avons choisi la solution de A2 @ $1,08 \cdot 10^{-4}$ M (toluène) dont la cinétique d'accroissement d'auto-assemblage a été présentée sur la Figure 5. 14. Nous l'avons irradiée à 340 nm pendant 15 s. La solution est conservée dans le noir pendant 20 mn, 2 h ou 20 h, puis 20 μ L sont étalés par spin coating sur une lame de silicium de diamètre 2,5 cm. Le dépôt est ensuite conservé dans le noir pendant 24 heures puis les images sont réalisées avec un AFM Dimension (Veeco). Ainsi, les résultats de DLS et les images AFM aux temps de 20 mn (a), 2 h (b) et 36 h (c) sont reportés sur la Figure 5. 14. Ces trois temps ont bien sûr été choisis en fonction des particularités de la cinétique de DLS. La première partie entre 0 et 1 heure décrit le « Lag time » où l'auto-assemblage AAAA n'a pas encore eu lieu (processus pré-nucléation) ou du moins n'appliquant que des petits oligomères. Entre 1 et 4 heures, on observe le phénomène de nucléation. Pour des temps supérieurs à 4 heures, on observe l'allongement de l'auto-assemblage.

Sur le fond marron du substrat, les images topographiques AFM montrent clairement deux types de matière :

- une matière « 2D » beige claire « mouchetée » bien répartie et étalée
- des zones sphériques « 3D » brillantes et localisées dont la taille augmente avec le temps

La matière dite « 2D » a une hauteur maximum de 2 nm et des petits fragments de diamètre moyen allant de 70 nm jusqu'à 120 nm sont présents. La matière « 3D » est en fait constituée de nano-sphères ou nano-ellipsoïdes car la profondeur de champ est importante supérieure à 21 nm, la brillance étant due à une saturation de l'appareil. Regardons l'évolution de ces 2 matières, fragment « 2D » et nano-sphères, au cours du temps.

Entre $t = 20$ min et $t = 2$ h, on observe les mêmes répartitions de matière, mais avec un meilleur étalement et une meilleure répartition sur tout le substrat. D'ailleurs, au temps correspondant à l'« overshoot », il semblerait que la proportion de fragments moyens soit plus importante. Au bout de 36 h, la matière « 2D » a considérablement disparu. A l'inverse, les nano-objets « brillants » apparaissent au bout de 36 h avec des diamètres de ~ 200 nm et une hauteur comprise entre 20 et 30 nm. Signalons également que, ces nano-objets se retrouvent par paires (3 paires sur l'image). Il est tentant d'interpréter ce phénomène comme une fusion de deux nano-objets en un nano-objet plus gros.

Grâce aux résultats conjoints de DLS et AFM, nous pouvons proposer le mécanisme présenté sur la Figure 5. 16. Aux premiers instants après l'irradiation UV, les petits fragments de matière beige représentent les oligomères de FF probablement associés par multiples de deux : dimères, tétramères, hexamères... Par exemple, un octamère linéaire mesurerait ~ 19 nm selon une interpolation des calculs DFT (8 fois la taille d'un monomère). Ces oligomères vont s'agréger rapidement pour former des oligomères plus volumineux qui seraient des entités de nucléation instables donnant une image AFM reliée aux fragments moyens. Le mécanisme de la nucléation pourrait être : i) branchement par liaisons hydrogène quadruples DDAA comme précédemment ; ii) autres interactions attractives de type empilement. En effet, la forte disparité entre les matières « 2D » et les nano-sphères « 3D » peut s'expliquer plus facilement si on invoque des mécanismes d'accroissement sur trois dimensions.

- Liaisons hydrogène quadruples selon z
- Empilement selon x et y.

Evidemment, ces dernières affirmations sont assez spéculatives et il faudra réaliser des expériences complémentaires pour valider ou invalider cette hypothèse.

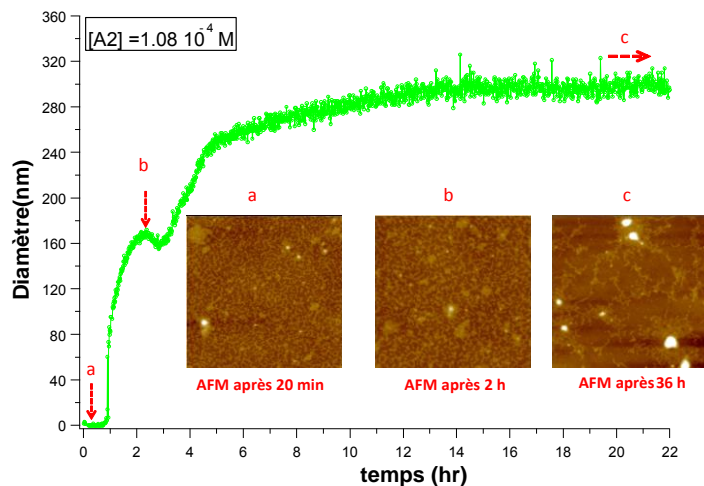


Figure 5. 14 : Evolution du signal DLS et images AFM enregistrées après évaporation d'un dépôt de 25 µL d'une solution de concentrations $1,08 \times 10^{-4} \text{ M}$ de A2 dans le toluène sur une lame de silicium (balayage 500×500) pour trois temps après 20 s d'irradiation dans l'UV à 340 nm.

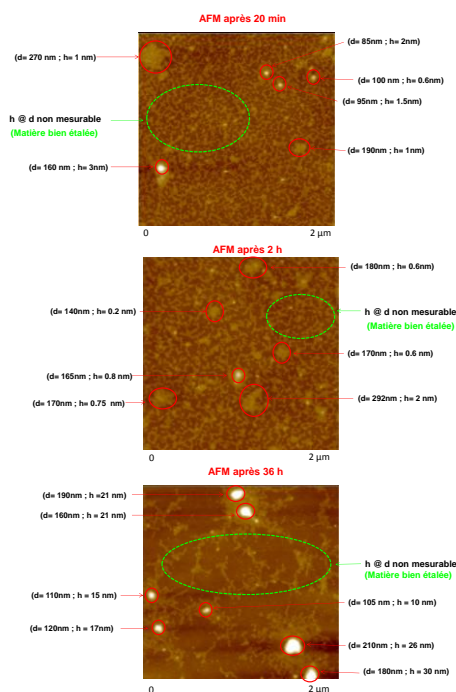


Figure 5. 15 : Images AFM prises pour trois temps différents pour une solution de A2 de concentration $1,08 \times 10^{-4} \text{ M}$

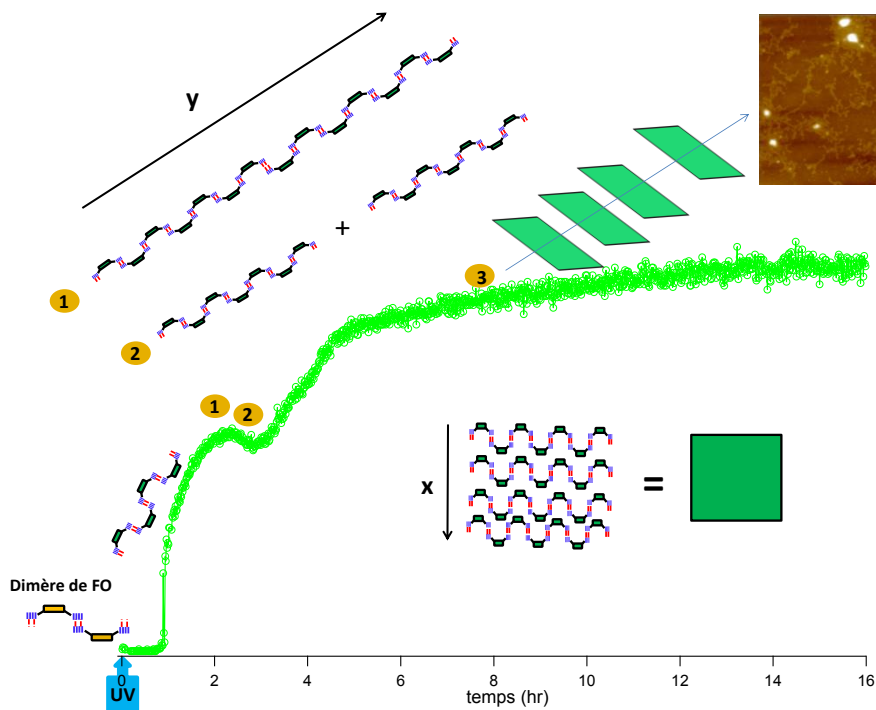


Figure 5. 16 : Schéma illustrant l'évolution de la taille et de la forme des nanoparticules en fonction du temps après 15 s d'irradiation à 340 nm.

III.4 Spectroscopie RMN

Nous avons montré dans le paragraphe précédent que l'assemblage supramoléculaire peut avoir lieu pour la molécule isolée après irradiation UV. Il est nécessaire de savoir si et comment ces propriétés peuvent être conservées ou pas en milieu élastomère. Notamment, on cherchera à déterminer si les centres de nucléation vont se connecter à l'élastomère B (BBAAAABB) ou si le mélange sera homogène (ABABABA). Afin d'évaluer l'influence du milieu élastomère, les spectres RMN de A1 avec différents rapports molaires dithiényléthène : élastomère B ont été mesurés (Figure 5. 17) et reportés dans le Tableau 5. 2.

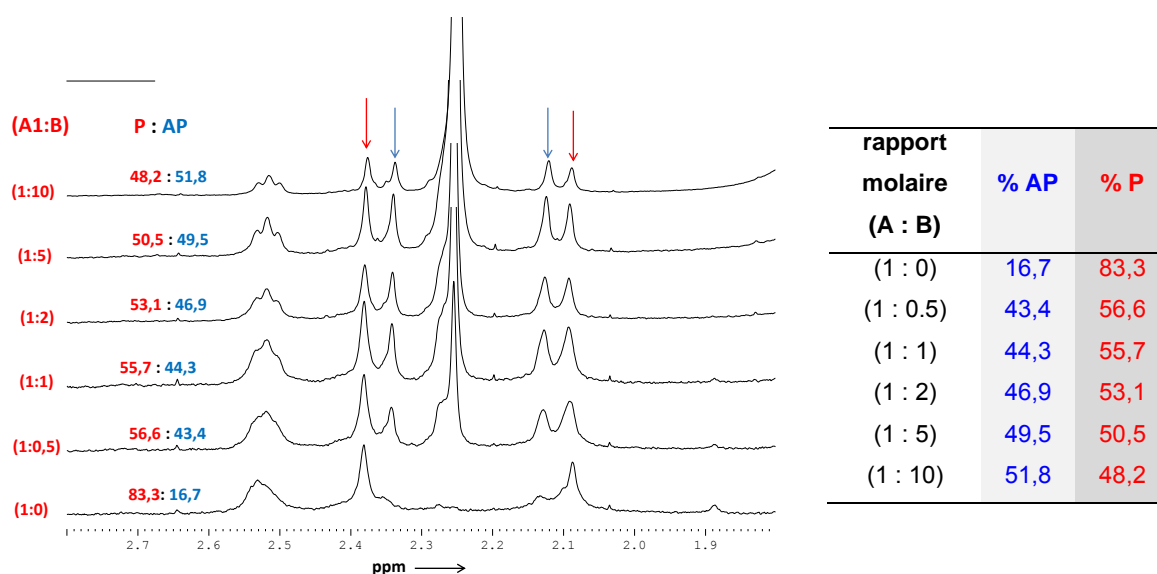


Figure 5. 17 : Spectres RMN ^1H de A1 pour différents rapports molaires diaryléthène : élastomère en solution dans le chloroforme-d et à température ambiante.

Tableau 5. 2 : pourcentage de conformères P et AP déterminé par RMN pour différents rapports molaires (diaryléthène : élastomère).

En se basant sur les résultats obtenus au chapitre 4, les deux pics présents aux alentours de 2,1 et 2,4 ppm caractérisent les signaux RMN des deux méthyles des conformères P et AP. Les principaux résultats obtenus sont présentés sur la Figure 5. 18 et dans le tableau 5.2. On remarque que l'ajout de l'élastomère B pour différents rapports molaires entraîne une augmentation progressive des deux pics à 2,11 et 2,37 ppm qui correspondent aux signaux des méthyles du conformère AP. On observe parallèlement une diminution des deux pics à 2,09 et 2,4 ppm qui caractérisent les signaux des protons du conformère P. En effet, on passe de 16,7 % et 83,3 % de population AP et P respectivement pour un rapport molaire (1A : 0B) à 51,8 % et 48,2 % pour un rapport molaire (1A : 10B). Ce résultat montre bien que l'ajout progressif de l'élastomère B change l'équilibre entre les conformères P et AP. On observe une diminution de la population des conformères P et une augmentation de la population des conformères AP. L'éclairage de la DFT permet parfaitement de rationaliser ce résultat. Nous avons vu que le dimère P-P était auto-stabilisé via deux paires de liaisons hydrogène

quadruples. Ainsi, l'élastomère B viendrait perturber ce dimère P-P pour le ramener à la forme AP-AP selon :



III.5 Mesure DLS et image AFM

Cette étude a été réalisée en partant de la solution incolore de A2 @ $1,08 \cdot 10^{-4}$ M dans le toluène à 23 C étudiée précédemment à laquelle on a ajouté de l'élastomère B selon un rapport molaire 1 : 1 (dissolution de composé solide directement dans la solution mère). Ensuite on irradie 15 s la solution @340 nm (même condition que précédemment) pour obtenir une solution bleue. Les nouvelles données obtenues par DLS sont présentées sur la Figure 5. 18.

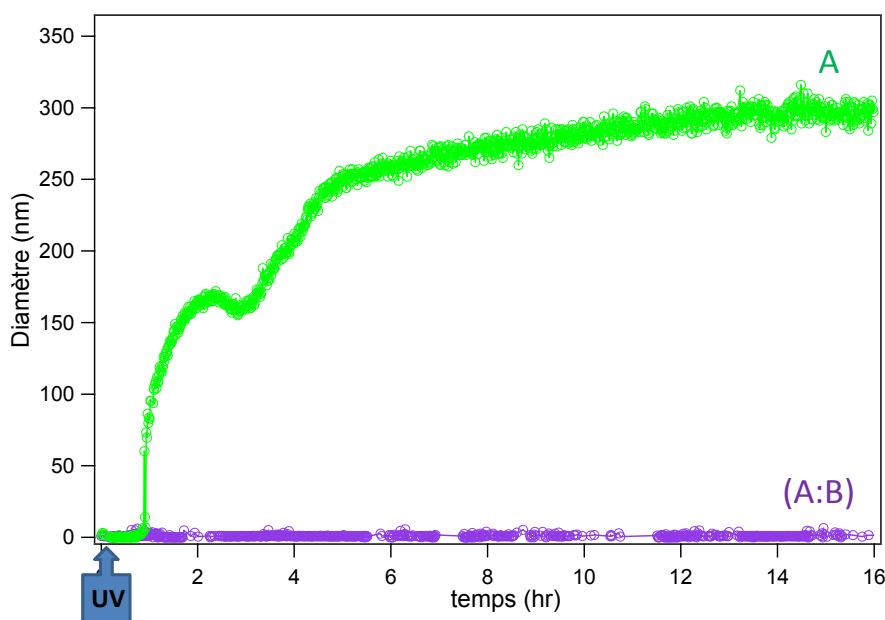


Figure 5. 18 : Evolution de la taille des nanoparticules de A2 à une concentration de $1,08 \cdot 10^{-4}$ M dans le toluène sans ajout de B (verte) et avec ajout de B (bleue) à 23°C pour un rapport molaire (1A : 1B) après irradiation 20 s à 340 nm.

Le résultat est assez frappant pour un mélange dithiényléthène A2-élastomère B de rapport molaire (1 : 1). Pendant 16 h, on n'observe aucun signal probant en DLS avec un signal centré sur 1 nm ce qui n'est pas dans la limite de validité des mesures. Afin de s'assurer de la reproductibilité, nous avons refait l'expérience une deuxième fois et nous obtenons le même résultat. Ceci prouve que l'ajout de B inhibe totalement la formation du moindre assemblage supramoléculaire aussi petit soit-il et que les petits oligomères de FO sont totalement en interaction avec B avec une probable stœchiométrie (1 : 2). D'ailleurs l'association de l'élastomère avec A2 via les liaisons hydrogène quadruples favorise la formation d'un réseau de type A-B-A-B-A flexible plutôt qu'un assemblage supramoléculaire de type A-A-A-A plus rigide.

La Figure 5. 19 illustre le phénomène d'un assemblage hétérogène ABABA qui prend le dessus sur l'auto-assemblage de A. On pourrait parler en quelque sorte de « dépolymérisation » de A pour donner un assemblage hétérogène.

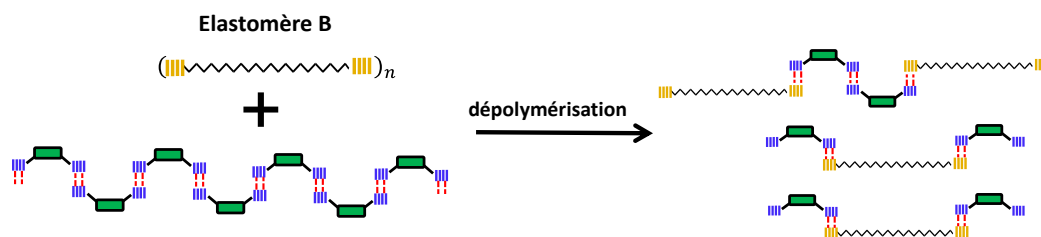


Figure 5. 19 : Schéma illustrant le phénomène de « dépolymérisation » suite à l'ajout de l'élastomère B.

Concernant les mesures par AFM (même protocole que précédemment), la Figure 5. 20 représente deux images AFM prises pour des dépôts d'un mélange A2-élastomère B de rapport molaire (1 : 1) dans le toluène après évaporation du solvant à deux temps différents après irradiation de la solution à 340 nm.

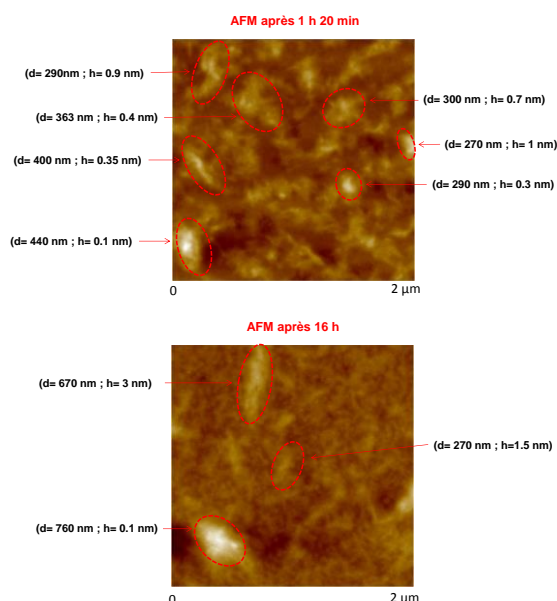


Figure 5. 20 : Images AFM pour un mélange A2-élastomère de rapport molaire (1 : 1) : Balayage 500 nm x 500 nm.

Ces deux images sont un peu différentes des images prises pour A seul. On observe encore une fois une matière dite « 2D » avec des fragments de matière assez étendus et répartis sur le substrat. Par exemple, au bout de 1h20, on observe des fragments de matière de hauteur z qui varie entre 0,1 nm et 0,7 nm et de diamètre très important qui varie entre 105 nm et 440 nm. On observe également des pseudos nano-sphères « 3D » avec des diamètres de

290 nm et de hauteur qui ne dépasse pas 0,4 nm. Nous nous interrogeons sur la raison pour laquelle nous n'avons rien obtenu en DLS⁵. Quoiqu'il en soit, au bout de 16 h, l'image AFM montre une matière beaucoup plus étalée de hauteur z varie entre 0,9 et 3,6 nm sur tout le substrat. Au contraire, dans le cas de l'étude de l'auto-assemblage AAA, après 36 h la hauteur des nano-sphères dépasse 21 nm, pour un assemblage ABABA... Après 1h20 et 16 h, la hauteur z des nano-sphères ne dépasse pas 3,6 nm. Les très grosses nano-sphères ont totalement disparu. Ceci signifie qu'au fil des heures, la mixtion entre A et B s'est améliorée pour probablement donner un assemblage hétérogène.

Ce dernier point est certainement essentiel pour expliquer l'effet optomécanique d'un film (A : B). Nous avons vu que le volume utile autour des dimères de FF était de l'ordre de 5 % plus grand que celui de FO. Ce sont bien les photocommutateurs qui auront la possibilité de changer de volume utile au sein du film mince. Or, il apparaît évident que seul un effet collectif de plusieurs milliards de photocommutateurs A au changement de volume nanoscopique pourra entraîner le changement de forme macroscopique présenté au chapitre 1. La bonne connectivité entre chaque photocommutateur est donc un critère à retenir. D'ailleurs, si l'on se réfère aux images d'AFM, pour les préparations futures des films, il sera judicieux d'attendre 24 h pour obtenir un mélange parfait entre A et B.

IV Conclusion

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés aux assemblages supramoléculaires réversibles de A1 ou A2 seuls ou en mélange avec B sous l'angle cinétique et structural. En solution, l'auto-assemblage A-A-A-A et l'assemblage A-B-A-B ont été caractérisés par plusieurs techniques, notamment, la spectroscopie RMN, les calculs DFT et la diffusion dynamique de la lumière. En film élastomère, les assemblages ont été observés par microscopie à force atomique.

Les études RMN montrent que, du fait de l'absence d'un signal relié au monomère, un auto-assemblage se produit pour la FO sous forme d'oligomères de petite taille (< 6 nm). Les calculs DFT complètent et mettent en évidence que cet auto-assemblage s'effectue uniquement via le conformère AP puisque le conformère P s'auto-stabilise sous la forme d'un dimère (en d'autres termes, seul le dimère P-P existe). Pour A2 et A1, les études de cinétique d'accroissement de l'auto-assemblage suivie en DLS, montrent une forte dépendance de l'auto-assemblage supramoléculaire réversible à la concentration de départ, à la température et au temps d'irradiation, que ce soit sur la taille finale, ou sur le déroulement de la cinétique.

⁵ Il se pourrait que les brillances soient des impuretés.

Les effets de taille sur l'assemblage final sont reliés à : **i)** une augmentation initiale de la taille des petits oligomères de FO pré-irradiation (probablement par multiples de 2 ; AP2, AP4...) lors de l'augmentation de la concentration de départ; **ii)** une excitation plus efficace de ces petits oligomères ($AP-AP-AP + h\nu \rightarrow FF-FF-FF$) pour des plus grands temps d'irradiation ; **iii)** un effet d'augmentation de la vitesse de diffusion des oligomères ou petits assemblages pour des températures plus grandes. Pour des conditions expérimentales proches, la comparaison de A1 et A2 est instructive. Après irradiation UV, la cinétique de formation de l'assemblage supramoléculaire est beaucoup plus rapide pour A1 que pour A2. L'état stationnaire est atteint plus rapidement pour A1 (après 3 h) que pour A2 (même après 16 h, la taille continue d'augmenter). Cette observation est plutôt à relier à des effets de structure : la longueur de la chaîne aliphatique ($C_{11}H_{23}$ vs $C_{17}H_{35}$) serait d'une importance capitale en jouant soit sur la diffusion moléculaire, soit comme un écrantage d'interactions faibles stabilisantes.

Les effets sur la cinétique de croissance, observés pour A2 uniquement sont particulièrement visibles pour des températures assez basses (10 et 15°C) ou pour des basses concentrations. On observe des phénomènes assez spectaculaires tels que des temps de latence, « Lag time » allant de 1 h à 5 h ou des extrema secondaires appelés « Overshoot » observés après 2 h ; ces deux phénomènes étant très probablement reliés à des phénomènes de nucléation complexes qui dépassent la cadre de cette étude.

En parallèle des mesures de DLS, les images AFM, nous ont apporté des indications sur la structure de l'assemblage supramoléculaire en fonction du temps. Deux types de matière ont été observés :

- une matière « 2D » bien étalée sur le substrat d'une hauteur z qui ne dépasse pas 4 - 5 nm qui est l'ordre de grandeur d'une molécule (calculs DFT)
- une matière « 3D » probablement sphérique (ou ellipsoïdale) avec des hauteurs conséquentes de plus de 21 nm. (soit une dizaine de couches moléculaires).

Le rapprochement des résultats obtenus par DSL et par AFM nous a permis de proposer, pour l'instant, un mécanisme pour l'auto-assemblage basé sur une croissance à 3 dimensions : 1 dimension (z) étant l'accroissement selon les liaisons hydrogène quadruples DDAA ; les deux autres dimensions (x et y) étant dues à des interactions de type empilement. Nous proposons que l'« overshoot » corresponde à un auto-assemblage supramoléculaire de grande dimension qui ensuite se scinde en plusieurs oligomères linéaires stables de taille moyenne qui viendraient ensuite s'empiler pour donner une sorte de feuillets ; l'accroissement final serait alors un empilement de tous ces feuillets.

L'ajout de l'élastomère B dans une solution de A1, étape qui est incluse dans l'élaboration des films optomécaniques, change totalement la morphologie de la solution. En premier lieu, le dimère P2 qui est auto-stabilisé par deux liaisons hydrogène quadruples DDAA en solution dans le chloroforme préfère interagir avec B pour donner le conformère AP. Ainsi, l'ajout de l'élastomère B augmente très fortement le pourcentage de conformères AP (de 17 à 52 %) et le rendement de photocyclisation (de 0,21 à 0,68). L'auto-assemblage est annihilé au profit d'un assemblage hétérogène ABABABA dont la mixtion parfaite (alternance de A et B) serait obtenue après une quinzaine d'heures. La bonne répartition des photocommutateurs au sein de la matrice élastomère est probablement un facteur clef pour obtenir l'effet optomécanique présenté au chapitre 1.

Chapitre 6 Etude des processus de photocommutation des DTE-UPy : depuis la solution jusqu'au film mince

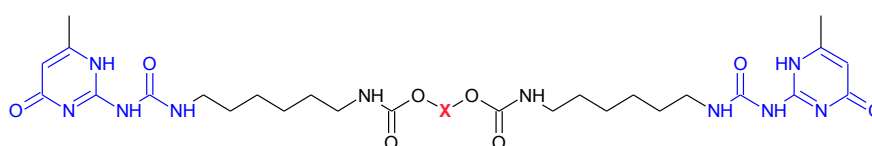
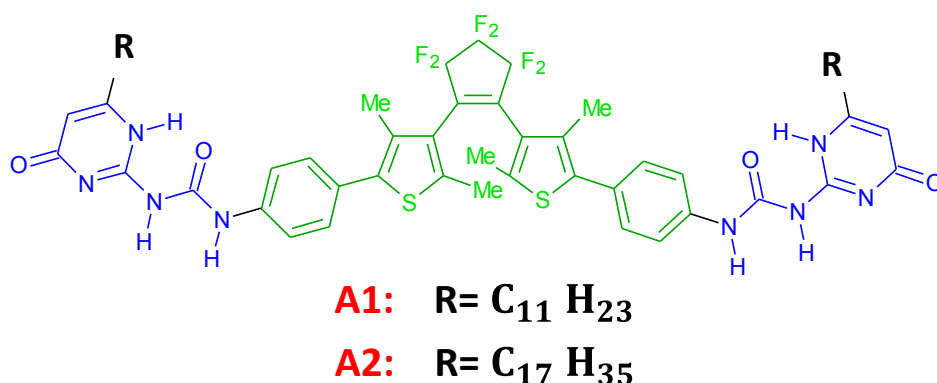
Dans ce chapitre nous allons étudier les processus de photocommutation des deux DTE A1 et A2 fonctionnalisés par des UPy, groupement à liaisons hydrogène quadruples identiques à ceux que l'on retrouve sur l'élastomère B. Pour l'étude en solution, nous déterminerons dans un premier temps les propriétés photochromiques de bases (ϵ , λ_{\max} , ϕ). Ensuite, à l'aide de la spectroscopie transitoire, nous étudierons les différents processus de photocommutation des molécules isolées (1) pour des faibles concentrations, (2) à forte concentration où l'assemblage supramoléculaire aura lieu, afin de comprendre l'influence des liaisons hydrogène sur la photophysique des molécules DTE-UPy et (3) en milieu élastomère afin de comprendre si et comment la réaction photochrome peut être perturbée. L'étude par spectroscopie transitoire des processus de photocommutation sera ensuite étendue au cas du film mince (A + B).

La compréhension de ce chapitre repose sur le chapitre 4 traitant des mécanismes de photocommutation de la molécule DTE de référence (cœur photochromique sans les UPy) et sur le chapitre 5 pour les aspects liés à l'auto-assemblage ou aux assemblages mixtes entre A1 ou A2 avec B.

I Systèmes étudiés

Dans le cadre de ce travail, nous présentons deux nouvelles molécules de DTE photochromiques A1 et A2 (voir Figure 6. 1) synthétisées par le professeur Takeshita (Japon). Ces dernières sont fonctionnalisées par des uréidopyrimidinone (UPy). Ces deux molécules se différencient par la longueur de la chaîne latérale et leur solubilité. En effet la molécule A1 présentant une chaîne latérale de type $C_{11}H_{23}$ est soluble uniquement dans le chloroforme, tandis que A2, présentant la chaîne latérale la plus longue $C_{17}H_{35}$, est soluble dans plusieurs solvants (chloroforme, toluène et tétrahydrofurane).

Comme nous l'avons présenté au chapitre 1, en solution et après irradiation UV, un assemblage supramoléculaire s'initie et après évaporation du solvant, un film bleu photochromique et photodéformable est obtenu.



Elastomère B

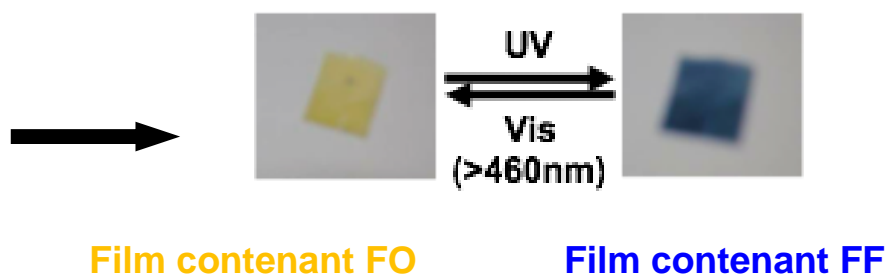


Figure 6. 1 : Structure générale de A1, A2 et de l'élastomère B. Film élastomère obtenu en mélangeant A1 et B.

II Propriétés photochimiques stationnaires de A1 et A2 en solution

Nous rappelons que dans ce chapitre nous étudions en détail les propriétés photochromiques des deux molécules A1 et A2. Il est par conséquent indispensable de connaître tous les paramètres photochimiques et photophysiques de ces deux molécules tels que les longueurs d'onde correspondant au maxima d'absorption des deux formes FO et FF, les coefficients d'extinction molaire, les rendements quantiques d'ouverture et de fermeture de cycle ainsi que le rendement de formation des états triplet. Mais avant cela, dans le cas de la FO, il convient de déterminer la quantité de conformères P et AP par spectroscopie $^1\text{H-RMN}$, ce qui a été présenté au chapitre 5. Nous récapitulons les % P : AP dans le Tableau 6. 1. Nous voyons que par rapport à DTE, la quantité du conformère P est très grande : 83 % et 66 % pour A1 et A2 respectivement. Ce résultat s'explique par la possibilité qu'a le conformère P de s'auto-stabiliser en dimères P-P. Bien évidemment, ce phénomène aura une incidence sur la photoréactivité de A1 et A2.

II.1 Mise en évidence du photochromisme.

La Figure 6. 2 montre les spectres d'absorption stationnaire de A1 dans le chloroforme pour différents temps d'irradiation par une source UV centrée à 340 nm. Pour une solution incolore, on observe une bande unique qui absorbe aux alentours de 290 nm. Cette dernière caractérise donc l'absorption de la forme ouverte (spectre rouge). Après irradiation à 340 nm, la solution devient bleue. Comme nous l'avons expliqué au chapitre 3, ce phénomène de coloration est induit par la réaction de cyclisation entre les deux atomes de carbone réactifs. Pour différents temps d'irradiation, on observe, l'apparition de deux nouvelles bandes qui augmentent progressivement ; une vers 380 nm et l'autre vers 590 nm, tandis que la bande vers 290 nm diminue. On observe la formation d'un point isosbestique à 320 nm. Ces deux bandes sont caractéristiques de la forme fermée (FF). Le dernier spectre bleu de la Figure 6. 2. représente l'état d'équilibre photostationnaire. La cinétique d'apparition de la FF est présentée sur la Figure 6. 2. b pour le cas d'une solution dégazée au diazote et en présence de dioxygène : clairement, la présence d'oxygène semble avoir un effet. Nous y reviendrons plus tard. On peut induire l'ouverture du cycle des deux atomes de carbone réactifs (réaction de cycloréversion), lorsqu'on irradie la solution dans le visible.

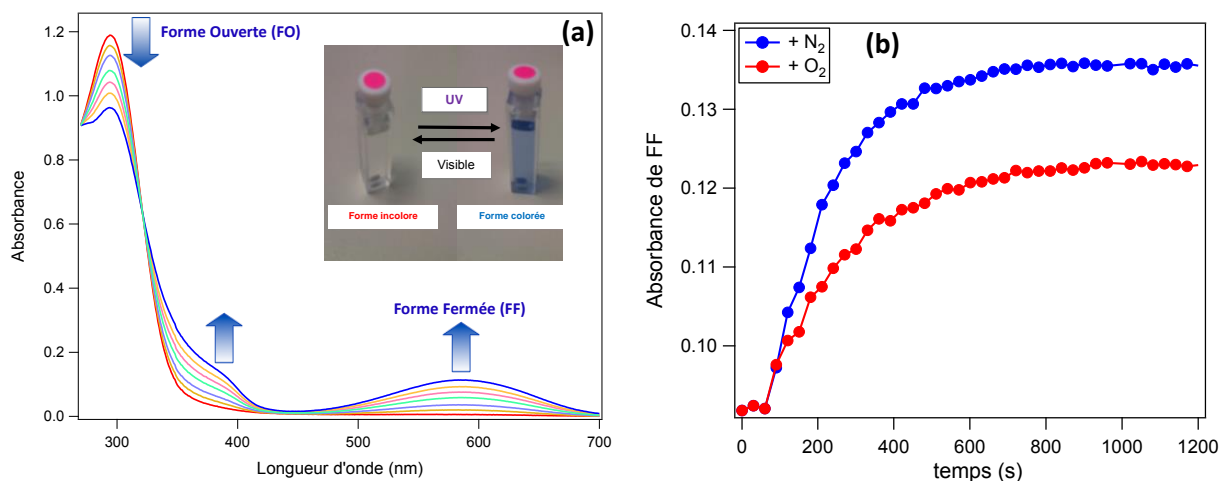


Figure 6. 2 (a) : Evolution des spectres d'absorption stationnaire de A1 dans le chloroforme ($[A1] = 0.7 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) et à température ambiante pour différents temps d'irradiation dans l'UV à 340 nm; (b) cinétique d'apparition de la bande à 580 nm pour une solution saturée de N_2 et de O_2 .

II.2 Détermination des paramètres photochimiques.

Les « λ_{max} » Les spectres d'absorption stationnaire UV-Vis de A1 et A2 ont été obtenus dans le chloroforme (Figure 6. 3). Pour une solution incolore, on observe que la bande d'absorption des deux molécules se situe aux alentours de 290 nm. Cette bande caractérise la FO. Aucune absorption n'est observée au-delà de 400 nm. Après irradiation UV à 340 nm, la solution devient bleue et on observe la formation de deux bandes ; une vers 380-400 nm et l'autre vers 600 nm. Ces deux bandes caractérisent l'absorption de la FF. Ces deux spectres d'absorption de la FO et FF se ressemblent très fortement : on n'observe pas de déplacement spectral significatif pour ces deux molécules.

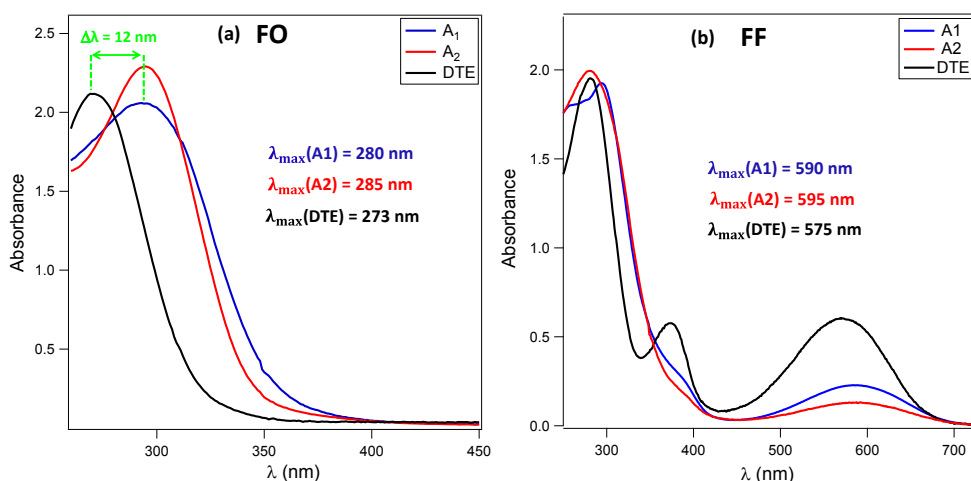
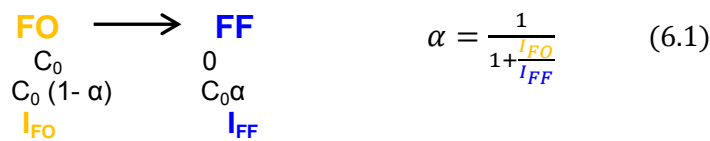


Figure 6. 3: Spectres d'absorption UV-Vis de A1, A2 et DTE dans le chloroforme à température ambiante avant et après irradiation à 340 nm : (a) superposition des spectres de FO et (b) de l'état photo-stationnaire.

Coefficients d'extinction molaire (ϵ). La détermination des coefficients d'extinction molaire de la FO et de la FF nécessite, en général, une séparation de ces deux dernières par chromatographie sur colonne, or A1 est soluble uniquement dans le chloroforme. Pour ce type de solvants, il est impossible de séparer les deux formes (FO et FF) par chromatographie. Afin d'accéder à la détermination des coefficients d'extinction molaire, nous avons recours à une autre méthode qui combine la RMN avec la spectroscopie d'absorption stationnaire UV-Vis. Pour une même solution, et pour un temps d'irradiation donné, on enregistre en parallèle, un spectre RMN et un spectre d'absorption stationnaire, comme cela est indiqué sur la Figure 6. 4 (on peut se fier au code couleur). L'intensité des pics RMN de la FO (I_{FO}) et de la FF (I_{FF}) permet de calculer l'avancement de la réaction de photocyclisation selon l'équation :



Ensuite, en exploitant les absorbances aux différents temps d'irradiation, on détermine le coefficient d'extinction molaire de la FF (voir Tableau 6. 1 et les spectres purs en ϵ de FF et FO illustrés sur la Figure 6. 4).

$$\epsilon(CF) = \frac{(A_{eps} - A_0)(1 - \alpha)}{lc\alpha} \quad (6.2)$$

Avec : A_0 et A_∞ l'absorption de la solution au temps $t = 0$ s et au temps $t = 360$ s respectivement α , l'avancement de la réaction, l le trajet optique de la cellule utilisée en spectroscopie UV-Vis stationnaire et c , la concentration de la solution étudiée.

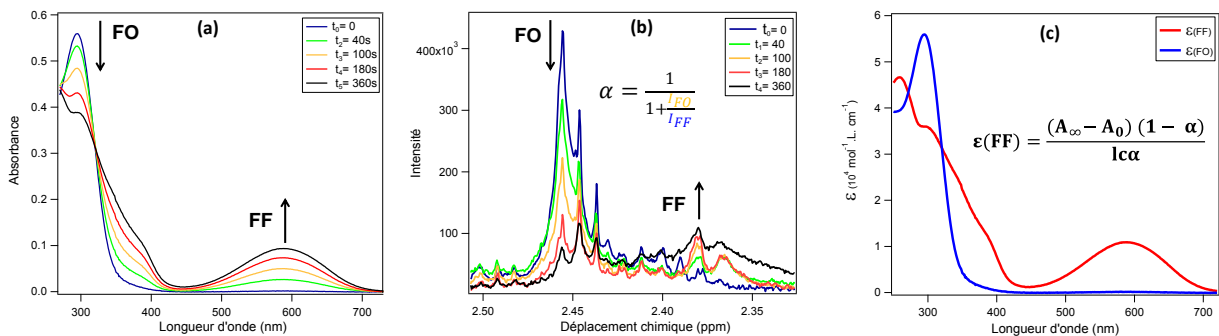


Figure 6. 4: Combinaison de la spectroscopie stationnaire UV-Vis avec la RMN : (a) spectres d'absorption UV-Stationnaire de A1 de concentration $0.2 \cdot 10^{-3}$ M obtenus dans le chloroforme après chaque expérience RMN. (b) spectres RMN de A1 obtenus dans le chloroforme pour différents temps d'irradiation à 340 nm. (c) Spectres donnés en coefficients d'extinction molaire pour la FO et la FF de A1.

Rendement quantique de cyclisation (ϕ_{cycl}) Les valeurs de ϕ_{cycl} obtenues dans le chloroforme sont présentées dans le Tableau 6. 1 et sur la Figure 6. 2 .b. Il faut d'abord signaler que les valeurs obtenues pour A1 et A2, 0,17 et 0,27 respectivement, sont beaucoup plus basses que la valeur obtenue pour DTE (0,42). Cette observation est consistante avec les forts pourcentages de conformère P obtenus par RMN, ce qui s'explique simplement par la présence du dimère P-P stable (voir chapitre 5). Ainsi, la valeur obtenue pour A2, supérieure à celle obtenue pour A1, suit la proportion de conformère AP. Comme déjà signalé pour A1, la valeur de ϕ_{cycl} est sensible à l'ajout de l'oxygène : la valeur passe de 0,17 pour une solution dégazée à l'azote à 0,13 pour une solution saturée de dioxygène (l'effet du dioxygène n'a pas été testé pour A₂).

Rendement quantique de formation d'état triplet ($\phi_{\text{T}}^{\text{X}}$). Dans le chapitre précédent, nous avons mis en évidence une participation importante des états triplet à la réaction de cyclisation. De plus, nous venons de voir à l'instant qu'un effet d'oxygène se fait ressentir lors de la photocyclisation. Pour les deux molécules considérées dans ce chapitre, il convient donc de déterminer l'efficacité du CIS et de la comparer à la molécule DTE qui constitue le cœur photochromique de A1 et A2. Les valeurs de ϕ_{T} obtenues dans le chloroforme sont présentées dans le Tableau 6. 1 ci-dessous : La valeur de ϕ_{T} passe de 0,21 pour A1 à 0,12 pour A2. Il est intéressant de constater que ϕ_{T} et ϕ_{cycl} sont inversés entre A1 et A2. Cette observation semble indiquer que l'état précurseur de l'état triplet ³FO ne serait pas celui de la FF (en d'autres termes, la FF ne viendrait pas du S₁^{rel}). Cependant, cette information ne peut être vérifiée tant que la nature exacte du triplet (P ou AP), n'est pas déterminée.

Tableau 6. 1 : Paramètres photophysiques de A1 et A2 obtenus dans le chloroforme à température ambiante. Les coefficients d'extinction molaire ont été déterminés précisément dans le paragraphe ci-dessus et les rendements quantiques de fermeture du cycle ainsi que de formation de l'état triplet ont été déterminés selon les procédures décrites au chapitre 2.

	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}}$ (nm)		ϵ ($10^4 M^{-1} cm^{-1}$)		Rendement quantique		
	FO	FF	FO	FF	Cyclisation	Triplet	% P : AP
A1	280	590	5,57	1,08	0,17 (+N ₂) 0,13 (+O ₂)	0,21	83 : 17
A2	285	595	9	-	0,27	0,12	66 : 34
DTE	273	575	2,5	1,1	0,46	0,4	52 : 48

III Etude des processus de photocommutation de A1 et A2 en solution

Afin d'étudier les mécanismes de photocommutation des molécules A1 et A2 en solution (chloroforme en premier lieu), il est essentiel de faire appel à nouveau aux techniques de spectroscopie résolue dans le temps. Bien évidemment, dans cette partie nous pourrions facilement faire des analogies avec le chapitre 4 concernant DTE. Par la suite, nous nous intéressons aux cas de la photocyclisation et de la cycloréversion.

III.1 Photocyclisation (et processus associés)

Il est important de bien définir les espèces ou systèmes chimiques qui réagissent à l'excitation laser. Or, comme nous l'avons vu au chapitre 5, si pour le conformère P, seul le dimère semble exister, il serait possible d'avoir des petits oligomères pour AP avec des tailles inférieures à 10 nm. Les questions étant alors : **(i)** la photochimie de ces petits oligomères de AP est-elle juste une juxtaposition de la photochimie du monomère ? **(ii)** pareillement, la photophysique du dimère de P est-elle la même que celle du monomère ? Pour ce faire, nous suivrons les évolutions de ces processus tout en favorisant le réseau de liaisons hydrogène (effet de concentration) ou à l'inverse en le supprimant (ajout de DMSO).

Par ailleurs, comme nous l'avons vu au chapitre 4 pour DTE-m5, la réaction de photocyclisation peut se produire soit via un état singulet, processus généralement attendu, à une échelle de temps femtoseconde, soit via un état triplet pour des temps de l'ordre de la microseconde. Des expériences d'absorption transitoire nanoseconde et femtoseconde ont donc été réalisées sur A1 et A2. De plus, nous avons découvert un effet du dioxygène sur le rendement ϕ_{cycl} de A1, ce qui nous amène à vérifier la réactivité des états triplet.

III.1.1 Réactivité des états triplet (régime nanoseconde)

Signature spectro-cinétique. La Figure 6. 5 montre les spectres d'absorption transitoire nanoseconde de A1 et A2 enregistrés dans le chloroforme dans le domaine spectral 350-700 nm après excitation à 355 nm et en l'absence de dioxygène. A cause de l'absorbance élevée de la solution ainsi que de la faible intensité de la lampe d'analyse dans ce domaine spectral, nous n'arrivons pas à obtenir de signaux en dessous de 350 nm, ce qui empêche la détection de la bande de blanchiment négative correspondant au dépeuplement de la forme ouverte de départ.

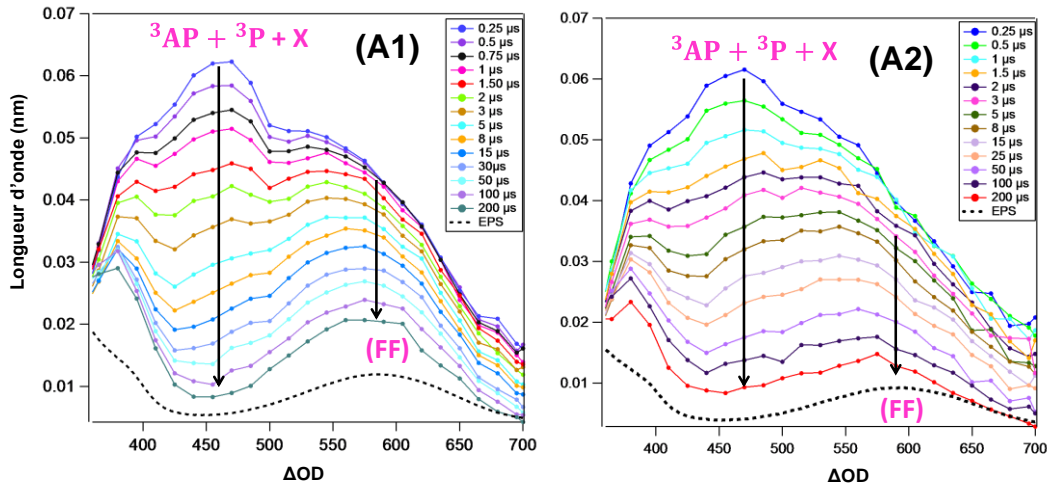
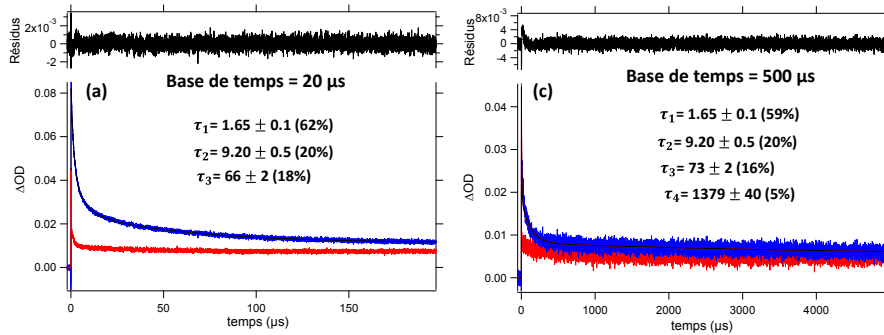


Figure 6.5 : Spectres d'absorption transitoire de solutions saturées en diazote de A1 ($1,43 \cdot 10^{-4}$ M) (droite) et A2 @ $1,08 \cdot 10^{-4}$ M (gauche) excitées à 355 nm @ 1 mJ dans le chloroforme.

Cinétique de ${}^3\text{AP} + {}^3\text{P} + \text{X}$



Cinétique de FF @ 580 nm

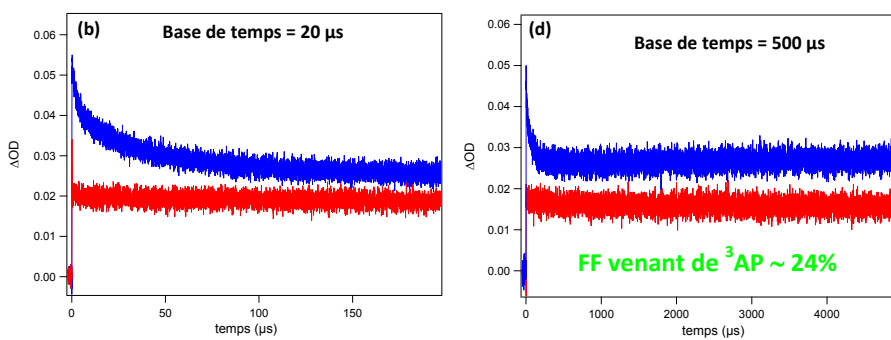


Figure 6.6 : Déclins à 450 nm sous diazote (bleu) et sous dioxygène (rouge) de A1 à deux échelles de temps (a et b) 200 μs et (c et d) 5000 μs et les temps caractéristiques obtenus pour chaque base de temps.

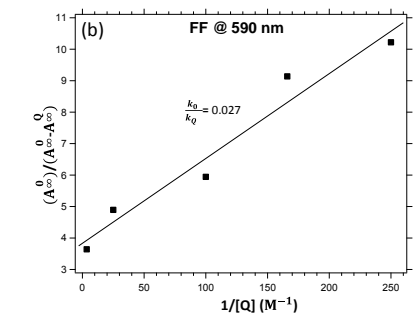
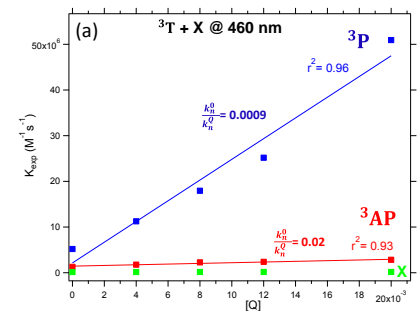


Figure 6.7 : (a) Variation des constantes de désactivation pour ${}^3\text{AP}$, ${}^3\text{P}$ et X en fonction de la concentration du quencheur obtenue à partir de la cinétique à 450 nm. (b) Variation du rapport de l'absorbance au niveau du plateau (à 590 nm) en présence et en l'absence de quencheur en fonction de l'inverse de la concentration de ce dernier.

Tableau 6. 2 : Temps caractéristiques, constantes de désactivation (k) et pourcentage de FF venant de l'état triplet de A1 et A2 et DTE mesurés dans le chloroforme à température ambiante.

	Temps caractéristiques (μs)			Constante de désactivation			% de la FF venant du ^3AP
	^3P τ_1	^3AP τ_2	X τ_3	k_1^0 ($10^9\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$)	k_2^0 ($10^9\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$)	$\frac{k_{CF}^0}{k_Q}$	
A1	1,65	9,20	66	2,3	0,08	0,027	24
A2	1,47	15,70	227	18
DTE	1,65	25,5	...	0,01	0,23	...	0

On remarque sur la Figure 6. 5 que les deux molécules A1 et A2 possèdent un comportement spectro-cinétique similaire. En effet, dans le domaine spectral 350-700 nm, on peut distinguer deux bandes :

- Une bande à 580 nm observée à temps long, caractérisant la forme fermée.
- Une bande très large couvrant tout le domaine spectral possédant un maximum vers 460-470 nm qui décroît entre 0.25-200 μs .
- La quantité de FF diminue par ajout de dioxygène à la hauteur de 24 % pour A1 et 18 % pour A2.

Ces observations sont en total accord avec les études réalisées au chapitre 4 qui ont mis en évidence l'existence des deux états triplet ^3P et ^3AP . La bande vers 460 nm peut être également attribuée, par analogie, à un mélange d'états triplet ^3P , ^3AP et d'espèce X déjà rapportée pour DTE-m5 au chapitre 4. La cinétique de cette bande est présentée sur la Figure 6. 6 pour deux échelles de temps de l'oscilloscope, une courte (200 μs) et l'autre longue (5000 μs). Un modèle à trois exponentielles décroissantes est suffisant pour ajuster le déclin sur 200 μs , tandis que quatre exponentielles décroissantes sont nécessaires pour ajuster le déclin sur 5000 μs . Cependant comme la contribution du quatrième temps (τ_4) est très faible (5%) et que les trois premiers temps sont quasi identiques pour les ajustements aux deux échelles de temps, nous nous limiterons dans la suite de ce travail à des données enregistrées sur 200 μs . Les temps caractérisant la décroissance de la bande située vers 450 nm pour les deux molécules sont rassemblés dans le Tableau 6. 2. Un temps correspond à ^3P , un autre à ^3AP et un troisième temps décrit l'espèce X déjà rencontrée dans le cas de DTE-m5. Il convient maintenant de les attribuer.

Triplet précurseur de FF ? Toujours par analogie avec le chapitre 4, pour obtenir plus d'informations sur la nature des espèces observées pour les deux molécules A1 et A2, nous avons étudié l'effet de l'ajout du même quencheur (2,5-diméthyl-2,4-hexadiène) sur la cinétique à 460 nm (triplet) et à 590 nm (FF) comme le montre la Figure 6. 7. Pour la cinétique à 460 nm, tout d'abord, nous avons observé que la constante de désactivation des deux premières espèces (courbe bleue et rouge sur la Figure 6. 7) augmente en fonction de l'ajout du quencheur. Ce résultat prouve que les temps de vie τ_1 et τ_2 peuvent être reliés à des états triplet, 3P et 3AP , tandis que la troisième espèce qu'on note X, caractérisée par le temps τ_3 , est totalement insensible à l'ajout du quencheur. En adoptant la même approche Stern-Volmer appliquée à la cinétique de l'état triplet et à celle de la FF (voir équations 4. 1 et 4. 2 du chapitre 4), on en déduit que τ_1 est relié à 3P tandis que τ_2 est relié à 3AP et participe donc à la réaction de cyclisation. Rappelons que nous avons quantifié les pourcentages de la FF provenant de cet état : 24 % pour A1 et 18 % pour A2 (voir Tableau 6. 2). En considérant le chapitre 5, notons que les temps de vie de 3AP et 3P seront plutôt associés à des petits oligomères d'AP et de dimères de P respectivement plutôt qu'à des monomères.

Contrairement au deux premiers temps, le troisième temps τ_3 (associé à l'espèce X) dépend fortement de la longueur de la chaîne latérale et de la structure de la molécule. En effet, on passe de 66 μ s (A1) à 227 μ s (A2), ce qui suggère que ce troisième temps peut être attribué à la dynamique de la chaîne latérale ou des réarrangements structuraux de la molécule. Ceci corrobore nos premières observations faites dans le cas de l'étude comparative de DTE et DTE-m5, lorsque nous avons attribué ce temps à la dynamique conformationnelle de la chaîne polyéther.

III.1.2 Espèces observables en régime femtoseconde

Afin de connaître les précurseurs des espèces observées en régime nanoseconde, notamment des deux états triplet (AP et P), des expériences d'absorption femtoseconde ont été réalisées. Cependant, comme nous l'avons déjà signalé, il est important de bien définir les espèces possiblement présentes en solution : monomères (AP, P), dimères (AP, P) et petits assemblages d'AP. L'idéal pour nous, serait d'obtenir la signature spectro-cinétique du monomère et des autres espèces auto-assemblées. Or, au chapitre précédant nous avons mis en évidence que pour les deux molécules étudiées, l'assemblage supramoléculaire est très sensible à la concentration. Pour A1, nous nous intéressons ici au cas des basses concentrations (dans le chloroforme) où la molécule a plus de chance de se trouver sous forme de monomères et/ou de dimères. Pour A2, nous sommes partis d'une concentration plus élevée (meilleur rapport Signal/bruit), puis nous avons ajouté quelques gouttes de DMSO dans la

solution afin de casser le réseau de liaisons hydrogène et inhiber la formation de l'assemblage supramoléculaire comme illustré sur la Figure 6. 8.

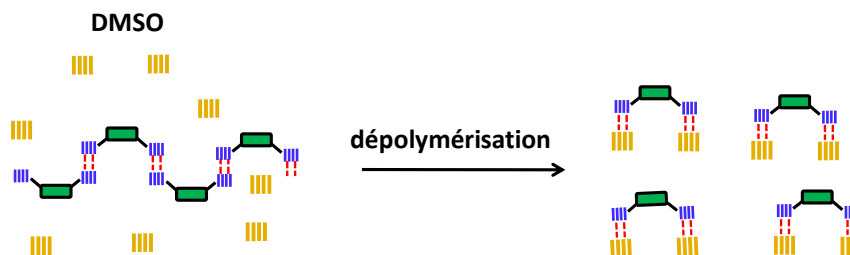


Figure 6. 8 : Illustration du phénomène de dépolymérisation de A2 suite à l'ajout de DMSO.

Cette démarche nous permet d'identifier le comportement photochimique des molécules pseudo-isolées (monomères solvatés par le DMSO), pour mieux en déduire l'influence des liaisons hydrogène sur la photochimie des assemblages réversibles (dimères, trimères, etc). Par contre, une telle démarche n'a pas pu être mise en œuvre pour A1 du fait de la non-solubilité de cette molécule dans le DMSO (formation d'un précipité lors de l'ajout de DMSO). Evidemment, pour A1 et A2, une comparaison avec DTE est toujours très instructive.

- **Photophysique/photochimie des monomères solvatés de A2.**

Les mesures de spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde ont été réalisées après excitation à 320 nm dans le chloroforme à température ambiante. La Figure 6. 9 montre les spectres d'absorption transitoire obtenus pour A2 à $5 \cdot 10^{-4}$ M (assemblage supramoléculaire attendu) et pour la même solution en rajoutant quelques gouttes de DMSO (monomères solvatés) selon les fenêtres temporelles [-1-0,08 ps]; [0,1-0,3 ps]; [0,4-2 ps] et [3-1000 ps]. Pour plus de clarté et de rapidité dans l'analyse des résultats, nous mettons en parallèle les résultats de DTE obtenus au chapitre 4 en gardant les quatre mêmes fenêtres temporelles. L'ajustement des cinétiques aux longueurs d'onde caractéristiques (typiquement, 365 nm, 450 nm, 540 nm et 580 nm) est optimum avec quatre temps caractéristiques dont les valeurs sont reportées dans le Tableau 6. 3. Ainsi, par pure analogie avec DTE, il est possible d'assigner les processus cinétiques relatifs à chaque fenêtre temporelle. Ainsi, la première fenêtre temporelle, correspond à la montée du signal des états de FC de l'AP et P, i.e. $S_1^{FC}(AP)$ et $S_1^{FC}(P)$. La deuxième fenêtre temporelle est caractéristique à la fois de la photocyclisation de $S_1^{FC}(AP)$ et de sa relaxation vers un minimum d'énergie potentielle, $S_1^{rel}(AP)$ avec un temps caractéristique $\tau_1 = 160$ fs. La troisième fenêtre temporelle serait caractéristique de la relaxation du conformère parallèle vers un état relaxé, $S_1^{FC}(P) \rightarrow S_1^{rel}(P)$ avec un temps caractéristique $\tau_2 = 0,4$ ps. Et finalement, la quatrième fenêtre cinétique, correspondant au déclin bi-exponentielle du signal transitoire est attribuable à la CIS des deux conformères P et AP.

Rappelons ici, que l'attribution exacte des deux temps ($\tau_3, \tau_4 \leftrightarrow P, AP$ ou AP, P) n'a pas été triviale et que nous avons finalement tranché à l'aide des résultats obtenue par spectroscopie Raman résolu dans le temps de Pontocorvo *et al.* Ainsi pour DTE nous avons attribué le temps $\tau_3 = 1 \text{ ps}$ et le temps $\tau_4 = 55 \text{ ps}$ au processus CIS du conformère AP et P respectivement. Il nous semble logique, toujours par analogie, d'attribuer pour A2, les temps $\tau_3 = 12 \text{ ps}$ et $\tau_4 = 215 \text{ ps}$ à ces mêmes processus.

Spectralement, on remarque que pour la première fenêtre temporelle (Figure 6. 9), après l'ajout de DMSO, l'intensité de la bande du conformère AP (365-430 nm) augmente par rapport à celle du conformère P (au-delà de 430 nm) jusqu'à devenir quasiment égales. Ensuite, pour la deuxième fenêtre temporelle, la décroissance du signal transitoire d'AP* dans la région 365-430 nm est clairement visible alors que ce signal semblait constant sans ajout de DMSO. Cet effet est explicable par une augmentation de la quantité du conformère AP vis-à-vis du conformère P. Or au chapitre 5, nous avons vu que le dimère du conformère P s'auto-stabilise en liant les 4 groupements UPy contre 2 seulement dans le cas du dimère de l'AP. Il serait donc plus facile de casser le dimère de cette dernière espèce résultant en une augmentation du monomère AP. Ceci peut se comprendre aisément en invoquant le principe de Lechatelier.

Temporellement, on observe que tous les temps caractéristiques deviennent plus courts après l'ajout de DMSO comme on peut le voir dans le Tableau 6. 3. De plus, les temps obtenus corroborent ceux reportés pour DTE. Passons en revue chaque processus concerné.

Photocyclisation Le temps caractéristique de photocyclisation diminue de $160 \pm 30 \text{ fs}$ à $110 \pm 60 \text{ fs}$ après ajout de DMSO, mais ces deux temps restent identiques si on considère les barres d'erreurs. Ce dernier temps est similaire au 100 fs obtenus dans le cas de DTE. A ce stade, il est donc difficile de conclure sur une éventuelle perturbation de la réaction de cyclisation par les groupements UPy.

Relaxation du conformère P. Rappelons que, initialement, le conformère P se trouve sous sa forme dimère. Or, après l'ajout de DMSO qui a pour effet de solvater les monomères, on observe une diminution du temps caractéristique de $400 \pm 100 \text{ fs}$ à $150 \pm 80 \text{ fs}$; ce dernier temps corrobore les $200 \pm 50 \text{ fs}$ trouvés pour DTE, monomère de fait. Tout en restant prudent face à une surexploitation des résultats, il est tentant d'interpréter cette diminution du temps caractéristique par une relaxation vibrationnelle moins rapide pour le dimère par rapport au monomère. Ceci serait consistant avec le gain de rigidité apporté par l'auto-stabilisation du dimère P-P par liaisons hydrogène.

Etude des processus de photocommutation des DTE-UPy : depuis la solution jusqu'au film mince

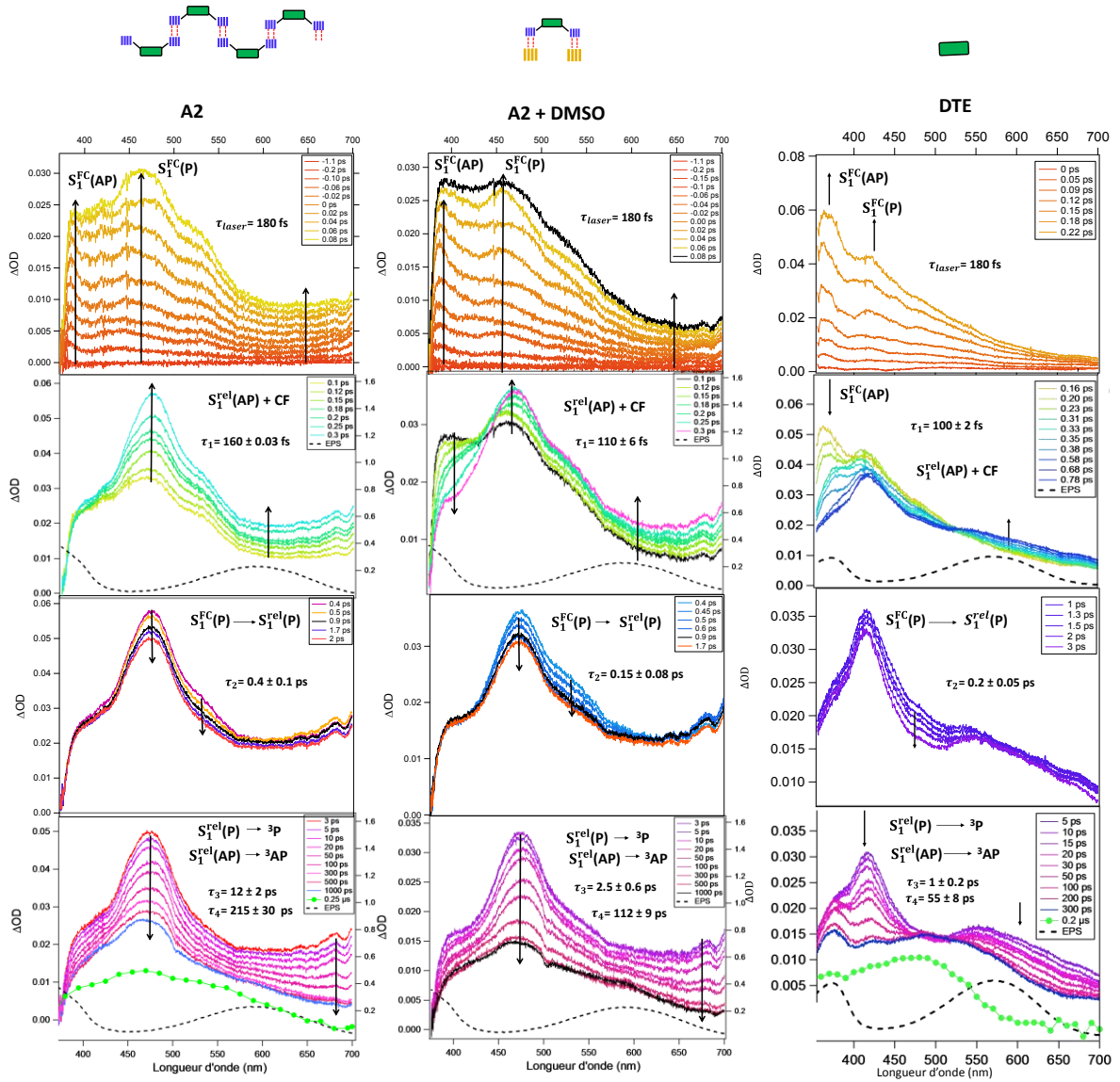


Figure 6.9 : Spectres d'absorption transitoire de A2 à $5 \cdot 10^{-4}$ M à température ambiante dans le chloroforme (gauche) et pour la même solution plus quelques gouttes de DMSO (droite) à différents temps après excitation femtoseconde à 320 nm. Les spectres de DTE sont également reproduits à titre de comparaison.

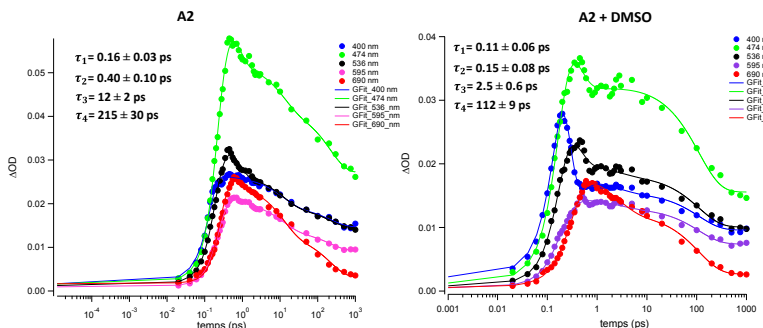


Figure 6.10 : Cinétiques et ajustement numérique global (fonction à quatre exponentielles) pour A2 (gauche) et A2 + DMSO (droite).

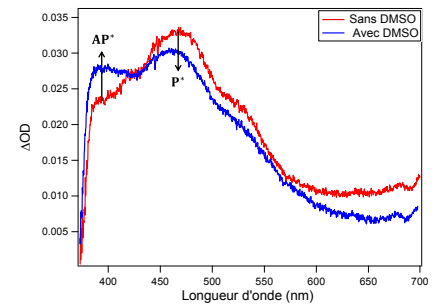


Figure 6.11 : Spectres transitoires de A2 pour un retard pompe-sonde égal à 0,1 ps dans le chloroforme sans (rouge) et avec DMSO (bleue).

Processus CIS des deux conformères. On observe que les deux temps caractéristiques diminuent après l'ajout de DMSO. En effet pour le processus CIS de l'AP, on passe de 12 ps à 2,5 ps (facteur 5) ; de 215 ps à 112 ps (facteur 2) pour le P. Encore une fois l'hypothèse d'une espèce monomère est vérifiée par comparaison avec les données de DTE (1 ps et 55 ps). Clairement les processus photophysiques donnant naissance aux états triplet 3P et 3AP sont beaucoup plus rapides pour les formes monomères que pour les petits oligomères, et ce pour la même question de rigidité que pour le processus précédent. Evidemment ce résultat mériterait d'être approfondi.

Tableau 6. 3 : Temps caractéristiques déduits à partir de l'ajustement global des cinétiques obtenues pour A1, A2 et DTE dans le chloroforme et à température ambiante.

	Excitation de la FO			
	$\tau_1(ps)$	$\tau_2(ps)$	$\tau_3(ps)$	$\tau_4(ps)$
[DTE] = 10^{-3} M	$0,10 \pm 0,02$	$0,20 \pm 0,05$	$1,0 \pm 0,2$	55 ± 8
[A2] = $5 \cdot 10^{-4}$ M	$0,16 \pm 0,03$	$0,40 \pm 0,10$	12 ± 2	220 ± 30
A2 + DMSO	$0,11 \pm 0,06$	$0,15 \pm 0,01$	$2,5 \pm 0,6$	112 ± 9
[A1] = 10^{-3} M	$0,16 \pm 0,07$	$0,50 \pm 0,20$	17 ± 5	70 ± 30
[A1] = 10^{-4} M	$0,25 \pm 0,06$	$0,45 \pm 0,05$	3 ± 1	80 ± 20
[A1] = 10^{-5} M	$0,16 \pm 0,03$	$0,40 \pm 0,10$	$1,6 \pm 0,5$	90 ± 20

- **Photophysique des oligomères de A1 en FO.**

A la différence de la FF, la FO ne donne pas lieu à des assemblages supramoléculaires importants comme nous l'avons vu au chapitre 5. Au mieux, des oligomères de quelques dizaines de nanomètres peuvent être détectés. On peut supposer qu'une augmentation de la concentration influera sur la taille des oligomères. Ainsi, des mesures par spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde ont été réalisées après excitation à 320 nm dans le chloroforme pour les concentrations 10^{-5} , 10^{-4} et 10^{-3} M. Les spectres transitoires des deux concentrations extrêmes sont présentés sur la Figure 6. 12, tandis que les quatre temps caractéristiques sont reportés sur le Tableau 6. 3.

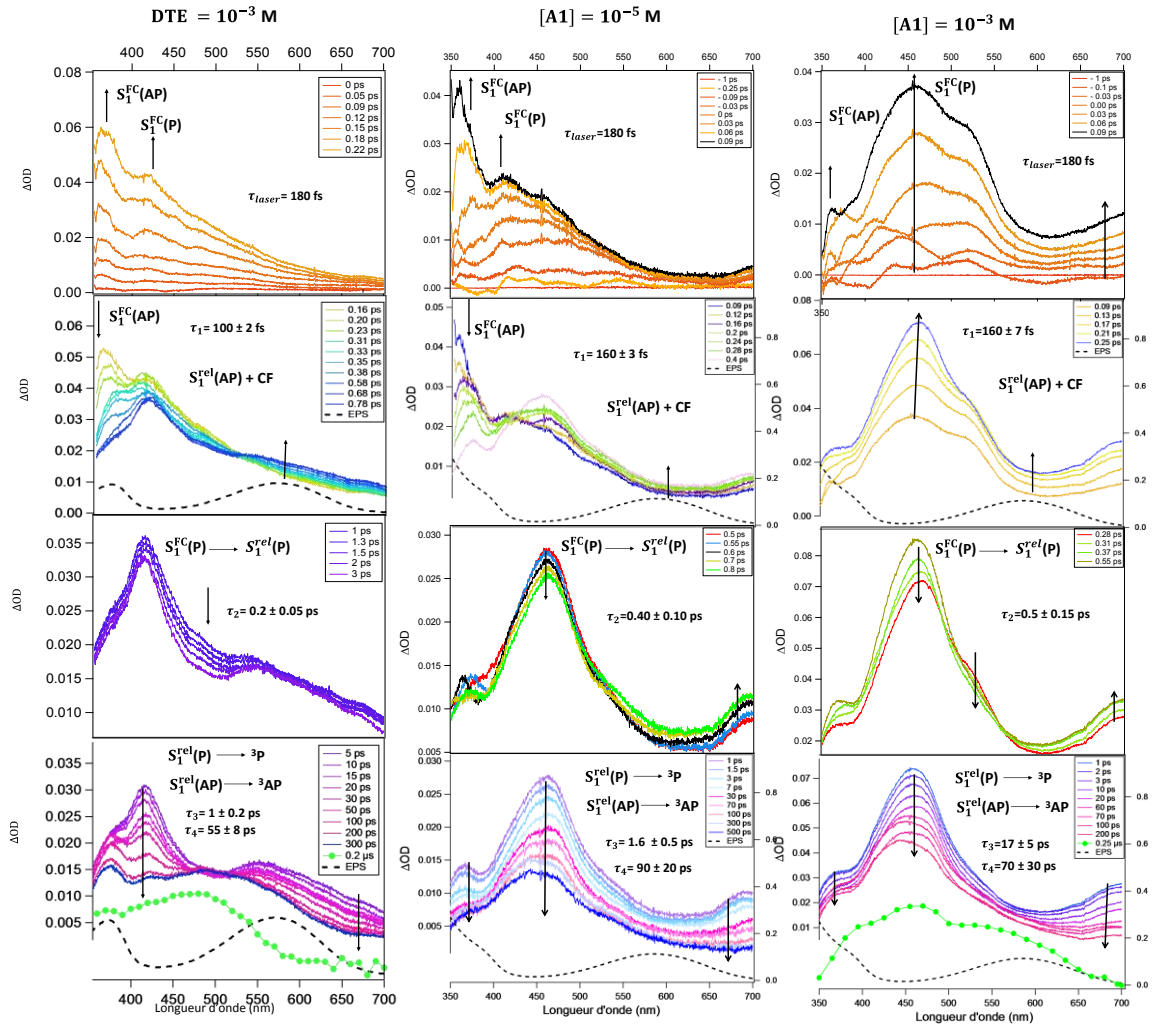


Figure 6. 12 : Spectres d'absorption transitoire de A1 (10^{-3} M et 10^{-5} M milieu et droite) et DTE (10^{-3} M gauche) pour différents temps après excitation femtoseconde à 320 nm dans le chloroforme et à température ambiante.

Pour faciliter l'analyse des résultats, nous affichons les données de la molécule de DTE et nous commentons le cas des basses concentrations 10^{-5} M. On observe dans la première fenêtre temporelle entre -1 et 0,09 ps la formation des deux bandes attendues, une à 380 nm et l'autre à 450 nm qui caractérisent les états excités S_1 des deux conformère AP et P de la forme ouverte $S_1^{FC}(AP)$ et $S_1^{FC}(P)$ respectivement. La deuxième fenêtre temporelle entre 0,08 et 0,4 ps, montre une décroissance de la bande à 380 nm tandis que la bande à 450 nm est pratiquement constante. En parallèle, il y a l'apparition rapide d'une nouvelle bande au voisinage de 600 nm attribuée à la FF. Ceci s'explique par le processus ultrarapide ($\tau_1 = 160$ fs) de desexcitation de l'état $S_1^{FC}(AP)$ via l'intersection conique qui conduit à la formation de la FF et au conformère AP ($S_1^{rel}(AP)$) relaxé. La troisième fenêtre temporelle, entre 0,5 et 2,5 ps, montre que la bande à 450 nm et la nouvelle bande qui apparait dans le visible à 550 nm décroissent ($\tau_2 = 0,40 \pm 0,10$ ps). Le processus mis en jeu dans cette gamme de temps est une relaxation de

l'état de Franck-Condon du conformère P vibrationnellement excité P^* vers l'état relaxé noté $S_1^{rel}(P)$. Finalement, la dernière fenêtre temporelle qui correspond à des retards pompe-sonde supérieurs à 7 ps, montre que l'ensemble des spectres dans le visible décroît avec un déclin bi-exponentiel, attribué par analogie avec DTE aux processus de CIS du conformère P ($S_1^{rel}(P) \rightarrow {}^3P$) et AP ($S_1^{rel}(AP) \rightarrow {}^3AP$) avec des temps caractéristiques $\tau_3 = 1,6$ ps et $\tau_4 = 90$ ps respectivement. Le spectre final à 500 ps est superposable au spectre obtenu en régime nanoseconde à 0,25 μ s. Il correspond à un mélange d'états triplet (P et AP) et de FF. Si temporellement nous avons trouvé quatre temps lors de l'ajustement numérique. On note certaines différences spectrales, notamment sur les deux premières fenêtres temporelles ; le rapport des bandes reliées à l'absorption d'état excité des deux conformères AP et P est totalement inversé, ceci est dû à la bande de blanchiment qui est très importante dans le cas des fortes concentrations (10^{-3} M).

Focus sur les petites oligomères de FO. Comme résumé dans le Tableau 6.3, la comparaison de A2 + DMSO et A1 à 10^{-5} M met en lumière des résultats intéressants en comparant le monomère d'une part et les plus petits oligomères de la FO d'autre part. Concernant la photocyclisation (τ_1), les différences observées (160 fs contre 110 fs) tombent dans les barres d'erreur, ce qui empêche de conclure pour l'instant. De même les temps de CIS de 1AP (τ_3) et 1AP (τ_4) semblent augmenter, mais la différence est trop proche de l'incertitude expérimentale. Par contre, la relaxation vibrationnelle de ${}^1AP(FC)$ (τ_2) varie de 400 fs à 150 fs, ce qui encore une fois peut s'expliquer par une différenciation entre monomères et dimères. Bien évidemment, il pourrait s'agir d'un effet de polarité de la sphère de solvation. Malheureusement, il nous a été impossible d'entreprendre une étude solvatochromique poussée.

Effet de concentration. La comparaison des temps caractéristiques aux trois concentrations est très instructive. Tout d'abord, le premier temps, attribué à la cyclisation est pratiquement constant et indépendant de la concentration. Nous n'arrivons toujours pas à dégager une tendance claire probablement parce que ce temps est proche de notre résolution temporelle. Par contre, pour le processus de CIS de $S_1^{rel}(AP)$, correspondant à τ_3 , une corrélation claire est établie avec l'augmentation de la concentration : on passe de 1,6 ps pour une concentration de 10^{-5} M à 17 ps pour une concentration de 10^{-3} M. Cette dernière observation peut être interprétée comme suit : plus on augmente la taille des oligomères AP-AP-AP-AP plus le processus de CIS devient long. Ceci pourrait être logique si on considère le CIS total de l'oligomère comme une succession de CIS de chacun des monomères. Nous proposons même d'évaluer la taille de l'oligomère à partir de l'évolution de la constante de vitesse. Soit $k(\text{oligo})$ la constante de vitesse du processus de CIS d'un oligomère constitué de N

monomères de constante de vitesse $k(\text{mono})$. Si on suppose qu'un oligomère à l'état triplet nécessite que chaque molécules soit excitée (ex : $S_1-S_1-S_1 \rightarrow T_1-T_1-T_1$), on peut écrire :

$$k_{CIS}(\text{oligo}) = k_{CIS}(\text{mono})_1 \times k_{CIS}(\text{mono})_2 \times k_{CIS}(\text{mono})_N \dots = k_{CIS}(\text{mono})^N$$

$$N = \frac{\ln k_{CIS}(\text{oligo})}{\ln k_{CIS}(\text{mono})}$$

Or, en supposant qu'à basse concentration, 10^{-5} M, on soit en présence de monomères tandis qu'à plus haute concentration, 10^{-3} M, on soit en présence de petits oligomères, il vient avec les valeurs du tableau 6. 5, $N = 6$. Les petites oligomères de FO seraient donc, en moyenne, des hexamères.

Concernant le conformère P, pour les temps caractéristiques τ_2 et τ_4 associés respectivement au processus de relaxation de $S_1^{FC}(P)$ et au CIS de $S_1^{rel}(P)$, aucune variation n'est détectable (dans les barres d'erreur) avec l'augmentation de la concentration. Ceci est attribuable à l'auto-stabilisation du dimère P-P (prouvée par calculs DFT), ce dernier étant incapable de se connecter avec d'autres dimères (les 4 UPy étant engagés).

III.2 Photoréversion des oligomères

Avec la même démarche que pour la photocyclisation, nos questionnements sont les suivants : **i)** concernant les petits objets (monomères, dimères) la photochimie de A1 et A2 est-elle la même que pour la molécule de DTE ? ou autrement dit, est-ce que le processus de photoréversion (largement commenté au chapitre 4) est perturbé par l'ajout des groupements UPy? ; **ii)** Est-ce que cette photochimie est sensible à l'auto-assemblage (AAAA) ou aux interactions avec l'élastomère B (ABABA) ? Cette dernière question sera adressée dans la partie suivante.

Comme largement discuté au chapitre 5, et à la différence de la FO, seule la FF est capable de s'auto-assembler à partir des dimères de FO pour créer des nanoparticules (observables en AFM) de plusieurs centaines de nanomètres. Nous avons pu suivre la cinétique d'auto-assemblage et remarquer de fortes différences entre A1 et A2. Notamment, si pour A1, la cinétique d'auto-assemblage est très rapide (de l'ordre de la dizaine de minutes), il a été possible d'observer des temps de latence de plus d'une heure pour la molécule A2 comme le montre la Figure 6. 13. Nous allons immédiatement tirer parti de ce dernier effet. Comme nous voulons obtenir le signal transitoire de la molécule hors auto-assemblage, et guidés par les résultats de DLS pour A2 à 10^{-4} M, nous avons mené une expérience d'absorption transitoire femtoseconde avec une excitation dans le visible (640 nm) en limitant le temps total d'acquisition à 50 minutes, temps inférieur au temps de latence qui est de 1 heure. Nous

complétons notre analyse avec une comparaison avec DTE (pas d'auto-assemblage possible). L'ensemble des résultats est présenté sur la Figure 6. 13. Précisons que nous ne présentons pas A1 dans cette partie car nous n'avons pas trouvé le moyen d'isoler ses oligomères (l'ajout de DMSO aurait entraîné une précipitation intempestive).

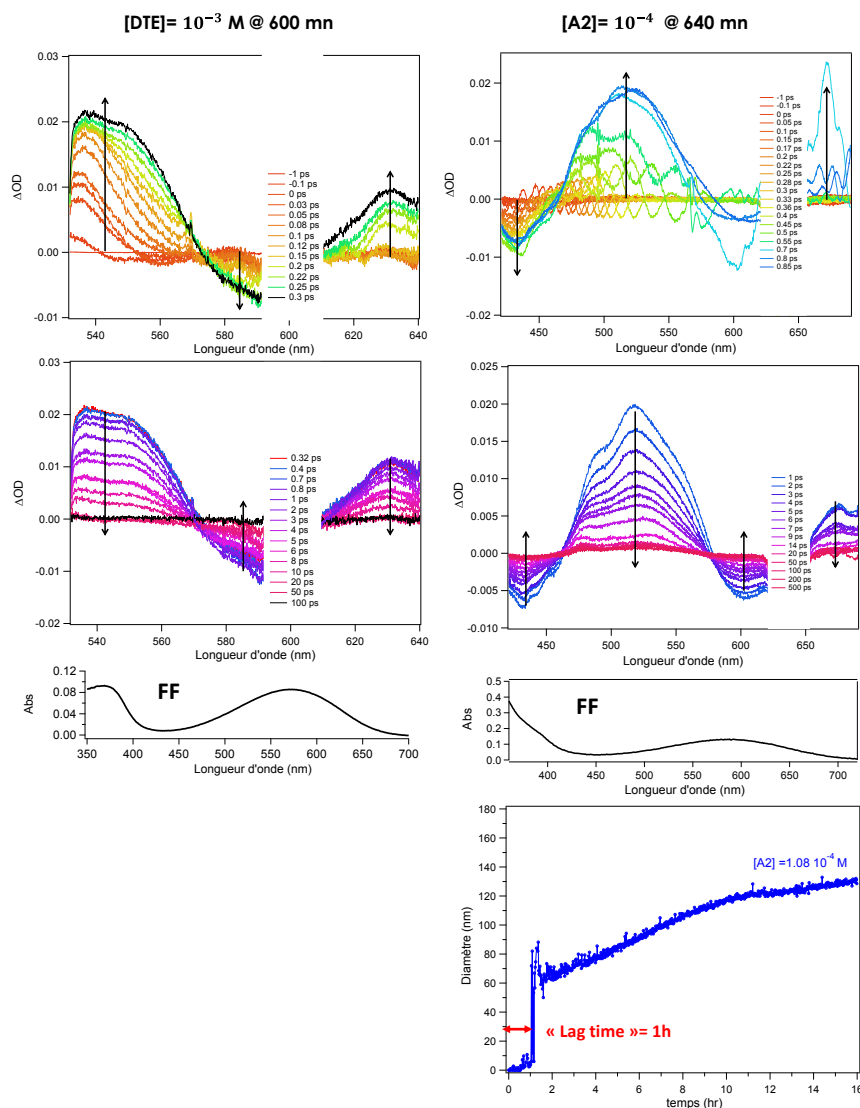


Figure 6. 13 : Spectres d'absorption transitoire de la FF de A2 et DTE pour différents temps après excitation femtoseconde à 640 nm (cas de A2) et à 600 nm (cas de DTE) dans le chloroforme à température ambiante.

Sur la Figure 6. 13, pour A2, seules deux fenêtres temporelles sont nécessaires pour décrire l'évolution spectro-cinétique observée tout comme dans le cas de DTE. Notons que la zone manquante autour de la longueur d'onde d'excitation est due à l'utilisation d'un filtre notch. L'analogie avec DTE étant très claire, l'analyse des résultats n'en sera que plus rapide. Dans la première fenêtre temporelle on observe pour A2 deux bandes d'absorption d'états excités (460-580 nm et 650-670 nm) et des bandes de dépopulation de la FF (420-460 nm et 580-620 nm). Remarquons que, pour A2, la montée du signal est fortement perturbée par un

phénomène d'oscillations qui dure environ 1 ps (glissement spectral vers le rouge sur cette durée)⁶. D'un point de vue cinétique, tout comme nous l'avons vu pour DTE au chapitre 4, la montée du signal nécessite de convoluer une exponentielle croissante à la gaussienne d'autocorrélation pompe-sonde (180 fs). Ce temps est attribué à la cinétique de relaxation de l'état Franck-Condon vers l'état S₁ relaxé.

Dans la seconde fenêtre temporelle, pour des retards pompe-sonde supérieurs à 1 ps, on observe le même déclin mono-exponentiel des bandes d'absorption des états excités et de repopulation de la FF avec un temps caractéristique de 4,7 ps contre 6 ps pour DTE. Ce dernier processus, commun aux deux molécules, peut être attribué à la désexcitation de l'état excité ¹FF vers son état fondamental d'une part et au processus de photoréversion d'autre part. La rapidité d'ouverture du cœur photochromique, ~5 ps, s'explique par le passage au travers d'une intersection conique pour donner la FO.

Il est donc important ici d'établir que la photochimie de A2 n'est absolument pas altérée par l'adjonction des groupements UPy. Il est même assez surprenant de retrouver les deux mêmes temps caractéristiques (dans nos barres d'erreurs). Ceci s'explique par la rigidité du cœur photochromique de la FF qui laisse les OM qui lui sont associées inaltérées vis-à-vis de la substitution des groupements UPy. Par anticipation, les calculs TD-DFT des dimères de FF (en cours à l'IRCP) devraient montrer une similitude parfaite avec les OM des monomères. De même, il est probable que les oligomères de A1 suivent la même tendance.

Tableau 6. 4 : Temps caractéristiques de la réaction de cycloréversion déduits à partir de l'ajustement global des cinétiques obtenus pour A1, A2 et DTE dans le chloroforme à température ambiante.

	Excitation de la FF	
	$\tau_1(ps)$	$\tau_2(ps)$
[DTE] = 10 ⁻³ M	0,20 ± 0,05	5,5 ± 0,5
[A2] = 1 10 ⁻⁴ M	0,15 ± 0,05	5,00 ± 0,01
[A2] = 2 10 ⁻⁴ M	0,14 ± 0,06	5,5 ± 0,6
[A1] = 1 10 ⁻⁴ M	0,10 ± 0,01	5,0 ± 0,5
[A1] = 10 ⁻³ M	0,14 ± 0,05	5,00 ± 0,01

⁶ Ce phénomène qui apparaît pour des concentrations d'échantillon faibles est attribuable au chloroforme, et est probablement dû, entre autres, à des phénomènes non-linéaires d'auto-modulation de phase.

IV Influence de l'auto-assemblage sur les propriétés photochimiques de A

L'auto-assemblage supramoléculaire de plusieurs dizaines de molécules n'est possible que pour la FF (FF-FF-FF), raison pour laquelle nous ne pouvons étudier que la photoréversion. Notons que le rendement de cycloréversion est très faible $\sim 0,001$ pour les deux molécules et qu'une irradiation continue avec la lampe UV @ 340 nm maintient la population de la FF constante durant toute l'expérience.

Sur la Figure 6. 15, nous montrons les mesures de DLS de A2 à $1,08 \cdot 10^{-4}$ M et $2,16 \cdot 10^{-4}$ M ainsi que celles de A1 à 10^{-4} M. Les mesures par spectroscopie transitoire pour ces 3 solutions sont montrées également sur la même figure (à droite), tandis que les temps caractéristiques attendus sont reportés dans le Tableau 6. 4.

Notre approche est assez simple. Pour la solution de A2 à $1,08 \cdot 10^{-4}$ M, nous avons tiré profit du phénomène de temps de latence pour étudier la molécule sous forme de petits oligomères et avons conclu que ce début d'assemblage n'influe en rien sur la photochimie de la FF. Nous passons maintenant en revue le cas de A2, $2 \cdot 10^{-4}$ M, où le temps de latence est très faible (15 minutes) et très rapidement un assemblage supramoléculaire croît pour aller jusqu'à 70 nm de diamètre pour un temps de 50 minutes, temps d'acquisition des spectres transitoires. Encore une fois, aucun effet notable n'a pu être détecté sur les temps de 140 fs et 5.2 ps, similaires au premier cas ($1,08 \cdot 10^{-4}$ M ; 150 fs et 4.7 ps). Pareillement, pour A1, un résultat identique semble se dégager car à la fin de l'acquisition, (aucun temps de latence) des assemblages de 150 nm doivent être présents dans la cuve à circulation, mais pour autant, aucune signature spectro-cinétique n'est détectable. L'absence d'effet pour A1 et A2, même minime est assez inattendue par rapport à l'effet clair obtenu pour le CIS de la FO.

Nous proposons deux d'explications possibles. La première serait que cette signature existe mais que nous ne la voyons pas. Le signal transitoire des monomères dans la nano-sphère resterait inférieur à celui des oligomères non assemblés. Une autre possibilité serait un phénomène d'écrantage des molécules externes sur l'absorbance des molécules à l'intérieur de la nano-sphère. Le nombre de photons absorbés/molécule lors des expériences pour A1 ($\lambda_{exc} = 640$ nm ; $E_{pompe} = 5,1 \mu J$; $A_{640\text{ nm}}^{FF} = 0,058$ et avec un spot laser compris entre 300 et 500 μm de diamètre) est de 5 à 15 molécules pour des nano-sphères comprenant ~ 60 monomères, soit une concentration de ces espèces divisées par 4. A l'avenir, il nous faudrait travailler à une énergie de 15 μJ pour s'assurer que l'ensemble des molécules dans la nano-sphère soient excitées.

Une autre explication serait de considérer ce résultat comme valide. En effet, à la différence de la CIS de la FO, le processus de photoouverture de la FF dépend beaucoup moins de la vibration moléculaire (notamment des modes basses fréquences). Le facteur clef pour ce processus est la position de l'état S_1^{rel} vis-à-vis de l'intersection conique. Il serait alors possible de penser que les cœurs photochromiques soient suffisamment éloignés les uns des autres pour ne pas se perturber entre eux.

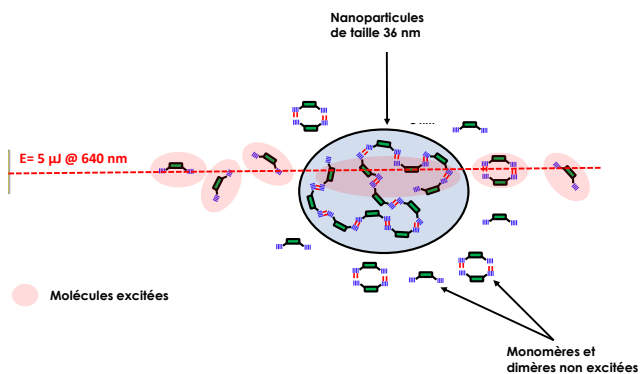


Figure 6. 14 : Illustration des molécules excitées ou non pas le laser

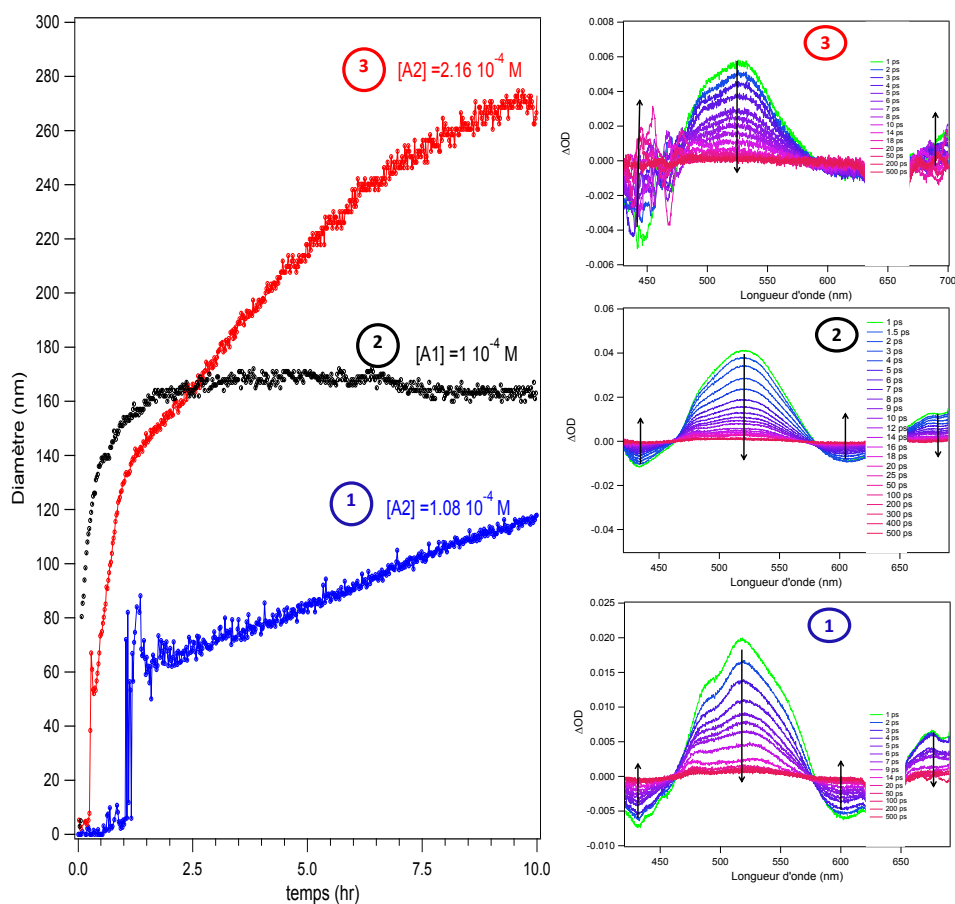


Figure 6. 15 : Courbes DLS (gauche) et spectres d'absorption transitoire de A1 et A2 à différents temps dans le chloroforme 1) $[A_2] = 1,08 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, 2) $[A_2] = 2,16 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, 1) $[A_1] = 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.

En résumé, grâce aux études par spectroscopie d'absorption nanoseconde et femtoseconde, nous avons réussi à identifier les différents processus photophysiques et photochimiques des espèces suivantes :

FO

- monomères A2 (ajout de DMSO), AP et P
- dimère P-P de A1 et A2
- oligomère AP de A1 et A2

FF

- oligomères de A2
- Grand assemblages de A1 et A2

Les Figures 6. 16 et 6. 17 résument les différents processus de photocommutation et les temps caractéristiques mis en évidence pour A1 et A2.

Mécanisme de photocyclisation

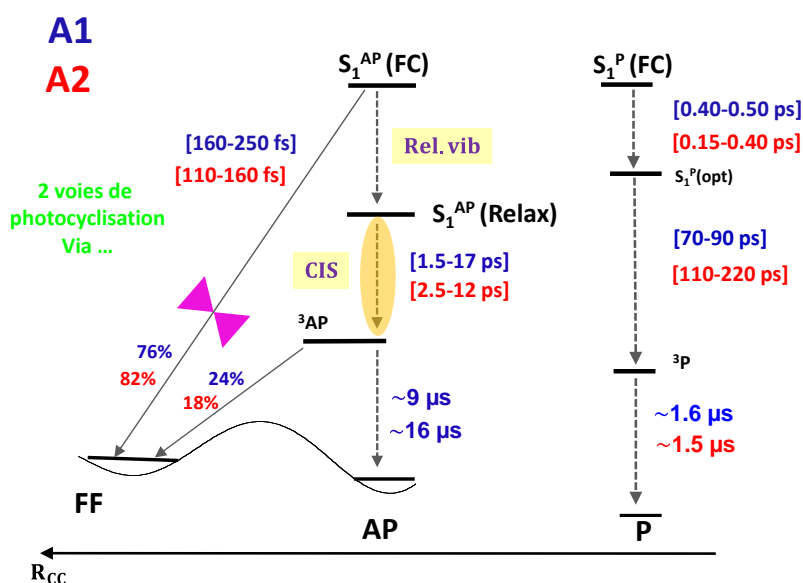


Figure 6. 16 : Différents processus photophysiques et photochimiques mis en évidence pour A1 (en bleu) et A2 (en rouge).

Mécanisme de photoréversion

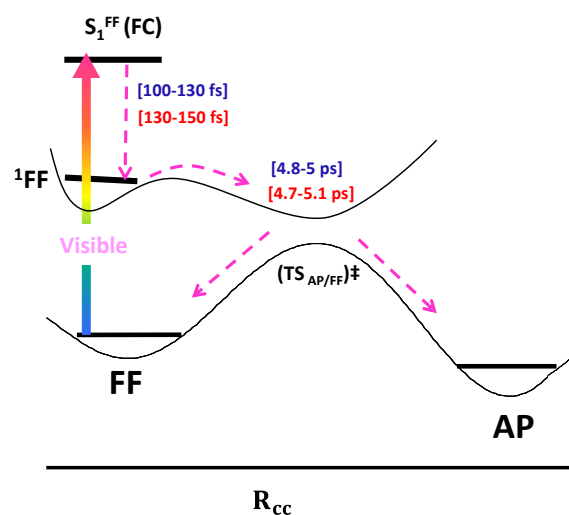


Figure 6. 17 : Mécanisme général de photoréversion pour les molécules A1 et A2.

Pour les molécules A1 et A2, nous venons d'étudier la photochimie : **i)** du conformère P sous la forme de monomères et de dimères; **ii)** du conformère AP sous la forme de monomères et petits oligomères (moins de 10 nanomètres) et enfin du conformère FF sous la forme d'oligomères préassemblés. Pour l'instant, par rapport à notre molécule de référence DTE, l'adjonction des groupements UPy n'altère nullement le mécanisme général établi, dans le sens où, les mêmes états intermédiaires sont retrouvés, Cependant, nous observons des modifications des processus de CIS des conformères P et AP. alors que les temps caractéristiques des mécanismes de photocyclisation et de photoréversion sont peu modifiés.

V Influence de l'ajout de l'élastomère (A-B-A-B-A-B)

Nous avons étudié jusqu'à présent la photoréactivité des deux molécules A1 et A2 en solution dans le chloroforme, en dégagant les tendances d'évolution des temps caractéristiques vis-à-vis de l'assemblage progressif de la matière : monomères, dimères, petits oligomères jusqu'aux grands assemblages de plusieurs dizaines voire centaines de molécules. Si la photoréversion semble étonnamment insensible à l'environnement extérieur, la photocyclisation se distingue notamment par : **i)** un conformère AP avec une CIS sensible aux assemblages tandis que nous restons indécis sur une éventuelle influence des assemblages sur la photocyclisation ; **ii)** un dimère P₂ auto-stabilisé totalement insensible aux assemblages via les liaisons hydrogènes quadruples.

Nous nous intéressons maintenant à l'évolution de la photochimie de ces molécules pour des ajouts d'élastomère B, ingrédient essentiel pour l'obtention des films photo-activables présentés au chapitre 1. Plus précisément, nous cherchons à comprendre si et comment les réactions de photocyclisation et de photoréversion ou les autres processus en compétition peuvent être perturbés en milieu élastomère (toujours en solution). Nous analysons l'influence de l'ajout d'élastomère B sur la photophysique de A1. La première étape concerne le rendement quantique de cyclisation de A1 pour différents rapports molaires (A : B).

V.1 Photocyclisation

V.1.1 Rendement quantique de cyclisation $\phi_{\text{cycl}}^{(A1-B)}$

La méthode d'obtention du rendement quantique de cyclisation a été expliquée précédemment (chapitre 2). Le rendement quantique ainsi que le pourcentage de conformères AP déterminé par RMN sont récapitulés dans le Tableau 6. 5 et sur la Figure 6. 18. Les valeurs de $\phi_{\text{cycl}}^{A1-B}$ ont été obtenues dans le chloroforme pour différents rapports molaires (A₁ : B).

Tableau 6.5 : Rendement quantique de cyclisation et pourcentage du conformère AP mesuré par RMN pour chaque rapport molaire (A₁ : B) dans le chloroforme et à température ambiante.

Rapport molaire (A1 : B)	$\phi_{\text{cycl}}^{(A1-B)}$	% d'AP mesuré par RMN
(1 : 0)	0,21	17
(1 : 0,083)	0,28	...
(1 : 0,250)	0,32	...
(1 : 0,5)	0,38	43
(1 : 1)	0,46	45
(1 : 2)	0,51	47
(1 : 5)	0,57	50
(1 : 10)	0,68	52

On remarque que le pourcentage de conformères AP de A1 dans le chloroforme sans ajout de B est faible (17 %), tout comme le rendement quantique (0,21). On observe que le pourcentage d'AP augmente avec l'ajout de l'élastomère B. En effet, on passe de 17 % pour un rapport molaire (1A : 0B) à 52 % pour un rapport (1A : 10B). En ce qui concerne le rendement quantique, la valeur devient 3 fois plus grande pour un rapport (1A : 10B) : on passe de 0,21 pour un rapport (1A : 0B) à 0,68 pour un rapport (1A : 10B). Or, comme le montre la Figure 6. 18 et le Tableau 6. 5 cette augmentation est parallèle à l'augmentation du pourcentage d'AP en solution. L'explication semble évidente : l'élastomère B vient casser la stabilisation du conformère P₂, d'où le déplacement d'équilibre en faveur d'AP. Notons que ce résultat est favorable pour les applications des films opto-stimulables : la quantité exagérément grande du conformère non-réactif est fortement réduite lors de l'étape d'élaboration du film (ajout de B en excès).

Une interprétation trop hâtive de ce résultat aurait plaidé pour une influence de B sur la photochimie de A1 alors que pour l'heure, seule la quantité d'AP est augmentée. Notons que nous n'avons pas traité le cas de A2 (faute de temps), mais il est raisonnable de penser que les mêmes effets auraient lieu. Il est maintenant intéressant d'étudier l'influence du milieu élastomère sur la réaction de photocyclisation et sur les différents processus compétitifs de désexcitation de l'état S₁ à l'aide de la spectroscopie transitoire.

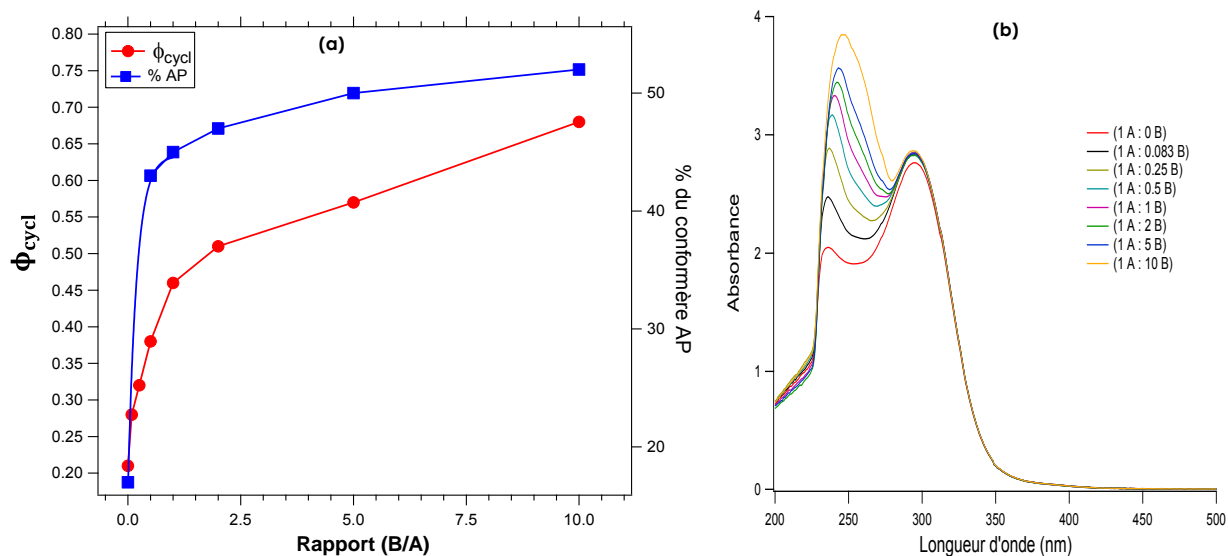


Figure 6. 18 : (a) évolution du rendement quantique de cyclisation (rouge et échelle gauche) et du pourcentage de conformères AP (bleu et échelle droite) de A1 en fonction de l'ajout de B. (b) Spectres d'absorption UV-Vis stationnaire pour différents rapports (A1 : B).

V.1.2 Processus ultra-rapide (spectroscopie transitoire)

Les spectres d'absorption transitoire femtoseconde de A1 seul et A1 pour différents rapports molaires $X = [B]/[A]$ couvrant la gamme $1A_1 : 0B$ à $1A_1 : 40B$ ($0 < X < 40$) ont été obtenus dans le chloroforme, pour une excitation laser à 320 nm. La concentration est choisie égale à $5 \cdot 10^{-4}$ M pour éviter la précipitation intempestive à fortes concentrations. La Figure 6. 19 montre les résultats obtenus pour trois rapports.

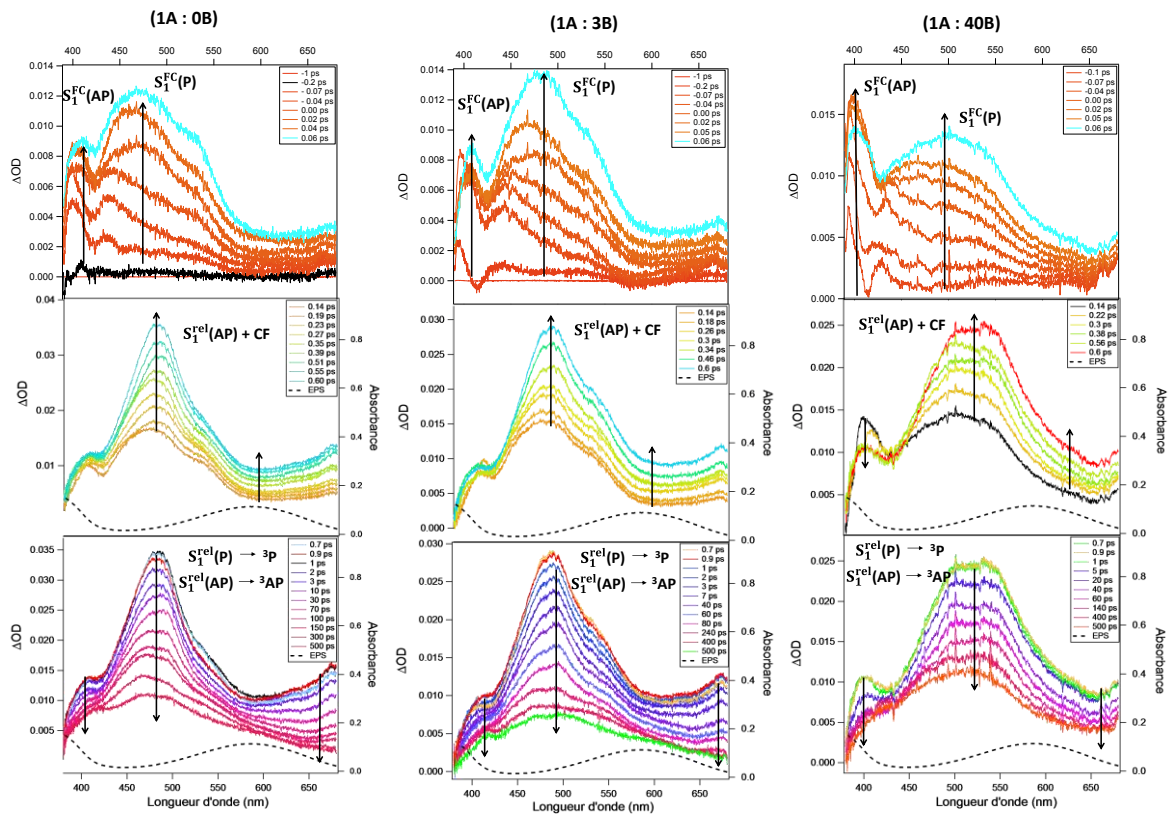


Figure 6. 19 : Spectres d'absorption transitoire à différents temps pour différents rapports molaires A1 : B dans le chloroforme après excitation femtoseconde à 320 nm et à température ambiante. Concentration en A1 : $5 \cdot 10^{-4}$ M.

Contrairement aux expériences précédentes, en ajoutant l'élastomère B, nous n'observerons plus (ou très difficilement), pour cette série de mesures, l'évolution spectrale qui décrit le processus de relaxation vibrationnelle du conformère P*, en accord avec la diminution du pourcentage de conformères P (disparition de P₂). C'est la raison pour laquelle nous nous limitons à une présentation selon trois fenêtres temporelles avec des temps caractéristiques τ_1 , τ_3 , τ_4 comme on peut le voir dans le Tableau 6. 6.

Sur la Figure 6. 19, trois étapes se distinguent dans l'évolution spectro-cinétique. Premièrement, pour des retards pompe-sonde situés entre -1 et 0,06 ps, on remarque qu'il y a une montée du signal avec la formation des deux bandes attendues. L'une présente un maximum à 370 nm et la deuxième présente un maximum aux alentours de 450 nm. Comme

nous l'avons signalé précédemment, ces deux bandes caractérisent respectivement l'absorption $S_1^{FC}(AP)$ des conformères AP et P dans la zone de Franck-Condon ($S_1^{FC}(AP)$ et $S_1^{FC}(P)$). On remarque aussi que l'absorption de la bande du conformère AP augmente avec l'ajout de B, tandis que l'absorption de la bande du conformère P diminue. Nous mettons cet effet en évidence sur la Figure 6. 20. Il est clair que l'effet de la disparition du dimère P_2 , déjà rencontré dans le cas d'ajouts de DMSO, est retrouvé une nouvelle fois ici.

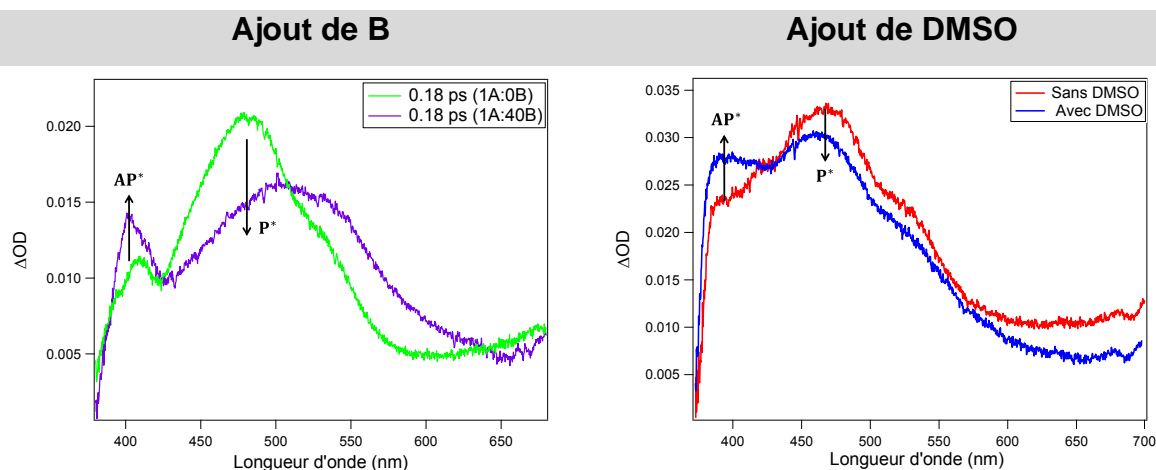


Figure 6. 20 : Comparaison des signaux transitoires en fonction de l'ajout de B (gauche) pour un retard pompe-sonde de 0,18 ps et après ajout de DMSO (droite) pour un retard pompe-sonde à 0,1ps.

D'ailleurs, sur la deuxième fenêtre temporelle de la Figure 6. 19 relative à la photocyclisation pour le cas $X = 40$, il y a même un point isosbestique qui apparaît, devenu repérable par la forte diminution de la bande transitoire reliée au conformère P. Sans surprise, la troisième fenêtre temporelle correspond au deux CIS des conformères AP et P. Logiquement le poids statistique des deux exponentielles varie selon l'ajout de B comme le montre le Tableau 6. 6.

Tableau 6. 6 : Temps caractéristiques pour différents rapports molaires (A1 : B) mesurés dans le chloroforme et à température ambiante.

Rapport (A1 : B)	$\tau_1(ps)$	$\tau_2(ps)$	$\tau_3(ps)$	$\tau_4(ps)$
1A1 :0B	$0,13 \pm 0,01$	$0,18 \pm 0,05$	12 ± 2	180 ± 50
1A1 :0B	$0,25 \pm 0,01$...	12 ± 2	190 ± 50
1A1 :1B	$0,30 \pm 0,03$...	$1,5 \pm 0,5$	105 ± 10
1A1 :2B	$0,30 \pm 0,02$...	$2,5 \pm 0,5$	100 ± 10
1A1 :3B	$0,45 \pm 0,02$...	$0,7 \pm 0,3$	100 ± 10
1A1 :5B	$0,27 \pm 0,03$...	$1,5 \pm 0,5$	155 ± 20
1A1 :10B	$0,30 \pm 0,02$...	$2,0 \pm 0,5$	135 ± 20
1A1 :30B	$0,28 \pm 0,01$...	6 ± 1	190 ± 30
1A1 :40B	$0,25 \pm 0,02$...	12 ± 2	210 ± 50

Comme déjà signalé, l'étude cinétique à l'aide de l'ajustement global à trois temps nous a permis de mesurer des temps caractéristiques attribués respectivement à la photocyclisation

(τ_1) et aux CIS des formes AP (τ_3) et P (τ_4). Ces temps sont présentés dans le Tableau 6. 6 pour tous les rapports molaires X étudiés. Dans le cas de A1 pur, nous avons également rapporté dans le Tableau 6. 6, l'ajustement réalisé à l'aide d'une fonction à 4 exponentielles.

Un résultat majeur de ce manuscrit se distingue en première analyse de ces courbes puisque l'ensemble des trois temps caractéristiques évolue, en passant par un optimum, en fonction de l'ajout de B. Par ailleurs, on peut également remarquer que pour les trois temps caractéristiques, les valeurs obtenues pour A1 sans ajout de B ($X = 0$) sont pratiquement identiques à celles trouvées avec l'ajout d'un excès de B ($X = 40$). En effet, la valeur de τ_1 , passe par un maximum de l'ordre de 450 fs pour un rapport molaire (1A : 3B) tandis qu'au contraire, τ_3 et τ_4 , possèdent un minimum pour ce même rapport molaire, à savoir 0.7 ps et 95 ps respectivement. La variation des temps caractéristiques est de 3 pour le processus de photocyclisation ; de 16 pour le CIS de l'AP qui avait déjà montré beaucoup de sensibilité lors de l'auto-assemblage et de 2 pour le CIS du conformère P qui est probablement sous sa forme monomère (voir plus haut). Quels sont les deux processus responsables de la variation de ces 3 courbes avant et après l'optimum ? Pourquoi obtenons-nous un optimum pour le rapport (1 : 3) ?

Cas $X < 3$ Pour les premiers ajouts de B, on casse les liaisons hydrogène quadruples existantes entre les petits oligomères de FO (la disparition du dimère P_2 en étant une conséquence), pour établir un réseau de liaison hydrogène A-B-A-B... même si aucun support théorique n'est encore disponible (calculs en cours), on peut supposer qu'une séquence B-A-B aura tendance à éloigner les UPy en direction opposée, augmentant la distance Carbone-Carbone et par la même, le temps τ_1 . Concernant les CIS, il est probable que les mouvements vibrationnels/torsionnels de la molécule seront amplifiés dans les séquences B-A-B, ainsi on favorisera la formation des états triplet (pour AP majoritaire ; P minoritaire) via de forts couplages vibroniques.

Cas $X > 3$. Après l'optimum, en ajoutant toujours plus de B, nous avons observé des comportements inversés pour les processus de photocyclisation (diminution de τ_1) et les CIS (τ_3 , τ_4 augmentent). Or, l'ajout excessif de B rend la solution de plus en plus visqueuse ce qui se voit très nettement à l'œil nu (malheureusement les mesures de viscosité n'ont pas été faites). Une dynamique de photocyclisation accélérée par une augmentation de viscosité peut se comprendre en considérant une sphère de solvation plus figée avec une action directe sur la distance carbone-carbone. Pareillement, cette viscosité de la solution va ralentir les frictions de type « soluté-solvant » et donc diminuer la constante de vitesse du processus selon des « loi de puissance » du type $k \propto 1/(\eta)^\alpha$. [121]

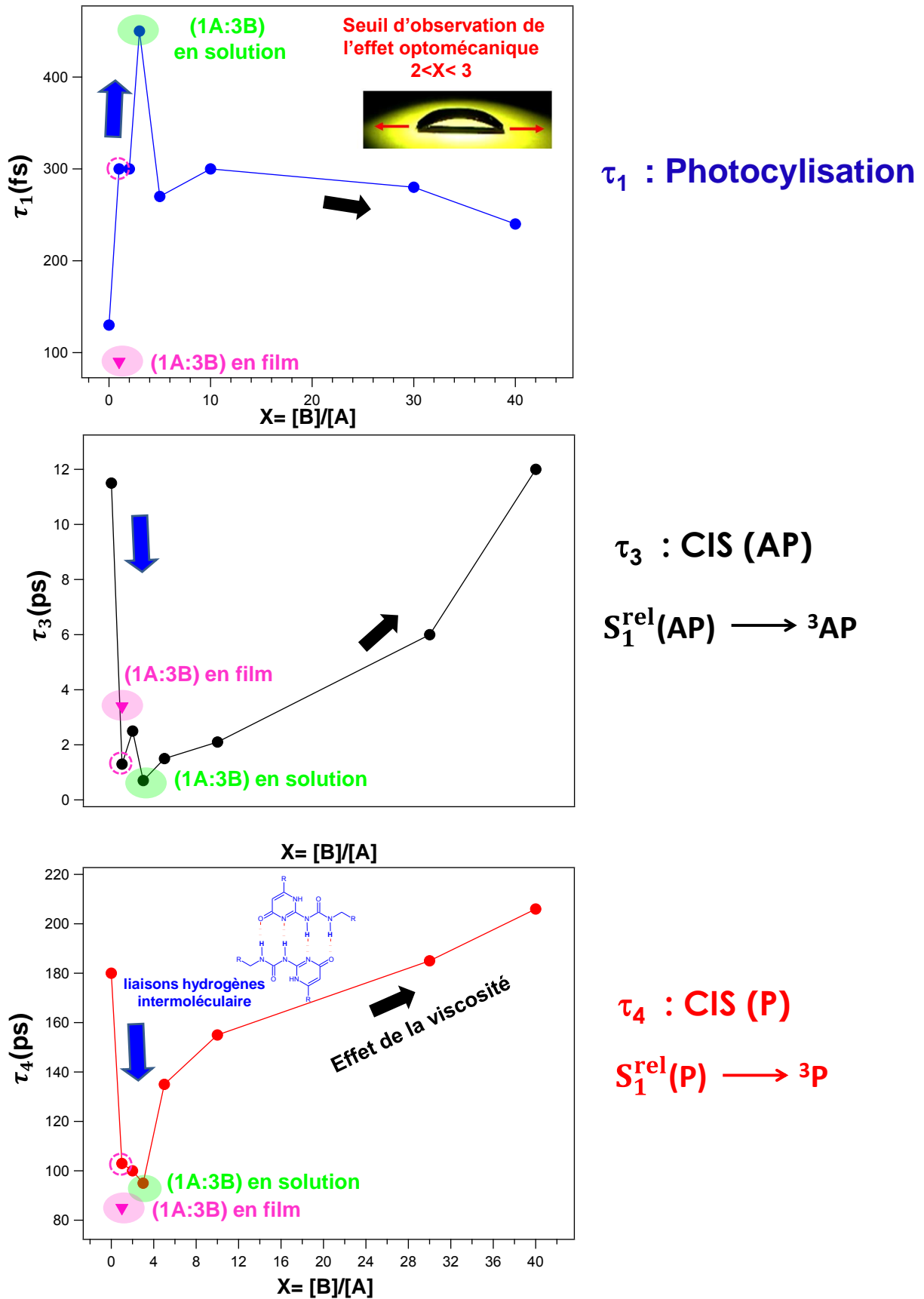
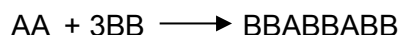


Figure 6. 21 : Présentation de l'évolution des trois temps caractéristiques τ_1, τ_3 et τ_4 pour A1 en fonction de l'ajout de B. La figure indique également en rose les temps obtenus en film (voir suite de ce chapitre).

Optimum X = 3. Pourquoi ? A première vue, en regardant la structure des molécules A et B fonctionnalisées pareillement par des UPy, un optimum correspondant à la stœchiométrie 1A : 2B aurait été la valeur attendue. Une stœchiométrie 1A : 3B impliquerait un assemblage type BABB ou en considérant initialement un dimère AA, une séquence finale BBABBABB. Cet assemblage de base peut s'expliquer facilement en faisant intervenir un dimère B₂ selon la réaction :



Les espèces dimères AA et BB sont probablement majoritaires à cause de la forte constante d'association reliée aux UPy ($K_{\text{dim}}=4,5 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}$). **[107]** Ce résultat majeur permet de réinterpréter les courbes de la Figure 6.21 comme une compétition de la photochimie /photophysique entre le dimère et les autres petits oligomères ($X < 3$) et le monomère lié à l'élastomère B ($X > 3$). Si A₁ avait été soluble dans le DMSO, on aurait pu comparer directement ce cas avec celui de X = 3.

Quoiqu'il en soit, nous avons une information structurale assez importante qu'il est bien sûr important de corrélérer avec les études en films. Par anticipation, on peut déjà se questionner sur la similitude entre cet optimum (1A : 3B) concernant l'influence des processus photochimiques et le seuil empirique (1A : 5B) pour l'obtention de l'effet optomécanique présenté au chapitre 1. Nous reviendrons sur ce point après avoir étudié le cas du film élastomère.

V.2 Photoréversion

Nous venons de voir que la réaction de photocyclisation peut être perturbée en milieu élastomère. Il est également intéressant de connaître l'effet du milieu élastomère sur la réaction de photoréversion.

Les spectres d'absorption transitoire femtoseconde (excitation à 640 nm) de la FF de A1 (concentration de 10^{-4} M dans le chloroforme) et pour des rapports molaires qui vont de (1A : 0B) à (1A : 10B) ont été enregistrés. Ces spectres sont tous très similaires et les cas $X = 0$ et $X = 10$ sont présentés sur la Figure 6. 22. Comme précédemment, on distingue deux étapes dans l'évolution spectro-cinétique qui a été analysée par un ajustement global bi-exponentiel. Les temps caractéristiques sont indiqués dans le Tableau 6. 7. Par rapport au chapitre 4 (excitation à 600 nm ; 10^{-3} M), on présente une fenêtre spectrale plus large laissant apparaître les deux bandes de blanchiment associées à la FF. La première fenêtre cinétique correspond au processus $S_1^{FC}(FF) \rightarrow (S_1^{Rel}(FF))$ (temps τ_1) et la deuxième fenêtre correspond au double processus de conversion interne $S_1^{el}(FF) \rightarrow (S_0(FF))$ et photoouverture du cycle (temps τ_2).

Nous nous intéressons à l'évolution de τ_1 et τ_2 en fonction de l'ajout de B. Or, comme on peut le voir sur la Figure 6. 23, aucune influence notable n'est remarquée sur les temps caractéristiques, pas même un effet de viscosité. Ce résultat assez inattendu, vis-à-vis des résultats obtenus pour FO, corrobore totalement la même absence d'effet dans le cas de l'auto-assemblage AAAA. Il convient donc de conclure que les mécanismes liés à la photoouverture du cycle, (dont les OM sont centrées sur le cœur photochromique), ne sont pas perturbés par les liaisons hydrogène quadruples qu'elles soient de type A-A ou A-B.

Tableau 6. 7 : Temps caractéristiques obtenus pour la réaction de cycloréversion par un ajustement global pour différents rapports molaires (A1 : B) à température ambiante, dans le chloroforme. Concentration en A1 : 10^{-4} M.

Rapport (A1 : B)	τ_1 (ps)	τ_2 (ps)
(A1 : 0B)	$0,10 \pm 0,02$	$5,0 \pm 0,1$
(A1 : 1 B)	$0,10 \pm 0,01$	$5,5 \pm 0,2$
(A1 : 2 B)	$0,15 \pm 0,02$	$5,1 \pm 0,3$
(A1 : 3 B)	$0,15 \pm 0,03$	$5,0 \pm 0,3$
(A1 : 5 B)	$0,15 \pm 0,03$	$5,0 \pm 0,5$
(A1 : 10 B)	$0,10 \pm 0,03$	$5,0 \pm 0,1$

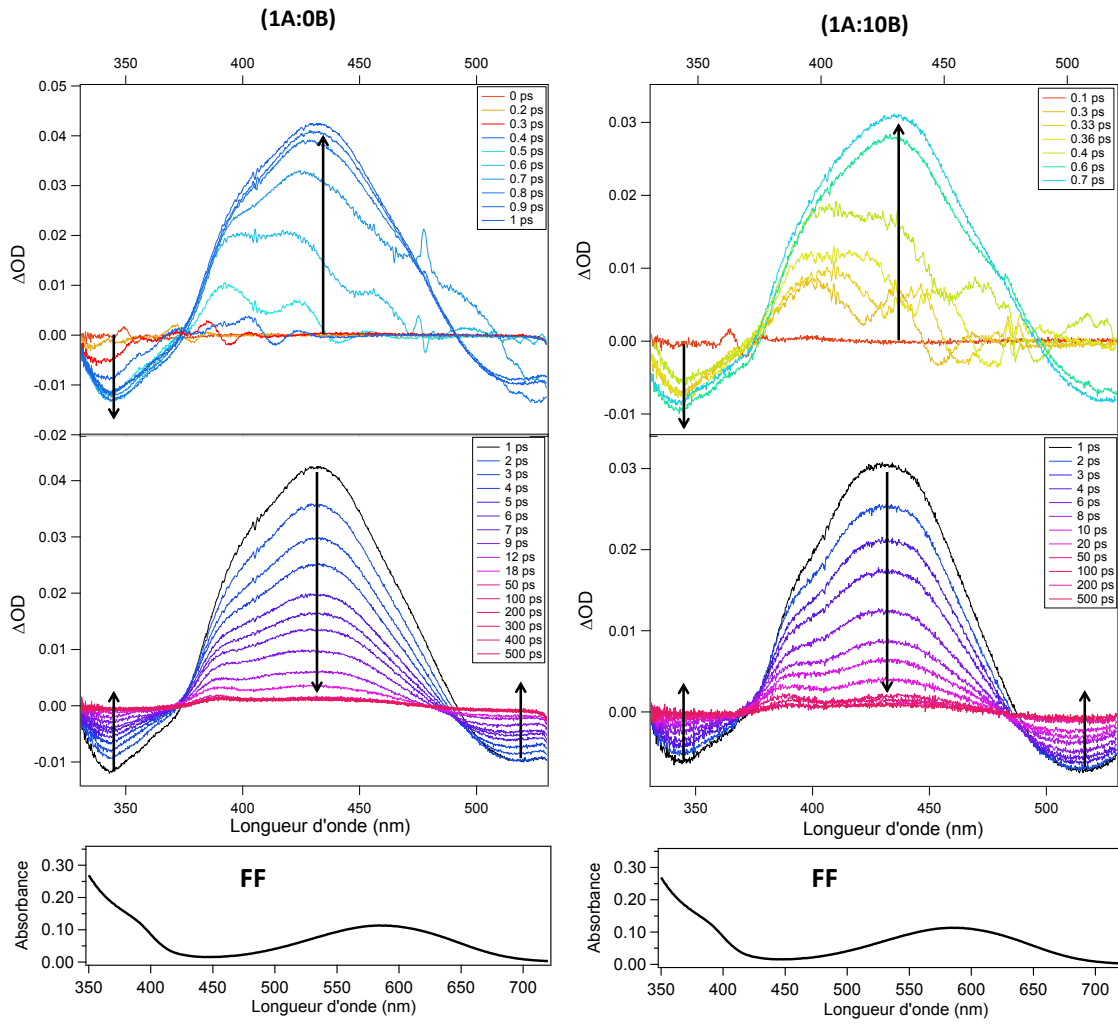


Figure 6.22 : Spectres d'absorption transitoire de A1 sans élastomère B (gauche) et A1 avec ajout d'élastomère (1A : 10B) à différents temps dans le chloroforme (10^{-4} M) après excitation laser à 640 nm.

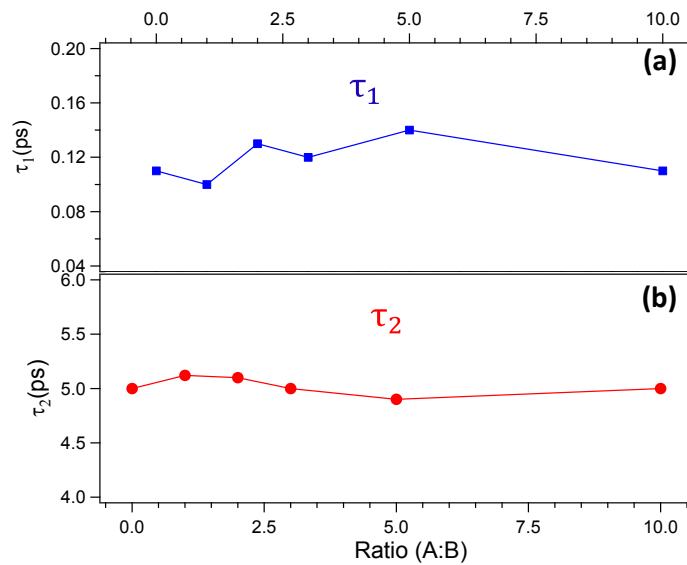


Figure 6.23 : Variation des temps τ_1 (a) et τ_2 (b) pour différents rapports molaires (A : B) dans le cas de la réaction de cycloréversion.

VI Etude de la photocommutation de A1 en film

Après avoir étudié la photoréactivité des molécules A1 et A2 en solution, en assemblages supramoléculaires de taille croissante (depuis les petits oligomères de FO jusqu'à la nano-sphère de FF) et les mélanges A : B, nous entreprenons maintenant l'étude photophysique/photochimique de la molécule A1 en film élastomère présentant (ou non) des effets optomécaniques. Précisons que nous n'avons pas de données pour A2 en film car nous avons eu beaucoup de difficultés pour obtenir des films élastomères avec une qualité optique suffisante pour les études par spectroscopie. Le protocole de préparation des films est bien expliqué dans le deuxième chapitre.

VI.1 Photochromisme de A1 en film élastomère

Il est essentiel de vérifier si le photochromisme de A1 est conservé lors de l'élaboration du film mince. La Figure 6. 24 montre les spectres d'absorption stationnaire d'un film élastomère de rapport massique (1A : 3B) qui correspond au rapport molaire (1A : 1B). Pour un film incolore, on remarque sur le spectre de départ une bande d'absorption aux alentours de 310 nm. Cette bande est similaire à celle observée en solution et caractérise l'absorption de la forme ouverte du film. Lorsque le film est exposé à la lumière UV, le film change de couleur et devient de plus en plus bleu. On remarque que la bande de la FO diminue tandis que deux nouvelles bandes croissent avec le temps d'irradiation UV et présentent deux maxima d'absorption à 600 nm et aux alentours de 380 nm. Par analogie avec les études en solution, ces deux dernières bandes sont attribuées à l'absorption de la forme fermée. Le retour à la forme FO se fait selon le processus de photoréversion, en éclairant le film bleu avec de la lumière visible. Précisons que le caractère bistable de A1 est totalement préservé dans le film élastomère.

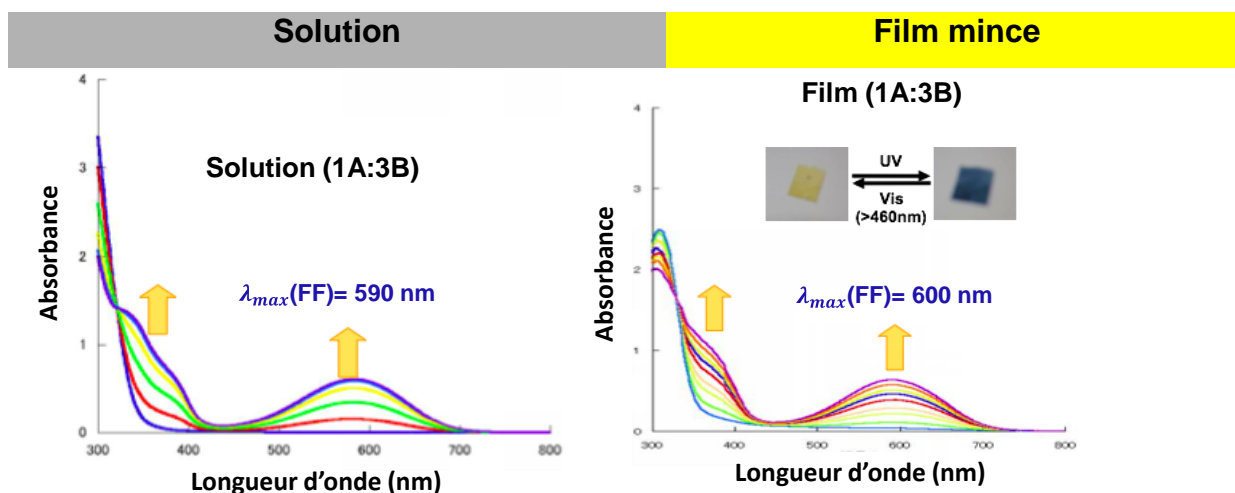


Figure 6. 24 : Spectres d'absorption UV-Vis stationnaire en solution (gauche) et du film élastomère (droite).

Remarquons que, les maxima d'absorption des deux formes FO et FF sont presque identiques en solution et en film élastomère. A la différence des polymères classiques, les assemblages supramoléculaires réversibles sont connus pour conserver leurs propriétés entre solution et film.[11] Evidemment, il est intéressant d'étudier les deux systèmes avec la spectroscopie transitoire.

VI.2 Photocyclisation de A1 en film élastomère

Les spectres d'absorption transitoire femtoseconde sont obtenus pour une excitation laser à 320 nm pour un film élastomère présentés sur la Figure 6. 25 (droite) mais initialement irradié dans le visible pour qu'il soit incolore. Le film en question est détaillé au chapitre 2 à la page 21. Pendant toute l'acquisition le film est fixé sur un bras motorisé qui le déplace dans le faisceau pour ne pas l'abîmer (pour éviter que le laser tape deux fois sur la même zone). Durant les expériences, une lampe émettant dans le visible éclaire le film en continu pour le maintenir sous sa forme incolore (FO). Les spectres présentés sur la Figure 6. 25 sont séparés en deux fenêtres temporelles. Pour faciliter la comparaison, nous affichons également le signal du même système en solution.

Les résultats de spectroscopie transitoire obtenus sur les films sont proches de ceux obtenus en solution. Ainsi, deux étapes se distinguent dans l'évolution spectro-cinétique. Pour des retards pompe-sonde compris entre -1 et 0,27 ps, on observe la formation de deux bandes, une qui présente un maximum d'absorption à 480 nm et l'autre vers 700 nm. Pour des retards pompe-sonde supérieurs à 0,3 ps, on observe une décroissance de la bande à 480 nm ainsi que de la bande à 700 nm. Pour un retard pompe-sonde de 500 ps, le spectre final est très large et s'étend entre 420 et 600 nm. Ce spectre est toujours présent à 500 ps, ce qui signifie que les processus ne sont pas encore terminés à ce temps.

A l'aide d'un ajustement global (voir Figure 6. 26), nous avons déterminé trois temps caractéristiques d'évolution du spectre de la FO. Dans la première fenêtre temporelle, on observe une croissance très rapide ($\tau_1 = 90$ fs). Par analogie avec les études antérieures, ce temps est attribué à la réaction de photocyclisation de A1 en film. Dans la deuxième fenêtre cinétique, nous obtenons une décroissance avec deux temps totalement différents (τ_2 et τ_3). Toujours par analogie avec les études antérieures, le temps court est attribué au processus de CIS du conformère AP, tandis que le deuxième, plus long, est relié au processus CIS du conformère P.

Photocyclisation Rapport massique (1A : 3B)

EN SOLUTION
EN FILM

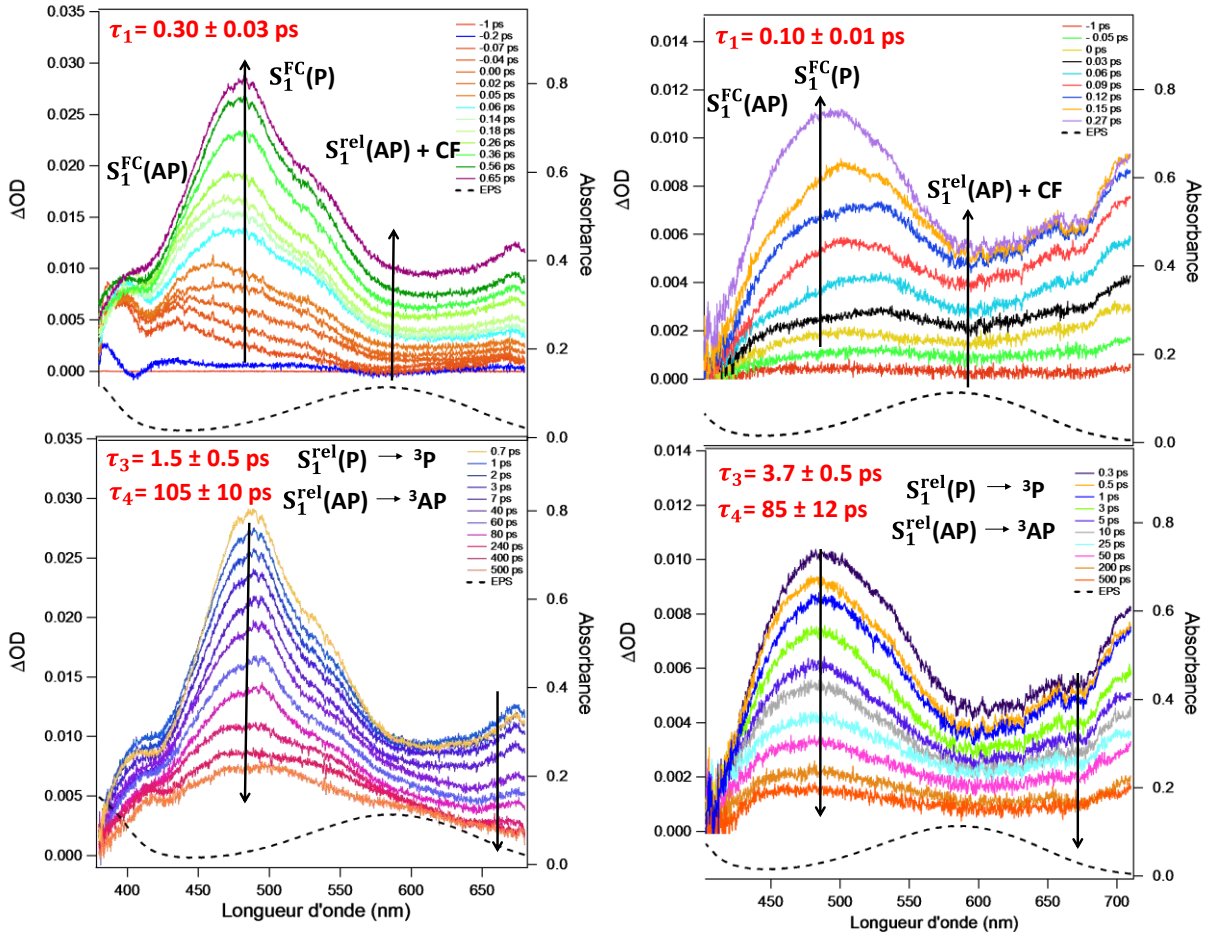


Figure 6. 25 : Spectres d'absorption transitoire du film élastomère (à droite) et en solution (à gauche) pour un rapport massique (1A₁ : 3B) à différents temps après excitation laser à 320 nm. Ce rapport massique correspond à un rapport molaire (1A : 1B).

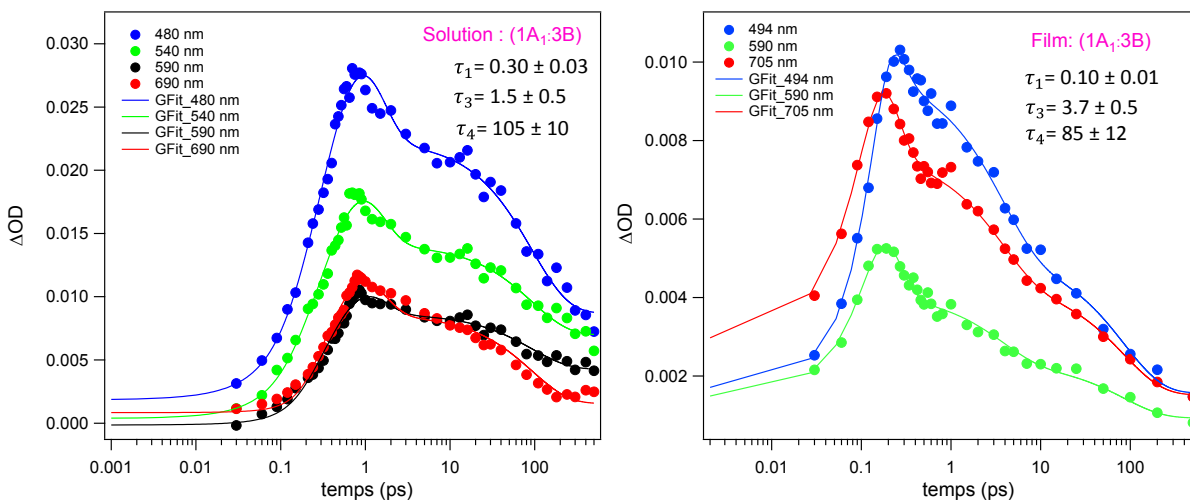


Figure 6. 26 : Cinétiques et ajustement numérique global (fonction à trois exponentielles pour (1A₁ : 3B) en solution (gauche) et en film (droite).

Les trois temps caractéristiques obtenus en films sont reportés dans le Tableau 6. 8. Remarquons d'après les valeurs obtenues en solution et en film élastomère, tous deux pour un rapport massique (1A : 3B) (Voir Tableau 6. 8), que le temps τ_1 de photocyclisation est beaucoup plus court en film : on passe de 300 fs en solution à 100 fs en film. Ce résultat s'explique en invoquant une molécule moins étirée en film qu'en solution ce qui diminue la distance carbone-carbone et accélère le processus de photocyclisation. L'effet de contrainte de l'environnement immédiat de la molécule peut également expliquer ce résultat.

Concernant le CIS du conformère AP, le temps τ_3 passe de 1,5 à 3,7 ps. L'effet de la matrice élastomère exerçant une contrainte sur les modes de vibration de la molécule, ce processus serait donc ralenti (moins de couplage vibronique). Enfin pour le CIS du conformère P, aucun changement notable n'est à reporter (variations situées dans les barres d'erreur). Or, l'effet d'une matrice polymère ralentissant le CIS devrait également s'appliquer au conformère P. Pour lever cette contradiction, il est possible d'imaginer qu'une majorité de conformères P restant soit sous la forme de dimère P_2 auto-stabilisés par liaisons hydrogène et donc aux propriétés photophysiques peu modifiables.

VI.3 Photoréversion de A1 en film élastomère

Il est intéressant d'examiner le processus de photoréversion et de le comparer à celui observé en solution. Pour cela, les spectres d'absorption transitoire femtoseconde en film mince ont été obtenus pour une excitation laser femtoseconde à 640 nm (même film que la partie précédente). Ils sont présentés sur la Figure 6. 27. Pendant toute l'acquisition, le film est fixé sur un bras motorisé qui déplace le film pour ne pas l'abîmer et on l'irradie de façon continue en UV @ 340 nm pour maintenir le film sous la FF. Seules deux fenêtres temporelles sont nécessaires pour décrire les données. Tout d'abord, pour des retards pompe-sonde situés entre 0 et 0,4 ps, on observe la formation de deux bandes : la première, négative, située entre 590 et 620 nm correspond à la bande de dépopulation de la forme fermée (blanchiment), tandis que la seconde, positive, couvrant la zone 470-590 nm correspond à l'absorbance des nouvelles espèces formées. Cette bande, présente un maximum d'absorption à 530 nm. Pour des retards pompe-sonde supérieurs à 0,4 ps la bande à 530 nm décroît, tandis que la bande négative croît. Un ajustement bi-exponentiel permet de reproduire les cinétiques avec des temps de 250 fs et 8 ps, ce qui suggère qu'un mécanisme en deux étapes est nécessaire pour décrire le processus. Tout d'abord un passage de la zone de Franck-Condon vers un état relaxé avec un temps de 250 fs selon le processus $S_1^{FC}(FF) \rightarrow S_1^{rel}(FF)$ suivi par une CI vers l'état fondamental de FF selon le processus $S_1^{rel}(FF) \rightarrow S_0(FF)$. L'observation de la formation de FO n'est pas possible dans cette fenêtre spectrale.

Cycloréversion Rapport massique (1A:3B)

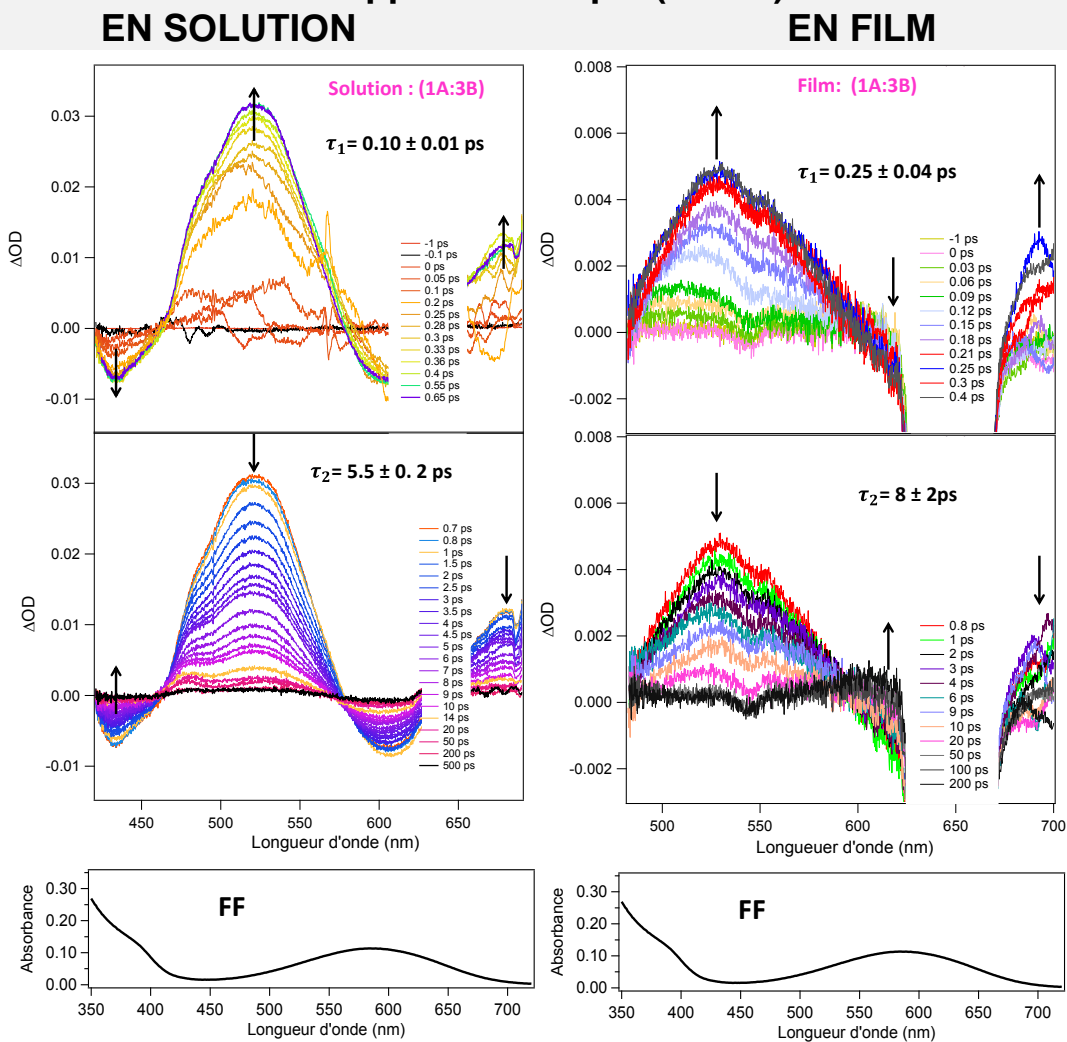


Figure 6. 27 : Spectres d'absorption transitoire du film élastomère (à droite) et en solution (à gauche) pour un rapport (1A1 : 3B) à différents temps après excitation laser à 620 nm. Le spectre de FF de A1 est donné pour rappel (bas).

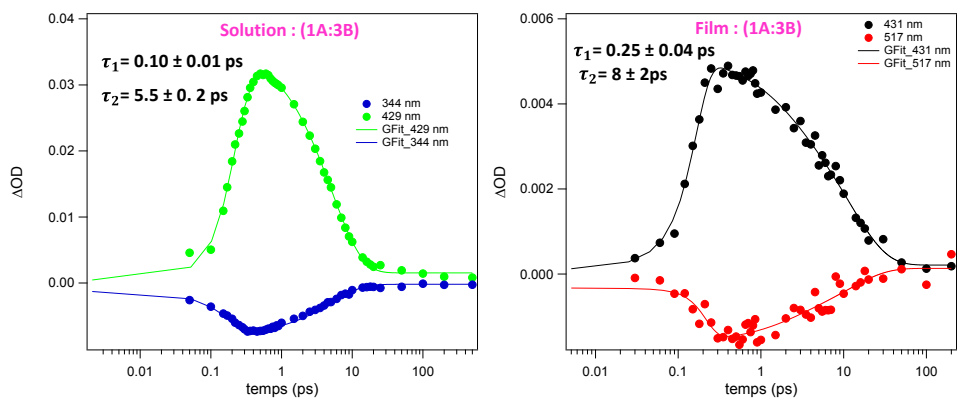


Figure 6. 28 : Cinétiques et ajustement numérique global (fonction à 2 exponentielles pour (1A1 : 3B) en solution (gauche) et en film (droite).

Comparons maintenant les résultats en film et en solution. Concernant le premier temps, τ_1 passe de 100 à 250 fs. Ainsi, cette évolution du premier temps relié à la relaxation de l'état FC semble indiquer que la matrice élastomère éloigne les points topologiques reliés à la zone de FC d'une part, au $S_1(\text{rel})$ d'autre part. Pour τ_2 temps caractéristique de photoouverture à partir de $S_1(\text{rel})$, l'augmentation est quasi-négligeable en tenant compte des barres d'erreur. Notons qu'il est possible que les différences entre film et solution soient présentes mais difficilement détectables à cause du très faibles rendement de réversion. Quoi qu'il en soit, le processus de photoréversion centré sur le cœur photochromique semble se montrer très indépendant du milieu environnant et il y existe bien une continuité entre solution et film élastomère. Notons que « l'effet mémoire » présenté au chapitre 3 pour les polymères classiques ne semble pas s'appliquer dans le cas des élastomères réversibles.

Tableau 6. 8 : Récapitulatif des temps caractéristiques obtenus pour un rapport massique (1A : 3B) en solution et en film mince pour la réaction de cyclisation et de cycloréversion. (rapport molaire 1A :1B).

	Excitation de la FO			Excitation de la FF	
	$\tau_1(\text{ps})$	$\tau_3(\text{ps})$	$\tau_4(\text{ps})$	$\tau_1(\text{ps})$	$\tau_2(\text{ps})$
Solution (1A : 3B)	0,30 ± 0.10	1,5 ± 0.5	105 ± 10	0,10 ± 0,01	5,5 ± 0,2
Film mince (1A : 3B)	0,09 ± 0.01	3,7 ± 0.5	85 ± 20	0,25 ± 0,04	8 ± 2

VII Conclusion

Dans ce chapitre, pour les deux molécules photochromes A1 et A2, nous avons étudié les processus de photocommutation par spectroscopie d'absorption stationnaire et résolue en temps pour des phases condensées de plus en plus complexes : **i)** dans le chloroforme pur ou chloroforme + DMSO ; **ii)** dans le chloroforme en ajoutant progressivement de l'élastomère B ; **iii)** en film élastomère élaboré à partir d'une solution (1A : 3B). Par rapport à la photochimie de la molécule de référence DTE, étudiée au chapitre 4, l'ajout des groupements UPy n'a pas changé les mécanismes généraux de photocommutation pour les molécules A1 et A2. Les résultats sont résumés sur les Figures 6. 17 et 6. 18 pour la cyclisation et la cycloréversion respectivement.

Pour la photoréversion, quel que soit l'environnement de la molécule en solution, les deux mêmes temps caractéristiques ont toujours été trouvés : une relaxation de l'état FC en ~ 150 fs suivi de l'ouverture de cycle à partir de $S_1(\text{rel})$ en ~ 5 ps. Pour l'instant, la tentative de tirer profit du temps de latence de l'auto-assemblage n'a pas permis de détecter des différences entre les petits oligomères et les grands assemblages, mais d'autres tentatives sont prévues dans un futur proche. En considérant l'assemblage mixte (A : B) toujours en solution, aucun effet n'a été détecté. Dans le cas du film, un effet de la matrice élastomère modifiant les géométries des états de FC et $S_1(\text{rel})$ serait à envisager.

Pour la photocyclisation, les résultats sont plus variés et l'environnement peut influencer sur la photochimie de A1 et A2. En utilisant le DMSO ou à basses concentrations, nous avons déterminé la photophysique et la photochimie des petits oligomères en distinguant les conformères AP et P (comme nous l'avons fait au chapitre 4).

Pour le conformère P de A2, la photophysique se résume, pour le monomère, en une désexcitation de l'état FC vers $S_1(\text{rel})$ en 150 fs suivi d'un CIS en ~ 110 ps. Pour le dimère, ces temps augmentent jusqu'à 400 fs et 220 ps respectivement en accord avec le gain de rigidité de l'espèce P_2 . Pour A1, le CIS de P_2 de l'ordre de 80 ps indiquerait un effet de la chaîne alkyle.

Pour le conformère AP, la réaction de photocyclisation via l'intersection conique pour A2 est comprise entre 110 fs pour le monomère et 160 fs : les petits assemblages semblent ne pas influencer sur la vitesse de photo-fermeture du cycle. A l'inverse, la CIS a montré une forte dépendance à la concentration avec un temps caractéristique passant de 2,5 ps (monomère) à 12 ps (oligomère) ; le même effet est reporté pour A1 avec des temps passant de 1,6 ps (monomère) à 17 ps (oligomère) ce qui nous a permis d'évaluer la taille moyenne des oligomères (6 monomères).

D'ailleurs, l'état triplet ^3AP devient photoactif (comme DTE-m5 ; voir chapitre 4) avec des temps caractéristiques de 9 et 16 μs avec des proportions non négligeables, 24 % et 18 % pour A1 et A2 respectivement. Cette nouvelle voie de photocyclisation pourrait être primordiale pour l'avenir (voir conclusion générale).

L'étude des mélanges mixtes (A : B) a montré une forte influence de l'élastomère sur le photocommutateur a différents niveaux. Thermodynamiquement, l'ajout de l'élastomère B a déplacé l'équilibre AP-P en faveur du conformère photoactif par dissolution du dimère P₂. Photochimiquement, les processus de désexcitations ultrarapides ont montré une forte dépendance vis-à-vis de l'élastomère : le temps caractéristique de photocyclisation augmente avec l'ajout de B, passe par un optimum (1 : 3) en rapport molaire puis diminue tandis que la tendance inverse est observée pour les deux CIS (AP, P). Ces observations ont été interprétées en termes d'une part, d'assemblages entre dimères et d'autre part, d'effet de viscosité.

Chapitre 7 Conclusions et perspectives

Dans la cadre de cette thèse, nous avons étudié la photochimie et la photophysique de deux dithiényléthènes (DTE) A1 et A2 originaux, synthétisés par le professeur Takeshita, se distinguant par la longueur de leurs chaînes alkyles latérales, et fonctionnalisés par des groupements UPy. En s'inspirant des travaux de Meijer, son idée était de fonctionnaliser pareillement des DTE et des unités élastomère B pour initier des assemblages supramoléculaires mixtes (A : B) via des liaisons hydrogène quadruples. Le but final étant d'obtenir des films opto-activables après évaporation du solvant

L'objectif de cette thèse a été d'établir les mécanismes de photocommutation des dithiényléthènes A1 et A2 et de comprendre le devenir de cette photoréactivité en fonction de l'environnement de la molécule. Nous avons donc étudié les molécules en solution (chloroforme) en essayant de distinguer le cas du monomère, celui de petits oligomères de forme ouverte et également de grands assemblages de forme fermée. Ensuite, nous avons étudié les processus de photocommutation en film élastomère.

Mécanismes des assemblages supramoléculaires.

Tout d'abord, nous avons étudié les mécanismes de croissance d'assemblages supramoléculaires en faisant la distinction entre auto-assemblage (A seul) et assemblage mixte (A+B) en combinant RMN, calculs DFT, DLS et AFM. Les calculs DFT ont montré que le dimère P-P est auto-stabilisé avec ses 4 UPy engagés. Ceci signifie que cette espèce n'existe en solution que sous forme de dimères stables. C'est pourquoi 87 % des molécules en FO choisissent cette conformation expliquant ainsi le très bas rendement de photocyclisation de 0,17. A l'inverse, le dimère AP-AP n'engage que 2 UPy sur 4 ce qui en laisse deux libres pour pouvoir s'associer avec d'autres oligomères.

Dans le cas de l'auto-assemblage, l'analyse des cinétiques et images AFM a permis de proposer une hypothèse de mécanisme complexe en plusieurs étapes : 1) photoexcitation de AP-AP qui donne FF-FF ; 2) processus de nucléation lié à la croissance d'oligomères de FF via les liaisons hydrogène des UPy puis dissociation en oligomères de tailles plus petites ; 3) empilement de ces oligomères selon une croissance en trois dimensions donnant après plus d'une dizaine d'heures des nano-objets contenant une centaine de monomères. Concernant les cinétiques, des phénomènes de « lag time » et d'« overshoot », reliés à l'étape de nucléation, méritent à l'avenir une analyse quantitative approfondie.

Dans le cas de l'assemblage mixte, les nano-objets du cas précédent ont disparu puisqu'aucun signal de DLS n'est obtenu. Sur les images AFM, un seul type de matière est visible, révélant une bonne répartition entre A et B au bout de plusieurs heures (bonne mixtion des deux composés). Ce dernier résultat est probablement essentiel pour l'effet optomécanique.

Photocommutation des DTE au sein des assemblages supramoléculaires.

Par l'intermédiaire des spectroscopies transitoires, nous avons essayé de comprendre si et comment les processus de photocommutation peuvent être perturbés : **i)** par l'auto assemblage supramoléculaire **ii)** en milieu élastomère en solution ou en film mince. Nous avons cherché à faire la distinction entre monomères, petits oligomères de FO et grands assemblages de FF.

Par rapport à DTE, molécule de référence, les groupements UPy n'ont pas modifié les mécanismes attendus par rapport à la littérature. Concernant la photoréversion, les mécanismes impliquant DTE et A1/A2 sont strictement les mêmes, conformes à ceux de la littérature : **relaxation de $S_1^{FC}(FF)$ vers $S_1^{rel}(FF)$ en ~ 200 fs puis passage de l'intersection conique vers $S_0(FF)$ ou $S_0(FO)$ en ~ 5 ps.**

Concernant la photocyclisation, on retrouve un processus ultrarapide de ~ 100 fs via l'état $S_1^{FC}(FO)$. Mais par rapport à Pontecorvo *et al* [72] nous rapportons l'existence, non pas de un, mais de deux états triplet, avec des CIS compris entre 2 et 15 ps pour 3AP et 70 et 200 ps pour 3P . Les temps de vie de ces deux états triplet sont ~ 10 μ s et ~ 2 μ s respectivement. Par contre, nous avons établi qu'à la différence de DTE, l'état triplet 3AP de A1 et A2 devient un précurseur de la forme FF à hauteur de 24 % et 18 % pour A1 et A2 respectivement. C'est l'effet de contrainte lié à la présence des liaisons hydrogène qui a rendu le triplet 3AP photoactif. Ceci signifie donc qu'il faut considérer deux mécanismes de photocyclisation dans deux échelles de temps distinctes:

- **Une photocyclisation majoritaire via l'état singulet $S_1^{FC}(FO)$ en ~ 100 fs**
- **Une photocyclisation minoritaire via l'état triplet 3AP en ~ 10 μ s**

Concernant les effets d'environnement, nous avons obtenu des résultats homogènes distinguant la photoréversion et la photocyclisation. En effet, la photoréversion est insensible aux changements de l'environnement direct. Que ce soit pour l'auto-assemblage, en milieu élastomère ou en film mince, les deux temps de la photoréversion restent un peu près les mêmes. Ce résultat, pas si surprenant, est une conséquence de la rigidité de la FF, la distance initiale carbone-carbone étant invariable, quel que soit l'environnement direct.

A l'inverse, la photocyclisation est un processus qui est très sensible à l'environnement immédiat de par la plus grande flexibilité de la FO (l'inter-conversion $P \leftrightarrow AP$ en est une preuve). Une première manifestation de cette influence a été mise en évidence pour le CIS conduisant à l'état 3AP , processus sensible aux effets de concentration. D'ailleurs, en interprétant les données à différentes concentrations, nous avons déduit que l'oligomère de FO contenait 6 monomères.

Concernant l'effet d'ajout de l'élastomère B, les courbes donnant les temps caractéristiques de photocyclisation d'une part, et les CIS relatifs à 3AP et 3P d'autre part, montrent clairement un optimum pour le rapport molaire $X = [B]/[A] = 3$. En amont de cette situation optimale, l'influence de B est liée aux liaisons hydrogène entre les DTE et l'élastomère B ; au-delà de cet optimum, la diminution (l'augmentation) des temps caractéristiques de la photocyclisation (CIS) s'explique par une augmentation de la viscosité. La valeur $X = 3$ quant à elle s'explique par une stœchiométrie engageant des dimères :



Lien avec l'effet optomécanique du film mince.

Pour pouvoir appréhender l'effet optomécanique, comme nous l'avons expliqué au chapitre 1, une étude structurale et mécanique s'avère incontournable. Il nous est donc impossible à l'heure actuelle de donner une explication de cet effet que nous avons schématisé sur la Figure 7. 1. Ceci-dit, l'étude photochimique a révélé certaines pistes très instructives qu'il sera bon de corroborer dans les études futures.

Considérons plus en détail l'effet optomécanique. Partant du film Incolore, Figure 7. 1 (a), tout de suite après l'illumination UV, on a un gradient de concentration FF/FO et un aplatissement lent avec un effet optomécanique modeste. Partant du film bleu, Figure 7. 1 (b), l'irradiation visible crée un gradient inverse FO/FF qui a pour effet de donner un aplatissement rapide.

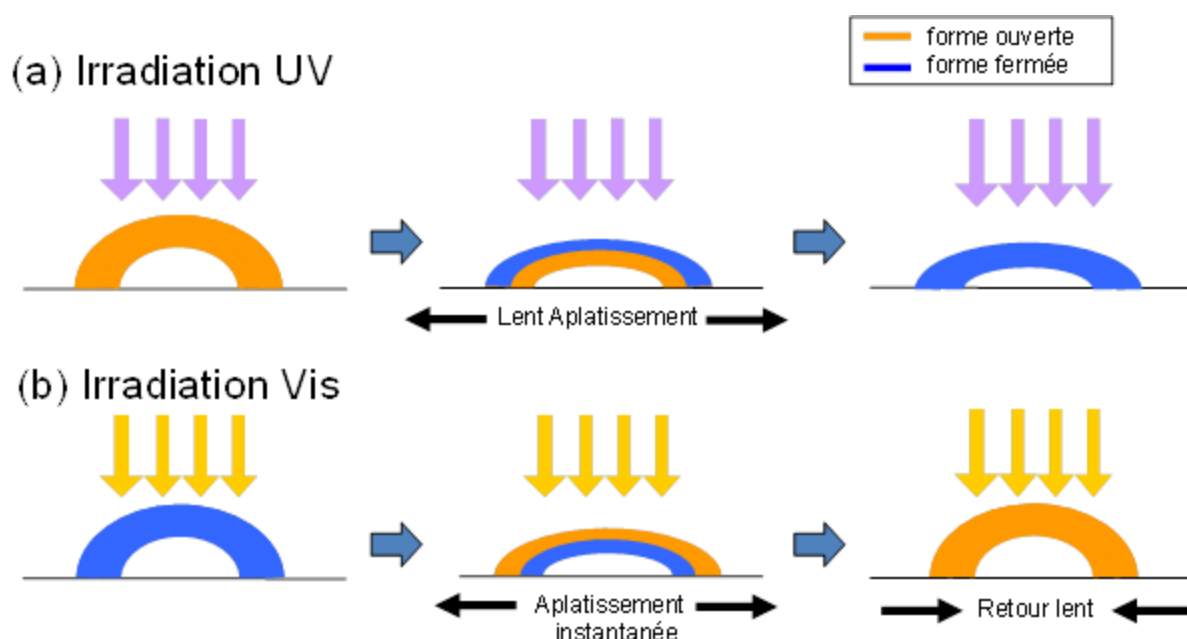


Figure 7.1 : En haut : changement de forme macroscopique du film initialement incolore sous excitation UV. Le film devient coloré. En bas : changement de forme du film initialement coloré après excitation Vis.

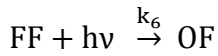
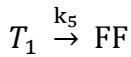
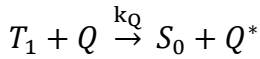
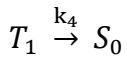
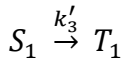
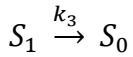
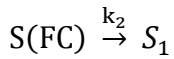
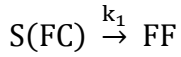
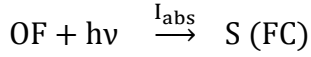
Clairement, il est tentant de faire le lien entre un type de matière **B---FO---B** dont la photochimie et la photophysique est évolutive vis-à-vis de l'environnement direct, et **B---FF---B** et dont la photoréactivité est la même en toutes circonstances. Il est donc très probable que l'interface **B---FF---B** / **B---FO---B** soit l'une des clefs pour comprendre l'effet optomécanique.

Une bonne répartition de A par rapport à B est probablement aussi une autre clef pour comprendre cet effet : il y a une nécessité à ce que les photo-commutateurs A soient bien répartis dans toute la matrice polymère via les liaisons hydrogène. Or, le professeur Takeshita avait remarqué que le seuil empirique pour l'observation macroscopique de l'effet optomécanique était situé entre $X = 2$ et $X = 3$. Ceci corrobore totalement la stœchiométrie du mécanisme donné plus haut faisant interagir les dimères de A et de B pour aboutir à un assemblage mixte où le photocommutateur se retrouve sous forme monomère.

Une autre piste à exploiter pour le futur concerne l'existence des deux voies de photocyclisation comme nous venons de le voir : l'une aux échelles de temps ultrarapides (100 fs) tandis que l'autre, impliquant l'état triplet, est caractérisée par un temps $\tau \sim 10 \mu\text{s}$, de l'ordre de grandeur des mouvements rhéologiques des chaînes. Très récemment, Irie *et al* [122, 123] rapportaient un effet optomécanique d'un cristal photochromique avec un temps de torsion photoinduit de $5 \mu\text{s}$. Il est donc tentant de faire un lien entre la photoréactivité du triplet et les temps « mécaniques » (aplatissement ou courbure) et ceci devra être vérifié à l'avenir.

Annexes

Annexes 1 : Mécanisme cinétique complet incluant la photocyclisation via l'état triplet.



Les équations cinétiques sont:

$$\frac{d[S(FC)]}{dt} = I_{abs} - (k_1 + k_2)S(FC) \quad (1)$$

$$\frac{d[S_1]}{dt} = k_2 [S(FC)] - (k_3 + k'_3)[S_1] \quad (2)$$

$$\frac{d[T_1]}{dt} = k'_3 [S_1] - (k_4 + k_5 + k_Q[Q])[T_1] \quad (3)$$

$$\frac{d[CF]}{dt} = k_1 [S(FC)] - k_6 [CF] + k_5 [T_1] \quad (4)$$

$$\tau_{FC} = \frac{1}{k_1 + k_2} \quad (5)$$

$$\tau_{S_1} = \frac{1}{k_3 + k'_3} \quad (6)$$

$$\tau_T = \frac{1}{k_4 + k_5} \quad (7)$$

Etat photostationnaire

$$[S(FC)] = \frac{I_{abs}}{k_1 + k_2} \quad (8)$$

$$[S_1] = \frac{k_2}{k_3 + k'_3} [S(FC)] = \frac{I_{abs}k_2}{(k_3 + k'_3)(k_1 + k_2)} = I_{abs}k_2 \tau_{FC} \tau_{S_1} \quad (9)$$

$$[T_1] = \frac{k_3[S_1]}{k_T + k_Q[Q]} = \frac{k_2 k_3 I_{\text{abs}} \tau_{FC} \tau_{s1}}{k_T + k_Q[Q]} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} [CF] &= \frac{I_{\text{abs}}}{k_6} \frac{k_1}{(k_1 + k_2)} + \frac{k_5 k_6 k_3 I_{\text{abs}} \tau_{FC} \tau_{s1}}{k_6 (k_T + k_Q[Q])} \\ &= I_{\text{abs}} \frac{k_1}{k_6} \tau_{FC} + \frac{k_2 k_5 k_3 I_{\text{abs}} \tau_{FC} \tau_{s1}}{k_6 (k_T + k_Q[Q])} \end{aligned} \quad (11)$$

Avec:

$$A_Q^\infty = \varepsilon_{\text{FFI}} [FF] = \varepsilon_{\text{FFI}} I_{\text{abs}} \frac{\tau_{FC}}{k_6} \left(k_1 + \frac{k_2 k_3 k_5 \tau_{s1}}{(k_T + k_Q[Q])} \right)$$

$$\alpha = \varepsilon_{\text{FFI}} I_{\text{abs}} \frac{\tau_{FC}}{k_6}$$

$$\beta = k_2 k_3 k_5 \tau_{s1}$$

$$\rightarrow A_Q^\infty = \alpha \left(k_1 + \frac{\beta}{(k_T + k_Q[Q])} \right) \quad \text{et} \quad A_0^\infty = \alpha \left(k_1 + \frac{\beta}{k_T} \right)$$

$$A_0^\infty - A_Q^\infty = + \frac{\alpha \beta}{k_T} - \frac{\alpha \beta}{(k_T + k_Q[Q])} = \alpha \beta \cdot \frac{k_Q[Q]}{k_T (k_T + k_Q[Q])}$$

$$\frac{A_0^\infty}{A_0^\infty - A_Q^\infty} = \left(1 + \frac{k_1 k_T}{\beta} \right) \left(1 + \frac{k_T}{k_Q} \cdot \frac{1}{[Q]} \right)$$

$$\text{Si } \frac{k_1 k_T}{k_2 k_3 k_5 \tau_{s1}} < 1$$

$$\boxed{\frac{A_0^\infty}{A_0^\infty - A_Q^\infty} \approx 1 + \frac{k_T}{k_Q} \cdot \frac{1}{[Q]}}$$

Annexes 2 : Signal transitoire du chloroforme

Nous avons utilisé le chloroforme comme solvant pour toutes les expériences que nous avons réalisées lors de cette thèse. Ce choix n'est pas dû au hasard, mais à cause de la solubilité unique de la molécule de dithiényléthène A que dans le chloroforme. Il est bien connu que la limite de coupure pour l'utilisation du chloroforme dans l'expérience spectroscopique est d'environ 260 nm. C'est la raison pour laquelle nous avons choisi d'exciter la molécule loin du maximum d'absorption situé de la FO près de 270 nm mais plutôt à 320 nm pour éviter le signal provenant du solvant. La figure ci-dessous illustre les données transitoires pour l'excitation laser du chloroforme pur @ 266 nm et @ 320 nm pour une énergie laser similaire (2 μ J). Dans le premier cas, un signal fort est obtenu tandis que dans ce dernier, on trouve un fond plat.

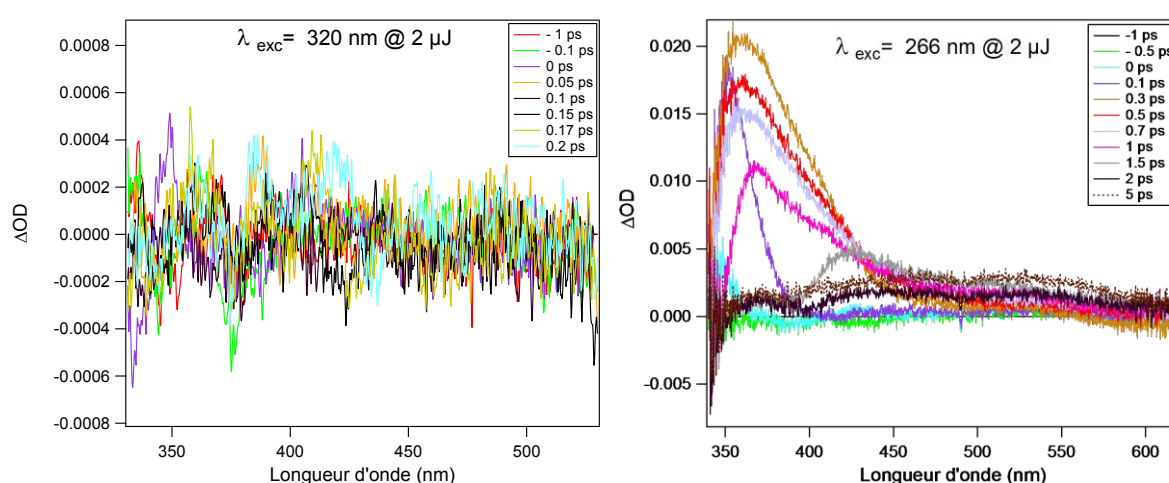


Figure A.2 : Spectres d'absorption transitoire "bruts" du chloroforme pur après excitation à 320 nm (gauche) et 266 nm (droite).

Annexe 3 : Absorption transitoire nanoseconde et femtoseconde de DTE et DTE-m5

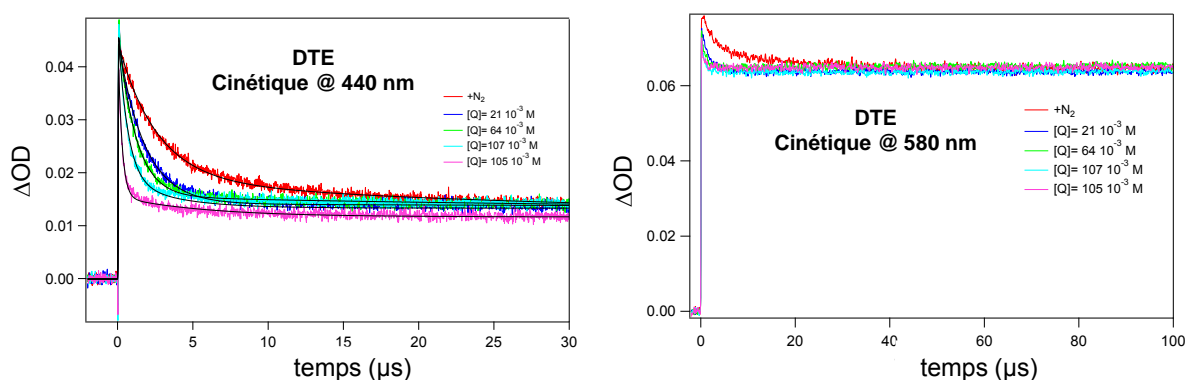


Figure A.3. 1 : Variation de la cinétique à 440 nm (gauche) et 580 nm (droite) de DTE en fonction de la concentration du quencheur [Q]

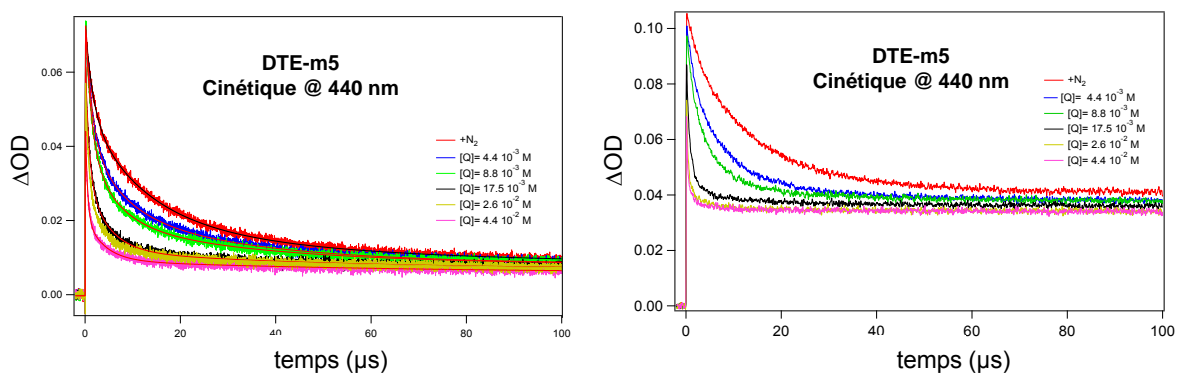


Figure A.3. 2 : Variation de la cinétique à 440 nm (gauche) et 580 nm (droite) de DTE-m5 en fonction de la concentration du quencheur [Q].

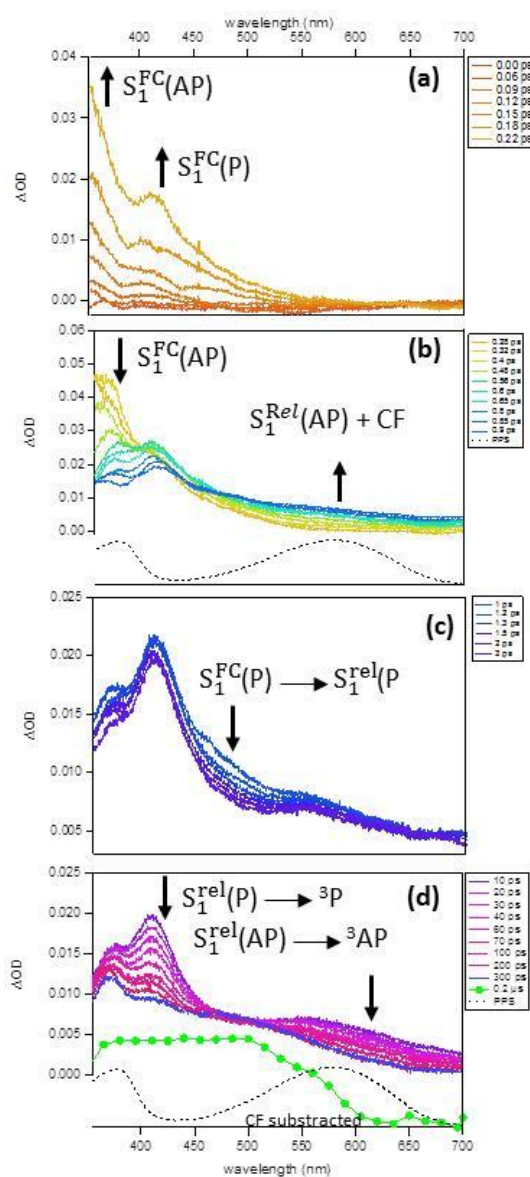


Figure A.3. 3 : Spectres d'absorption transitoire de DTE-m5 pour différents temps après excitation femtoseconde à 320 nm dans le chloroforme.

Annexe 4 : Orbitales moléculaires de DTE et DTE-m5

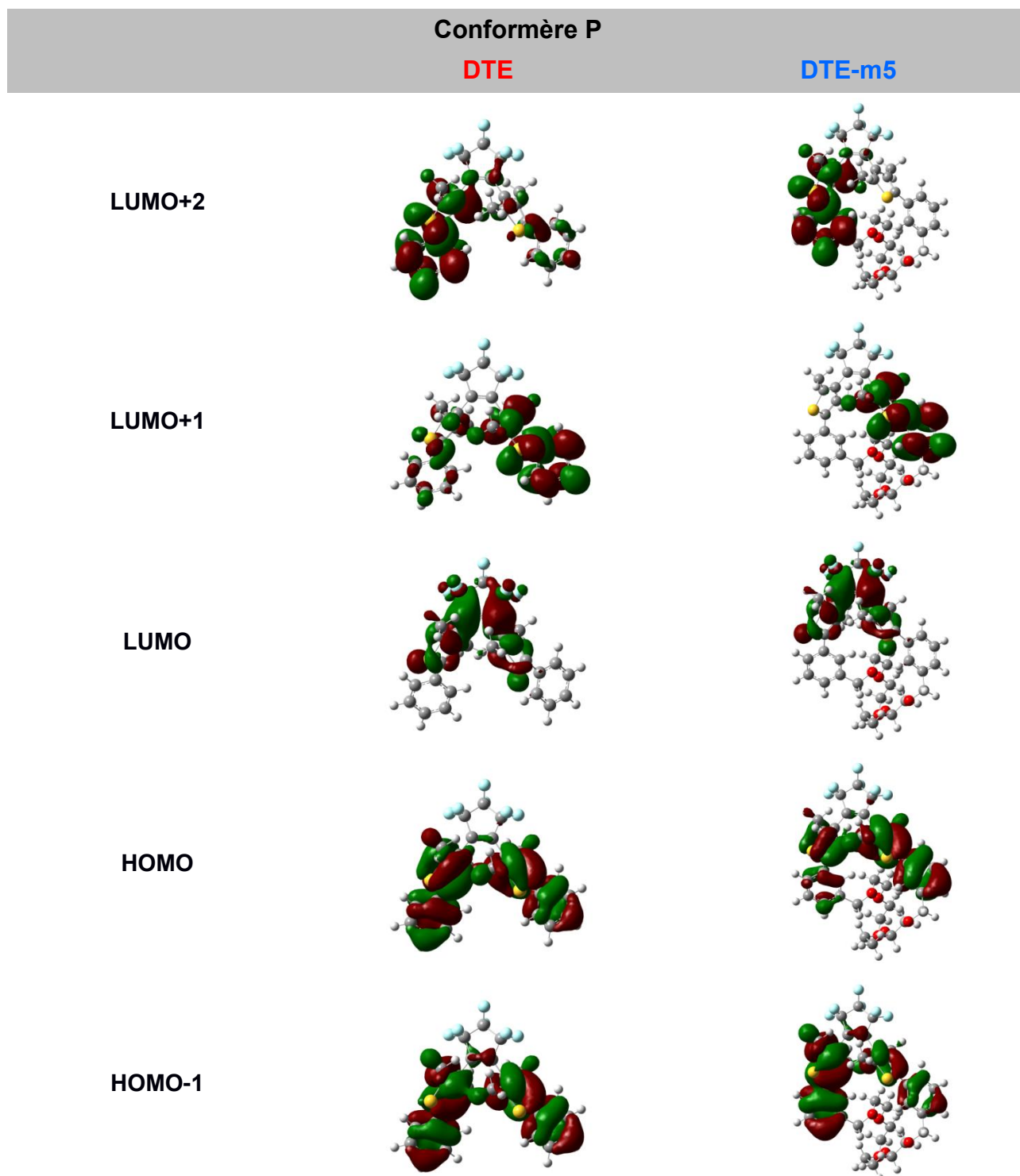


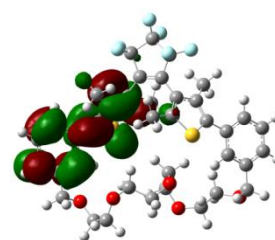
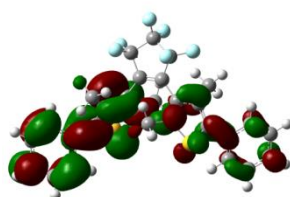
Figure A.4. 1 : Représentation des orbitales moléculaires du conformère P pour DTE et DTE-m5 respectivement obtenues au niveau de calcul uCAM-B3LYP/6-311+G(2d,p) dans le chloroforme.

Conformère AP

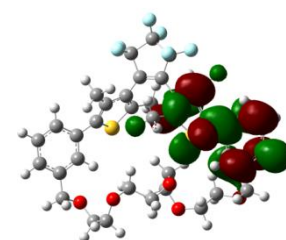
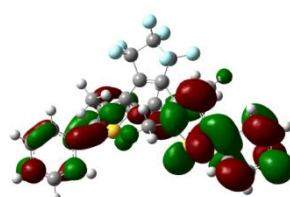
DTE

DTE-m5

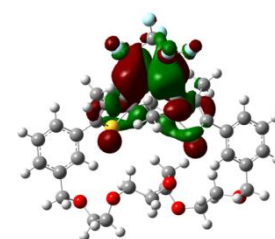
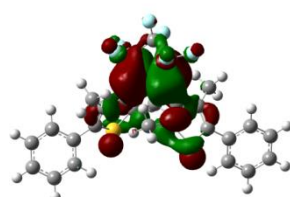
LUMO+2



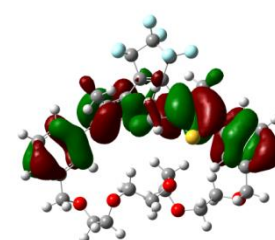
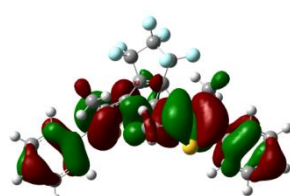
LUMO+1



LUMO



HOMO



HOMO-1

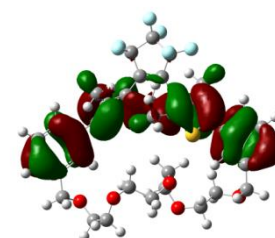
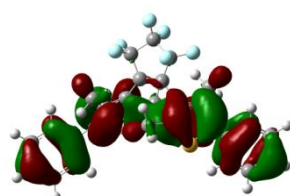


Figure A.4. 2: Représentation des orbitales moléculaires du conformère AP pour DTE et DTE-m5 respectivement obtenues au niveau de calcul uCAM-B3LYP/6-311+G(2d,p) dans le chloroforme.

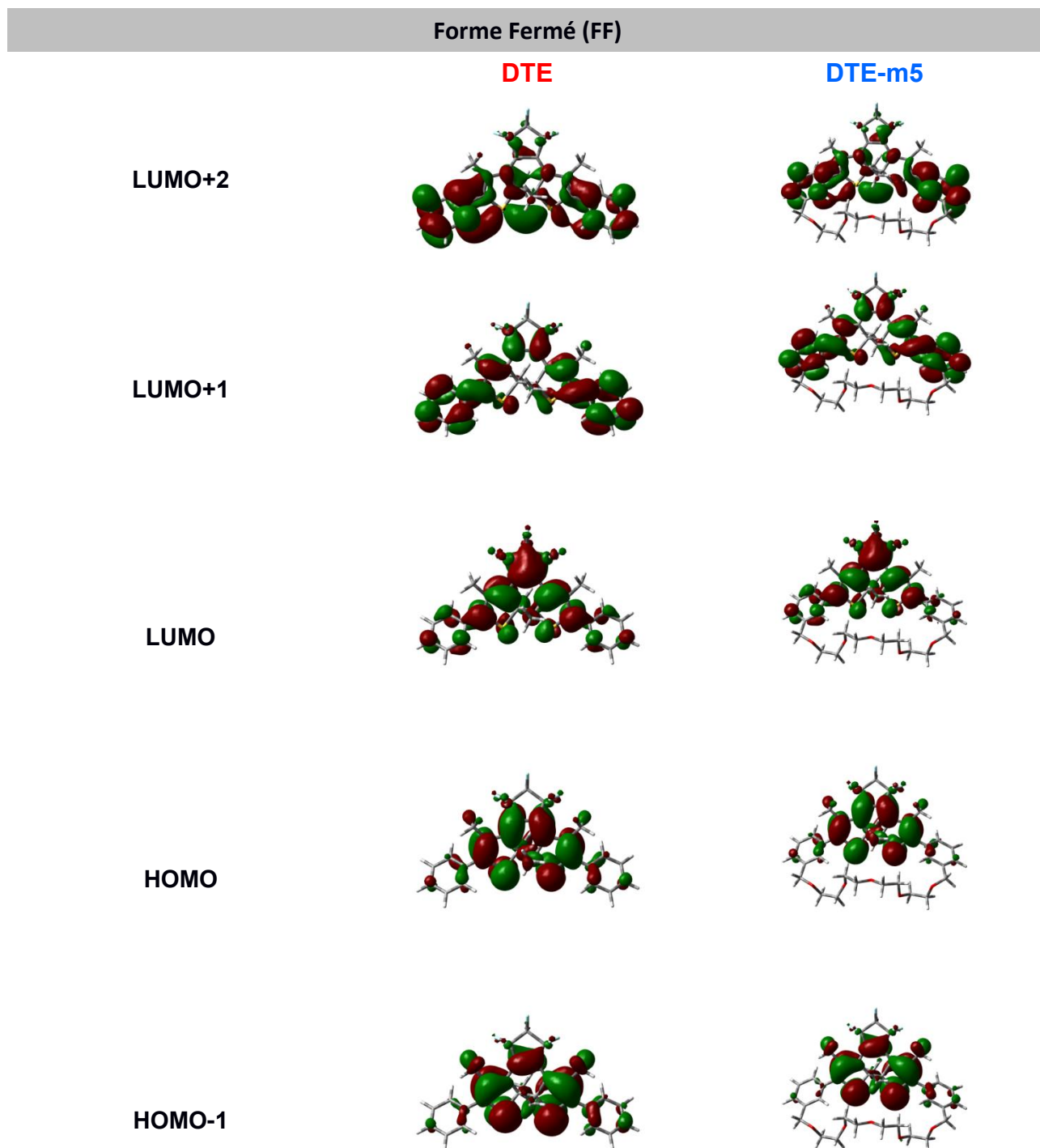


Figure A.4. 3 : Représentation des orbitales moléculaires du conformère FF pour DTE et DTE-m5 respectivement obtenues au niveau de calcul uCAM-B3LYP/6-311+G(2d,p) dans le chloroforme.

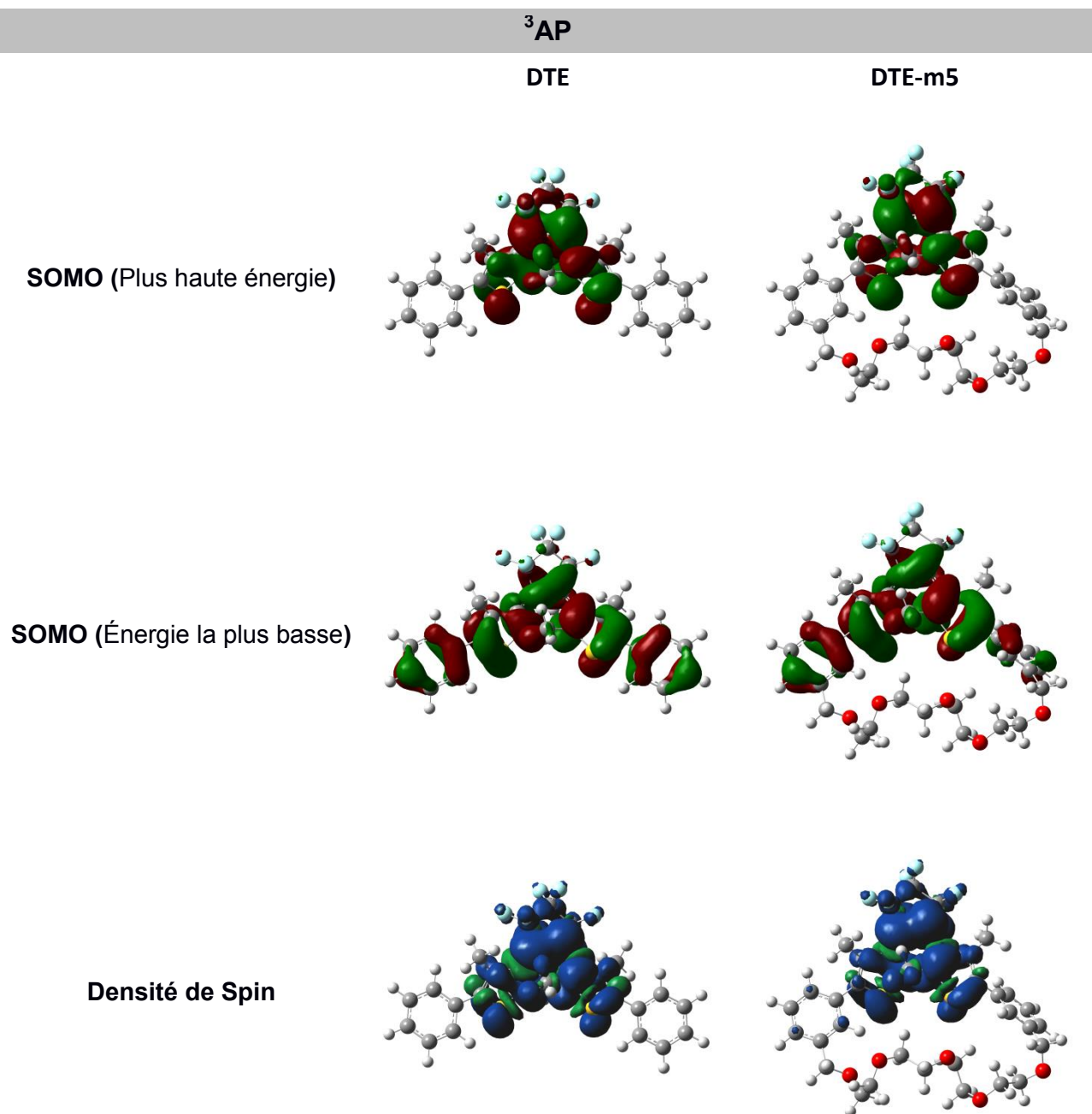


Figure A.4. 4 : Représentation des orbitales moléculaire de l'état triplet AP (^3AP) : (haut) représentation des orbitales SOMOs (Singly Occupied Molecular Orbitals) obtenu au niveau de calcul uCAM-B3LYP/6-311+G(2d,p) dans le chloroforme. (Bas) densité de spin.

Tableau A.4. 1 : Nature des orbitales moléculaires, longueur d'onde (λ) et forces d'oscillateur (f) mises en jeu pour les cinq transitions électroniques du conformère P.

P	DTE			DTE-m5		
	State	λ (nm)	f	Description	λ (nm)	f
$S_0 \rightarrow S_1$	525,4	0,33	HOMO \rightarrow LUMO	512,8	0,30	HOMO \rightarrow LUMO
$S_0 \rightarrow S_2$	348,1	0,24	HOMO-1 \rightarrow LUMO	345,7	0,23	HOMO-1 \rightarrow LUMO
$S_0 \rightarrow S_3$	299,5	0,10	HOMO \rightarrow LUMO+1 (maj) HOMO \rightarrow LUMO+2 (min)	296,7	0,07	HOMO \rightarrow LUMO+1 (maj) HOMO \rightarrow LUMO+2 (min)
$S_0 \rightarrow S_4$	290	0,12	HOMO \rightarrow LUMO+1 (min) HOMO \rightarrow LUMO+2 (maj)	284,3	0,15	HOMO \rightarrow LUMO+1 (min) HOMO \rightarrow LUMO+2 (maj)
$S_0 \rightarrow S_5$	268	0,16	HOMO \rightarrow LUMO+3	267,7	0,15	HOMO-2 \rightarrow LUMO

Tableau A.4. 2 : Nature des orbitales moléculaires, longueur d'onde (λ) et forces d'oscillateur (f) mises en jeu pour les cinq transitions électroniques du conformère AP.

AP	DTE			DTE-m5		
	State	λ (nm)	f	Description	λ (nm)	f
$S_0 \rightarrow S_1$	296,0	0,08	HOMO \rightarrow LUMO	295,0	0,11	HOMO \rightarrow LUMO
$S_0 \rightarrow S_2$	270,0	0,03	HOMO-1 \rightarrow LUMO	272,1	0,62	HOMO \rightarrow LUMO+1 (maj) HOMO-1 \rightarrow LUMO+1 (min)
$S_0 \rightarrow S_3$	266,5	0,81	HOMO \rightarrow LUMO+1 (maj) HOMO-1 \rightarrow LUMO+2 (min)	267,7	0,03	HOMO-1 \rightarrow LUMO+1
$S_0 \rightarrow S_4$	263,5	0,24	HOMO \rightarrow LUMO+2 (maj) HOMO-1 \rightarrow LUMO+1 (min) HOMO-1 \rightarrow LUMO+2 (min)	252,0	0,41	HOMO \rightarrow LUMO+2 (maj) HOMO-1 \rightarrow LUMO+2 (min)
$S_0 \rightarrow S_5$	250,7	0,16	HOMO-2 \rightarrow LUMO	248,9	0,03	HOMO \rightarrow LUMO+3 (maj) HOMO-1 \rightarrow LUMO+3 (min)

Tableau A.4. 3 : Nature des orbitales moléculaires, longueur d'onde (λ) et forces d'oscillateur (f) mises en jeu pour les cinq transitions électroniques de la forme fermée.

FF	DTE			DTE-m5		
	State	λ (nm)	f	Description	λ (nm)	f
$S_0 \rightarrow S_1$	525,4	0,33	HOMO \rightarrow LUMO	512,8	0,30	HOMO \rightarrow LUMO
$S_0 \rightarrow S_2$	348,1	0,24	HOMO-1 \rightarrow LUMO	345,7	0,23	HOMO-1 \rightarrow LUMO
$S_0 \rightarrow S_3$	299,5	0,10	HOMO \rightarrow LUMO+1 (maj) HOMO \rightarrow LUMO+2 (min)	296,7	0,07	HOMO \rightarrow LUMO+1 (maj) HOMO \rightarrow LUMO+2 (min)
$S_0 \rightarrow S_4$	290	0,12	HOMO \rightarrow LUMO+1 (min) HOMO \rightarrow LUMO+2 (maj)	284,3	0,15	HOMO \rightarrow LUMO+1 (min) HOMO \rightarrow LUMO+2 (maj)
$S_0 \rightarrow S_5$	268	0,16	HOMO \rightarrow LUMO+3	267,7	0,15	HOMO-2 \rightarrow LUMO

Annexe 5 : Listes des publications et des communications

❖ Publications : 3 publiées, 3 en cours de préparation

1. **Hamdi, I.**; Buntinx, G.; Perrier, A.; Devos, O.; Jaidane, N.; Delbaere, S.; Tiwari, A. K.; Dubois, J.; Takeshita, M.; Wada, Y.; Aloise, S., New insights into the photoswitching mechanisms of normal dithienylethenes. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2016, 18 (40), 28091-28100
2. Aloise, S.; Ruan, Y.; **Hamdi, I.**; Tiwari, A. K.; Buntinx, G.; Azarias, C.; Perrier, A.; Leray, I., Can betaine pyridinium derivatives be used to control the photoejection of cation? *Physical Chemistry Chemical Physics* 2016, 18 (22), 15384-15393.
3. Aloise, S.; Ruan, Y. B.; **Hamdi, I.**; Buntinx, G.; Perrier, A.; Maurel, F.; Jacquemin, D.; Takeshita, M., The photochemistry of inverse dithienylethene switches understood. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2014, 16 (48), 26762-26768.

❖ Communications orales: 4 communications dont 2 dans des congrès internationaux

1. **13th International Conference on Nanosciences & Nanotechnologies (NN16) 5-8 July 2016, Thessaloniki- Greece**, 'Photophysics of a functionalized dithienylethene for supramolecular assembly: from the solution to the photoresponsive thin film', I. Hamdi, S. Aloïse and G. Buntinx **(Oral 15 min)**.
2. **27th International Conference on Photochemistry (ICP) 28 Juin-3 Juillet, 2015 Jeju Island Korea**, 'Towards Novel Photodriven Actuators? Photochemical Investigations on novel Photochromic Diarylethene/Elastomer System', S. Aloïse, I. Hamdi, and G. Buntinx. **(Oral 15 min)**.
3. **11ème Colloque de Recherche en Physique CNRP 11 ; Sousse-Tunisie, 20 au 23 décembre 2014** 'Etude par spectroscopie ultrarapide et calculs DFT de la dynamique à l'état excité de nouveaux dithiényléthènes photo-activables', I. Hamdi, G. Buntinx, S. Aloïse, N. Jaidane, A. Perrier, M. Takeshita ; **(Orale 20min)**.
4. **Journées Nord-Ouest Européennes des Jeunes Chercheurs (JNOEJC), IUT-Lille 1, Villeneuve d'Ascq, 9-10 juin 2016**, 'Photophysique d'une diaryléthène fonctionnalisée pour l'assemblage supramoléculaire : de la solution jusqu'au film opto-activable', I. Hamdi, G. Buntinx, S. Aloïse, N. Jaidane, A. Perrier, O. Devos, M. Takeshita, **(Orale 15min)**.

❖ **Communications par affiche : 4 posters présentés dont 1 dans un congrès international.**

1. **Symposium on Molecular Technology, Paris-France, 9 Mars 2014**, 'Advanced molecular technology: toward photodriven actuators based on bistable photochromic diarylethene', I. Hamdi, G. Buntinx, S. Aloïse, A. Perrier, M. Takeshita, **(Poster)**.
2. **Journée découverte de la recherche en Physique et en Chimie, Université Lille 1, 25 Mars 2014**, 'Etude par spectroscopie transitoire et calculs DFT de la dynamique à l'état excité d'une diaryléthène photo-fonctionnelles incorporé dans une matrice polymère' ; I. Hamdi, G. Buntinx, S. Aloïse, A. Perrier, M. Takeshita, **(Poster)**.
3. **Société de Chimie Française (SFF), Lille-France, 7 au 9 Juillet 2015**, 'Towards Novel Photodriven Actuators? Photochemical Investigations on novel Photochromic Diarylethene/Elastomer System' I. Hamdi, G. Buntinx, S. Aloïse, A. Perrier, M. Takeshita, **(Poster)**.
4. **Journée jeunes chercheurs à l'Université de Lille 1, 30 Mars 2014**, 'Dynamique à l'état excité et fonctionnalité de nouveaux composés organiques photo-activables', I. Hamdi, G. Buntinx, S. Aloïse, A. Perrier, M. Takeshita, **(Poster)**.

Références

1. Sarkisov, S.S., et al., Light-driven actuators based on polymer films. *Optical Engineering*, 2006. **45**(3).
2. Inaba, S., H. Kumazaki, and K. Hane, Photothermal vibration of fiber core for vibration-type sensor. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1995. **34**(4R): p. 2018-2021.
3. Kuzyk, M.G., et al., All-optical devices in polymer optical fiber. *Chemical Physics*, 1999. **245**(1-3): p. 533-544.
4. Poosanaas, P., K. Tonooka, and K. Uchino, Photostrictive actuators. *Mechatronics*, 2000. **10**(4): p. 467-487.
5. Krecmer, P., et al., Reversible nanocontraction and dilatation in a solid induced by polarized light. *Science*, 1997. **277**(5333): p. 1799-1802.
6. Yu, Y., M. Nakano, and T. Ikeda, Photomechanics: Directed bending of a polymer film by light. *Nature*, 2003. **425**(6954): p. 145-145.
7. Yamada, M., et al., Photomobile polymer materials: Towards light-driven plastic motors. *Angewandte Chemie - International Edition*, 2008. **47**(27): p. 4986-4988.
8. Irie, M., Photochromism of diarylethene single molecules and single crystals. *Photochemical and Photobiological Sciences*, 2010. **9**(12): p. 1535-1542.
9. Irie, M., S. Kobatake, and M. Horichi, Reversible surface morphology changes of a photochromic diarylethene single crystal by photoirradiation. *Science*, 2001. **291**(5509): p. 1769-1772.
10. Kobatake, S., et al., Rapid and reversible shape changes of molecular crystals on photoirradiation. *Nature*, 2007. **446**(7137): p. 778-781.
11. Brunsveld, L., et al., Supramolecular polymers. *Chemical Reviews*, 2001. **101**(12): p. 4071-4097.
12. Russew, M.M. and S. Hecht, Photoswitches: From molecules to materials. *Advanced Materials*, 2010. **22**(31): p. 3348-3360.
13. Yamamoto, S., K. Matsuda, and M. Irie, Photochromism of Diarylethenes Linked by Hydrogen Bonds in the Single-Crystalline Phase. *Chemistry - A European Journal*, 2003. **9**(20): p. 4878-4886.
14. Yagai, S., et al., Photoreversible supramolecular polymerisation and hierarchical organization of hydrogen-bonded supramolecular Co-polymers composed of diarylethenes and oligothiophenes. *Chemistry - A European Journal*, 2012. **18**(8): p. 2244-2253.

Références

15. Söntjens, S.H.M., et al., Stability and lifetime of quadruply hydrogen bonded 2-Ureido-4[1H]-pyrimidinone dimers. *Journal of the American Chemical Society*, 2000. **122**(31): p. 7487-7493.
16. Folmer, B.J.B., et al., Supramolecular polymer materials: Chain extension of telechelic polymers using a reactive hydrogen-bonding synthon. *Advanced Materials*, 2000. **12**(12): p. 874-878.
17. Takeshita, M., et al., Photoreversible supramolecular polymer formation. *Chemical Communications*, 2005(6): p. 761-763.
18. Takeshita, M., M. Hayashi, and T. Miyazaki, A fully photoreversible supramolecular polymer having a diarylethene photoswitch. *Chemistry Letters*, 2010. **39**(2): p. 82-83.
19. Irie, M., et al., Photochromism of dithienylethenes with electron-donating substituents. *Journal of Organic Chemistry*, 1995. **60**(25): p. 8305-8309.
20. Hamdi, I., et al., New insights into the photoswitching mechanisms of normal dithienylethenes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016. **18**(40): p. 28091-28100.
21. Porter, G. and M.R. Topp, nanosecond flash photolysis and absorption spectra of excited singlet states. *Nature*, 1968. 220(5173): p. 1228-&.
22. Buntinx, G., R. Naskrecki, and O. Poizat, Subpicosecond transient absorption analysis of the photophysics of 2,2'-bipyridine and 4,4'-bipyridine in solution. *Journal of Physical Chemistry*, 1996. **100**(50): p. 19380-19388.
23. Ushida, K., et al., implementation of an image intensifier coupled with a linear position sensitive detector for measurements of absorption and emission-spectra from the nanosecond to millisecond time regime. *Review of Scientific Instruments*, 1989. **60**(4): p. 617-623.
24. Amand, B. and R. Bensasson, determination of triplet quantum yields by laser flash absorption spectroscopy. *Chemical Physics Letters*, 1975. **34**(1): p. 44-48.
25. Lamola, A.A. and G.S. Hammond, mechanisms of photochemical reactions in solution. *33.intersystem crossing efficiencies*. *Journal of Chemical Physics*, 1965. **43**(6): p. 2129-+.
26. Parker, C. and T.A. Joyce, Determination of triplet formation efficiencies by the measurement of sensitized delayed fluorescence. *Transactions of the Faraday Society*, 1966. **62**: p. 2785-2792.
27. Amouyal, E., Bensasson, R., and E.J. Land, triplet-states of ubiquinone analogs studied by ultraviolet and electron nanosecond irradiation. *Photochemistry and Photobiology*, 1974. **20**(5): p. 415-422.
28. Gueron, M., J. Eisinger, and R.G. Shulman, triplet yield determination by esr. *Molecular Physics*, 1968. **14**(2): p. 111-&.

29. Kumar, C.V., L. Qin, and P.K. Das, aromatic thioketone triplets and their quenching behavior towards oxygen and di-*t*-butylnitroxyl radical—a laser-flash-photolysis study. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions II*, 1984. 80: p. 783-793.
30. Carmichael, I. and G.L. Hug, triplet-triplet absorption-spectra of organic-molecules in condensed phases. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1986. 15(1): p. 1-250.
31. Carmichael, I., W.P. Helman, and G.L. Hug, extinction coefficients of triplet-triplet absorption spectra of organic-molecules in condensed phases— a least-squares analysis. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1987. 16(2): p. 239-260.
32. Chattopadhyay, S.K., C.V. Kumar, and P.K. Das, substituent effects in the quenching of acetophenone and benzophenone triplets by oxygen and the di-*tert*-butylnitroxyl radical, and the efficiency of singlet oxygen photogeneration. *Journal of Photochemistry*, 1985. 30(1): p. 81-91
33. Martini, I. and G.V. Hartland, Relaxation dynamics in the first excited singlet state of a cyanine dye: HITC. *Chemical Physics Letters*, 1996. **258**(1-2): p. 180-186.
34. Rullière, C., T. Amand, and X. Marie, Spectroscopic Methods for Analysis of Sample Dynamics, in *Femtosecond Laser Pulses: Principles and Experiments*, C. Rullière, Editor. 1998, Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg. p. 203-259.
35. Buntinx, G., et al., Transient absorption and time-resolved Raman study of the photophysics of 4-phenylpyridine in solution. *Journal of Physical Chemistry A*, 1997. **101**(47): p. 8768-8777.
36. Pommeret, S., et al., Artefacts dans une expérience pompe-sonde. *Systèmes femtosecondes*. (Laporte P., Salin F. et Mottin S., Publications de l'université de Saint-Etienne, Saint-Etienne, 2001), 2001: p. 183-207.
37. Steinmeyer, G., A review of ultrafast optics and optoelectronics. *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*, 2002. **5**(1): p. R1.
38. Nakayama, T., et al., Construction of a subpicosecond double-beam laser photolysis system utilizing a femtosecond Ti: sapphire oscillator and three Ti: sapphire amplifiers (a regenerative amplifier and two double passed linear amplifiers), and measurements of the transient absorption spectra by a pump-probe method. *Review of scientific instruments*, 1997. **68**(12): p. 4364-4371.
39. van Stokkum, I.H., D.S. Larsen, and R. van Grondelle, Global and target analysis of time-resolved spectra. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Bioenergetics*, 2004. **1657**(2): p. 82-104.
40. Von Frese, J., S. Kovalenko, and N. Ernsting, Interactive curve resolution by using latent projections in polar coordinates. *Journal of chemometrics*, 2007. **21**(1-2): p. 2-9.

Références

41. Tauler, R., Multivariate curve resolution applied to second order data. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 1995. **30**(1): p. 133-146.
42. Gaussian 09, R.A., Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, N. J.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
43. Tomasi, J., B. Mennucci, and R. Cammi, Quantum mechanical continuum solvation models. *Chemical Reviews*, 2005. **105**(8): p. 2999-3093.
44. Peng, C.Y., et al., Using redundant internal coordinates to optimize equilibrium geometries and transition states. *Journal of Computational Chemistry*, 1996. **17**(1): p. 49-56.
45. Aloise, S., et al., Do inverse dithienylethenes behave as normal ones? A joint spectroscopic and theoretical investigation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013. **15**(17): p. 6226-6234.
46. Jacquemin, D., et al., Accurate Simulation of Optical Properties in Dyes. *Accounts of Chemical Research*, 2009. **42**(2): p. 326-334.
47. Binnig, G., C.F. Quate, and C. Gerber, ATOMIC FORCE MICROSCOPE. *Physical Review Letters*, 1986. **56**(9): p. 930-933.
48. Bouas-Laurent, H. and H. Durr, Organic photochromism. *Pure and Applied Chemistry*, 2001. **73**(4): p. 639-665.
49. Hirshberg, Y., photochrome dans la serie de la bianthrone. *Comptes Rendus Hebdomadaires Des Seances De L Academie Des Sciences*, 1950. **231**(18): p. 903-904.
50. Crano, J.C. and R.J. Guglielmetti, Organic Photochromic and ThermoChromic Compounds, ed. R.J.G. J.C Crano. Vol. 1,2. 1999, New York: Plenum.
51. Dürr, H. and H. Bouas-Laurent, Photochromism, Molecules, and Systems. 1990, Amsterdam: Elsevier.
52. Rau, H., Photochemistry and photophysics. Rabek, J.F. ed. Vol. 2. 1990, Boca Raton: CRC Press.

53. Woodward, R.B. and R. Hoffmann, Stereochemistry of Electrocyclic Reactions. *Journal of the American Chemical Society*, 1965. **87**(2): p. 395-397.
54. Irie, M., et al., Photochromism of Diarylethene Molecules and Crystals: Memories, Switches, and Actuators. *Chemical Reviews*, 2014. **114**(24): p. 12174-12277.
55. Aloise, S., et al., The photochemistry of inverse dithienylethene switches understood. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014. **16**(48): p. 26762-26768.
56. Kobatake, S., et al., Photochromism of 1,2-Bis(2,5-dimethyl-3-thienyl)perfluorocyclopentene in a Single Crystalline Phase. *Journal of the American Chemical Society*, 1999. **121**(11): p. 2380-2386.
57. Shibata, K., et al., Photocyclization/Cycloreversion Quantum Yields of Diarylethenes in Single Crystals. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2002. **106**(1): p. 209-214.
58. Kobatake, S., H. Muto, and M. Irie, Excited state energy migration and photochromic reaction in 1, 2-bis (2, 4-dimethyl-3-thienyl) perfluorocyclopentene single crystal. *Chemistry Letters*, 2006. **35**(1): p. 102-103.
59. Sumi, T., et al., Photoirradiation wavelength dependence of cycloreversion quantum yields of diarylethenes. *Chemical Communications*, 2014. **50**(30): p. 3928-3930.
60. Kobatake, S., et al., Single-crystalline photochromism of diarylethenes: Reactivity-structure relationship. *Chemical Communications*, 2002(23): p. 2804-2805.
61. Nakamura, S. and M. Irie, Thermally irreversible photochromic systems. A theoretical study. *The Journal of Organic Chemistry*, 1988. **53**(26): p. 6136-6138.
62. Ern, J., et al., Femtosecond reaction dynamics of a photochromic dithienylethene derivative. *Journal of Luminescence*, 2000. **87**: p. 742-744.
63. Ern, J., et al., Femtosecond transient absorption studies on photochromism of dithienylethene derivatives. *Journal of Luminescence*, 1998. **76-77**: p. 90-94.
64. Boggio-Pasqua, M., et al., Can diarylethene photochromism be explained by a reaction path alone? A CASSFF study with model MMVB dynamics. *Journal of Physical Chemistry A*, 2003. **107**(50): p. 11139-11152.
65. Olivucci, M., et al., A conical intersection mechanism for the photochemistry of butadiene. A MC-SFF study. *Journal of the American Chemical Society*, 1993. **115**(9): p. 3710-3721.
66. Celani, P., et al., What Happens during the Picosecond Lifetime of 2A1 Cyclohexa-1,3-diene? A CAS-SFF Study of the Cyclohexadiene/Hexatriene Photochemical Interconversion. *Journal of the American Chemical Society*, 1994. **116**(22): p. 10141-10151.
67. Garavelli, M., et al., Relaxation Paths from a Conical Intersection: The Mechanism of Product Formation in the Cyclohexadiene/Hexatriene Photochemical Interconversion. *The Journal of Physical Chemistry A*, 1997. **101**(11): p. 2023-2032.

68. Boggio-Pasqua, M., et al., Dihydroazulene/Vinylheptafulvene Photochromism: A Model for One-Way Photochemistry via a Conical Intersection. *Journal of the American Chemical Society*, 2002. **124**(7): p. 1456-1470.
69. Garavelli, M., et al., Reaction Path of a sub-200 fs Photochemical Electrocyclic Reaction. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2001. **105**(18): p. 4458-4469.
70. Olivucci, M., et al., Excited-state cis-trans isomerization of cis-hexatriene. A CAS-SFF computational study. *Journal of the American Chemical Society*, 1994. **116**(3): p. 1077-1085.
71. Perrier, A., et al., Inverse versus Normal Dithienylethenes: Computational Investigation of the Photocyclization Reaction. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2013. **4**(13): p. 2190-2196.
72. Pontecorvo, E., et al., Structural Rearrangement Accompanying the Ultrafast Electrocyclization Reaction of a Photochromic Molecular Switch. *Journal of Physical Chemistry B*, 2014. **118**(24): p. 6915-6921.
73. Ishibashi, Y., et al., Cyclization Reaction Dynamics of a Photochromic Diarylethene Derivative as Revealed by Femtosecond to Microsecond Time-Resolved Spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011. **115**(10): p. 4265-4272.
74. Aloïse, S.p., et al., Bridged photochromic diarylethenes investigated by ultrafast absorption spectroscopy: Evidence for two distinct photocyclization pathways. *Journal of the American Chemical Society*, 2010. **132**(21): p. 7379-7390.
75. Jean-Ruel, H., et al., Ring-Closing Reaction in Diarylethene Captured by Femtosecond Electron Crystallography. *Journal of Physical Chemistry B*, 2013. **117**(49): p. 15894-15902.
76. Jean-Ruel, H., et al., Femtosecond Dynamics of the Ring Closing Process of Diarylethene: A Case Study of Electrocyclic Reactions in Photochromic Single Crystals. *Journal of Physical Chemistry A*, 2011. **115**(45): p. 13158-13168.
77. Ishibashi, Y., et al., Picosecond laser photolysis study of cycloreversion reaction of a diarylethene derivative in polycrystals: Multiphoton-gated reaction. *Chemical Physics Letters*, 2007. **437**(4-6): p. 243-247.
78. Hania, P.R., et al., An Optical and Theoretical Investigation of the Ultrafast Dynamics of a Bisthienylethene-Based Photochromic Switch. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2002. **106**(37): p. 8498-8507.
79. Ishibashi, Y., et al., Cyclization Reaction Dynamics of a Photochromic Diarylethene Derivative as Revealed by Femtosecond to Microsecond Time-Resolved Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011. **115**(10): p. 4265-4272.
80. Indelli, M.T., et al., Triplet pathways in diarylethene photochromism: Photophysical and computational study of dyads containing ruthenium(II) polypyridine and 1,2-bis(2-

- methylbenzothiophene-3-yl)maleimide units. *Journal of the American Chemical Society*, 2008. **130**(23): p. 7286-7299.
81. Murata, R., T. Yago, and M. Wakasa, Photocyclization Reactions of Diarylethenes via the Excited Triplet State. *Journal of Physical Chemistry A*, 2015. **119**(45): p. 11138-11145.
 82. Bens, A.T., et al., Reaction and excited state relaxation dynamics of photochromic dithienylethene derivatives. *Journal of Luminescence*, 2001. **94-95**: p. 51-54.
 83. Ern, J., et al., Ring-opening and -closure reaction dynamics of a photochromic dithienylethene derivative. *Journal of Physical Chemistry A*, 2002. **106**(9): p. 1654-1660.
 84. Ishibashi, Y., et al., Femtosecond Laser Photolysis Studies on Temperature Dependence of Cyclization and Cycloreversion Reactions of a Photochromic Diarylethene Derivative. *Journal of Physical Chemistry C*, 2012. **116**(7): p. 4862-4869.
 85. Herder, M., et al., Improving the Fatigue Resistance of Diarylethene Switches. *Journal of the American Chemical Society*, 2015. **137**(7): p. 2738-2747.
 86. Yoshida, M. and T. Kamata, Semiconductor devices. 2010, National Institute of Advanced Industrial Science & Technology, Japan . p. 23pp.
 87. Tachibana, H., Memory area patterning formation method of photochromic multiplexing recording device and manufacture of photochromic multiplexing recording device. 2012, National Institute of Advanced Industrial Science & Technology AIST, Japan . p. 16pp.
 88. Ichikawa, S. and K. Ogura, Photochromic coloring material and ink composition for writing instrument. 2015, Mitsubishi Pencil Company, Limited, Japan . p. 25pp.
 89. Ward, C.L. and C.G. Elles, Cycloreversion dynamics of a photochromic molecular switch via one-photon and sequential two-photon excitation. *J Phys Chem A*, 2014. **118**(43): p. 10011-9.
 90. Valley, D.T., D.P. Hoffman, and R.A. Mathies, Reactive and unreactive pathways in a photochemical ring opening reaction from 2D femtosecond stimulated Raman. *Phys Chem Chem Phys*, 2015. **17**(14): p. 9231-40.
 91. Irie, M. and K. Sayo, solvent effects on the photochromic reactions of diarylethene derivatives. *Journal of Physical Chemistry*, 1992. **96**(19): p. 7671-7674.
 92. Luchita, G., et al., Efficient Photochromic Transformation of a New Fluorenyl Diarylethene: One- and Two-Photon Absorption Spectroscopy. *Acs Applied Materials & Interfaces*. **3**(9): p. 3559-3567.
 93. Miyasaka, H., et al., Solvent viscosity effects on photochromic reactions of a diarylethene derivative as revealed by picosecond laser spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry A*, 2002. **106**(35): p. 8096-8102.
 94. Luo, Q., H. Cheng, and H. Tian, Recent progress on photochromic diarylethene polymers. *Polymer Chemistry*, 2011. **2**(11): p. 2435-2443.

95. Nakamura, S., et al., Photochromism of diarylethene: Effect of polymer environment and effects on surfaces. *Journal of Photochemistry and Photobiology C-Photochemistry Reviews*, 2011. **12**(2): p. 138-150.
96. Fukaminato, T., et al., Photochromism of Diarylethene Single Molecules in Polymer Matrices. *Journal of the American Chemical Society*, 2007. **129**(18): p. 5932-5938.
97. Yamamoto, S., K. Matsuda, and M. Irie, Photochromism of Diarylethenes Linked by Hydrogen Bonds in the Single-Crystalline Phase. *Chemistry – A European Journal*, 2003. **9**(20): p. 4878-4886.
98. Yagai, S., et al., Photoswitchable exciton coupling in merocyanine-diarylethene multi-chromophore hydrogen-bonded complexes. *Angewandte Chemie - International Edition*, 2012. **51**(38): p. 9679-9683.
99. Ruckebusch, C., et al., Comprehensive data analysis of femtosecond transient absorption spectra: A review. *Journal of Photochemistry and Photobiology C-Photochemistry Reviews*, 2012. **13**(1): p. 1-27.
100. Ruckebusch, C., et al., Reliable multivariate curve resolution of femtosecond transient absorption spectra. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 2008. **91**(1): p. 17-27.
101. Aloïse, S., et al., Photochromism of photoenolizable ketones in quinoline and 1,8-naphthyridine series studied by time-resolved absorption spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry A*, 2007. **111**(10): p. 1737-1745.
102. Aloïse, S., et al., The benzophenone S-1(n,π*) → T-1(n,π*) states intersystem crossing reinvestigated by ultrafast absorption spectroscopy and multivariate curve resolution. *Journal of Physical Chemistry A*, 2008. **112**(2): p. 224-231.
103. Ward, C.L. and C.G. Elles, Controlling the Excited-State Reaction Dynamics of a Photochromic Molecular Switch with Sequential Two-Photon Excitation. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2012. **3**(20): p. 2995-3000.
104. Schmuck, C. and W. Wienand, Self-complementary quadruple hydrogen-bonding motifs as a functional principle: From dimeric supramolecules to supramolecular polymers. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2001. **40**(23): p. 4363-+.
105. Kato, T., N. Mizoshita, and K. Kanie, Hydrogen-bonded liquid crystalline materials: Supramolecular polymeric assembly and the induction of dynamic function. *Macromolecular Rapid Communications*, 2001. **22**(11): p. 797-814.
106. ten Cate, A.T. and R.P. Sijbesma, Coils, rods and rings in hydrogen-bonded supramolecular polymers. *Macromolecular Rapid Communications*, 2002. **23**(18): p. 1094-1112.
107. Beijer, F.H., et al., Strong dimerization of ureidopyrimidones via quadruple hydrogen bonding. *Journal of the American Chemical Society*, 1998. **120**(27): p. 6761-6769.

108. Lehn, J.M., *Supramolecular chemistry - Scope and perspectives: Molecules - Supramolecules - Molecular devices*. *Journal of Inclusion Phenomena*, 1988. **6**(4): p. 351-396.
109. Lehn, J.M., *supramolecular chemistry- scope and perspectives molecules, supramolecular devices*. *Angewandte Chemie-International Edition in English*, 1988. **27**(1): p. 89-112.
110. Sijbesma, R.P., et al., *Reversible polymers formed from self-complementary monomers using quadruple hydrogen bonding*. *Science*, 1997. **278**(5343): p. 1601-1604.
111. Whitesides, G.M., et al., *noncovalent synthesis-using physical-organic chemistry to make aggregates*. *Accounts of Chemical Research*, 1995. **28**(1): p. 37-44.
112. Bielejewska, A.G., et al., *Thermodynamic stabilities of linear and crinkled tapes and cyclic rosettes in melamine-cyanurate assemblies: A model description*. *Journal of the American Chemical Society*, 2001. **123**(31): p. 7518-7533.
113. Rispens, M.T., et al., *Supramolecular organization of fullerenes by quadruple hydrogen bonding*. *Chemical Communications*, 2001(2): p. 161-162.
114. Gonzalez, J.J., et al., *A new approach to supramolecular C-60-dimers based in quadruple hydrogen bonding*. *Chemical Communications*, 2001(2): p. 163-164.
115. Folmer, B.J.B., et al., *Cooperative dynamics in duplexes of stacked hydrogen-bonded moieties*. *Journal of the American Chemical Society*, 1999. **121**(39): p. 9001-9007.
116. Lucas, L.N., et al., *Photocontrolled self-assembly of molecular switches*. *Chemical Communications*, 2001(8): p. 759-760.
117. Takeshita, M. and M. Irie, *Photoresponsive tweezers for alkali metal ions. Photochromic diarylethenes having two crown ether moieties*. *Journal of Organic Chemistry*, 1998. **63**(19): p. 6643-6649.
118. Irie, M., *Diarylethenes for memories and switches*. *Chemical Reviews*, 2000. **100**(5): p. 1685-1716.
119. Metelitsa, A.V., et al., *Quantitative investigations of thermal and photoinduced J- and H-aggregation of hydrophobic spirooxazines in binary solvent through UV/vis spectroscopy*. *RSC Advances*, 2014. **4**(40): p. 20974-20983.
120. Van Der Zwaag, D., et al., *Kinetic Analysis as a Tool to Distinguish Pathway Complexity in Molecular Assembly: An Unexpected Outcome of Structures in Competition*. *Journal of the American Chemical Society*, 2015. **137**(39): p. 12677-12688.
121. Waluk, J., *Conformational analysis of molecules in excited states*. Vol. 22. 2000: John Wiley & Sons.
122. Terao, F., M. Morimoto, and M. Irie, *Light-driven molecular-crystal actuators: Rapid and reversible bending of rodlike mixed crystals of diarylethene derivatives*. *Angewandte Chemie - International Edition*, 2012. **51**(4): p. 901-904.

Références

123. Ohshima, S., M. Morimoto, and M. Irie, Light-driven bending of diarylethene mixed crystals. *Chemical Science*, 2015. **6**(10): p. 5746-5752.

Photoreactivité de dithiényléthènes fonctionnalisés pour l'assemblage supramoléculaire : de la solution jusqu'au film opto-activable

RESUMÉ : Ce travail porte sur la photoreactivité de dithiényléthènes A (solution et film mince), molécules photochromiques permettant l'obtention d'un film présentant un effet optomécanique sous irradiation UV ou visible. Son obtention est basée sur l'assemblage supramoléculaire réversible par liaisons hydrogène quadruples entre A et des élastomères B, tous deux fonctionnalisés par les mêmes groupements UPy.

La première étape de ce travail s'est concentrée sur la cinétique des assemblages supramoléculaires par DLS, RMN, AFM, et calculs DFT. Concernant l'auto-assemblage AAAA, une forte sensibilité aux conditions initiales et des particularités cinétiques (temps de latence, « overshoot ») ont été interprétées en termes de nucléation et croissance 3D de nano-objets. Après ajout de B, ces effets disparaissent au profit d'un mélange qui s'homogénéise sur plusieurs heures.

La deuxième étape, conduite par spectroscopie d'absorption nanoseconde/femtoseconde et calculs TD-DFT, s'est focalisée sur les mécanismes de photocommutation de A sous différents environnements (monomères, oligomères, grands assemblages). Si, concernant les états S_1 , des temps caractéristiques de photoréversion (≈ 5 ps) et photocyclisation (≈ 150 fs) proches de ceux de la littérature ont été observés, deux états triplet ont pu être identifiés (conformère antiparallèle et parallèle) dont l'un est photoactif ($\tau \approx 10$ μ s). Contrairement au processus de photoréversion qui est insensible aux changements de l'environnement, le processus de photocyclisation y est lui très sensible. Donc, il est très probable que l'interface forme ouverte-forme fermée au sein des films (A : B) soit l'une des clefs pour comprendre l'effet optomécanique.

MOTS-CLÉS : Photochromisme, Dithiényléthène, Effet optomécanique, Film élastomère photodéformable, Assemblage supramoléculaire réversible, Photopolymère, Spectroscopie d'absorption ultrarapide, Calculs TD- DFT.

Photoreactivity of functionalized dithienylethenes for supramolecular assembly: from the solution to the photoresponsive thin film

ABSTRACT: This work concerns the photoreactivity of photochromic dithienylethenes A (in solution and thin film) able to form a film exhibiting an opto-mechanical effect under UV or visible irradiation. The production of this film is based on the reversible supramolecular assembly by quadrupolar hydrogen bonds between A and elastomers B, both being functionalized by UPy groups.

The first step of this work focused on the kinetics of supramolecular assemblies by DLS, NMR, AFM, and DFT calculation. Concerning the self-assembly AAAA, a strong sensitivity to initial conditions and a typical kinetics (overshoot) have been interpreted in terms of nucleation and 3D growth of nano-objects. After addition of B, these effects disappear in favor of a mixture which homogenizes within several hours.

The second step, conducted by nanosecond / femtosecond absorption spectroscopy and TD-DFT calculations, focused on the photocommutation mechanisms of A in different environments (monomers, oligomers, large assemblies). Considering the S_1 states, the characteristic times of photoreversion (≈ 5 ps) and photocyclization (≈ 15 fs) processes appear to agree with literature data: Two triplet states have been identified (antiparallel and parallel conformers), one of which is photoactive ($\tau \approx 10$ μ s). Compared to the photoreversion process which is insensitive to changes in the environment, the photocyclisation process appears to be very sensitive. This interface between the open and closed forms within the films (A: B) is probably one of the keys to understand the opto-mechanical effect.

KEYWORDS: Photochromism, Dithienylethene, Opto-mechanical effect, Deformable elastomeric film, Reversible supramolecular assembly, Photopolymer, Ultrafast absorption spectroscopy, TD-DFT calculations.